

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO -
PROPIEX
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

MURIEL BORTOLOTTO KESTERING

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE POLIÁCIDO
LÁTICO (PLA) REFORÇADAS COM GRAFENO E RETICULADAS PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM COLETES DE PROTEÇÃO BALÍSTICA**

Criciúma

2025

MURIEL BORTOLOTTO KESTERING

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ELETROFIADAS DE POLIÁCIDO LÁTICO
(PLA) REFORÇADAS COM GRAFENO E RETICULADAS PARA POTENCIAL
APLICAÇÃO EM COLETES DE PROTEÇÃO BALÍSTICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais - UNESC

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sabrina Arcaro

Coorientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo

Criciúma

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

K42d Kesting, Muriel Bortolotto.
Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poliácido láctico (PLA) reforçadas com grafeno e reticuladas para potencial aplicação em coletes de proteção balística / Muriel Bortolotto Kesting. - 2025.
86 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2025.
Orientação: Sabrina Arcaro.
Coorientação: Oscar Rubem Klegues Montedo.

1. Poliácido láctico. 2. Grafeno. 3. Membranas eletrofiadas. 4. Materiais nanoestruturados. 5. Balística. I. Título.

CDD 23. ed. 620.192

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

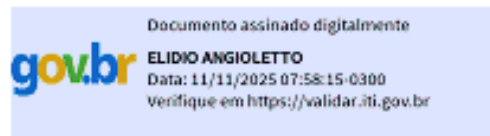
Muriel Bortolotto Kesting

Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poliácido láctico (PLA) reforçadas com grafeno e reticuladas para potencial aplicação em coletes de proteção balística.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

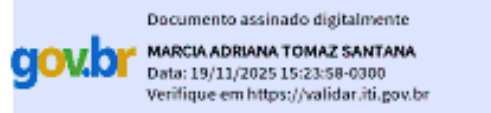
Criciúma, SC, 28 de fevereiro de 2025.

Banca Examinadora:



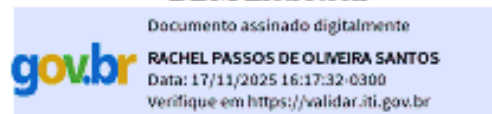
Prof. Dr. Elídio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Profa. Dra. Marcia Adriana Tomaz Duarte

DBM Eletrotech



Profa. Dra. Rachel Passos de Oliveira Santos

Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Dedico aos meus pais que nunca pouparam esforços para dar a melhor educação possível para minhas irmãs e eu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela força e conquistas, a meus pais e família pelo suporte e educação, à minha orientadora e coorientador por me guiar nesse caminho do conhecimento, aos meus professores pelos ensinamentos e conhecimentos repassados, aos meus colegas pelo apoio moral e a todos que de alguma forma ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus pela força, pelas oportunidades e pelas conquistas ao longo desta trajetória. Aos meus pais e familiares, por todo o suporte, amor e educação que me proporcionaram, fundamentais para que eu chegasse até aqui.

À minha orientadora e ao meu coorientador, por me guiar nesse caminho do conhecimento, contribuindo para minha formação acadêmica e profissional. Aos meus professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pelo conhecimento transmitido, pelo incentivo ao pensamento crítico e pelo apoio em minha jornada acadêmica.

Expresso minha gratidão aos colegas de pesquisa e amigos, pelo apoio moral, pelas discussões enriquecedoras e pela parceria nos desafios enfrentados.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo financiamento e suporte à pesquisa, possibilitando o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço também ao Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec) e ao Instituto de Tecnologia (IDT) pelo suporte técnico e pelas contribuições para a execução das atividades experimentais.

Minha sincera gratidão à DBM Eletrotech, pelo fornecimento de conhecimento sobre eletrofiliação e à RebondX pelo fornecimento do óxido de grafeno usado neste trabalho, ambos fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Por fim, minha gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A segurança pessoal e a proteção contra ameaças são prioridades globais que impulsionam avanços tecnológicos em materiais de defesa. Coletes balísticos são essenciais para segurança pública, mas enfrentam desafios como rigidez, desconforto e dependência de fibras importadas, como *Kevlar* e *Dyneema*. Isso motiva o desenvolvimento de alternativas nacionais e sustentáveis. Há uma lacuna no uso de materiais sustentáveis e de fácil acesso, como o polilático (PLA), em aplicações de proteção balística. Embora promissor, o PLA carece de propriedades mecânicas suficientes para competir com materiais tradicionais. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é desenvolver membranas eletrofiadas de PLA reforçadas com grafeno e reticuladas, visando melhorar propriedades mecânicas e possibilitar sua aplicação em coletes de proteção balística. Para isso, membranas de PLA foram produzidas por eletrofição com a menor porosidade possível e reforçadas com grafeno. A reticulação foi aplicada para melhorar a resistência mecânica. Caracterizações físico-químicas incluíram análises morfológicas (MEV) e de propriedades mecânicas. As membranas eletrofiadas apresentaram porosidade variando entre 60 e 95% dependendo das condições experimentais, variou-se a vazão, tensão, distância e velocidade de translação para avaliar a influência destas na porosidade e todas as variáveis afetaram a porosidade. As melhores condições de eletrofição foram obtidas com 0,5mL/min de vazão, tensão de 20 kV, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm. Ao adicionar grafeno às membranas foi necessário ajustar os parâmetros de eletrofição, pois o grafeno alterou as características reológicas das soluções. A adição de grafeno na proporção de 0,1% da massa de PLA melhorou a resistência à tração de 7,1 MPa PLA puro para 7,95 MPa, as membranas com 0,1% de grafeno apresentaram aumento na porosidade, quantidades maiores de grafeno (0,5% e 1,0%) diminuíram a resistência a tração das membranas em mais de 50%. Avaliou-se também a reticulação com Glutaraldeído (GA) para melhorar as propriedades das membranas com grafeno e observou-se que reticulação com 15 % de glutaraldeído por 6 h proporcionou um aumento na resistência mecânica à tração de 45%, sem comprometer excessivamente a flexibilidade do material. No entanto, tempos de reticulação superiores a 12 h levaram a um enrijecimento excessivo das fibras, tornando o material quebradiço e ineficaz para aplicações balísticas. A combinação de PLA, grafeno e reticulação permitiu a obtenção de membranas com propriedades aprimoradas em relação ao PLA puro, porém o desempenho mecânico ainda não é suficiente para aplicação em coletes de proteção balística.

Palavras-Chave: Membranas eletrofiadas; Polilático (PLA); Grafeno; Reticulação; Proteção balística.

ABSTRACT

Personal safety and threat protection are global priorities that drive technological advances in defense materials. Bulletproof vests are essential for public safety, but they face challenges such as stiffness, discomfort, and dependence on imported fibers, such as Kevlar and Dyneema. This motivates the development of national and sustainable alternatives. There is a gap in the use of sustainable and easily accessible materials, such as polylactic acid (PLA), in ballistic protection applications. Although promising, PLA lacks sufficient mechanical properties to compete with traditional materials. In this context, the objective of this work is to develop electrospun PLA membranes reinforced with graphene and cross-linked, aiming to improve mechanical properties and enable their application in ballistic protection vests. For this purpose, PLA membranes were produced by electrospinning with the lowest possible porosity and reinforced with graphene. Cross-linking was applied to improve mechanical resistance, and different layer configurations were tested. Physicochemical characterizations included morphological analysis (SEM) and mechanical properties. The electrospun membranes presented porosity ranging from 60 to 95% depending on the experimental conditions. The flow rate, voltage, distance and translation speed were varied to evaluate their influence on porosity, and all variables affected porosity. The best electrospinning conditions were obtained with a flow rate of 0.5 mL/min, voltage of 20 kV, distance of 15 cm and translation speed of 30 cpm. When adding graphene to the membranes, it was necessary to adjust the electrospinning parameters, since graphene altered the rheological characteristics of the solutions. The addition of graphene in the proportion of 0.1% of the PLA mass improved the tensile strength from 7.1 MPa pure PLA to 7.95 MPa. The membranes with 0.1% graphene showed an increase in porosity, and larger amounts of graphene (0.5% and 1.0%) decreased the tensile strength of the membranes by more than 50%. Glutaraldehyde (GA) crosslinking was also evaluated to improve the properties of graphene-based membranes, and it was observed that crosslinking with 15% glutaraldehyde for 6 h provided a 45% increase in tensile strength without excessively compromising the material's flexibility. However, crosslinking times longer than 12 h led to excessive stiffening of the fibers, making the material brittle and ineffective for ballistic applications. The combination of PLA, graphene, and crosslinking allowed obtaining membranes with improved properties compared to pure PLA, but the mechanical performance is still not sufficient for application in ballistic protection vests.

Keywords: Electrospun membranes; Polylactic acid (PLA); Graphene; Crosslinking; Ballistic protection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área protegida: (a) por um painel balístico e (b) por um <i>plate</i> balístico.....	13
Figura 2. Fórmula estrutural da molécula de aramida: (a) meta-aramida e (b) para aramida.	22
Figura 3. Micrografias das fibras de aramida: (a) amostra de referência e (b) feixe pertencente à coletes com data de validade expirada (mais que 7 anos).	23
Figura 4. Estrutura química do monômero ácido láctico, dímero lactídeo e polímero poli(ácido láctico).	29
Figura 5. Reação do PVB com GA.	30
Figura 6. Imagens de MEV (ampliação = 5.000x, barra de escala = 5 μ m) de filmes eletrofiados a partir de solução de gelatina 18 % na concentração de 90 % de ácido acético: (a) não reticulada (b) reticulada por 48h.	30
Figura 7. Vista esquemática de um equipamento de eletrofição.	32
Figura 8. Fibras não alinhadas (A) e alinhadas (B) de de policaprolactona (PCL) obtidas por eletrofição.	33
Figura 9. Representação bidimensional do Grafeno.....	36
Figura 10. Representação bidimensional do Grafite.	37
Figura 11. Representação da estrutura do óxido de grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno.	37
Figura 12. Planos bidirecionais em tecidos planos	38
Figura 13. Mecanismo de parada de um projétil em proteções balísticas flexíveis.	40
Figura 14. Fluxograma das etapas de pesquisa	43
Figura 15. Análise visual das membranas nas vazões de: (a) 0,1 mL/min, (b) 0,2 mL/min, (c) 0,5 mL/min e (d) 1,0 mL/min (tensão de 20 kV, distância da agulha para o coletor de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm).	49
Figura 16. Imagens da microestrutura das membranas obtidas nas vazões de (a) 0,1 mL/min, (b) 0,2 mL/min, (c) 0,5 mL/min e (d) 1,0 mL/min.	50
Figura 17. Porosidade das membranas em diferentes vazões da solução.....	51
Figura 18. Apresenta imagens de MEV das membranas obtidas com vazão de (a) 0,1 mL/min e (b) 0,5 mL/min.....	52
Figura 19. Imagens das membranas obtidas em diferentes tensões: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.....	53

Figura 20. Imagens da microestrutura das membranas obtidas em diferentes tensões: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.	54
Figura 21. Porosidade das membranas em função da tensão. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.	54
Figura 22. Imagem de MEV das membranas eletrofiadas com variação da tensão: (a) 10 kV e (b) 20kV	55
Figura 23. Imagens das membranas analisadas para diferentes distâncias da agulha até o coletor: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.	57
Figura 24. Imagens da microestrutura das membranas obtidas em função da distância da agulha até o coletor: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.	58
Figura 25. Porosidade em função da distância da agulha até o coletor.	58
Figura 26. Imagens MEV para membranas de PLA variando-se a distância da agulha ao coletor: (a) 10cm, (b) 15cm e (c) 20cm.	59
Figura 27. Imagens das membranas obtidas: (a) sem translação, (b) translação de 15 cpm, (c) translação de 30 cpm. Vazão de solução de 0,5 mL/min, tensão de 20 kV e distância da agulha até o coletor de 15 cm.	60
Figura 28. Imagens das microestruturas das membranas obtidas: (a) sem translação, (b) translação de 15 cpm, (c) translação de 20 cpm.	61
Figura 29. Porosidade das membranas obtidas em função da velocidade de translação. ..	62
Figura 30. Imagens das membranas obtidas com diferentes teores de grafeno: (a) 10%, (b) 5%, (c) 2,5%. Vazão de 0,5 mL/min e tensão de 15 kV.	63
Figura 31. Imagem da membrana obtida com 1 % de grafeno e vazão da solução de 0,25 mL/min.	64
Figura 32. Porosidade das membranas obtidas em função da tensão aplicada.	64
Figura 33. Imagens da microestrutura das membranas obtidas com 0,85 % de grafeno em diferentes tensões de aplicação: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV.	65
Figura 34. Porosidade e tensão máxima de ruptura à tração em função do teor de grafeno das membranas avaliadas.	66
Figura 35. Imagens da microestrutura das membranas avaliadas: (a) EG0, (b) EG0,1, (c) EG0,5, (d) EG1,0.	66
Figura 36. FTIR Membranas:(a) PLA Puro, (b) PLA + 0,1%G, (c) PLA + 0,5%G, (d) PLA + 1,0 %G.....	67

Figura 37. DSC para membranas: (a) PLA puro, (b) PLA + 0,1%G, (c) PLA + 0,5%G, (d) PLA + 1,0%	68
Figura 38. FTIR membranas PLA com 0,1% de grafeno: (a) membrana sem reticulação, (b) 5% GA, (c) 15% GA, (d) 25% GA	70
Figura 39. Curvas de tensão x deformação das amostras reticuladas por 6 h com solução contendo diferentes teores de GA: (a) sem reticulação (0 %), (b) 5 %, (c) 10 %, (d) 25 %. 71	
Figura 40. Análise de FTIR para membranas reticuladas por 6 horas. (a) PLA + 0,1G – sem reticulação, (b) reticulada 5% GA, (c) reticulada 15% GA, (d) reticulada 25%GA.	72
Figura 41. Curvas de tensão x deformação das amostras reticuladas com solução de 15 % de GA e diferentes tempos de imersão: (a) 6 h, (b) 12 h, (c) 24 h.	73

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Níveis de proteção balística de acordo com a norma NIJ 0101.06.	14
Tabela 2. Classificação e ameaças que devem ser suportadas pelos coletes de proteção balística para profissionais de segurança pública.....	16
Tabela 3. Propriedades e características de fibras balísticas.	19
Tabela 4. Propriedades dos dois principais tipos de Kevlar®.	24
Tabela 5. Propriedades dos Polietilenos.....	26
Tabela 6. Propriedades de alguns polímeros.	29
Tabela 7. Aspecto das membranas produzidas.....	50
Tabela 8. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a vazão	52
Tabela 9. Análise visual das membranas com a variação da tensão.	53
Tabela 10. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a tensão	56
Tabela 11. Aspecto das membranas com a variação da distância	57
Tabela 12. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a distância do coletor	59
Tabela 13. Análise visual das membranas variando-se a velocidade de translação.	61
Tabela 14. Valores médios da tensão de ruptura à tração e alongamento das membranas avaliadas.....	71
Tabela 15. Valores médios da tensão máxima e alongamento para cada tempo.....	73

ABREVIATURAS E SIGLAS

® – marca registrada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AP – *Armor Piercing*

BABT – *behind armor blunt trauma*

BFS – *backface signature*

CNT – Nanotubos de Carbono

FMJ – *Full Metal Jacketed*

FMJ RN – *Full Metal Jacketed Round Nose*

FN – Flate Nose

GO – óxido de grafeno

JSP – *Jacketed Soft Point*

LRHV – *Long Rifle High Velocity*

MWCNT – nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

NC – Nanotubos de carbono

NIJ – *National Institute of Justice*

PA - Poliamida

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PEG – polietileno glicol

PET – politereftalato de etileno

PEUAPM – polietileno de ultra alto peso molecular

PLA – Poliacido Láctico

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

RN – *Round Nose*

SENASP – Secretaria Nacional de Segurança Pública

SJHP – *Semi Jacketed Hollow Point*

STF – *Shear Thickening Liquid*

SWC – *Semi-Wadcutter*

UHMWPE - *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 COLETE BALÍSTICO	11
3.2 NÍVEIS DE PROTEÇÃO	14
3.3 MATERIAIS PARA USO EM PROTEÇÃO BALÍSTICA	17
3.3.1 Polímeros	20
3.3.1.1 Reticulação	29
3.3.1.2 Eletrofiação de polímeros	31
3.3.2 Compósitos e Nanocompósitos	35
3.4 CONSTRUÇÃO DO TECIDO	38
3.5 MECANISMO DE ABSORÇÃO DO IMPACTO DO PROJÉTIL EM SISTEMAS FIBROSOS	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 MATERIAIS	42
4.1.1 Poliacido Láctico (PLA)	42
4.1.2 Grafeno	42
4.1.3. Solventes	42
4.1.4. Agentes Reticulantes	42
4.2 MÉTODOS	43
4.2.1 ETAPA 01: Produção de membranas fibrosas com baixa porosidade	44
4.2.2 ETAPA 02: Influência do grafeno nas propriedades mecânicas das membranas	45
4.2.3 ETAPA 03: influência da reticulação nas propriedades mecânicas	45
4.2.5 Caracterização das membranas	46
4.2.5.1 Análise morfológica	46
4.2.5.2 Caracterização física	46
4.2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.2.5.4 Análise térmica	47
4.2.5.4 Análise mecânica	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Otimização dos parâmetros do processo de eletrofiação	49

5.2 Avaliação da adição de grafeno nas propriedades mecânicas	62
5.3 Avaliação da reticulação nas propriedades mecânicas	69
6 CONCLUSÕES	76

1 INTRODUÇÃO

No cenário atual, em que a segurança pessoal e a proteção contra ameaças cada vez mais sofisticadas se tornaram uma prioridade global, os avanços tecnológicos desempenham um papel crucial na busca por soluções eficazes. Entre as diversas áreas de pesquisa voltadas para a segurança, os coletes de proteção balística são uma peça fundamental para salvaguardar vidas em situações de risco. Desde a Era Romana, armaduras de proteção individual têm sido utilizadas para proteger a integridade física, prevenindo lesões e mortes (Wu; Sikdar; Bhat, 2023).

Os coletes balísticos são indispensáveis, principalmente aos operadores da segurança pública, já que têm por objetivo impedir a penetração de objetos/projéteis. Esta proteção deve estar principalmente na parte superior do corpo, visando proteger os órgãos vitais de maior importância.

Contudo, apesar da essencialidade, os coletes balísticos são pesados, não se moldam ao corpo do usuário (principalmente nas mulheres) e prejudicam a mobilidade e o conforto, pois, devido ao tamanho e rigidez, diminuem a amplitude de alguns movimentos, tornando-se desconfortáveis. Além disso, não permitem uma troca térmica eficiente com o ambiente, causando aquecimento interno excessivo. Um estudo realizado por McLellan *et al.* mostrou que o uso de colete eleva a frequência cardiovascular e a temperatura corporal e que reduz o tempo de exercício em até 30 % em ambientes quentes (McLellan *et al.*, 2003).

Os coletes balísticos comercializados no Brasil podem ser de origem nacional ou importados, mas, independentemente da origem, possuem uma característica em comum: as fibras para a produção do colete não são produzidas no país, deixando essa indústria dependente da disponibilidade internacional de material. Um exemplo dessa dependência de fibras pode ser visto recentemente na guerra entre a Rússia e Ucrânia, em que habitantes comuns estão produzindo seus próprios coletes com materiais improvisados (Stapleton; Watson; Booth, 2022).

As fibras mais utilizadas na produção de coletes balísticos na atualidade incluem materiais como Kevlar (aramida), Dyneema (polietileno de alta peso molecular) e outros materiais compósitos avançados. Essas fibras são utilizadas por sua alta resistência à tração e capacidade de dissipar a energia do impacto, o que as torna ideais para a fabricação de coletes de proteção balística.

Porém, dada a dependência de fibras importadas, o investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecidos de fibras balísticas nacionais poderia fortalecer a indústria de

defesa do Brasil e reduzir a dependência externa, sem comprometer a absorção de impacto obtida pelos materiais tradicionais. Neste sentido, a substituição dos materiais usuais por materiais alternativos, que são acessíveis e apresentam propriedades mecânicas, químicas e térmicas adequadas, pode ser um passo importante.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático linear altamente versátil, obtido a partir de fontes completamente renováveis, como o milho e o açúcar da beterraba. Isso confere ao PLA a característica de ser um termoplástico sustentável, ecologicamente amigável e de origem renovável. Apresenta uma tensão de ruptura entre 40 e 60 MPa, de fácil obtenção e biodegradável (Pires *et al.*, 2023; Sarasam; Krishnaswamy; Madihally, 2006).

Uma estratégia para aprimorar as propriedades inerentes de um polímero é o reforço por meio da incorporação de partículas que atuem como cargas. Tais cargas contribuem para a manutenção da processabilidade e baixa densidade dos produtos obtidos enquanto trazem incrementos para as propriedades mecânicas (Jordan *et al.*, 2005).

Como partículas para estes fins, o grafeno se apresenta como um bom candidato. Exibe propriedades notáveis, incluindo alta resistência mecânica (com módulo de Young de 1060 GPa). Essas características intrínsecas conferem ao grafeno um potencial substancial como carga em nanocompósitos. Em termos de sua estrutura, as folhas de grafeno estão organizadas em empilhamentos unidos por forças de van der Waals, que definem a estrutura do grafite. Embora essas interações sejam relativamente frágeis, a abundância delas em toda a superfície das folhas dificulta a produção de grafeno em quantidades consideráveis (Bhardwaj; Kundu, 2010).

Nos últimos anos, a eletrofiação tem sido utilizada para permitir a produção de fibras e membranas de nanocompósitos, suspendendo nanopartículas em soluções poliméricas, criando assim fibras nano ou micrométricas, contendo as partículas suspensas. A eletrofiação é um método muito promissor, pois as membranas produzidas têm ótimas características, como estrutura porosa controlada (Bhardwaj; Kundu, 2010). O sistema de eletrofiação consiste em três componentes principais, formados por uma fonte de alta tensão, uma seringa com tubo capilar (onde contém o material que será eletrofiado) e um coletor aterrado geralmente por uma placa metálica. A fonte de alta tensão oferece carga de polaridade na solução dentro da seringa, que então é projetada para o coletor de polaridade oposta (Sill; von Recum, 2008). O material dentro da seringa é geralmente um polímero que já foi dissolvido completamente em um certo solvente. A solução polimérica é introduzida para dentro da seringa e submetida a um campo elétrico, onde uma carga elétrica é induzida sobre sua superfície. A partir do campo elétrico, que supera a tensão superficial, um jato de

solução é ejetado ao coletor aterrado. Enquanto o material percorre o espaço entre a ponta do capilar e o coletor, o solvente é evaporado, sendo coletado apenas o polímero no final do processo (Bhardwaj; Kundu, 2010).

No caso de membranas eletrofiadas, devido ao pequeno tamanho das fibras obtidas, uma estratégia para aumentar as propriedades mecânicas pode ser a reticulação (*cross-linking*) (Destaye; Lin; Lee, 2013). A reticulação é um processo químico em que as cadeias de polímeros são interligadas por meio de ligações cruzadas covalentes, formando uma estrutura tridimensional mais estável e resistente mecanicamente, tornando-as mais robustas e duráveis (Gao; Takizawa; Kimura, 2013). Essa técnica reduz também a solubilidade de um polímero tradicional. (Taepaiboon; Rungsardthong; Supaphol, 2007).

Na eletrofiação, após a formação das fibras a partir da solução polimérica, elas ainda estão em um estado inicial de cadeias lineares e frágeis (Wang; Hsieh, 2010). Ao expor essas fibras ao reticulante, ele se difunde nas fibras e reage com os grupos funcionais presentes nos polímeros (como grupos amina, hidroxila, dentre outros) para formar ligações cruzadas (Yao *et al.*, 2003).

Além disso, o reticulante pode ajudar a preservar a estrutura e a forma das fibras durante o processamento pós-eletrofiação, evitando que elas se desfaçam ou desintegram facilmente (Yeom, 1997).

Neste contexto, esse enfoque, que combina a técnica de eletrofiação do PLA reforçado com grafeno com a reticulação, oferece uma alternativa para o desenvolvimento de materiais nanocompósitos, com propriedades mecânicas superiores e aplicações potenciais em áreas como a produção de coletes balísticos e outras formas de proteção pessoal.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas eletrofiadas de PLA reforçadas com grafeno e reticuladas, avaliando-se o efeito nas propriedades mecânicas e seu potencial para aplicação em proteção balística.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência das variáveis do processo de eletrofiação na microestrutura de membranas de PLA;
- Avaliar os efeitos da adição do grafeno nas propriedades mecânicas das membranas produzidas;
- Avaliar a influência da reticulação na morfologia das fibras, microestrutura e propriedades mecânicas das membranas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 COLETE BALÍSTICO

Por definição, um colete de proteção balística é um aparato destinado a oferecer proteção ao tronco do combatente quanto às ameaças de impacto de projéteis de arma de fogo. Também é conhecido pelas designações de “colete a prova de balas”, “colete de proteção” ou “colete de proteção à prova de balas”, geralmente seguido da referência ao nível de proteção (Norma do Exército Brasileiro, 2009). Apesar do seu emprego não garantir total segurança, o colete balístico garante uma redução significativa da probabilidade do seu portador ser fatalmente ferido ou sofrer danos graves nos órgãos internos, podendo, no entanto, deixá-lo temporariamente incapacitado de reagir às ameaças (Cachola, 2015).

A norma ABNT NBR 15000 (2005) especifica blindagem balística como sendo um “anteparo para oferecer resistência à penetração de projéteis provenientes de armas de fogo”. Internacionalmente, a norma vigente é a NIJ Standard 0101.06 (2008), que descreve blindagem balística como sendo um “item ou equipamento que promove proteção contra ameaças balísticas específicas dentro de sua área de cobertura” (Inocente, 2022).

Os materiais que os constituem determinam o nível de proteção do colete e são planejados conforme a ameaça balística que devem suportar. Para se determinar o nível de proteção, são considerados, entre outras coisas, a composição, a forma, o calibre, a massa, o ângulo de incidência e a velocidade de impacto dos projéteis. Para o Exército Brasileiro, diversas normas regulam a avaliação técnica, fabricação, aquisição, importação e destruição dos coletes balísticos empregados pelo combatente. Essas normas especificam os requisitos técnicos e detalham a metodologia dos ensaios de verificação da resistência do colete quanto à penetração de projéteis de armamentos leves (Cardoso *et al.*, 2011).

Os coletes de proteção balística são testados e classificados quanto ao nível de proteção segundo a Norma NIJ Standard 0101.06, do Instituto Nacional de Justiça do Departamento de Justiça dos Estados Unidos da América.

Atualmente, como material base dos coletes, são comumente usadas fibras de aramida, que proporcionam alta resistência, além de flexibilidade e conforto. O tecido de aramida mais conhecido e utilizado é o Kevlar® (Cachola, 2015).

O colete balístico pode ser formado por placas rígidas (confeccionadas em material cerâmico, lâminas de polietileno, lâminas de tecido de aramida, ou quaisquer outros materiais balísticos, inclusive com a combinação de materiais) ou painéis flexíveis

(constituída por camadas de materiais flexíveis ou como um conjunto flexível, tendo materiais têxteis como aramida, polietileno ou uma composição destes materiais, que se destina a proteger o usuário contra ameaças balísticas) (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

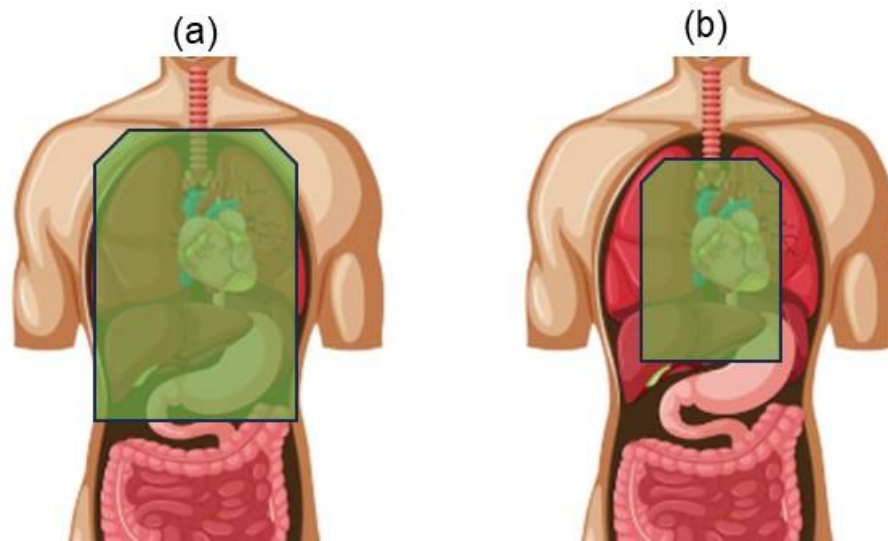
Segundo a Portaria nº 281 de 2021 do Ministério da Justiça e Segurança Pública, o colete é dividido em:

- a) *Colete de proteção balística flexível ou colete flexível*: equipamento de proteção individual construído por painéis de proteção balística, que se destina a proteger o profissional de segurança pública contra disparos efetuados com calibres de velocidade e energia compatíveis com armas de fogo de porte. É normalmente composto por dois painéis de proteção balística flexíveis, sendo um frontal e um dorsal, com seus respectivos invólucros e uma capa externa (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021);
- b) *Colete de proteção balística rígido ou colete rígido*: equipamento de proteção individual construído por placas, inserções ou acessórios rígidos, ou semirrígidos, de proteção balística e destina-se a proteger o profissional de segurança pública contra disparos efetuados com calibres de velocidade e energia compatíveis com arma de fogo portátil (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

Segundo a Portaria nº 18 - D LOG, os coletes balísticos podem ser classificados quanto ao grau de restrição em: (i) de uso permitido, os coletes à prova de balas que possuem níveis e proteção I, II-A, II e III-A; e (ii) de uso restrito, os coletes à prova de balas que possuem níveis de proteção III e IV (Ministério da Defesa, Exército Brasileiro, Departamento Logístico, 2006).

Uma outra classificação utilizada usualmente para os coletes é nomeá-los como convencional (quando cobre todo o tronco do operador) e *plate carrier* (quando possui tamanho reduzido e cobre somente parte do tronco do operador). Na Figura 1 são apresentadas a área protegida por esses tipos de colete balístico. Na Figura 1a mostra o colete convencional normalmente formado por painéis balísticos de aramida ou polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), enquanto a Na Figura 1b apresenta o chamado *plate carrier*, normalmente formado por placa cerâmica e algum material capaz de absorver impacto. Opta-se pelo *plate* quando, geralmente, se é desejada uma melhor mobilidade no teatro de ação, mesmo que isso exponha mais a área do tronco do operador.

Figura 1. Área protegida: (a) por um painel balístico e (b) por um *plate* balístico.



Fonte: Do autor, 2025

A maioria dos sistemas de proteção balística individual possui apenas um único painel flexível de tecido protetor, geralmente feito de aramida. Portanto, essa proteção é limitada a projéteis com baixa energia cinética. A proteção contra projéteis de alta velocidade e alta energia requer uma camada adicional de blindagem (sistema de blindagem multicamadas). Essa camada adicional, que é a primeira barreira a ser impactada pelo projétil, geralmente é composta de cerâmica (Dresch *et al.*, 2021).

O nível de proteção dar-se-á pela capacidade do material reduzir e dissipar a energia do impacto; quanto maior a energia capaz de ser absorvida pelo material que compõe o colete, maior será a proteção do usuário e, conseqüentemente, maior o nível de classificação conforme a norma NIJ Standard 0101.06 (Rodríguez; Tralli, 2012).

A camada externa do colete precisa ser impermeável, pois a umidade é um agente danificador do material, e como cada pessoa tem um suor único, tal camada externa deve ser individual (Rodríguez; Tralli, 2012). Outro aspecto importante do colete é o ajuste deste ao corpo do usuário. Se estiver demasiadamente frouxo, torna-se incômodo; se estiver apertado sobre o peito, pode restringir a provisão de ar, afetando seus reflexos e velocidade, tão necessários em combate (Rodríguez; Tralli, 2012). O ideal é que seja mantida uma distância de dois dedos entre o corpo e o colete, de forma que haja um espaço para o resfriamento do corpo (Rodríguez; Tralli, 2012).

O tamanho do colete também merece atenção, devendo ser escolhido conforme o biotipo do usuário, pois um colete muito grande machucará a garganta quando a pessoa

se sentar e, sendo muito pequeno, não oferecerá a cobertura necessária para o baixo abdômen e não cobrirá as laterais da caixa torácica adequadamente (Rodríguez; Tralli, 2012).

O uso de proteções balísticas pesadas também pode alterar os padrões de movimento do usuário, causando estresse nas articulações e aumentando o risco de danos osteomusculares, que podem causar consequências a longo prazo à saúde (Dresch, 2020).

De acordo com o Artigo 37 da Portaria 18, de 19 dezembro de 2006 do Exército Brasileiro, os coletes alvejados ou que sofreram algum tipo de perfuração não devem mais ser usados (Ministério da Defesa, Exército Brasileiro, Departamento Logístico, 2006). A destruição dos coletes é feita por picotamento, resultando em sua total descaracterização ou, no caso do colete ser fabricado apenas em aramida, por incineração (Ministério da Defesa, Exército Brasileiro, Departamento Logístico, 2006).

3.2 NÍVEIS DE PROTEÇÃO

Segundo a norma do Instituto Nacional de Justiça dos Estados Unidos (NIJ) 0101.06 (National Institute of Justice, 2008), os coletes são divididos em cinco classificações (IIA, II, IIIA, III, IV) de acordo com o nível de desempenho balístico requerido. A classificação leva em consideração a energia cinética do projétil, além do formato do projétil (diâmetro e formato da ponta). A

Tabela 1 apresenta os níveis de proteção do colete.

Tabela 1. Níveis de proteção balística de acordo com a norma NIJ 0101.06.

Níveis de proteção	Munição do teste	Massa do projétil (g)	Velocidade de referência (± 9 m/s)	Energia cinética (J)	Profundidade máxima de BFS (mm)
IIA	9 mm FMJ RN	8,0	373	556,5	4,4
	.40 S&W FMJ	11,7	352	724,8	4,4
II	9 mm FMJ RN	8,0	398	633,6	4,4
	.357 Magnum JSP	10,2	436	969,5	4,4
IIIA	.357 SIG FMJ FN	8,1	448	812,8	4,4
	44 Mag SJHP	15,6	436	1482,8	4,4
III	7,62 mm FMJ	9,6	847	3443,6	4,4
IV	.30 caliber M2 AP	10,8	847	4162,8	4,4

Fonte: NIJ 0101.06

Existem vários calibres (diâmetros) de munições, variando a massa e o formato do projétil; portanto, com o objetivo de se padronizar o teste, especificou-se para cada nível de proteção, a massa e o formato do projétil. Na última coluna da Tabela 1 é apresentada a deformação máxima que o impacto, caso o projétil não seja parado pelo material balístico, pode causar no corpo humano. Basicamente, pode-se afirmar que os coletes níveis II-A, II e III-A oferecem proteção contra projéteis de arma de cano curto, o nível III apresenta proteção contra armas de cano longo e o nível IV protege contra disparos de .30 M2 AP, porém não é encontrado em placas balísticas, apenas em blindagens de viaturas e carros de combate.

Para profissionais de segurança pública, além do cumprimento das normas estabelecidas pelo Exército Brasileiro, a Portaria 281 do Ministério da Justiça e Segurança Pública estabelece como padrão mínimo de proteção balística o suporte às ameaças descritas na Tabela 2. Classificação e ameaças que devem ser suportadas pelos coletes de proteção balística para profissionais de segurança pública.

A escolha do nível de proteção ideal deve considerar os níveis de ameaça das armas comercializadas e de uso permitido no Brasil e a análise de dados de confronto entre policiais e criminosos, bem como o próprio armamento utilizado pela força de segurança pública. As ameaças adicionais listadas na Tabela 2 apresentam tipo de calibres e velocidades que costumeiramente são encontrados na realidade de confrontos com os órgãos de segurança pública no Brasil. Portanto, serão considerados como requisito adicional optativo, a ser exigido de acordo com a realidade e necessidade do órgão público. Os coletes deverão manter seus desempenhos de proteção balística durante todo seu período de validade, mesmo após submetidos a desgastes ou influências ambientais e/ou mecânicas (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

Tabela 2. Classificação e ameaças que devem ser suportadas pelos coletes de proteção balística para profissionais de segurança pública.

Classificação	Nº Ameaça	Ameaças	Massa do Projétil	Distância para o colete	Máxima Deformação para o material de Apoio (mm)	Velocidade de Ensaio para coletes condicionados ao envelhecimento acelerado	Velocidade de Ensaio para coletes condicionados à submersão
Nível II	Ameaça 1	9 x 19 mm Parabellum – Encamisado total ponta-ogival (FMJ RN)	8,0 g (124 g)	5 ± 1 m	44	379 ± 9 m/s	398 ± 9 m/s
	Ameaça 2	357 Magnum - Ponta macia jaquetada (JSP)	10,2 g (158 g)	5 ± 1 m	44	408 ± 9 m/s	436 ± 9 m/s
Nível IIIA	Ameaça 1	357 SIG - Encamisado total pontaplana (FMJ FN) ou 9 x 19 mm Parabellum – Encamisado total ponta-ogival (FMJ RN)*	8,1 g (125 g)	5 ± 1 m	44	430 ± 9 m/s	448 ± 9 m/s
			8,0 g (124 g)	5 ± 1 m	44	430 ± 9 m/s	448 ± 9 m/s
	Ameaça 2	.44 Magnum - Semi-jaquetado ponta macia (SJSP) ou .44 Magnum - Semi-jaquetado pontaoaca (SJHP)**	15,6 g (240 g)	5 ± 1 m	44	408 ± 9 m/s	436 ± 9 m/s
	Ameaça adicional (+)	357 Magnum - Ponta macia jaquetada (JSP)	10,2 g (158 g)	5 ± 1 m	44	452 ± 9 m/s	471 ± 9 m/s
Nível III	Ameaça 1	7,62 x 51 mm - Encamisado total OTAN (NATO FMJ)	9,6 g (147 g)	15 ± 1 m	44	847 ± 9 m/s	847 ± 9 m/s
	Ameaça Adicional (+)	5,56 x 45 mm - SS 109 Encamisado total (SS 109 FMJ)	4,0 g (62 g)	15 ± 1 m	44	915 ± 9 m/s	915 ± 9 m/s
Nível IV	Ameaça 1	.30-06 Springfield - M2 Perfurante de blindagem (M2 AP)	10,8 g (166 g)	15 ± 1 m	44	878 ± 9 m/s	878 ± 9 m/s
	Ameaça Adicional (+)	7,62 x 51 mm - OTAN Perfurante de blindagem (NATO AP)	9,6 g (147 g)	15 ± 1 m	44	847 ± 9 m/s	847 ± 9 m/s

Fonte: a Portaria 281 do Ministério da Justiça e Segurança Pública

*Para ameaça 1 dos coletes de nível IIIA, poderá ser usado tanto o .357 SIG FMJ FN como o 9 mm Luger FMJ RN. Entretanto, todos os ensaios balísticos serão realizados com a mesma ameaça escolhida.

** Para ameaça 2 dos coletes de nível IIIA, poderá ser usado tanto o .44 Magnum SJSP como o .44 Magnum SJHP. Entretanto, todos os ensaios balísticos serão realizados com a mesma ameaça escolhida.

3.3 MATERIAIS PARA USO EM PROTEÇÃO BALÍSTICA

Desde que o homem criou vestimentas para se proteger de ameaças, muitos materiais já foram utilizados, como peles de animais, fibras naturais extraídas de palha, algodão e seda na forma de tecido, até materiais metálicos como cobre, aço e ferro usados em placas e cotas de malha. A evolução de tais materiais usados tem ocorrido na direção das armaduras tecnologicamente complexas usadas pelas forças armadas e policiais de hoje (Cavallaro, 2011).

Recentes inovações nos materiais e novos métodos de fabricação no século XX levaram à descoberta de novos materiais têxteis (como nylon, fibra de vidro, *Kevlar* e muitas outras fibras sintéticas), que têm aumentado extraordinariamente o nível de proteção balística e reduzindo o peso dos coletes – uma combinação potente para aumentar a eficácia e a mobilidade de tropas militares, policiais e pessoal de segurança (Cavallaro, 2011).

As fibras de alto desempenho usadas nos produtos balísticos geralmente são caracterizadas por uma baixa densidade (entre 0,97 e 1,45 g/cm³), elevada resistência mecânica (deformam pouco sob alta tensão, possuindo entre 3-4 % de alongação da fibra) e capacidade de absorção de alta energia (entre 2,1-3,8 GPa) (Oliveira, 2016). No entanto, embora a aramida (*Kevlar*®) e o polietileno de ultra alto peso molecular (*Dyneema*® ou *Spectra*®) tenham sido introduzidos como materiais de base para proteção balística, a quantidade de tecidos necessária para alcançar os requisitos de proteção contra ameaças balísticas típicas e o alto custo dessas fibras são desvantagens inerentes (Oliveira, 2016).

Os pesos das fibras são classificados por *denier*, que é a densidade linear definida como “o peso em gramas de uma fibra (ou fio) de 9.000 m de comprimento”. A resistência à tração da fibra é definida como “tenacidade tendo unidades de gramas-força por *denier* (gpd)”. A tenacidade geralmente aumenta com a diminuição do diâmetro da fibra. A rigidez de uma fibra é designada pelo seu módulo de elasticidade, que é obtido a partir de testes de tração de uma fibra (ou fio) e possui unidades de gpd; ela é calculada com a inclinação inicial da curva tensão-deformação de tração (Cavallaro, 2011).

Os painéis em geral são fabricados a partir da sobreposição de lâminas dos tecidos de poliaramidas ou outros materiais, tais como UHMWPE (*Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*) ou como também é conhecido, PEUAPM (Polietileno de Ultra Massa Molar) (Hugo; Konarzewski, 2019). São desenvolvidos para resistir à perfuração do projétil que se desloca em alta velocidade (Hugo; Konarzewski, 2019). As ondas que se formam

com o choque contra o painel balístico, também denominadas ondas de dispersão de energia, são absorvidas parcialmente (Hugo; Konarzewski, 2019).

A arquitetura do tecido é descrita pelas dimensões da seção transversal do fio, número de fios da urdidura por unidade de largura do tecido, número de fios da trama por unidade de comprimento do tecido e fator de cobertura - todos os quais afetam os níveis de absorção de energia (Cavallaro, 2011).

Placas de proteção também podem ser inseridas no interior do colete e oferecem proteção adicional contra ameaças balísticas, como rifles e metralhadoras. Essas placas são geralmente feitas de materiais cerâmicos ou metálicos, como o aço, e são capazes de absorver a energia do impacto e reduzir o risco de ferimentos graves.

O material que compõe o painel balístico, dentro do prazo de validade, não pode sofrer desfiamento, esgarçamento, delaminação ou outro processo de deterioração de lâminas que comprometa a flexibilidade mínima; o invólucro deve ser impermeável com tecido resistente e o acabamento de costuras e bordas deve evitar rasgamentos. Tanto o invólucro como a capa externa devem ser confeccionados em material que ofereça adequado ajuste ao corpo e liberdade de movimento e, como requisito optativo, podem possuir efeito retardante de chama ou inflamabilidade (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021). Os coletes flexíveis devem apresentar densidade de área máxima, considerado o painel balístico flexível sem o seu invólucro, de 4,8 kg/m², sendo admitido 10 % de tolerância para mais, exceto os de uso velado que estão dispensados dessa regra (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

O tamanho dos painéis balísticos deve proporcionar proteção à área frontal, dorsal e lateral do usuário, a fim de proteger área de órgãos vitais do tronco e manter o nível de proteção homogêneo em toda a superfície (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

Os coletes devem manter as suas condições ideais para satisfazer as exigências mínimas de proteção balística, mesmo submetidos às faixas de variação de temperatura, de umidade, de pressão, de salinidade e de choque mecânico, pelo período de 5 anos (Ministério da Justiça e Segurança Pública, 2021).

A Tabela 3 apresenta as principais fibras utilizadas e suas principais propriedades físicas e mecânicas de interesse na produção de material balístico (Cavallaro, 2011).

Tabela 3. Propriedades e características de fibras balísticas.

Fibra	Produtor	Grade	Tipo de Polímero	Método de Produção	Densidade (g/mL)	Força (gpd)	Modulo de Elasticidade (gpd)	elongação (%)	Força Específica (10 ⁶ in)	Modulo específico (10 ⁸ in)	Diâmetro da fibra (10 ⁻⁶ m)	temperatura máxima (°C)
Dyneema	DSM	SK75, SK78	PEUPM	Gel	0,97	38-45	1267-1552	3-4				
		SK60, SK62, SK65	PEUPM	Gel	0,97	28-38	759-1158	3-4				
Spectra	Allied Signal	SK25	PEUPM	Gel	0,97	25	608	3-4	25,8			
		1000	PEUPM	Gel	0,97	35	2000	2,7	13,4	7,6	28	100
Kevlar	DuPont	900	PEUPM	Gel	0,97	30	1400	3,8	11,5	5,3	38	100
		149	Aramida	Gel	1,47	18	1100	1,5	6,9	4,2	12	250
		129	Aramida	Gel	1,45	26,5	750	3,3	10,1	3	12	250
		119	Aramida	Gel	1,44	24	470	4,4	9,2	1,6	12	250
		49	Aramida	Gel	1,45	23	950	2,8	8,8	3,6	12	250
Nomex	DuPont	29	Aramida	Gel	1,43	23	580	3,6	8,8	2,1	12	250
			Aramida	úmido	1,38	5	140	22	1,9	0,5	121	250
Nylon		6,6	Poliaramida	"fundição" melt	1,14	9	50	19	3,4	0,2	25	150
Techora	Tejin Aramid		Aramida	seco	1,39	27	570	4,3	10,3	2,2	12	250
Twaron	Tejin Aramid		Aramida									
Vectran	Kuraray America	HT	Poliester	fundição	1,43	25,9	600	3,8	9,89	2,3		N/A (chars >400)
		UM	Poliester	fundição								276
PBI	PBI Performance Products		"Polibenzimidazole"	seco	1,43	3,1	45	30	1,2	0,2		250
PBO	Toyobo	HM	"Polibenzobisoxazole"		1,56	42	2034					
PBT			"Polibenzobisthiazole"		1,57	25	2690	1,3	9,6	10,3		350
PET					1,39	9,5	100					
E-Glass	Owens Corning		Vidro	fundição	2,55	11,6	320	3	4,4	1,2	5-25	350
S-Glass	Owens Corning		Vidro	fundição	2,48	21,9	390	5,3	8,4	1,5	5-15	300
Aço					7,8	11	220	4,8	4,2	0,8		500

Conversões

GPa = gpd x densidade (g/mL)/11,33

Força específica (in) = tenacidade (gpd) x 3,82 x 10³

módulo específico (in) = módulo (gpd) x 3,82 x 10³

Fonte: (Cavallaro, 2011).

3.3.1 Polímeros

Um polímero é formado por uma molécula base que se une com outras moléculas, formando uma longa cadeia de moléculas com propriedades diferentes da molécula original. A origem da palavra polímero é grega e significa muitas partes (*poli* = muitas, *meros* = partes). A molécula base é chamada de monômero.

A reação química destinada a unir os meros (partes) por meio de ligações químicas é classificada como reação de polimerização. Esta reação ocorre, basicamente, em três estágios: iniciação, crescimento da cadeia e terminação. O início da reação acontece pela ação de catalisadores específicos, que atuam na funcionalização dos monômeros possibilitando o estágio de crescimento molecular. O segundo estágio é a etapa fundamental, pois define o tamanho médio das moléculas e a dispersão destes tamanhos (polidispersão). O terceiro estágio corresponde ao término do processo de polimerização, interrompendo o crescimento da cadeia polimérica, podendo ser realizada pela introdução de grupos terminais para as cadeias (Júnior, 2017).

A estrutura do estado sólido de um polímero consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, formando uma massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa, ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina (Yamane, 2020).

As estruturas moleculares dos materiais poliméricos detalham seus blocos de construção, que são responsáveis pelos atributos de desempenho desejados da fibra, como resistência, rigidez, tenacidade, resistência química e ambiental e temperatura de fusão. Essas propriedades dependem diretamente da distribuição espacial e integridade das ligações químicas formadas durante o processo de polimerização, no qual os monômeros são unidos para formar a cadeia molecular (Cavallaro, 2011).

Os materiais poliméricos têm sido estudados ao longo dos anos para diversos fins. A partir da Segunda Guerra Mundial, os tecidos poliméricos vêm sendo utilizados como materiais para blindagens balísticas. Estes materiais, tais como poliéster, poliaramida, polietileno e polipropileno, vem sendo utilizados na indústria de material bélico (Alves; Suarez; Nascimento, 2004). Os polímeros mais utilizados para a confecção de painéis balísticos são a aramida, comercializada sob o nome comercial de Kevlar®, e o PEUAPM, comercializado sob a marca comercial Dynemma® e Spectra®.

3.2.1.1 Fibra de Aramida

Fibra de aramida ou simplesmente aramida são os termos genéricos para uma classe de fibras orgânicas sintéticas denominadas poliamidas aromáticas. São compostos com anéis aromáticos e amidas unidas em sua estrutura, que compreendem cadeias altamente lineares, pontes de hidrogênio em suas estruturas moleculares e alta cristalinidade (76 – 95 %) (Oliveira, 2016). As propriedades se devem à sua estrutura molecular, desenvolvida durante seu processo de produção baseado na tecnologia de cristal líquido, pois as cadeias moleculares rígidas formam uma mesofase em solução. O processo de fiação alinha as cadeias moleculares paralelamente ao eixo da fibra, levando a uma estrutura altamente ordenada com alto grau de cristalinidade (Bencomo-Cisneros *et al.*, 2012). Esta estrutura única confere elevada resistência térmica (decompondo-se acima de 400 °C), resistência específica e módulo de elasticidade (Wu; Sikdar; Bhat, 2022). A fibra é resistente, leve e flexível, permitindo ao usuário uma movimentação mais livre, além de não conduzir eletricidade (Rodrigue; Tralli, 2012). Entretanto, apresentam desvantagens, como baixas propriedades compressivas, higroscopia e degradação à luz solar (Oliveira, 2016).

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 mássica, permitindo a confecção de tecidos leves e com capacidade de suportar o impacto de projéteis oriundos de submetralhadoras com munição 9 mm (Oliveira, 2016). Até então, a proteção às munições 9 mm era obtida adicionando-se placas de cerâmica nas partes frontal e posterior das vestimentas. Somente nos anos 1990 foram desenvolvidas vestimentas com melhor desempenho na proteção balística e contra outros objetos pontiagudos, como facas, de forma combinada (Oliveira, 2016). Desde os anos 1970, várias outras fibras além do Kevlar® vêm sendo desenvolvidas, a fim de se aprimorar a resistência ao impacto balístico requerido, que geralmente consiste em um impacto de uma pequena massa sob alta velocidade (Oliveira, 2016).

A Figura 2 apresenta o monômero de aramida, que unidos formarão as macromoléculas. A Figura 2a apresenta a estrutura da molécula de meta-aramida, que recebe o nome comercial de *Nomex*® e é uma fibra amorfa, que tem excelente propriedade térmica, é muito utilizada em trabalhos que exigem altíssima resistência à exposição a altas temperaturas, como filtros manga e roupas de bombeiro. Nesses casos, temperaturas elevadas podem levar o tecido a ser submetido a tensões sob temperaturas de até 200 °C constantes e picos de 240 °C, começando a carbonizar a temperaturas acima de 370 °C

(Hugo; Konarzewski, 2019). A Figura 2b apresenta a estrutura da molécula de para-aramida, esta é utilizada na confecção de tecidos balísticos.

Figura 2. Fórmula estrutural da molécula de aramida: (a) meta-aramida e (b) para aramida.



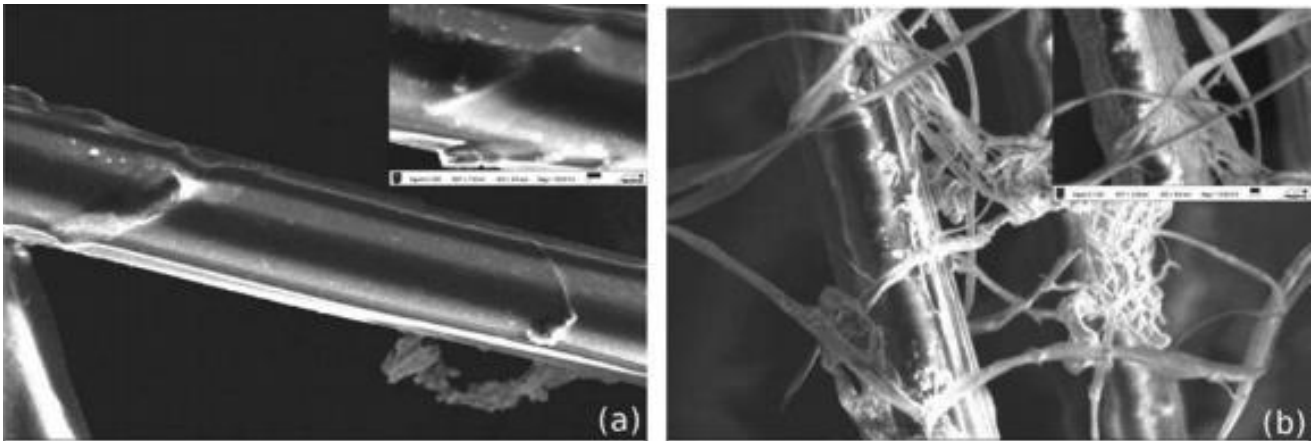
Fonte: (Hugo; Konarzewski, 2019).

Por serem fibras de alta tecnologia agregada, as poliaramidas possuem valor mais elevado, tendo seu uso restrito às aplicações especiais, onde haja a necessidade de um melhor desempenho mecânico com baixo peso e dimensões, podendo ser usadas associadas a outros materiais para aumentar sua eficiência de proteção balística ou em compósitos para fins diversos (Hugo; Konarzewski, 2019). A p-aramida é frequentemente utilizada em serviços subaquáticos, revestindo tanques e plataformas submarinas, em função da alta resistência à corrosão, não ser eletro-condutora e elevada resistência à degradação química, além de ser útil para confecção de capacetes balísticos, cuja capacidade de proteção pode proteger o usuário a impactos causados por projéteis de 9 mm, cuja velocidade pode chegar a 358 m/s (Hugo; Konarzewski, 2019).

Entretanto, apesar de sua capacidade de formar ligações intermoleculares, como ponte de hidrogênio, fibras de aramida apresentam superfície lisa e inertes, a qual apresentam pouca interação com outras matrizes poliméricas (Wu; Sikdar; Bhat, 2022). Os compostos de aramida estão sujeitos à degradação devido à ação química, luz ultravioleta e umidade. Assim, o envelhecimento dos coletes balísticos deve ser considerado durante o planejamento do seu ciclo de aquisição (Cardoso *et al.*, 2011).

A Figura 3a refere-se a um conjunto de filamentos de uma amostra de referência, com fibrilas unidas e alinhadas (Cardoso *et al.*, 2011). A Figura 3b ilustra um conjunto de filamentos de aramida obtido do material degradado. É possível se observar, na Figura 3b, fibras com diversas fibrilas soltas e emaranhadas, o que provavelmente é consequência do processo de envelhecimento do material (Cardoso *et al.*, 2011).

Figura 3. Micrografias das fibras de aramida: (a) amostra de referência e (b) feixe pertencente à coletes com data de validade expirada (mais que 7 anos).



Fonte: (Cardoso et al., 2011)).

As características da aramida são decorrentes da sua estrutura molecular, que possibilita o desenvolvimento de um produto de alto módulo elástico, baixo alongamento e grande resistência ao impacto (Rodríguez; Tralli, 2012). Esse material também é muito aproveitado para a fabricação de cintos de segurança, cordas, construções náuticas e aeronáuticas, na construção de alguns modelos de raquetes e, principalmente, no desenvolvimento de equipamentos de segurança, como colete à prova de balas (Rodríguez; Tralli, 2012). No colete balístico são utilizadas várias camadas da aramida, costuradas umas às outras, para que acolham o projétil, achatando sua ponta e distribuindo a força de impacto por todo o tecido até que seja paralisado.

As fibras de aramida absorvem o impacto de um disparo e rapidamente dissipam sua energia, através de microfilamentos entrelaçados (Rodríguez; Tralli, 2012).

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 maior rigidez específica, em função do seu maior grau de cristalinidade, quando comparado ao Kevlar® 29. Tais diferenças 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 na indústria de esportes aquáticos (Oliveira, 2016). A Tabela 4 resume algumas propriedades dos dois principais tipos de Kevlar®.

Tabela 4. Propriedades dos dois principais tipos de Kevlar®.

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 térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	-4,0	-4,9

Fonte: Adaptado de (Chawla, 2012)(Oliveira, 2016)

Um dos principais parâmetros para o dimensionamento de uma blindagem é o número de camadas de tecido que devem ser conjugadas a fim de garantir proteção à determinada ameaça. Esse parâmetro também é determinante nos custos do colete e na massa que o portador terá de carregar, o que afeta diretamente sua mobilidade (Junior, 2018). A quantidade de camadas utilizadas depende do nível de proteção requerida para o colete. Pesquisadores avaliaram a influência do número de camadas utilizando o Kevlar XP S103 para um nível de proteção III-A e verificaram que o desempenho melhorou com aumento do número de lâminas e que dez lâminas de Kevlar XP S103 atendem aos requisitos de proteção (Buffon *et al.*, 2019).

A espessura do tecido depende do tipo de trama utilizada; um tecido de Kevlar 29 fabricado pela empresa Changzhou Utek Composite, China, possui espessura de $0,28 \pm 0,03$ mm, enquanto um tecido triaxial fabricado pela Triaxial Structures, EUA, possui espessura de $0,26 \pm 0,03$ mm (Pinkos; Stempien; Smędra, 2023).

3.2.1.2 Polietileno de ultra alto peso Molecular (PEUAPM)

A teoria básica sobre o que uma fibra de polietileno necessita para ser extremamente resistente já estava disponível na década de 1930, entretanto quase meio século se passou para que estas fibras de alto peso molecular fossem produzidas (Hugo; Konarzewski, 2019). Em 1979, a empresa DSM inventou e patenteou a fibra e o processo de *gel-spinning* para produzi-la, tendo hoje diferentes denominações comerciais, mas de características similares; no início dos anos 80 foram lançados outros materiais cujas

propriedades são notáveis em termos de resistência a alto impacto (Hugo; Konarzewski, 2019).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) possui propriedades físicas e mecânicas diferenciadas, tais como inércia química, baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao impacto e alta resistência à abrasão (Suzuki, 2009). É um polímero semicristalino, de poucas ramificações, com número de insaturações de aproximadamente zero, densidade média (em torno de $0,930 \text{ g/cm}^3$), branco e opaco, temperatura de transição vítrea entre -100 e $-125 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de fusão de $135 \text{ }^\circ\text{C}$ e cristalinidade em torno de 45% , em geral (Galdino, 2014).

O PEUAPM é muito resistente a uma ampla faixa de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas (Coutinho; Mello; Maria Luiz C. de Santa, 2003). Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico (Coutinho; Mello; Maria Luiz C. de Santa, 2003).

Existem no mercado, atualmente, diferentes tipos de polietileno. O polietileno de alta densidade (PEAD) possui cadeia linear pouco ramificada e apresenta alta cristalinidade, quando comparado aos polietilenos de baixa densidade (PEBD) (Suzuki, 2009). O PEBD, polietileno de baixa densidade linear, e o polietileno de ultrabaixa densidade são muito utilizados em filmes devido a sua flexibilidade (Suzuki, 2009). O polietileno de média densidade possui propriedades intermediárias entre PEAD e PEBD. O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) possui estrutura similar ao PEAD, diferindo apenas em relação à extensão de suas cadeias moleculares (Suzuki, 2009). Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina (Coutinho; Mello; Maria Luiz C. de Santa, 2003). A Tabela 5 apresenta propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos polietilenos.

Tabela 5. Propriedades dos Polietilenos

TESTES DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos polímeros			PEUAPM
		baixa	Média	Alta	
Físicas					
D(53479)	Densidade (g/cm ³)	0,910- 0,925	0,926- 0,94	0,941- 0,965	0,928- 0,941
D(53473)	Absorção de água 24 h, 3 mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mecânicas					
D(53455)	Resistência à tração (10 ² kgf/cm ²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10 ⁴ kgf/cm ²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256(ASTM)	Resistência ao impacto (kg)	não quebra	---	---	não quebra
D785(ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
Térmicas					
D(52612)	Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s.cm ² °C/cm)	8	8,0-10,0	11,0- 12,4	11
D(52328)	Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	20	15	14	15

Fonte: (Coutinho; Mello; Maria Luiz C. de Santa, 2003)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero que possui peso molecular muito alto e pode ser produzido por polimerização em suspensão do monômero eteno (Suzuki, 2009). A polimerização do eteno ocorre em processos à baixa pressão utilizando catalisador Ziegler na presença de haletos metálicos e compostos alquilalumínio (Suzuki, 2009). Esta rota permite que sejam produzidas cadeias com até doze milhões de gramas por mol, aproximadamente 15 vezes maiores que cadeias de PEAD (Suzuki, 2009; Alegre, 2014).

As características diferenciadas do PEUAPM em relação aos polietilenos convencionais estão justamente na quantidade de moléculas de ligação existentes. Essas estão em grandes quantidades e formam emaranhados que amarram a estrutura e propiciam uma melhora significativa nas suas propriedades mecânicas (resistência ao impacto, resistência ao desgaste por abrasão e coeficiente de fricção) fazendo com que esse tipo específico de polietileno deixe de ser tratado como plástico de uso geral (*commodity*) para se tornar um plástico de engenharia (Galdino, 2014).

A elevada resistência ao impacto do UHMWPE está relacionada com a sua elevada ductilidade; possui ainda um grande alongamento na ruptura (muito superior a 100 %) e, como

resultado, uma grande capacidade de absorver energia antes da ruptura, propriedade fundamental para aplicação balística (Couto *et al.*, 2018).

À medida que se aumenta o peso molecular do PEUAPM, melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, a resistência do fundido, a elasticidade, a tensão e o alongamento na ruptura e a resistência ao intemperismo. Entretanto, diminui a resistência ao impacto e dificulta a extensibilidade do fundido e a sua processabilidade (Galdino, 2014).

Durante o impacto, a longa cadeia molecular transfere a força do impacto com eficiência para a estrutura molecular por meio das fortes interações que existem entre as moléculas, dando à fibra PEUAPM excelente absorção de energia e alta capacidade de absorver impacto (Wu; Sikdar; Bhat, 2022).

Outro fator a se considerar é a fricção entre as próprias cadeias poliméricas, responsável pela dissipação de energia. Devido ao grande comprimento das cadeias deste polímero, este deslizamento é cada vez mais restrito, servindo como bom atenuador de energia (Júnior, 2017).

Comparada com fibras de aramida, fibras de PEUAPM mostram uma relação força-peso 40 % maior. Com essa elevada resistência, fibras de PEUAPM são uma grande promessa no desenvolvimento de materiais balísticos (Wu; Sikdar; Bhat, 2022). São comercializadas com o nome comercial de Spectra® e Dyneema®.

Para se aumentar a eficiência do PEAUPM, a adição de material particulado tem-se destacado atualmente para esse polímero. A ideia de restrição do movimento da matriz em torno do material particulado ganha força quando aliado às longas cadeias poliméricas do PEAUPM, motivo pelo qual é largamente empregado para proteção balística (Júnior, 2017).

Khan *et al.* (2013) avaliaram a resposta do ensaio de tração em PEAUPM com 2 % (em massa) de nanotubos de carbono. Verificou-se que as fibrilas da matriz polimérica apresentaram uma orientação molecular que resultou no enrijecimento por deformação e na estabilidade da estrutura, resultando em um nanocompósito com propriedades mecânicas melhores que o polímero. O material particulado promoveu uma considerável orientação no PEAUPM, devido às características anisotrópicas das ligações químicas deste polímero. Os resultados observados para os nanotubos resultam em aumento de 120 % na tensão máxima e de 463 % no módulo de elasticidade (Júnior, 2017).

3.2.1.3 Zylon

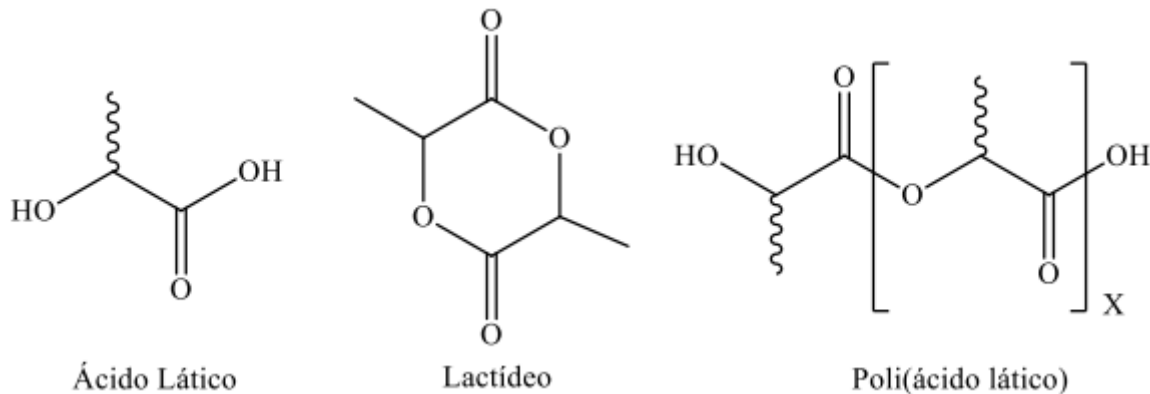
O polímero sintético criado pela Japonesa TOYOBO apresenta excelentes propriedades térmicas e é pelo menos duas vezes mais resistente que as fibras de aramida tradicional. Seu uso em coletes balísticos se tornou controverso em 2003, quando as roupas de proteção dos oficiais americanos Tony Zeppeta e Ed Limbacher falharam e deixaram o primeiro mortalmente ferido. A explicação seria que o material se degrada rapidamente e perde sua capacidade de proteção (Rodrigue; Tralli, 2012). O Zylon acabaria sendo descartado pelo NIJ como um dos materiais aprovados para a fabricação de coletes balísticos (Rodrigue; Tralli, 2012).

3.2.1.4 Poliacido Láctico (PLA)

O poliacido láctico é amplamente utilizado na indústria alimentícia, química, farmacêutica, do plástico, têxtil, agrícola, na alimentação animal, entre outros; sem dúvida, a aplicação mais interessante do ácido láctico está na possibilidade de produzir ácido poliláctico (PLA) (Serna C.; Rodríguez de S.; Albán A., 2011). Consiste em um poliéster alifático linear, termoplástico, semicristalino ou amorfo. Trata-se de um polímero sintetizado a partir de fontes renováveis como o açúcar de milho, batata, e cana de açúcar, por meio de bioconversão e polimerização, sendo assim um composto promissor na substituição dos polímeros derivados de petróleo (Santana *et al.*, 2018a; Svyntkivska *et al.*, 2023). O PLA dispõe de características interessantes, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, e absorção biológica, além de boas propriedades mecânicas e de processabilidade, estabilidade térmica e baixo impacto ambiental (Santana *et al.*, 2018a).

O poli(ácido láctico) foi descoberto por Carothers pela polimerização do lactídeo (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, dímero cíclico do ácido láctico (Figura 4). Em 1954 a Du Pont produziu e patenteou um polímero de PLA de alta massa molecular (Pletsch, 2015).

Figura 4. Estrutura química do monômero ácido láctico, dímero lactídeo e polímero poli(ácido láctico).



Fonte: (Pletsch, 2015).

A Tabela 6 mostra uma comparação de algumas propriedades mecânicas de plásticos de origem petroquímica com as propriedades do PLA.

Tabela 6. Propriedades de alguns polímeros.

Polímero	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Temperatura máxima usada (°C)
PEBD	6,2 – 17,2	0,14 – 0,19	65
PEAD	20 – 37,2		121
PET	68,9	2,8 – 4,1	204
PS	41,3 – 51,7	3,1	78
PA	62 – 82,7	1,2 – 2,8	-
PP	33 – 37,9	1,1 – 1,5	121
PLA (L+)	40 – 60	3 – 4	50 - 60

Fonte: (Serna C.; Rodríguez de S.; Albán A., 2011)

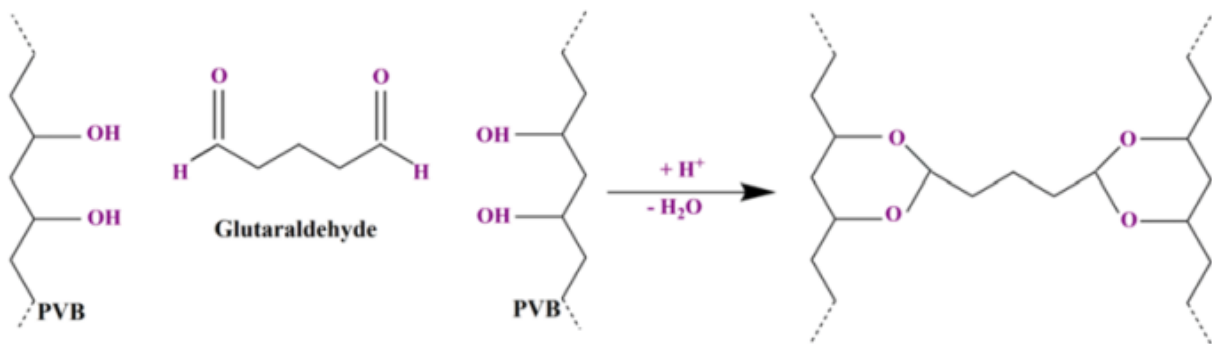
3.3.1.1 Reticulação

Uma maneira de introduzir ligações na estrutura do PLA e melhorar suas propriedades térmicas e mecânicas é através da reticulação. A reticulação consiste na interligação de cadeias poliméricas lineares ou ramificadas a partir de ligações covalentes (Yang *et al.*, 2008). O aumento da reticulação confere à fibra uma estrutura mais rígida em forma de redes (Chagas; Niehues; Quadri, 2013). Há vários métodos diferentes de reticulação de polímeros, como os métodos físicos de tratamento hidrotérmico (DHT), tratamento com luz ultravioleta (UV), tratamento químico utilizando agentes reticuladores como glutaraldeído (GA) e hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopro-pil) carbodiimida (EDC) (Menezes, 2017).

O GA é facilmente disponível, de baixo custo e capaz de realizar a reticulação em um período relativamente curto (Chagas; Niehues; Quadri, 2013). Apresenta um aldeído favorável como reticulante que gera ligações covalentes. Esta ligação covalente é mecanicamente e termicamente muito forte (Obradović *et al.*, 2018).

A Figura 5 apresenta a reação de reticulação do Poli(vinil butiral) (PVB) com Glutaraldeído (GA). A união das cadeias poliméricas de PVB acontece mediante a reação do grupo hidroxila (-OH) do PVB com o grupo carbonila (C=O) do GA.

Figura 5. Reação do PVB com GA.

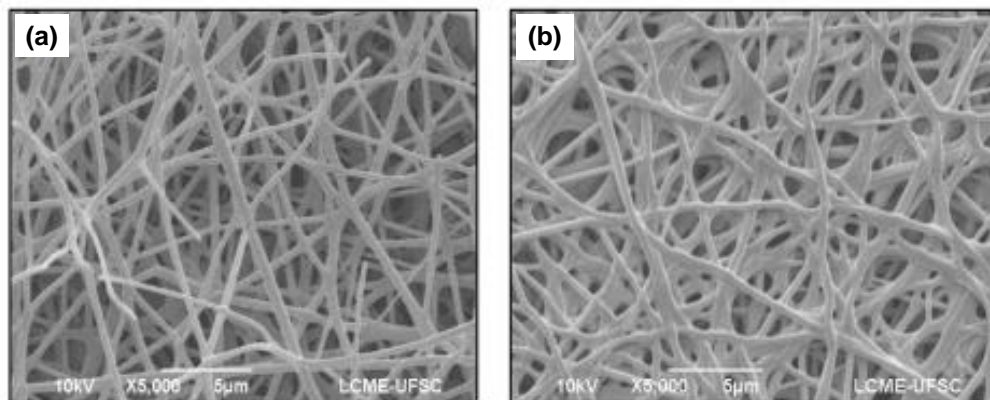


Fonte: (Obradović *et al.*, 2018)

A Figura 6 exibe uma micrografia de uma membrana eletrofiada de gelatina onde é possível se observar a diferença de porosidade entre a fibra não reticulada (Figura 6a) e a fibra reticulada (Figura 6b).

Figura 6. Imagens de MEV (ampliação = 5.000x, barra de escala = 5 μ m) de filmes eletrofiados a partir de solução de gelatina 18 % na concentração de 90 % de ácido acético:

(a) não reticulada (b) reticulada por 48h.



Fonte: (Chagas; Niehues; Quadri, 2013).

Lin, Zhang e Renneckar (2013) estudaram o efeito da reticulação com GA em compósitos à base de fibras de madeira modificados por nanopartículas. O tratamento com GA aumentou significativamente o módulo de flexão e as propriedades de resistência dos compósitos de fibra de madeira. O módulo de flexão e a resistência dos compósitos de fibra aumentaram de 2,1 GPa e 16,4 MPa sem tratamento com GA para 6,9 GPa e 49,6 MPa, respectivamente, após tratamentos com GA (Lin; Zhang; Renneckar, 2013).

3.3.1.2 Eletrofiação de polímeros

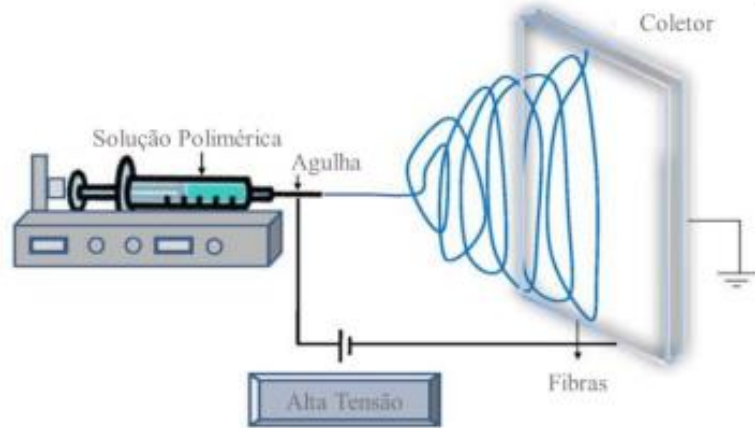
Embora a eletrofiação seja um processo conhecido desde a década de 30, passou muitas décadas sem despertar um grande interesse da comunidade científica, sendo redescoberta por Doshi e Reneker, que em um artigo de 1995 investigaram a eletrofiação e os parâmetros que afetam o processo (Doshi; Reneker, 1995). A partir da redescoberta da técnica e do avanço da nanotecnologia, surgiu um grande interesse pela eletrofiação, devido à sua capacidade de produzir fibras ultrafinas com diâmetros que variam de poucos micrômetros a nanômetros (De Ávila; Ávila; Triplett, 2013; Costa et al., 2012a). Esta técnica ganhou um grande interesse científico e tecnológico, devido ao aumento do interesse em materiais em escala nanométrica e inúmeras aplicações na produção de fibras biomédicas, cuidados com a saúde, bateria de lítio, membranas semipermeáveis, aplicações farmacêuticas (fármacos, drogas), entre outras (Barhoum *et al.*, 2019; Marques, 2013).

O processo baseia-se em criar uma diferença de potencial (DDP) entre dois pontos, de um lado temos uma molécula carregada eletricamente e no outro, um polo elétrico com carga diferente da molécula, então as moléculas são atraídas para o polo oposto devido a DDP (Marques, 2013)

O processo ocorre em 3 etapas: iniciação do jato, alongamento e solidificação da nanofibra (Lee *et al.*, 2018). O líquido é colocado em um êmbolo com uma agulha em uma extremidade, o líquido é injetado em uma taxa pré-determinada. Nesta agulha as moléculas são carregadas eletricamente e em um dado momento a energia fornecida é suficiente para romper a tensão superficial que segura o escoamento do líquido, então as moléculas são atraídas para o coletor formando um fio (De Ávila; Ávila; Triplett, 2013). Na ponta da agulha forma-se o chamado cone de Taylor, acarretando a formação de um jato que é atraído na direção do coletor. À medida que o jato se desloca da ponta da agulha para o coletor, as

moléculas do polímero são esticadas, gerando a fibra (Venturelli; Gripa, 2017). A Figura 7 apresenta um equipamento de eletrofição.

Figura 7. Vista esquemática de um equipamento de eletrofição.

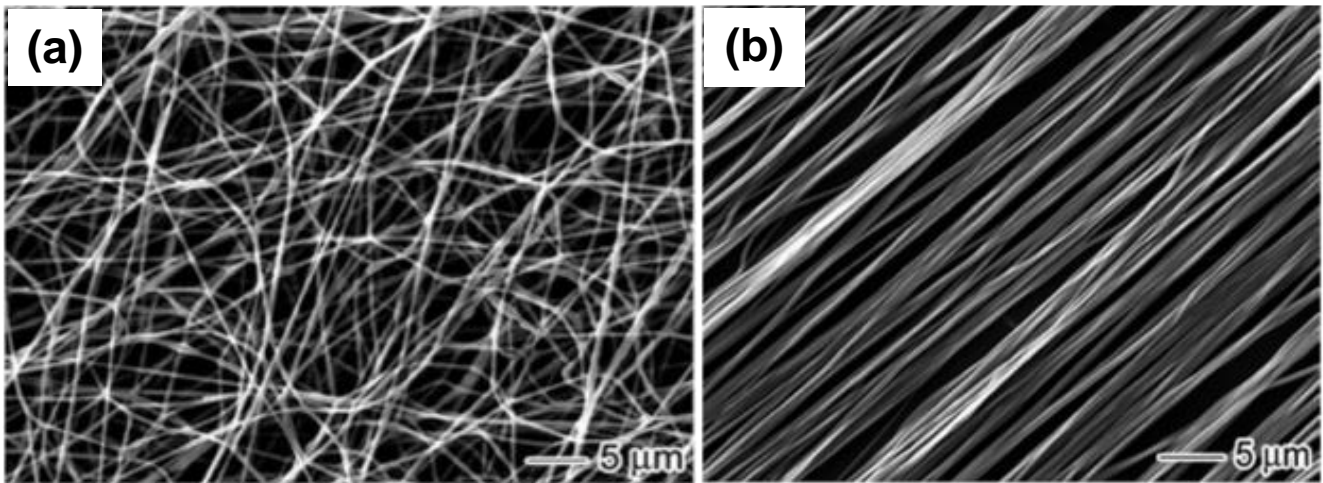


Fonte: (Venturelli; Gripa, 2017)

Normalmente, essas fibras são coletadas na forma de malhas de tecidos não tecido fibroso (um tecido não tecido é um material formado por fibras que não são entrelaçadas de maneira tradicional, como em tecidos convencionais e as fibras estão dispostas de maneira aleatória no tecido) (Venturelli; Gripa, 2017). Esse desalinhamento ocorre devido ao movimento de flexão e chicoteamento do jato de eletrofição (Barboza *et al.*, 2018). Deste modo, as nanofibras podem ser coletadas de forma alinhada, mas com uma variedade de ângulos e relações de alinhamento, conforme o ajuste na velocidade rotacional dos coletores de cilindros e/ou do campo elétrico aplicado (Barboza *et al.*, 2018). A Figura 8 apresenta duas imagens de nanofibras obtidas por eletrofição. Na Figura 8a, as fibras estão desordenadas enquanto na Figura 8b as nanofibras estão alinhadas.

Os não tecidos eletrofiados são caracterizados por uma alta porosidade, poros de tamanhos pequenos e interligados, e uma alta área de superfície por unidade de volume (Venturelli; Gripa, 2017). Estas características fazem os não tecidos eletrofiados terem uma variedade de aplicações, incluindo roupas de proteção e aplicações biomédicas (Venturelli; Gripa, 2017).

Figura 8. Fibras não alinhadas (A) e alinhadas (B) de de policaprolactona (PCL) obtidas por eletrofiação.



Fonte: (Barboza *et al.*, 2018)

Dentre as vantagens da eletrofiação, a possibilidade de se adicionar aditivos para modificar propriedades é uma das que mais se destaca (Marques *et al.*, 2015). Para a formação do fio do material eletrofiado, é necessário que o polímero esteja fundido ou disperso em solução e as propriedades da solução (peso molecular do polímero, tamanho das partículas, tensão superficial, condutividade elétrica da solução, concentração da solução, viscosidade, DDP) desempenharão um papel importante no processo de geração de nanofibra (De Ávila; Ávila; Triplett, 2013). Outros parâmetros estão relacionados com o processo de operação; dentre eles, pode-se destacar a vazão da solução, a temperatura, o tipo de coletor utilizado, o diâmetro do orifício da seringa e a distância entre a seringa e o coletor (De Ávila; Ávila; Triplett, 2013). E há fatores ambientais que também podem influenciar no processo, tais como umidade relativa do ar, pressão e composição da atmosfera (utilização de gases diferentes) (De Ávila; Ávila; Triplett, 2013).

O efeito dos diferentes parâmetros está fortemente ligado ao sistema polímero/solvente empregado e é difícil se extrapolar as conclusões para um sistema diferente (Venturelli; Gripa, 2017). Assim, o desenvolvimento de um sistema de eletrofiação para um novo sistema polímero/solvente implica sempre em uma etapa de otimização dos parâmetros, de modo a se obterem fibras com as características pretendidas (Venturelli; Gripa, 2017). O grande número de parâmetros envolvidos e a interdependência existente entre eles torna o processo de otimização difícil e demorado (Venturelli; Gripa, 2017). A compreensão do modo como estes parâmetros atuam pode facilitar este processo (Venturelli; Gripa, 2017). Estes

parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e com o polímero-solvente (Costa *et al.*, 2012b).

A viscosidade é um dos fatores mais importante para o controle do tamanho e morfologia das fibras nanométricas. Em geral, com o aumento da concentração, a viscosidade também aumenta, pois a chance de ocorrer entrelaçamento das cadeias poliméricas é maior. (Costa *et al.*, 2012b; Marques, 2013)

Quando o valor da concentração for muito baixo, o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas é pequeno, causando uma instabilidade capilar na extremidade do jato. Esta instabilidade pode ocasionar um espalhamento eletrostático (*electrospraying*) ao invés de eletrofiação. Neste caso, partículas esféricas ou nanofibras com contas são obtidas (Costa *et al.*, 2012b).

Utilizando-se uma alta concentração e/ou uma alta massa molar, obtêm-se como resultado um aumento no diâmetro da fibra, consequência do aumento da viscosidade (Venturelli; Grippa, 2017).

A condutividade também é outro fator importante na eletrofiação. Quando se aumenta a condutividade da solução, ocorre um aumento no transporte de cargas e estas cargas ganham uma melhor orientação, resultando em segmentos menos espessos e na diminuição no diâmetro das fibras (Costa *et al.*, 2012b; Marques, 2013).

Uma maneira de se aumentar a condutividade da solução é a adição de um sal (aumento de cargas elétricas); outra maneira é adicionar-se um álcool no solvente ou fazer uma mistura com um polímero condutor (Marques, 2013). A adição de nanotubo de carbono à solução também permite que o processo de eletrofiação produza nanofibras mais uniformes com poucas ou nenhuma conta (Costa *et al.*, 2012b).

Para romper a tensão superficial, precisa-se aplicar um campo elétrico maior que a força que une as moléculas. Alguns pesquisadores descrevem que com a diminuição da tensão superficial, as chances das gotas surgirem são menores (Marques, 2013).

Deve haver uma distância mínima entre a ponta do coletor e esta deve ser suficiente para a evaporação do solvente, enquanto um valor máximo para que o campo elétrico seja efetivo na estabilização do cone de Taylor e, conseqüentemente, na formação das nanofibras e não permitir que as fibras venham a coalescer-se no coletor (Costa *et al.*, 2012b; Marques, 2013).

Para a maioria das soluções, o aumento da distância de trabalho causa a diminuição do diâmetro das fibras (Marques, 2013).

Uma das variáveis mais estudadas na eletrofiação é a tensão aplicada. Ela produz resultados de diâmetro de fibra opostos dependendo do polímero utilizado. Por exemplo, para PVA e PDLA, alta voltagem resulta em fibras com maior diâmetro; para o polissulfonabifenol A, o tamanho das fibras tende a diminuir com o aumento da voltagem (Marques, 2013).

Estudos mostram que o fluxo da solução também causa modificações na formação das fibras. Fluxos baixos ocasionam a formação de fibras com menor diâmetro, e fluxo alto resulta em fibras com diâmetros maiores e fibras com gotas, pois não há tempo de todo o solvente evaporar até sua chegada ao coletor (Marques, 2013).

O coletor deve ser feito de um material condutor, para que as fibras sejam depositadas sobre ele. Caso o material não seja condutor, a deposição sofrerá interferência de cargas elétricas remanescentes do material eletrofiado (Marques, 2013). Pode haver coletores planos ou rotativos.

3.3.2 Compósitos e Nanocompósitos

Compósitos são materiais compostos por pelo menos duas fases com propriedades físicas e químicas diferentes, reunidas para formar um único material com propriedades distintas de qualquer um dos componentes individuais. Os compósitos à base de materiais poliméricos são constituídos por uma matriz de polímero e um reforço (carga) orgânico ou inorgânico. Nesta constituição, a matriz polimérica contínua é responsável pela maior deformação do compósito. A carga é denominada de fase descontínua e contribui com a resistência mecânica por meio da transmissão de esforço no compósito (Júnior, 2017). Quando este reforço é composto por cargas de tamanho inferior a 100 nm, é chamado de nanocompósitos (Wu; Sikdar; Bhat, 2022).

O maior desafio do processamento de nanocompósitos é preparar uma mistura uniforme na matriz polimérica. Isto porque muitos nanomateriais (por exemplo nanotubo de carbono e grafeno) são hidrofóbicos e quimicamente inertes, sem moléculas que contenham grupos ativos de oxigênio, o que explica sua baixa interação interfacial com matrizes poliméricas e fibras de alta performance (Wu; Sikdar; Bhat, 2022). Muitos pesquisadores vêm tentando resolver este problema de dispersão de duas maneiras para nanofibras pesquisadas na produção de material balístico: (1) funcionalizando as superfícies e (2) otimizando o processo de mistura (Wu; Sikdar; Bhat, 2022).

Com proporções extremamente altas de área de superfície para volume, excelentes propriedades mecânicas e excelente capacidade de absorção de energia, alguns

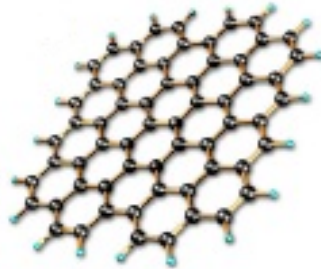
nanomateriais, particularmente CNTs, grafeno e seus derivados, são investigados para o desenvolvimento de materiais balísticos leves e resistentes a impactos (Wu; Sikdar; Bhat, 2023).

3.2.3.1 Nanomateriais de Carbono

O mais recente alótropo de carbono, também representante da família dos nanomateriais, é o grafeno (Figura 9). Conhecido como a unidade básica estrutural, cujo empilhamento origina a estrutura do grafite, o grafeno isolado corresponde a um material bidimensional com a espessura monoatômica ($\sim 0,335$ nm).

Este nanomaterial vem sendo estudado por grupos de cientistas teóricos há mais de 50 anos (Zarbin; Oliveira, 2013). Devido às suas ligações hibridizadas sp^2 , estrutura plana simétrica e forte ligação covalente, o grafeno possui muitas propriedades únicas, incluindo alta resistência mecânica (130 GPa), alto módulo de elasticidade (1 TPa), grande área de superfície específica (2630 m^2/g) e boa condutividade térmica (5000 W/mK) (Wu; Sikdar; Bhat, 2023; Pastrana-Martínez, 2013). Devido à estas propriedades, podem ter uma ampla faixa de aplicações (Camargos; Semmer; Da Silva, 2017).

Figura 9. Representação bidimensional do Grafeno.

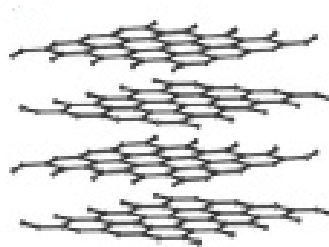


Fonte: (Zarbin; Oliveira, 2013).

O grafite é um exemplo clássico de sólido com estrutura lamelar, onde cada átomo de carbono com hibridização sp^2 está ligado a outros três átomos, formando folhas bidimensionais com a aparência de uma colmeia (Zarbin; Oliveira, 2013). Cada uma destas folhas individuais recebe o nome de folha de grafeno e o empilhamento das mesmas, via atração de van der Waals (por meio dos elétrons nos orbitais p puros de cada átomo de

carbono), confere a estrutura tridimensional do grafite (Zarbin; Oliveira, 2013). A Figura 10 apresenta uma estrutura de grafite composta por 4 camadas de grafeno.

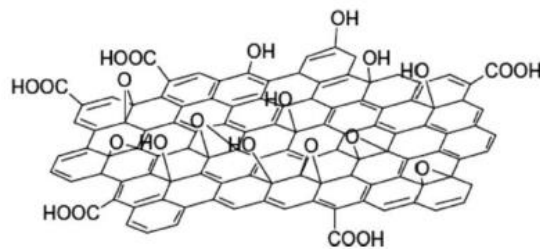
Figura 10. Representação bidimensional do Grafite.



Fonte: (Zarbin; Oliveira, 2013).

Já os óxidos de grafeno (GO) são estruturas derivadas do grafeno caracterizadas pela presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e epóxi) na superfície e extremidade da folha de carbono (Figura 11). Os óxidos de grafeno apresentam vantagens em relação ao grafeno, como melhor solubilidade e estabilidade em meio aquoso (Camargos; Semmer; Da Silva, 2017).

Figura 11. Representação da estrutura do óxido de grafeno com exemplos de grupos funcionais que podem ficar ligados ao óxido de grafeno.



Fonte: (Camargos; Semmer; Da Silva, 2017).

A introdução de pequenas quantidades (de 0,01 a 5 % em massa) de grafeno em materiais poliméricos, pode levar a aumento da condutividade, da resistência mecânica e química, e melhora nas propriedades térmicas (Camargos; Semmer; Da Silva, 2017).

Recentemente, laminados de grafeno formados por nanopartículas foram inseridos entre as camadas de fibra Kevlar-29 e esta nova abordagem melhorou significativamente o desempenho balístico do material. Com 10 laminados de grafeno inseridos, a deformação total

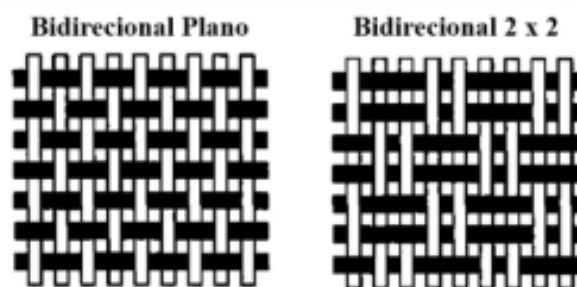
do material do colete após o teste balístico reduziu e sua estabilidade aumentou (Wu; Sikdar; Bhat, 2023). Além disso, o desempenho de proteção balística do compósito multicamadas de grafeno/polietileno (PE) foi analisado e os resultados revelaram que a resistência ao impacto balístico do PE coberto por uma camada de membrana de grafeno aumentou em mais de 8 vezes, e nanocompósitos multicamada de grafeno/PE poderiam potencialmente fornecer proteção contra impacto de hipervelocidade (Wu; Sikdar; Bhat, 2023).

Enquanto o grafeno apresenta fraca adesão superficial com matrizes poliméricas, seu derivado, GO, tem uma reatividade química muito melhor com fibras poliméricas e propriedades de manuseio mais fáceis. Isso se deve à sua estrutura anfifílica com grupos contendo oxigênio, como carboxila, hidroxila e epóxi (Wu; Sikdar; Bhat, 2023).

3.4 CONSTRUÇÃO DO TECIDO

Uma camada de tecido liso consiste em duas famílias mutuamente ortogonais de fios: uma chamada urdume e a outra chamada trama. Os fios de um tecido não são retos na configuração sem carga; à medida que os fios são entrelaçados, eles ondulam para cima e para baixo na trama. Essa ondulação é conhecida como crimpagem (Zhu *et al.*, 2013). Os tecidos são trançados formando estruturas têxteis unidirecionais, bidimensional e multiaxiais (Fontes, 2017). Na Figura 12 são mostradas algumas configurações de tecido plano bidirecionais.

Figura 12. Planos bidirecionais em tecidos planos



Fonte (Fontes, 2017)

No tecido bidirecional plano, os *rovings* do urdume e da trama se intercalam em direções ortogonais, dispostos em um padrão onde os feixes de fibras do urdume cruzam acima e abaixo dos feixes de fibras da trama. Um fator importante e que influencia no desempenho é a ondulação (*crimp*) das fibras (Fontes, 2017). Uma variação desse tecido é a

construção 2 x 2, formada intercalando-se dois *rovings* do urdume e da trama, também em direções ortogonais, dispostos em um padrão onde feixes de fibras do urdume cruzam acima e abaixo de dois feixes de fibras da trama (Fontes, 2017).

Quando se deseja favorecer as propriedades mecânicas em uma determinada direção, é possível se variar a quantidade de fibras em uma das direções. Essa variação na quantidade de filamentos normalmente ocorre entre 30 e 70 % nos tecidos bidirecionais. Quando se utiliza mais de 70 % em uma direção, o tecido é chamado unidirecional (Fontes, 2017).

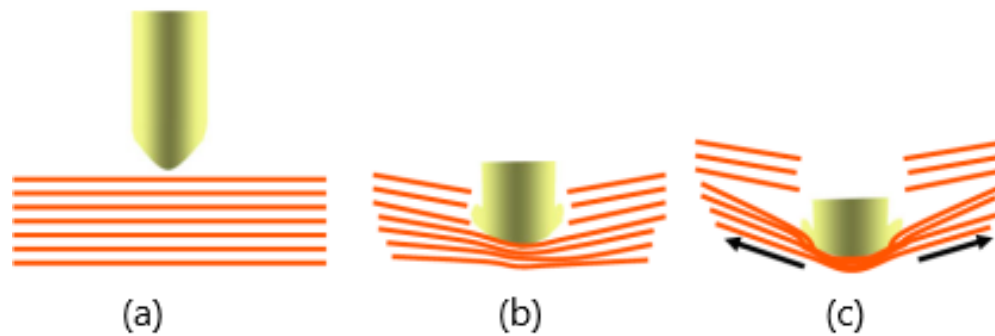
Os tecidos multiaxiais acoplados estão descritos na literatura internacional como *Non-Crimp Fabrics (NCF)* e são tecidos que se diferem dos tradicionais (nas arquiteturas trama/urdume, sarja, entre outras) basicamente por não apresentarem desalinhamento, tampouco ondulações nas fibras. Esses tecidos são constituídos por duas ou mais camadas de fibras unidirecionais, em uma configuração otimizada. Cada camada individual pode ter sua própria orientação e esse é o motivo para o nome “multiaxial” (Fontes, 2017)

Os tecidos utilizados com aplicações balísticas podem apresentar diferentes respostas aos impactos de projetis, dependendo do tipo de entrelaçamento do tecido e das propriedades do seu fio, como por exemplo a titulação, sendo que geralmente fios mais leves dissipam mais energia (Junior, 2018).

3.5 MECANISMO DE ABSORÇÃO DO IMPACTO DO PROJÉTIL EM SISTEMAS FIBROSOS

Um sistema que contenha fibras, 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”. A Figura 13 apresenta o impacto em fibras balísticas. Durante o impacto, as primeiras camadas do painel balístico não têm tempo para se mover para trás (Figura 13a), visto que estão submetidas a altas tensões de cisalhamento, oferecendo uma resistência inadequada para parar o projétil, mas suficiente para começar a deformá-lo (Figura 13b). 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 (Figura 13c), sendo um fator importante na eficácia da proteção balística (Oliveira, 2016).

Figura 13. Mecanismo de parada de um projétil em proteções balísticas flexíveis.



Fonte: (Oliveira, 2016).

A capacidade de absorção de energia de tecidos submetidos a eventos de carregamento dinâmico, como impacto balístico, penetração de facada e pressão de explosão, depende significativamente da capacidade do tecido de permitir ou restringir os movimentos do fio dentro da trama. Os movimentos do fio, que são necessários para a absorção de energia balística, ocorrem devido às interações fio-a-fio, como intercâmbio de crimpagem (mecanismo pelo qual a carga é transferida dos fios em uma direção para aqueles na outra direção), cisalhamento (treliça) e fricção (Cavallaro, 2011; Zhu *et al.*, 2013).

Inicialmente, o projétil tem contato com um número mínimo de fios; estes são conhecidos como fios primários. Os fios primários começam a se comprimir na direção “através da espessura”, e as ondas de tensão se iniciam e se propagam ao longo de ambas as direções dos fios, dissipando a energia para longe do local de impacto. Os fios primários iniciam a deflexão para fora do plano original do tecido na direção da viagem do projétil. À medida que o projétil avança, mais fios primários são gradualmente recrutados (dependendo da forma do projétil, diâmetro, dureza e tamanhos dos fios) e tentam reorganizar a trama do tecido (intercâmbio de crimpagem). O atrito se desenvolve nas regiões cruzadas (trama e urdume) e a deflexão adicional induz o alongamento elástico e plástico (inelástico) dos fios (Cavallaro, 2011).

Fios secundários (aqueles que não estão em contato direto com o projétil) começam a participar porque a fricção aumenta na região de contato entre os fios, então o projétil começa a desacelerar. Nesse ponto, o projétil deformável deforma-se plasticamente (referindo-se como “embotamento”) com possíveis locais de fratura produzidos. O embotamento geralmente desenvolve uma aparência em forma de cogumelo, que aumenta o diâmetro da ponta do projétil, causando um aumento no número de fios primários e uma

distribuição expandida da força de impacto. O projétil rígido não se deforma; a distribuição da força de impacto permanece localizada, causando maior probabilidade de falhas por tensão nos fios primários. Uma deflexão de pico é produzida, no ponto em que o projétil é totalmente preso ou pode penetrar se um número suficiente de fios primários tiver falhado (Cavallaro, 2011).

Os níveis adequados de mobilidade do fio dentro da trama (ou seja, troca de crimpagem, alongamento, rotação de corte e arrancamento) permitem que o tecido dissipe a energia de impacto balístico. Para a blindagem de multicamadas empilhadas e tecido maleável, a capacidade de absorção de energia balística não necessariamente aumenta com as capacidades de absorção de energia de suas camadas individuais. As interações camada a camada podem impedir que as camadas empilhadas atinjam suas capacidades individuais de absorção de energia, porque as tensões compressivas dos fios primários em tecidos empilhados podem exceder aquelas observadas em impactos de camada única (Cavallaro, 2011).

Os níveis adequados de mobilidade do fio dentro da trama (ou seja, troca de crimpagem, alongamento, rotação de corte e arrancamento) permitem que o tecido dissipe a energia de impacto balístico. Para a blindagem de multicamadas, a capacidade de absorção de energia balística não necessariamente aumenta com as capacidades de absorção de energia de suas camadas individuais. As interações camada a camada podem impedir que as camadas empilhadas atinjam suas capacidades individuais de absorção de energia, porque as tensões compressivas dos fios primários em tecidos empilhados podem exceder aquelas observadas em impactos de camada única (Cavallaro, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho, diferentes materiais comerciais foram utilizados.

4.1.1 Poliacido Lático (PLA)

O PLA utilizado foi na forma de *pellets* fornecidos pela empresa National 3D. Esse polímero foi selecionado devido à sua facilidade de processamento.

4.1.2 Grafeno

O grafeno empregado no estudo foi cedido pela empresa DBM Eletrotech. De acordo com o fornecedor, apresenta as seguintes características físico-químicas: composto por folhas com poucas camadas e comprimento até 500 nm, composto por grafeno e óxido de grafeno (o óxido de grafeno é composto de 75 % de carbono, possui 22 % de oxigênio e pequenas quantidades de outros elementos como contaminantes. A análise de FTIR fornecida pelo fornecedor indica a presença de algumas bandas características do óxido de grafeno: uma banda entre 460 a 803 cm^{-1} indicando a presença de modos vibracionais das ligações C-H. Uma banda larga presente entre 1000 a 1250 cm^{-1} indicando presença de grupos oxigenados como C-O, COOH, C-O-C. Uma banda em 1544 cm^{-1} indicando a presença de estiramento da ligação C=C, enquanto uma banda discreta em 1627 cm^{-1} indica a presença de ligações C=O de cetonas. A banda em 1356 cm^{-1} indicando a presença de grupos C-O-H

4.1.3. Solventes

O solvente utilizado para a dissolução do polímero no processo de eletrofiação foi o clorofórmio (CHCl_3), fornecido pela Synth. O reagente é de pureza analítica.

4.1.4. Agentes Reticulantes

A reticulação das membranas foi realizada com glutaraldeído ou 1,5-pentanodial (Sigma-Aldrich), fornecido como solução aquosa a 25 %.

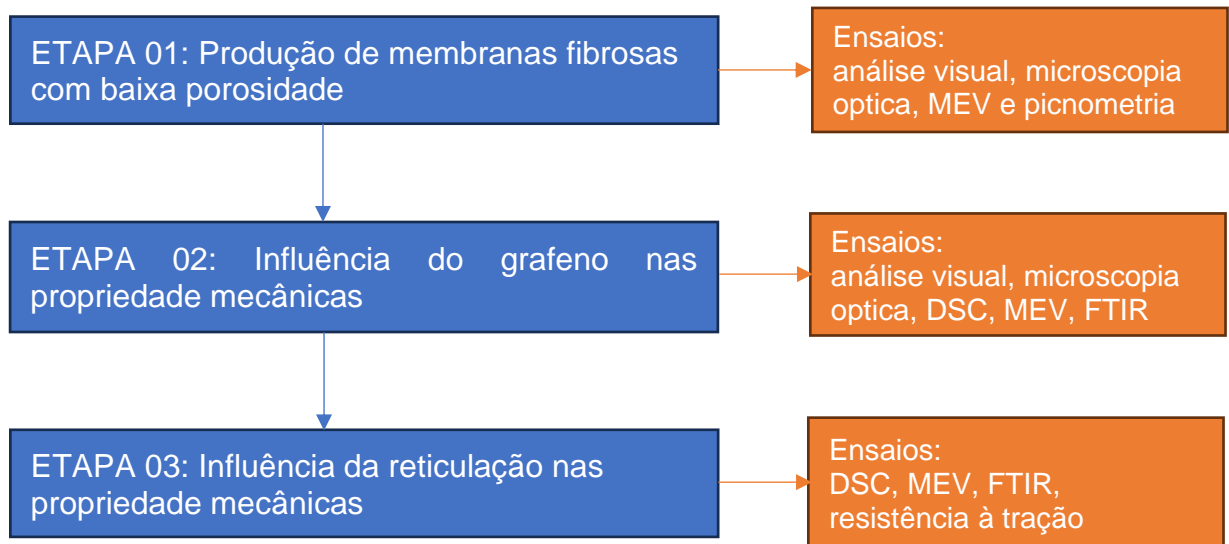
4.2 MÉTODOS

Esta sessão apresenta os métodos utilizados neste trabalho. O fluxograma apresentado na Figura 14 ilustra as etapas envolvidas para preparação das membranas, bem como as técnicas de caracterização utilizadas para se avaliar as características e propriedades obtidas pelas membranas. O processo experimental foi dividido em três etapas principais, sendo:

1. Produção das membranas fibrosas: preparação da solução polimérica e otimização dos parâmetros do processo de eletrofiação para obtenção de fibras homogêneas;
2. Incorporação do grafeno: introdução do grafeno na solução polimérica para melhorar as propriedades mecânicas e estruturais das membranas;
3. Reticulação das membranas: aplicação do agente reticulante para reforçar a estabilidade e a resistência mecânica das fibras.

Cada etapa será descrita posteriormente.

Figura 14. Fluxograma das etapas de pesquisa



Fonte: do Autor, 2025

4.2.1 ETAPA 01: Produção de membranas fibrosas com baixa porosidade

Inicialmente, foram preparadas soluções usando PLA e clorofórmio, contendo 10 % (m/v) de PLA. Neste caso, 3,3 g de PLA foram adicionados em um Erlenmeyer contendo 30 mL de clorofórmio (Synth, 99,8 %). A homogeneização foi realizada em um agitador magnético (Fisotam 753 A) sob a temperatura ambiente e velocidade de 300 rpm. A solução foi mantida sob agitação constante por 24 h.

Após o preparo das soluções devidamente homogeneizadas, teve início o processo de eletrospinação. Cada uma das soluções foi acondicionada em uma seringa *luer slip* de 10 mL com uma agulha metálica romba (com a extremidade da ponta cortada) de 25 mm x 0,7 mm (Descarpack).

Os testes foram conduzidos fixando-se três dos parâmetros do processo e variando-se o quarto, a fim de se encontrar os melhores parâmetros para a produção das membranas. Para se selecionar as melhores condições, foram avaliados o diâmetro dos fios das membranas, a porosidade, o tamanho do poro de cada membrana e observado o aspecto visual (se houve a formação de membrana ou a formação de um filme plástico).

Inicialmente, foi fixada a tensão em 20 kV, a distância em 15 cm, a translação em 30 cpm (translação máxima permitida pela máquina) e variou-se a vazão entre 0,1, 0,2, 0,5 e 1 mL/min. Vazões maiores favorecem defeitos e aumento indesejado do diâmetro das fibras, por isso será selecionada a mínima vazão capaz de gerar fibra.

Após determinada a vazão de trabalho, variou-se a tensão; nesta etapa, utilizou-se a vazão de 0,5 mL/min, a distância de 15 cm e a translação de 30 cpm; as tensões utilizadas foram: 10, 15 e 20 kV.

Com a determinação da vazão (0,5 mL/h) e tensão (20 kV), variou-se a distância, utilizando-se 10, 15 e 20 cm entre a ponta da agulha e o coletor. A velocidade de translação foi de 30 cpm.

Por fim, com a vazão (0,5 mL/h), tensão (20 kV) e distância (15 cm) fixados, variou-se a translação em 0 (sem movimento), 15 e 30 cpm. A translação afeta o alinhamento e a porosidade das membranas.

A produção das membranas por eletrospinação foi conduzida no equipamento da DBM Eletrotech Eletrospinner, que tem configuração horizontal, coletor rotatório e controle de velocidade. Foi utilizada uma fonte de alta tensão da marca Intergiae e modelo QSC0420C, com capacidade de 20 kV.

A condição de eletrofição que produziu a membrana menos porosa foi utilizada nas etapas seguintes.

4.2.2 ETAPA 02: Influência do grafeno nas propriedades mecânicas das membranas

A segunda etapa consistiu em se determinar a proporção de grafeno, que misturada à solução de PLA tornou a manta eletrofiada mais resistente à tração. Inicialmente, utilizou-se os parâmetros para eletrofição obtidos na Etapa 01, porém foi necessário se alterar os parâmetros, pois a adição de grafeno tornou a solução mais condutora de eletricidade, o que causou mudança no aspecto físico e porosidade do material obtido. A quantidade de grafeno utilizada foi de 0,1, 0,5 e 1,0 % em massa.

Para se obter as mantas, inicialmente dispersou-se o grafeno em clorofórmio e agitou-se por 30 min em agitador magnético; após, a suspensão foi homogeneizada em sonda de ultrassom (modelo DESRUPTOR, Ultronique; frequência 20 Hz, potência 550 W) por 30 min com potência a 60 %. Após, foi adicionado PLA e a mistura foi solubilizada em agitador magnético por 24 h. Então, 10 mL de solução foi eletrofiada.

Cada membrana foi caracterizada por Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e resistência à tração. A quantidade de grafeno empregada na membrana com maior resistência à tração foi utilizada nas etapas seguintes. As técnicas de caracterização serão detalhadas posteriormente.

4.2.3 ETAPA 03: influência da reticulação nas propriedades mecânicas

A membrana que apresentou, nesta etapa, a melhor resistência mecânica passou por um processo de reticulação com glutaraldeído (GA). Para isso, primeiramente, a membrana foi colocada em um banho de glutaraldeído.

Para a reticulação, foram avaliadas duas variáveis: tempo de imersão e concentração da solução, e comparadas com uma amostra de PLA + grafeno sem reticulação para avaliar alterações nas propriedades do material.

Primeiro foi avaliada a concentração de GA, mantendo-se o tempo fixo. Foi produzida 1 membrana e dividida em 3 partes. Essas partes separadamente foram colocadas em soluções de GA com 5, 15 e 25 % por 6 h. A seguir, as membranas foram deixadas sob

fluxo de ar em capela por 2 h e submetidas à secagem a 40 °C em estufa para remoção do GA residual.

Cada membrana foi analisada por DSC, MEV, FTIR e resistência à tração.

Definida a concentração que produz fibras com maior resistência à tração, foi verificada a influência do tempo de submersão no processo de reticulação. Para isso, foi produzida uma manta de PLA/Grafeno com as especificações de processo obtida na etapa 2. Então essa manta foi dividida em 3 partes e as partes foram submersas numa solução de GA com a concentração obtida no primeiro teste desta etapa. Após 6, 12 e 24 h, uma manta de cada vez foi retirada da solução, seca sob fluxo de ar em capela por 2 h e submetidas à secagem a 40 °C em estufa para remoção do GA residual.

Cada membrana foi caracterizada por DSC, MEV, FTIR e resistência à tração. O tempo de imersão e a concentração da solução que produziram a membrana com maior resistência à tração foram usados na última etapa.

4.2.5 Caracterização das membranas

Após cada processo de eletrofiliação, cada membrana foi submetida às caracterizações que serão descritas nas próximas subseções.

4.2.5.1 Análise morfológica

Utilizou-se o estereoscópio trinocular (Bioptika, modelo L60T) para avaliação preliminar de defeitos nas membranas, antecedendo as caracterizações, e posteriormente por MEV (Zeiss EVO MA 10). Neste último caso, cada membrana foi recoberta com ouro utilizando uma metalizadora (Q150R ES, Quorum) para possibilitar a observação. As imagens de MEV foram analisadas no software ImageJ. Os equipamentos para análise morfológica estão a disposição no laboratório do CerTec, no IParque Unesc.

4.2.5.2 Caracterização física

A porosidade das membranas foi obtida por meio das Equações 1 e 2. Para o cálculo da densidade aparente (D_{AP}), as membranas foram cortadas em retângulos com tamanho conhecido. A espessura foi medida a partir do MEV. Cada membrana teve sua massa medida em balança analítica e a densidade foi obtida com a Equação 1:

$$D_{AP} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

onde m é a massa (g) e V é o volume (cm³).

A porosidade (P) será determinada a partir da Equação 2:

$$P = \left(1 - \frac{D_{AP}}{D_{real}}\right) \times 100 \quad (2)$$

onde D_{real} representa a densidade real (g/cm³), determinada por picnometria a gás hélio (AccuPyc 1340, Micromeritics) para cada uma das membranas estudadas.

4.2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das membranas foram obtidos a fim de se observar os grupos funcionais presentes. Foi utilizado FTIR com acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR). O equipamento utilizado foi um Tensor II (Bruker) com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ em temperatura ambiente.

4.2.5.4 Análise térmica

A análise térmica foi conduzida nas membranas eletrofiadas a fim de se compreender o comportamento das membranas quando submetidas a um aumento de temperatura. Para isso, as membranas foram submetidas à análise simultânea de DSC/TG sob um regime de aquecimento de 10 °C/min até 250 °C. Foi utilizado um equipamento Netzsch STA 449, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 a 800 °C e atmosfera de ar sintético.

4.2.5.4 Análise mecânica

Por meio de ensaio mecânico, foram obtidos dados para a resistência mecânica à tração, módulo de elasticidade ou módulo de Young, deformação e deformação específica. Os ensaios de tensão-deformação serão realizados em uma máquina universal de ensaios

mecânicos (Emic DL 10000), utilizando-se amostras de membranas com medidas 100 mm x 15 mm e velocidade de ensaio padronizada em 10 mm/min e célula de carga de 5 kg.

A partir do ensaio tração x deformação (DE), a deformação específica foi calculada com base na Equação 4:

$$DE = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

em que ΔL é a variação do comprimento após o ensaio e L_0 é o comprimento inicial da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

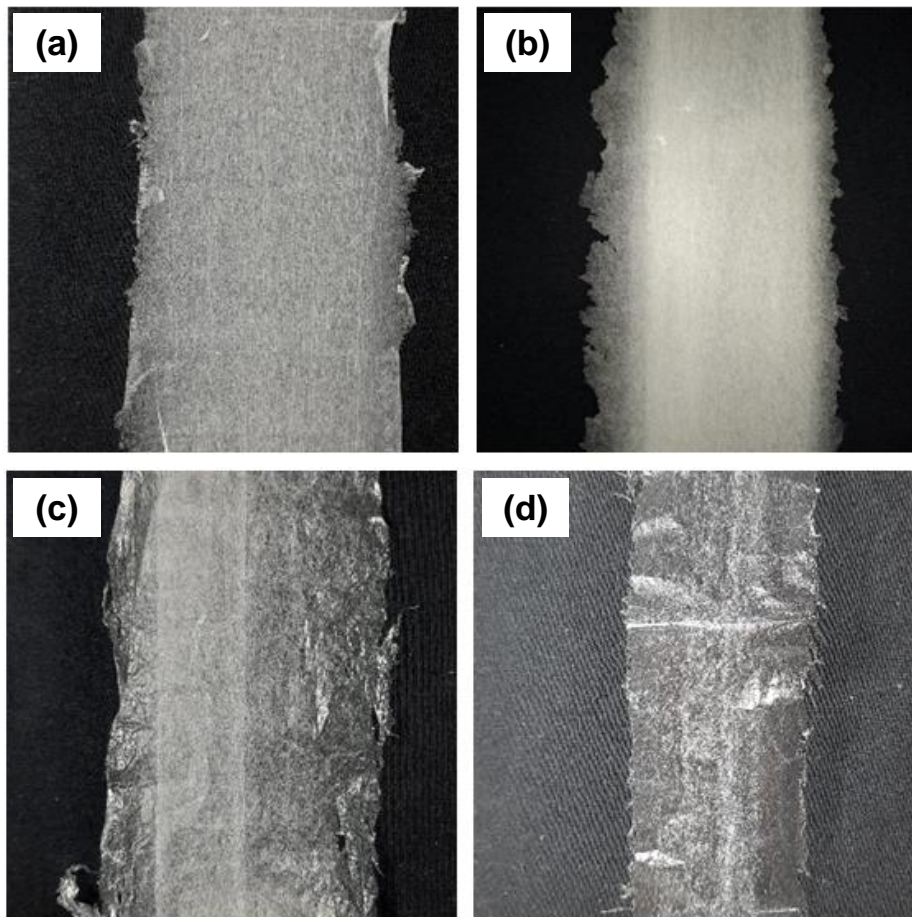
5.1 Otimização dos parâmetros do processo de eletrofiiação

Nesta seção, são apresentados e analisados os resultados das membranas desenvolvidas. Os dados experimentais foram organizados de forma sistemática para possibilitar uma avaliação detalhada das propriedades estruturais, mecânicas e térmicas.

5.1.1 Influência da vazão na microestrutura das membranas

Primeiramente, o efeito da vazão da solução (0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 mL/min) na morfologia das membranas obtidas foi avaliado. A Figura 15 apresenta as membranas obtidas.

Figura 15. Análise visual das membranas nas vazões de: (a) 0,1 mL/min, (b) 0,2 mL/min, (c) 0,5 mL/min e (d) 1,0 mL/min (tensão de 20 kV, distância da agulha para o coletor de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm).



Fonte: do Autor, 2025

Pode-se observar que menores vazões (0,1 e 0,2 mL/min) produzem membranas com aspecto de não tecido, enquanto vazões maiores (0,5 e 1,0 mL/min) produzem membranas com aspecto mais de um filme plástico, com menos formação de fios. De forma geral, a análise visual evidenciou que menores vazões favorecem a formação de fibras com estrutura porosa e aspecto de não tecido, enquanto maiores vazões reduzem a formação de fibras contínuas, resultando em uma estrutura mais compacta e com menor porosidade. A Tabela 7 apresenta um resumo dos resultados observados.

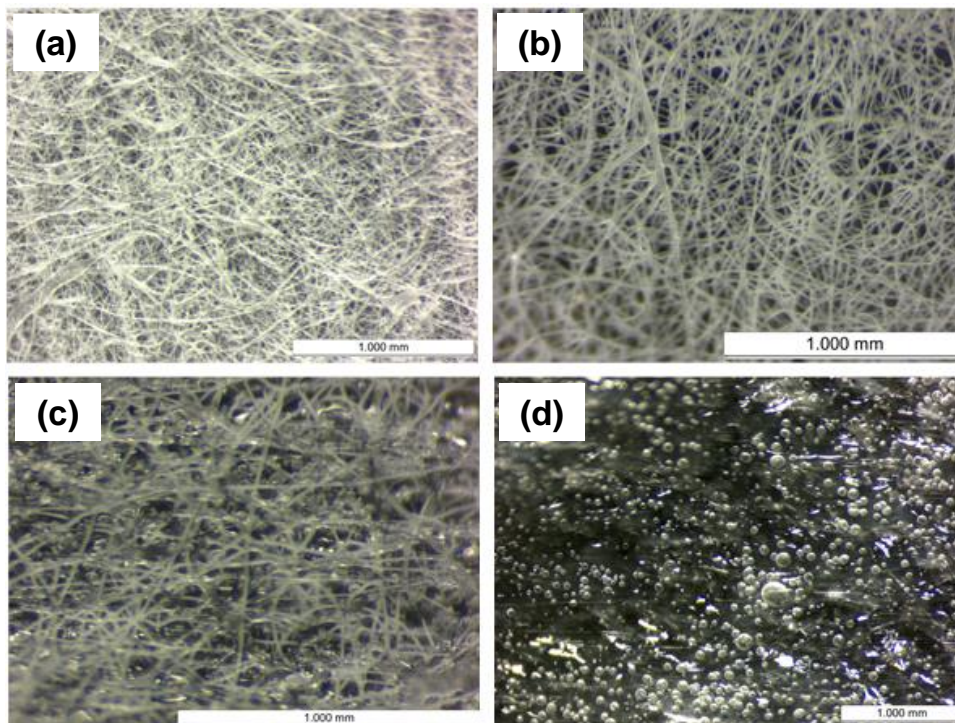
Tabela 7. Aspecto das membranas produzidas.

Vazão (mL/min)	Aspecto da membrana
0,1	Não tecido, bem distribuído
0,2	Não tecido, boa formação de fios
0,5	Estrutura plástica (filme), menos fios formados
1,0	Estrutura plástica (filme), ausência de fios

Fonte: do Autor, 2025

A Figura 16 apresenta imagens obtidas por estereoscopia das membranas obtidas.

Figura 16. Imagens da microestrutura das membranas obtidas nas vazões de (a) 0,1 mL/min, (b) 0,2 mL/min, (c) 0,5 mL/min e (d) 1,0 mL/min.

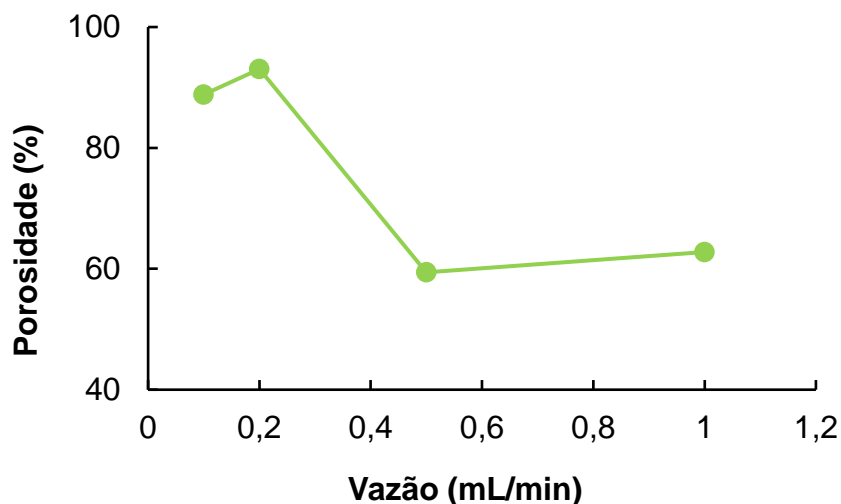


Fonte: do Autor, 2025

Pode-se notar que a microestrutura das membranas obtidas em vazões baixas (0,1 mL/min e 0,2 mL/min) é formada por fios de variados diâmetros. A membrana obtida com vazão de 0,5 mL/min apresenta uma película entre alguns fios, causado pela não evaporação do solvente durante o processo de eletrofição, enquanto que na vazão de 1,0 mL/min praticamente não há fios; a vazão elevada não permitiu que o solvente evaporasse completamente durante o processo de eletrofição, vindo a solução a depositar-se sobre o coletor formando um filme plástico e com a formação de bolhas na estrutura.

Observa-se que a vazão de polímero afetou a porosidade da membrana (Figura 17). A vazões baixas (0,1 e 0,2 mL/min) produz-se membranas com alta porosidade e com aspecto de não tecido (Tabela 7), enquanto valores mais altos de vazão (0,5 e 1,0 mL/min) geram membranas menos porosas e aspecto de filme.

Figura 17. Porosidade das membranas em diferentes vazões da solução.



Fonte: do Autor, 2025

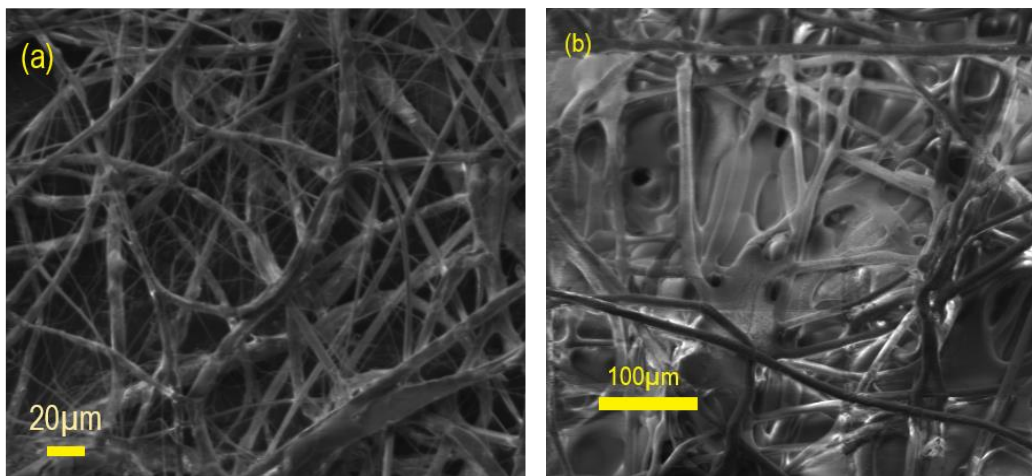
A análise microestrutural confirma que a vazão é um fator determinante na morfologia das membranas eletrofiadas. Enquanto menores vazões favorecem a formação de uma rede fibrosa e porosa, maiores vazões reduzem a formação de fibras contínuas e promovem a coalescência do material, formando uma película densa. Esse comportamento deve-se à taxa de evaporação do solvente, que não é suficiente para secar completamente o material antes de atingir o coletor em vazões mais elevadas (Silva; Paula; Borges, 2021).

A Figura 18 apresenta as imagens obtidas no MEV das membranas com vazão de 0,1 mL/min e 0,5 mL/min, observa-se que a 0,1 possui grande dispersão no diâmetro das fibras

possuindo fibras na ordem de 10^{-6}m e 10^{-7}m , enquanto a 0,5 mL/min as fibras são mais homogêneas na ordem de 10^{-6}m , porém apresentam coalescência entre algumas fibras.

A Figura 18 apresenta as amostras obtidas no MEV das amostras com vazão de 0,1mL/min e 0,5mL/min, observa-se que a 0,1mL possui grande dispersão no diâmetro das fibras possuindo fibras na ordem de 10^{-6}m e 10^{-7}m , enquanto a 0,5 mL/min as fibras são mais homogêneas na ordem de 10^{-6}m , porém apresentam coalescência entre algumas fibras.

Figura 18. Apresenta imagens de MEV das membranas obtidas com vazão de (a) 0,1 mL/min e (b) 0,5 mL/min



Fonte: Do autor, 2025

A Tabela 8 apresenta os diâmetros médio das fibras das membranas eletrofiadas com vazão de 0,1mL/min e 0,5mL/min.

Tabela 8. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a vazão

Vazão (mL/min)	Diâmetro do fio(μm)
0,1	3 ± 2
0,5	8 ± 2

Fonte: do Autor, 2025

As fibras de Kevlar possuem diâmetro médio de $12 \mu\text{m}$ (Yang, 2018). As fibras de PLA obtidas possuem diâmetro médio de $3 \mu\text{m}$ para vazão de 0,1 mL/min e $8 \mu\text{m}$ para vazão de 0,5mL/min, o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do PLA pode levar a diminuição da espessura das camadas de proteção, levando a coletes mais leves que os usados atualmente.

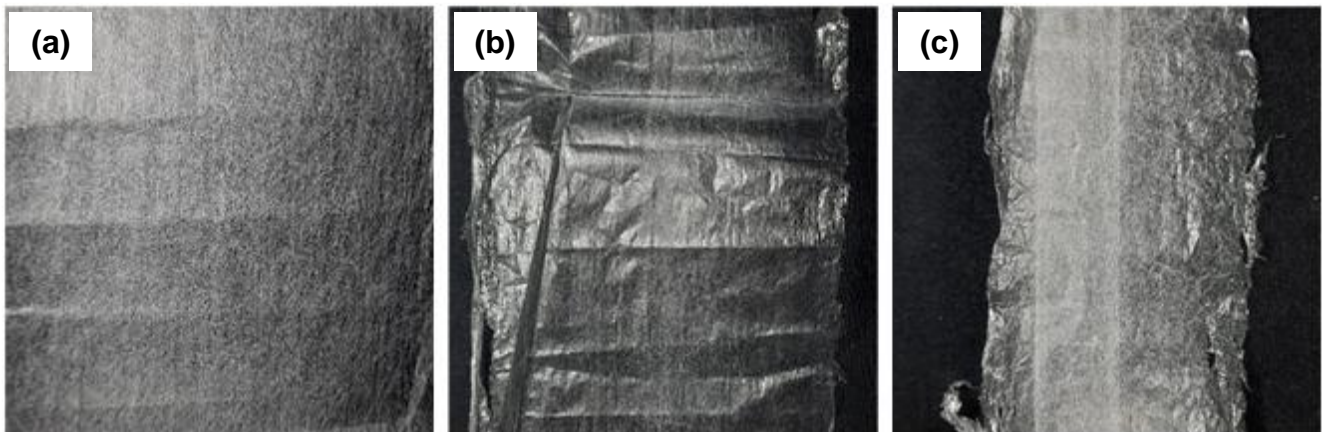
Assim, o controle da vazão é essencial para a obtenção de membranas com características estruturais adequadas para a aplicação específica em balística, em que o tecido usado necessita de menores porosidades.

A vazão de 0,5 mL/min foi fixada para os testes subsequentes.

5.1.2 Influência da tensão na microestrutura das membranas

Fixada a vazão da solução em 0,5 mL/min, o efeito da tensão na microestrutura das membranas obtidas foi avaliado. A Figura 19 apresenta as membranas obtidas. De forma geral, a análise visual evidencia que menores tensões favorecem a formação de membranas com estrutura porosa e aspecto de não tecido, enquanto maiores tensões reduzem a formação de fibras, resultando em uma estrutura mais compacta e com menor porosidade. Um resumo da análise efetuada é mostrado na Tabela 9.

Figura 19. Imagens das membranas obtidas em diferentes tensões: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.



Fonte: do Autor, 2025

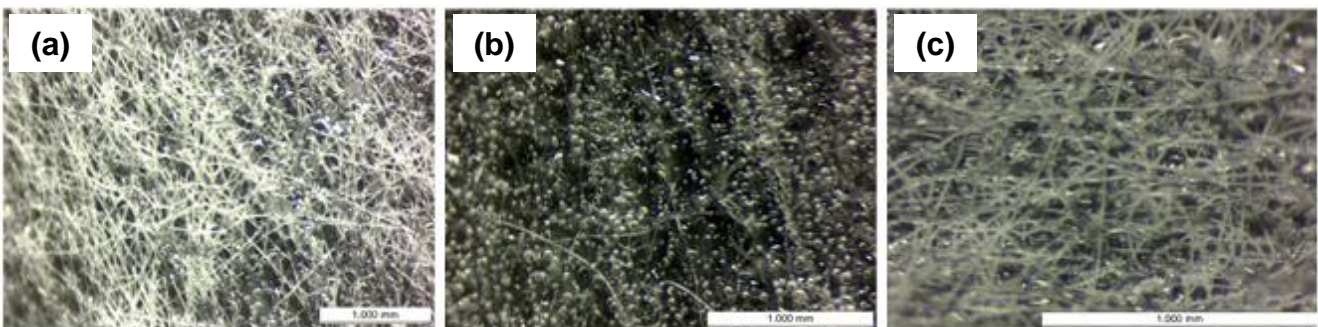
Tabela 9. Análise visual das membranas com a variação da tensão.

Tensão (kV)	Aspecto da Membrana
10	Não tecido, bem distribuído
15	Estrutura plástica, pouca formação de fios
20	Estrutura plástica, poucos fios formados

Fonte: do Autor, 2025

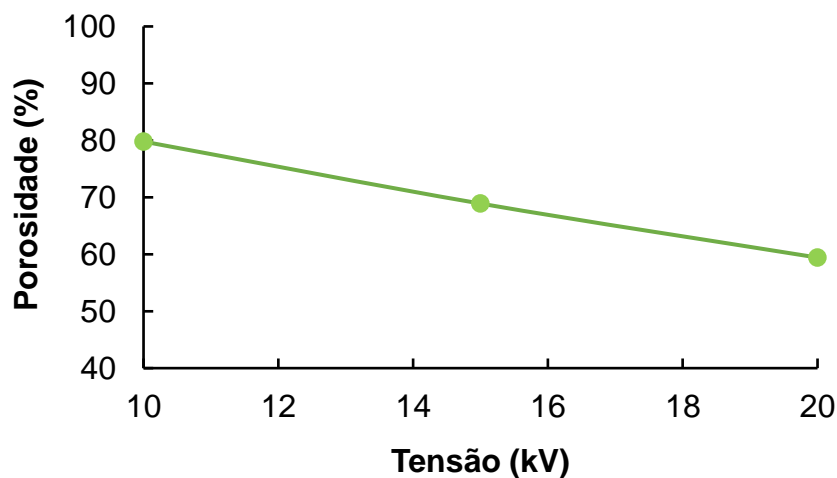
A Figura 20 apresenta as imagens obtidas em estereoscópio, em que se pode observar que em todas as tensões utilizadas há formação de uma película plástica entre os fios, ou seja, não houve evaporação total do solvente durante a eletrofiação, ficando solvente residual no coletor. Na menor tensão utilizada (10 kV), Figura 20a, é possível se verificar que há formação de não-tecido, porém também é possível se observar pontos em que houve a formação de uma película entre os fios. Na tensão de 15 kV, Figura 20b, houve pouca coleta de fios no coletor, ou seja, a solução formou um filme e não um tecido. Além disso, se observa a formação de bolhas. Na tensão de 20 kV, Figura 20c, observa-se a formação de fios, porém com grande quantidade de fios unidos uns aos outros por uma película. A Figura 21 mostra a variação da porosidade em relação à tensão.

Figura 20. Imagens da microestrutura das membranas obtidas em diferentes tensões: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.



Fonte: do Autor, 2024

Figura 21. Porosidade das membranas em função da tensão. Vazão 0,5 mL/min, distância de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.

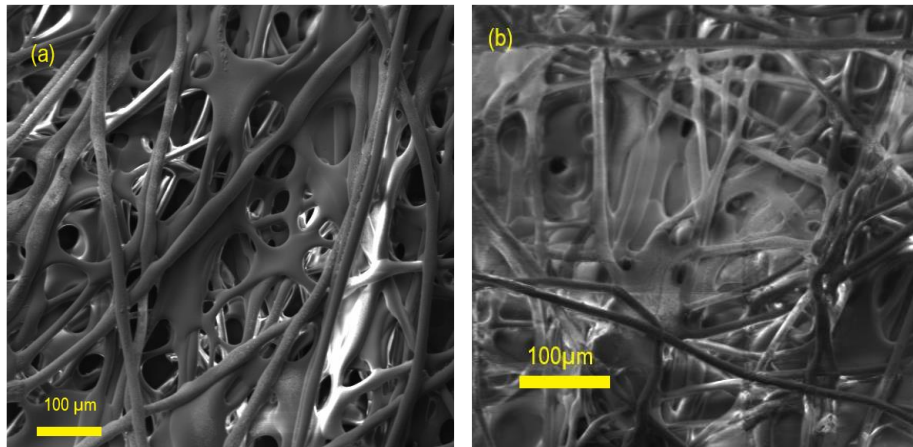


Fonte: do Autor, 2025

Pode-se observar que o aumento da tensão diminuiu a porosidade da membrana; possivelmente, o aumento do campo elétrico fez com que a solução ejetasse da agulha e se deslocasse em uma velocidade maior que a baixas tensões. Desta forma, não ocorreu a evaporação adequada do solvente, fazendo com que os fios chegassem ao coletor ainda contendo solvente e se unindo, formando um filme plástico. O aumento da tensão aplicada resultou em uma redução significativa da porosidade das membranas, passando de 79,8 % a 10 kV para 59,4 % a 20 kV. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da intensidade do campo elétrico, que acelera a trajetória do jato polimérico e reduz o tempo de evaporação do solvente antes da deposição no coletor.

A Figura 22 apresenta as imagens de membranas eletrofiadas alterando-se a tensão. Na Figura 22a a membrana foi obtida com tensão de 10kV, na Figura 22b a membrana foi eletrofiada com tensão de 20kV. Observa-se que em ambas ocorreu coalescência dos fios, também se verifica que a tensão de 10kV produziu membranas com maior diâmetro de fio que a 20 kV.

Figura 22. Imagem de MEV das membranas eletrofiadas com variação da tensão: (a) 10 kV e (b) 20kV



Fonte: do Autor, 2025

A Tabela 10 apresenta os valores médios do diâmetro dos fios das membranas eletrofiadas a 10kV e 20kV. Observa-se que menores tensões (10kV) favorece a formação de fios com maiores diâmetros, enquanto maiores tensões favorece a produção de fios com menores diâmetros.

Tabela 10. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a tensão

Tensão (kV)	Diâmetro do fio(μm)
10	19 ± 4
20	8 ± 2

Fonte: do Autor, 2025

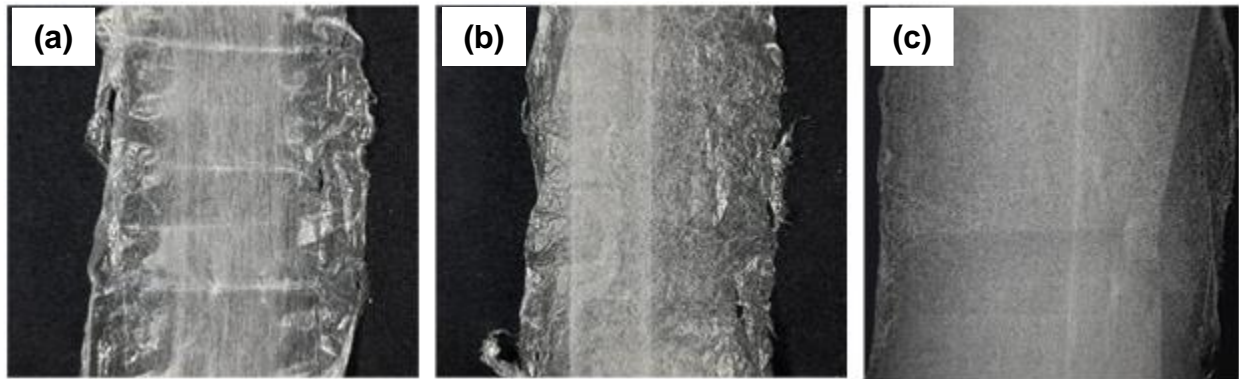
A análise microestrutural confirma que a tensão é um fator determinante na morfologia das membranas eletrofiadas. Enquanto menores tensões favorecem a formação de uma rede fibrosa, porosa e fios com diâmetro médio maior, maiores tensões reduzem a formação de fibras contínuas, promovem a coalescência do material e diminuem o diâmetro médio da fibra, formando uma película densa. Assim, o controle preciso da tensão é importante para a obtenção de membranas com características estruturais adequadas para a aplicação específica em balística que necessita de menores porosidades.

Dessa forma, o ajuste da tensão é um fator crítico para a obtenção de membranas porosas, sendo 20 kV o valor ideal para a produção de membranas homogêneas e estruturalmente adequadas para os objetivos deste trabalho.

5.1.3 Influência da distância da agulha até o coletor na microestrutura das membranas

Definidas a vazão da solução em 0,5 mL/min e a tensão em 20 kV, o efeito da distância da agulha até o coletor na microestrutura das membranas obtidas foi avaliado. A Figura 23 mostra as membranas obtidas. Pode ser observado que maiores distâncias da agulha até o coletor (20 cm) produzem membranas com aspecto de não tecido, enquanto distâncias da agulha até o coletor menores (10 e 15 cm) produzem membranas com aspecto de plástico, com menor formação de fios. De forma geral, a análise visual evidencia que maiores distâncias da agulha até o coletor favorecem a formação de fibras com estrutura porosa e aspecto de não tecido, enquanto menores distâncias da agulha até o coletor reduzem a formação de fibras contínuas, resultando em uma estrutura mais compacta e com menor porosidade. Um resumo da análise visual efetuada é mostrado na Tabela 10Tabela 12.

Figura 23. Imagens das membranas analisadas para diferentes distâncias da agulha até o coletor: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.



Fonte: do Autor, 2025

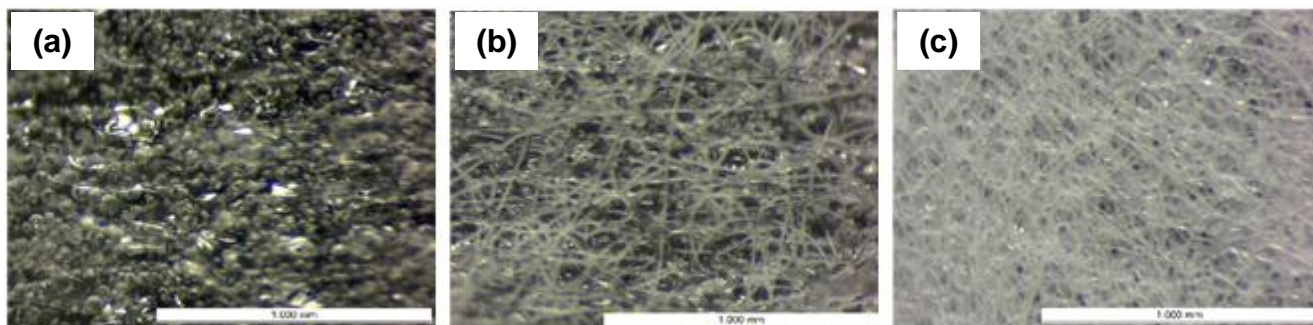
Tabela 11. Aspecto das membranas com a variação da distância

Distância (cm)	Aspecto das membranas
10	Estrutura plástica, menos fios formados
15	Não tecido, boa formação de fios
20	Não tecido, bem distribuído

Fonte: do Autor, 2025

A Figura 24 mostra a microestrutura das membranas eletrofiadas a diferentes distâncias da agulha até o coletor obtidas por meio de estereoscopia. Pode-se observar que uma distância da agulha até o coletor de 10 cm, Figura 24a, não ocorre a formação de fios. Devido à pouca distância, o solvente não evapora completamente durante o processo de eletrofiliação e a solução deposita-se sobre o coletor e o solvente evapora após a deposição, formando uma película plástica de PLA (Silva; Paula; Borges, 2021). A 15 cm, Figura 24b, ocorre a formação de fios, mas o solvente não evapora totalmente na eletrofiliação. Dessa forma, forma-se uma película entre os fios. A 20 cm, Figura 24c, observa-se a formação de fios de pequeno diâmetro e em maior quantidade quando comparada a eletrofiliação a 15 cm, porém ainda observa-se uma película entre os fios.

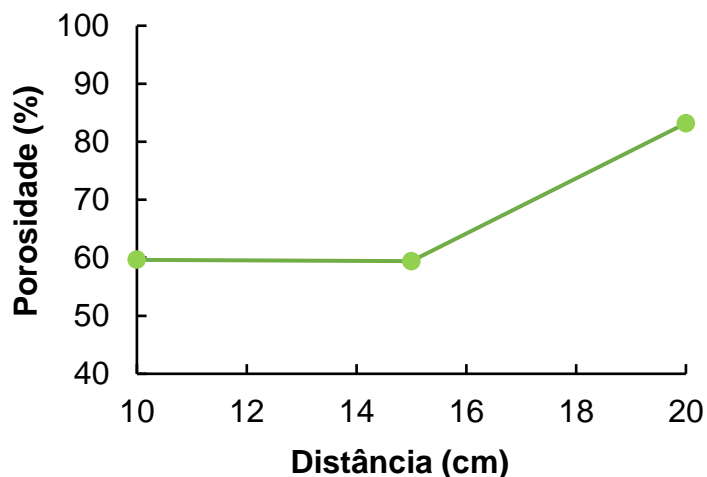
Figura 24. Imagens da microestrutura das membranas obtidas em função da distância da agulha até o coletor: (a) 10 cm, (b) 15 cm, (c) 20 cm.



Fonte: do Autor, 2025

Observa-se que a distância da agulha até o coletor afetou a porosidade da membrana. A Figura 25 mostra o efeito da distância da agulha até o coletor na porosidade. A porosidade aumenta com o aumento da distância da agulha até o coletor. O aumento da distância da agulha até o coletor favorece a dispersão do fio ao longo do coletor e aumenta o tempo para evaporação do solvente, o que facilita a formação de fios, a formação de não-tecido e, conseqüente, o aumento da porosidade. A membrana produzida a distância de 10 cm apresentou aspecto de filme, enquanto a membrana produzida a 15 cm apresentou aspecto de manta, porém com grande coalescência entre os fios. À distância de 20 cm, a porosidade aumentou e a membrana apresentou aspecto de não-tecido.

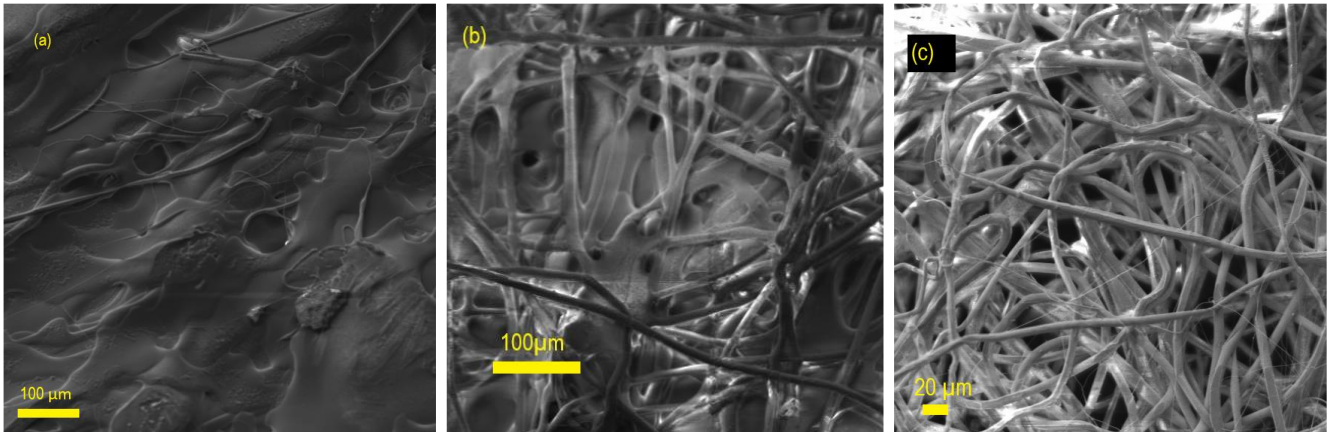
Figura 25. Porosidade em função da distância da agulha até o coletor.



Fonte: do Autor, 2025

A Figura 26 apresenta as imagens de membranas eletrofiadas alterando-se a distância. Na Figura 26a a membrana foi obtida com distância de 10cm, na Figura 26b a membrana foi eletrofiada com distância de 15cm e na Figura 26c obtida a 20cm. Observa-se que o aumento da distância favorece a formação de fios.

Figura 26. Imagens MEV para membranas de PLA variando-se a distância da agulha ao coletor: (a) 10cm, (b) 15cm e (c) 20cm.



Fonte: do Autor, 2025

A Tabela 12 apresenta os diâmetros médios dos fios alterando-se a distância do coletor.

Tabela 12. Diâmetro médio das fibras de membranas de PLA alterando-se a distância do coletor

Distância (cm)	Diâmetro do fio(μm)
10	Sem formação de fios
15	8 ± 2
20	7 ± 2

Fonte: do Autor, 2025

A análise microestrutural confirmou que a distância da agulha até o coletor é um fator determinante na morfologia das membranas eletrofiadas. Enquanto maiores distâncias favorecem a formação de uma rede fibrosa e porosa, menores distâncias reduzem a formação de fibras contínuas e promovem a coalescência do material, formando uma película densa. Esse comportamento deve-se à taxa de evaporação do solvente, que não é suficiente para secar completamente o material antes de atingir o coletor em distâncias mais curtas. Observa-se também que a distância a curta (10 cm) praticamente não há a formação de fios, a distâncias maiores (15cm e 20cm) favorece a formação de fios, porém pouco influencia no diâmetro do fio. Assim, o controle preciso da distância é essencial para a obtenção de

membranas com características estruturais adequadas para a aplicação específica em balística que necessita de menores porosidades.

Dessa forma, a distância da agulha até o coletor de 15 cm será empregada na etapa seguinte do trabalho.

5.1.4 Influência da velocidade de translação na microestrutura das membranas

Para se avaliar o efeito do movimento de translação do ejetor (movimento contínuo horizontal) na microestrutura das membranas, avaliou-se o ejetor parado (sem translação) e com velocidade de translação de 15 e 30 cpm, mantendo-se os demais parâmetros constantes: vazão de solução de 0,5 mL/min, tensão de 20 kV e distância da agulha até o coletor de 15 cm.

A Figura 27 exibe as imagens das membranas obtidas. A Figura 27a mostra a membrana obtida sem translação; a membrana apresenta aspecto tanto de filme quanto de não-tecido. A Figura 27b exibe a imagem da membrana obtida com 15 cpm; a membrana apresenta aspecto de filme, com pouca formação de fios. A Figura 27c mostra a imagem da membrana obtida com 30 cpm e apresenta aspecto de filme, com pouca formação de fios.

Figura 27. Imagens das membranas obtidas: (a) sem translação, (b) translação de 15 cpm, (c) translação de 30 cpm. Vazão de solução de 0,5 mL/min, tensão de 20 kV e distância da agulha até o coletor de 15 cm.



Fonte: do Autor, 2024

A Tabela 13 apresenta um resumo dos resultados visuais observados.

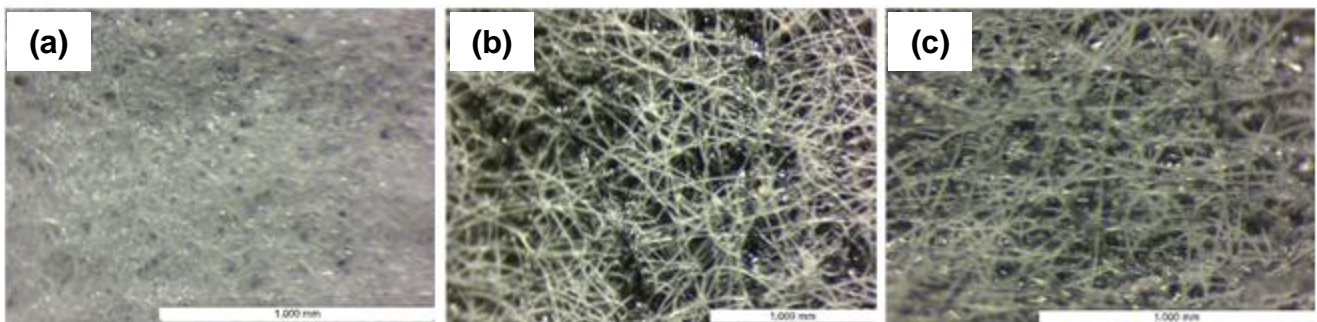
Tabela 13. Análise visual das membranas variando-se a velocidade de translação.

Velocidade (cpm)	Aspecto da membrana
0	Estrutura plástica, poucos fios formados
15	Estrutura plástica, poucos fios formados
30	Estrutura plástica, poucos fios formados

Fonte: do Autor, 2025

A Figura 28 mostra a microestrutura das membranas obtidas. Pode-se observar que sem translação, Figura 28a, ocorre a formação de fios, porém os fios estão unidos em vários pontos com outros fios; devido à ausência de translação, não houve espalhamento dos fios, prejudicando a evaporação e favorecendo a coalescência entre os fios. A Figura 28b apresenta a membrana obtida com 15 com; verifica-se a formação de uma película na parte inferior da membrana e a formação de fios da parte superior. Também se observa a união dos fios em vários pontos. A Figura 28c exibe a membrana obtida com 30 com. Observa-se que os fios estão unidos em vários pontos, decorrente da evaporação incompleta do solvente no processo de eletrofiação.

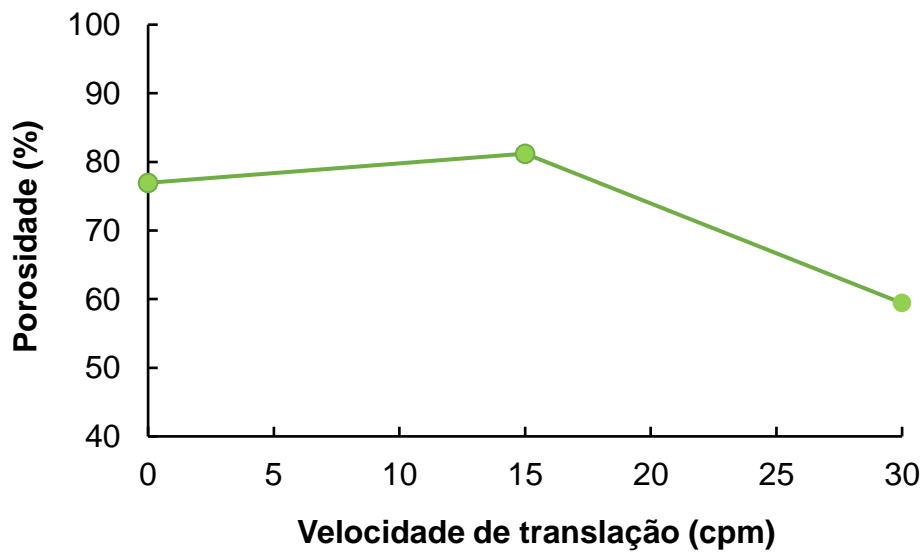
Figura 28. Imagens das microestruturas das membranas obtidas: (a) sem translação, (b) translação de 15 cpm, (c) translação de 20 cpm.



Fonte: do Autor, 2024

A Figura 29 mostra o comportamento da porosidade em relação à velocidade de translação. A velocidade de translação afeta a porosidade da membrana. Observa-se que baixas velocidades (0 e 15 cpm) produziram membranas com maior porosidade e com aspecto de filme plástico (Tabela 13), enquanto na velocidade de translação de 30 cpm, obteve-se membranas menos porosas com o aspecto de filme.

Figura 29. Porosidade das membranas obtidas em função da velocidade de translação.



Fonte: do Autor, 2025

A análise microestrutural confirmou que a velocidade de translação é um fator importante na determinação da morfologia das membranas eletrofiadas. Enquanto menores velocidades favorecem a formação de uma rede fibrosa e porosa, maiores velocidades reduzem a formação de fibras contínuas e promovem a coalescência do material, formando uma película densa. Assim, o controle preciso da velocidade de translação é essencial para a obtenção de membranas com características estruturais adequadas para a aplicação específica em balística que necessita de menores porosidades.

Considerando os resultados apresentados e os objetivos deste trabalho, as seguintes condições de eletrofição foram empregadas na sequência deste trabalho: vazão de solução de 0,5 mL/min, tensão de 20 kV, distância da agulha até o coletor de 15 cm e velocidade de translação de 30 cpm.

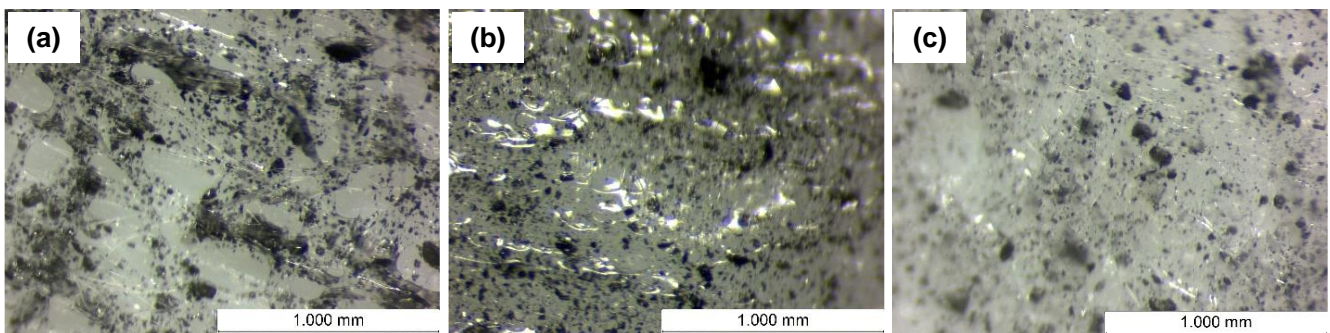
5.2 Avaliação da adição de grafeno nas propriedades mecânicas

Nesta etapa, inicialmente utilizou-se os parâmetros de eletrofição obtidos na etapa anterior (vazão da solução de 0,50 mL/min, distância de 15 cm entre a agulha e o coletor, tensão de 20 kV e velocidade de translação de 30 cpm). No entanto, ao adicionar-se o grafeno à solução de PLA, a máquina de eletrofição apresentou curto-circuito, sendo necessário ajustar a tensão para 15 kV. Storti *et al* (2023) demonstraram em seus estudos que a adição

de grafeno a fibras poliméricas altera as propriedades elétricas e reológicas da suspensão quando comparadas as propriedades do polímero puro (Storti *et al.*, 2023). De fato, observou-se que tanto as propriedades elétricas, quanto a viscosidade da suspensão apresentou comportamento distinto ao adicionar grafeno. A

Figura 30 apresenta as imagens das membranas obtidas. Observa-se que com a tensão de 15 kV e vazão 0,5 mL/min não aconteceu a solidificação dos fios em nenhuma das membranas e sim a formação de uma película nas três amostras, o que demonstra que a quantidade de fluido ejetado era muito grande, não havendo tempo suficiente para a evaporação do solvente, também se observa que o grafeno não teve dispersão adequada, apresentando aglomerados em todas as membranas obtidas.

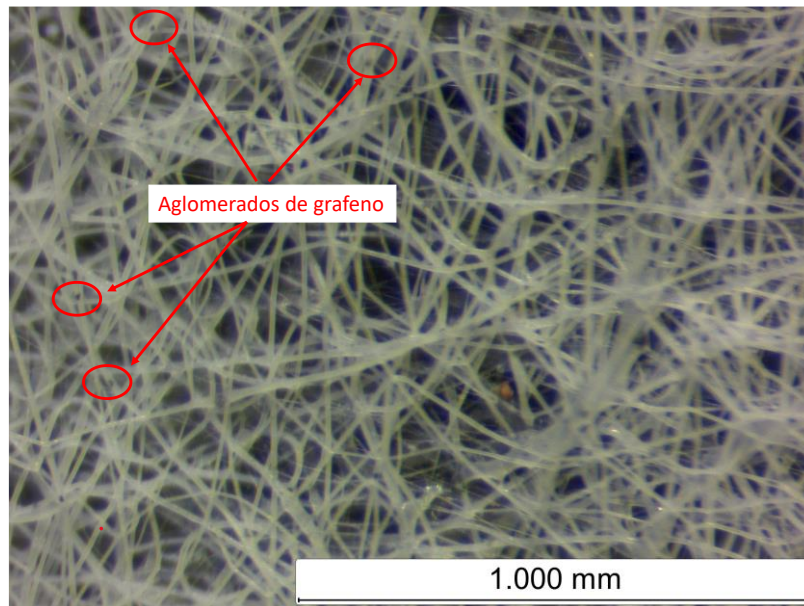
Figura 30. Imagens das membranas obtidas com diferentes teores de grafeno: (a) 10%, (b) 5%, (c) 2,5%. Vazão de 0,5 mL/min e tensão de 15 kV.



Fonte: do Autor, 2025

Com os parâmetros utilizados não se obteve membrana fibrosa. Para obtenção de membrana porosa, foi necessária uma alteração da vazão da solução para 0,25 mL/min e manteve-se os demais parâmetros (15 kV, 15 cm e 30 cpm) e utilizou-se 1 % de grafeno. A Figura 31 mostra a membrana obtida com os novos parâmetros; nela observa-se a formação de fios. Também se observa pontos pretos no interior dos fios, o que indica que o grafeno continuou aglomerado.

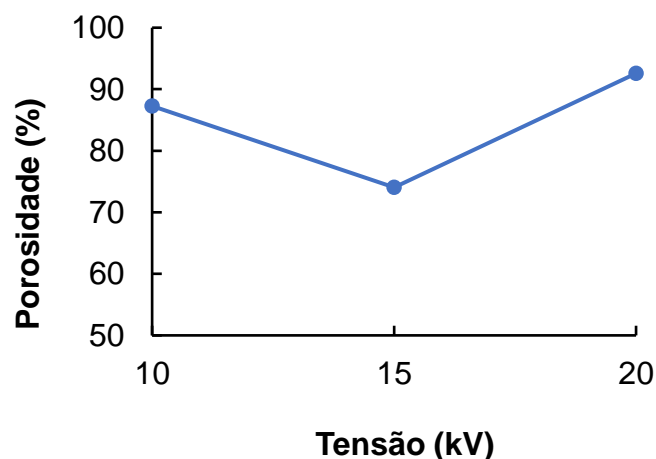
Figura 31. Imagem da membrana obtida com 1 % de grafeno e vazão da solução de 0,25 mL/min.



Fonte: do Autor, 2025

Devido à necessidade de ajuste na vazão, realizou-se um ensaio variando-se a tensão entre 10, 15 e 20 kV para se determinar qual tensão seria capaz de produzir a membrana menos porosa, considerando os objetivos do trabalho. Manteve-se a distância de 15 cm, rotação de 30 com e vazão de 0,25 mL/min, e preparou-se uma solução de 0,85 % de grafeno em PLA. A Figura 32 apresenta o efeito da tensão aplicada na porosidade da membrana. Como esperado, a tensão influencia na porosidade da membrana; membranas com menor porosidade (74 %) foram obtidas com tensão aplicada de 15 kV.

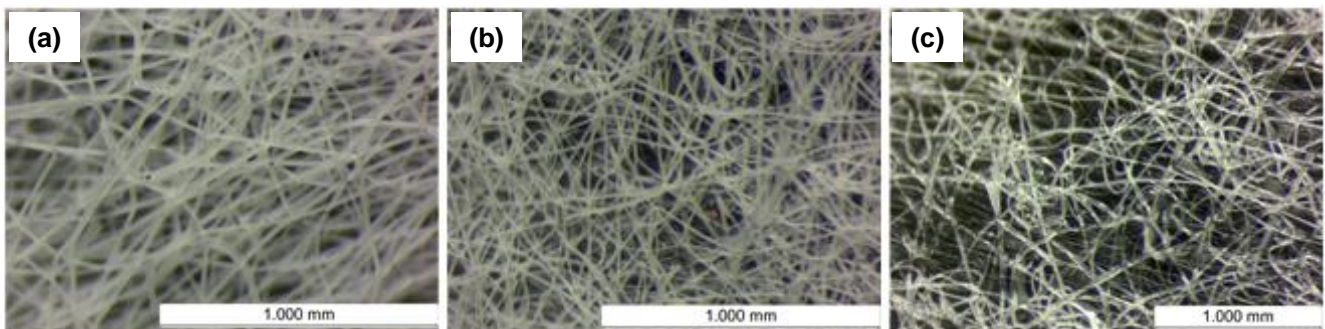
Figura 32. Porosidade das membranas obtidas em função da tensão aplicada.



Fonte: do Autor, 2025

A Figura 33 apresenta as imagens obtidas em microscópio óptico das membranas obtidas. Na Figura 33(a), a membrana foi obtida com tensão de 10 kV e pode-se observar a formação de fios bem definidos e com pontos de aglomeração de grafeno. A Figura 33(b) e Figura 33(c), no entanto, obtidas com tensão de aplicação de 15 e 20 kV, respectivamente, mostram a formação de fios; porém nota-se que existe uma película entre os fios, causada pela evaporação ineficiente do solvente durante o processo de eletrofiação e alguns pontos escuros formados pelo aglomeração de grafeno.

Figura 33. Imagens da microestrutura das membranas obtidas com 0,85 % de grafeno em diferentes tensões de aplicação: (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV.



Fonte: do Autor, 2025

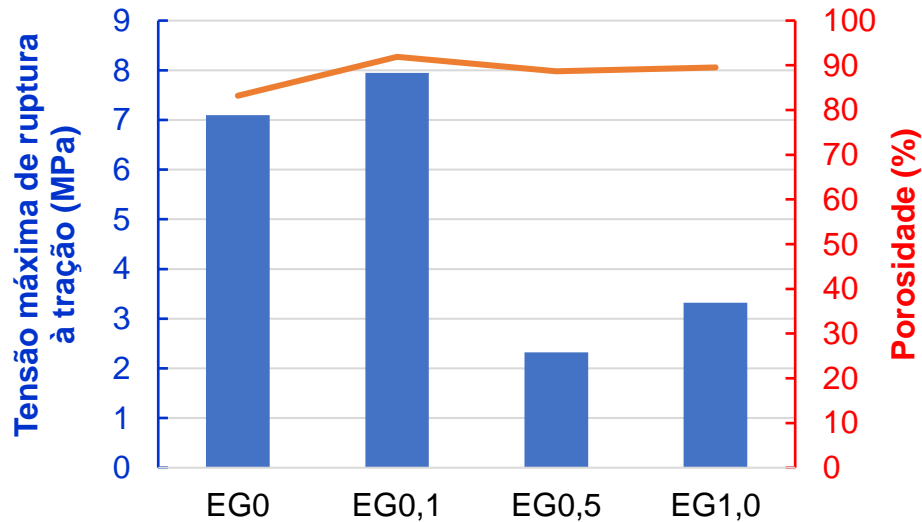
Ajustados os parâmetros de eletrofiação para a solução contendo 0,85 % de grafeno, procedeu-se então à produção de membranas para se avaliar a resistência à tração. A adição de grafeno às membranas de PLA teve um impacto significativo nas características mecânicas do material. Utilizando-se vazão de 0,25 mL/min, 15 kV, 15 cm de distância e rotação de 30 cpm, produziu-se 4 membranas, uma sem grafeno (EG0), uma com 0,1 % de grafeno (EG0,1), uma com 0,5 % de grafeno (EG0,5) e a última com 1,0 % de grafeno (EG1,0).

A Figura 34 mostra o efeito do teor de grafeno na porosidade e tensão máxima de ruptura das membranas avaliadas. Pode-se observar que a adição de grafeno praticamente não altera a porosidade da membrana. No entanto, observa-se um aumento da tensão máxima de ruptura com o teor de 0,1 % de grafeno, a partir do qual a resistência máxima de ruptura (resistência à tração) diminui.

A Figura 35 apresenta a imagem da microestrutura das membranas obtidas no estereoscópio ótico. Pode-se observar que as membranas EG0,5 e EG1,0 apresentam

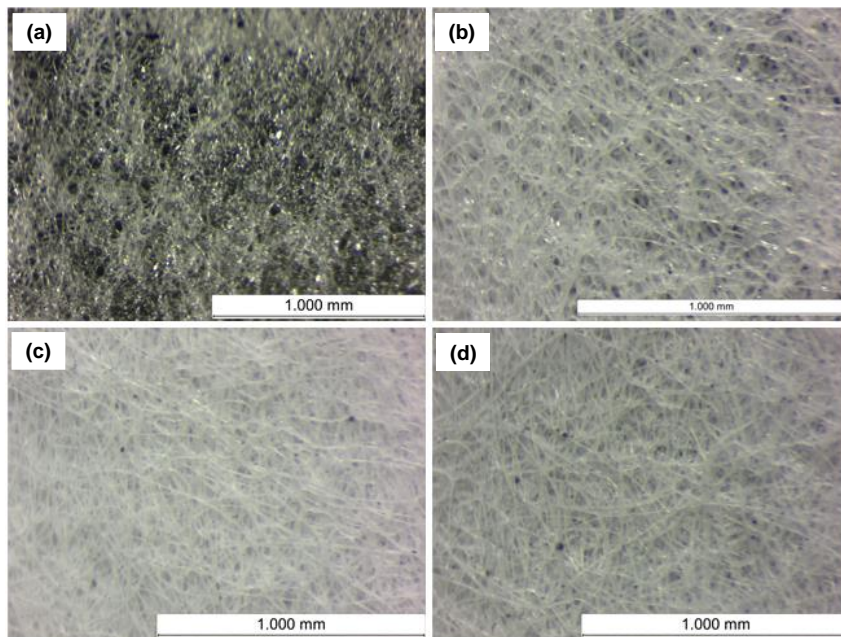
pontos escuros no interior dos fios, que são aglomerações de grafeno, ao contrário da membrana EG0,1. O grafeno, quando disperso homogeneamente no PLA, melhora a resistência à ruptura, embora se observe um pequeno aumento da porosidade da membrana EG0,1. A diminuição da resistência mecânica das membranas com EG0,5 e EG1,0 pode ser explicada pela aglomeração do grafeno, que fragiliza o compósito.

Figura 34. Porosidade e tensão máxima de ruptura à tração em função do teor de grafeno das membranas avaliadas.



Fonte: do Autor, 2025

Figura 35. Imagens da microestrutura das membranas avaliadas: (a) EG0, (b) EG0,1, (c) EG0,5, (d) EG1,0.

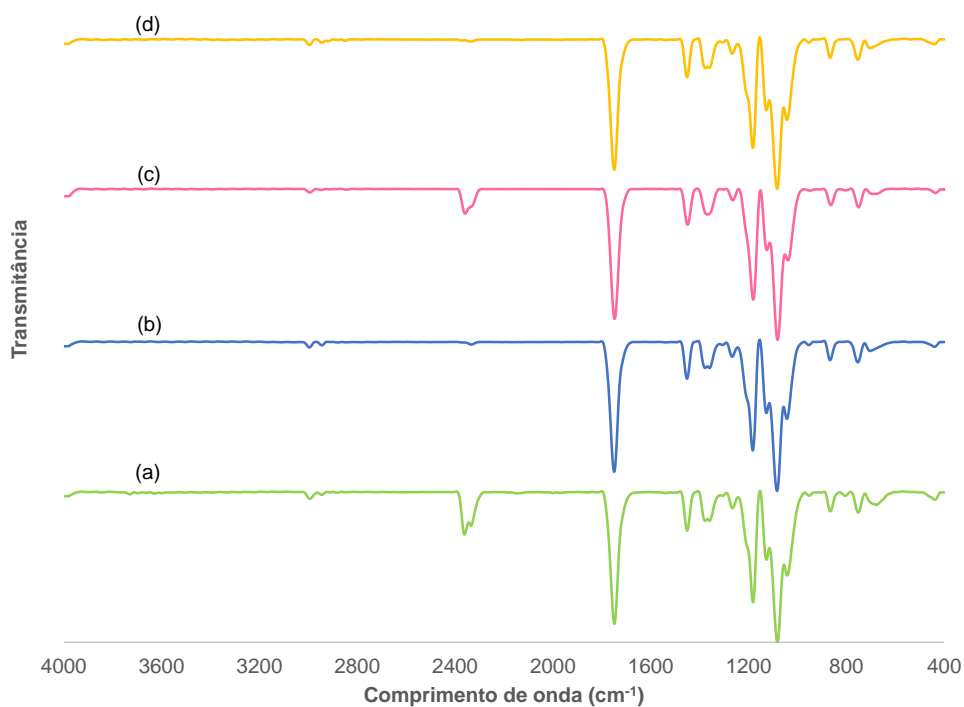


Fonte: do Autor, 2025

Essa interação melhora a transferência de carga dentro da matriz polimérica, resultando em um material mais robusto e menos suscetível a falhas mecânicas. Concentrações mais elevadas de grafeno levam a aglomeração e formação de grafite, formando fibras heterogêneas, que fragiliza o material. Concentrações menores causam boa dispersão do grafeno na fibra de PLA e melhoram sua resistência a tração (Ferreira *et al.*, 2024).

A Figura 36 apresenta o FTIR das membranas de PLA puro (a) e das membranas com grafeno 0,1% (b), 0,5% (c) e 1,0% (d). Nos espectros de FTIR, as absorções características do PLA são três fortes bandas devidas a vibrações do grupo C-CO-O-C. Ou seja, a banda devida ao estiramento do C=O em 1751 cm^{-1} , a banda devida ao estiramento assimétrico do C-O em 1195 cm^{-1} e em 1110 cm^{-1} ao estiramento simétrico C-O-C (Santana *et al.*, 2018b). Os modos de vibração em $2848\text{--}2997$ e $1371\text{--}1458\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos às vibrações de alongamento e flexão dos grupos -CH do PLA (Zhou *et al.*, 2018).

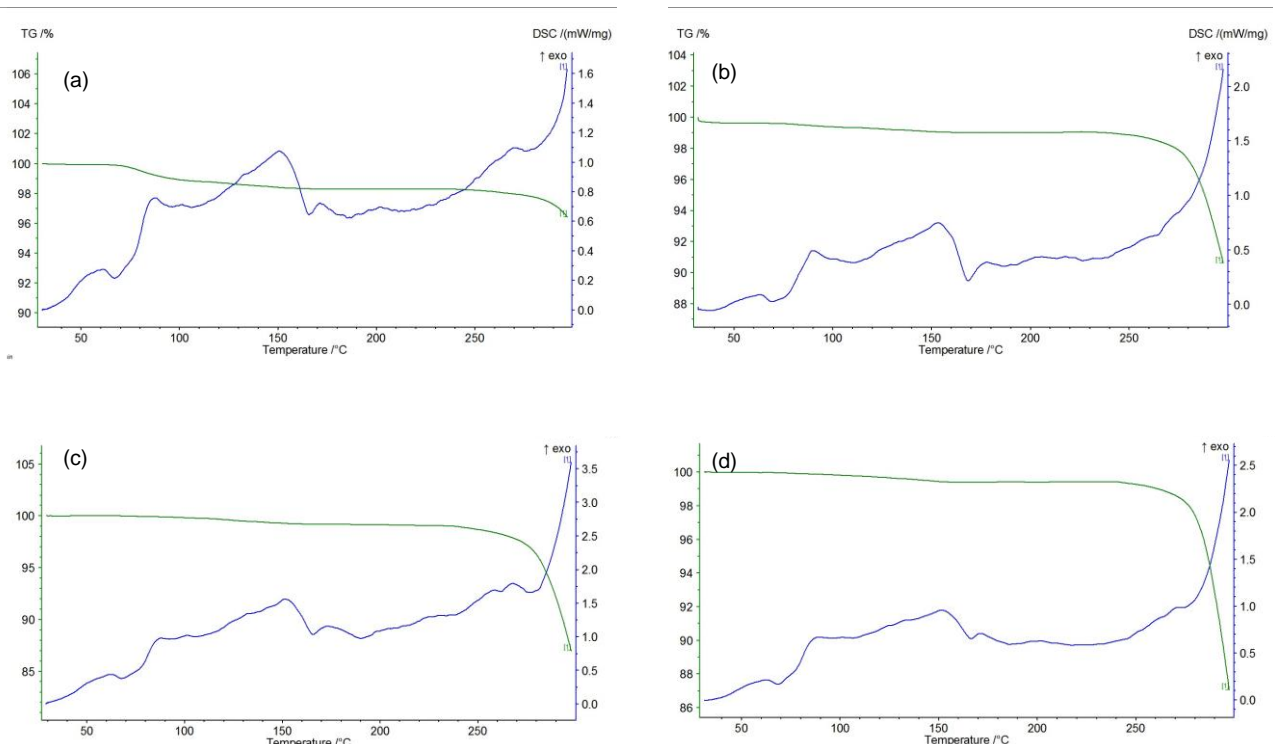
Figura 36. FTIR Membranas:(a) PLA Puro, (b) PLA + 0,1%G, (c) PLA + 0,5%G, (d) PLA + 1,0 %G



Fonte: Do Autor, 2025

A Figura 37 apresenta a análise DSC para as membranas eletrofiadas (a) PLA Puro, (b) PLA + 0,1% Grafeno, (c) PLA + 0,5% Grafeno e (d) PLA + 1,0% Grafeno. Observou-se que o material não apresenta degradação térmica a temperaturas inferiores a 50°C mantendo suas características originais, sendo assim o material pode ser utilizado para fins de produção de coletes balísticos. O declínio da curva de Tg na amostra de PLA Puro (Figura 37a) explica-se pela evaporação de solvente residual (clorofórmio: temperatura de ebulição = 61,2°C) impregnado na membrana.

Figura 37. DSC para membranas: (a) PLA puro, (b) PLA + 0,1%G, (c) PLA + 0,5%G, (d) PLA + 1,0%



Fonte: do Autor, 2025

Os dados obtidos reforçam que a adição de grafeno é uma estratégia eficaz para melhorar as propriedades mecânicas das membranas de PLA, tornando-as mais adequadas para aplicações que requerem alta resistência estrutural, como materiais e dispositivos de proteção balística. A escolha do teor de grafeno e sua dispersão homogênea na matriz polimérica são fatores essenciais para maximizar esses benefícios e garantir um desempenho otimizado do material.

5.3 Avaliação da reticulação nas propriedades mecânicas

A reticulação das membranas de PLA foi realizada com o objetivo de se aumentar sua estabilidade estrutural e resistência mecânica, aprimorando seu desempenho para aplicações balísticas. Nesta etapa, verificou-se o efeito da reticulação nas membranas; para isso, inicialmente produziu-se membranas reticuladas utilizando-se os mesmos parâmetros da etapa anterior (vazão de 0,25 mL/min, tensão de 15 kV, distância de 15 cm e translação de 30 cpm). Utilizando-se Glutaraldeído (GA) como agente reticulador, o efeito do teor de GA (5, 15 e 25 %) na resistência mecânica foi avaliado.

A análise espectroscópica por FTIR das membranas eletrofiadas de PLA contendo 0,1% de grafeno permitiu avaliar os efeitos da reticulação com diferentes concentrações de glutaraldeído (GA) sobre a estrutura química do material. Figura 38 apresenta o FTIR para quatro amostras de membranas de PLA com 0,1% de grafeno, a Figura (a) não foi reticulada, (b) foi reticulada com solução 5% de GA, (c) foi reticulada com solução 15% de GA e (d) foi reticulada com solução 25% de GA.

A membrana sem reticulação apresenta bandas características do PLA, tais como: 1750 cm^{-1} : banda de estiramento do grupo carbonila (C=O) do éster; $1450\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$: bandas associadas às vibrações de flexão C-H; $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$: bandas atribuídas ao estiramento C-O-C da cadeia polimérica (Santana *et al.*, 2018b).

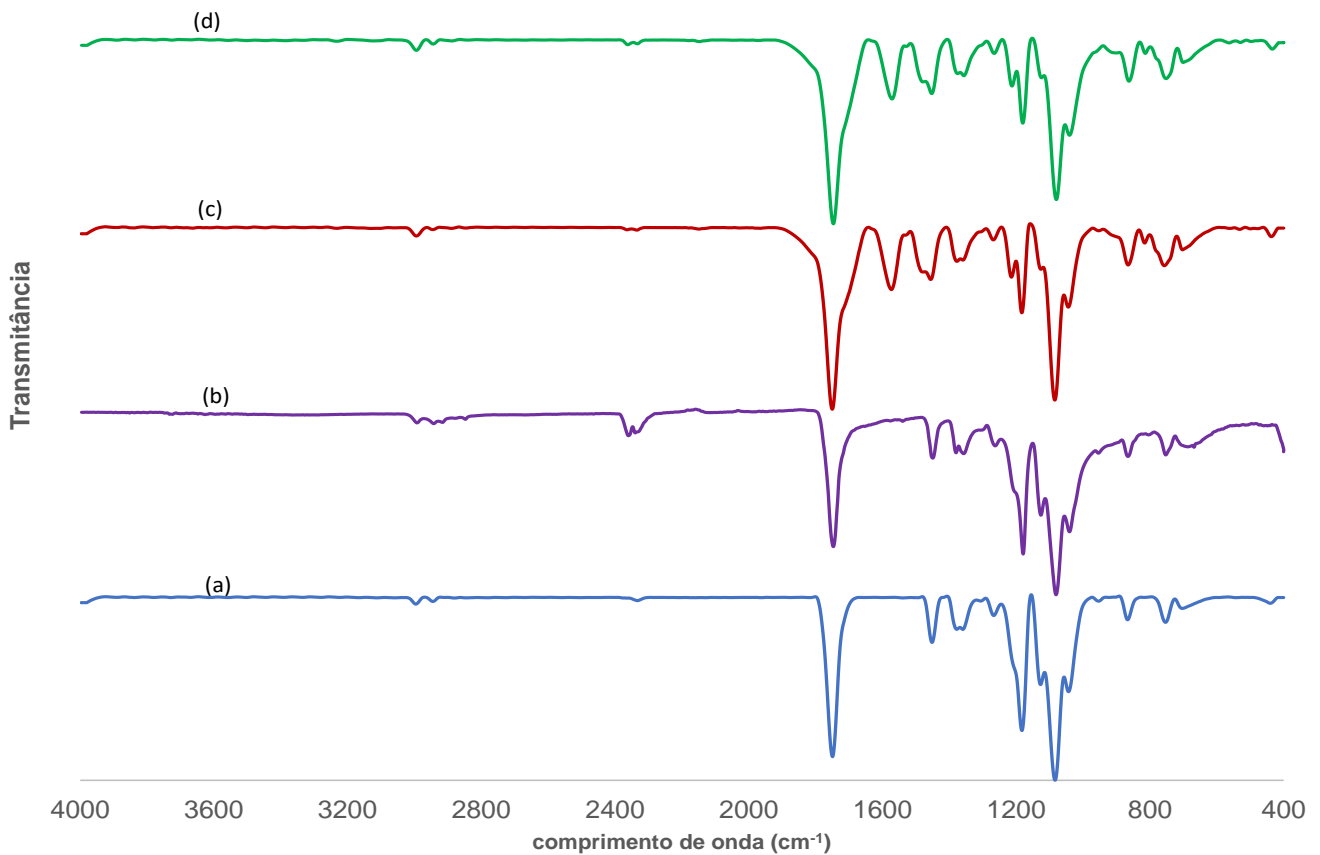
Com a adição de 5% de GA, observa-se o surgimento da banda em 1650 cm^{-1} , que pode ser atribuída à interação entre os grupos carbonila do glutaraldeído e as terminações hidroxilas do PLA. Pequenas alterações também podem ser observadas na região entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, indicando o início da formação de ligações cruzadas (Cesar *et al.*, 2016).

A membrana tratada com 15% de GA apresenta alterações mais evidentes, tais como, a banda em 1650 cm^{-1} torna-se mais intensa, sugerindo um aumento na formação de ligações cruzadas; A região entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ exibe alterações significativas, indicando modificações estruturais na matriz polimérica devido à reticulação.

Na amostra com 25% de GA, observa-se um aumento ainda mais expressivo na intensidade das bandas em 1650 cm^{-1} e $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, sugerindo um elevado grau de reticulação. Esse aumento pode indicar um excesso de ligações cruzadas, o que pode comprometer a flexibilidade da membrana, tornando-a mais rígida e quebradiça.

A análise de FTIR confirmou que a reticulação com glutaraldeído altera a estrutura química das membranas eletrofiadas de PLA com grafeno, promovendo a formação progressiva de ligações cruzadas.

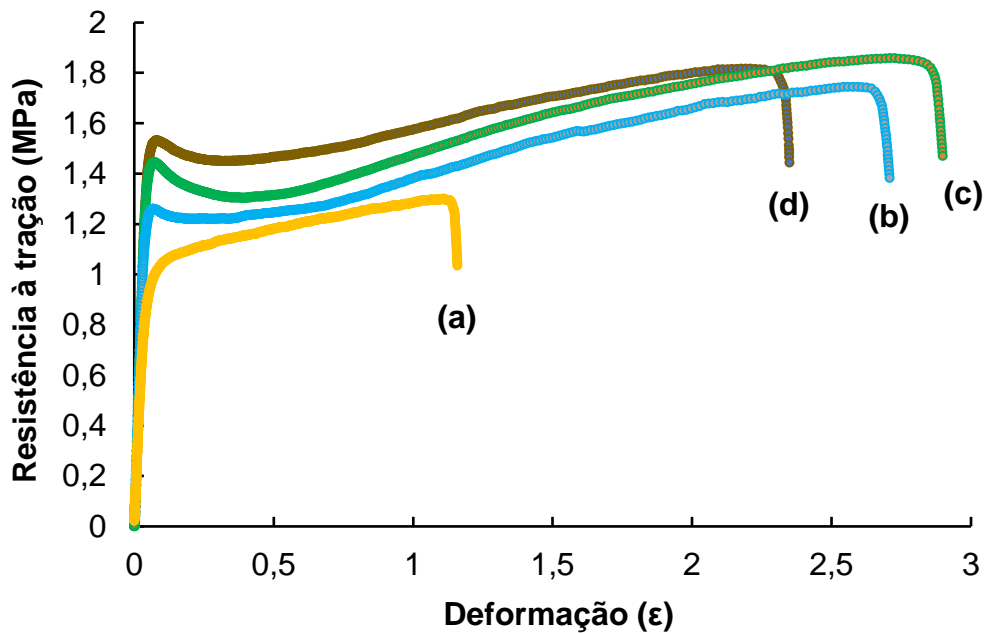
Figura 38. FTIR membranas PLA com 0,1% de grafeno: (a) membrana sem reticulação, (b) 5% GA, (c) 15% GA, (d) 25% GA



Fonte: Do autor, 2025

A Figura 1Figura 39 mostra as curvas tensão x deformação para amostras submetidas à reticulação por 6 h com GA em soluções com teor de 5, 15 e 25 % de GA. Observa-se que o processo de reticulação modifica a tensão máxima de ruptura da membrana; também se verifica que as membranas reticuladas possuem maior alongamento que a membrana não reticulada, indicando um material estruturalmente mais rígido e resistente às cargas mecânicas. Esse efeito é atribuído à formação de ligações cruzadas, que aumentam a coesão entre as cadeias poliméricas e reduzem a fluidez do material sob tensão (SOARES; LUNA FINKLER; RIBEIRO, 2018; Yang *et al.*, 2008).

Figura 39. Curvas de tensão x deformação das amostras reticuladas por 6 h com solução contendo diferentes teores de GA: (a) sem reticulação (0 %), (b) 5 %, (c) 15 %, (d) 25 %.



Fonte: do Autor, 2025

A Tabela 14 mostra os valores médios de tensão de ruptura e alongamento das amostras ensaiadas, para cada teor de GA empregada. Os resultados mostram que a tensão de ruptura aumenta com o aumento da reticulação em todas as amostras reticuladas. O valor máximo de tensão de ruptura foi alcançado com teor de GA de 15 %. O alongamento também sofre influência da reticulação. Observa-se que todas as membranas reticuladas apresentaram alongamento maior que as amostras sem reticulação. O valor máximo de alongamento foi alcançado com 5 % de GA. O aumento do teor de reticulante diminui o alongamento a partir de 15 %, indicando que elevados teores de reticulante favorecem a formação de ligações cruzadas o que ocasiona a diminuição da flexibilidade do material. O aumento na tensão de ruptura com a reticulação poderá tornar o material útil para a produção de tecido balístico.

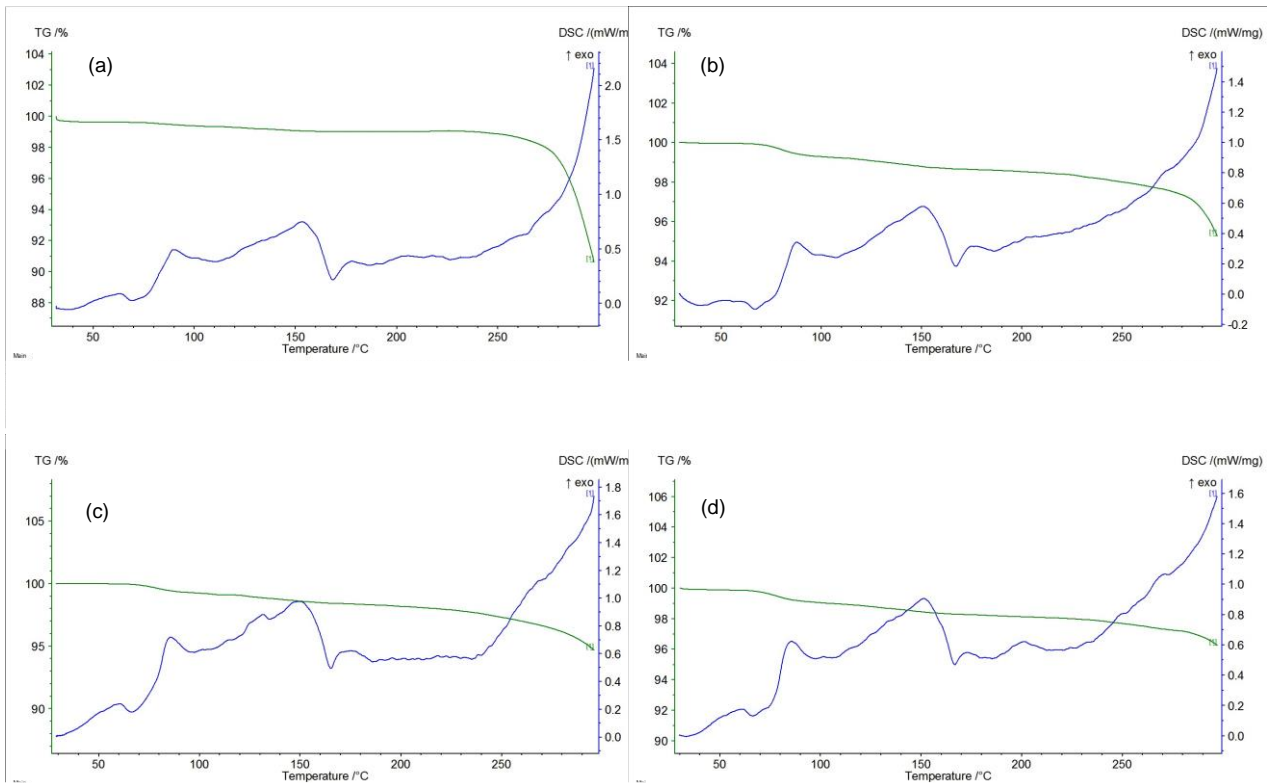
Tabela 14. Valores médios da tensão de ruptura à tração e alongamento das membranas avaliadas.

Teor de GA (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
0	1,29 ±0,03	113,8 ±4,7
5	1,74 ±0,09	298,3 ±33,3
15	1,87 ±0,05	276,1 ±13,4
25	1,84 ±0,02	234,4 ±14,7

Fonte: do Autor, 2025

A Figura 40 apresenta o resultado das análises térmicas por DSC para as amostras reticuladas. Observa-se que as membranas não sofrem degradação a temperatura inferiores a 50°C, o que poderia torna-las útil para uso em coletes balísticos.

Figura 40. Análise de FTIR para membranas reticuladas por 6 horas. (a) PLA + 0,1G – sem reticulação, (b) reticulada 5% GA, (c) reticulada 15% GA, (d) reticulada 25%GA.

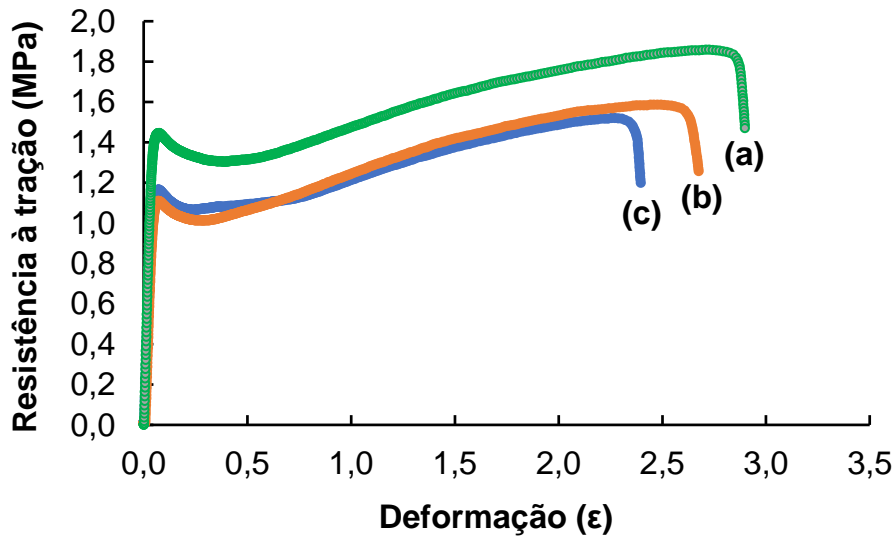


Fonte: do Autor, 2025

Os resultados sugerem que a concentração de 15% de GA proporciona um balanço adequado entre reticulação e manutenção da flexibilidade mecânica da membrana, enquanto 25% de GA leva a um excesso de ligações cruzadas, tornando o material mais rígido e potencialmente frágil. Assim, optou-se por se avaliar a influência do tempo na reticulação da membrana utilizando-se a reticulação com 15 % de GA, que foi a membrana que teve a maior resistência à ruptura. A Figura 41 exibe o gráfico tensão x deformação para amostras reticuladas com 15 % de GA submersas por 6, 12 e 24 h. Todas as membranas reticuladas foram confeccionadas utilizando-se os mesmos parâmetros de eletrofiação da etapa anterior. O gráfico mostra que o aumento de tempo de submersão das membranas não provoca

aumento da resistência à tração. No entanto, o tempo de submersão afeta o alongamento suportado pela membrana; quanto maior o tempo de submersão, menor é o alongamento da membrana.

Figura 41. Curvas de tensão x deformação das amostras reticuladas com solução de 15 % de GA e diferentes tempos de imersão: (a) 6 h, (b) 12 h, (c) 24 h.



Fonte: do Autor, 2025

A Tabela 15 exibe os valores médios para as amostras ensaiadas, para cada concentração foram produzidas três amostras. Os resultados indicam que o aumento do tempo de imersão impacta diretamente a resistência mecânica das membranas. A partir de 12 h, observa-se uma leve diminuição na resistência à tração, possivelmente devido à saturação do material pelo agente reticulante, o que pode afetar negativamente a integridade estrutural das fibras. Quanto ao alongamento, verificou-se uma tendência de redução conforme o tempo de exposição ao GA aumenta. Isso ocorre porque um maior tempo de contato entre o reticulante e a membrana resulta em um maior número de ligações cruzadas, tornando a estrutura mais rígida e menos elástica (Yang *et al.*, 2008).

Tabela 15. Valores médios da tensão máxima e alongamento para cada tempo

Tempo (h)	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
6	1,87 ±0,05	276,1 ±13,4
12	1,60 ±0,04	284,5 ±22,0
24	1,65 ±0,10	259,2 ±13,9

Fonte: do Autor, 2025

Dessa forma, a reticulação das membranas de PLA com GA mostrou-se uma estratégia eficiente para se aprimorar suas propriedades mecânicas. O uso de teores moderadas de GA (15 %) e tempos de imersão otimizados (6 h) se mostrou a melhor combinação para se obter uma membrana resistente e com boa capacidade de deformação, tornando-a interessante para aplicações em proteção balística.

5.4 Discussão Geral e Potencial de Aplicação em Proteção Balística

Os resultados obtidos ao longo deste estudo demonstram que a incorporação de grafeno e a reticulação com glutaraldeído foram capazes de modificar significativamente as propriedades mecânicas das membranas eletrofiadas de PLA. A eletrofiação permitiu a obtenção de membranas fibrosas com alta porosidade, influenciada por variáveis como vazão, tensão e distância de deposição, sendo necessária a otimização desses parâmetros para garantir uma estrutura uniforme e com melhores propriedades mecânicas.

A adição de grafeno proporcionou um leve aumento na resistência à tração das membranas, sendo observado que teores superiores a 0,1% resultaram em queda expressiva da resistência, possivelmente devido a efeitos de aglomeração das nanopartículas e alterações nas interações intermoleculares da matriz polimérica. A reticulação com glutaraldeído, por sua vez, revelou-se uma estratégia eficaz para aumentar a resistência mecânica, sendo o tratamento com 15% de GA por 6 h a condição que promoveu um equilíbrio entre resistência mecânica e flexibilidade. Reticulações prolongadas, por outro lado, comprometeram a ductilidade das membranas, tornando-as quebradiças e inadequadas para aplicações que demandam alta resiliência mecânica.

Em relação ao potencial de aplicação em proteção balística, os resultados indicam que a combinação de PLA, grafeno e reticulação pode ser um caminho promissor para a obtenção de materiais leves e resistentes. O PLA, por ser um polímero biodegradável, oferece vantagens sustentáveis em comparação aos materiais balísticos tradicionais, como aramida e polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), embora ainda apresente limitações em termos de resistência ao impacto. O reforço com grafeno contribui para melhorar a resistência mecânica e a dispersão de energia, enquanto a reticulação aumenta a coesão estrutural das fibras, tornando-as mais adequadas para absorver e dissipar a energia de impacto.

Embora as membranas desenvolvidas neste estudo tenham apresentado melhorias em relação ao PLA puro, a resistência final obtida ainda não é suficiente para garantir a proteção contra projéteis de alta velocidade. No entanto, os avanços obtidos sugerem que a continuidade das pesquisas pode levar à otimização desse material, seja por meio da incorporação de novos reforços, como nanotubos de carbono, seja por modificações estruturais na configuração das camadas das membranas. A integração desse material em compósitos multicamadas com materiais cerâmicos ou metálicos também pode ser uma abordagem promissora para seu uso em coletes balísticos.

Dessa forma, os resultados deste estudo contribuem para a ampliação do conhecimento sobre o comportamento mecânico de membranas eletrofiadas de PLA e sua potencialidade para aplicação na indústria de defesa. A busca por alternativas sustentáveis para materiais balísticos tradicionais permanece como um desafio científico e tecnológico, e os avanços obtidos representam um passo importante na direção do desenvolvimento de novos materiais mais leves, flexíveis e ambientalmente amigáveis para a proteção pessoal.

6 CONCLUSÕES

Produziu-se membranas eletrofiadas de poliácido láctico reforçadas com grafeno e reticuladas com Glutaraldeído com sucesso.

No que se refere à influência dos parâmetros da eletrofiação na microestrutura das membranas de PLA, observou-se que a porosidade variou entre 60 e 95 %, dependendo das condições experimentais. A tensão aplicada durante o processo afetou diretamente a morfologia das fibras, com tensões de 20 kV resultando em membranas mais uniformes e com menor porosidade. A vazão da solução polimérica também impactou a formação das fibras, sendo 0,5 mL/min a condição mais favorável para a obtenção de uma rede fibrosa homogênea.

A adição de grafeno teve um impacto significativo nas propriedades mecânicas das membranas. Com 0,1 % de grafeno, a resistência à tração aumentou 12 % em relação ao PLA puro. No entanto, para concentrações superiores a 0,5 %, a dispersão inadequada do grafeno resultou em uma redução na resistência mecânica devido à formação de aglomerados, prejudicando a integridade estrutural das fibras.

A reticulação das membranas também foi avaliada como estratégia para se melhorar a estabilidade mecânica e reduzir a solubilidade em meio aquoso. Os testes demonstraram que a reticulação com 15 % de glutaraldeído por 6 h proporcionou um aumento na resistência mecânica à tração, sem comprometer excessivamente a flexibilidade do material. No entanto, tempos de reticulação superiores a 12 h levaram a um enrijecimento excessivo das fibras, tornando o material quebradiço e ineficaz para aplicações balísticas.

Por fim, conclui-se que, embora a combinação de PLA, grafeno e reticulação tenha permitido a obtenção de membranas com propriedades aprimoradas em relação ao PLA puro, o desempenho mecânico ainda não é suficiente para aplicação em coletes de proteção balística. A continuidade da pesquisa pode focar na otimização da dispersão do grafeno, no uso de reticulantes alternativos e na incorporação de camadas híbridas para aprimorar as propriedades mecânicas e tornar essas membranas uma alternativa viável para o setor de segurança.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade desta pesquisa, sugere-se:

- estudar a taxa de evaporação do solvente;
- em relação à morfologia das fibras, um estudo utilizando menores valores de vazão para a produção de fios com diâmetro menor para avaliar a porosidade das membranas com grafeno e as propriedades mecânicas;
- em relação à quantidade de grafeno, diminuir a quantidade para avaliar a influência da concentração de grafeno nas propriedades mecânicas; e
- em relação ao polímero utilizado, utilizar o policarbonato que é um polímero com propriedades mecânicas superiores ao PLA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Andreia L. S.; SUAREZ, João Carlos Miguez; NASCIMENTO, Lucio F. C. Comportamento Balístico de Compósito de Polietileno de Altíssimo Peso Molecular: Efeito da Radiação Gama. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2004.

BARBOZA, Kleberton R A *et al.* Alinhamento de nanofibras produzidas por eletrospinação: uma revisão. [s. l.], 2018. Disponível em: www.ufcg.edu.br.

BARHOUM, Ahmed *et al.* Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. **Applied Materials Today**, [s. l.], 2019.

BENCOMO-CISNEROS, J.A. *et al.* Characterization of Kevlar-29 fibers by tensile tests and nanoindentation. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 536, p. S456–S459, 2012.

BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. **Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique**. [S. l.: s. n.], 2010.

BUFFON, Sérgio J *et al.* Influência do número de camadas de tecido no desempenho balístico de alvos de Kevlar® XP S103. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 36, 2019.

CACHOLA, José Carlos. **Análise Numérico-Experimental de Blindagens Balísticas**. 2015. - Academia Militar, Lisboa, 2015.

CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; SEMMER, Adriana De Oliveira; DA SILVA, Sidney Nicodemos. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.

CARDOSO, André Luís de Vasconcelos *et al.* Envelhecimento das fibras de aramida utilizada em coletes Balísticos nível – III. **Revista Militar de ARTIGOS Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2011.

CARDOSO, André Luís de Vasconcelos *et al.* Revista Militar de ARTIGOS Ciência e Tecnologia. [s. l.],

CAVALLARO, Paul. Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics. [s. l.], 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/267725942>.

CESAR, Mariana Biondi *et al.* BB. Avaliação de resíduos de diclorometano em uma nova blenda polimérica (látex natural/ácido polilático) para aplicação biomédica. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 37, 2016. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:100396073>.

CHAGAS, Maria J.; NIEHUES, Eduardo; QUADRI, Mara G. N. Reticulação de membranas de gelatina eletrofiadas. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, [s. l.], 2013.

CHAWLA, Krishan K. **Composite Materials**. New York, NY: Springer New York, 2012.

COSTA, Rodrigo G.F. *et al.* **Eletrofição de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica**. [S. l.: s. n.], 2012a.

COSTA, Rodrigo G.F. *et al.* **Eletrofição de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica**. [S. l.: s. n.], 2012b.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA LUIZ C. DE SANTA. polietileno. [s. l.], 2003.

COUTO, Carlos Alberto de Oliveira *et al.* Mechanical and thermal properties of uhmwpe / lldpe / cnt blends and nanocomposites for ballistic application. **Revista Materia**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2018.

DE ÁVILA, José; ÁVILA, Antônio Ferreira; TRIPLETT, Matt H. Caracterização Morfológica de Nanomembranas de Poliamida-66 Dopadas com Grafeno Obtidas por Electrospinning. **Polimeros**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 74–81, 2013.

DESTAYE, Addisu Getachew; LIN, Cheng-Keng; LEE, Cheng-Kang. Glutaraldehyde Vapor Cross-linked Nanofibrous PVA Mat with in Situ Formed Silver Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 4745–4752, 2013.

DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, [s. l.], v. 35, n. 2–3, p. 151–160, 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304388695000418>.

DRESCH, Alexander B. *et al.* **Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

DRESCH, Alexander Braun. **Cerâmicas balísticas de alumina com adições de nitreto de silício: aprimoramento da relação resistência à flexão/densidade**. 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Poto Alegre, 2020.

FERREIRA, Camila Spinola Gonçalves *et al.* Estudo da incorporação do grafeno na matriz de PBAT para produção de filmes nanocompósitos biodegradáveis para embalagens alimentícias. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 3422–3445, 2024.

FONTES, Raphael Siqueira. **Compósitos poliméricos reforçados por tecidos multiaxiais acoplados: anisotropia, configuração e concentração de deformação**. 2017. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

GALDINO, Géron Vargas. Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Porto Alegre, 2014.

GAO, Qiang; TAKIZAWA, Junko; KIMURA, Mutsumi. Hydrophilic non-wovens made of cross-linked fully-hydrolyzed poly(vinyl alcohol) electrospun nanofibers. **Polymer**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 120–126, 2013.

HUGO, Vitor; KONARZEWSKI, Cordeiro. Análise da vida útil de polímeros avançados aplicados a proteção balística. Porto Alegre, 2019.

INOCENTE, JORDANA MARIOT. OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS DE ALUMINA REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ALUMINOSSILICATOS DE LÍTIO E NIOBATO DE ALUMÍNIO PARA USO BALÍSTICO CRICIÚMA. [s. l.], 2022.

JÚNIOR, CAP ÉDIO PEREIRA LIMA. **Compósito de Polietileno de ultra alto peso molecular reforçado por nanopartículas de carbeto de boro para proteção balística**. 2017. - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

JUNIOR, Sergio João Buffon. **Influência de invólucros de Poliuretana e do número de lâminas no desempenho balístico de blindagens de KEVLAR® XP S103**. 2018. Dissertação de Mestrado - Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2018.

LEE, Jeremy Kong Yoong Lee *et al.* Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. **Progress In Polymer Science**, [s. l.], 2018.

LIN, Zhiyuan; ZHANG, Wei; RENNECKAR, Scott. Impact of clay nanoparticles on glutaraldehyde crosslinked fiber composites. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 48, n. 17, p. 5983–5989, 2013.

MARQUES, Marina Tajiri. Eletrofiação de Copolímero Anfifílico. **Universidade de São Paulo: Escola Politécnica**, [s. l.], 2013.

MARQUES, M *et al.* **ESTUDO NA OBTENÇÃO DE NÃOTECIDOS DE POLIAMIDA ATRAVÉS DA ELETROFIAÇÃO COM PROPRIEDADES ANTICHAMA**. [S. l.: s. n.], 2015.

MCLELLAN, Tom M. *et al.* **Heat stress of tactical assault, fragmentation and load-bearing vests worn over combat clothing** . Toronto: [s. n.], 2003.

MENEZES, Felipe Castro. **Eletrofiação de nanofibras poliméricas para uso em engenharia tecidual**. 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

MINISTÉRIO DA DEFESA EXÉRCITO BRASILEIRO DEPARTAMENTO LOGÍSTICO. **PORTARIA Nº 18**. 2006.

MINISTÉRIO DA JUSTIÇA E SEGURANÇA PÚBLICA. PORTARIA Nº 281. **Diário Oficial da União**, [s. l.], p. 213, 2021. Disponível em: https://sei.mj.gov.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=17069779&infra_sist...1/20.

NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. **Ballistic Resistance of Body Armor NIJ Standard–0101.06**. Washington: 2008.

NORMA DO EXÉRCITO BRASILEIRO. **Colete de proteção Balística NÍVEL III- Operacional Especificação**. Brasília: 2009.

OBRADOVIĆ, Vera *et al.* Processing and Characterisation of Hybrid Aramid Fabrics Reinforced with Cross-linked Electrospun PVB Composite Nanofibres. **Fibers and Polymers**, [s. l.], v. 19, n. 9, p. 1921–1929, 2018.

OLIVEIRA, Aline Marques de. Desenvolvimento de compósitos nanomodificados utilizando fibras de aramida envelhecidas: uma alternativa para proteções balísticas. Belo Horizonte, 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa Morales-Torres, Sergio Gomes, Helder Silva, Adrián. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!. [s. l.], 2013.

PINKOS, Justyna; STEMPIEN, Zbigniew; SMĘDRA, Anna. Experimental analysis of ballistic trauma in a human body protected with 30 layer packages made of biaxial and triaxial Kevlar® 29 fabrics. **Defence Technology**, [s. l.], v. 21, p. 73–87, 2023.

PIRES, Patrícia C. *et al.* Polymer-based biomaterials for pharmaceutical and biomedical applications: A focus on topical drug administration. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 187, n. October 2022, 2023.

PLETSCH, Jéssica Sindiana. **Nanofibras poliméricas à base de poli(ácido láctico) passíveis de modificação via Click Chemistry**. 2015. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

RODRIGUE, Wilson Junior; TRALLI, Valdecir José. **COLETE BALISTICO : Testes físico/ químico**. 2012. - Faculdade de Tecnologia de America, Americana, 2012.

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2018a.

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2018b.

SARASAM, Aparna R.; KRISHNASWAMY, Raj K.; MADIHALLY, Sundararajan V. Blending chitosan with polycaprolactone: Effects on physicochemical and antibacterial properties. **Biomacromolecules**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1131–1138, 2006.

SERNA C., Liliana; RODRÍGUEZ DE S., Aída; ALBÁN A., Fred. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. **Ingeniería y Competitividad**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 16, 2011.

SILL, Travis J.; VON RECUM, Horst A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, [s. l.], v. 29, n. 13, p. 1989–2006, 2008.

SILVA, Camilla; PAULA, Daiane; BORGES, Keylle. ELETROFIAÇÃO APLICADA AO DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS ADSORVENTES VISANDO O APRIMORAMENTO DE TÉCNICAS DE (MICRO)EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA. **Química Nova**, [s. l.], 2021.

SOARES, M. L; LUNA FINKLER, C. L; RIBEIRO, E. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE PECTINA E CaCl₂ NA EFICIÊNCIA DA ENCAPSULAÇÃO DE *Lactobacillus rhamnosus* ATCC 7469. In: , 2018, São Paulo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher, 2018. p. 3250–3253.

STAPLETON, AnneClaire; WATSON, Ivan; BOOTH, Tom. **Ucranianos produzem coletes à prova de balas improvisados para ajudar tropas**. [S. l.], 2022.

STORTI, Enrico *et al.* Synthesis and characterization of graphene nanoplatelets-containing fibers by electrospinning. **Open Ceramics**, [s. l.], v. 15, p. 100395, 2023.

SUZUKI, Katia Cellise. **investigação do uso de polietileno de ultra alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibra de fibra**. 2009. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, 2009.

SVYNTKIVSKA, Mariia *et al.* Electrically conductive crystalline polylactide nonwovens obtained by electrospinning and modification with multiwall carbon nanotubes. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 242, p. 124730, 2023.

TAEPAIBOON, Pattama; RUNGSARDTHONG, Uracha; SUPAPHOL, Pitt. Effect of cross-linking on properties and release characteristics of sodium salicylate-loaded electrospun poly(vinyl alcohol) fibre mats. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 18, n. 17, p. 175102, 2007.

VENTURELLI, Rafaela Bohaczuk; GRIPA, Sidnei. **ELETROFIAÇÃO: UMA ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE NÃOTECIDOS**. Brusque: [s. n.], 2017.

WANG, Yuhong; HSIEH, You-Lo. Crosslinking of polyvinyl alcohol (PVA) fibrous membranes with glutaraldehyde and PEG diacylchloride. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], p. NA-NA, 2010.

WU, Shuangyan; SIKDAR, Partha; BHAT, Gajanan S. Recent progress in developing ballistic and anti-impact materials: Nanotechnology and main approaches. **Defense Technology**, [s. l.], 2022.

WU, Shuangyan; SIKDAR, Partha; BHAT, Gajanan S. Recent progress in developing ballistic and anti-impact materials: Nanotechnology and main approaches. **Defence Technology**, [s. l.], v. 21, p. 33–61, 2023.

YAMANE, Victor Kenji Tomaz. Estudo da funcionalidade e efetividade da blindagem do colete balístico usado no exército brasileiro. **ACADEMIA MILITAR DAS AGULHAS NEGRAS ACADEMIA REAL MILITAR (1811) CURSO DE CIÊNCIAS MILITARES**, [s. l.], 2020.

YANG, Hung Man. 1.8 Aramid Fibers. *In*: **COMPREHENSIVE COMPOSITE MATERIALS II**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 187–217.

YANG, Sen-lin *et al.* Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). **Polymer Testing**, [s. l.], v. 27, n. 8, p. 957–963, 2008.

YAO, Li *et al.* Electrospinning and Stabilization of Fully Hydrolyzed Poly(Vinyl Alcohol) Fibers. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 15, n. 9, p. 1860–1864, 2003.

YEOM, C. Vapor permeation of ethanol-water mixtures using sodium alginate membranes with crosslinking gradient structure. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 135, n. 2, p. 225–235, 1997.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZHOU, Yinghui *et al.* Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 68, p. 34–38, 2018.

ZHU, Deju *et al.* Mechanical behaviors of Kevlar 49 fabric subjected to uniaxial, biaxial tension and in-plane large shear deformation. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 74, p. 121–130, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353812003843>.