

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**REFORÇO TERMOMECÂNICO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI POR NANOESTRUTURAÇÃO CAUSADA PELA  
INCORPORAÇÃO DE PPM DE NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  
EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL E MODELAMENTO DA INTERAÇÃO  
PARTÍCULA-MATRIZ.**

JOEL BOARETTO

Mestre em Engenharia Mecânica

Tese para obtenção de título de

*Doutor em Engenharia*

Porto Alegre (RS)

2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**REFORÇO TERMOMECÂNICO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI POR NANOESTRUTURAÇÃO CAUSADA PELA  
INCORPORAÇÃO DE PPM DE NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:  
EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL E MODELAMENTO DA INTERAÇÃO  
PARTÍCULA-MATRIZ.**

JOEL BOARETTO

Mestre em Engenharia Mecânica

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre (RS)

2023

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção de título de Doutor em Engenharia, e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Robinson Carlos Dudley Cruz

Banca Examinadora:

Dr. Alexandre Casaril

Profa. Dra. Ana Maria Segadães

Profa. Dra. Cristiani Campos Plá Cid

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenador do PPGE3M

## RESUMO

As principais megatendências na indústria automotiva apontam para o desenvolvimento de pesquisas disruptivas, baseadas em técnicas, dispositivos e métodos complexos, como um dos caminhos para gerar grandes inovações que se tornem diferenciais competitivos para aqueles que tem a investigação básica como fonte de inspiração e, assim, se estruturar a tão esperada jornada tecnológica da “Ciência ao Negócio”. A busca por materiais cada vez mais leves, capazes de atender às demandas estruturais e sem perder a viabilidade econômica, tornou-se uma constante nos centros de inovação ao redor do mundo, com forte destaque para os compósitos de matriz polimérica (CMPs). Com uma relação atraente de propriedades físicas, mecânicas e químicas, e a liberdade de forma para designs ousados, os CMPs substituem componentes metálicos com agregação de novas funções, principalmente as relacionadas com a viscoelasticidade intrínseca da matriz. Uma das restrições técnicas dos compósitos, no entanto, está ligada ao enfraquecimento do desempenho mecânico dos polímeros em ambientes de operação que exijam exposição a altas temperaturas. Uma forma de suprir essa deficiência e melhorar as propriedades originais do polímero é a alteração da matriz com a incorporação de nanopartículas. Nesse contexto, dois propósitos conduziram o desenvolvimento desta tese: (i) estabelecer os parâmetros de dopagem de polímeros para potencializar suas propriedades intrínsecas de forma eficiente e com baixo custo; e (ii) como caracterizar os compósitos, virtual e experimentalmente, de forma a capturar os fenômenos que ocorrem entre a partícula e a matriz polimérica. Para tal, esta pesquisa foi desenvolvida em duas linhas, uma experimental e outra computacional. A primeira teve como objetivo estabelecer a metodologia da incorporação de nano partículas de  $Nb_2O_5$  na matriz polimérica, nesse caso, um termofixo de base epóxica, e caracterizar o compósito. Na segunda linha, foi criado um elemento de volume representativo (EVR) capaz de reproduzir os fenômenos de incorporação, de modo a poder prever o comportamento mecânico dos compósitos. Para a caracterização experimental dos compósitos, foram utilizadas as técnicas de: (i) *DMA* para avaliação das propriedades térmicas (transição vítrea) e mecânicas (componentes viscoelásticas) do polímero; (ii) *MEV* para verificação de modificações na superfície; (iii) *MET* para captura dos fenômenos de interação entre matriz e partícula na escala manométrica; e (iv) *FTIR* como avaliação complementar. Para o modelamento matemático, adotou-se o software *Digimat*<sup>®</sup> (*Hexagon*<sup>®</sup>). Cumpre destacar o tratamento dado à nanopartícula no que tange à sua morfologia, tamanho e quantidade adicionada ao polímero. De forma geral, a literatura apresenta a incorporação de partículas de óxidos como enchimento em compósitos de matriz polimérica, utilizando percentuais mássicos ou volumétricos como parâmetro de mistura. Porém, nesta tese, propôs-se avaliar o efeito do acréscimo de nanopartículas pelo número de partículas, tendo sido possível observar que quantidades extremamente baixas de nanopartículas (ppm) são responsáveis por grandes alterações no módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ), tangente delta ( $Tan \delta$ ) e na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Os resultados deste estudo mostraram que a dispersão em matriz epóxi de 50 ppm de nanopartículas de  $Nb_2O_5$  com tamanho médio de 50 nm foi capaz de incrementar o  $E'$  em 13 %, reduzir a  $Tan \delta$  em 58 % e aumentar a  $T_g$  em 31 %, frente à resina original, tornando a matriz polimérica mais rígida e, com isso, mais adequada à utilização em componentes estruturais. Além disso, esta pesquisa permitiu compreender por qual razão a dopagem com partículas não segue um conceito aditivo, visto que o processo de incorporação promove uma competição entre mecanismos de alteração da microestrutura do polímero, que são: (i) formação de interfase; e (ii) aglomeração, sendo o caminho livre médio,  $g$ , entre as partículas a variável que determina a predominância de uma ou outra estrutura dos compósitos.

**Palavras-chave:** matriz polimérica, epóxi, nanopartículas, compósitos, nanocompósitos, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, interfase.

## ABSTRACT

The major megatrends in the automotive industry point to the development of disruptive research, based on complex techniques, devices, and methods, as one of the ways to generate great innovations that might become competitive differentiators for those who have basic research as a source of inspiration and thus structure the long-awaited technological journey from “Science to Business”. The search for increasingly lighter materials, capable of meeting structural demands without losing economic feasibility, has become a constant in innovation centers around the world, with strong emphasis on polymer matrix composites (CMPs). With an appealing collection of physical, mechanical and chemical properties, and the shaping freedom for bold designs, CMPs replace metallic components while adding new functionalities, particularly those related with the matrix's intrinsic viscoelasticity. One of the technical restrictions of composites, however, is linked to the deterioration in the mechanical performance of polymers in operating environments that require exposure to high temperatures. One way to overcome this deficiency and enhance the original properties of the polymer is to modify the matrix by the incorporation of nanoparticles. In this context, two purposes guided the development of this doctoral thesis: (i) establishing the polymer doping parameters to enhance their intrinsic properties efficiently and at low cost, and (ii) how to characterize the composite, both virtual and experimentally, in order to capture the phenomena that occur between the particle and the polymeric matrix. This work was, therefore, developed on two fronts, one experimental and the other computational. The first was aimed at defining the methodology to incorporate the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles into the polymer matrix, in this case, an epoxy-based thermoset, and characterize the composite. In the second front, a representative volume element (EVR) was created capable of reproducing the incorporation phenomena, in order to enable foreseeing the composites mechanical behavior. For the experimental characterization of the composites, the following techniques were used: (i) *DMA* to evaluate the thermal (glass transition) and the mechanical (viscoelastic components) properties of the Polymer; (ii) MEV to assess surface modifications; (iii) MET to capture the interaction phenomena between matrix and particle at the nanometric scale; and (iv) *FTIR* for complementary evaluation. For the theoretical mathematical modeling, the *Digimat*® software (*Hexagon*®) was used. The regard given to the nanoparticle, in terms of its morphology, size and quantity added to the polymer, must be highlighted. The literature generally presents the incorporation of oxide particles as fillers in composites, using mass or volume percentages as a mixing parameter. However, this thesis proposes to evaluate the effect of added nanoparticles in terms of their number, showing that extremely low nanoparticle contents (ppm) result in large changes in storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ), tangent delta ( $Tan \delta$ ) and glass transition temperature ( $T_g$ ). The results of this study demonstrated that the dispersion in an epoxy matrix of 50 ppm of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles with an average size of 50 nm, was capable of increasing  $E'$  by 13%, decreasing  $Tan \delta$  by 58% and increasing  $T_g$  by 31% compared to the original resin, making the polymer matrix stiffer and, therefore, better suited to the use in structural components. This thesis also enabled to understand the reason why particle doping is not additive, given that the incorporation process promotes a competition between the polymer microstructural change mechanisms (which are: (i) interphase formation; and (ii) agglomeration). Thus, the mean free path,  $g$ , among particles is the variable that determines the predominant structure in the composite.

**Keywords:** polymeric matrix, epoxy, nanoparticles, composites, nanocomposites, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, interphase.

## LISTA DE SIGLAS, ACRÔNIMOS E ABREVIATURAS

ABS	<i>Anti-lock braking system</i>
ASTM	<i>American society for testing materials</i>
ATR	Refletância total atenuada
CMP	Compósito de matriz polimérica
CNT	Conselho nacional de trânsito
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CONTRAN	Conselho nacional de trânsito
CP	Coalescência Parcial
CVC	Combinação de veículo de carga
DENATRAN	Departamento nacional de trânsito
<i>DMA</i>	<i>Dynamic mechanical analysis</i>
DRX	Difração de raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EVR	Elemento de volume representativo
<i>FEA</i>	<i>Finite element analysis</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GO	Óxido de grafeno
MEK	Metil etil cetona
NP	Nanopartícula
N/A	Não aplicável
PA	Poliamida
PBTC	Peso bruto total combinado
PC	Policarbonato
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PEEK	Poliéter-éter-cetona
PEG	Poliétilenoglicol
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PPM	Partes por milhão
OS	Poliestireno

PSU	Polisulfona
PVA	Poliálcool vínlico
PVP	Polivinilpirrolidona
RPM	Rotações por minuto
SENATRAN	Secretaria nacional de trânsito
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Concentração de lubrificante sólido.
$D$	Diâmetro da partícula
$D$	Diâmetro médio da partícula (metalurgia do pó)
$E$	Módulo de elasticidade
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$F_{vdw}$	Força de van der Waals.
$g$	Caminho livre médio
$g_{cfc}$	Caminho livre médio (Cúbico de face centrada)
$L$	Caminho médio livre ( <i>metalurgia do pó</i> )
$P$	Tensor de tensões
$r$	Raio da partícula
$r_c$	Distância entre os centros das duas moléculas
$t$	Espessura da interfase
$Tan. \delta$	Tangente Delta
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$V_p$	Fração volumétrica das partículas
$\varepsilon$	Deformação
$\gamma$	Tensão superficial
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Tensão
$\zeta$	Potencial zeta
$V\mu$	Volume microscópico do EVR
$P\mu$	Tensor de tensões microscópicas
$\delta F$	Variação do gradiente de deformações

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Comparativo dos modais de transporte entre Brasil, Estados Unidos, China e União Europeia.....	1
Figura 1.2 – Detalhamento da composição de veículos comerciais por tipo de material.....	3
Figura 1.3 – Resistência $\sigma_f$ em função da densidade $\rho$ .....	5
Figura 2. 1 – Representação do grupo epóxi, também referido como epóxido ou oxirano....	12
Figura 2. 2 – A estrutura do anel epóxi .....	13
Figura 2. 3 – Representações químicas (a) éter de bisfenol A, e (b) trietilenotetramina .....	13
Figura 2. 4 – Representação esquemática da reatividade do grupo epóxi – (a) doadora de prótons, e (b) Ligação metileno.....	14
Figura 2. 5 – Evolução da produção científica anual sobre nanopartículas (1994-2023) .....	16
Figura 2. 6 – <i>QR Code</i> com o conteúdo da revisão bibliográfica realizada pelo autor .....	16
Figura 2. 7 – Valor de produção científica acumulada para os 15 países que mais publicaram no período de 1994-2023.....	17
Figura 2. 8 – Evolução da produção científica anual acumulada para compósitos de base polimérica alterados com nanopartículas .....	18
Figura 2. 9 – Evolução da produção científica anual acumulada para nanopartículas de $Nb_2O_5$ dispersas em base polimérica .....	19
Figura 2. 10 – Evolução da produção científica anual acumulada para nanopartículas de $Nb_2O_5$ em base polimérica (1994-2023).....	20
Figura 2. 11 – Rede semântica dos países com publicação relacionada a nanopartículas de $Nb_2O_5$ em base polimérica da busca restrita (1994-2023).....	20
Figura 2. 12 – Rede semântica dos países com publicação relacionada às nanopartículas de $Nb_2O_5$ em base polimérica da busca restrita (1994-2023).....	21
Figura 2. 13 – Estruturas cristalinas do pentóxido de nióbio .....	23
Figura 2. 14 Áreas do conhecimento com maior número de publicações segundo a estratégia proposta na busca restrita, de acordo com a base de dados <i>Web of Science</i> . .....	25

Figura 2. 15 – Representação gráfica da relação entre: (a) os átomos da superfície e os átomos que constituem o <i>bulk</i> e; (b) o tamanho da nanopartícula em função dos átomos da superfície. .....	27
Figura 2. 16 – Relação entre tensão ( $\sigma$ ), deformação ( $\varepsilon$ ) e ângulo de defasagem ( $\delta$ ) durante um ensaio dinâmico mecânico.....	29
Figura 2. 17 – Comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico, apresentando o ângulo de defasagem em cada caso.....	31
Figura 2. 18 – Representação da relação trigonométrica entre o modulo complexo $E^*$ , de armazenamento $E'$ e de perda $E''$ , com o ângulo de defasagem $\delta$ . ....	32
Figura 2. 19 – Curvas típicas das propriedades dinâmico-mecânicas ( $E'$ , $E''$ e $Tan \delta$ ) de um polímero, em função da temperatura, obtida por <i>DMA</i> .....	33
Figura 2. 20 – Tipos de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra em um MET (espessura da amostra menor de 100 nm).....	34
Figura 2. 21 – Representação de uma partícula com superfície negativamente carregada, dispersa em meio polar com indicação da dupla camada elétrica, a qual contém a camada de Stern e a camada difusa, o potencial zeta, $\zeta$ , o potencial elétrico superficial e a espessura da dupla camada elétrica $\kappa^{-1}$ .....	36
Figura 2. 22 – Mecanismos de dispersão de nanopartículas em um líquido .....	38
Figura 2. 23 – Representação esquemática do empacotamento de partículas e a forma de cálculo do caminho médio livre ( $g$ ) .....	42
Figura 2. 24 – Dispersão de 0,05% em peso de $TiO_2$ em um volume de $10 \times 10 \times 10 \mu m^3$ ilustrando a acomodação das partículas de $TiO_2$ em função do diâmetro (partículas representadas em vermelho).....	43
Figura 2. 25 – Relação entre micro e macroescala na representação geométrica da estrutura de um material.....	44
Figura 2. 26 – EVR de um compósito com fibras curtas (10 % vol.) e partículas (1 % vol.)	45
Figura 2. 27 – Malha de elementos finitos (MEF) .....	46
Figura 2. 28 – Modelo representativo de um compósito nanoestruturado (matriz, partícula e interfase).....	48

Figura 3. 1 – Metodologia global da pesquisa.....	50
Figura 3. 2 – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em suspensão aquosa (a) e material particulado após a secagem (b) ....	52
Figura 3. 3 – Procedimento de trimagem: (a) secção “quadrada” e (b) perfil trapezoidal após trimagem.....	54
Figura 3. 4 Sistema de corte (a), deposição das fatias em água (b), captura das fatias (c).....	55
Figura 3. 5 – Procedimento de preparação de amostras para MET.....	56
Figura 3. 6 – Parâmetros do material: resina no <i>software</i> comercial <i>Digimat</i> <sup>®</sup> .....	58
Figura 3. 7 – Fluxo do modelamento matemático e parâmetros de cálculo .....	59
Figura 4. 1 – MET da amostra de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	64
Figura 4. 2 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	64
Figura 4. 3 – <i>DRX</i> com refinamento Rietveld da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	65
Figura 4. 4 – DSC da amostra Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Análise realizada em atmosfera inerte (a) e oxidante (b) .....	66
Figura 4. 5 – Variação do módulo de armazenamento (E’) em função da temperatura para amostras de resina pura e com 50, 100, 250 e 500 ppm de nanopartículas .....	70
Figura 4. 6 – Variação da <i>Tan δ</i> em função da temperatura para diferentes adições de nanopartículas .....	71
Figura 4. 7 – Determinação da <i>T<sub>g</sub></i> pela <i>Tan δ</i> para: (a) Epóxi pura, (b) 50 ppm .....	72
Figura 4. 8 – Análises por DMA: módulo de armazenamento .....	73
Figura 4. 9 – Análises por DMA: <i>Tan δ</i> .....	74
Figura 4. 10 – Análise de MEV para o compósito de matriz epóxi com 50 ppm de NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	75
Figura 4. 11 – Comparação dos espectros de <i>FTIR</i> para a resina epóxi e os compósitos investigados, subdividida em regiões .....	76
Figura 4. 12 – Comparação dos espectros de <i>FTIR</i> para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : região 1 (RI).....	77

Figura 4. 13 – Sobreposição dos espectros de <i>FTIR</i> para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : região II (RII).....	79
Figura 4. 14 – Comparação dos espectros de <i>FTIR</i> para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : região III (RIII).....	80
Figura 4. 15 – Sobreposição dos espectros de <i>FTIR</i> para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : região IV (RIV).....	81
Figura 4. 16 – Metodologia para modelamento do EVR com e sem interfase.....	84
Figura 4. 17 – Representação do caminho médio livre considerando o critério de empacotamento cúbico de face centrada (CFC).....	85
Figura 4. 18 – Representação do caminho médio livre da partícula e da interfase do compósito .....	85
Figura 4. 19 – Representação da verificação do caminho médio livre em modelo de CAD..	86
Figura 4. 20 – Modelo de EVR com interfase.....	87
Figura 4. 21 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 50 ppm e tr = 50 .....	89
Figura 4. 22 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 100 ppm e tr = 40 .....	90
Figura 4. 23 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 250 ppm e tr = 30 .....	90
Figura 4. 24 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 500 ppm e tr = 22 .....	91
Figura 4. 25 – EVR com processo de coalescência parcial (CP) de partículas .....	91
Figura 4. 26 – EVR representado pelo (a) volume aparente das partículas e (b) volume de resina pura remanescente .....	92
Figura 4. 27 – Partícula híbrida: nanocompósito.....	93
Figura 4. 28 – Esquema da formação da microestrutura do Compósito: formação de aglomerados e interfases.....	95

Figura 4. 29 – Imagens por MET de fatias ultrafinas de compósitos de matriz epóxi com a) 50, b)100, c) 250 e d) 500 ppm. ....	96
Figura 4. 30 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes ampliações para a amostra com concentração de NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 50 ppm.....	97
Figura 4. 31 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes ampliações para a amostra com concentração de NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 100 ppm.....	98
Figura 4. 32 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes ampliações para a amostra com concentração de NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 250 ppm.....	98
Figura 4. 33 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes ampliações para a amostra com concentração de NPs de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 500 ppm.....	99
Figura 4. 34 – Imagem de campo claro obtida em MET, 80 kV. Região com contraste alterado identificado na amostra com nanopartículas de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com concentração de 50 ppm .....	100
Figura 4. 35 – Imagem por MET de um corte ultrafino .....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Principais polimorfos da fase Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e os parâmetros de rede descritos na literatura para cada um deles.....	24
Tabela 2. 2 – Caracterização por <i>DMA</i> de compósitos com nanopartículas oxidas.....	30
Tabela 3. 1 – Informações técnicas da resina epóxi e do agente de cura .....	51
Tabela 4. 1 – Dados comparativos para $E'$ , $T_g$ e $\tan \delta$ para as concentrações de nanoNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	69
Tabela 4. 2 – Bandas principais da região I.....	77
Tabela 4. 3 – Bandas principais da região II .....	79
Tabela 4. 4 – Bandas principais da região III.....	80
Tabela 4. 5 – Bandas principais da região IV.....	81
Tabela 4. 6 – Tabela de caracterização de banda dos espectros obtidos no estudo.....	82
Tabela 4. 7 – Dados comparativos de $E'$ para modelamento com matriz e nanopartículas ...	83
Tabela 4. 8 – Comparativo de “g” para modelo analítico e modelamento matemático .....	87
Tabela 4. 9 – Comparativo de $E'$ para resultado experimental e modelamento matemático com e sem interfase, a 35°C .....	88
Tabela 4. 10 – Valores da relação $t/r$ para a resina epóxi e para cada compósito investigado.....	89
Tabela 4. 11 – Diâmetro aparente e volume residual de resina não modificada pela interfase para os compósitos de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	92

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
2.1 <i>MATERIAIS COMPÓSITOS .....</i>	9
2.1.1 Matriz Epóxi .....	11
2.1.2 Nanotecnologia e nanopartículas como reforço em matriz polimérica: base de dados .....	14
2.1.3 Nióbio e Pentóxido de Nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	22
2.1.4 Propriedades de interesse das nanopartículas .....	26
2.1.4.1 Área superficial específica (ASE).....	26
2.1.5 Características e propriedades de compósitos poliméricos.....	29
2.1.5.1 Propriedades termomecânicas: análise dinâmico-mecânica (DMA).....	29
2.1.6 Propriedades morfológicas dos compósitos: MEV E MET .....	34
2.2 <i>Interação da nanopartícula com a matriz.....</i>	35
2.2.1 Métodos de dispersão de nanopartículas em matriz polimérica .....	35
2.2.2 Fator de Empacotamento de Nanopartículas e o caminho médio Livre .....	41
2.2.3 Modelamento matemático da interação da nanopartícula com a matriz e o elemento de volume representativo .....	44
2.2.4 Interfase para compósitos.....	47
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
3.1 <i>MATERIAIS.....</i>	51
3.1.1 RESINA EPÓXI E AGENTE DE CURA.....	51
3.1.2 NANOPARTÍCULAS DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	52
3.2.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	54
3.3 <i>ETAPA 2: MODELO TEÓRICO (SIMULAÇÕES) .....</i>	56
3.3.1 FENÔMENOS E MODELAGEM MATEMÁTICA.....	56

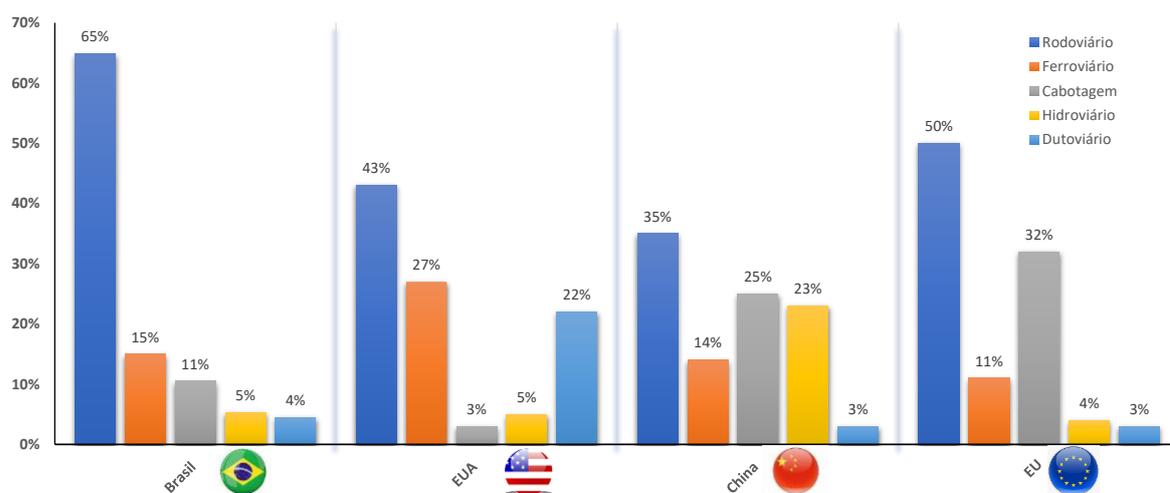
3.3.3 DESCRIÇÃO DAS VARIÁVEIS .....	59
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
4.1 <i>Morfologia</i> .....	63
4.1.1 <i>DRX</i> das NP de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	65
4.1.2 <i>DSC</i> NP-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	66
4.2 <i>Caracterização do compósito</i> .....	68
4.2.1 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DINÂMICAS.....	68
4.2.2 <i>MEV</i> .....	75
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier ( <i>FTIR</i> ) ....	76
4.3 <i>MODELAMENTO MATEMÁTICO</i> .....	83
4.3.1 Modelamento matemático: avaliações com interfase .....	87
4.4 <i>Análise dos compósitos por MET</i> .....	96
<b>5 Considerações finais .....</b>	<b>102</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
6.1 <i>Recomendação para trabalhos futuros</i> .....	107
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>108</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados os aspectos que norteiam esta pesquisa, como: motivação, objetivos geral e específico, justificativa. Busca-se, assim, fazer uma contextualização do tema deste estudo – a saber, a introdução de materiais compósitos nanoestruturados no segmento de veículos comerciais de carga – para a identificação de lacunas científicas e tecnológicas que culminam na formação do problema de pesquisa, bem como das premissas e hipóteses desta investigação.

A infraestrutura de transporte de uma nação figura como um elemento crucial para seu desenvolvimento econômico e social, pois são eles que permitem a logística de materiais, mercadorias pelo mundo. Há diferentes tipos de modais, a saber: aéreo, ferroviário, dutoviário, rodoviário e aquaviário. O Brasil, por exemplo, tem como principal modal o rodoviário, diante disso, a otimização desse modal emerge como imperativo estratégico para isso, cuja eficácia é primordial para a consecução de um sistema de mobilidade capaz de potencializar todas suas funcionalidades, tendo como matéria-prima a otimização dos meios físicos disponíveis no território.

Segundo a Confederação Nacional do Transporte (CNT, 2023), ao comparar os modais de transporte da China, dos Estados Unidos e dos países da União Europeia com os do Brasil, como demonstrado na Figura 1.1, é possível verificar que o modal predominante é o rodoviário em todos eles, com destaque para os 65% do Brasil.



**Figura 1.1 – Comparativo dos modais de transporte entre Brasil, Estados Unidos, China e União Europeia**  
Fonte: adaptado de Alvarenga (2020) e CNT (2023).

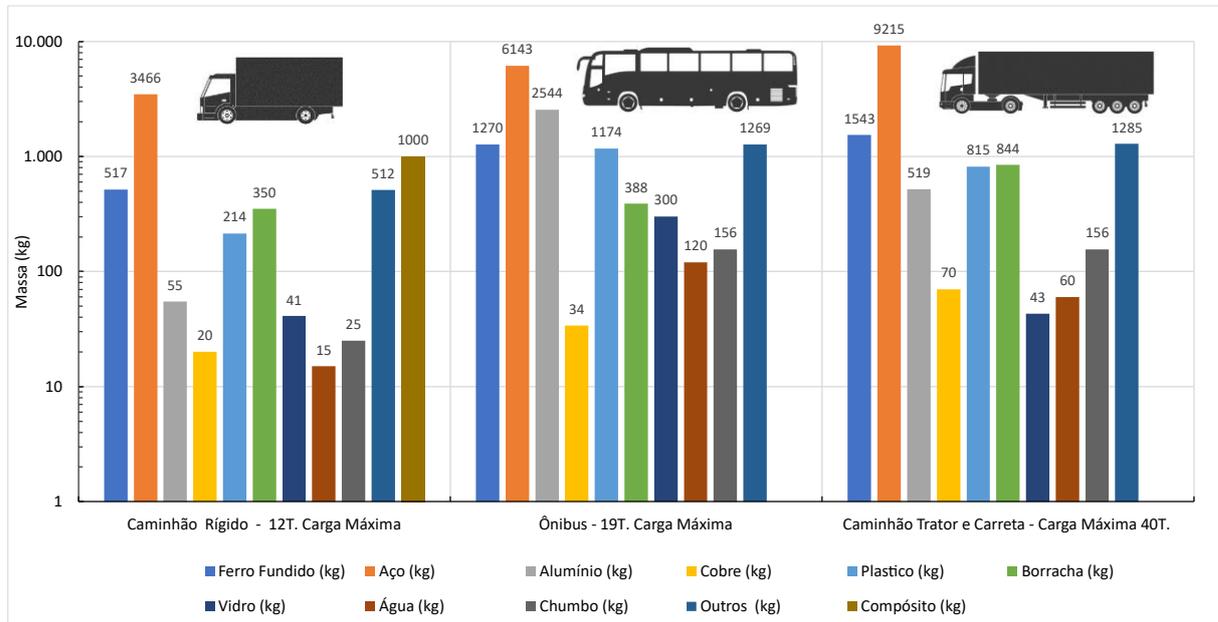
Por ser um país de dimensões continentais com 8.515.770 km<sup>2</sup>, a malha viária brasileira precisa ser extensa o suficiente para atender os corredores estratégicos de carga, conforme a Agência Nacional de Transportes Terrestres (Thorstensen, 2016). Contudo, a infraestrutura das rodovias nacionais não é condizente com a riqueza transportada. A título de exemplo, só no primeiro quadrimestre de 2023 (Infra, 2023), foram movimentadas 28,1 milhões de toneladas de grãos, o que requer que as estradas tenham boas condições para que os transportes de mercadorias ocorram de maneira segura e eficiente. No entanto, o Brasil possui 1.721.342 km de estrada, mas apenas 12,4% (213.446 km) são asfaltadas e mais de 60% (128.000 km) não estão em boas condições de uso, segundo a CNT (2023).

As regulamentações legais que afetam o transporte rodoviário de cargas incluem leis e regras estabelecidas pelo Governo Federal, por meio do Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN). Uma dessas regulamentações é a Resolução 882, de dezembro de 2021, da Secretaria Nacional de Trânsito (SENATRAN), a qual define limites legais para veículos de carga que circulam nas rodovias brasileiras (Brasil, 2021). Outra regulamentação importante é a Portaria 268/2022, que lista 115 opções de Combinações de Veículos de Carga (CVCs) permitidas, especificando seus limites de comprimento (30 metros no máximo) e peso bruto total combinado (PBTC) de até 91 toneladas. Essas regulamentações são cruciais para garantir a segurança e a eficiência do transporte rodoviário no Brasil (Brasil, 2021).

O PBTC é a máxima carga permitida para uma CVC, baseada no somatório dos limites legais de carga por eixo ou combinação deles, tanto do veículo trator, quanto do(s) semirreboque(s). Para se saber a disponibilidade da carga líquida a se transportar, é necessário subtrair do PBTC as massas dos veículos (tara) envolvidos na formação da CVC. Logo, estabelece-se uma relação direta entre carga líquida a ser transportada (lotação) e a tara dos veículos, sendo que quanto menor a tara, maior a lotação, de acordo com a Resolução Senatran 882/2.

O estreito vínculo entre a tara e a lotação no transporte de cargas influencia a direção dos esforços de engenharia das grandes montadoras, as quais têm centrado seus recursos de pesquisa no desenvolvimento de tecnologias voltadas à redução de massa desses veículos, haja vista que tal relação se tornou um parâmetro comparativo entre as marcas e um fator decisório no momento da compra. Ao avaliar a composição da massa de um veículo por tipo de materiais, é possível verificar algumas predominâncias, tanto pela disponibilidade, quanto pela vocação da indústria de transformação.

A Figura 1.2 apresenta um comparativo de taras entre um caminhão rígido, um ônibus e uma CVC, detalhando a massa alocada por variedade de material (Hill *et al.*, 2015).



**Figura 1.2 – Detalhamento da composição de veículos comerciais por tipo de material**

Fonte: adaptado de Hill *et al.* (2015).

Cabe ressaltar que o acréscimo de massa em veículos comerciais decorre de múltiplos fatores intrínsecos à sua concepção técnica e estrutural. Esse aumento pode ser atribuído à implementação de tecnologias embarcadas, como sistemas de rastreamento, eletrificação, hibridização, bem como à necessidade de cumprir com regulamentações legais compulsórias, segundo (Hill *et al.*, 2015). Como exemplo, destacam-se as regulamentações que abrangem o sistema de controle de emissões, conforme estabelecido na Resolução Conama 492/2018, e a exigência de sistemas eletrônicos antitravamento das rodas em frenagens de emergência, o *Antiblock Braking System (ABS)*, de acordo com a Resolução Senatran 918/2022, entre outras diretrizes normativas.

Na busca por soluções destinadas à redução de massa dos veículos comerciais, diversas pesquisas e artigos científicos têm abordado a possibilidade de modificar materiais em componentes estruturais como uma das vias promissoras para isso. Autores como Santos *et al.* (2017), Raedt *et al.* (2019), Heimann *et al.* (2019), Siraj *et al.* (2019), De Shuvodeep *et al.* (2020), Galos e Sutcliffe (2020), Agarwal e Mithembu (2022) e Tadesse e Fatoba (2022) têm contribuído para esse campo de estudo. Dentre os materiais que têm emergido como soluções

promissoras, em função de suas propriedades mecânicas em relação à densidade, os compósitos de matriz polimérica (CMP) ganham destaque. Esses materiais revelam-se como uma solução multifacetada, permitindo uma abordagem de *redesign* da arquitetura de peças e do veículo que contempla, de forma sinérgica, das funções estruturais e aerodinâmicas.

Conforme especificação da Norma Técnica Brasileira (NBR) 13479/1995, o material compósito é obtido pela combinação de dois ou mais materiais, a fim de auferir propriedades e características específicas, superiores às suas parcelas individuais. Ao unir materiais distintos, como fibras de carbono ou de vidro com resinas poliméricas, os compósitos oferecem um leque de vantagens: (i) notável leveza quando comparada a materiais tradicionais (o aço, por exemplo); (ii) boas propriedades mecânicas, bem como uma notável durabilidade e resistência à corrosão (Ishikawa *et al.*, 2018; Safri *et al.*, 2018; Senthilkumar *et al.*, 2018; Alsubari *et al.*, 2021; Toor, 2018).

A matriz do CMP pode ser categorizada em dois grupos principais: termoplásticos e termorrígidos (ou termofixos), de acordo com Gasson (2002). Os termorrígidos são caracterizados por terem estruturas com ligações cruzadas entre as cadeias de moléculas, o que lhes proporcionam rigidez e resistência. Por conta disso, o uso deles é comum em setores que demandam alta resistência mecânica, como peças estruturais (Campbell, 2010; Marinucci, 2011; Neto; Pardini, 2016).

Diante disso, a relação entre a resistência mecânica dos materiais e sua densidade é um parâmetro importante no processo decisório para o desenho de um componente estrutural, não só pelas limitações de processo, mas também pela viabilidade econômica. Na Figura 1.3, é apresentado um exemplo da relação entre a resistência à tração ( $\sigma_f$ ) e a densidade do material ( $\rho$ ) (Ashby, 2012).

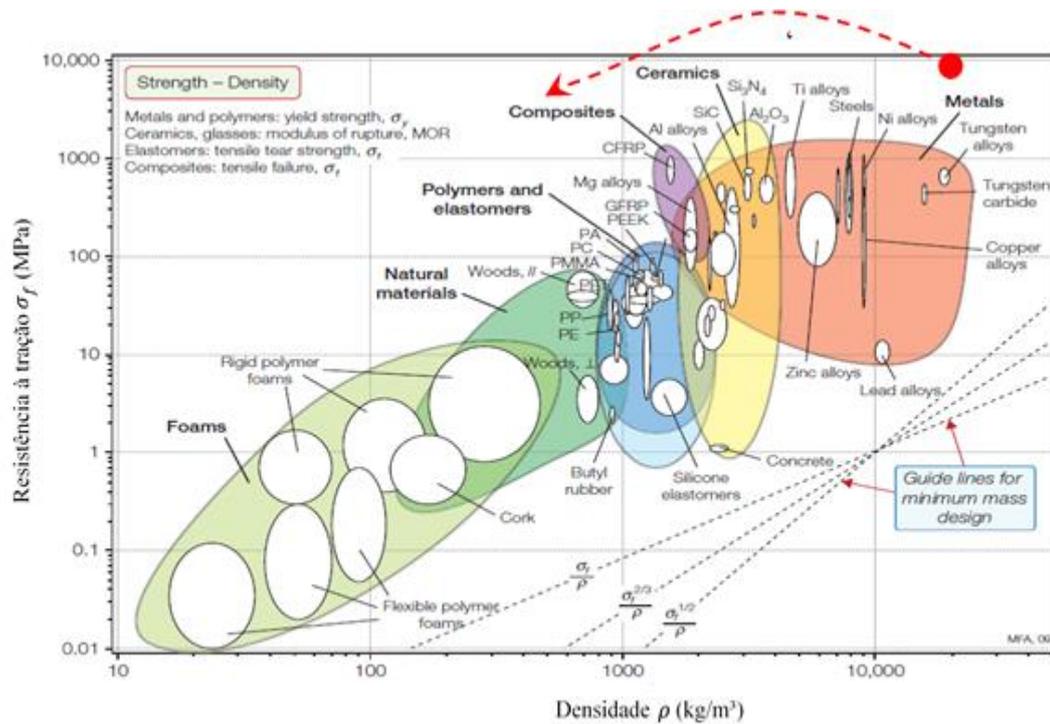


Figura 1.3 – Resistência  $\sigma_f$  em função da densidade  $\rho$   
 Fonte: adaptado de Ashby (2012).

Embora as propriedades mecânicas – como a relação da resistência do material frente à sua densidade – sejam características fundamentais no projeto de produto, especialmente quando abordados do ponto de vista estrutural, é a versatilidade e a diversidade na fabricação dos materiais compósitos que estão se tornando a primeira opção dos engenheiros. Todos esses atributos, além da liberdade de processabilidade, permitem a criação de *designs* aerodinamicamente eficientes e mecanicamente capazes de suportar carregamentos elevados, que maximizam a eficiência energética dos veículos, os quais passam por geometrias complexas bioinspiradas e estruturas biomiméticas compósitas ultraleves (Milwich, 2015; Mallick, 2020; Boaretto *et al.*, 2021).

No entanto, a escolha de um material compósito para aplicações em componentes automotivos necessita de um olhar específico para as características termomecânicas do material final, intrinsecamente ligadas à matriz polimérica. Esse processo, frequentemente, exige o desenvolvimento de novos polímeros, ou composições, que visam a atender a diferentes condições de contorno de uso dos produtos a serem desenvolvidos (Meyers, 2008).

Por mais que essa abordagem personalizada seja essencial para enfrentar os desafios da aplicação automotiva e elevar o desempenho dos compósitos, ela também ressalta uma das limitações intrínsecas dos polímeros. Meyers (2008) reforça as limitações termomecânicas dos

polímeros e sua influência na temperatura máxima de operação dos materiais compósitos de matriz polimérica, mencionando, especificamente, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) como um ponto crítico para uso dos polímeros. As altas temperaturas podem levar à degradação, instabilidade dimensional e perda de rigidez desses materiais, o que limita sua aplicação em setores como o aeroespacial, o automotivo e o de construção civil, nos quais as condições termomecânicas são rigorosas (Meyers, 2008).

Nesse contexto, os compósitos nanoestruturados surgem como uma solução inovadora promissora, em que se busca a incorporação de nanomateriais, tais como nanopartículas ou nanotubos, em matrizes poliméricas, o que pode otimizar as propriedades dos polímeros de maneira substancial. Esses novos compósitos não apenas possuem as vantagens intrínsecas dos polímeros, como leveza e facilidade de processamento, mas também aprimoram significativamente seu desempenho em condições termomecânicas adversas. As pesquisas envolvendo compósitos com nanopartículas continuam avançando e demonstrando o potencial da inovação, a fim de preencher a lacuna deixada pelas limitações dos polímeros, como evidenciado por Boaretto *et al.* (2023).

Devido à importância desses compósitos, para fins de delimitação de escopo, esta pesquisa versa sobre uma matriz polimérica termorrígida do tipo epóxi, devido à sua estabilidade dimensional, ao bom desempenho mecânico e às excelentes propriedades físicas e químicas que possui, de acordo com Campbell (2010) e Balguri *et al.* (2021). Sobre o agente de nanoestruturação, o trabalho consiste em explorar os efeitos da utilização de nanopartículas de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ). Essa escolha ocorre por três motivos essenciais: a) por ser um mineral estratégico e portador de futuro (Castro *et al.*, 2022); b) pela alta disponibilidade de minérios ricos em nióbio no Brasil (Bruziquesi *et al.*, 2020); e c) pelas diferentes propriedades físicas e químicas do  $Nb_2O_5$  (Zhao *et al.*, 2012).

No que concerne à relevância desta investigação, ressalta-se a exploração de uma nova faixa para adição de nanopartículas em matriz polimérica, na ordem das partes por milhão (ppm), em que a quantidade a ser incorporada não atua mais como reforço da matriz, mas, sim, como agente de modificação da cadeia polimérica.

Diante disso, o objetivo desta tese é: avaliar o efeito da adição de nanopartículas de  $Nb_2O_5$  nas propriedades termomecânicas de materiais poliméricos de base epóxi, de forma experimental e por modelamento matemático, a fim de propor um modelo mecânico equivalente simplificado da nanoestrutura resultante.

A fim de atingir o objetivo geral, parte-se dos seguintes objetivos específicos:

- a) caracterizar o tamanho, a superfície e estrutura cristalina das nanopartículas;
- b) investigar o efeito da incorporação de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em diferentes concentrações, na estrutura e nas propriedades termomecânicas da matriz polimérica por meio de suas respostas dinâmico-mecânicas;
- c) avaliar o efeito do empacotamento das nanopartículas em função da concentração mássica e do número, no módulo de armazenamento ( $E'$ ), por modelamento matemático e medições;
- d) propor um modelo de estrutura equivalente, simplificada e representativa para compósitos de matriz polimérica termorrígida modificadas por nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  capaz de replicar os efeitos avaliados na escala nanométrica e validar sua atuação em escala macroscópica.

Considerando os objetivos propostos, recomenda-se a avaliação de variáveis como: (i) a quantidade de partículas adicionadas ao polímero; (ii) o tamanho das partículas; (iii) o tipo do material nanométrico; (iv) a dispersão das nanopartículas no meio; (v) o caminho médio livre entre as partículas; e (vi) a compatibilidade da partícula com a matriz. Com isso, buscou-se desenvolver um modelo representativo que correlacionasse o incremento das propriedades termomecânicas dos compósitos levando em consideração os fatores de impacto supracitados.

As premissas que fundamentam o desenvolvimento desta tese são:

- a) as frações mássicas utilizadas na elaboração de compósitos de base epóxi são notadamente menores para cargas baseadas em GO do que para  $\text{TiO}_2$ ;
- b) baixas concentrações de GO e grafeno (250 e 500 ppm) foram adicionadas à matriz polimérica epóxi e apresentaram incrementos de propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de armazenamento. Para a temperatura de transição vítrea, os resultados não são aditivos, ora com ganhos, ora com perdas na  $\Delta T_g$  em relação à resina original;
- c) via de regra, a forma de incorporação das nanopartículas se vale do processo de dispersão prévia em solvente e, após essa dispersão, a suspensão obtida é adicionada à matriz polimérica. Após a adição completa, o solvente é extraído da mistura. Usualmente, para a produção de compósitos, a adição de nanopartículas é dada por percentual mássico ou percentual volumétrico;

- d) o processo de nanoestruturação de polímeros não segue um conceito aditivo, ou seja, o incremento de massa de nanopartículas incorporadas ao compósito não corresponde, necessariamente, ao aumento de propriedades termomecânicas;
- e) o estado de dispersão/aglomeração das nanopartículas tem influência direta nos resultados das propriedades termomecânicas do compósito, as quais são dependentes das características físico-químicas da partícula nessa escala.

A partir dessas premissas, foram formuladas as hipóteses referentes ao incremento de propriedades termomecânicas em compósitos de matriz polimérica, bem como o fenômeno associado a tal incremento. Ei-las:

- a) os incrementos nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito podem ser obtidos quando pequenas quantidades, e.g., ppm, de nanopartículas de óxidos metálicos forem adicionadas à matriz polimérica;
- b) a correta dispersão das nanopartículas no polímero, considerando sua distribuição em função do volume, massa ou número, pode revelar uma relação de dependência entre as propriedades termomecânicas do compósito com o caminho médio livre resultante das partículas na matriz.

Apresentados os objetivos, premissas, hipóteses e justificativa desta tese, informa-se que ela está dividida em seis capítulos: introdução; referencial teórico; materiais e métodos; resultados e discussão; considerações finais; conclusões. Por fim, são apresentadas as referências que deram suporte a este estudo. Inicia-se com os objetivos que norteiam esta pesquisa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, discorre-se sobre o estado da arte no que se refere aos temas centrais desta investigação sobre compósitos nanoestruturados, matriz polimérica e nanopartículas. Inicia-se com a definição do conceito de *materiais compósitos*, seguido da descrição da estrutura química e propriedades das resinas epóxi. Na sequência, é apresentada uma revisão literária sistematizada – executada nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science* – sobre “Nanopartículas como reforço em matriz polimérica”, a qual teve como resultado o levantamento de 10.143 publicações, entre 1994 e março de 2023, relacionadas ao tema de interesse. Além disso, apresenta-se a análise bibliométrica dos dados obtidos com a revisão. São abordados, ainda, os fundamentos e conhecimentos sobre pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), propriedades das nanopartículas e compósitos poliméricos, técnicas de caracterização de compósitos poliméricos e fatores relacionados à interação da nanopartícula com a matriz polimérica.

### 2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos, em geral, apresentam-se como uma combinação de duas ou mais fases insolúveis e distintas quimicamente entre si. No entanto, essa definição não é suficiente, e três outros critérios têm de ser satisfeitos antes de esse material ser considerado um compósito. O primeiro é que os componentes devem estar presentes em proporções razoáveis, ou seja, superior a 5% de cada material. O segundo é que as fases constituintes devem ter diferentes propriedades e, portanto, as propriedades do compósito são sensivelmente diferentes das propriedades dos constituintes. A terceira é que o compósito é produzido por misturas e combinações dos componentes por diversos meios (Shaharuddi *et al.*, 1994).

Segundo Callister (2008), os compósitos são constituídos por uma fase denominada “matriz” e outra “reforço”; ademais, são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem. Porém, cada propriedade é influenciada de maneira distinta, resultado, principalmente, das interações entre matriz e reforço. Para Martins *et al.* (2022), o interesse no uso de materiais compósitos vem crescendo,

especialmente os de matriz polimérica, uma vez que apresentam elevada versatilidade na incorporação de distintas fases de reforço, ampliando as opções de seu uso pela indústria.

Os materiais compósitos podem ser baseados em matrizes poliméricas (compósitos poliméricos) (Lee *et al.*, 2018); matrizes cerâmicas (compósitos cerâmicos) (Seretis *et al.*, 2018) ou, ainda, matrizes metálicas (compósitos metálicos) (Sharma *et al.*, 2018). Dentre esses, os compósitos poliméricos são amplamente utilizados em diversas aplicações, pois os polímeros, atuando como matriz, oferecem vantagens sobre outros materiais, proporcionando propriedades otimizadas (Camargo; Satyanarayana; Wypych, 2009; Lee *et al.*, 2018).

Segundo Martins *et al.* (2022), a matriz mais utilizada para materiais compósitos é a polimérica, devido à duas razões principalmente: a) as propriedades mecânicas dos polímeros são inadequadas para várias aplicações. As suas resistências são muito inferiores se comparadas com as de metais e cerâmicos, isto é, existe um grande benefício potencial usando o processo de reforço em materiais poliméricos; e b) o processamento de compósitos poliméricos não necessita de altas pressões e de altas temperaturas.

Uma classificação simples para as matrizes poliméricas pode ser proposta como: (i) termorrígidos; (ii) termoplásticos; e (iii) elastômeros, sendo todas importantes para compósitos (Shaharuddi *et al.*, 1994). Segundo Campbell (2010), para cada uma das classificações, há tipos de polímeros específicos para elaboração de materiais compósitos estruturais. Para os termoplásticos, os mais comuns são: polietileno de alta densidade (PEAD); polipropileno (PP); poliestireno (PS); policarbonato (PC); poliamida (PA); poliéter-éter-cetona (PEEK) e polisulfona (PSU). Já para os termorrígidos: epóxi; éster vinílica, fenólica, melamínica, bismaleimida e poliimida.

Quando observado pelo critério do custo, os polímeros apresentam uma escala de valor inversamente proporcional à simplicidade de sua estrutura molecular, conforme Marinucci (2011). Dessa forma, reitera-se a importância do equilíbrio entre propriedades e custo para se produzir compósitos viáveis economicamente e escaláveis em termos de disponibilidade, processabilidade e produção.

No entanto, cabe ressaltar que as resinas epóxi são materiais frágeis devido à estrutura reticulada e, por consequência, têm baixa resistência ao impacto e à fratura. Ademais, essa desvantagem pode limitar a sua aplicação em áreas que requerem altas temperaturas de trabalho e desempenho estrutural (Augustsson, 2004; Tijana *et al.*, 2014). Nas últimas décadas, pesquisas relacionadas à modificação de matrizes poliméricas para potencialização de suas

propriedades intrínsecas trouxeram a perspectiva de materiais feitos “sob medida”, lançando luz sobre uma classe de materiais conhecida como compósitos nanoestruturados, difundida pelo grupo de pesquisa da Toyota, o que abriu uma nova dimensão na Ciência dos Materiais (Kuila *et al.*, 2010; Ibeh; Bubacz, 2008). Boaretto *et al.* (2023) apresentaram uma vasta revisão de literatura com foco na modificação de matrizes epóxi com partículas orgânicas como grafeno, óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafeno; e as inorgânicas, como óxido de titânio, óxido de silício e óxido de zinco.

Por outro lado, o incremento de propriedades em compósitos modificados por nanopartículas depende, também, de fatores como: métodos de dispersão, tamanho e conteúdo das partículas, área de superfície específica das partículas e o caminho médio livre entre elas, mostrando a relação íntima entre a quantidade de nanopartículas adicionadas, dispersões homogêneas e as propriedades resultantes. Tais condições direcionam à necessidade de aprofundar pesquisas científicas na área dos compósitos sob a ótica das propriedades termomecânicas e revelam um cenário auspicioso para o desenvolvimento de aplicações personalizadas que resultem em materiais de alto desempenho e únicos.

Dissertado acerca dos materiais compósitos, no próximo subcapítulo, discorre-se sobre um tipo específico, o compósito polimérico de matriz epóxi.

### 2.1.1 MATRIZ EPÓXI

A *resina epóxi* é definida por Lee e Neville (1967) como “qualquer molécula contendo mais de um grupo  $\alpha$ -epóxi, seja ele interno, terminal ou em estruturas cíclicas, capaz de ser convertido em formas termofixas úteis”. O termo é utilizado para indicar as resinas tanto na forma termoplástica, *i.e.*, antes da cura, quanto na termofixa, *i.e.*, curada. A definição é amplamente aceita e adotada por outros autores em publicações mais recentes, corroborando a visão de outros pesquisadores, como Ellis (1993), Gibson (2017), Oldring (2003), Petrie (2006) e Mouritz (2012).

As resinas possuem dois ou mais grupos epóxi em forma de anel no monômero, conforme demonstrado na Figura 2.1. Esse grupo, que é alternativamente referido como epóxido ou oxirano, pode estar dentro do corpo da molécula, mas, geralmente, é terminal. Para que seja possível obter uma estrutura reticulada, é necessário que a funcionalidade seja maior

que dois desses grupos por molécula na resina precursora. A parte não epoxídica da molécula pode ser alifática, cicloalifática ou aromática e pode conter insaturação. Analogamente, isso se aplica aos agentes de reticulação, popularmente conhecidos como “agentes de cura ou endurecedores” (Gibson, 2017).

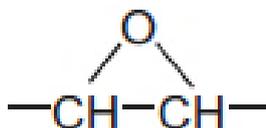


Figura 2. 1 – Representação do grupo epóxi, também referido como epóxido ou oxirano  
Fonte: Gibson (2017).

As resinas epóxi curadas são polímeros termofixos amorfos. A versatilidade de suas formulações, aliadas ao excepcional equilíbrio entre suas propriedades físico-químicas, são atrativas que as tornaram materiais tão populares para variadas aplicações, como em isolamento elétrico, tintas e revestimentos, compósitos estruturais e adesivos (Gibson, 2017). Quanto ao equilíbrio entre suas propriedades, tem-se como exemplo, temperaturas de transição vítrea, que podem variar na faixa de 60-250 °C, ou resistência à tração que pode exceder 80 MPa combinada com um nível útil de ductilidade, com valores de alongamento à ruptura na faixa de 5-10 % –

O óxido de etileno (referido, nesta tese, simplesmente como “anel epóxi”) apresenta estrutura geométrica planar. Essa estrutura é plana, com ângulos de ligação e comprimentos (Figura 2.2) determinados a partir de medidas de difração de elétrons e espectroscopia de micro-ondas (Ellis, 1993; Lwowski, 1984; Lewars, 1984; Peters, 1967). O momento de dipolo dos éteres simples é de 1,1 e 1,3 Debyes (D); o do óxido de etileno é de 1,82 e 1,91 D na solução de benzeno e na fase de vapor, respectivamente.

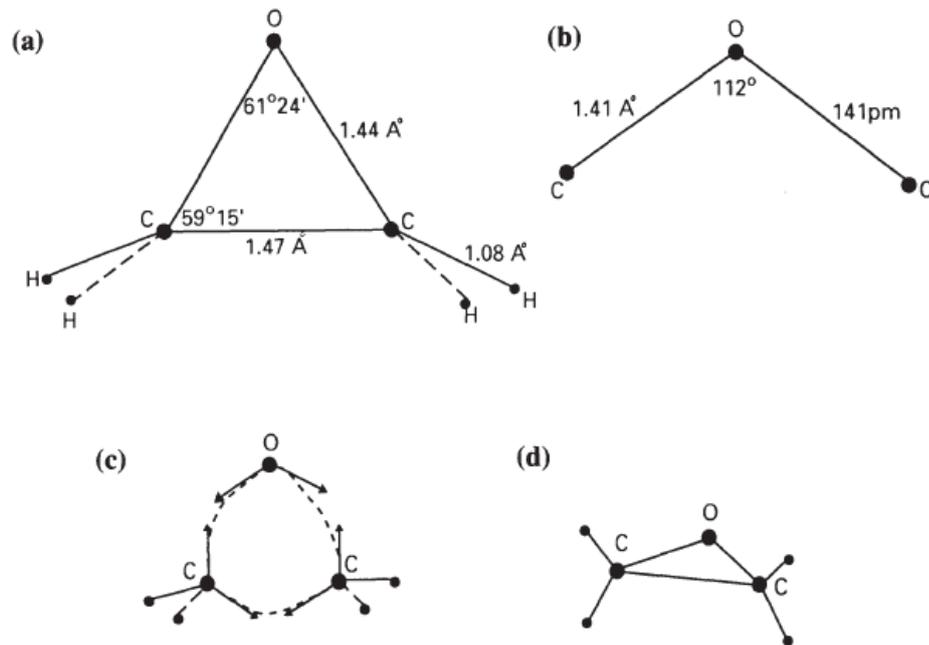


Figura 2. 2 – A estrutura do anel epóxi: (a) comprimentos e ângulos de ligação para óxido de etileno; (b) comprimentos e ângulos das ligações C-O para éter dimetílico (as posições dos átomos de hidrogênio não mostradas); (c) ligações 'dobradas' no anel epóxi tensionado; e (d) vista de projeção de óxidos de etileno. Fonte: adaptado de Ellis (1993).

A construção de sistema epóxi mais popular no mercado é a da resina precursora à base de éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA, Figura 2.2) com o agente de reticulação a base de trietilenotetramina (TETA, Figura 2.3). São sistemas comerciais de baixo coeficiente de contração pós-cura quando comparados a outros polímeros de condensação, dada sua capacidade de reticular as cadeias da resina, com extensores ou entre si, sem que ocorra a eliminação de subprodutos de condensação, como, por exemplo, da água. As resinas epóxi são pioneiras nessa condição – a qual é incomum para essa classe de polímeros – ao contrário de resinas fenólicas e amínicas, que produzem água a partir da polimerização.

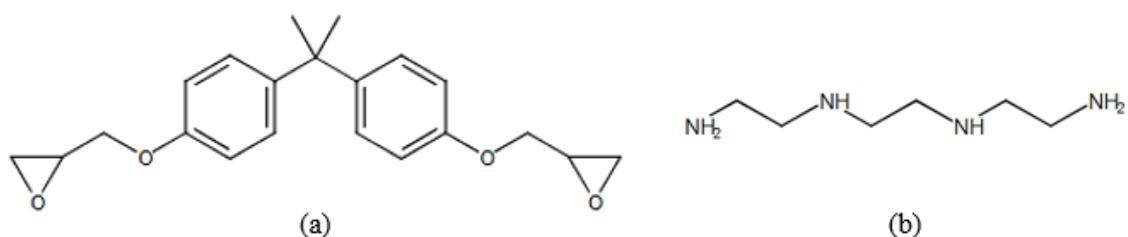


Figura 2. 3 – Representações químicas de a) éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA); e b) trietilenotetramina (TETA) (Cas Common Chemistry, 2022a, 2022b).

As propriedades das resinas epóxi variam de acordo com a estrutura físico-química dos materiais de partida utilizados (disposição molecular, composição química da resina base e do agente de reticulação etc.), do momento em que são ensaiados (antes ou após a cura), da proporção do agente de reticulação em relação à resina, entre outros. No que tange ao processamento, o tensionamento do anel no grupo epóxi o torna reativo a diversas espécies químicas, especialmente as doadoras de prótons (Figura 2.4a). Com isso, é responsável por formar ligações cruzadas por um mecanismo de condensação com vários tipos de agentes de reticulação.

A reatividade do anel epóxi é aumentada pela presença da ligação éter separada por uma ligação metileno (Figura 2.4b) (Gibson, 2017).

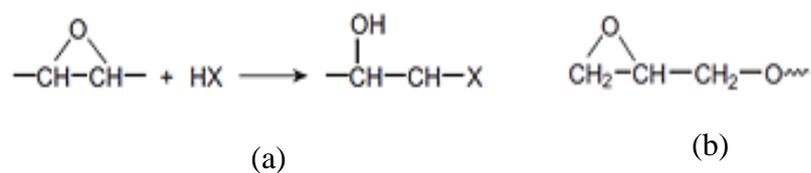


Figura 2. 4 – Representação esquemática da reatividade do grupo epóxi – (a) doadora de prótons, e (b) Ligação metileno.  
Fonte: Gibson (2017).

A reticulação pode ocorrer também sem o uso de agentes de cura, como, por exemplo, por meio do uso de catalisadores, como o trifluoreto de boro ou uma amina terciária (Brydson, 1999).

Apresentadas as propriedades e interações moleculares da matriz polimérica, no próximo subcapítulo, discorre-se sobre a formação dos compósitos.

### 2.1.2 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS COMO REFORÇO EM MATRIZ POLIMÉRICA: BASE DE DADOS

A nanotecnologia abrange uma variedade de campos de estudo, incluindo a biologia, física, química e ciências dos materiais. É uma ciência multidisciplinar contemporânea que, para obter soluções novas e únicas, utiliza uma tecnologia desenvolvida a partir da manipulação de partículas minúsculas de materiais naturais e sintéticos. O marco inaugural na jornada da nanotecnologia moderna remonta a uma palestra proferida pelo físico Richard Feynman, em

1959, intitulada "Há espaço na parte de baixo?". Nessa palestra visionária, esse físico especulou sobre a possibilidade de manipular átomos e moléculas individualmente, lançando as bases para a exploração das propriedades únicas dos materiais em escala nanométrica.

Mas o termo *nanotecnologia* foi cunhado antes ainda, em 1974, por Norio Taniguchi, para descrever processos de semicondutores como deposição de filme fino e moagem de feixe de íons exibindo controle característico da ordem de um nanometro (Taniguchi, 1974). Em 1981, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer apresentaram o desenvolvimento da microscopia de tunelamento, uma técnica que permite a visualização de superfícies em escala atômica, o que configurou um grande avanço para a nanotecnologia (Binnig e Rohrer, 1986).

Contudo, foi em 1986, com o livro *Engines of creation: the coming era of nanotechnology*, de Drexler (1986), que o termo da *nanotecnologia* foi popularizado, pois eram exploradas as possibilidades de construir máquinas e dispositivos átomo por átomo.

A fim de verificar o *status quo* da produção científica acerca de nanomateriais e, mais especificamente, dos compósitos de matriz polimérica, foram adotadas 3 estratégias de busca, com o objetivo de capturar o maior número de informações sobre o tema:

- a) uma revisão de literatura nas bases de dados bibliográfica *Scopus* e *Web of Science*, abrangendo publicações de 1994 a março de 2023, com foco em compósitos nanoestruturados de matriz polimérica, denominada de busca ampla, conforme demonstrado na Figura 2.6 (a<sub>1</sub>). É apresentado, também, um resumo executivo com a estratégia de busca e um resumo dos principais dados coletados em ambas as plataformas, como na Figura 2.6 (a<sub>2</sub>);
- b) uma revisão de literatura nas bases de dados bibliográfica *Scopus* e *Web of Science*, abrangendo publicações de 1994 a março de 2023, com foco em compósitos de matriz polimérica envolvendo nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, denominada de busca restrita, como demonstrado na Figura 2.6 (b<sub>1</sub>). Além disso, é apresentado um resumo executivo com a estratégia de busca e um resumo dos principais dados coletados em ambas as plataformas (Figura 2.6 (b<sub>2</sub>));
- c) um artigo de revisão que versa sobre propriedades termomecânicas de compósitos de matriz epóxi, estruturados com nanopartículas orgânicas e inorgânicas, métodos de dispersão, caracterizações e quantidades mássicas envolvidas nas misturas (Boaretto *et al.*, 2023).

Para a busca ampla, foram localizados um total de 4.009 artigos na base de dados *Scopus* e 6.134 na *Web of Science*. A Figura 2.5 apresenta a evolução científica no período citado, em que se nota uma tendência crescente de publicações. A análise detalhada – com dados específicos das áreas do conhecimento que mais publicam sobre o tema, autores mais citados e relação entre pesquisadores – podem ser encontradas no anexo disponível no *QR Code* 2.6 (a<sub>2</sub>).

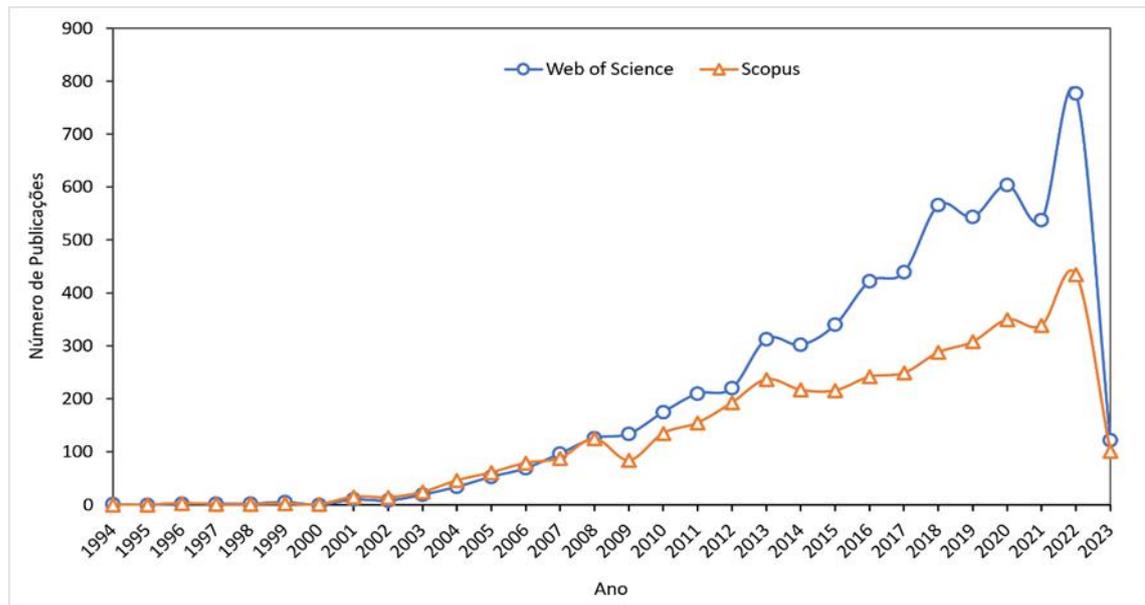


Figura 2. 5 – Evolução da produção científica anual sobre nanopartículas (1994-2023)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023)

O conteúdo desta revisão pode ser lido ao serem abertos os *QR Code* apresentados na Figura 2.6.



Figura 2. 6 – *QR Code* com o conteúdo da revisão bibliográfica, considerando (a<sub>1</sub>) resumos dos *papers* da busca ampla; (a<sub>2</sub>) resumo executivo da busca bibliográfica ampla; (b<sub>1</sub>) resumos dos *papers* da busca restrita; (b<sub>2</sub>) resumo executivo da busca bibliográfica restrita.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Com base na *Web of Science*, o Brasil figura a 13ª colocação dentre os 95 países que publicam sobre compósitos de matriz polimérica. A China e a Índia são os que lideram, ocupando a primeira e segunda posição, respectivamente. A Figura 2.7 mostra os 15 países que mais publicaram em ambas as bases de pesquisa sobre o referido tema.

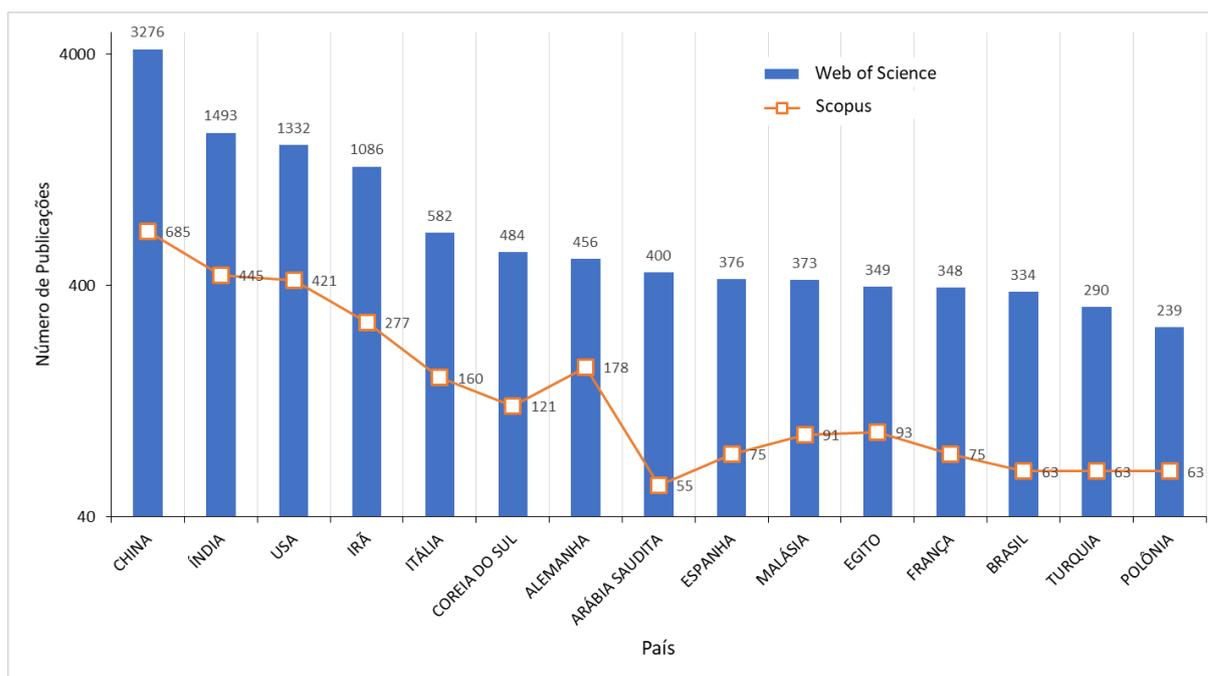


Figura 2. 7 – Valor de produção científica acumulada para os 15 países que mais publicaram no período de 1994-2023.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

De acordo com a definição do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI, 2019), a nanotecnologia é considerada – em termos de soberania nacional, não só pelo Brasil, mas também pelas maiores nações e blocos econômicos mundiais (Estados Unidos, Coreia do Sul, Japão, União Europeia, Suíça, Rússia, Inglaterra, China) – uma tecnologia estratégica, e, pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), uma das bases das tecnologias convergentes e habilitadoras, responsável por moldar a próxima revolução industrial e trazer impactos positivos para o desenvolvimento social e econômico mundial.

No plano de ação de CT&I para tecnologias convergentes e habilitadoras (MCTI, 2019), a nanotecnologia possui características transversal, disruptiva e pervasiva, dedicada à compreensão, ao controle e à utilização das propriedades da matéria na nanoescala ( $10^{-9}$ m). Dessa forma, acomoda facilmente todas as áreas do mundo dos negócios. As novas

propriedades dos nanomateriais, conquistadas a partir do entendimento e da utilização da nanotecnologia, revolucionam não somente os produtos, mas, também, os bens de capital, as máquinas para produção e a prestação de serviços, com inovações até pouco tempo inimagináveis como aplicações em altas temperaturas.

No entanto, ao se analisar o gráfico que representa o valor acumulado de publicações no período de 1994 a março de 2023 (Figura 2.8), conforme estratégia da busca ampla (Figura 2.6 a2), pode-se verificar que a nanotecnologia continua a ser uma inovação em estágio inicial, demandando avanços para sua maturação e escala de produção industrial.

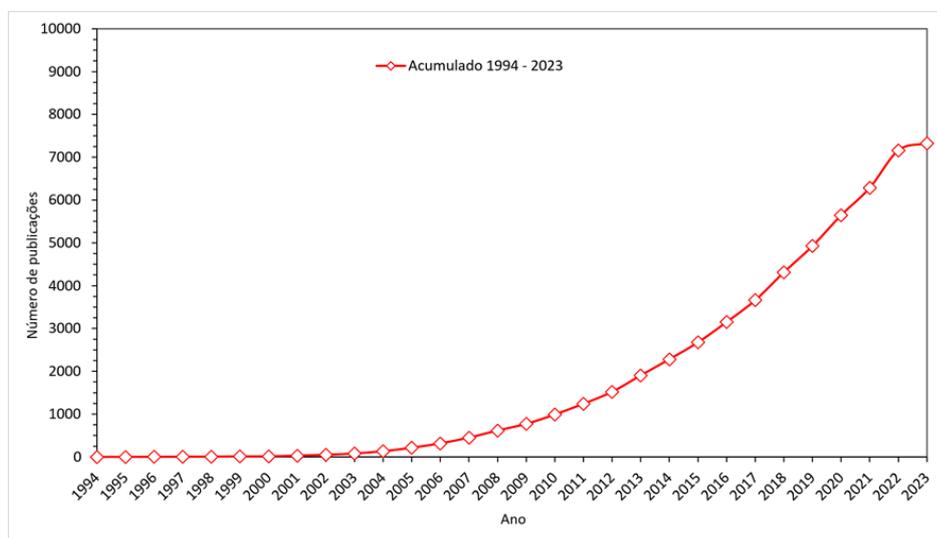


Figura 2. 8 – Evolução da produção científica anual acumulada para compósitos de base polimérica alterados com nanopartículas

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Para fins de geração de uma base científica mais seletiva, realizou-se uma investigação restrita na literatura, considerando o tema específico desta tese: nanopartículas de pentóxido de nióbio, propriedades termomecânicas e compósitos de matriz epóxi, nas mesmas bases de dados e no mesmo período da pesquisa anterior (1994 a 2023). Foram localizados um total de 195 artigos na base de dados *Scopus* e 305 na *Web of Science*, indicando que, apesar do crescimento das publicações, o tema desta tese ainda carece de investigação científica, de acordo com a compreensão do gráfico da Figura 2.9.

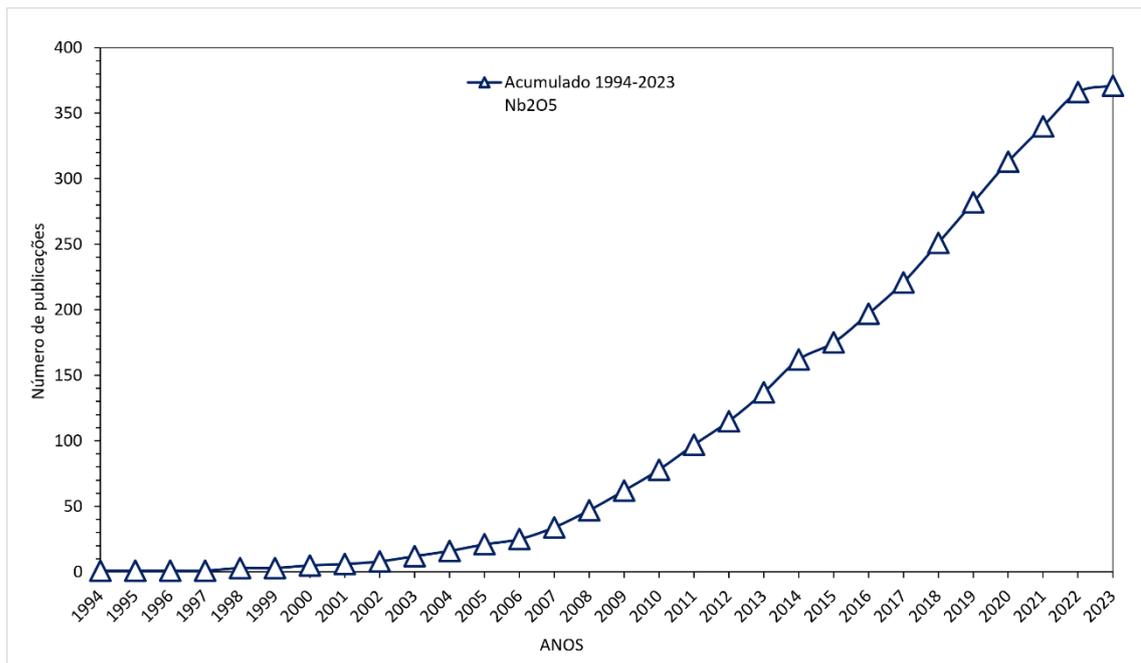


Figura 2. 9 – Evolução da produção científica anual acumulada para nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dispersas em base polimérica  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Embora a pesquisa restrita mostre um panorama geral sobre compósitos de matriz polimérica relacionadas ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nas bases de pesquisa já mencionadas, ressalta-se que apenas 3 artigos, de um mesmo grupo de pesquisadores brasileiros, correlacionam a partícula à matriz epóxi (Serenário *et al.*, 2022). As pesquisas focaram na avaliação de desempenho da matriz epóxi modificada com pentóxido de nióbio para revestimentos, com avaliação de comportamento sob altas temperaturas e ambientes agressivos.

As publicações encontradas na pesquisa restrita mostram um cenário em que o Brasil é classificado como o segundo país com o maior número de publicações, tendo como base a estratégia de busca utilizada e descrita na Figura 2.6 (a<sub>2</sub>). Tal condição pode ser atribuída, em parte, à liderança nacional na produção comercial de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que pode influenciar esse padrão de comportamento. A Figura 2.10 mostra os percentuais com base na *Web of Science*.

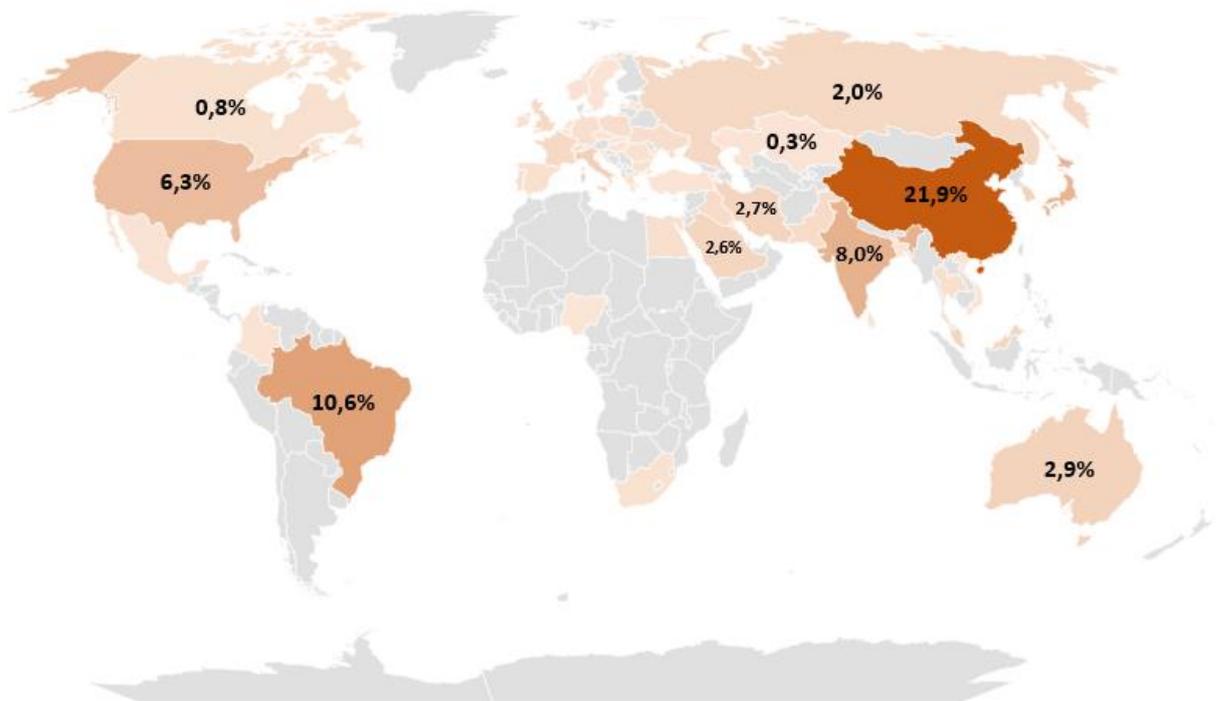


Figura 2. 10 – Evolução da produção científica anual acumulada para nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em base polimérica (1994-2023).

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Ao se observar os dois maiores países com publicações, de acordo com a busca restrita – China e Brasil respectivamente – é possível traçar uma rede semântica tendo como base a relação entre os autores, como demonstrado na Figura 2.11.

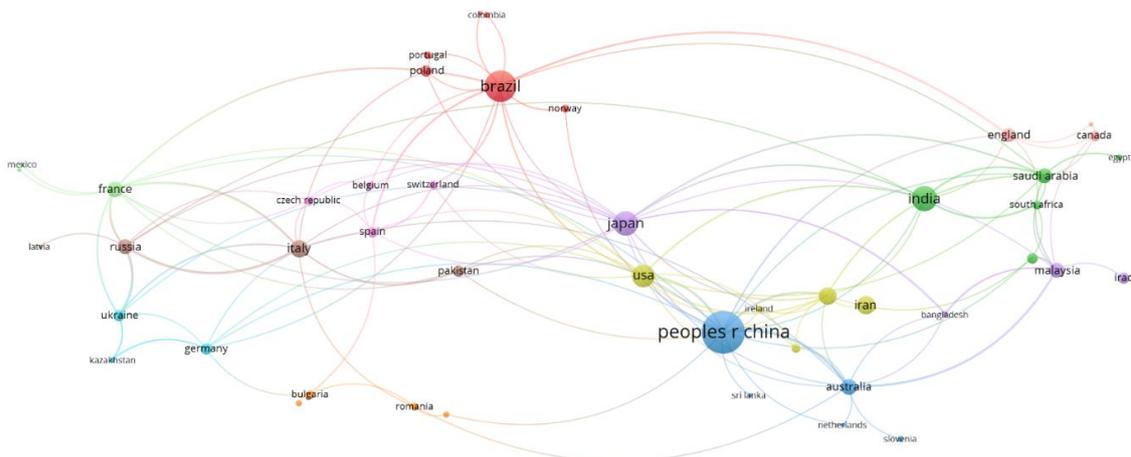


Figura 2. 11 – Rede semântica dos países com publicação relacionada a nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em base polimérica da busca restrita (1994-2023).

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Ao separar as redes de colaboração, observa-se que não ocorrem ligações diretas entre os países, ou seja, os pesquisadores não possuem produção científica colaborativa, embora o

Japão e os Estados Unidos sejam países comuns nessa abordagem, apresentando um grau de importância forte frente ao número de publicações, como se pode ver na Figura 2.12 (a e b).

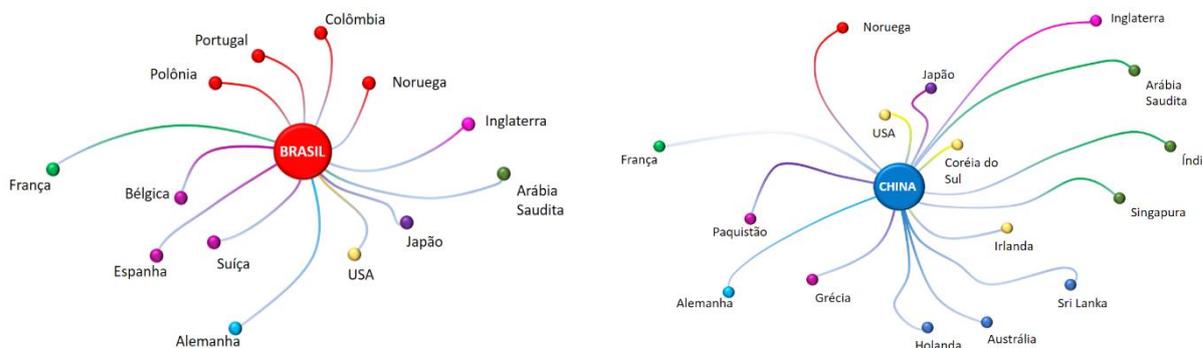


Figura 2. 12 – Rede semântica dos países com publicação relacionada às nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em base polimérica da busca restrita (1994-2023): a) – Rede de colaboração de publicações, base Brasil, (b) – Rede de colaboração de publicações, base China.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Boaretto *et al.* (2023) realizaram uma revisão de literatura sobre as variáveis que afetam as propriedades termomecânicas dos compósitos, com ênfase na avaliação da quantidade de reforço agregado à matriz polimérica. Os autores exploraram os métodos de incorporação das nanopartículas, tipos de partículas (orgânicas e inorgânicas) e as concentrações adotadas, porém, foi possível perceber que as nanopartículas utilizadas (principalmente as partículas óxidas) usualmente eram acrescentadas na matriz como recebidas, ou seja, o processo de dispersão tinha a função de espalhamento na resina epóxi e não uma busca pela redução da matéria à uma escala em que a partícula foi adquirida. Outro ponto percebido pelos autores foi que grandes quantidades mássicas de nanopartículas também geraram ganhos em propriedades termomecânicas e, embora seguindo a premissa de não ser uma propriedade aditiva, incrementos substanciais de  $E'$  e  $T_g$  foram obtidos. Tais condições poderiam ser explicadas pela atuação de mecanismos de aglomeração capazes de gerar entidades aptas a interagir com a matriz, porém, não utilizando-se das características de energia de superfície típicas das nanopartículas. Com base no estudo, concluiu-se que há uma relação entre o caminho médio livre das partículas e a modificação das propriedades intrínsecas dos polímeros.

Ao explorar as características e potencialidades das nanopartículas na matriz polimérica, delineia-se uma visão abrangente das nuances envolvidas na formação de compósitos, passando por processos de desaglomeração de nanopartículas até as formas de incorporação no polímero. Este substrato conceitual é crucial para a análise abrangente que se seguirá, em que a intersecção

entre as nanopartículas e a matriz polimérica se torna o epicentro da inovação em materiais compósitos avançados.

Além da matriz epóxi, outro composto que pode ser utilizado é o nióbio, sobre o qual se aborda a seguir.

### 2.1.3 NIÓBIO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O nióbio pertence à família 5A da tabela periódica, seu número atômico é 41 e sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante e com estrutura cúbica de corpo centrado. É o elemento menos eletropositivo da família 5, com o arranjo eletrônico na camada *d* do átomo contribuindo fortemente para a construção do sólido, caracterizando-se por apresentar alto ponto de fusão, de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A (Ferrari *et al.*, 2021).

Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas, como os de Lopes *et al.* (2015), Romero *et al.* (2016), Falk *et al.* (2017) e Lima *et al.* (2021). Tais modificações podem conferir a esses materiais certas atividades catalíticas interessantes, entretanto, é ainda baixo o número de trabalhos dedicados ao estudo das propriedades fotocatalíticas de óxidos de nióbio, como a estabilidade química e a faixa de absorção na região do visível (Lopes *et al.*, 2015; Lima *et al.*, 2021).

O Nb pode ser encontrado em cinco grandes classes de compostos, a saber: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos (Cecchi *et al.*, 2018; Da Rocha *et al.*, 2020), apresentando os estados de oxidação de +5 até -1. A exemplo dos óxidos, os estados de carga estão relacionados a diferentes estequiometrias nas fases do monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO<sub>2</sub>) e pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

O NbO possui estrutura cristalina cúbica de face centrada, enquanto o NbO<sub>2</sub> pode apresentar-se em estruturas tetragonal ou rutilo. Já o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pode apresentar-se nas estruturas monoclinica, tetragonal e ortorrômbica, conforme apresentado na Figura 2.13.

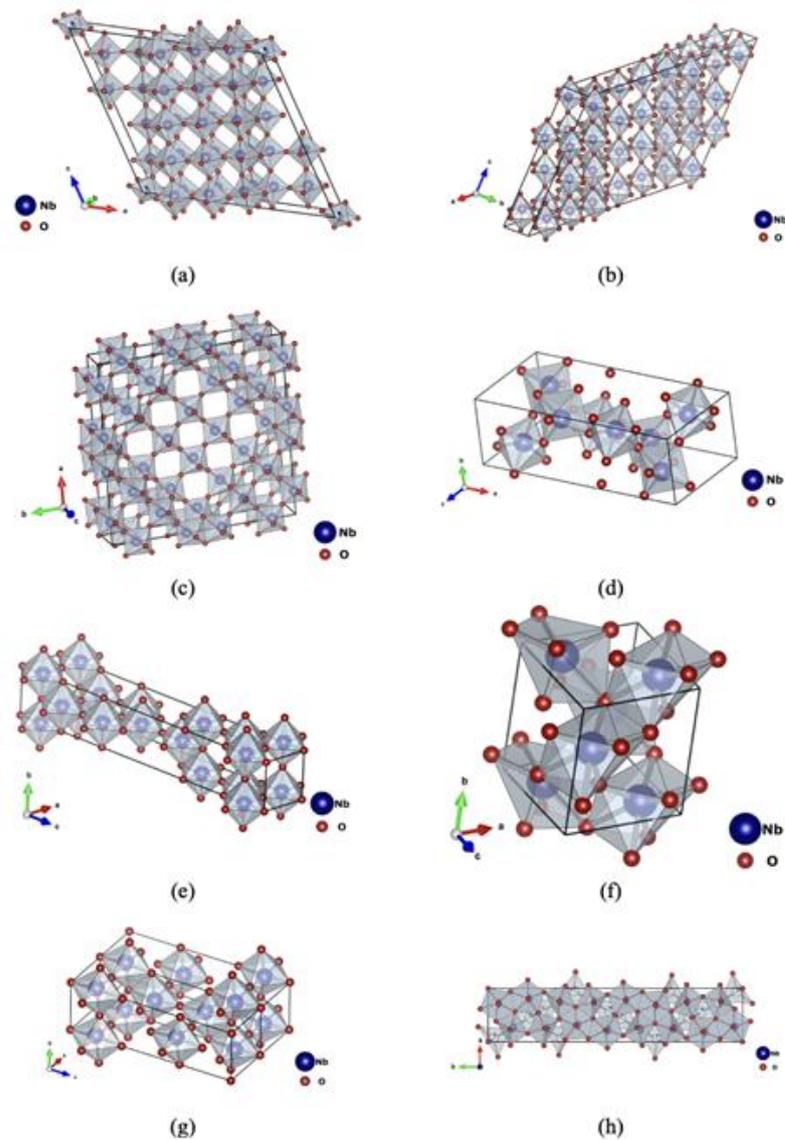


Figura 2. 13 – Estruturas cristalinas do pentóxido de nióbio: (a) estrutura monoclinica da fase N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (b) estrutura tetragonal da fase M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (c) estrutura monoclinica da fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (d) estrutura monoclinica da fase B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (e) estrutura tetragonal da fase P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (f) estrutura monoclinica da fase R-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; (g) estrutura ortorrômbica da fase T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e (h) estrutura monoclinica da fase Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico (apresentado na Figura 2.13), cujo grau está relacionado com o método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, o tempo e a temperatura de processamento (Romero *et al.*, 2016). Alguns estudos sobre as estruturas polimórficas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram realizados e diferentes resultados foram obtidos. Brauer (1941) encontrou o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900°C), fase M (900 a 1100°C) e fase H (acima de 1100°C). Já Schafer, Gruehn e Schulte (1966) encontraram três fases alotrópicas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

correspondentes às fases descritas anteriormente por Brauer (1941), no entanto, com temperaturas de transições levemente diferentes.

Em relação à estrutura cristalina, a literatura utilizada para identificação dos resultados do *DRX* apresenta sete polimorfos da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Schafer, Gruehn e Schulte (1966), seguindo a classificação de Brauer (1941), categorizam os principais polimorfos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com base na temperatura em que foram sintetizados. Essas estruturas foram indicadas pelas abreviaturas TT, T, M e H (derivadas do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, que significam, respectivamente: baixo-baixo, baixo, médio e alto). Outros polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram nomeados de acordo com a morfologia de suas partículas, referidas como B, N e R (derivadas do alemão *blätter*, *nadeln* e *prismen*, traduzidos, respectivamente, como: folhas/placas, agulhas e prismas), como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 – Principais polimorfos da fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e os parâmetros de rede descritos na literatura para cada um deles

<b>Estrutura cristalina</b>	<b>Designação</b>	<b>Parâmetros de rede</b>
Pseudo-hexagonal	TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 3,607 Å; c = 3,925 Å
Ortorrômbica	T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 6,175 Å; b = 29,175 Å; c = 3,930 Å
Tetragonal	M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 20,44 Å; c = 3,832 Å
Monoclínica	H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 21,153 Å; b = 3,8233 Å; c = 19,356 Å
Monoclínica	B- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 12,73 Å; b = 4,88 Å; c = 5,56 Å
Monoclínica	N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 28,51 Å; b = 3,830 Å; c = 17,48 Å
Tetragonal	P- $\text{Nb}_2\text{O}_5$	a = 3,876 Å; c = 25,43 Å

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é um semicondutor tipo *n*, com *band gap* variando de 3,1 a 4,0 elétron-volt (eV) (Brayner; Bozon-Verduraz, 2003). É um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É consideravelmente mais estável à redução do que o óxido de vanádio, que pertence à mesma família (5A) (Cecchi *et al.*, 2018; Da Rocha *et al.*, 2020) e tem sido estudado como uma alternativa ao  $\text{TiO}_2$ . As notáveis propriedades químicas e físicas fazem dele um material promissor para aplicação como adsorvente, sensor de gases, células solares em componentes eletrocromáticos (Lima *et al.*, 2021; Scherer, 2009; Mirzaei *et al.*, 2017; Viomar *et al.*, 2016).

Ademais, são conhecidas várias aplicações catalíticas dos óxidos nióbio (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Bruziquesi *et al.*, 2020). Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador quando adicionados em pequenas quantidades (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013).

Muito estudado como catalisador, o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tem sido utilizado em vários tipos de reações, tais como: esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação (Brayner; Bozon-Verduraz, 2003; Prado *et al.*, 2008). Além disso, a ampla variação da ligação Nb-O, de estruturas e a combinação com outros óxidos, resultam em propriedades únicas, descritas amplamente na literatura como catalisadores de diversas reações químicas (Ziolek, 2003).

Com base na Figura 2.6 (b<sub>2</sub>), o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é apresentado como carga para alteração de propriedades de CMP, em que se destacam cinco áreas do conhecimento: (a) ciência de materiais; (b) química; (c) física; (d) tecnologia; (e) engenharia, conforme ilustrado na Figura 2.14.

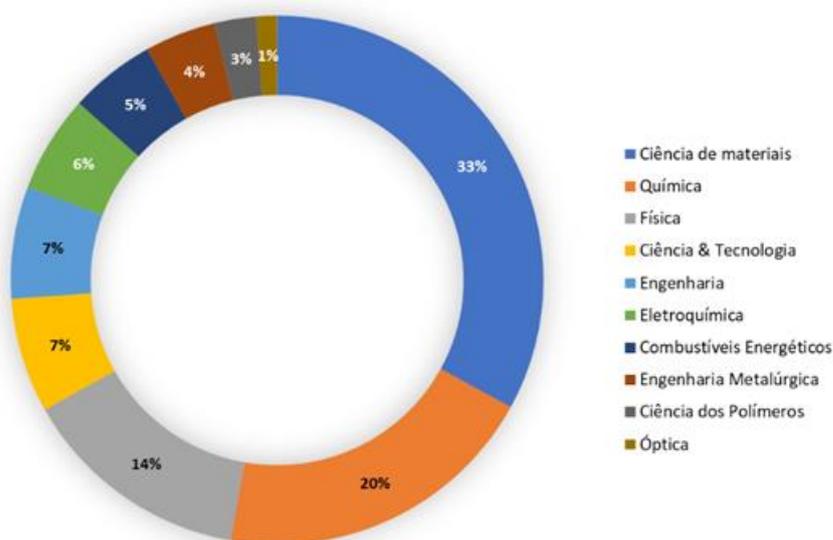


Figura 2. 14 Áreas do conhecimento com maior número de publicações segundo a estratégia proposta na busca restrita, de acordo com a base de dados *Web of Science*.  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

São notórios os esforços científicos e tecnológicos que têm sido envidados no aprimoramento da produção de nanopartículas com diferentes origens, tamanhos e morfologia, dado que a alteração de escala revela novas propriedades dos materiais (Bueno *et al.*, 2014). Essas propriedades podem ser finamente controladas ao se aplicar adequadas metodologias de

síntese (Scherer, 2009; Viomar *et al.*, 2016; Mirzaei *et al.*, 2017; Ody *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2021; Valcarenghi, 2021).

Liao *et al.* (2018) avaliaram o controle do tamanho, fase e morfologia do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para incremento do seu desempenho eletroquímico, enquanto Zhang *et al.* (2020) apresentaram um controle de tamanho e fase do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para formação de compósitos destinados à construção de ânodos para armazenadores de energia com propriedades melhoradas. Com esses estudos, percebeu-se que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exibe características físico-químicas interessantes e possui condições geopolíticas que o tornam um elemento atrativo para a formação de compósitos em território nacional.

Dito isso, a seguir, são exploradas as características essenciais das partículas na sua nanoescala ressaltando suas propriedades reveladas e possíveis aplicações.

#### 2.1.4 PROPRIEDADES DE INTERESSE DAS NANOPARTÍCULAS

À medida que as partículas diminuem de tamanho, as características dominantes não são mais determinadas pelo comportamento em massa (*bulk*), mas, sim, pelas interações e propriedades dos átomos superficiais. Esse fenômeno implica que, com a redução da escala, ocorram modificações notáveis nas propriedades físicas, químicas e biológicas, particularmente devido ao aumento da área superficial da partícula. Aspectos como a morfologia, cristalinidade e natureza dos materiais desempenham um papel crucial para utilização desses materiais.

##### 2.1.4.1 Área superficial específica (ASE)

Área superficial específica (ASE) é uma propriedade física dos sólidos (Brunnauer *et al.*, 1938) expressa por m<sup>2</sup>/kg ou m<sup>2</sup>/g. O incremento dessa propriedade está intimamente ligado ao tamanho da partícula e à irregularidade da superfície, ou seja, a ASE é inversamente proporcional ao tamanho e à regularidade da partícula (Rehman *et al.*, 2013, Brunnauer *et al.*, 1938; Thota, 2018). É possível calcular a ASE de uma partícula a partir da distribuição de tamanho, possibilitando inferir sobre o seu formato, todavia, esse método não atende à condição

de irregularidades na superfície, dado que considera as partículas como esferas de superfície lisa (Hajjaji *et al.*, 2016; Rehman *et al.*, 2013).

Na medição por adsorção de gases, o método mais comumente utilizado é a adsorção de  $N_2$  desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunnauer *et al.*, 1938). Esse método é uma extensão da teoria proposta por Langmuir (1916), supondo que a adsorção aconteceria em uma única camada de moléculas, enquanto outros pesquisadores sugeriram a adsorção em múltiplas camadas. O tamanho da molécula de adsorvato, os planos cristalinos expostos e a temperatura podem afetar os valores de área superficial obtidas (Do Nascimento, 2014).

A Figura 2.15 apresenta a relação entre os átomos da superfície e os átomos que constituem o material *bulk* (a), enquanto (b) correlaciona o tamanho da nanopartícula em função dos átomos da superfície ou do *bulk* (Skoglund, 2017).

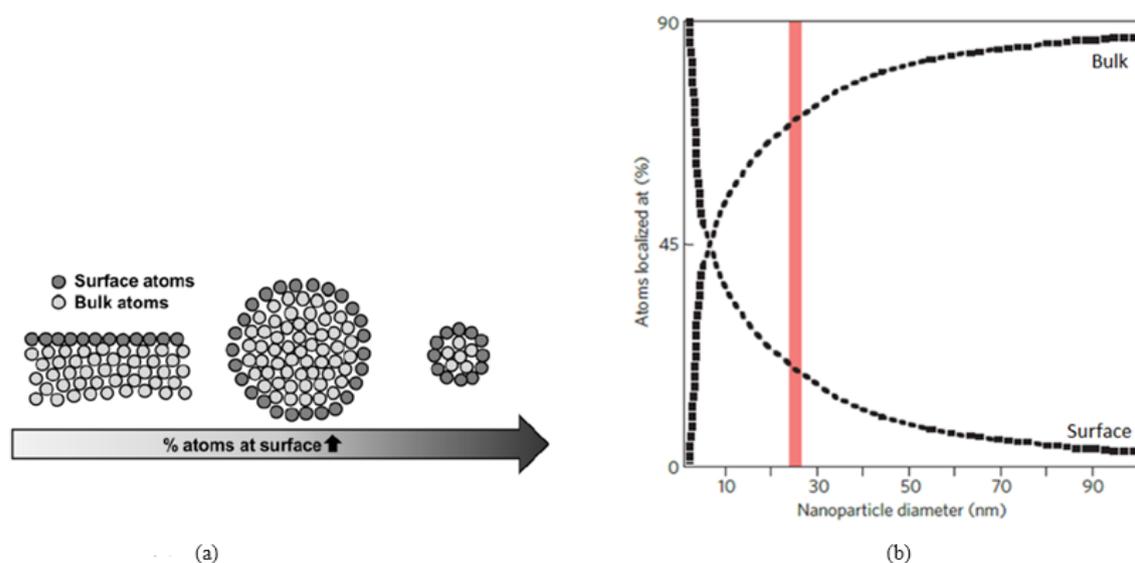


Figura 2. 15 – Representação gráfica da relação entre: (a) os átomos da superfície e os átomos que constituem o *bulk* e; (b) o tamanho da nanopartícula em função dos átomos da superfície.

Fonte: adaptado de Skoglund (2017).

Porém, devido à elevada energia superficial das nanopartículas, existe uma tendência natural para interação e aglomeração, o que leva ao crescimento da nanopartícula com base no princípio termodinâmico da minimização de energia livre de superfície (Caizer; Aliofkhazraei, 2015). Para os autores, as mudanças cristalográficas, como deformação da rede, defeitos, rearranjo dos átomos superficiais e mudanças de morfologia podem ocorrer como uma tentativa de estabilizar a superfície (Caizer; Aliofkhazraei, 2015). Essas características únicas, reveladas

na nanoescala afetam a reatividade interfacial e as propriedades intrínsecas das nanopartículas. Uma característica distinta de nanopartículas muito pequenas (<30 nm) é que a tensão superficial ( $\gamma$ ) depende do tamanho (Rong; Zhang; Ruan, 2006).

A dependência da energia superficial com o tamanho da nanopartícula é de grande importância em processos físico-químicos (dissolução e transformação de fase), pois a área superficial causa mudanças no tempo de reação de uma substância. A quantidade de área superficial exposta aumenta drasticamente ao nível da nanoescala, resultando em uma proporção maior de superfície/volume. Quanto maior for a proporção entre superfície e volume, mais rápido será o tempo de reação (Schaefer, 2007). A energia superficial cai exponencialmente com o aumento do tamanho de partícula, especialmente acima de 10 nm (Kanchi; Ahmed, 2019).

Os mecanismos envolvidos nos processos de estabilização de nanopartículas em líquidos podem envolver impedimento eletrostático ou impedimento estérico (impedimento espacial ou passivação) (Caizer; Aliofkhaezai, 2015). Como resultado, moléculas grandes, como polímeros, são usadas como agentes estabilizadores, porque longas cadeias orgânicas são capazes de produzir impedimentos estéricos que dificultam as interações molécula a molécula (Martins *et al.*, 2022).

A ideia de usar polímeros como agentes estabilizantes de nanopartículas partiu da adaptação do trabalho apresentado pelo alemão Hans Heinrich Helcher, em 1718, em que se verificou a estabilização de partículas de ouro utilizando amido, um polímero natural. Desde então, muitos polímeros foram empregados para esse fim, incluindo o polivinilpirrolidona (PVP), poliálcool vinílico (PVA) e polietilenoglicol (PEG) (Balbuena; Gianetti; Soulé, 2021).

Abordado sobre a ASE, passa-se a falar sobre as especificidades dos poliméricos.

## 2.1.5 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

### 2.1.5.1 Propriedades termomecânicas: análise dinâmico-mecânica (DMA)

Estudos de comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos (abreviatura em inglês *DMA*) são análises que consistem, de modo geral, na aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um material, medindo-se a deformação sofrida pelo material ou a tensão resultante dele (Bashir, 2021; Lorandi *et al.*, 2016; Canevarolo, 2007). Em outras palavras, é uma técnica que estuda propriedades viscoelásticas de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação ou da combinação desses parâmetros (Rasana *et al.*, 2019).

O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento ( $E'$ ), calculado em cada ciclo a partir da tensão, aplicada de forma senoidal, necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude); já a região viscosa é dada pelo módulo de perda ( $E''$ ), componente fora de fase, calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante (Deng; Hou; Ye, 2007). A razão entre o módulo de perda e o de armazenamento resulta na  $Tan \delta$  (*damping* ou fator de perda), a qual mede a energia de dissipação do material.

A Figura 2.16 apresenta a relação entre tensão ( $\sigma$ ), deformação ( $\epsilon$ ) e ângulo de defasagem ( $\delta$ ) durante no ensaio dinâmico mecânico.

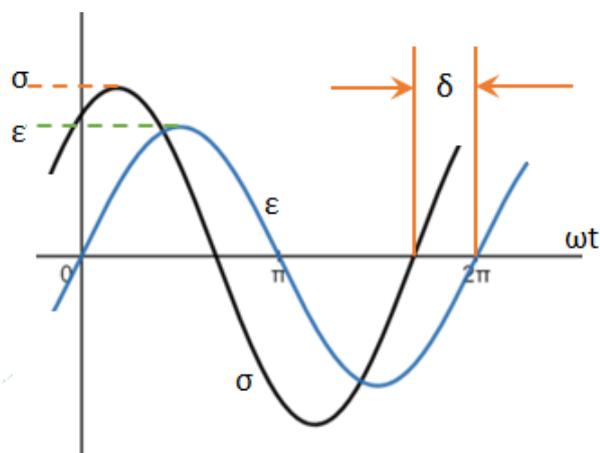


Figura 2. 16 – Relação entre tensão ( $\sigma$ ), deformação ( $\epsilon$ ) e ângulo de defasagem ( $\delta$ ) durante um ensaio dinâmico mecânico.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Dado o comportamento viscoelástico característico dos compósitos, é crucial que as avaliações termomecânicas abranjam tanto a componente viscosa quanto a elástica desses materiais, como abordado por Ahmad *et al.* (2021), Baghdadi (2021), Das *et al.* (2022; 2023), Pan *et al.* (2022) e Das (2023). Nesse contexto, a análise dinâmico-mecânica pode determinar os parâmetros fundamentais, como o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ), e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero.

A Tabela 2.2 apresenta dados referentes a propriedades de compósitos nanoestruturados com a utilização da caracterização por *DMA*, elaborados com partículas de  $TiO_2$  e  $SiO_2$ . Uma das vantagens do uso do *DMA* na avaliação de materiais poliméricos nanoestruturados é a possibilidade de excitação do corpo-de-prova com amplitudes compatíveis à escala do material estudado, permitindo a variação de frequência e temperatura na mesma análise.

Tabela 2. 2 – Caracterização por *DMA* de compósitos com nanopartículas oxidas

Partícula	Matriz	Tamanho (nm)	Propriedades Avaliadas em DMA	Referências
$TiO_2$	Epoxi	250	$E'$ , $E''$ Tangente Delta e $T_g$	Ahn (2013)
		21		Rajabi (2013)
		30 - 40		Kumar (2016)
		32		Singh (2017)
		17		Prasad (2020)
		30		Rankin (2021)
$SiO_2$	Epoxi	90	$E'$ , $E''$ Tangente Delta e $T_g$	Yao (2006)
		40		Bi (2014)
		70		Liang (2014)
		40		Rang (2006)
		15		Zheng (2019)

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

No comportamento elástico, os sólidos elásticos ideais têm o efeito mola (lei de Hooke). Para um material perfeitamente elástico ou hookiano, a deformação  $\varepsilon$  é proporcional à tensão aplicada  $\sigma$ , tendo um ângulo de atraso ( $\delta$ ) igual a zero, conforme Equação 2.1 (Young; Freedman, 2008). No comportamento de um fluido viscoso ideal (newtoniano), a deformação e a tensão aplicada apresentam uma relação igual à viscosidade, tendo um ângulo de atraso ( $\delta$ ) de  $90^\circ$  (Canevarolo, 2007).

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2.1)$$

em que:  $\sigma$  é a tensão,  $E$  é o módulo de elasticidade e  $\varepsilon$  é a deformação.

No comportamento viscoelástico, a deformação e a tensão aplicada descrevem um comportamento intermediário, tendo um ângulo de defasagem ( $\delta$ ) entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . Nos polímeros, essa defasagem é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação) associados aos processos de relaxação da cadeia, ou segmentos dela, ou ainda de grupos laterais (Canevarolo, 2004). A Figura 2.17 ilustra esses comportamentos – elástico, viscoso e viscoelástico – apontando os ângulos de defasagem, a partir da aplicação de uma tensão ou deformação mecânica oscilatória.

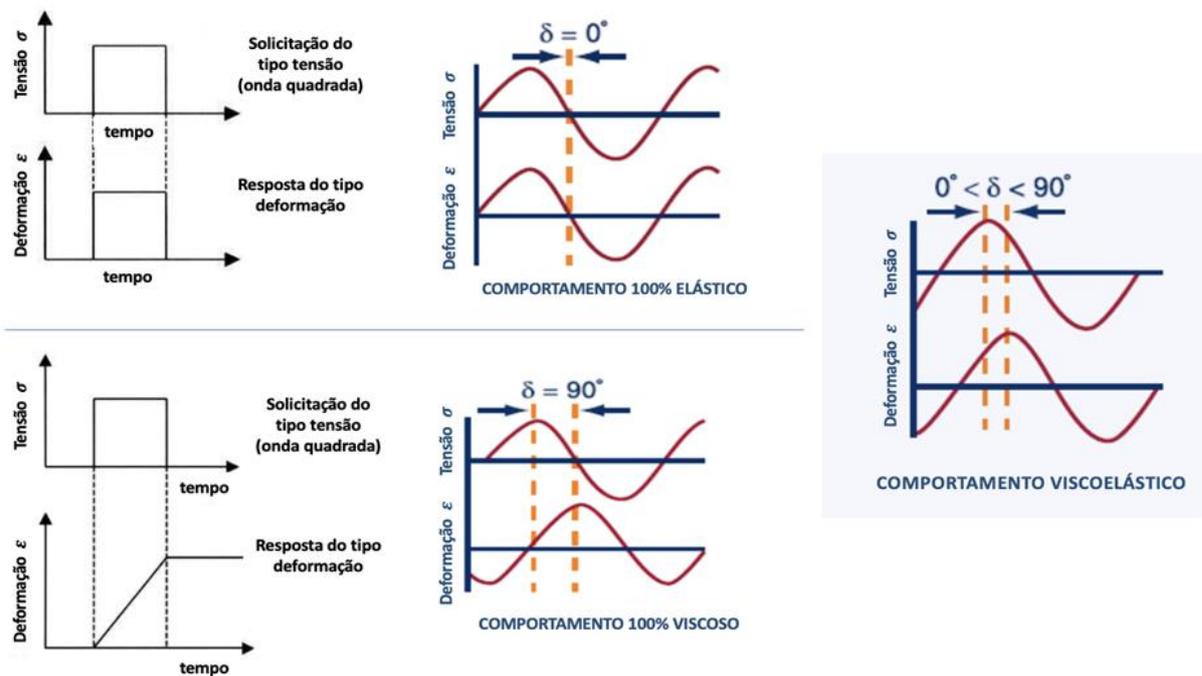


Figura 2. 17 – Comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico, apresentando o ângulo de defasagem em cada caso

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os compósitos de matriz polimérica são materiais viscoelásticos, logo, são necessárias avaliações da resposta do material tanto da componente viscosa quanto da elástica. Por permitir a avaliação das propriedades variando-se a temperatura e por oferecer excitações mecânicas compatíveis com a escala do novo material (nanômetros), um grande número de pesquisadores usa o *DMA* para determinar os parâmetros de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como afirmam Das *et al.* (2022), Ahmad *et al.* (2021), Baghdadi *et al.* (2021), Karthik *et al.* (2023), Pan *et al.* (2022).

A relação entre o módulo complexo  $E^*$  e seus componentes é dada por uma razão trigonométrica representada na Figura 2.18, conforme Equação 2.2:

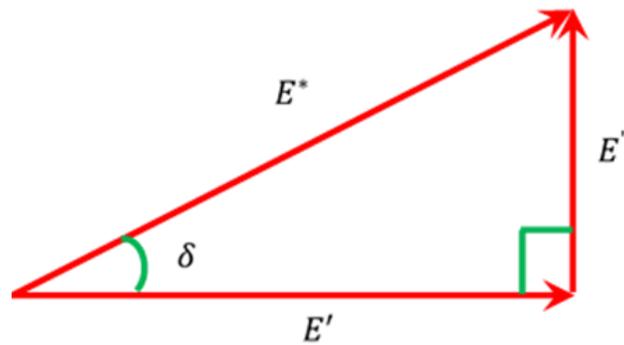


Figura 2. 18 – Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo  $E^*$ , de armazenamento  $E'$  e de perda  $E''$ , com o ângulo de defasagem  $\delta$ .

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

$$E^* = E' + i * E'' \quad (2.2)$$

Em que:  $E''$  é o módulo de perda, o qual corresponde à habilidade do material em dissipar energia, ou seja, energia perdida como calor; e  $E'$  é o módulo de armazenamento, que representa a medida da elasticidade do material e, com isso, a capacidade do material em acumular energia.

A tangente de perda ( $Tan \delta$ ) ou amortecimento é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo (Equação 2.3). É um indicativo de quão eficientemente o material perde energia pelos rearranjos moleculares e fricção interna.

$$Tan \delta = E''/E' \quad (2.3)$$

Observa-se que materiais com alto valor de  $Tan \delta$  dissipam muito da energia usada para deformá-los, enquanto materiais com  $Tan \delta$  menores são mais rígidos.

Com o ajuste dos dados de  $E'$ ,  $E''$  e  $Tan \delta$  em função da temperatura, é possível identificar as regiões de transição de comportamento dos materiais, por meio dos picos característicos verificados. A Figura 2.19 representa uma curva típica resultante dos dados obtidos por *DMA*, em que as primeiras transições observadas são chamadas de transição  $\gamma$  e transição  $\beta$ . Ademais, observa-se uma rápida queda nos valores de  $E'$  e um pico na curva de  $E''$  e de  $Tan \delta$ . A essa transição dá-se o nome de transição  $\alpha$  ou transição vítrea (Feng, 2016; Neto, 2016).

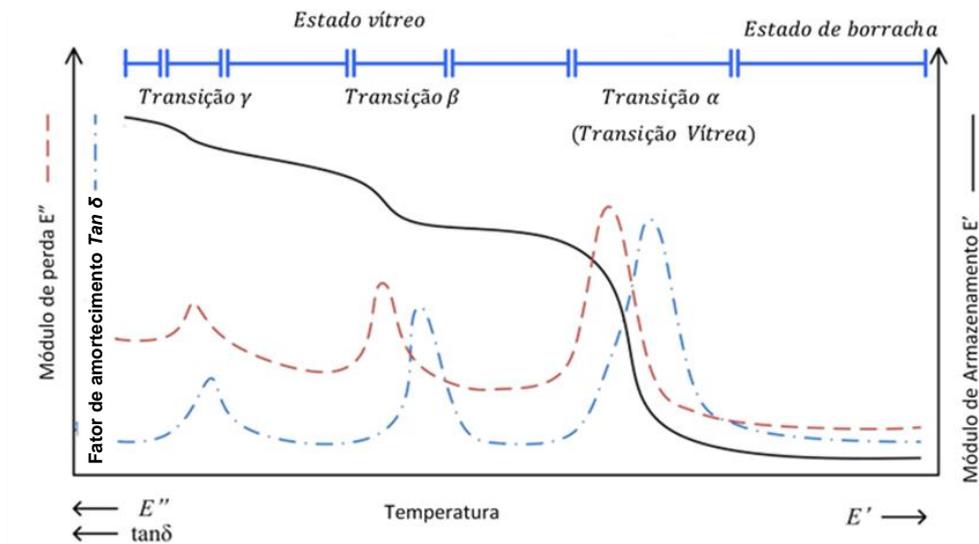


Figura 2. 19 – Curvas típicas das propriedades dinâmico-mecânicas ( $E'$ ,  $E''$  e  $Tan \delta$ ) de um polímero, em função da temperatura, obtida por *DMA*

Fonte: Adaptado de Feng (2016).

Segundo a norma ASTM D4092/2021, que estabelece as terminologias para polímeros caracterizados por *DMA*, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a transição que um material amorfo ou semicristalino sofre ao sair de sua condição fluida para uma condição vítrea (rígida e dura) ou vice-versa. A transição vítrea não é uma mudança de fase, e, sim, uma transição de segunda ordem, na qual ocorrem diversas alterações em algumas propriedades características, como o coeficiente de expansão térmica e calor específico, por exemplo. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura (ou faixa de temperatura) média em que ocorre essa transição.

A alta sensibilidade a transições e a confiabilidade dos dados são fatores que influenciam na escolha do *DMA* para determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de materiais viscoelásticos, sendo que uma das formas mais utilizadas para determinar a  $T_g$  é a determinação do valor máximo de  $Tan \delta$  (Rezaei; Yunus; Ibrahim, 2009; Ormaghi, 2014; Niedermann; Szebényi; Toldy, 2015). Existem recomendações normativas que estabelecem condições de contorno para as análises, como a ASTM E1640/2018, utilizada para termoplásticos e termorrígidos; a ASTM D7028/2007, que utiliza o método de flexão; logo, para essa metodologia, a orientação das fibras deve ser no sentido do comprimento do corpo-de-prova; e, por fim, a ASTM D4065/2020, indicada para resinas poliméricas sem adição de reforços (fibras ou nanomateriais).

Abordadas as características termomecânicas dos materiais poliméricos, cabe falar sobre a morfologia dos compósitos.

### 2.1.6 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS DOS COMPÓSITOS: MEV E MET

Para caracterização da morfologia de compósitos, diferentes técnicas microscópicas podem ser utilizadas, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O MEV consiste em usar um feixe de elétrons para gerar uma série de sinais, resultantes da interação dos elétrons incidentes com os átomos que compõem a amostra, fornecendo informações sobre a morfologia, composição química, estrutura cristalina, entre outras. Aplicável em compósitos, a microscopia eletrônica pode fornecer dados importantes referentes à identificação das fases matriz e fase dispersa, a adesão entre elas, a distribuição da nanocarga na matriz polimérica, bem como a identificação de agregados, impurezas, determinação das dimensões das estruturas, porosidade, espessura de membranas e filmes entre outras (Elashnikov *et al.*, 2016; Ladani *et al.*, 2016; Marega *et al.*, 2015; Miquelard-Garnier *et al.*, 2013; Ghorbani; Samanian; Afsharpuor 2018; Sapkota *et al.*, 2020; Teymouri, Kokabi, Alamdarnejad, 2020; Cena, Malmonge, Malmonge, 2017; Tang *et al.*, 2012).

A Figura 2.20 ilustra uma série de sinais que podem ser produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia é direcionado à amostra na coluna ótica-eletrônica. Esses sinais são gerados pela interação do elétron (do feixe) com os átomos que constituem a amostra, fazendo com que a imagem seja formada a partir dos elétrons espalhados que chegam a diferentes sistemas de detecção (Royo, 1999; Xu *et al.*, 2018; Eaton; West, 2010).

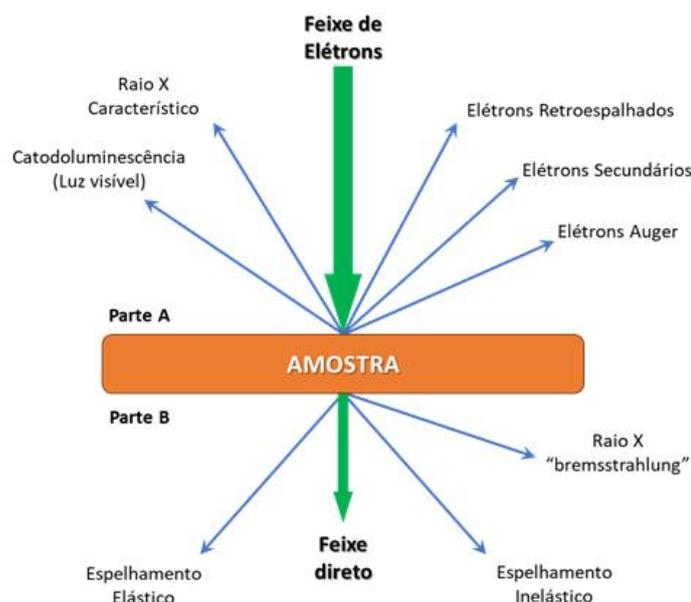


Figura 2. 20 – Tipos de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra em um MET (espessura da amostra menor de 100 nm)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível analisar as microestruturas de materiais sólidos e caracterizar a superfície e a morfologia de diversos tipos de materiais. No caso do MET, o feixe de elétrons, ao atingir a amostra, produz os mesmos tipos de sinais presentes em uma MEV, todavia, o princípio dessa técnica está no uso dos elétrons que atravessam a amostra, como os elétrons do feixe direto e os elétrons que sofreram espalhamentos (elásticos e inelásticos) (Xu *et al.*, 2018).

Dissertado acerca dos materiais compósitos de uma maneira abrangente, aborda-se, a seguir, as condições primaciais para interação da partícula com a matriz, as quais são responsáveis pela formação de compósitos estruturais.

## 2.2 INTERAÇÃO DA NANOPARTÍCULA COM A MATRIZ

Neste capítulo, disserta-se acerca das nanopartículas a partir da interação desse material com a matriz polimérica.

### 2.2.1 MÉTODOS DE DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS EM MATRIZ POLIMÉRICA

A dispersão de nanopartículas na matriz polimérica para a formação de um compósito é de suma importância, pois, para cada tipo de estrutura obtida (ou nível de dispersão), as características físicas, mecânicas, ópticas, entre outras, são distintas nos compósitos resultantes (Paul; Robeson, 2008). As nanopartículas em soluções poliméricas são consideradas suspensões coloidais, as quais têm como uma de suas principais características a elevada área superficial específica, isto porque uma partícula coloidal possui pelo menos uma dimensão com tamanho inferior a 1000 nm.

Embora não haja uma definição universalmente aceita, uma convenção comum é a de que uma partícula é considerada nanométrica se, pelo menos, uma das dimensões for menor ou igual a 100 nanômetros (Everett, 2007). Dessa forma, essas soluções coloidais, ou simplesmente coloides, são definidas como misturas heterogêneas compostas por pelo menos duas diferentes fases, sendo uma a fase dispersa e a outra a fase contínua, ou meio de dispersão (Cosgrove, 2009).

Para os nanomateriais coloidais, um dos parâmetros mais relevantes na determinação de suas propriedades é a carga elétrica da superfície das nanopartículas, dado que uma alta carga elétrica de superfície implica na repulsão entre as partículas, formando uma dispersão coloidal mais estável, enquanto as partículas com baixa carga elétrica de superfície tendem a se aglomerar e precipitar. Nanopartículas com carga positiva ou negativa em sua superfície atraem uma fina camada de contraíons fortemente unidos na superfície, formando a camada de Stern (primeira camada de íons em contato com a superfície da partícula).

Essa camada, por sua vez, é cercada por uma outra camada de íons, os quais são fracamente associados, chamada de camada difusa. Essas duas camadas formam a dupla camada elétrica. A espessura da dupla camada elétrica, ou comprimento de Debye,  $\kappa^{-1}$ , determina o alcance da repulsão elétrica da superfície carregada, ou seja, indica a distância a partir da superfície da partícula em que os íons no meio são afetados pela presença da superfície carregada.

Conforme a partícula se move, devido à difusão browniana ou a forças externas, um gradiente de concentração química é criado entre os íons na camada difusa, que se movem com a nanopartícula e com aqueles que permanecem no meio de dispersão. O potencial elétrico nesse limite, também conhecido como plano de cisalhamento e está localizado dentro da camada difusa e muito próximo da camada de Stern, é comumente chamado de potencial zeta ( $\zeta$ ). O potencial  $\zeta$  está relacionado à carga superficial da nanopartícula. A Figura 2.21 representa a dupla camada elétrica, bem como o potencial superficial e o potencial  $\zeta$ .

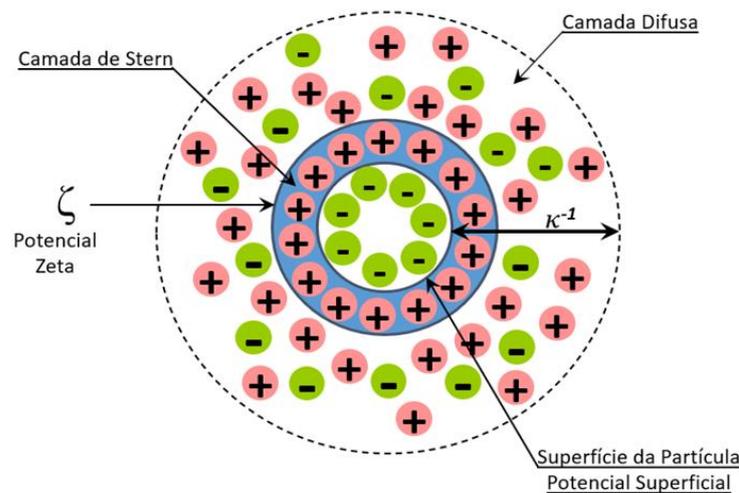


Figura 2. 21 – Representação de uma partícula com superfície negativamente carregada, dispersa em meio polar com indicação da dupla camada elétrica, a qual contém a camada de Stern e a camada difusa, o potencial zeta,  $\zeta$ , o potencial elétrico superficial e a espessura da dupla camada elétrica  $\kappa^{-1}$   
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As suspensões coloidais de partículas carregadas dispersas em meios polares podem exibir uma variedade de interações, incluindo solvatação, interações hidrofóbicas, repulsão estérica pelas cadeias poliméricas adsorvidas às nanopartículas, atrações pelas forças de van der Waals, atração entre as cadeias poliméricas e repulsão entre duplas camadas de cargas iguais (Vollath, 2013).

Por outro lado, segundo a teoria de Ostwald, proposta por Wilhelm Ostwald em 1897, partículas muito pequenas tendem a se combinar para formar partículas maiores, mais estáveis termodinamicamente, devido à energia associada à superfície, ou seja, o autor propõe a teoria que explica a formação de aglomerados de partículas em sistemas coloidais. De acordo com essa teoria, a formação de aglomerados de partículas ocorre por um processo de colisão e adesão. As partículas coloidais estão em constante movimento browniano, o que significa que elas estão em movimento aleatório. Quando duas partículas colidem, elas podem se aderir uma à outra se as forças de atração entre elas forem maiores que as forças de repulsão.

As forças de atração entre as partículas coloidais podem ser de naturezas diferentes, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas ou forças hidrofóbicas. As forças de repulsão entre as partículas coloidais podem ser causadas pela repulsão eletrostática entre cargas de mesmo sinal, ou pela repulsão hidrofóbica entre moléculas não polares. Nesse contexto, deve-se lembrar que as partículas reais podem ter uma variedade de tamanhos (representados por uma curva de distribuição de tamanho de partícula) e podem se aglomerar antes ou depois da adição às matrizes poliméricas, o que dificulta as dispersões homogêneas. Essas etapas de processamento são muito desafiadoras, mesmo com a tecnologia atual (Martins *et al.*, 2022).

Portanto, não seria difícil aceitar que os resultados experimentais relatados na literatura poderiam ser prejudicados por dispersões heterogêneas ou aglomerações de partículas irregulares, resultando em materiais compósitos propensos a falhas prematuras. Logo, deve-se investigar a distância adequada entre partículas para que não ocorra o predomínio dessas forças de atração, principalmente as forças de van der Waals que atuam no tamanho da matéria em questão (nanopartículas) (Vollath, 2013). As forças de van der Waals resultam da oscilação dos campos eletromagnéticos nos átomos da matéria. Atuam em distâncias menores que 10 nm, dependem exponencialmente da distância, e sua intensidade depende das propriedades dielétricas das partículas e do meio (Martins *et al.*, 2022).

A equação geral simplificada que descreve as forças de van der Waals está representada na Equação 2.4:

$$F_{vdw} = -A/r_c^6 + B/r_c^{12} \quad (2.4)$$

em que:

$F_{vdw}$  é a força de van der Waals total entre duas moléculas.

$A$  e  $B$  são constantes empíricas específicas para cada par de substâncias.

$r_c$  é a distância entre os centros das duas moléculas.

A primeira parte da equação ( $-A/r_c^6$ ) representa as forças de dispersão de London, que são atrações intermoleculares em decorrência de flutuações temporárias na distribuição eletrônica das moléculas. Já a segunda parte da equação ( $B/r_c^{12}$ ) representa as forças de dipolo-dipolo, que são atrações entre moléculas que possuem momentos de dipolo permanentes.

Existem três maneiras de se dispersar nanopartículas suspensas em um meio líquido: dispersão eletrostática, estérica e eletroestérica, conforme apresentado na Figura 2.22.



Figura 2. 22 – Mecanismos de dispersão de nanopartículas em um líquido  
Fonte: adaptado de Martins *et al.* (2022).

Mesmo usando baixas concentrações de nanopartículas para criar a fase dispersa em uma suspensão coloidal, o que garantirá maior distância entre as partículas, é o movimento browniano que resulta em aproximações e colisões entre as nanopartículas a todo instante, mesmo que essas interações sejam mais significativas em distâncias curtas (Kanchie; Ahmed, 2019). Para estabilizar as suspensões de nanopartículas em polímeros, pode-se utilizar compostos que atuarão segundo os mecanismos de dispersão apresentados na Figura 2.22. Dentre eles: o citrato de sódio e o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (Krutyakov *et al.*, 2008). No entanto, de acordo com Rossi (2018), a literatura tem demonstrado que o desempenho superior na estabilização e preservação das propriedades nas nanopartículas são atingidas ao empregar moléculas poliméricas, por causa do efeito de impedimento estérico já mencionado no subcapítulo 2.1.4.1.

Além disso, algumas das longas cadeias poliméricas são capazes de estabelecer múltiplos pontos de ancoragem entre si e a superfície da nanopartícula (Martins *et al.*, 2022). As soluções poliméricas mais comumente utilizadas para estabilizar nanopartículas de diversas naturezas são: poliacetato de vinila (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) e polietilenoglicol (PEG) (Garcia-Fuentes *et al.*, 2004; Gillich *et al.*, 2013; Aisida *et al.*, 2019). Todavia, estudos recentes têm inovado ao empregar polímeros como quitosana, amido, celulose, entre outros, que podem também agregar outras funções ao compósito final (Ottonelli *et al.*, 2020; Vasileva *et al.*, 2017; Teodoro *et al.*, 2019).

Boaretto *et al.* (2023) detalham que, além dos compostos utilizados para auxiliar na dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas, há alguns métodos que atualmente são de grande interesse. A mistura por fusão e o processamento por solvente na mistura em alto cisalhamento ou sonicação têm sido considerados importantes contribuições para a pesquisa devido à simplicidade e compatibilidade com técnicas industriais padrão. A mistura por fusão é um dos métodos mais econômicos para a produção de compósitos e é o mais fácil de escalar para uma vasta gama de compósitos poliméricos (Ferreira *et al.*, 2019; Zhoa *et al.*, 2018)

A dispersão de nanopartículas na matriz polimérica pode ser conseguida através da aplicação de forças de cisalhamento elevadas, utilizando, por exemplo, extrusoras simples ou de dupla rosca ou misturadores, que ajudam a separar os aglomerados (Santos, 2011). Por outro lado, o processamento por solvente, associado à mistura mecânica ou à sonicação, também é adequado para a obtenção de compósitos (Rafique; Kausar; Muhammad; 2016; Pinto *et al.*, 2015; Ha; Ellison, 2018; Mousavi *et al.*, 2021). A técnica envolve a dispersão das

nanopartículas em um polímero que é primeiramente dissolvido num solvente compatível. A desagregação dos aglomerados de partículas ocorre por um fluxo turbulento ou pela formação de bolhas de cavitação. A principal desvantagem é, naturalmente, o fato de o método estar limitado a materiais poliméricos que podem ser facilmente dissolvidos. Além disso, os solventes utilizados no processo de sonicação têm de ter baixa viscosidade, como: acetona, água destilada e etanol (Sun *et al.*, 2004).

Para melhorar as interações entre os reforços nanométricos e a matriz, são necessários métodos químicos. A funcionalização tem sido preferida por muitos autores (Restrepo *et al.*, 2017; Cheon; Kim, 2021; Kango *et al.*, 2013). O conceito baseia-se na fixação de um grupo funcional específico na superfície do reforço, como o silano, que promove suspensões uniformes de polímero-partícula e, após a cura, restringe as movimentações relativas (De Souza Marotti, Arantes, 2022). A funcionalização também pode evitar a reaglomeração ao gerar repulsão estérica entre grupos químicos com moléculas maiores/cadeias longas. Ainda, uma maior imobilização pode ser obtida se as partículas forem dispersas nos monômeros antes da polimerização (Mousavi, 2021; Tang *et al.*, 2012; Prolongo; Díaz-Maroto; Jiménez-Suárez, 2021).

A combinação de nanopartículas com outros nano reforços para a produção de compósitos híbridos tem se revelado útil na preparação de misturas de polímeros e partículas (Boon; Di; Joshi, 2020; Liang *et al.*, 2022; Szeluga; Kumanek; Trzebicka, 2015). Juntamente a um método químico ou mecânico, essa técnica ressalta o potencial de uma rede percolada de nanomateriais híbridos de reforço, levando a uma melhoria significativa da dispersão de nanopartículas dentro da matriz polimérica (Kumar; Babu; Krishnan, 2019).

Com base nos conceitos que influenciam a interação partícula-matriz, aborda-se, na sequência, a condição de dispersão e acomodação das partículas, bem como sua influência na determinação do caminho médio livre.

## 2.2.2 FATOR DE EMPACOTAMENTO DE NANOPARTÍCULAS E O CAMINHO MÉDIO LIVRE

Todo material particulado possui formas de arranjo e acomodação intrinsicamente dependentes do meio em que está disperso. O fator de empacotamento de partículas interfere na interação entre a matriz e material de reforço de um compósito. Embora se busquem suspensões coloidais estáveis para a incorporação na matriz polimérica, ainda assim a disposição das partículas tende a obedecer a um padrão. Melhorar o empacotamento pode implicar na diferença entre alcançar, ou não, propriedades reológicas aceitáveis para o teor de sólidos desejado (Mehta; Monteiro, 2008; Riva, 2010).

Contudo, o melhoramento na capacidade de empacotamento dos pós irá apenas produzir melhora na densidade de empacotamento quando as suspensões estiverem dispersas. A redução na viscosidade e melhora nas propriedades reológicas vai ocorrer sobre todo o intervalo de estados aglomerado/disperso (Cesarano; Aksay; Bleier, 1988). Ou seja, quanto mais densamente um sistema de partículas pode empacotar, menor será a porosidade no corpo conformado. Quando o fluido é adicionado ao sistema de partículas para formar uma suspensão, preencherá primeiramente qualquer poro disponível e, então, começará a separar as partículas (Riva, 2010).

Com a melhora na capacidade de empacotamento, menor volume de poro necessita ser preenchido e mais fluido está disponível para separar as partículas e reduzir a viscosidade (Oliveira *et al.*, 2000). Uma aplicação prática na qual o empacotamento define a qualidade do material final é a metalurgia do pó. Essa metalurgia é uma técnica de fabricação amplamente utilizada na produção de peças metálicas complexas, com propriedades específicas e alta precisão dimensional. Dessa forma, entende-se que o conceito de “caminho médio livre de partículas” (CML) desempenha um papel fundamental na compreensão e otimização dos processos de sinterização (Klar, 2007).

Ao tratar do desenvolvimento de novos aços sinterizados, Binder (2009) especifica que, certamente, existe um tamanho ideal das partículas dispersas, bem como um caminho médio livre ideal entre elas, que permite a obtenção de uma matriz metálica completamente contínua. Esse autor explora uma forma matemática para determinação do caminho médio livre correlacionada com o diâmetro das partículas, conforme a equação 2.5:

$$L = D / \sqrt[3]{C} \quad (2.5)$$

em que:

$L$  = caminho médio livre;

$D$  = diâmetro médio da partícula;

$C$  = concentração de lubrificante sólido.

Outra abordagem para determinação do caminho médio livre, porém, aplicada a matrizes poliméricas, foi proposta por Boaretto *et al.* (2023). De acordo com os autores, para se avaliar o caminho médio livre entre as partículas, compreendido pela distância entre a superfície das partículas mais próximas (expressa por “ $g$ ”), um arranjo específico de partículas precisa ser assumido, e o conceito de fator de empacotamento atômico foi o adotado, dada a correlação analítica e de modelamento adotados, conforme Figura 2.23.

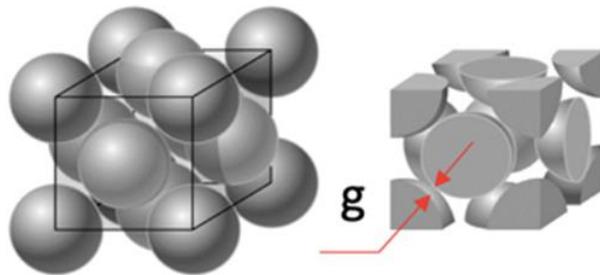


Figura 2. 23 – Representação esquemática do empacotamento de partículas e a forma de cálculo do caminho médio livre ( $g$ )

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

O caminho médio livre, nesse caso, pode ser calculado pela Equação 2.6, que relaciona a distância entre as partículas com o seu diâmetro, em que  $d$  é o diâmetro da partícula; e  $V_p$  é a fração volumétrica das partículas. O caminho médio livre é definido por “ $g$ ”.

$$g = \left( \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt[3]{\frac{16\pi}{3V_p}} - 1 \right) d \quad (2.6)$$

Boaretto *et al.* (2023) exploraram a relação entre a quantidade de nanopartículas acrescentadas em compósitos relacionadas à ASE e os respectivos resultados em propriedades

termomecânicas em uma revisão de literatura. O estudo mostra que a adição de nanopartículas em matrizes poliméricas não segue um conceito aditivo, haja vista que, após uma determinada concentração a adição de nanomateriais, implicava no decréscimo de propriedades, muitas vezes menores que da própria resina sem aditivção, como visto no trabalho de Kumar (2019).

Em uma representação gráfica (Figura 2.24), Boaretto *et al.* (2023) mostraram claramente que a redução do tamanho da partícula resulta em um número excessivo de partículas para uma dada quantidade, condição essa que trará dificuldades de dispersão (por aglomeração) e, conseqüentemente, terá suas propriedades prejudicadas.

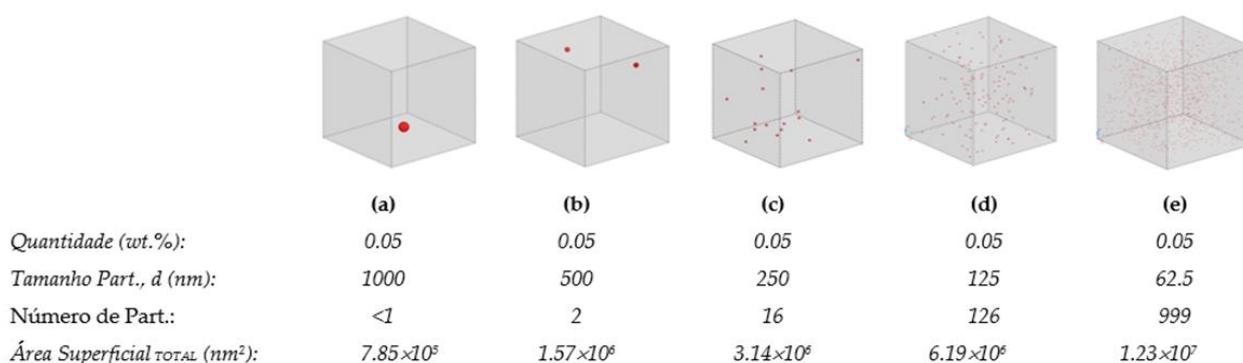


Figura 2. 24 – Dispersão de 0,05% em peso de TiO<sub>2</sub> em um volume de 10x10x10 μm<sup>3</sup> ilustrando a acomodação das partículas de TiO<sub>2</sub> em função do diâmetro (partículas representadas em vermelho)  
Fonte: Adaptado de Boaretto (2023).

A proposta dos autores foi de que as incorporações sejam observadas por número de partículas (NPs) e não por percentual mássico (% wt.) ou volumétrico (% vol.), uma vez que o número de partículas aumenta de forma progressiva com a redução do tamanho.

Falado sobre o fator de empacotamentos de nanopartículas, torna-se necessário dissertar acerca do modelamento matemático delas.

### 2.2.3 MODELAMENTO MATEMÁTICO DA INTERAÇÃO DA NANOPARTÍCULA COM A MATRIZ E O ELEMENTO DE VOLUME REPRESENTATIVO

A seleção de um material para aplicações mecânicas passa pelo conhecimento de propriedades como rigidez, resistência mecânica e possíveis modos de falha, que deverão ser comparadas com as solicitações provenientes dos carregamentos. Em decorrência da complexidade dos mecanismos de falha e anisotropia dos compósitos, a caracterização puramente empírica em corpos de prova torna-se demasiadamente onerosa, além de demandar muito tempo de preparação e ensaio. Dada essa complexidade experimental, os pesquisadores têm despendido grandes esforços na elaboração de modelos matemáticos aplicáveis a compósitos, seja para prever propriedades lineares simples, seja para investigar efeitos não lineares, como plasticidade, viscoelasticidade, nucleação e propagação de trincas, dentre outros (Srivastava, 2003; Fisher, 2006; Agarwal; Broutma; Chandrashekhara 2006; Thorvaldsen *et al.*, 2015).

Uma das abordagens de modelamento apresentadas na literatura é a do elemento de volume representativo (EVR) ou célula unitária. Um EVR nada mais é do que a representação geométrica da estrutura do material que deve ser pequeno o suficiente para corresponder a um único ponto na escala macroscópica, mas, ao mesmo tempo, deve ser grande o suficiente para ser um meio contínuo microscópico (Figura 2.25).

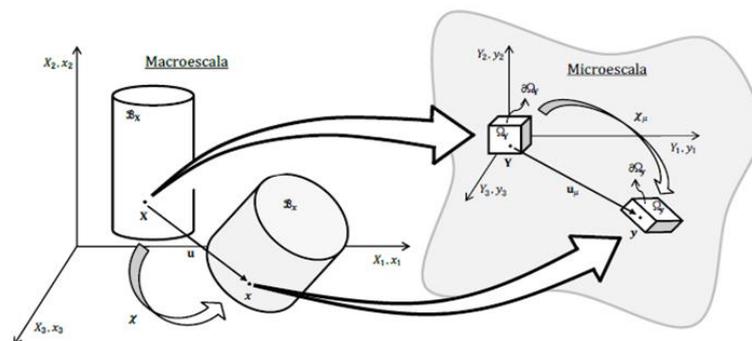


Figura 2. 25 – Relação entre micro e macroescala na representação geométrica da estrutura de um material  
Fonte: Cariniel (2017).

Com vista ao modelamento matemático, deve-se atentar para que a geometria do EVR ou célula unitária escolhida seja, de fato, representativa da estrutura real do material e que as

hipóteses da mecânica do contínuo permaneçam válidas. Segundo Thorvaldsen *et al.* (2015), com essas premissas respeitadas, a resposta macroscópica equivalente prevista pelo modelo microestrutural multifásico, tende a ter boas correlações com os resultados medidos experimentais a um custo computacional consideravelmente menor.

A Figura 2.26 mostra um exemplo de um EVR possível para um compósito arbitrário com fibras curtas, em vermelho, e partículas, em azul.

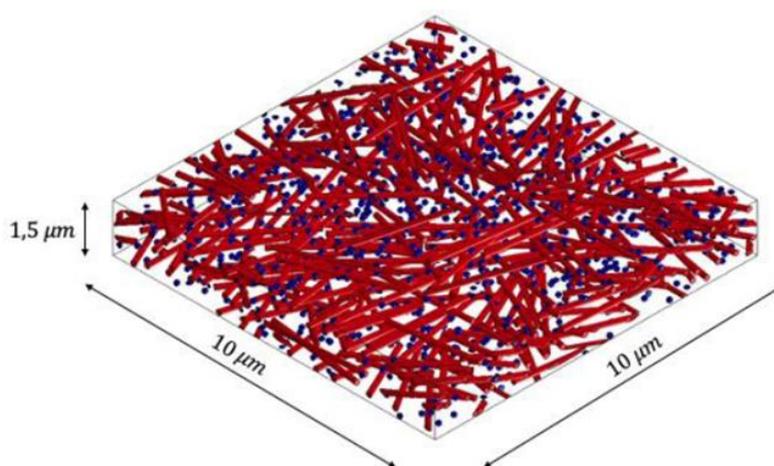


Figura 2. 26 – EVR de um compósito com fibras curtas (10 % vol.) e partículas (1 % vol.)  
Fonte: autor (ano).

Tal abordagem matemática possibilita cálculos tão mais acurados quanto maior for a representatividade do EVR, além de permitir a inclusão de diversos fenômenos que não são capturados por modelos analíticos, como a concentração de tensões no entorno de defeitos e interfaces de inclusões. Com isso, torna-se possível incluir efeitos de plasticidade, viscoelasticidade, viscoplasticidade, crescimento e propagação de trincas, descolamento de fibras e inclusões, dentre outros (Lazzari, 2019).

A teoria desse modelo é baseada no princípio da macro-homogeneidade de Hill-Mandel (Hill, 1972; Mandel, 1971; Lazzari, 2019), que estabelece a consistência entre as escalas micro e macroscópica, postulando que o trabalho mecânico na macroescala equivale à média volumétrica do trabalho realizado na microescala. Para exemplificar a versatilidade dessa técnica, a Figura 2.27 mostra um exemplo de malha de elementos finitos de um EVR de um fascículo de um tendão e o campo de deformações gerado na matriz celular quando este é estirado (Lazzari, 2019).

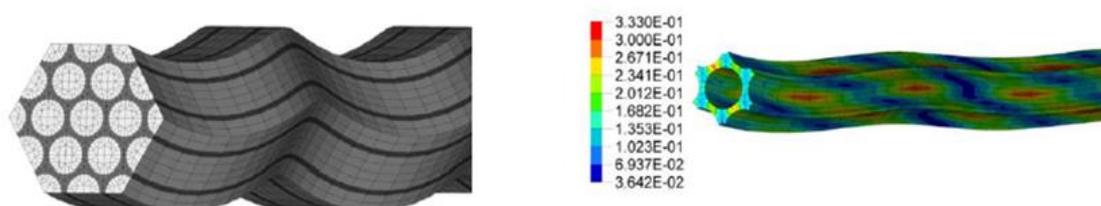


Figura 2. 27 – Malha de elementos finitos (MEF), construída sobre a geometria de um fascículo de um tendão (esquerda) e campo de deformações impostas à matriz celular (direita).  
Fonte: Lazzari (2019).

Segundo Lazzari (2019), tais deformações provocam reduções de volume em certos pontos da matriz, que justificam a perda de água observada experimentalmente quando tendões são tracionados. Esse tipo de análise, chamada de homogeneização, permite a interpretação visual dos campos microscópicos, o que pode dar bons indícios sobre a natureza de diversos fenômenos microestruturais e explicar observações macroscópicas.

Por todas essas razões citadas, a técnica de homogeneização computacional baseada em EVR vem sendo largamente empregada no meio científico, por exemplo, em Souza Neto e Feijóo (2006), Souza Neto *et al.* (2015), Blanco *et al.* (2016) e Saeb, Steinmann e Javili (2016). No caso desta tese, foi escolhida como sendo uma técnica adequada para a investigação multiescala do comportamento viscoelástico de compósitos poliméricos de resina epóxi reforçados com nanopartículas.

Sendo o modelamento matemático um recurso que potencializa o entendimento dos fenômenos que influenciam nas alterações de propriedades dos compósitos, propõem-se a abordagem de um novo conceito que pode ser incorporado às modelagens computacionais a fim de complementar a compreensão das alterações de propriedades dos novos materiais nanoestruturados, a saber, a interfase gerada entre a nanopartícula e a matriz polimérica.

## 2.2.4 INTERFASE PARA COMPÓSITOS

A incorporação de nanopartículas em polímeros, em quantidades relativamente baixas, representa um avanço significativo na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas. Essas características, notavelmente aprimoradas no novo compósito, superam substancialmente aquelas apresentadas pelos seus componentes individuais. Evidencia-se, assim, que as propriedades do compósito transcendem a mera média das propriedades de seus constituintes (Ma *et al.*, 2019). Uma das propostas apresentada na literatura sugere que a melhoria nas propriedades do material surge da interface formada entre as nanocargas e os polímeros, em que a dinâmica da cadeia é diferente daquela do *bulk*, conforme Sun (2021) e Bazamara (2021). Segundo esses autores, uma das hipóteses sugere que a melhoria nas propriedades do material é atribuída à interface formada entre as nanocargas e a matriz, na qual a dinâmica de cadeia polimérica é diferente daquela do *bulk*.

Uma interface é uma região distinta entre duas fases diferentes em compósitos, podendo ser considerada como a região que envolve a superfície das nanopartículas e interage com a matriz polimérica, caracterizada por uma espessura finita, na qual as propriedades físicas e químicas podem diferir significativamente da matriz e das nanopartículas. Usualmente, possui química, cristalinidade e mobilidade alteradas da cadeia polimérica, que são exclusivas, dadas as propriedades intrínsecas do reforço ou da matriz (Hill, 2017).

Priestley e Grant (2005) possibilitaram a primeira visualização direta da camada de adsorção interfacial ao redor das nanopartículas usando MET, investigando uma correlação entre as camadas interfaciais de diferentes estruturas e sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A formação e as propriedades da interface em compósitos poliméricos dependem do tipo e dimensões das nanopartículas: quanto mais significativo for o quociente área/volume ou comprimento /volume da nanocarga, maior efeito terá nos fenômenos superficiais do material. Os mecanismos de formação de interfaces em compósitos poliméricos podem ser explicados tanto do ponto de vista físico quanto químico (Rahmat e Hubert, 2011; Keszei *et al.*, 2005; Velasco-Santos, Martinez-Hernandez E Castano 2005).

A Figura 2.28 ilustra as interações entre as nanocargas e a matriz polimérica, sugerindo que a interface pode ser classificada como interface espontânea, interface compatível e interface inteligente (Keszei *et al.*, 2005).

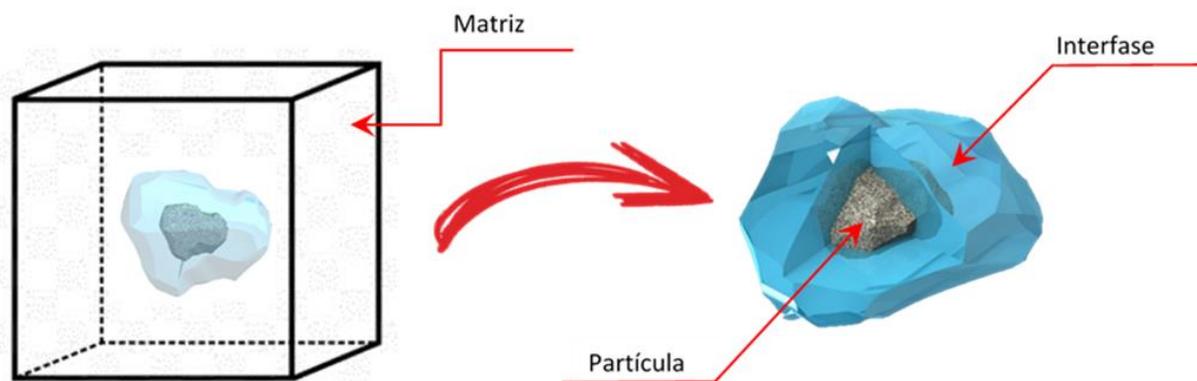


Figura 2. 28 – Modelo representativo de um compósito nanoestruturado (matriz, partícula e interface)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As propriedades interfásicas das nanopartículas variam devido às diferentes técnicas de tratamento, especialmente para aquelas partículas com diâmetro inferior a 100 nm (Zappalorto Salviato e Quaresimin 2011). Para Hua *et al.* (2015), a influência da espessura da interface no comportamento mecânico dos compósitos está acoplada aos módulos de armazenamento e perda; quando os módulos de interface são maiores que o módulos de matriz, uma interface mais espessa leva a compósitos mais rígidos e vice-versa. Já Maity (2010) realizou uma avaliação experimental e o modelamento matemático com EVR para compreender a influência da interface para compósitos de epóxi-alumina, identificando que, para a fração volumétrica de 1% de alumina com diâmetro médio de 40 nm, a espessura da interface era de cerca de 200 nm, ou seja, a partícula com a interface tinha um volume 10 vezes superior ao da nanopartícula inicial.

Diante disso, conclui-se que a compreensão detalhada dos comportamentos e parâmetros da interface é fundamental para se otimizar as propriedades dos compósitos poliméricos, embora esse fenômeno de geração de uma fase intermediária entre o polímero e a partícula seja frequentemente subestimada ou ignorada (Hill, 2017).

Feita esta revisão de literatura sobre os compósitos, formação etc., no próximo capítulo, abordam-se os materiais e métodos que permeiam esta pesquisa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, destacam-se os materiais utilizados para obtenção do compósito modificado com nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e as estratégias adotadas para avaliar as propriedades viscoelásticas, térmicas e químicas dos compósitos de epóxi/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas distintas concentrações adotadas. Aplicou-se uma metodologia de pesquisa composta por duas etapas: (i) teórica, baseada em modelos virtuais (simulações); e (ii) prática experimental. As etapas do estudo, bem como as suas principais entradas e saídas, são apresentadas no fluxograma da Figura 3.1.

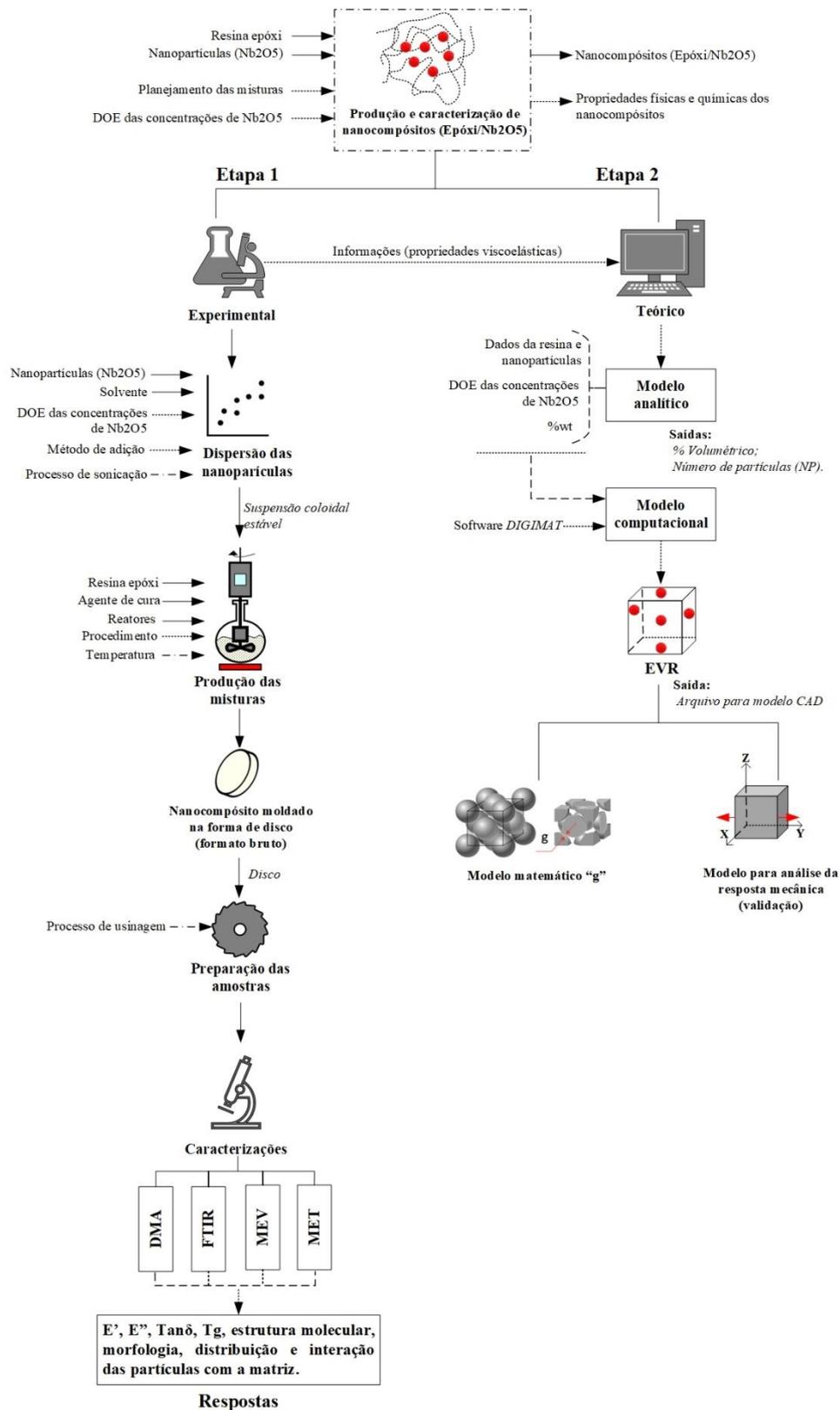


Figura 3. 1 – Metodologia global da pesquisa  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Inicia-se falando sobre os materiais usados para obtenção do compósito.

### 3.1 MATERIAIS

Apresentam-se, a seguir, os materiais utilizados para a pesquisa, metodologia geral das etapas experimentais do trabalho, processo de fabricação e técnicas de caracterização aplicadas nas amostras obtidas durante o estudo. O capítulo descreve, também, as fases relacionadas ao modelamento teórico dos fenômenos ocorridos na nanoestruturação de polímeros termofixos.

#### 3.1.1 RESINA EPÓXI E AGENTE DE CURA

Neste estudo, foi adotada como matriz termofixa para os compósitos, uma resina epóxi *D.E.R*<sup>®</sup>.331<sup>®</sup>, produto da reação entre Bisfenol A e Epicloridrina, do fornecedor *DOW*<sup>®</sup>, associada com o agente de cura *D.E.H*<sup>®</sup> 444<sup>®</sup>, de baixa viscosidade e baseado em amina cicloalifática, do mesmo fabricante. As características técnicas dos materiais são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 – Informações técnicas da resina epóxi e do agente de cura

<b>Resina Epóxi –D.E.R<sup>®</sup> 331<sup>®</sup> (DGEBA)</b>		
<i>Propriedades</i>	<i>Valores</i>	<i>Método</i>
Massa equivalente de epóxi [EEW] (g/eq)	182-192	ASTM D-1652
Porcentagem de epóxi (%)	22,4-23,6	ASTM D-1652
Teor de grupos epóxi (mmol/kg)	5200-5500	ASTM D-1652
Cor (platina-cobalto)	75 máx.	ASTM D-1209
Viscosidade a 25°C (mPa.s)	11000-14000	ASTM D-445
Teor de cloreto hidrolisável (ppm)	500 Máx.	ASTM D-1726
Densidade a 25°C (g/ml)	1,16	ASTM D-4052
Teor de epicloridrina (ppm)	5 máx.	OlinM 101321
<b>Agente de cura –D.E.H<sup>®</sup> 444<sup>®</sup></b>		
Viscosidade absoluta (25°C) (mPa.s)	160 – 220	ASTM D445
Densidade (25°C)	1,01 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D4052
Valor de amina (mg KOH/g)	320 – 350	ISO 9702
<i>Pot life</i> (23°C, 100g) (min)	56	GELNORM Geltimer-TC

Fonte: Olin (2022a).

Após a avaliação da resina e do agente de cura, parte-se para a caracterização do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.1.2 NANOPARTÍCULAS DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), em nanopartículas, utilizado para a produção dos compósitos avaliados nesta investigação, foi produzido pela unidade de nanotecnologia da Randoncorp<sup>®</sup>, a empresa Nione<sup>®</sup>, com produto patenteado sob o pedido BR 102020016774-0 (Boaretto *et al.*, 2021).

O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, inicialmente, encontrava-se disperso em suspensão aquosa (50 ml com 20% de partículas sólidas) (Figura 3.2 (a)), sendo, portanto, submetido a um processo de secagem, por 24h, a 110°C em estufa de convecção forçada *Tenney*<sup>®</sup> para se obter o material particulado (Figura 3.2 (b)). A obtenção das nanopartículas, por outro lado, envolveu um processo de produção *top down*, em que as partículas são moídas em moinho de alta energia (Netzsch<sup>®</sup> *LABSTAR*, com sistema de moagem *Zeta*<sup>®</sup>) por 12 horas, a partir de um tamanho inicial na escala micrométrica.

Por ser tratar de um novo material, com propriedades não exploradas dada a natureza de obtenção da nanopartícula, associado à falta de informação disponível na literatura sobre o pentóxido de nióbio, foi realizada a caracterização completa das nanopartículas, cujos dados são apresentados no subcapítulo 4.1.

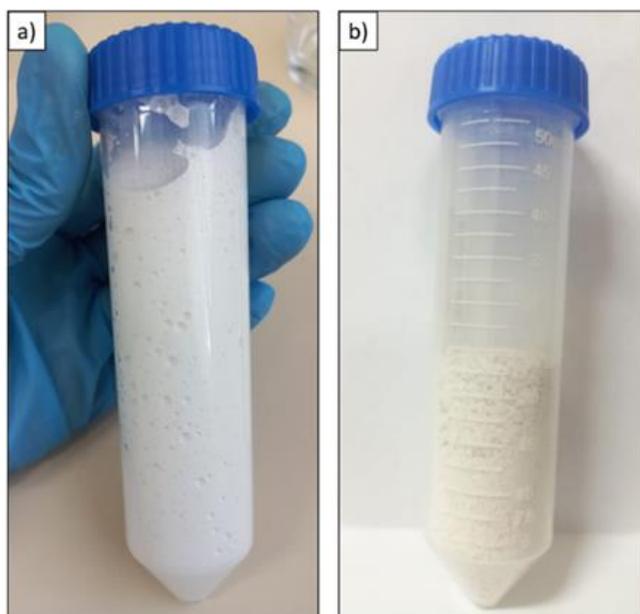


Figura 3. 2 – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em suspensão aquosa (a) e material particulado após a secagem (b)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Apresentados os materiais, a seguir, disserta-se sobre as etapas do desenvolvimento da pesquisa.

PARTE REMOVIDA DO CAPÍTULO – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

### 3.2.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada com os objetivos de identificar a presença de nanopartículas (NPs) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em diferentes concentrações em matriz polimérica epóxi e de avaliar a distribuição das NPs e possíveis alterações na matriz na interface NP/epóxi.

Foram produzidas fatias ultrafinas das amostras de interesse, obtidas através da técnica de ultramicrotomia, de forma que fossem transparentes ao feixe de elétrons do equipamento de MET. O procedimento de corte ultrafino foi precedido por três fases para estabelecimento da conformidade dimensional das amostras: corte inicial, trimagem e corte semifino. Os compósitos, assim como a resina base curada, apresentavam uma geometria paralelepipedica com dimensões de  $7,5 \times 5,5 \times 1,5 \text{ mm}^3$ , a qual precisou ser ajustada (etapa de corte inicial) para conferir às peças uma forma regular (prismas retangulares), com 1,5 mm de lado.

Para execução dessa atividade, foi utilizado um cortador de precisão *LECO V50* com disco de diamante. Uma vez obtidos os blocos, foram submetidos ao processo de trimagem. Nestes, uma das extremidades é usinada com o auxílio de uma lâmina metálica, para gerar um modelo trapezoidal (Figura 3.3 (a - b)), com a função de proporcionar estabilidade mecânica da região de interesse e reduzir a pressão da navalha durante o corte.

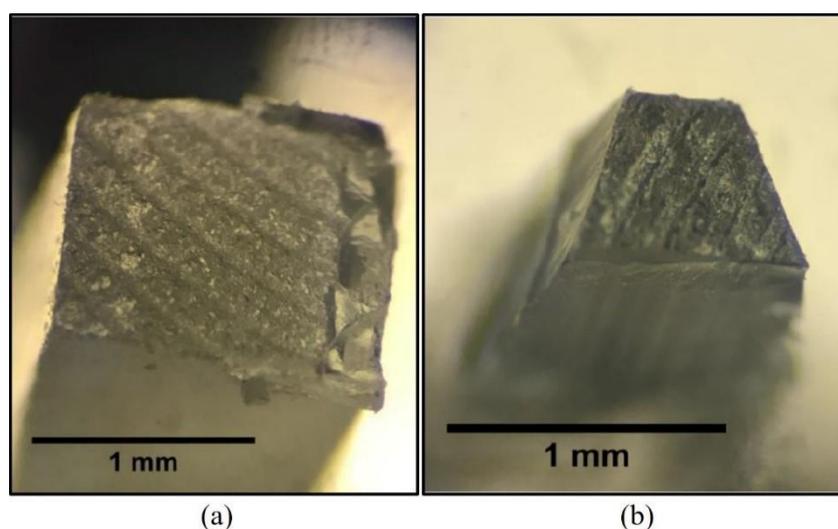


Figura 3.3 – Procedimento de trimagem: (a) seção “quadrada” e (b) perfil trapezoidal após trimagem  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Após a trimagem, a nova geometria é preparada para se alcançar uma superfície lisa e alinhada paralelamente com a navalha de corte. Essa etapa caracteriza-se pela operação de corte semifino, o qual é realizado no equipamento ultramicrotomo (*PowerTome XL, RMC Products*) com uma navalha de vidro, a qual permite a produção de fatias com espessuras de 300 a 700 nm. Concluídos os cortes semifinos, as amostras estavam então preparadas para a obtenção das fatias ultrafinas, com espessuras de 80 nm, a partir do uso de uma navalha de diamante (Figura 3.4 (a)). Cada fatia produzida era diretamente depositada em água (Figura 3.4 (b)), garantindo que ficassem suspensas no líquido para, em seguida, serem capturadas com o auxílio de uma grade de cobre apropriada para o uso no equipamento de MET (Figura 3.4 (c)).

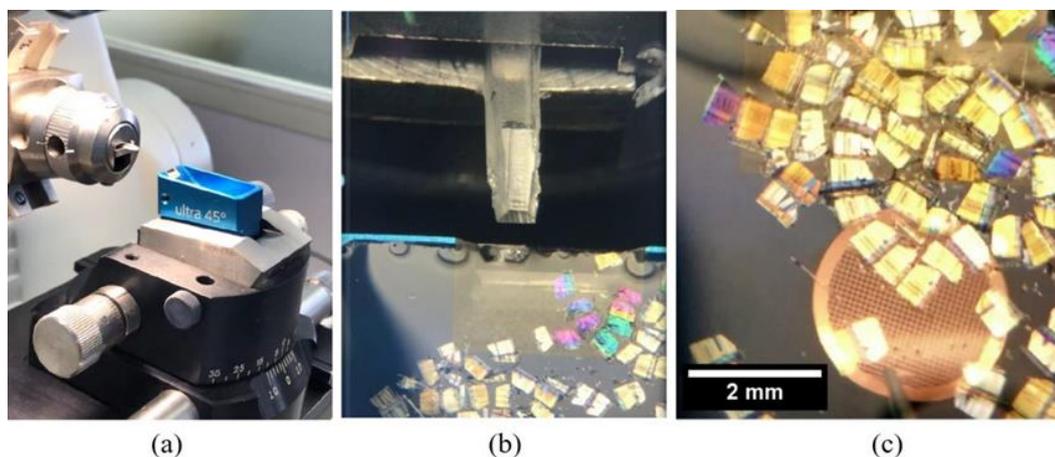


Figura 3. 4 Sistema de corte (a), deposição das fatias em água (b), captura das fatias (c)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Por fim, já com as grades secas, as fatias ultrafinas de cada amostra foram analisadas em um microscópio JEOL JEM-1011 com tensão de aceleração de 60 kV e 80 kV, dependendo da situação de contraste necessária. Todos os procedimentos foram executados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

O procedimento detalhado para esta atividade está disponível no *QR Code* da Figura 3.5:



Figura 3. 5 – Procedimento de preparação de amostras para MET  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Apresentados os procedimentos da primeira etapa, parte-se para a segunda.

### 3.3 ETAPA 2: MODELO TEÓRICO (SIMULAÇÕES)

Neste subcapítulo, disserta-se sobre a construção de um elemento de volume representativo (EVR) para descrever os fenômenos ocorridos no processo de incorporação de nanopartículas em base epóxi, por meio de modelamento matemático.

#### 3.3.1 FENÔMENOS E MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelamento matemático teve como objetivo complementar e suportar a avaliação experimental na busca da explicação fenomenológica que ocorre na nanoestruturação de polímeros termofixos. Buscou-se, portanto, estabelecer um modelo computacional multiescala em elementos finitos de homogeneização baseada no elemento de volume representativo (EVR). Este possibilitou a compreensão dos mecanismos envolvidos na formação das interfaces, bem como da possível interação entre essas e a medição indireta das propriedades mecânicas elásticas e viscoelásticas de compósitos com matriz polimérica (termofixa) com adição de nanopartículas de pentóxido de nióbio em frações baixas, como expresso no subcapítulo 4.2.3.

A metodologia inclui a proposição da configuração da microestrutura, contendo a matriz polimérica, as nanopartículas e suas interfaces, para posterior homogeneização e obtenção das propriedades macroscópicas resultantes do modelo. Esse modelo tem sido referenciado na literatura como abordagem inversa do problema de homogeneização (Huang, 2017) e aplicada

com sucesso no modelamento de compósitos microestruturados em geral e para nanoestruturados com percentual de partículas acima de 1% em volume, considerando temperatura ambiente.

As propriedades mecânicas da matriz foram adquiridas experimentalmente por meio de ensaios de *DMA* (como descrito no subcapítulo 4.2.3.1). As características das nanopartículas foram obtidas conforme descrito na etapa (4.2.1), ficando como incógnitas os parâmetros geométricos e mecânicos da interfase, os quais foram determinados através de ajustes no modelo. Dessa forma, os resultados experimentais foram reproduzidos nas mais diversas condições térmicas e mecânicas testadas.

A teoria do EVR foi baseada no princípio da macro homogeneidade de Hill-Mandel e Mendel (1971) e Hill (1972), que determina a consistência entre as escalas micro e macroscópica, estabelecendo que o trabalho mecânico da macroescala equivale à média volumétrica do trabalho realizado pela microescala, conforme a Equação (3.1):

$$P: \delta F = 1/V_\mu \int P_\mu : \delta F_\mu dV_\mu \quad (3.1)$$

Quanto a essa equação,  $P$  é o tensor de tensões,  $\delta F$  a variação do gradiente de deformações,  $P_\mu$  o tensor de tensões microscópicas,  $\delta F_\mu$  a variação do gradiente de deformações microscópicas e  $V_\mu$  o volume microscópico do EVR. Essa expressão pode ser manipulada definindo-se campos admissíveis para os deslocamentos virtuais, os quais resultam em condições de contorno multiescala e na equação de equilíbrio mecânico, que é resolvida internamente por *softwares* de análise de elementos finitos (*FEA*). A dedução dessas equações pode ser observada em Lazzari (2019).

Para que fosse possível modelar o EVR, buscou-se e foram testados *softwares* comerciais que possuíssem uma base confiável para avaliação do modelo. O *software* utilizado na construção do EVR foi o *Digimat*<sup>®</sup>, da empresa *Hexagon*<sup>®</sup>, na versão FE 2021.3. Consiste em uma plataforma de modelagem de materiais em múltipla escala, focada na modelagem micromecânica de materiais multifásicos complexos, como plásticos, compósitos, metais e elastômeros. As soluções *Digimat*<sup>®</sup> formam um sistema holístico baseado em três pilares:

- a) laboratório digital de materiais para projetar e testar materiais virtualmente;
- b) simulações em múltipla escala para aprimorar a *FEA* e conectar materiais, fabricação e desempenhos;
- c) fabricação aditiva com foco em polímeros e compósitos.

A interface gráfica do *software* é amigável e intuitiva, conforme mostra a Figura 3.6. A tela mostra a especificação dos parâmetros da resina epóxi sendo construída.

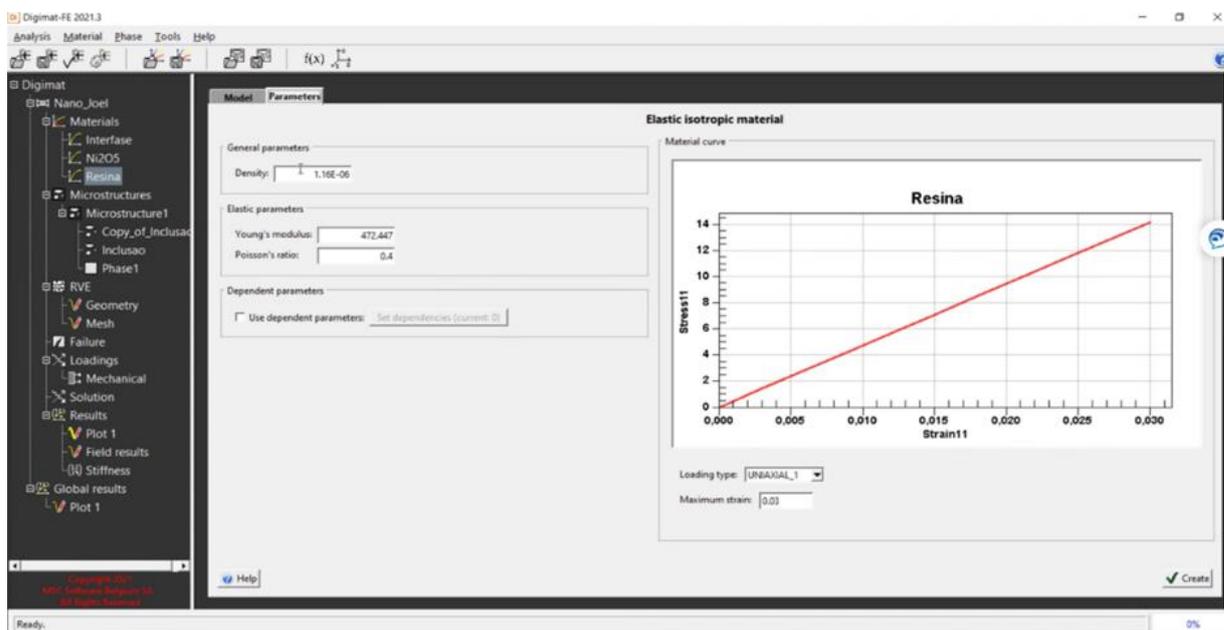


Figura 3. 6 – Parâmetros do material: resina no *software* comercial *Digimat*®

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Sabe-se que uma boa resposta à modelagem matemático está intimamente ligada à qualidade dos dados adicionados como parâmetros de entrada. Para fins de entendimento e compreensão de cada variável, bem como o impacto de suas grandezas na relação com o resultado da simulação, apresenta-se, a seguir, um detalhamento das variáveis do sistema.

### 3.3.3 DESCRIÇÃO DAS VARIÁVEIS

Para o modelamento matemático das respostas de interesse, foram consideradas as etapas de parametrização, conforme mostrado na Figura 3.7.

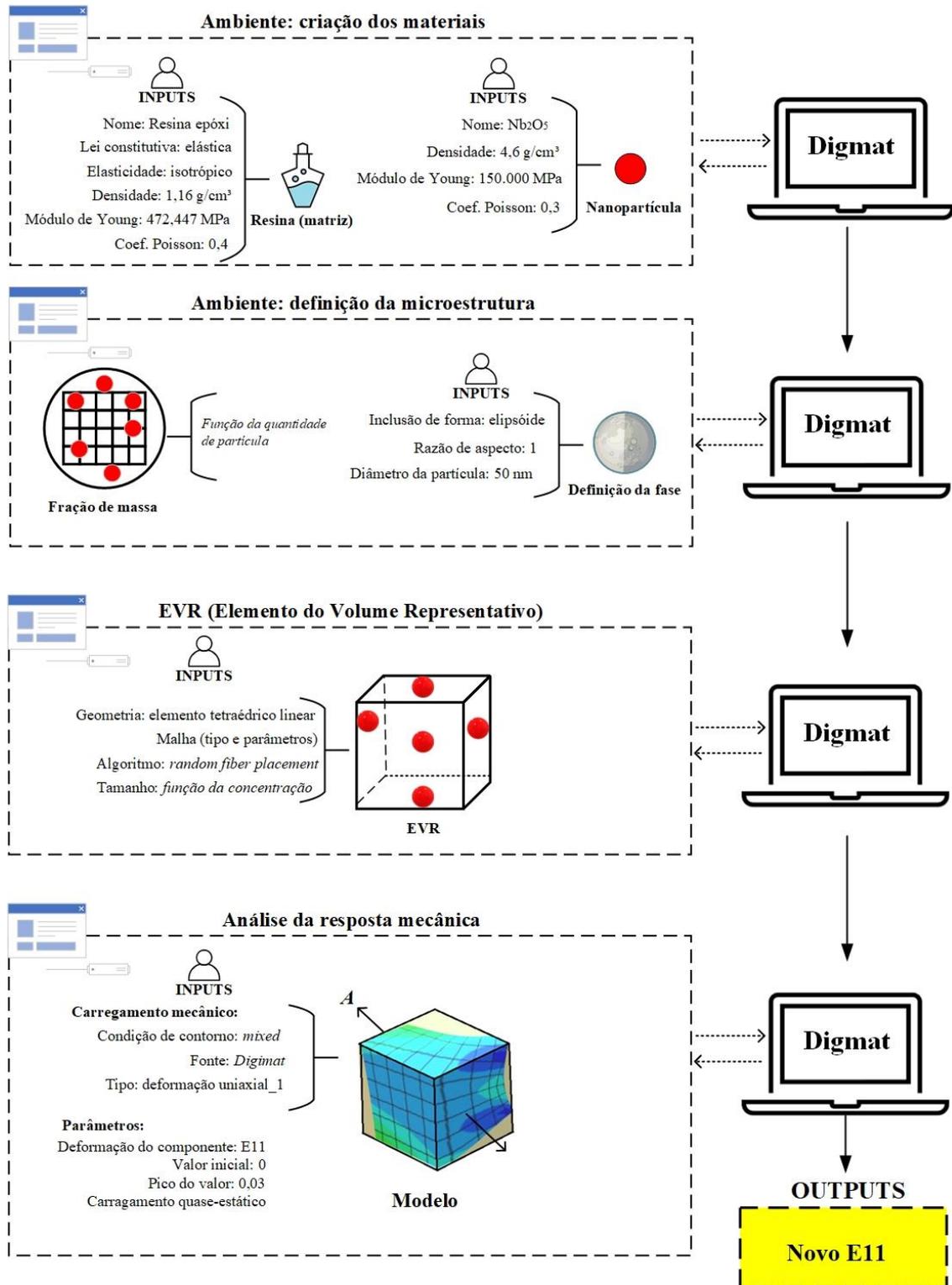


Figura 3.7 – Fluxo do modelamento matemático e parâmetros de cálculo  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As etapas de preparação do modelo passam pelo preenchimento de dados dos materiais, bem como pela escolha dos parâmetros e algoritmos compatíveis com os fenômenos estudados. A seguir são destacados esses pontos.

- (1) Informações relativas aos materiais:**
  - a) para a matriz polimérica;
  - b) para a nanopartícula;
  - c) para a interfase (quando existir).
  
- (2) Parâmetros de relacionamento (matriz e reforço):**
  - a) tipo de dispersão;
  - b) tipo de contato entre matriz e reforço;
  - c) quantidade de reforço;
  - d) aspecto de forma.
  
- (3) Parâmetros geométricos:**
  - a) geometria do EVR;
  - b) malha.
  
- (4) Tipo e quantificação do carregamento:**
  - a) informação de carga aplicada ao EVR
  
- (5) Resultados**

Para os parâmetros de materiais, incluem-se os dados relacionados a seguir. Tomou-se como exemplo os dados da matriz epóxi:

- a) lei constitutiva: modelo do tipo “elástico”;
- b) elasticidade: modelo do tipo “isotrópico”;
- c) parâmetro geral: densidade ( $1,16 \times 10^{-6} \text{ kg/mm}^3$ );
- d) parâmetros de elasticidade: – módulo de elasticidade: 472.45 MPa; – coeficiente de Poisson: 0,4.

À semelhança do que foi executado para a matriz, uma série de informações devem ser atribuídas à partícula e à interfase, quando esta última existir, a saber:

- a) para o parâmetro de relacionamento: tipo da fase inclusão; tratamento de superfície: comportamento da interface (perfeitamente colado); e interfase (material contínuo);
- b) fração da fase:
- i) fração de massa: dependente da quantidade de partículas (4.2.2).
  - ii) definição da fase:
  - iii) tamanho da inclusão e razão de aspecto (para partícula e interfase).
- c) parâmetros de formato:
- i) formato da inclusão: elipsoide;
  - ii) razão de aspecto: 1;
  - iii) diâmetro:  $5 \times 10^{-5}$  mm (para partícula, para a interfase depende do parâmetro  $t/r$ );
  - iv) medida: fixa.

Sobre os parâmetros geométricos, especialmente no que está relacionado aos parâmetros com a formação do EVR, tem-se:

- a) processo de geração do EVR: colocação aleatória de fibras (*algoritmo de dispersão aleatória das partículas – random fiber placement*);
- i) opções globais da geometria: permitida a interpenetração de revestimentos;
  - ii) permite a coalescência das interfases;
  - iii) usar plano médio de interpenetração;
  - iv) método de eliminação das partes das interfases que se conectaram.
- b) tamanho do EVR: suas dimensões são dependentes de cada concentração (Tabela 3.2).
- c) parâmetros de malha do EVR:
- i) tipo de malha: tetraédrica linear;
  - ii) parâmetros da malha:
    - tamanho médio do elemento: 0,00035mm;
    - tamanho mínimo do elemento: 0,000035mm;
    - etapas de refino: 5.

Para permitir ao *software* reduzir os tamanhos dos elementos automaticamente, caso não conseguisse gerar a malha com a informações fornecidas, foram utilizados os seguintes recursos:

- a) engrossamento interno: permite ao software gerar elementos maiores, onde possível;
- b) controle de curvatura com 5% de desvio cordal.

Na etapa final de parametrização, foram definidas as variáveis de carregamento:

- a) carregamento mecânico:
  - i. Tipo da condição de contorno: mista;
  - ii. Fonte de carregamento: *Digimat*<sup>®</sup>;
  - iii. Tipo do carregamento: deformação uniaxial\_1.

- b) Parâmetros:
  - i) deformação do componente:  $E_{11}$ ;  
módulo de elasticidade na direção 1
  - ii) valor inicial: 0;
  - iii) pico do valor: 0,03;
  - iv) taxa de carregamento: carregamento quase estático.

Como saída do modelo matemático de simulação, isto é, do resultado da análise virtual:

- a)  $E_{11}$  (compósito): conforme dados de enchimento e tamanho do EVR

O módulo  $E_{11}$  é calculado dividindo-se a tensão homogeneizada ( $P = 1/V_{\mu} \int P_{\mu} dV$ ) pela deformação imposta ( $E_{11}=0,03$ ).

Devidamente apresentados os parâmetros, influências e condições de contorno que interferem no modelo multiescala, segue-se para a discussão dos resultados desta investigação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, discute-se sobre os resultados obtidos nas etapas experimentais e teóricas da pesquisa. Inicia-se pelas análises de *DMA* para avaliação dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ),  $Tan \delta$  e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), tanto da resina quanto dos compósitos. São apresentados, também, os resultados dos ensaios de MEV, *FTIR* e MET. Ademais, aborda-se uma estratégia de modelamento matemático com estruturação de um conceito de interfase, o qual norteia o restante da pesquisa.

### 4.1 MORFOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta imagens por MET das NPs de  $Nb_2O_5$  investigadas. Em (a), sugere-se uma morfologia irregular e uma tendência para formação de aglomerados; já em (b), com maior ampliação, é possível avaliar o padrão de difração de elétrons, “*inset*”, o qual sugere uma baixa cristalinidade. A irregularidade na morfologia e a baixa cristalinidade podem ser atribuídas à influência do processo de produção da nanopartícula obtida pelo método de cominuição via moinho de alta energia. O tamanho de cristalito foi determinado pela análise por *DRX* adiante apresentada.

O diâmetro de Feret das nanopartículas é apresentado na Figura 4.2, através da frequência de contagem (% em número) obtida via análise de imagem utilizando o *software Image J*. Com base nos resultados, constatou-se que a distribuição do tamanho de partícula (DTP) é estreita e monomodal, com partículas que apresentam diâmetro de Feret variando entre algumas dezenas de nanômetros até cerca de 250 nm. A maior frequência de contagem foi para aquelas partículas com diâmetro em torno de 50 nm.

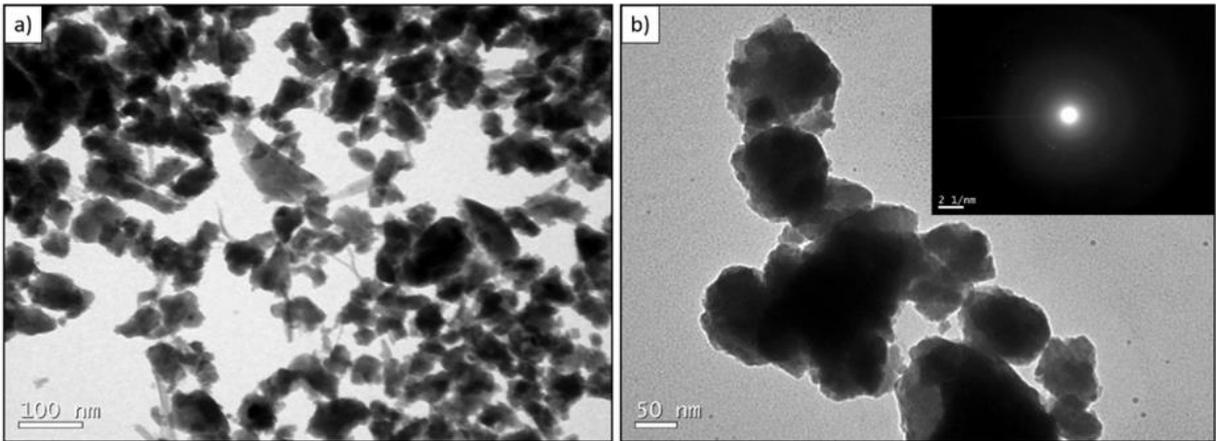


Figura 4. 1 – MET da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : Observa-se o aspecto geral das nanopartículas com ampliação de 150 kx (a) e 300 kx em (b). O “inset” na figura (b) apresenta o padrão de difração de elétrons  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

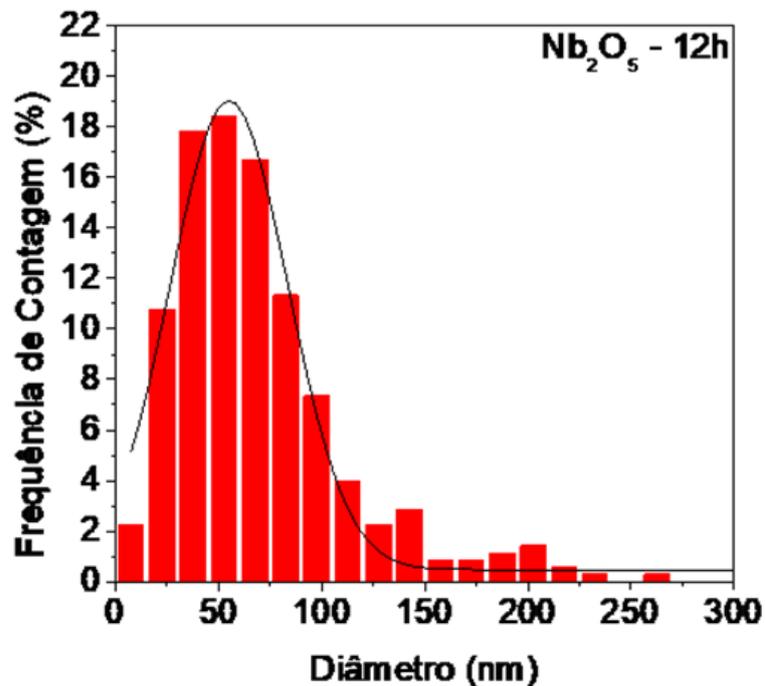


Figura 4. 2 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Determinada a morfologia da nanopartícula de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no que tange a forma e distribuição do tamanho de partícula, é importante que se avaliem as condições cristalinidade e mudanças físico-químicas, sendo executadas avaliações de DRX e DSC, como segue.

#### 4.1.1 DRX das NP de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 4.3 apresenta o resultado da análise por DRX com o refinamento de Rietveld, obtido para as NPs de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilizadas na preparação dos compósitos de matriz epóxi investigada.

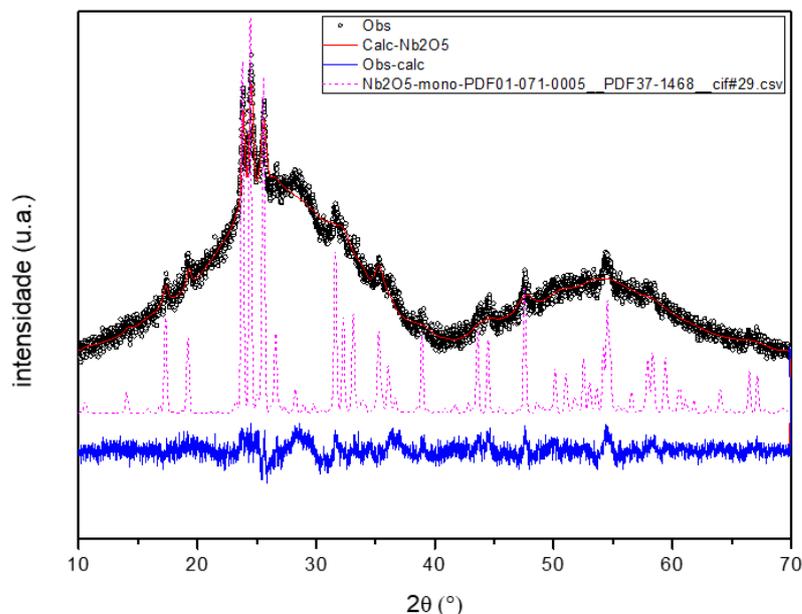


Figura 4. 3 – DRX com refinamento Rietveld da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os resultados revelaram que a amostra é composta por 29% de fase cristalina, a qual corresponde ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de estrutura monoclinica (ICSD #29), com parâmetros de rede coincidentes com aqueles descritos por Ikeya *et al.* (1989) para o polimorfo denominado H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $a = 21,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,82 \text{ \AA}$  e  $c = 19,34 \text{ \AA}$ ). Já o tamanho de cristalito dessa fase, calculado pelo método de Williamson-Hall, baseado na largura correspondente à meia altura dos picos, é de 13,2 nm.

Os outros 71% constituintes da amostra analisada são atribuídos ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo. Esse resultado é consistente com a difração de elétrons obtida via MET apresentada na seção 5.1.1, que evidenciou a baixa cristalinidade. Ikeya *et al.* (1989) observaram que o efeito de amorfização em partículas micrométricas, originalmente composta pela fase H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi decorrente de longos tempos de moagem em moinho vibratório, reforçando, portanto, a ideia de que a amorfização observada no presente estudo também seja resultado da influência deste processo.

#### 4.1.2 DSC NP-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Para fins de caracterização das nanopartículas no que tange às mudanças físicas e químicas com o incremento de temperatura, optou-se pela análise de calorimetria exploratória diferencial (*DSC*). A Figura 4.4 (a) e (b) apresenta, respectivamente, os termogramas obtidos por *DSC* em atmosferas inerte e oxidante.

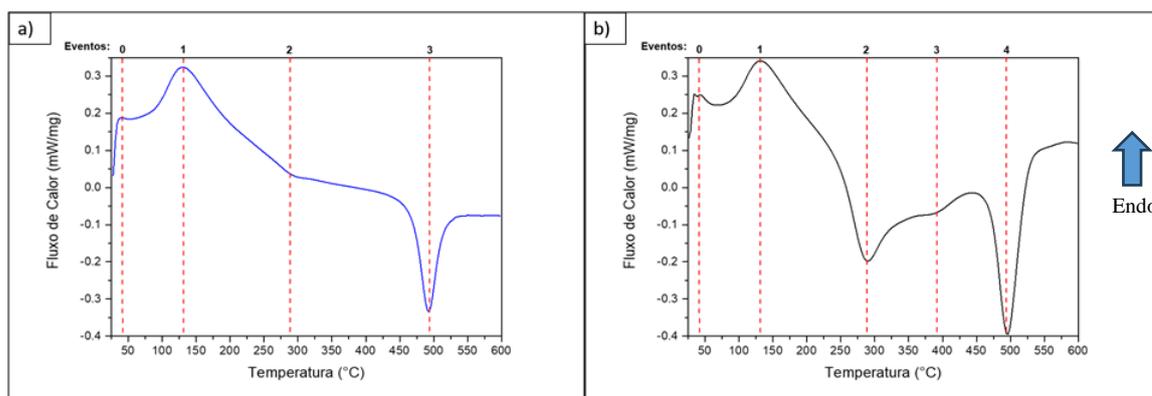


Figura 4. 4 – DSC da amostra Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Análise realizada em atmosfera inerte (a) e oxidante (b)  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os principais resultados obtidos em atmosfera inerte, conforme Figura 4.4 (a), podem ser sintetizados com base nos seguintes eventos térmicos:

- a) **evento 0**: ocorreu, aproximadamente, na temperatura de 30°C e pode ser atribuído ao comportamento de inércia térmica dessas amostras no início do aquecimento programado. Essa característica é comumente observada em análises térmicas via *DSC* e, por essa razão, não será considerado como uma transformação química ou física da amostra analisada;
- b) **evento 1**: caracterizou-se pela formação de um pico endotérmico por volta de 130°C. Segundo a literatura, esse pico pode estar associado à dessorção/eliminação de umidade retida. O processo de moagem pelo qual essas nanopartículas são produzidas leva a uma redução de seu tamanho e, conseqüentemente, ao aumento da superfície específica. O cenário descrito favorece a adsorção de umidade, ainda mais em casos de moagem em via úmida aquosa, a qual é removida em temperaturas próximas aos 100°C;

- c) **evento 2:** próximo à temperatura de 300°C, caracterizou-se por um ponto de inflexão nas curvas *DSC*, podendo ser gerado pela mudança de capacidade térmica das amostras devido à provável perda de massa do evento 1;
- d) **evento 3:** corresponde ao processo de formação de um pico exotérmico em aproximadamente 490 °C, que pode ser atribuído à transição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo para pseudo-hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Já pela análise em atmosfera oxidante, apresentada pela Figura 4.4 (b), observou-se os seguintes eventos térmicos:

- a) **evento 0:** assim como verificado para atmosfera inerte, esse evento ocorre para temperaturas de, aproximadamente, 30°C e, como no caso anterior, pode ser atribuído à inércia térmica dessas amostras logo no início do aquecimento programado;
- b) **evento 1:** formação de um pico endotérmico para temperatura de, aproximadamente, 130°C, que pode estar associado à dessorção/eliminação de umidade retida;
- c) **evento 2:** caracterizado pela formação de um pico exotérmico em aproximadamente 290°C. Uma vez que esse evento não foi observado no ensaio realizado em atmosfera inerte; há a hipótese de que esteja ocorrendo a oxidação de fases não estequiométricas pela presença abundante de O<sub>2</sub> na atmosfera;
- d) **evento 3:** ocorrido em, aproximadamente, 400°C, apresentou-se como um ponto de inflexão na curva *DSC*. Pode estar relacionado com a mudança de capacidade térmica das amostras em decorrência das alterações de massa promovidas pelos eventos 1 (provável perda de massa) e 2 (provável ganho de massa);
- e) **evento 4:** formação de um pico exotérmico próximo de 490°C, que pode ser correspondente ao mecanismo de transição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo para pseudo-hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Partindo de uma amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> constituída de fase amorfa e pseudo-hexagonal (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Schäfer *et al.* (1966) verificaram via análise térmica diferencial (DTA), a ocorrência de um evento exotérmico em aproximadamente 450 °C e, atribuíram à transição para a fase ortorrômbica (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Em outro estudo, a partir de análise via *DSC*, Li *et al.* (2022) verificaram transição de amorfo para T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em  $\approx 570$  °C.

No presente trabalho, a partir de resultados ainda não publicados, obtidos por outras técnicas de análise, verificou-se que o evento térmico observado em aproximadamente 490 °C, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante, pode estar associado à transição de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo para TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Cabe dizer, todavia, que tal condição não interfere nesta fase do projeto, já que a temperatura dos compósitos é delimitada pela  $T_g$  da matriz polimérica. Da mesma forma, em temperaturas mais elevadas, outras transições de fase poderiam ser observadas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Neste subcapítulo, disserta-se sobre as caracterizações do compósito com foco nas propriedades termomecânicas como o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e fator de amortecimento ( $Tan \delta$ ). Avaliações complementares como MEV, FTIR e DRX também são exploradas.

### 4.2.1 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DINÂMICAS.

A Tabela 4.1 mostra os valores do módulo de armazenamento ( $E'$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e fator de amortecimento ( $Tan \delta$ ) para a resina virgem e para cada uma das concentrações mássicas de nanopartículas que deram origem aos compósitos investigados: 50, 100, 250 e 500 ppm à temperatura de 35°C.

Para melhor visualização dos efeitos da incorporação das nanopartículas na resina epóxi, a Figura 4.5 apresenta a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> investigados. Já a Figura 4.6 apresenta a relação entre a  $Tan \delta$  e a temperatura também para todos os percentuais mássicos investigados. A partir dessa figura, obtém-se o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como sendo a temperatura correspondente ao pico da curva  $Tan \delta$ .

Uma das grandes restrições do uso de polímeros na indústria como material estrutural está ligada, na maior parte dos casos, aos valores de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). É importante mencionar que a  $T_g$  indica a transição do polímero durante o seu aquecimento, isto

é, de um estado rígido para borrachoso. Aumentar a  $T_g$  de um material polimérico, do ponto de vista de aplicabilidade, significa ampliar as possibilidades de aplicação, principalmente em nichos de mercado com maiores solicitações mecânicas e térmicas e, conseqüentemente, maiores margens comerciais.

A Tabela 4.1 mostra incrementos na  $T_g$  para todas as concentrações de NPs de  $Nb_2O_5$ , com ênfase para a condição de 50 ppm, que apresentou 31,2% de incremento frente à resina original. Observou-se que o incremento gradual de NPs induz a uma queda igualmente progressiva no ganho de propriedade.

Tabela 4. 1 – Dados comparativos para  $E'$ ,  $T_g$  e  $Tan \delta$  para as concentrações de nano $Nb_2O_5$

Quantidade de NPs (ppm)	$E'$ (MPa) 35°C	$\Delta$ %	$T_g$ (°C)	$\Delta$ %	$Tan. \delta$	$\Delta$ %
Resina epóxi (1000)	472,45	n/a	73,72	n/a	1,44	n/a
50 (1010/1)	532,24	12,7%	96,70	31,2%	0,6	58,2%
100 (1010/2)	495,12	4,8%	96,32	30,6%	0,54	62,7%
250 (1010/3)	480,36	1,7%	91,03	23,5%	0,53	63,2%
500 (1010/4)	449,14	4,9%	87,00	18%	0,46	67,8%

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

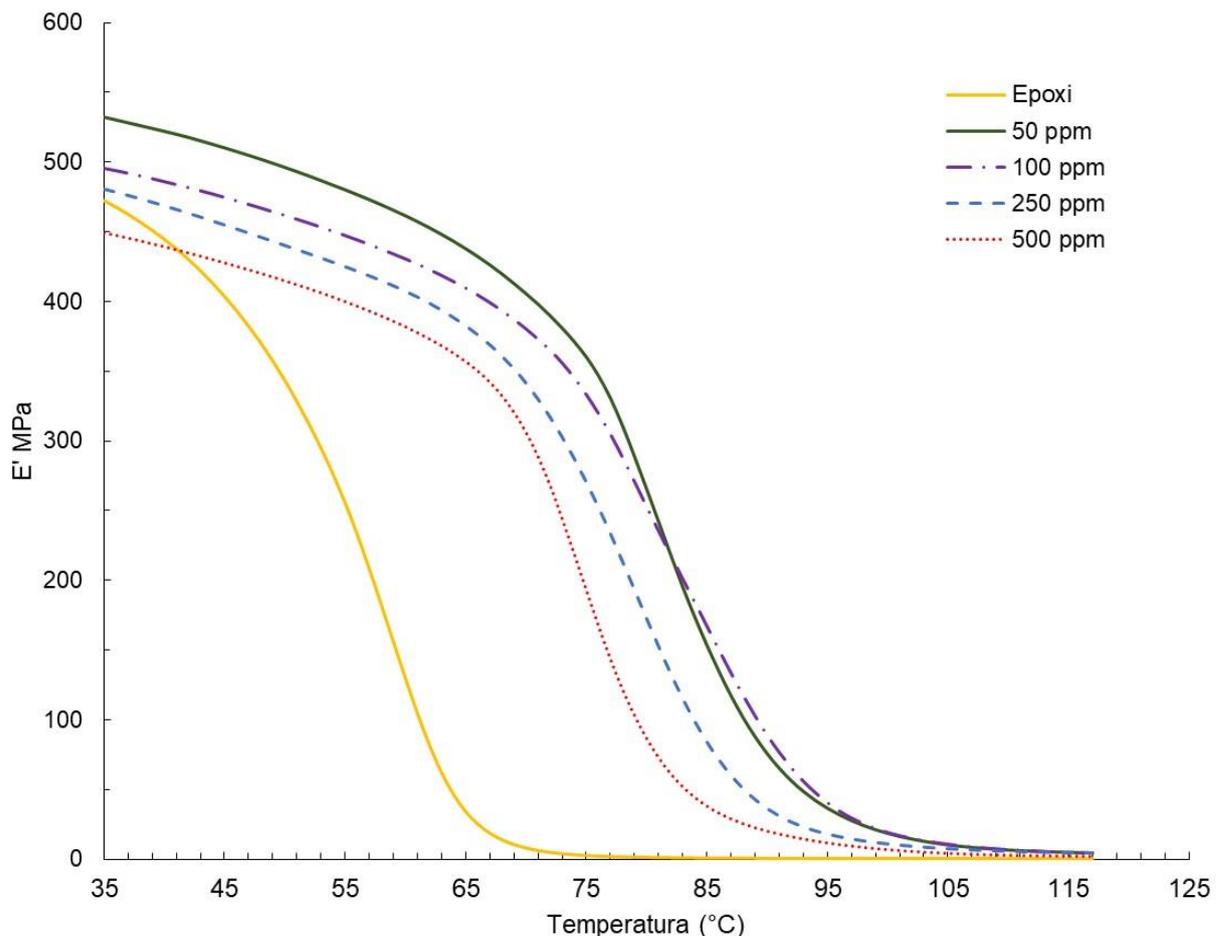


Figura 4.5 – Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para amostras de resina pura e com 50, 100, 250 e 500 ppm de nanopartículas  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Percebe-se que o compósito com 50 ppm apresentou o valor de  $E'$  mais elevado resultado de  $E'$ , para 35°C. Nota-se, ademais, que com o incremento do número de partículas (NPs) ocorre o decréscimo do  $E'$  para essa mesma temperatura, reforçando o conceito de que o processo de incorporação de nanopartículas não segue um protocolo aditivo, seja para  $E'$ , seja para  $T_g$ . Quanto menor a quantidade de partículas, maior o ganho nessas duas propriedades. As curvas da Figura 4.5 indicam também que, independentemente da quantidade de  $Nb_2O_5$ , a estabilidade térmica do material aumenta. Em outras palavras, o patamar de variação de  $E'$  até sua queda é mais longo do que observado na resina sem NPs. Há, com isso, um aumento da  $T_g$ , como pode ser observado na Figura 4.6, o que significa que o material com  $Nb_2O_5$  se mantém rígido até temperaturas de uso mais altas.

O compósito com 500 ppm apresentou um  $E'$  inferior ao da resina epóxi para 35°C, contudo, com a elevação da temperatura, os ganhos de módulo superaram os valores de referência da resina epóxi pura e acompanharam o comportamento das demais concentrações,

confirmando a hipótese anterior de uma maior estabilidade do polímero frente ao incremento de temperatura.

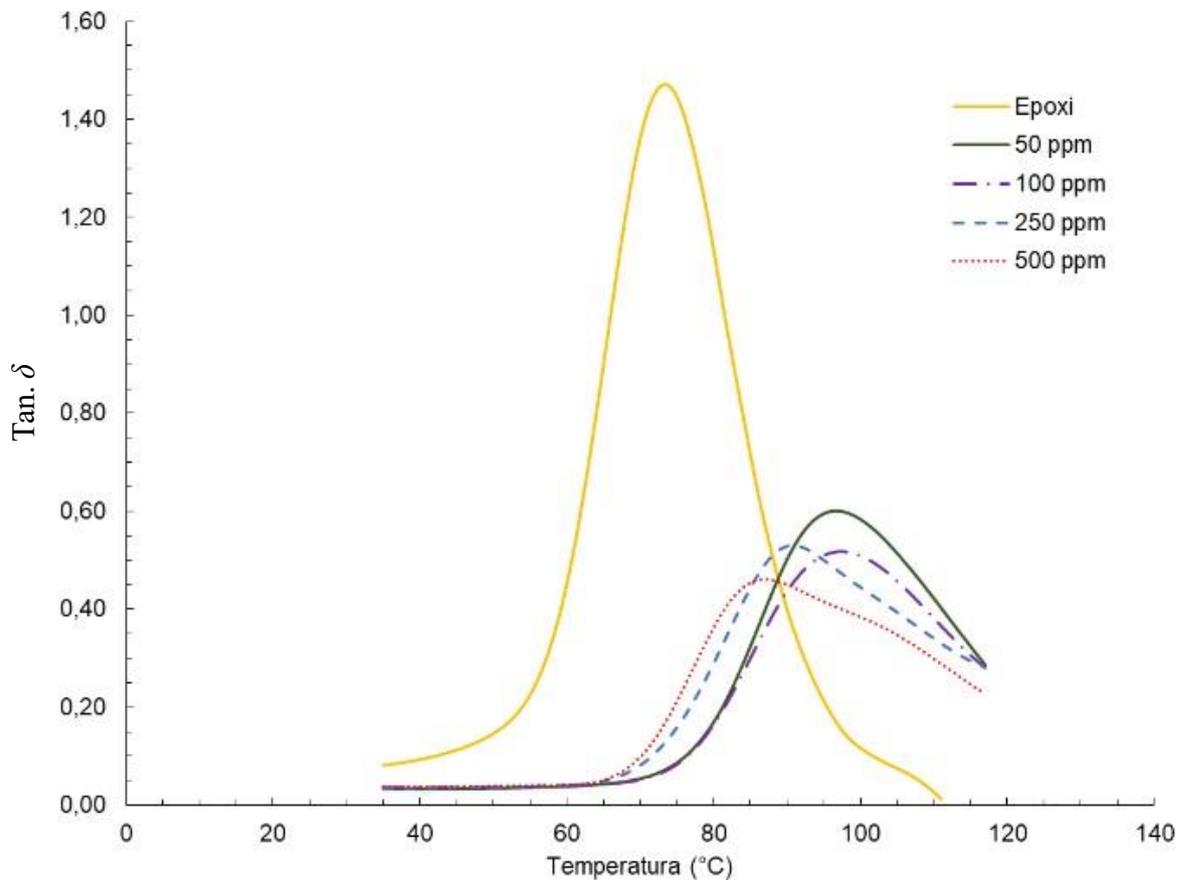


Figura 4.6 – Variação da  $Tan \delta$  em função da temperatura para diferentes adições de nanopartículas  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Na Figura 4.6, verifica-se outro efeito da inserção das nanopartículas: redução da intensidade do pico de  $Tan \delta$ . Esse efeito sobre a capacidade de amortecimento mostra que as nanopartículas de  $Nb_2O_5$  conferem maior rigidez à resina, ou seja, com uma resposta de absorção de energia elástica maior do que sua forma sem NPs. Como a  $Tan \delta$  é definida como a razão entre o módulo de perda ( $E''$ ) e o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o aumento observado em  $E'$  explica a diminuição de  $Tan \delta$ .

De forma geral, a introdução de NPs alterou de forma significativa todos os compósitos, verificado pela  $Tan \delta$  ( $E''/E'$ ). Observa-se o deslocamento das curvas dos materiais dopados para a direita, ratificando o impacto das nanopartículas na alteração da  $T_g$ , como mostra a Figura 4.7

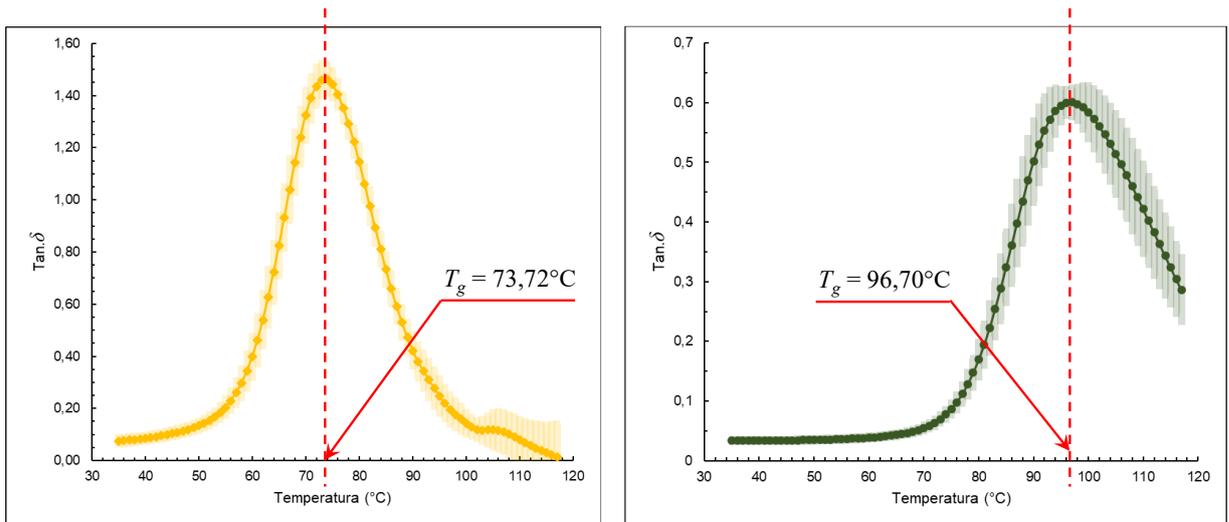


Figura 4. 7 – Determinação da  $T_g$  pela  $Tan \delta$  para: (a) Epóxi pura, (b) 50 ppm  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Como os ensaios do *DMA* para  $E'$  foram realizados em quartetos, buscou-se obter a linha média dos resultados de  $E'$  e  $Tan \delta$  com as variações encontradas para os corpos de prova, o que é apresentado respectivamente nas Figura 4.8 e 4.9.

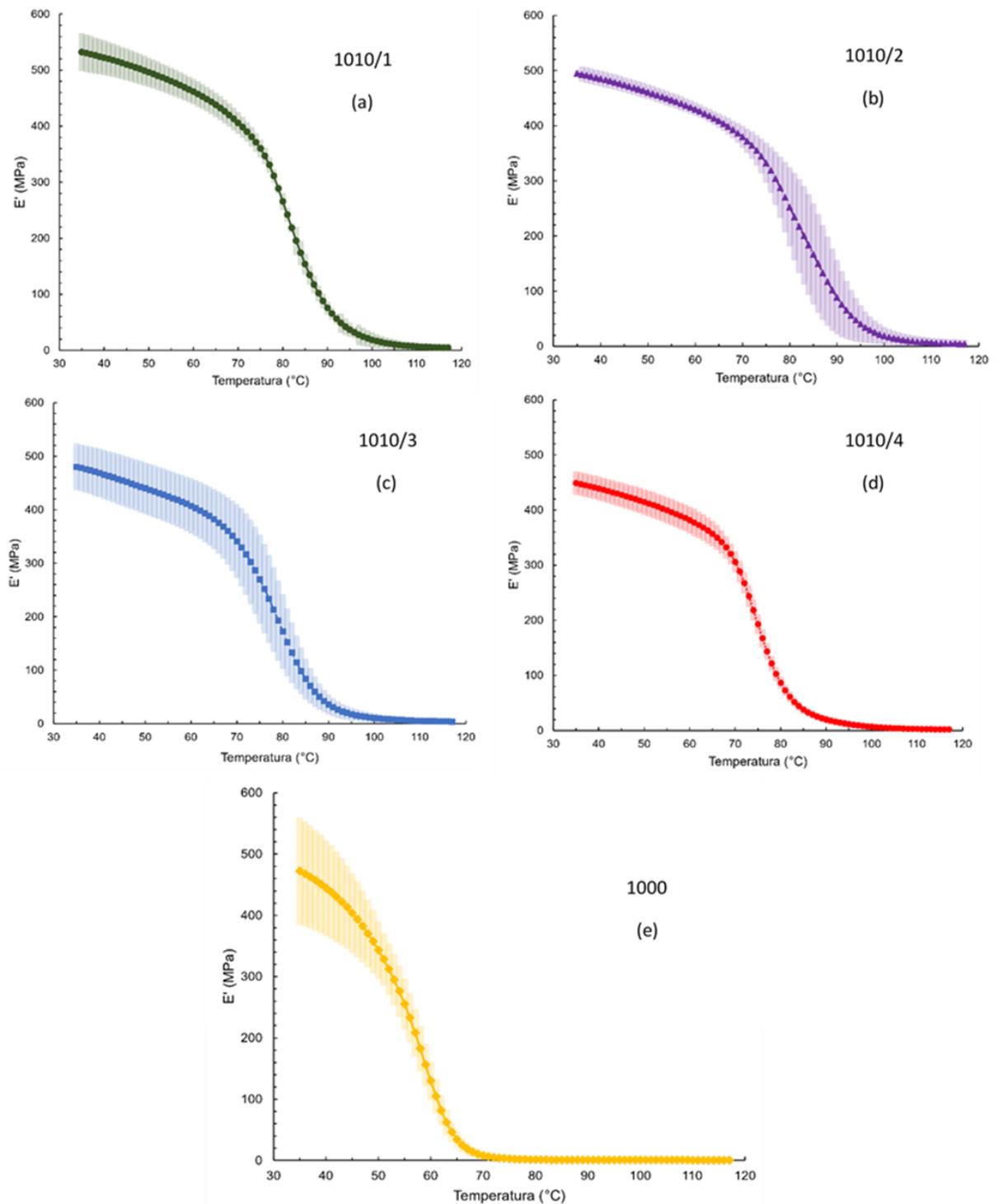


Figura 4. 8 – Análises por DMA. Módulo de armazenamento: variação de  $E'$  com a temperatura para a resina epóxi e para os compósitos investigados: (a) 1010/1, (b) 1010/2, (c) 1010/3, (d) 1010/4 e (e) 1000. Fonte: elaborada pelo autor (2023).

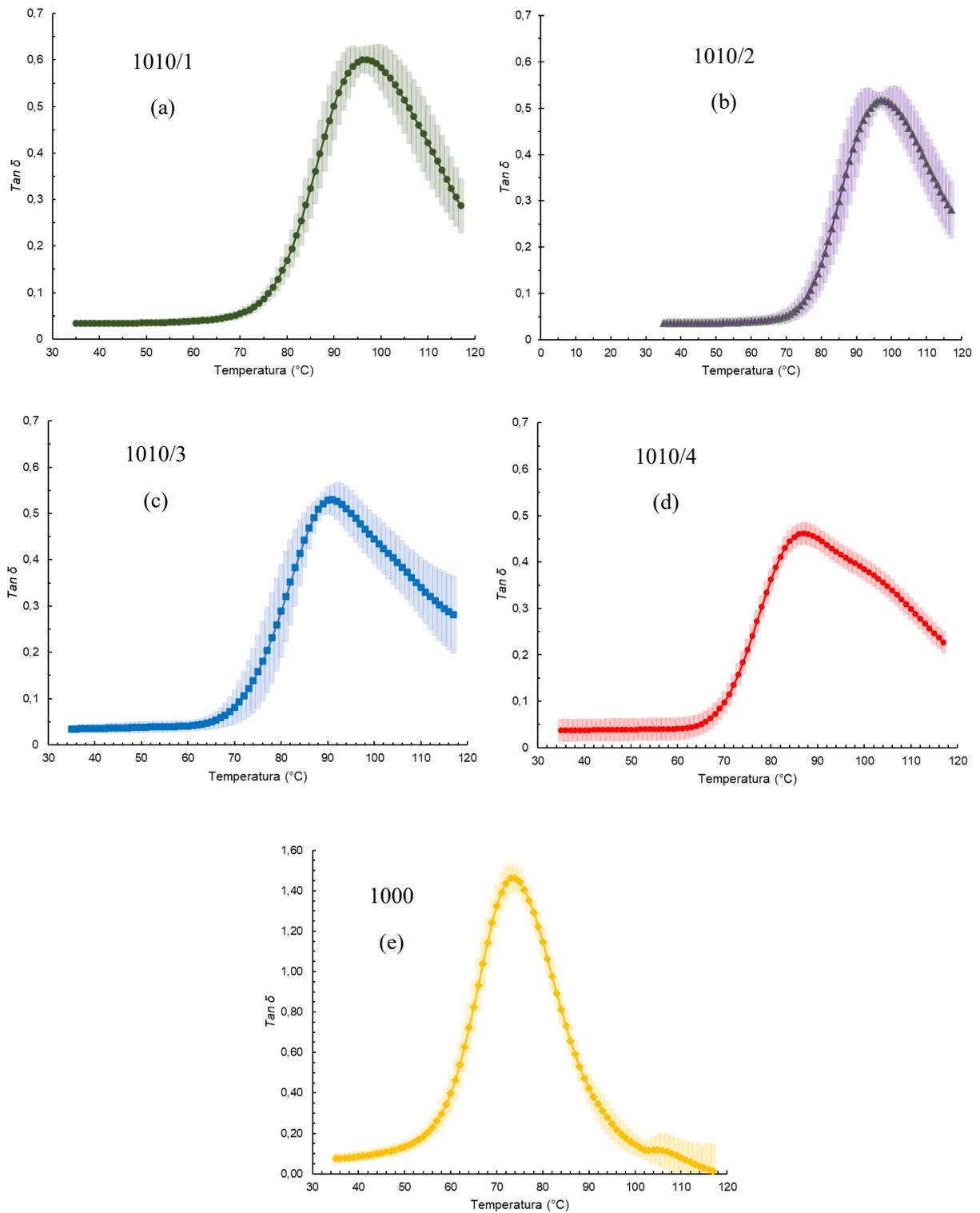


Figura 4. 9 – Análises por DMA: variação de  $Tan \delta$  com a temperatura para a resina epóxi e para os compósitos investigados: (a) 1010/1, (b) 1010/2, (c) 1010/3, (d) 1010/4 e (e) 1000.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Percebe-se que as variações encontradas nas amostras de um quarteto, para cada uma das concentrações, estão em um limite de variação de propriedades estável. A resina pura apresentou as maiores variações nas temperaturas mais baixas, considerando  $E'$ , enquanto para

$Tan \delta$  a maior variação ocorreu na temperatura de transição vítrea acima de  $100^{\circ}\text{C}$ . Isso indicaria que a incorporação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na matriz epóxi teria significativa repetitividade, o que pode ser entendido como a formação de um material mais estável, característica essa desejável para o processo de manufatura.

Discorrido sobre a DMA, cabe falar da morfologia dos compósitos.

#### 4.2.2 MEV

Após a avaliação dos resultados de *DMA*, buscou-se verificar evidências morfológicas microestruturais nos compósitos, as quais poderiam estabelecer correlação com o comportamento avaliado termomecanicamente.

A Figura 4.10 mostra formações dendríticas na superfície da matriz epóxi em formato de *snowflake*. Essas estruturas foram identificadas apenas na superfície das amostras, o que induz a associá-las como um fenômeno dependente da atmosfera (ambiente) de resfriamento e que ocorreu sistematicamente para todas as amostras. Verificou-se que o incremento da quantidade de nanopartículas não gera uma cobertura plena da superfície, mas, sim, gera aglomerados em maior número de ocorrências de formações dendríticas dispostas nas superfícies observadas.

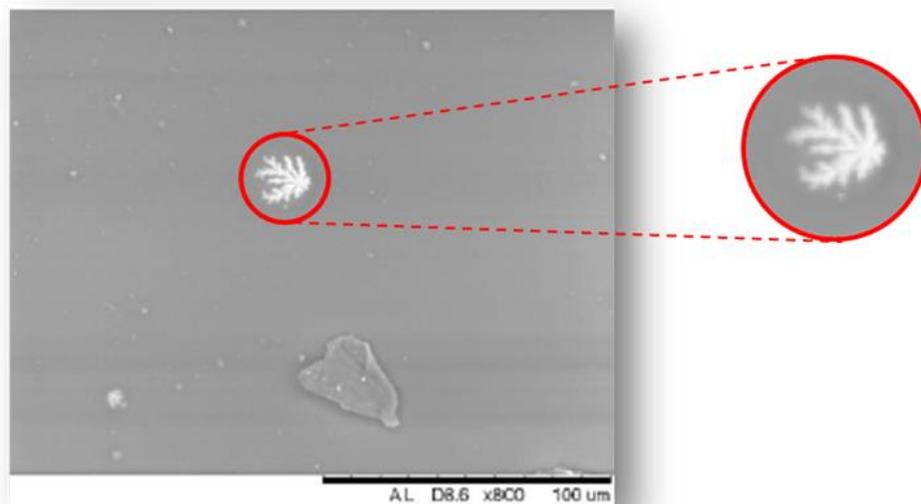


Figura 4. 10 – Análise de MEV para o compósito de matriz epóxi com 50 ppm de NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   
Fonte: autor (2022).

A estrutura do tipo *snowflakes* também foi observada por Hajduk (2021), tendo como matriz polimérica o polimetilmetacrilato (PMMA) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como reforço. O autor atribuiu a formação das estruturas ramificadas visíveis na superfície de filmes compósitos como resultado de dois processos: rápida evaporação do solvente e adesão mútua de nanopartículas, ou seja, da sua aglomeração.

Para fins desta tese, a avaliação realizada na superfície das amostras por meio da MEV mostrou que ocorreram alterações superficiais no polímero, todavia, sua avaliação traz informações somente da superfície da amostra e não permite inferir sobre o efeito da nanopartícula nas propriedades do compósito.

#### 4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

No gráfico da Figura 4.11 são apresentados os espectros dos compósitos em comparação com o da resina epóxi.

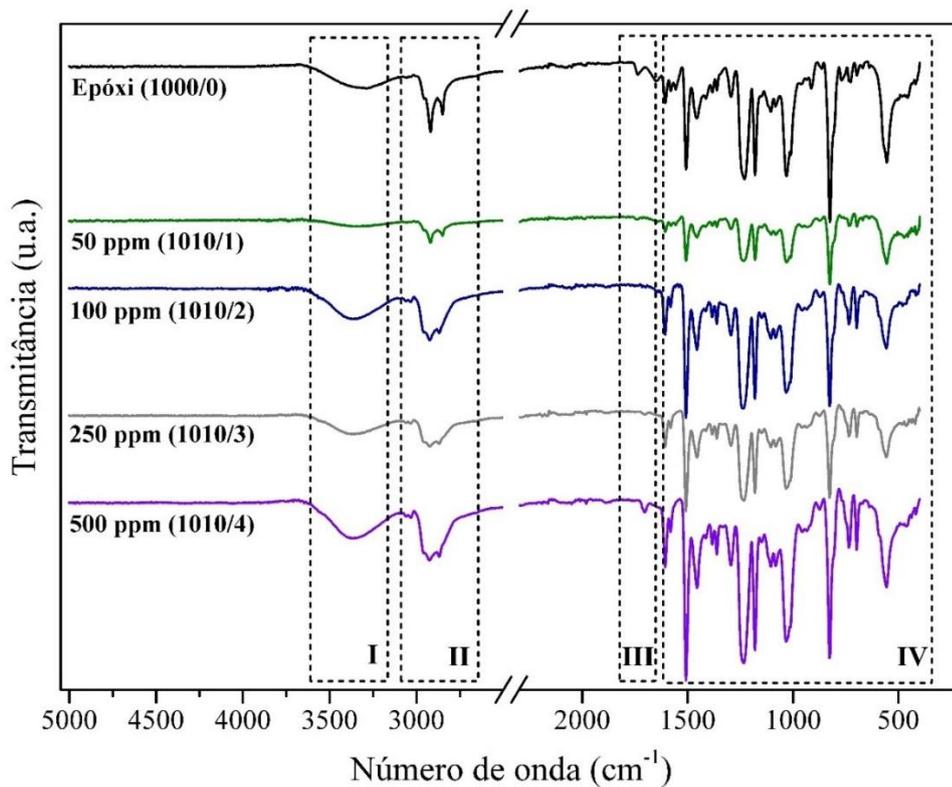


Figura 4. 11 – Comparação dos espectros de FTIR para a resina epóxi e os compósitos investigados, subdividida em regiões

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A princípio, observa-se que não existem grandes diferenças entre os espectros obtidos. Contudo, o gráfico de comparação não permite avançar em uma análise mais específica para identificar deslocamentos, surgimentos ou desaparecimentos de bandas entre as condições analisadas em relação à resina base. Diante deste fato, os espectros foram divididos em quatro “regiões” (I, II, III, IV), conforme indicado na Figura 4.11. Em seguida, foi plotado um gráfico de sobreposição para cada região específica, o que facilitou a identificação dos picos (número de onda), bem como possíveis alterações de comportamento.

Na Figura 4.12, é apresentada a parcela gráfica do espectro corresponde à Região I (R I). Os picos dessa região são sintetizados na Tabela 4.2.

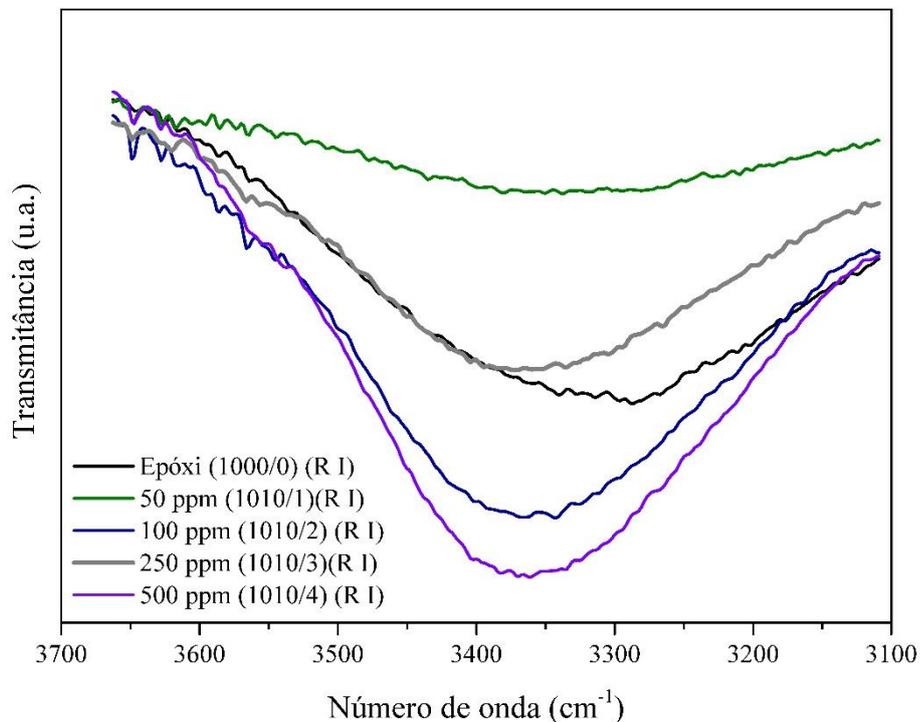


Figura 4. 12 – Comparação dos espectros de *FTIR* para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de  $Nb_2O_5$ : região I (RI)

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tabela 4. 2 – Bandas principais da região I

Condição	Região I
	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
1000	3288
1010/1	3337
1010/2	3342
1010/3	3369
1010/4	3362

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Comparando as curvas da Figura 4.12, é possível ver que o pico principal da resina epóxi (1000) encontra-se deslocado em relação a todos os espectros dos compósitos. Além disso, verifica-se, tendo como base a condição 1000, que há uma variação nos valores de amplitude dos picos nesta porção dos espectros analisados. O número de onda a  $3288\text{ cm}^{-1}$ , identificado na região I (R I) da resina epóxi é descrito na literatura como uma banda de estiramento N-H (Bethke *et al.*, 2019; Wilfong *et al.*, 2020). As bandas em  $3337\text{ cm}^{-1}$ ,  $3342\text{ cm}^{-1}$ ,  $3362\text{ cm}^{-1}$  e  $3369\text{ cm}^{-1}$ , por sua vez, podem estar associadas ao estiramento O-H (Bobrowski, 2015; Coward, 2010; Choong *et al.*, 2012; Jalali *et al.*, 2019; Malik *et al.*, 2016; Pan *et al.*, 2007; Pokhrel *et al.* 2020; Turki *et al.*, 2018).

O estiramento N-H, observado na resina epóxi, pode estar relacionado à ação do agente de curar, mais especificamente do tipo diamina (González-González *et al.*, 2012). González-González *et al.* (2012) mencionam, em seu trabalho, que esses componentes podem ter um estiramento N-H no intervalo localizado entre  $3500$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Os autores alegam, porém, que o ato de quantificar essas bandas é uma tarefa complexa e limitada devido à sua posição no espectro. De acordo com eles, o estiramento N-H encontra-se muito próximo à banda de absorção forte de O-H.

Uma hipótese para o comportamento observado na RI, dada a presença mais evidente do estiramento N-H na comparação com as misturas, é o próprio processo de cura da resina epóxi. Na condição “pura”, há uma maior quantidade de ligações livres relacionadas com o endurecedor, logo, com a existência do estiramento N-H, juntamente a um processo de cura incompleto. Ao adicionar o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , este provavelmente se liga aos componentes livres e promove, ou acelera, a cura completa da resina, favorecendo, assim, a maior definição da banda O-H nos espectros das misturas. Segundo Lou e Liu (2018), a intensidade do pico O-H tende a aumentar gradualmente como um indicativo de que o anel epóxi foi aberto após a cura da resina pelo endurecedor, sendo no caso deste estudo pela ação conjunta com o pentóxido de nióbio.

Seguindo para a análise específica da Região II (R II), tem-se na Figura 4.13 a ampliação desta zona do espectro, acompanhada pelo resumo das bandas da Tabela 4.3.

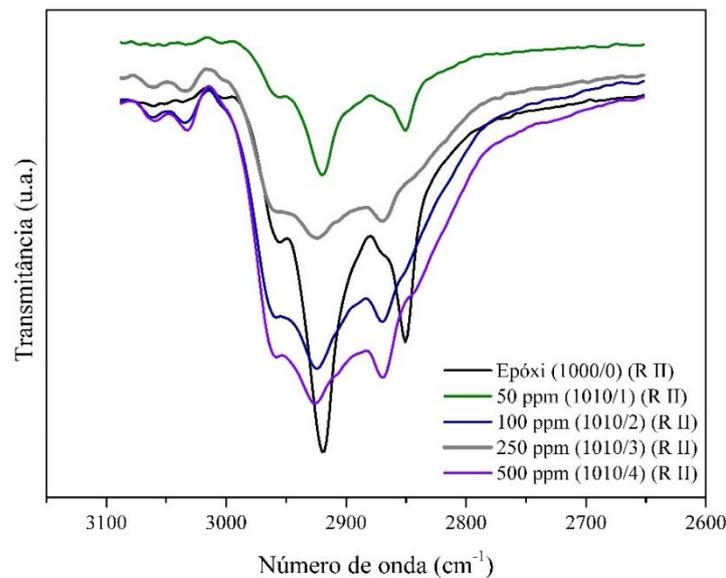


Figura 4. 13 – Sobreposição dos espectros de *FTIR* para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : região II (RII)

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tabela 4. 3 – Bandas principais da região II

Condição	Região II				
	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
1000	2851	2918	2955		
1010/1	2851	2920	2957		
1010/2	2870	2924	2959	3034	3061
1010/3	2870	2924	2957	3034	3059
1010/4	2870	2926	2959	3032	3059

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A resina epóxi (1000) e a condição 1010/1 (50 ppm de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresentam, igualmente, um pico com valor de banda de  $2851 \text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento  $\text{CH}_2$  (Fan *et al.*, 2023; Habib *et al.*, 2020; Moussaoui *et al.*, 2021). Seguindo a direção desse pico, a partir da resina base (1000), é possível verificar, conforme demonstrado na Figura 4.13, um deslocamento de banda, nas condições 1010/2, 1010/3 e 1010/4, para o valor de  $2870 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento  $\text{CH}_3$  (Maity *et al.*, 2008; Ramírez-Herrera *et al.*, 2021; Tian *et al.*, 2014).

Ainda na R II, mais uma semelhança é observada para as condições 1000 e 1010/1. Nessas situações, é possível constatar um pico no espectro com valores de  $2918 \text{ cm}^{-1}$  (1000) e  $2920 \text{ cm}^{-1}$  (1010/1), relacionados, segundo Ramírez-Herrera *et al.* (2021) e Cai *et al.* (2021), também com estiramentos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Os valores de pico, para as demais condições, por volta de  $2924\text{-}2926 \text{ cm}^{-1}$ , são descritos como estiramentos  $\text{CH}$ . O intervalo de bandas entre  $2955\text{-}2959 \text{ cm}^{-1}$  é considerado, para resinas DGEBA (González-González *et al.*, 2012), como

estiramento CH do CH<sub>2</sub> e CH de grupos aromáticos e alifáticos. Para finalizar a R II, verificou-se o surgimento de bandas atribuídas ao estiramento da ligação carbono-hidrogênio (Li; Yang; Zhang, 2017), em torno de 3032 e 3061 cm<sup>-1</sup>, para as condições 1010/2, 1010/3 e 1010/4.

No gráfico da Figura 4.14 e na Tabela 4.4, são disponibilizados os resultados do estudo da região R III.

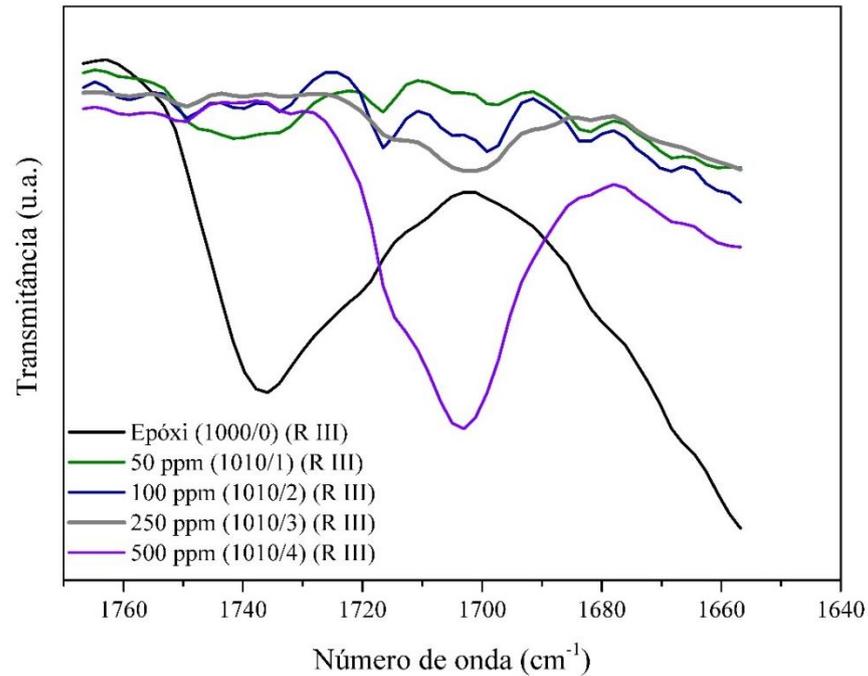


Figura 4. 14 – Comparação dos espectros de *FTIR* para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: região III (RIII)

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tabela 4. 4 – Bandas principais da região III

Condição	Região III	
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
1000	1736	
1010/1	1742	1699
1010/2	1740	1699
1010/3	1740	1703
1010/4		1703

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As bandas observadas na RIII estão associadas, de acordo com a literatura (Agrawal; Singhal; Rai, 1999; Lu *et al.*, 2010; Yin *et al.*, 2012), ao grupo carboxila.

Por fim, a Região IV (RIV) apresentou-se como a mais complexa no que diz respeito à quantidade de picos identificados. A ampliação da curva *FTIR* e a sumarização das bandas são apresentadas, respectivamente, na Figura 4.15 e na Tabela 4.5.

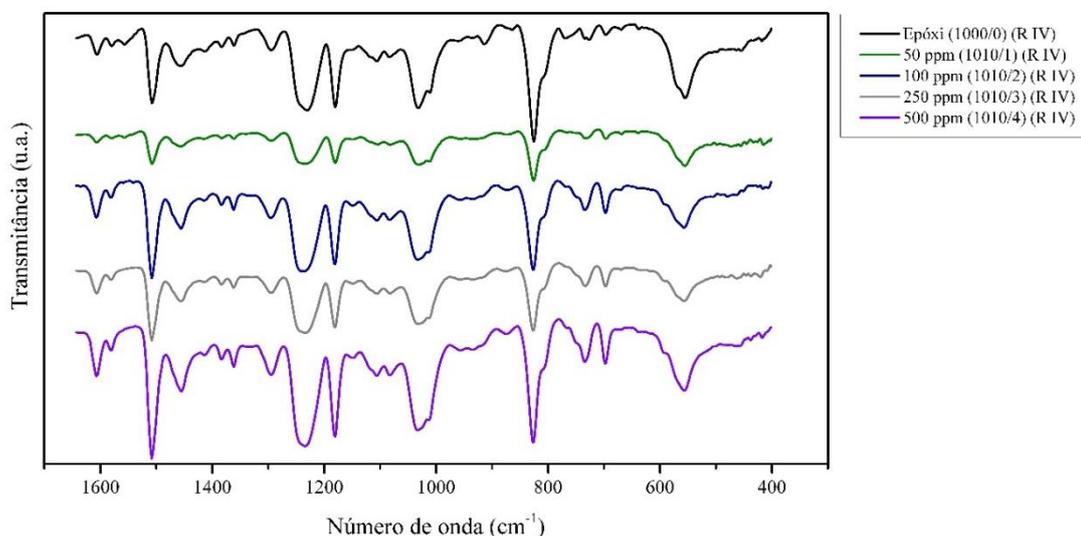


Figura 4. 15 – Sobreposição dos espectros de *FTIR* para a resina epóxi e para os compósitos com NPs de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: região IV (RIV)

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tabela 4. 5 – Bandas principais da região IV

Condição	Região IV									
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )									
1000	1607	1582	1558	1508	1458	1414	1383	1362	1294	1234
1010/1	1605	1580	1556	1506	1454	1414	1383	1362	1294	1236
1010/2	1607	1582	1558	1508	1458	1416	1383	1362	1294	1238
1010/3	1607	1583		1508	1458	1414	1383	1362	1294	1238
1010/4	1607	1582		1508	1456	1414	1383	1362	1294	1236
1000	1180	1032	1011	914	864	825	770	727	696	555
1010/1	1180	1032	1011		876	825		735	696	555
1010/2	1180	1034	1011		874	827		737	698	557
1010/3	1180	1032	1011		876	827		735	698	555
1010/4	1180	1032	1011		874	825		735	698	555

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As principais variações observadas nos espectros desta região são verificadas nos números de onda em 1558 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup> e 770 cm<sup>-1</sup>. Como pode ser visto na Tabela 4.5, há o desaparecimento da banda em 1558 cm<sup>-1</sup>, relacionada à presença da amina do endurecedor (Gyollai *et al.*, 2014), para as condições 1010/3 e 1010/4 quando comparadas ao material de base (1000). O pico em 914 cm<sup>-1</sup>, característico do grupo epóxi (Maity *et al.*, 2008; Pan *et al.*, 2007; Romão *et al.*, 2006; Yin *et al.*, 2012), é pronunciado apenas na resina pura.

A presença desta banda,  $914\text{ cm}^{-1}$ , corrobora a discussão anterior sobre os picos N-H — do agente de cura na resina epóxi pura — e O-H — nas misturas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — com o processo de cura da resina. De acordo com Lou e Liu (2018), o pico do grupo epóxi, por volta de  $915\text{ cm}^{-1}$ , desaparece gradativamente durante o processo de cura da resina. Nesse caso, pode-se concluir que a condição 1000/0 não se apresentava totalmente curada no momento da análise, tanto pela detecção da banda em  $914\text{ cm}^{-1}$ , quanto pela maior presença de ligações livres do agente de cura (N-H). Ainda, a ausência de tal banda nas misturas sustenta a evidência de que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  auxilia no mecanismo de cura da resina epóxi.

O número de onda em  $770\text{ cm}^{-1}$ , para o movimento de *rocking* do  $\text{CH}_2$  em resinas epóxi DGEBA (González-González *et al.*, 2012), foi observado somente no espectro na condição 1000/0. Analisando esses resultados, pode-se inferir que a resina epóxi foi modificada com a inserção das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , assim como a presença de componentes do agente de cura tende a ser reduzida com o aumento da quantidade de nanopartículas.

As demais bandas da RIV são descritas na Tabela 4.6, de acordo com a literatura.

Tabela 4. 6 – Tabela de caracterização de banda dos espectros obtidos no estudo

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Descrição	Valor Referência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referência
1605-1607	Estiramento C=C	1608	González-González <i>et al.</i> , 2012
1506-1508	Estiramento C-C	1508,16	Maity <i>et al.</i> , 2008
1454-1458		1456,09	
1414-1416		1413	Gómez-Sánchez <i>et al.</i> , 2011
1383	Estiramento C-N	1384	Ramírez-Herrera <i>et al.</i> , 2021
1294	C-N (amina aromática)	1297	Sukanto <i>et al.</i> , 2023
1234-1238	Estiramento C-O-C	1232	Ramírez-Herrera <i>et al.</i> , 2021
1180	Estiramento C-O	1180	
1032-1034	Estiramento C-O-C da ligação éter	1032; 1036	Ramírez-Herrera <i>et al.</i> , 2021; González-González <i>et al.</i> , 2012
1011	Estiramento C-O-C éter	1010-1011	Kumari <i>et al.</i> 2018
864	Sinais do grupo epóxi	765-864	Nieto; Santiago; López, 2021
825-827	Estiramento C-O-C	825-826	Kumari <i>et al.</i> , 2019
727-737	C-H fora do plano do anel aromático	750-572	Ramírez-Herrera <i>et al.</i> , 2021
696-698	Movimento C-N-H da amina primária	696	Morsch <i>et al.</i> , 2023
555-557	$\text{CeO}_2$	555	Habib <i>et al.</i> , 2020

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

### 4.3 MODELAMENTO MATEMÁTICO

Para uma primeira análise, a construção do elemento volumétrico representativo (EVR) levou em consideração apenas os dados referentes à resina e às nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O procedimento descrito na seção de materiais e métodos foi aplicado, e os resultados obtidos mostraram uma incorrência frente ao valor de  $E'$  encontrado experimentalmente. Embora apresentando um comportamento aditivo, as quantidades mássicas acrescentadas foram incapazes de alterar o compósito. A Tabela 4.7 mostra os resultados obtidos com a primeira interação do EVR.

Tabela 4. 7 – Dados comparativos de  $E'$  para modelamento com matriz e nanopartículas

Material	Módulo (MPa)	$\Delta E$
		n.a.
1000	472,44	
1010/1	472,47	0,01%
1010/2	472,50	0,01%
1010/3	472,53	0,02%
1010/4	472,60	0,03%

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Com base na literatura analisada nesta tese, incluiu-se uma terceira fase para a formação do compósito, denominada de interfase. Dessa forma, é possível modelar e incorporar ao EVR para que a resposta do modelo matemático tenha correlação com os resultados obtidos experimentalmente. Para fins de compreensão da sensibilidade das variáveis do modelo, foram rodadas variações de parâmetros e interações até que se resolveu fixar o módulo da interfase em 700 MPa, deixando a espessura da interfase “ $t$ ” como a variável independente do sistema. A proposta de modelamento comparativo dos EVRs, com e sem interfase, são apresentados na Figura 4.16.

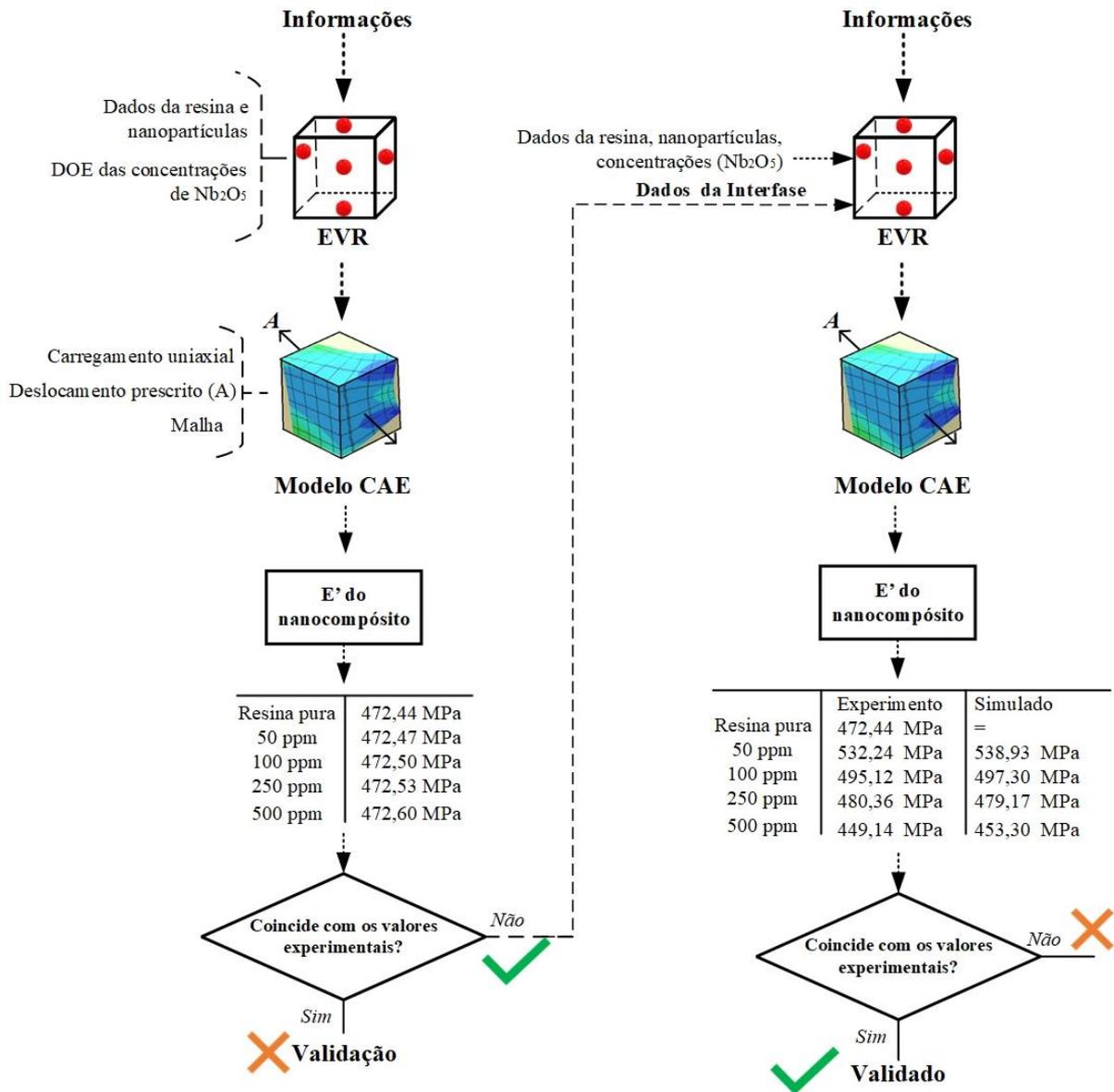


Figura 4. 16 – Metodologia para modelamento do EVR com e sem interface  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Com essa nova abordagem, o modelo analítico desenvolvido para o cálculo do caminho médio livre, apresentado por Boaretto *et al.* (2023), precisou ser alterado, a fim de se considerar a existência da interface. Desse modo, o novo valor de “g” precisa considerar um diâmetro aparente formado pelo diâmetro da partícula acrescido das espessuras da parede da interface “t”, observando a face do cubo de face centrada, conforme figuras 4.17 e 4.18, expresso na Fórmula 4.1.

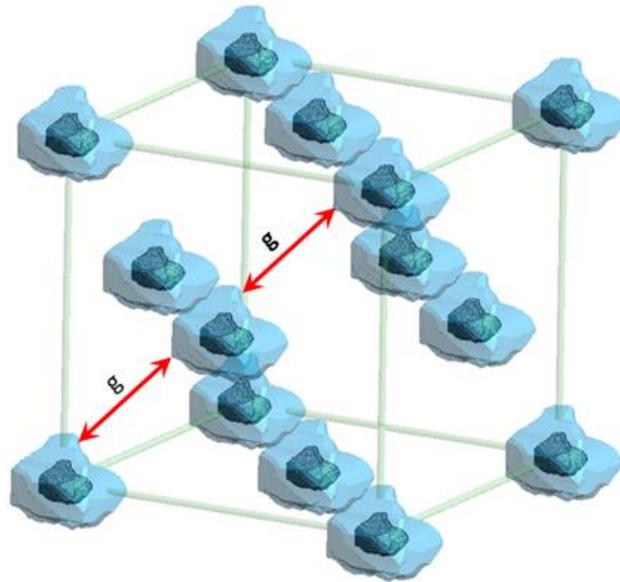


Figura 4. 17 – Representação do caminho médio livre considerando o critério de empacotamento cúbico de face centrada (CFC)  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

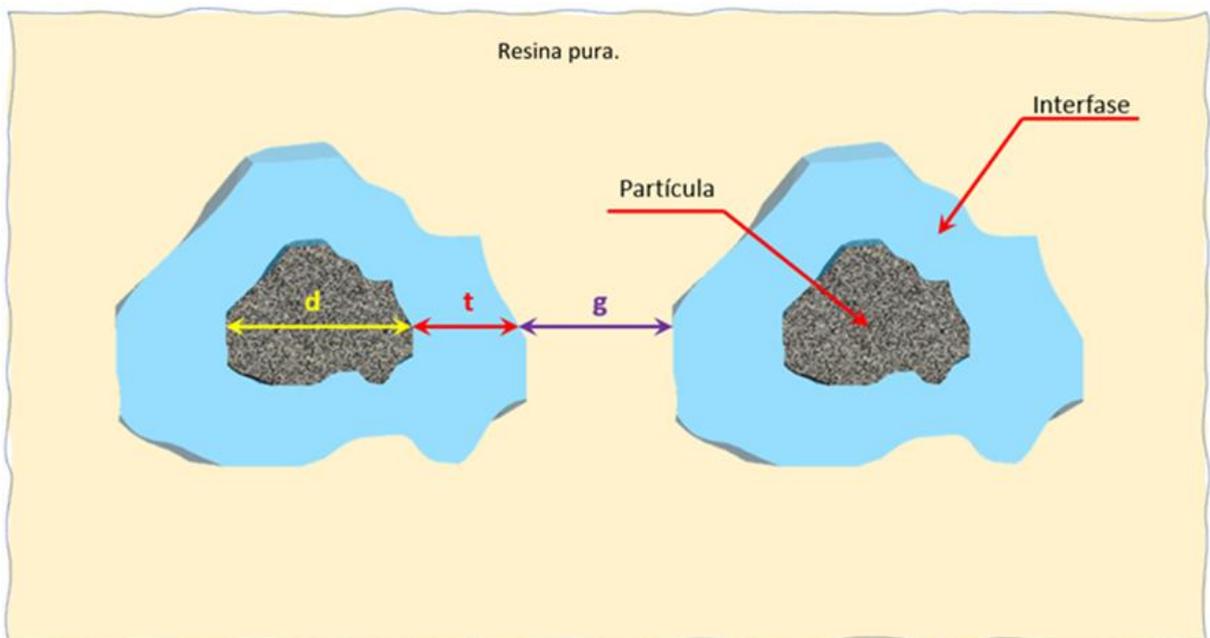


Figura 4. 18 – Representação do caminho médio livre da partícula e da interface do compósito  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Para o novo arranjo, a equação 2.6 pode ser reescrita como:

$$g_{CFC} = \left( \frac{r + t}{2} \right) \times \sqrt[3]{\frac{16\pi}{3v_f}} \times \sqrt[2]{2} - [2 \times (r + t)] \quad (4.1)$$

Em que: “ $g_{CFC}$ ” corresponde ao caminho médio livre, com critério de empacotamento cúbico de face centrada, “ $r$ ” representa o raio da partícula, “ $t$ ” a espessura da interfase e “ $v_f$ ” representa a fração volumétrica de partículas.

Para fins de validação do equacionamento, fez-se um EVR de 10  $\mu\text{m}$  de lado, com partículas com diâmetro “ $d$ ” = 100 nm, comprimento da interfase “ $t$ ” = 25 e uma fração mássica de 500 ppm de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apresentado na Figura 4.19. Após elaboração do EVR, o modelo é exportado do software Digimat<sup>®</sup> para o *software* de CAD NX<sup>®</sup>, Siemens<sup>®</sup>, versão NX 11 em arquivo de dados no formato “.step”, a fim de se realizarem os cálculos.

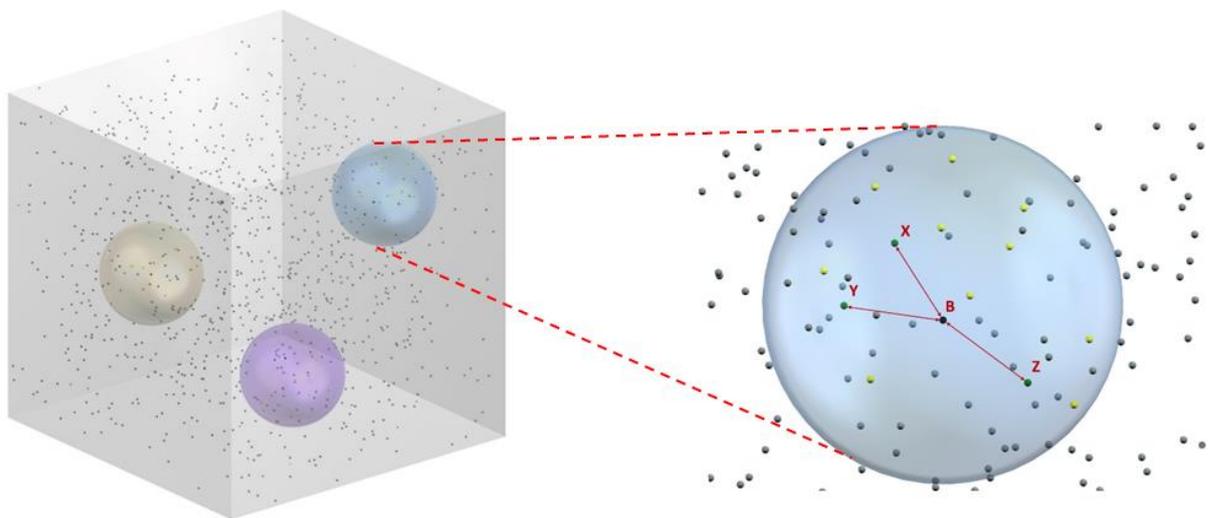


Figura 4. 19 – Representação da verificação do caminho médio livre em modelo de CAD  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A técnica para estimar o valor de “ $g$ ” consistiu em inscrever esferas no EVR, a fim de delimitar o volume de trabalho computacional. Assim, selecionou-se uma partícula num ponto aleatório, B, dentro da esfera e tomou-se as três partículas mais próximas de B, *i.e.*, X, Y e Z, representadas na Figura 4.19 pelas distâncias ( $BX$ ,  $BY$  e  $BZ$ ). Foi calculado e a ela atribuído o valor da média aritmética das três distâncias como sendo o valor de “ $g$ ” a ser comparado com o valor resultante obtido do modelo analítico, conforme apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4. 8 – Comparativo de “g” para modelo analítico e modelamento matemático

	"g" Analítico (nm)	"g" Média CAD (nm)	$\Delta$ %
Esfera 01		347,50	2%
Esfera 02	340,30	375,32	10%
Esfera 03		363,23	7%

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Os modelos, analítico (calculados pela equação 4.1) e matemático, mostram-se coerentes e podem ser adotados para a estimativa do caminho médio livre, levando em consideração que o critério adotado compreende um meio estável com nanopartículas dispersas, isento de aglomerados.

#### 4.3.1 MODELAMENTO MATEMÁTICO: AVALIAÇÕES COM INTERFASE

Para as novas análises, o EVR recebeu um novo modelamento, em que a fração de resina pura é função da quantidade de partículas inseridas no modelo e seu diâmetro, além da espessura da interfase. Esse fato levou à necessidade de desenvolver um EVR para cada concentração de nanopartículas, conforme Figura 4.20.

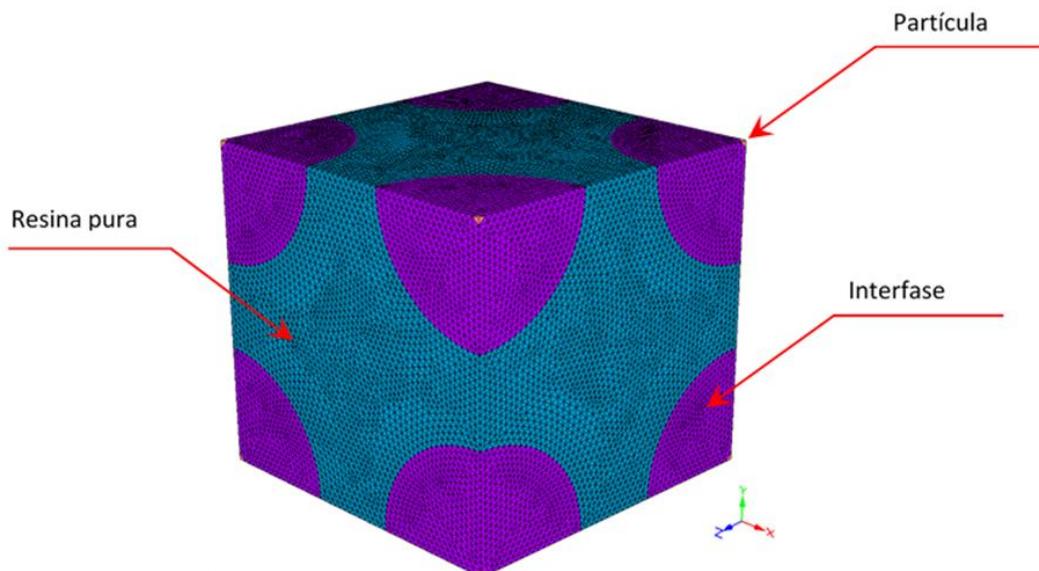


Figura 4. 20 – Modelo de EVR com interfase: ponto em vermelho a representação da partícula, em magenta a representação da região referente à interfase, e em azul referente à região da resina pura.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Após execução do procedimento de cálculo, os resultados obtidos para  $E'$  para a temperatura de 35° C assemelharam-se aos resultados obtidos de forma experimental, como mostra a Tabela 4.9.

Tabela 4. 9 – Comparativo de  $E'$  para resultado experimental e modelamento matemático com e sem interfase, a 35°C

Massa de Partícula (ppm)	$E'$ Experimental (MPa)	$E'$ Sem interfase (MPa)	$\Delta \% E'$ experimental x sem interfase	$E'$ com interfase (MPa)	$\Delta \% E'$ experimental x com interfase
Resina epóxi (1000)	472,45	472,45	n.a.	472,45	n.a.
50 (1010/1)	532,24	472,47	12,65%	538,93	1,24%
100 (1010/2)	495,12	472,50	4,79%	497,30	0,44%
250 (1010/3)	480,36	472,53	1,66%	479,17	0,25%
500 (1010/4)	449,14	472,60	4,96%	453,30	0,90%

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

A menor variação dos valores de  $E'$  encontrada por meio do EVR com o modelamento da interfase, para a temperatura de 35°C, validou a verificação para uma varredura do comportamento dos módulos para temperaturas abaixo da  $T_g$ , *i.e.*, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C. Para cada concentração mássica adicionada à matriz, utilizou-se uma espessura de interfase ( $t$ ), que permaneceu constante para todas as temperaturas estudadas, ou seja, a espessura da interfase só variou em função da concentração. A correlação do raio da partícula ( $r$ ), com a espessura da interfase ( $t$ ) foi estabelecida como o índice de nanoestruturação da partícula ( $i_{ne}$ ), sendo  $i_{ne} = t/r$ .

Os índices ( $t/r$ ) adotados nas análises desta tese estão listados na Tabela 4.10, sendo arbitrados para o melhor ajuste com os resultados experimentais.

Tabela 4. 10 – Valores da relação  $t/r$  para a resina epóxi e para cada compósito investigado

Massa de Partícula (ppm)	$i_{ne}$
Resina Pura	n.a.
50	50
100	40
250	30
500	22

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As figuras 4.21 a 4.24 mostram as curvas de comportamento do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para a resina pura para os dados experimentais e para a curva experimental e a oriunda dos resultados de simulação do EVR, contemplando a interface para cada compósito (concentração de NPs). Pelo fato de a resina pura possuir uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $74^\circ\text{C}$ , os gráficos foram traçados somente até  $70^\circ\text{C}$ . Uma curva de tendência foi acrescentada entre os dados experimental e analítico, com o intuito de apontar a representatividade estatística do modelamento frente aos dados experimentais.

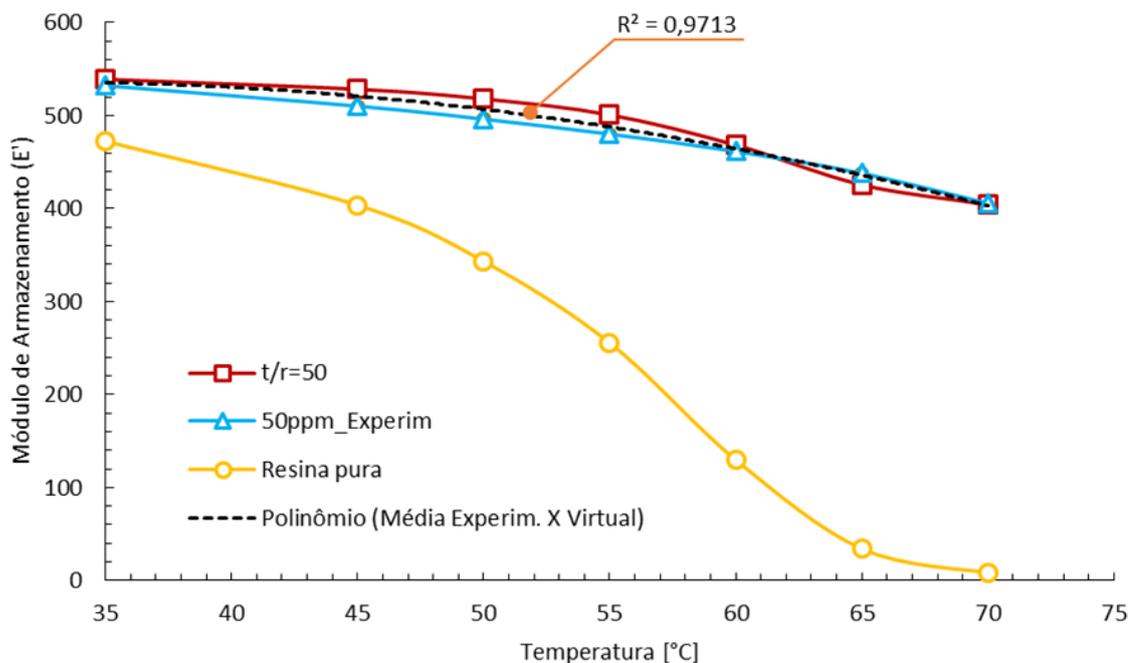


Figura 4. 21 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do  $E'$  para 50 ppm e  $t/r = 50$

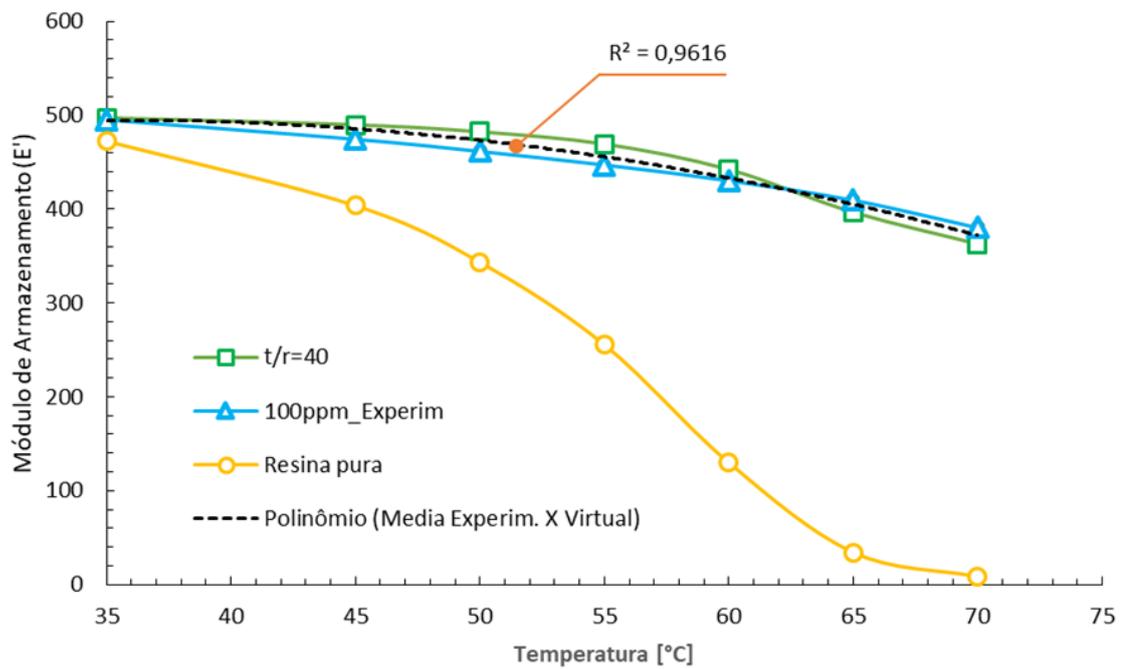


Figura 4. 22 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 100 ppm e  $t/r = 40$   
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

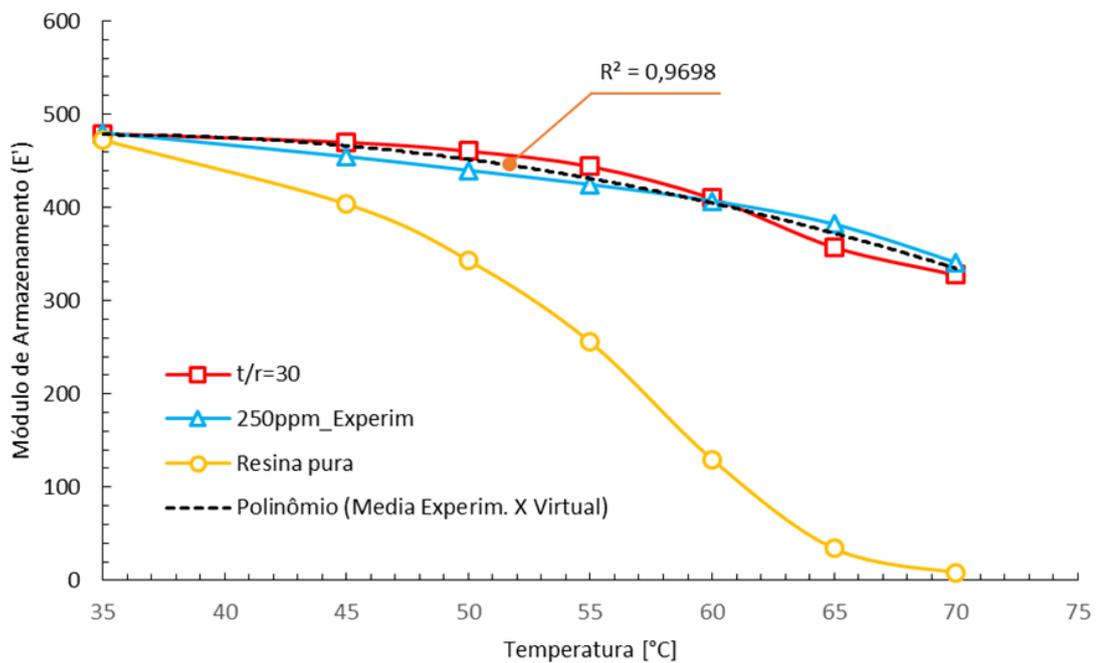


Figura 4. 23 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do E' para 250 ppm e  $t/r = 30$   
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

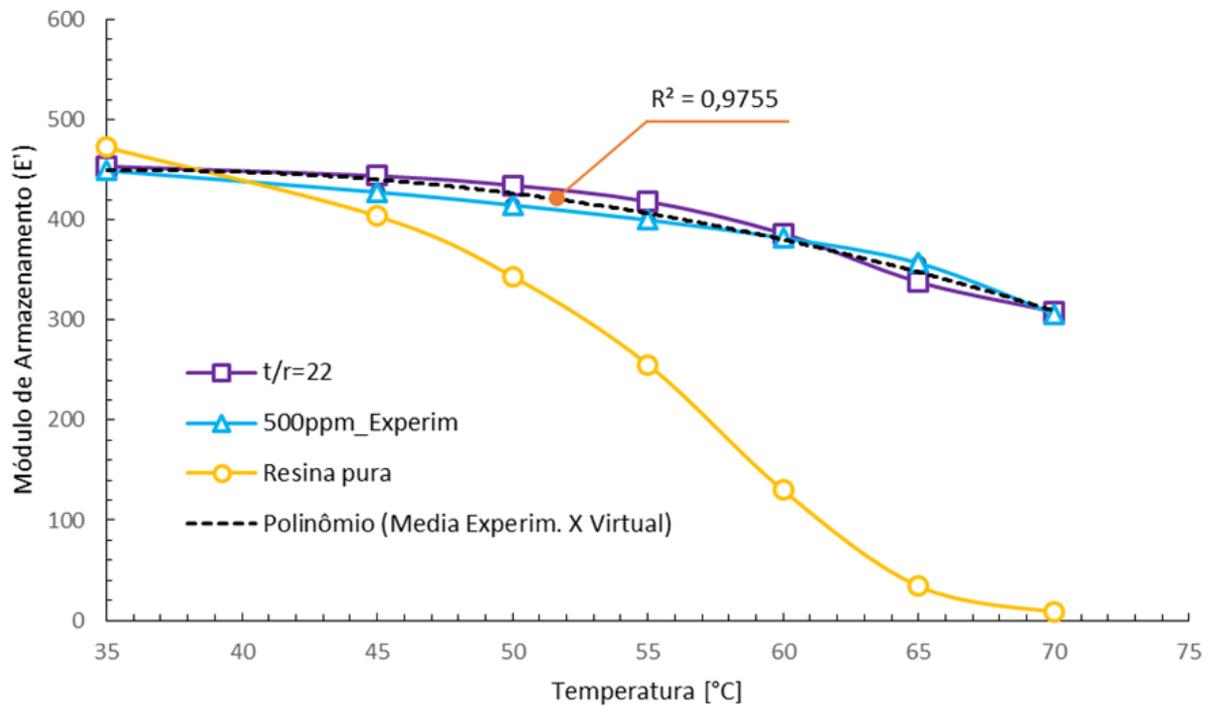


Figura 4. 24 – Correlação entre os dados experimental e aqueles obtidos pelo modelamento do  $E'$  para 500 ppm e  $t/r = 22$

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Percebe-se que as curvas geradas pelo EVR, quando considerado o efeito da interfase, apresentam uma boa correlação com os dados obtidos experimentalmente. Contudo, é importante ressaltar que o diâmetro aparente da nova partícula, formado pelo conjunto nanopartícula de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mais a interfase, inevitavelmente para as concentrações utilizadas no modelamento, promoverá o encontro entre as interfaces das novas partículas, o que provocará um tipo de coalescência parcial (CP) entre elas, como mostra a Figura 4.25.

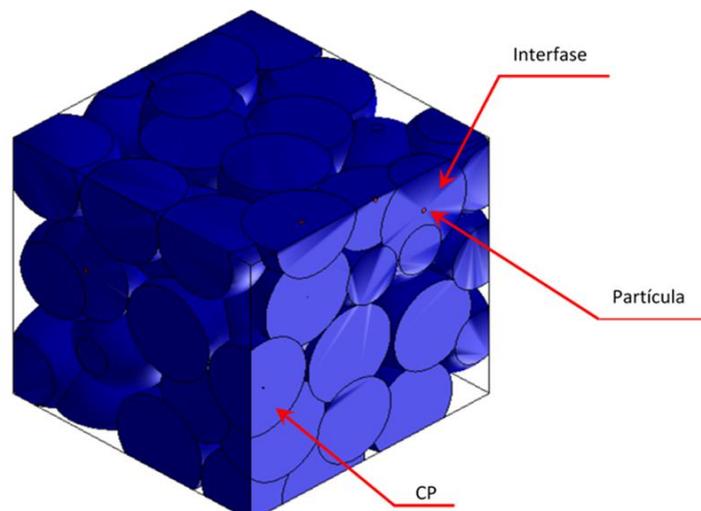


Figura 4. 25 – EVR com processo de coalescência parcial (CP) de partículas  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Esse novo arranjo – que leva em consideração o volume aparente da partícula e a coalescência parcial entre elas – sugere uma abordagem que considera a existência da relação entre volumes (alterados e remanescentes) como possibilidades de intervalos dimensionais volumétricos para auxiliar na compreensão das alterações nas propriedades termomecânicas dos compósitos.

Para as concentrações estudadas e tendo como base as espessuras da interfase que permitiram a correlação das curvas analítica e experimental observada para  $E'$ , os EVRs apresentaram percentuais de resina inalterada muito próximos, como mostra a Tabela 4.11.

A Figura 4.26 mostra as fases separadas do EVR que representa o compósito com partículas de 50nm de diâmetro,  $t/r=50$ , para o arranjo do tipo 1010/1. Na referida figura, (a) representa a condição de acomodação das partículas com interfase; e (b), a resina não modificada remanescente. Pode-se depreender que a concentração de 50 ppm de nanopartículas de  $Nb_2O_5$  foi suficiente para alterar 87,7 % do volume da matriz polimérica.

Tabela 4. 11 – Diâmetro aparente e volume residual de resina não modificada pela interfase para os compósitos de  $Nb_2O_5$

Compósito	Diâmetro aparente partícula + interfase (nm)	Volume de resina pura residual
1000	50 (original)	100%
1010/1	2.550	12,30%
1010/2	2.050	12,70%
1010/3	1.550	13,00%
1010/4	1.150	13,80%

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

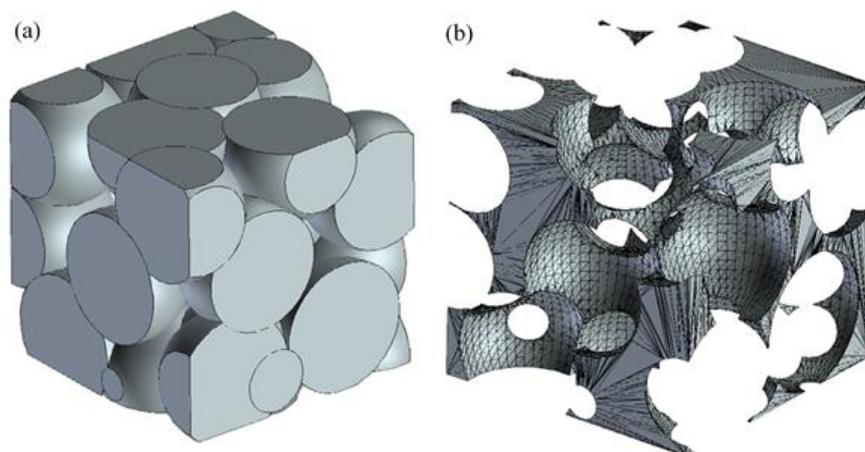


Figura 4. 26 – EVR representado pelo (a) volume aparente das partículas e (b) volume de resina pura remanescente  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Tendo em mente essas evidências sugeridas pelo modelamento com o auxílio do EVR e dada a natureza polar das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e das moléculas do epóxi, pode-se considerar que exista uma distribuição anisotrópica das moléculas da resina em dependência do número, e portanto, da superfície das partículas. Tal condição pode favorecer a orientação das moléculas de epóxi na escala nanométrica, mas não ao ponto de causar necessariamente um arranjo tridimensional (cristalino) no polímero, o que tornaria fácil sua identificação por DRX.

Tal ordenação das moléculas, gerada pela interação com a superfície das partículas, pode ser a indutora do aumento de densidade de uma fração do polímero puro, aqui identificada e denominada como interfase, Figura 4.27. A essa nova entidade dá-se o nome de nanocompósito, uma nanopartícula híbrida na qual suas propriedades são diferentes de seus materiais de partida.

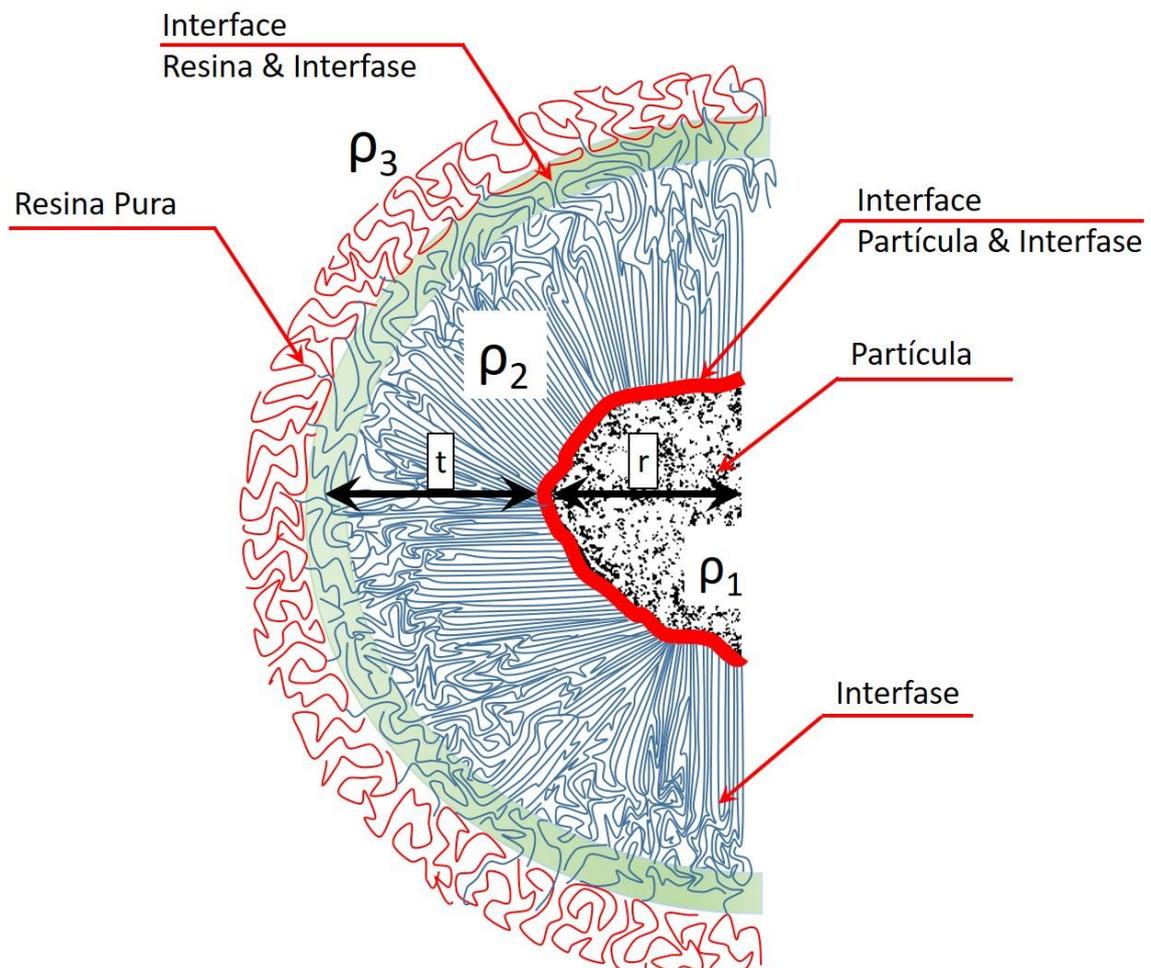


Figura 4. 27 – Partícula híbrida: nanocompósito. Arranjo e distribuição das moléculas da matriz polimérica, das moléculas da matriz polimérica e nanopartículas, destacando a formação da interfase, região delimitada entre a interface das partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e a matriz polimérica.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Uma das possíveis explicações para que as densidades da matriz ( $\rho_1$ ) e da interfase ( $\rho_2$ ) sejam distintas – em que  $\rho_1 < \rho_2 < \rho_3$  – é que o caminho médio livre das cadeias poliméricas, uma vez ordenadas pelo efeito da superfície das partículas, é menor do que no arranjo amorfo do polímero, o que implica no adensamento localizado ao redor da partícula, a qual tem seu alcance estabelecido pela proporcionalidade da energia livre de superfície que vai sendo diminuída pela adsorção de monômeros de epóxi.

Supõem-se que, todavia, devido à energia de superfície das nanopartículas, possa sempre ocorrer uma competição de mecanismos no momento da dispersão das NPs na matriz polimérica que contribua para o arranjo observado na mistura que resulta no compósito. Muito provavelmente esses mecanismos estão distribuídos entre a compatibilidade natural das partículas com a matriz, a simples dispersão das partículas, a formação da interfase por difusão e adsorção dos monômeros na superfície e a aglomeração espontâneas das partículas, com esses últimos parecendo ser dependentes do caminho médio livre entre as partículas e da densidade de elétrons e de sua distribuição na superfície das partículas.

Quando da aglomeração das nanopartículas, a estrutura resultante gera uma nova entidade com dimensões proporcionais ao empacotamento permitido pelas partículas em contato, usualmente do tamanho micro ou submicrométrico. Pode-se intuir que, em sendo a energia livre de superfície dessa entidade menor, comprometerá a formação da interfase, seu efeito de propagação e, em alguns casos, impedindo totalmente a sua formação. É importante ressaltar que a formação da interfase se dá na fase líquida e em uma temperatura superior à da  $T_g$  da mistura (T na síntese do compósito, 80°C).

As partículas dispersas, por sua vez, utilizam a energia livre de superfície para formação da interfase, proporcionando que sua propagação atinja maiores dimensões, submicrométricas e micrométricas, dependendo do tamanho do aglomerado de partícula, conforme apresentado na Figura 4.28.

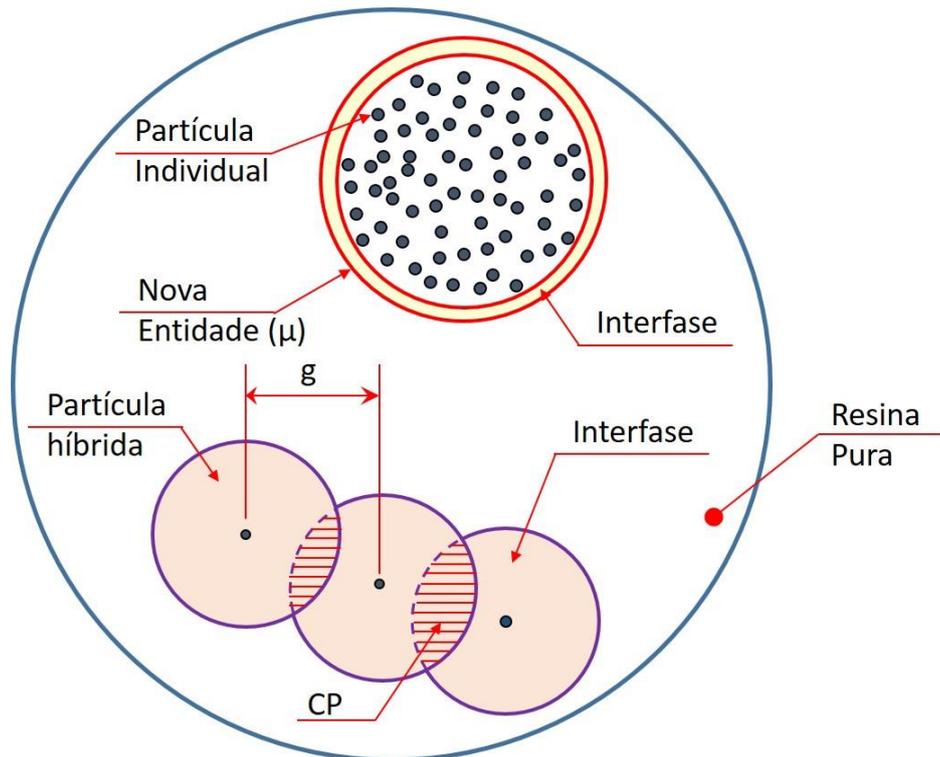


Figura 4. 28 – Esquema da formação da microestrutura do Compósito: formação de aglomerados e interfaces  
 Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Pode-se especular que exista um caminho médio livre ótimo, *i.e.*, “ $g$ ”, para que, em existindo compatibilidade física e química entre a nanopartícula e a matriz polimérica, as forças de van de Waals não predominem sobre o efeito, principalmente da polaridade e difusão das fases, permitindo que ocorra o fenômeno de formação da interfase como resposta principal da incorporação de nanopartículas no polímero. Por outro lado, tendo em conta que há fenômenos em escala de tempo diferentes, tais como o coeficiente de difusão da partícula, monômero, taxa de cisalhamento, viscosidade do solvente, o acréscimo de um grande número de partículas – adicionadas com o auxílio de cisalhamento mecânico externo – impedirá a interação partícula com a matriz e favorecerá o mecanismo de aglomeração. O equilíbrio físico-químico ocorre quando finaliza a mistura, sem cisalhamento mecânico.

A região hachurada da Figura 4.28 representa o volume de contato entre as interfaces na nova partícula, volume que pode variar de 15 a 25%, dependendo da quantidade mássica de partículas acrescentadas à matriz e da espessura da interfase ( $t$ ) (1010/1 - 4). Especula-se que o volume da resina remanescente não modificada e o volume referente à deformação/coalescência entre as interfaces dos nanocompósitos sejam indutores da perda de propriedades mecânicas do compósito, não permitindo que a condição ótima de desempenho seja atingida.

#### 4.4 ANÁLISE DOS COMPÓSITOS POR MET

Embora a teoria apresente fortes indícios de que a interfase atue como um modificador do comportamento termomecânico do compósito, a análise experimental por microscopia eletrônica de transmissão (MET) contribui para a identificação das alterações nos polímeros em decorrência da incorporação de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A Figura 4.29 (a-d) mostra imagens de MET em campo claro dos compósitos em função da concentração de nanopartículas, em que os círculos vermelhos realçam regiões com a presença de partículas. A sequência de imagens denota que, aparentemente, a concentração de partículas encontradas nas fatias ultrafinas,  $< 100 \text{ nm}$ , é proporcional àquela adicionada à matriz polimérica.

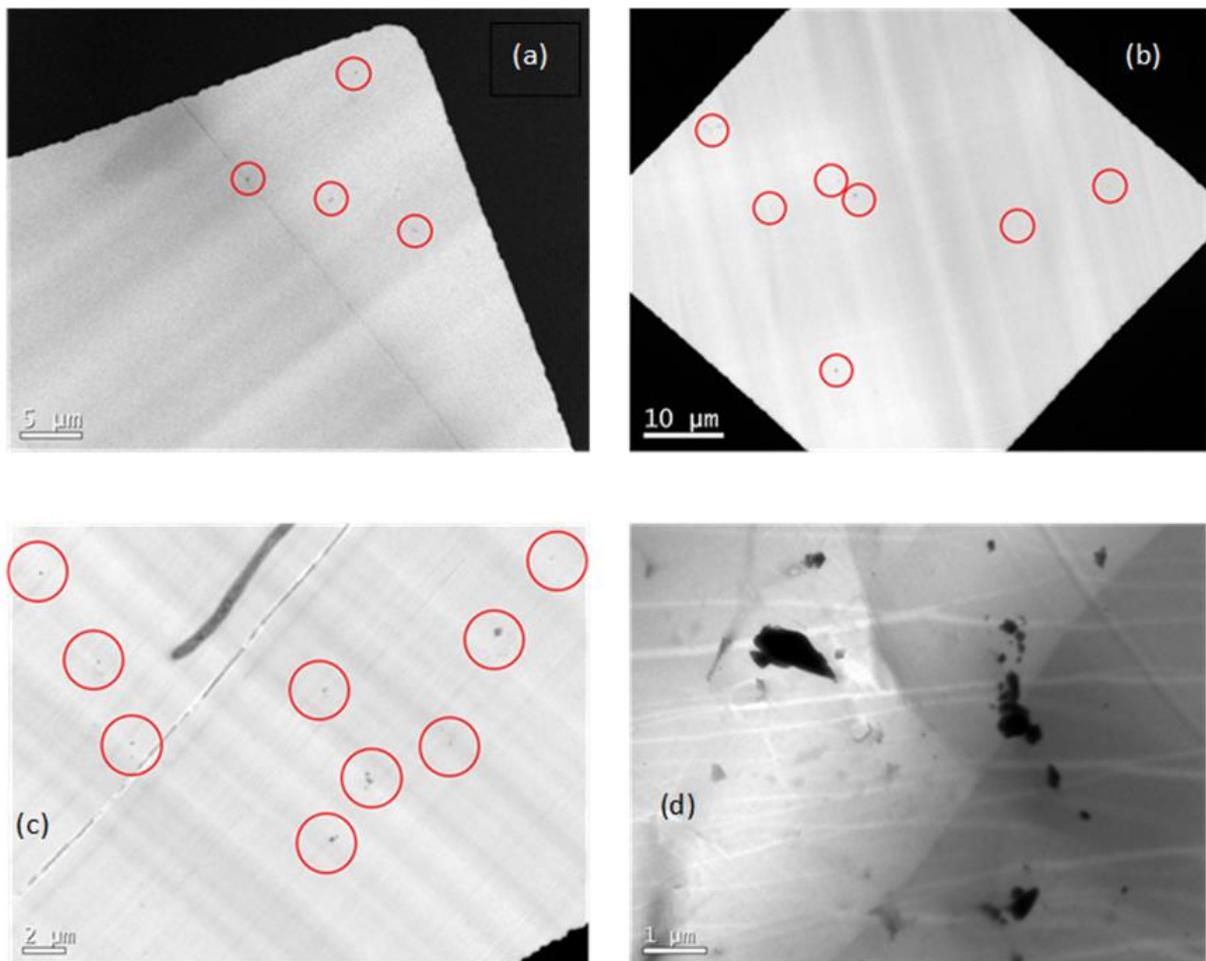


Figura 4. 29 – Imagens por MET de fatias ultrafinas de compósitos de matriz epóxi com a) 50, b)100, c) 250 e d) 500 ppm.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Para fins de entendimento, explica-se que os círculos vermelhos realçam as regiões com presença de partículas.

A Figura 4.29, referente à amostra de 500 ppm, apresenta ainda baixa qualidade na fatia ultrafina. Nesse caso, em geral, foi possível observar que há aglomerados de nanopartículas para todas as fatias analisadas. A baixa qualidade dos cortes ultrafinos, e.g. presença de estrias irregulares e diferença na translucidez, pode estar associada à presença dos aglomerados, ou ser devido ao fato de que a matriz polimérica não alcançou o mesmo grau de rigidez das demais amostras que possuem menores conteúdos de nanopartículas.

Mais detalhes sobre as amostras são apresentados nas imagens das Figura 4.30-33, considerando diferentes magnificações.

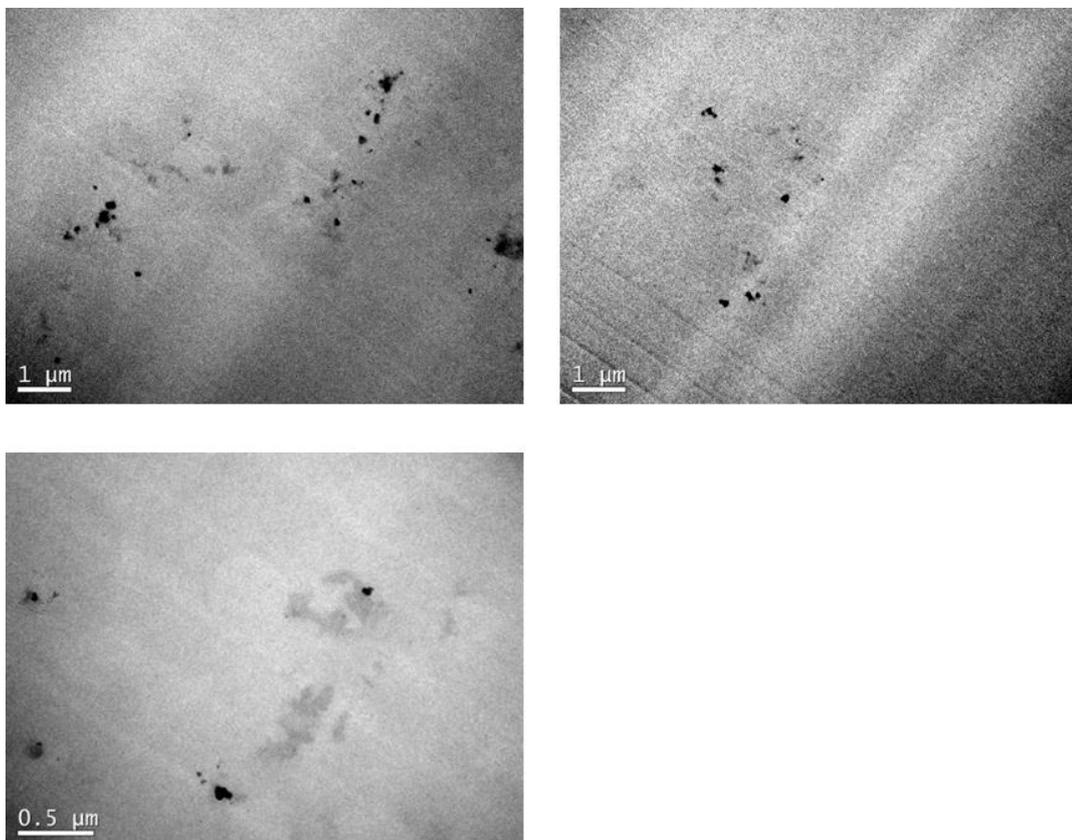


Figura 4. 30 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes magnificações para a amostra com concentração de NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 50 ppm

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

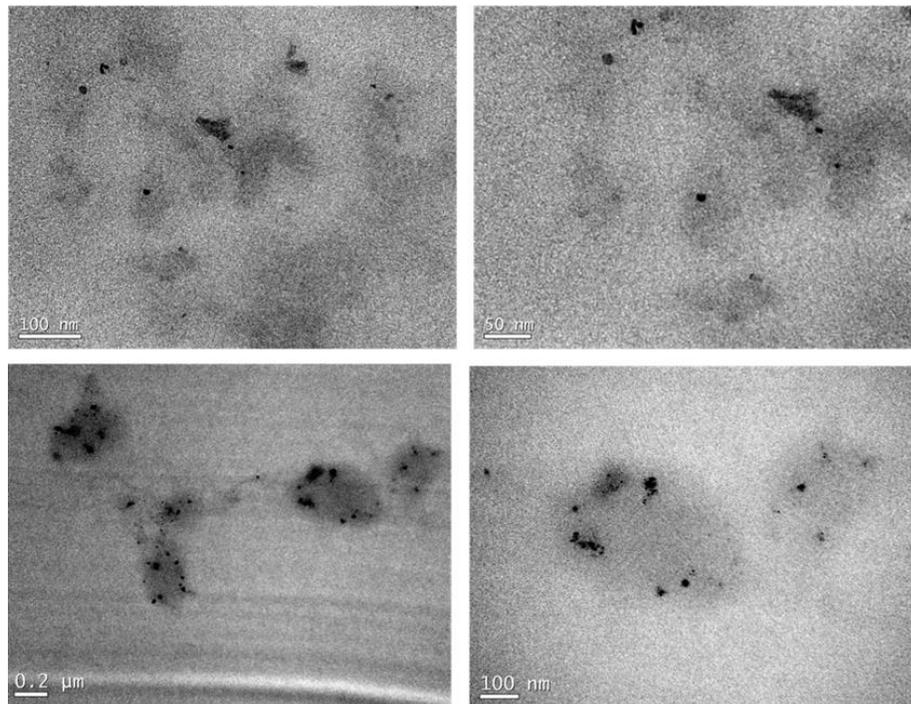


Figura 4. 31 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes magnificações para a amostra com concentração de NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 100 ppm  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

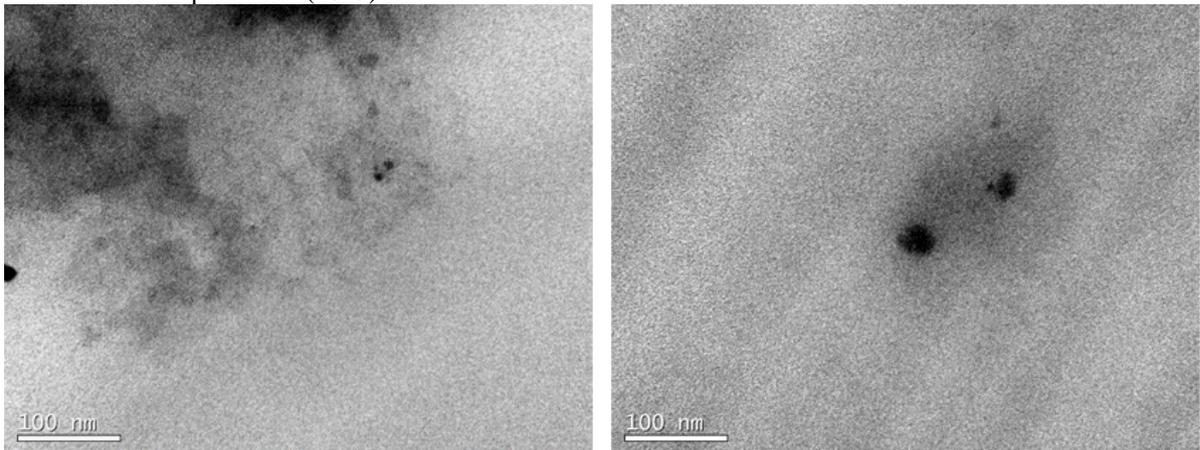


Figura 4. 32 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes magnificações para a amostra com concentração de NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 250 ppm  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

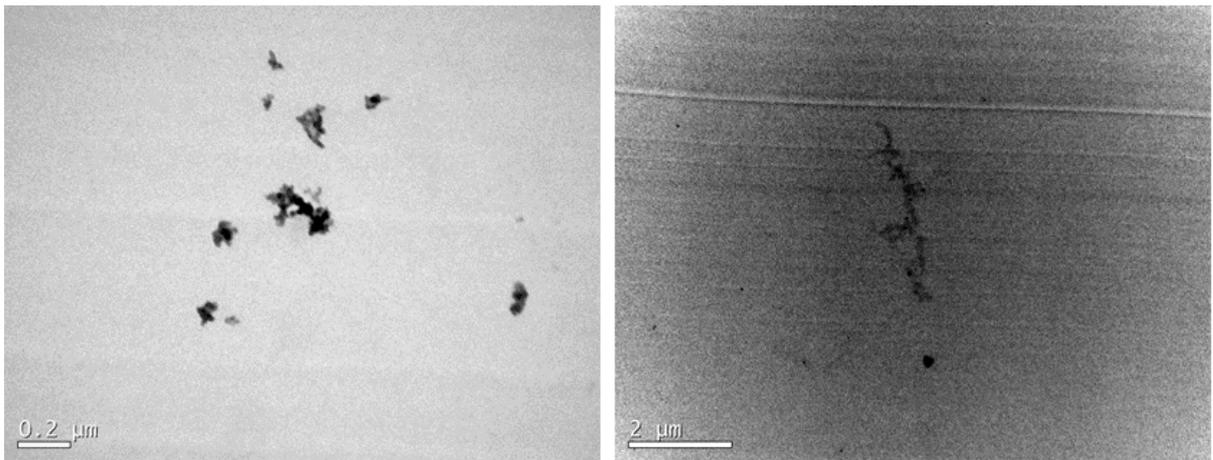


Figura 4. 33 – Imagens de campo claro obtidas em diferentes magnificações para a amostra com concentração de NPs de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 500 ppm  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

As imagens de microscopia de transmissão das fatias ultrafinas apresentam regiões com diferentes graus de transparência aos elétrons (diferentes contrastes), permitindo a identificação de diferentes estruturas: nanopartículas e regiões escuras (maior contraste) na matriz polimérica nas proximidades das nanopartículas (em geral na interface nanopartícula/matriz).

Na Figura 4.34, obtida em maior magnificação, é possível verificar que as NPs aparecem em pequenos grupos o que indica a existência de regiões em torno dessas que apresentam um contraste diferenciado daquele esperado unicamente pela matriz polimérica (região em destaque). Essas regiões apresentam, normalmente, uma simetria quase radial em torno das NPs ou em torno dos aglomerados. Destaca-se o fato de que as regiões de contrastes são, via de regra, maiores nas partículas que estão mais isoladas do que as que se apresentam de forma aglomerada. Essa tendência pode ser observada nas imagens apresentadas na Figura 4.30-33.

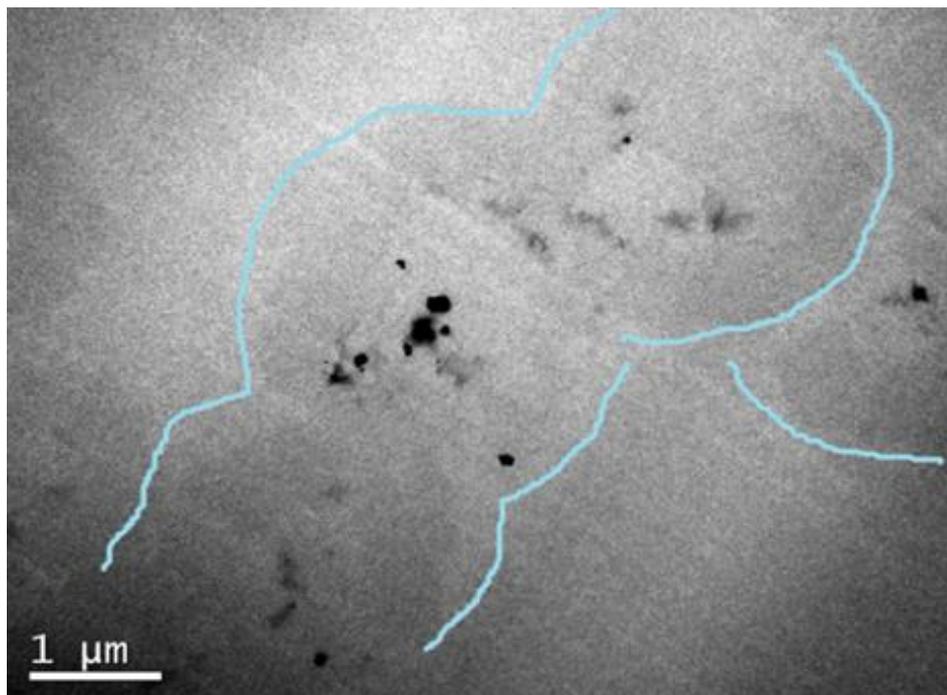


Figura 4. 34 – Imagem de campo claro obtida em MET, 80 kV. Região com contraste alterado identificado na amostra com nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com concentração de 50 ppm  
Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Conforme abordado no Anexo 5 (disponível no *QR Code* da Figura 3.12) desta tese, na microscopia eletrônica de transmissão existem diferentes mecanismos de contraste, sendo os principais o contraste “massa-espessura” e o contraste de “difração”. Se assumido que o mecanismo de contraste principal observado nas regiões afetadas da matriz polimérica no entorno das NPs é do tipo “massa-espessura”, pode-se propor um modelo que é distinto daquele que descreve o mecanismo de “difração”. Considerando o primeiro modelo, significa que as regiões afetadas do polímero aparecem mais escuras por conta da diferença na densidade mássica nas regiões afetadas ou na diferença de sua espessura.

Em função da metodologia empregada na preparação das fatias ultrafinas, a uniformidade na espessura é mantida. Fatores indesejados durante o processo de corte podem ocorrer e, dessa forma, alterar a espessura ao longo do corte: vibrações do braço de corte, vibrações do bloco, ou dentes da navalha causam esse efeito. Entretanto, tais fenômenos são bem característicos e facilmente identificáveis. As vibrações do braço ou bloco costumam ser periódicos com frequência constante observada e perpendiculares à direção de corte. Já as ranhuras provenientes dos dentes da navalha são constantes ao longo do corte e seguem a direção de corte. As vibrações do corte e as ranhuras são perpendiculares entre si e podem ser facilmente identificadas na Figura 4.35.

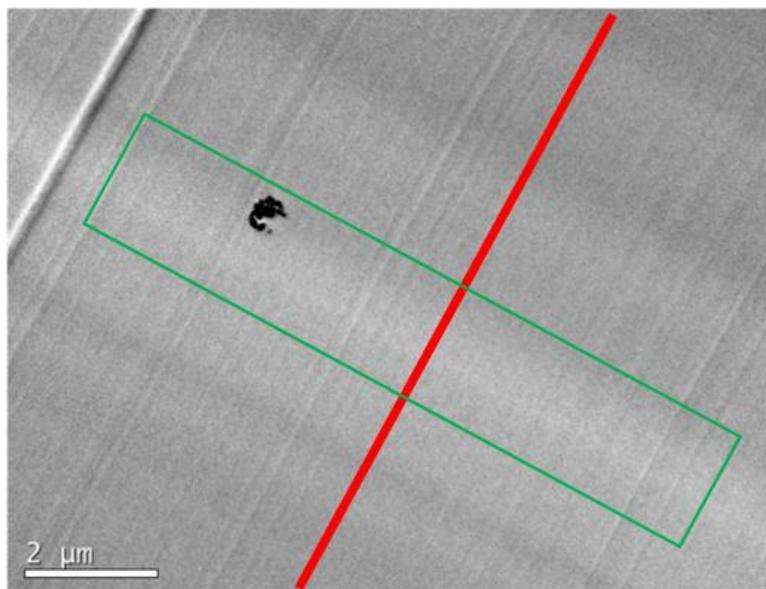


Figura 4. 35 – Imagem por MET de um corte ultrafino. A reta em vermelho indica a direção das ranhuras proveniente dos dentes da navalha e o retângulo em verde indica a direção e período da vibração do bloco/braço de corte.

Fonte: elaborada pelo autor (2023).

Dada a simetria das regiões de contraste alterado observada nas imagens das amostras contendo NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , pode-se observar que estas não são compatíveis com alterações de espessura dos cortes como visto acima, indicando que as diferenças de densidade mássica entre as regiões são responsáveis pela diferença no contraste nas imagens.

Pode-se, ainda, inferir que a região da matriz epóxi que aparece mais escura é mais densa que a região mais clara. Nesse caso, conclui-se que as regiões mais escuras são afetadas pela presença das NPs e são fisicamente mais densas. Se, por outro lado, assume-se que o mecanismo de contraste predominante nas regiões afetadas de polímero é o de “difração”, isso implica que há uma alteração estrutural do polímero em nível atômico e molecular.

Para regiões não afetadas, a estrutura do polímero é amorfa. Suas cadeias poliméricas não possuem direção preferencial de ordenamento e o meio é completamente isotrópico. Se, no entanto, a presença das NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  perturbarem a isotropia das cadeias poliméricas ou induzirem novas ligações químicas, tais alterações podem dar origem a regiões cujo contrastes tenham componentes associados ao mecanismo de difração.

Apresentados os resultados desta pesquisa, parte-se para as considerações finais.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta tese partiu do seguinte objetivo geral: avaliar o efeito da adição de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas propriedades termomecânicas de materiais poliméricos de base epóxi, de forma experimental e por modelamento matemático, a fim de propor um modelo mecânico equivalente simplificado da nanoestrutura resultante.

Os resultados obtidos e discutidos nesta tese possibilitaram verificar que as nanopartículas de pentóxido de nióbio interagiram com a matriz de epóxi de tal modo que provocaram modificações e arranjos à escala nanométrica, o que as qualificam como agentes de nanoestruturação das cadeias poliméricas. Suas características intrínsecas, bem como suas relações estruturais, morfológicas e dimensionais, conjugadas ao caminho médio livre, permitiram a formação de estruturas únicas, denominadas de interfase, as quais foram associadas ao incremento das propriedades termomecânicas do compósito, a saber: aumento de  $E'$  em 13 % e  $T_g$  em 31% para a concentração de 50 ppm.

Além disso, os resultados levam para uma nova perspectiva de nanoestruturação de polímeros, na qual a quantidade a ser adicionada das nanopartículas deve ser aferida por seu número e não mais por percentis mássicos ou volumétricos. Como exemplo, ao se adicionarem 50 ppm em massa de uma partícula de 50nm de diâmetro em um EVR de 1000  $\mu\text{m}^3$ , tem-se o equivalente a 0,00126% em volume e 192 unidades em número de partículas. Nessa perspectiva de preparação de compósitos, tampouco se verifica o conceito de aditividade das propriedades dos componentes isolados na formação do compósito, mas, sim, a interatividade das propriedades, a qual é inflacionada pela elevada reatividade da superfície das partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como exemplo, destaca-se que o incremento do número de partículas na matriz, *e.g.*, de 250 para 500 ppm (de 963 para 1927 partículas, considerando o mesmo EVR), provoca a redução do caminho médio livre, de 1.054 nm para 826 nm, respectivamente, o que favoreceu, como visto, a aglomeração das nanopartículas.

Os resultados dos estudos experimentais e analíticos convergiram para a consolidação do conceito de que o caminho médio livre,  $g$ , é o parâmetro modulador das interações entre partículas e matriz, determinando, assim, se a diminuição da energia da superfície das partículas será dominada por forças de atração de van der Waals ou se atuará na geração de interfaces poliméricas nanoestruturadas.

Como forma de consolidar o conhecimento gerado experimentalmente, foi possível desenvolver e propor um modelo matemático constituído por um elemento de volume representativo (EVR) suportado por um equacionamento matemático baseado em fatores de empacotamento atômico para representar os efeitos das nanopartículas nas propriedades termomecânicas dos materiais. Embora válidos, os resultados encontrados não foram suficientes para representar o comportamento termomecânico do compósito, sendo necessária a proposição da existência e modelamento dessa nova fase (interfase) para correlacioná-las aos resultados experimentais e à representação numérica.

Esta tese enfatiza a importância da caracterização utilizando metodologias capazes de capturar os efeitos das incorporações de NPs na escala em que os fenômenos ocorrem e com foco nas características intrínsecas dos materiais envolvidos. O *DMA* foi fundamental para diferenciar as componentes elástica e viscosa do comportamento mecânico da matriz antes e depois da incorporação que, em conjunto com técnicas complementares, permitiram entender e visualizar o fenômeno que ocasionou na alteração dos módulos de armazenamento, de perda e na temperatura de transição vítrea, ao mesmo tempo.

Outro resultado a ser enfatizado é que esta tese contribui com a Ciência e a Tecnologia dos Materiais, ao apresentar um modelo mecânico analítico para resolver a estruturação de compósitos de matriz polimérica. Como já referido, foi possível verificar que o novo compósito de matriz epóxi e NPs de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou propriedades melhoradas face à resina padrão, principalmente com o aumento da  $T_g$  em 31 % e a redução do  $\text{Tan } \delta$  para a concentração de 50 ppm para 35°C.

Além disso, ressalta-se que, para temperaturas mais elevadas, foi possível perceber que a rigidez da matriz permaneceu mais estável alcançando ganhos expressivos de  $E'$  ( $\approx 5$  vezes) próximo à  $T_g$  da resina epóxi pura (70°C). Assim sendo, essas condições são as que ampliam o portfólio de utilização dos CMP, enquanto o novo *range* de inclusão de partículas, diminuto e bem disperso, suscita o uso da tecnologia em alta escala por apresentar características técnicas aprimoradas onde pode-se esperar um custo menor, dada a baixa concentração de material.

No que diz respeito ao caráter técnico do processo de melhoramento de resinas termofixas, em especial as do tipo epóxi, esta pesquisa mostra que as nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem ser utilizadas para acelerar os mecanismos responsáveis pelo processo de obtenção da máxima resposta das propriedades físicas das resinas, isto é, mecânicas e térmicas. Isso permite, por exemplo, eliminar longos períodos de pós-processamento, como a pós-cura térmica, e a

necessidade de estruturas especializadas (fornos, estufas), aumentando, dessa maneira, a produtividade e a capacidade de produção de componentes ou peças pequenas e, principalmente, de grandes dimensões.

Por último, este estudo erige um paradigma inovador no qual a nanotecnologia desempenha um papel de suma importância como fomentadora da sustentabilidade. A abordagem que concebe o emprego de quantidades ínfimas de partículas de óxido metálico para a obtenção de notáveis melhorias nas propriedades, harmoniza-se com uma estratégia que impulsiona a extração responsável das reservas minerais, com o intuito de prolongar a longevidade das jazidas.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos nesta tese, este capítulo aborda os pontos destacados nos objetivos geral e específicos, bem como as hipóteses da tese, correlacionando o atingimento do objetivo proposto com os ganhos científicos obtidos, sendo possível inferir as seguintes conclusões:

- a) a avaliação do efeito da adição de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas propriedades termomecânicas de uma resina de base epóxi, de forma experimental e por modelamento matemático, mostrou-se viável. Foi possível a proposição de um modelo mecânico equivalente que converge para os resultados experimentais;
- b) conforme pode ser verificado no subcapítulo 4.2.1, foi possível caracterizar as nanopartículas de pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) de forma integral quanto à: morfologia, a qual foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET); estrutura cristalina e grau de cristalinidade, cuja análise foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX); propriedades térmicas, as quais foram medidas pela calorimetria diferencial exploratória (DSC); e estrutura molecular do compósito, obtida pela ferramenta de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- c) foi possível investigar o efeito da incorporação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na estrutura e nas propriedades termomecânicas do novo compósito com auxílio das suas respostas dinâmicas, bem como analisar as propriedades viscoelásticas do compósito em função das concentrações de nanopartículas incorporadas à matriz epóxi, conforme pode ser verificado no subcapítulo 5.3.1, em que quatro compósitos com concentrações diferentes de partículas foram comparados com a resina epóxi. Os resultados mostraram que, nas quantidades propostas, a incorporação não segue um conceito aditivo e a menor concentração (50 ppm) gerou os maiores ganhos de  $E'$  (13%) e  $T_g$  (31%).
- d) foi possível avaliar o efeito do empacotamento em função da concentração mássica e do número de partículas no módulo de armazenamento, por modelamentos computacional e analítico, como pode ser visto no subcapítulo 5.3 desta tese. Contudo, fez-se necessário o acoplamento de um conceito de interfase ao modelamento para que ocorresse convergência de resultados. As figuras 5.17 e 5.18 buscaram explicar a

interação que foi descrita na Equação 4.1, os resultados mostrando a convergência dos resultados experimental e oriundos do modelamento matemático podem ser observados na Tabela 5.20;

e) foi possível propor um modelo de estrutura equivalente e representativa para compósitos de matriz polimérica termorrígida com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , capaz de replicar os efeitos avaliados na escala nanométrica e validar sua atuação em escala macroscópica, como pode ser verificado nas figuras 5.21 a 5.24, em que a representatividade matemática para todas as concentrações propostas se mostrou adequada;

f) foi possível correlacionar o efeito proposto de interfase, apresentado na Figura 4.27, com uma imagem do corpo de prova obtida no MET, sugerindo que nanopartículas bem dispersas tendem a interagir com a matriz, sobressaindo a mecânica de alteração da estrutura da matriz polimérica em detrimento à aglomeração. Tem-se, então, uma relação de dependência entre o número de partículas, o caminho médio livre entre elas, as características dimensionais e morfológicas da partícula e sua compatibilidade com a matriz polimérica;

g) por fim, conclui-se que, nas condições ótimas das relações supracitadas, a nanopartícula não atua como enchimento ou carga, mas, sim, como um agente de nanoestruturação de polímeros.

## 6.1 RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Outros estudos na área de compósitos nanoestruturados são necessários para complementar e robustecer a pesquisa aqui apresentada. Algumas delas são citadas a seguir:

- a) comparar os efeitos de escala da partícula (micro e submicrométrica) na formação e desempenho termomecânico dos compósitos, utilizando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e resina epóxi;
- b) avaliar o desempenho termomecânico dos compósitos com adição de quantidades menores de nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (abaixo de 50ppm);
- c) explorar novas características dos compósitos, como óticas e de condutividade (térmica e elétrica);
- d) desenvolver novos compósitos utilizando a nanopartícula de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , porém, com matrizes termoplásticas, a fim de entender se o fenômeno da interfase se revela com a mesma intensidade, forma e abrangência;
- e) aprofundar a compreensão do fenômeno de formação da interfase e das dependências físico-química da interação a matriz e a partícula, utilizando ferramentas computacionais de simulação de dinâmica molecular e/ou outras técnicas que permitam tal condição;
- f) expandir o modelamento matemático para simular a interação química entre as matrizes e diferentes veículos de incorporação;
- g) buscar novos *cases* de aplicação de compósito nanoestruturados, além da área automotiva, com o intuito de verificar se os ganhos de propriedade termomecânicas encontrados no compósito de epóxi e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possibilitam a aplicação de compósitos estruturais em mercados até então não explorados, como a moveleira;
- h) por fim, pelo fato de a nanotecnologia ser um precursor da sustentabilidade primária das reservas minerais, encoraja-se o aumento das pesquisas na área como forma de incentivar a extração consciente, baseada em profundos conhecimentos sobre materiais.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; MTHEMBU, L. FE design analysis and optimization of heavy-duty truck chassis using sparse grid initialization technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 2084-2092, 2022.
- AGARWAL, A.; MTHEMBU, L. Weight optimization of heavy-duty truck chassis by optimal space fill design using light weight Graphite Al GA 7-230 MMC. **Materials Today: Proceedings**, v. 52, p. 1278-1287, 2022.
- AGARWAL, B. D. BROUTMAN, L. J. K. CHANDRASHEKHARA. Analysis and Performance of Fiber Composites, v. 3, John Wiley & Sons, 2006.
- AGRAWAL, S.; SINGHAL, R.; RAI, J. S. P. Curing and rheological behavior of vinyl ester resins prepared in the presence of tertiary amines. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 36, n. 5-6, p. 759-773, 1999.
- AHMAD, M. A. A. *et al.* Dynamic mechanical analysis of graphene nanoplatelets/glass reinforced epoxy composite. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2021. p. 012046.
- Aisida, S. O.; Akpa, P. A.; Ahmad, I.; Maaza, M.; Ezema, F. I.; Phys. B Condens. Matter 2019, 571, 130.
- AISIDA, Samson O. *et al.* Influence of PVA, PVP and PEG doping on the optical, structural, morphological and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles produced by thermal method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 571, p. 130-136, 2019.
- AKAY, M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites. **Composites science and technology**, v. 47, n. 4, p. 419-423, 1993.
- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials science and engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- Al-Rodhan General Overview The Materials Science Industry and Relevant Technologies 2011.
- ALSUBARI, S. *et al.* Potential of natural fiber reinforced polymer composites in sandwich structures: A review on its mechanical properties. **Polymers**, v. 13, n. 3, p. 423, 2021.
- ALVARENGA, Henrique. Matriz de transportes do Brasil à espera dos investimentos. ILOS, 2020. Disponível em: <https://ilos.com.br/matriz-de-transportes-do-brasil-a-espera-dos-investimentos/>. Acesso em: 11 nov. 2023.
- AL-ZUBAYDI, Ahmed Sattar Jabbar; SALIH, Rana M.; AL-DABBAGH, Balqees M. Effect of nano TiO<sub>2</sub> particles on the properties of carbon fiber-epoxy composites. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 37, n. 3, p. 216-232, 2021

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D4092-07 (2013) Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties. 2003, ASTM International: West Conshohocken. p. 4.

ASHBY, M. F. Seleção de materiais no projeto mecânico. 4 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13.479: materias compostos de uso aeroespacial. Rio de Janeiro, 1995.

ATKINS, Peter. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.

AUGUSTSSON, C., 2004. Nm Epoxy Handbook. Nils Malmgren AB.

BACH, David. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. 2009.

BAGHDADI, Yasmine N. *et al.* Thermal and mechanical properties of epoxy resin reinforced with modified iron oxide nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 138, n. 23, p. 50533, 2021.

BALBUENA, Cristian; GIANETTI, Melisa Mariel; SOULÉ, Ezequiel Rodolfo. A structural study and its relation to dynamic heterogeneity in a polymer glass former. **Soft Matter**, v. 17, n. 12, p. 3503-3512, 2021.

BALGURI, Praveen Kumar; SAMUEL, DG Harris; THUMU, Udayabhaskararao. A review on mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 346-355, 2021.

BASHIR, Muhammad Ahsan. Use of dynamic mechanical analysis (*DMA*) for characterizing interfacial interactions in filled polymers. **Solids**, v. 2, n. 1, p. 108-120, 2021.

BAZMARA, Maziyar; SILANI, Mohammad; DAYYANI, Iman. Effect of functionally-graded interphase on the elasto-plastic behavior of nylon-6/clay nanocomposites; a numerical study. **Defence Technology**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 177-184, 2021.

BETHKE, Christian *et al.* Effect of resin and blocked/unblocked hardener mixture on the production of epoxy foams with CO<sub>2</sub> blocked hardener in batch foaming process. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 793, 2019.

BINNIG, Gerd; ROHRER, Heinrich. Scanning tunneling microscopy. **Surface science**, v. 126, n. 1-3, p. 236-244, 1983.

BLANCO, Pablo J. *et al.* Variational foundations and generalized unified theory of RVE-based multiscale models. **Archives of Computational Methods in Engineering**, [S.L.], v. 23, p. 191-253, 2016.

BOARETTO, Joel *et al.* Biomimetics and composite materials toward efficient mobility: A Review. **Journal of Composites Science**, v. 5, n. 1, p. 22, 2021.

BOARETTO, Joel *et al.* Using Thermomechanical Properties to Reassess Particles' Dispersion in Nanostructured Polymers: Size vs. Content. **Polymers**, v. 15, n. 18, p. 3707, 2023.

BOBROWSKI, A. Structural changes in the furan resins by UV radiation and atmospheric air. **Archives of Foundry Engineering**, [S.L.], v. 15, n. 1 spec., p. 5-8, 2015.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONTRAN Nº 882, DE 13 DE DEZEMBRO DE 2021. Estabelece os limites de pesos e dimensões para veículos que transitem por vias terrestres, referenda a Deliberação CONTRAN nº 246, de 25 de novembro de 2021, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário oficial da União, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/resolucoes-contran>. Acesso em: 11 nov. 2023.

BRAUER, Georg. Die oxyde des niobs. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, [S.L.], v. 248, n. 1, p. 1-31, 1941.

BRAYNER, Roberta; BOZON-VERDURAZ, François. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRUZIQUESI, Carlos GO *et al.* Niobium: A strategic chemical element for Brazil. **Química Nova**, v. 42, p. 1184-1188, 2020.

BRYDSON, J. A. Epoxide Resins. *In*: **Plastics Materials**. 7th. ed. [s.l.] Elsevier, 1999. p. 744-777.

BUENO, Alexandre R. *et al.* Kinetics of nanocrystalline MgO growth by the sol-gel combustion method. **Microporous and mesoporous materials**, [S.L.], v. 185, p. 86-91, 2014.

CAI, Yahui *et al.* The effect of the modification of mica by high-temperature mechanochemistry on the anticorrosion performance of epoxy coatings. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 378, 2021.

CAIZER, C.; ALIOFKHAZRAEI, M. Handbook of nanoparticles. **Springer, Switzerland**, v. 201, n. 5, p. 481, 2015.

Callister Jr., W. D. *Ciência e engenharia de materiais*. Rio de Janeiro: LTC. Editora, 2008;. CAMARGO, Pedro Henrique Cury; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa; WYPYCH, Fernando. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, [S.L.], v. 12, p. 1-39, 2009.

CAMPBELL, Flake C. **Structural composite materials**. 1 ed. Ohio: ASM Internacional, 2010.

CANEVAROLO, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Antilever Editora Ltda, São Carlos, 2004.

CANEVAROLO, Sebastião V. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Polímeros**, v. 17, p. E4-E6, 2007.

CARNIEL, T. A. Investigações numéricas multiescala do comportamento viscoelástico de tecidos tendinosos. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/185694>. Acesso em: 11 nov. 2023.

CARTER, C. Barry; WILLIAMS, David B. (ed.). **Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry**. Springer, 2016.

CAS COMMON CHEMISTRY. **1,2-Dichloroethane**. c2023f. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=107-06-2](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=107-06-2). Acesso em: 3 jun. 2022.

CAS COMMON CHEMISTRY. **2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane**. c2023c. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=80-05-7](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=80-05-7). Acesso em: 31 maio. 2022.

CAS COMMON CHEMISTRY. **Ammonium hydroxide**. c2023e. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=1336-21-6](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=1336-21-6). Acesso em: 3 jun. 2022e.

CAS COMMON CHEMISTRY. **Bisphenol A diglycidyl ether**. c2023a. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=1675-54-3](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=1675-54-3). Acesso em: 31 maio 2022.

CAS COMMON CHEMISTRY. **Epichlorohydrin**. c2023d. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=106-89-8](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=106-89-8). Acesso em: 31 maio. 2022.

CAS COMMON CHEMISTRY. **Triethylenetetramine**. c2023b. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=112-24-3](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=112-24-3). Acesso em: 31 maio. 2022.

CASTRO, Fernando Ferreira de; PEITER, Carlos Cesar; GÓES, Geraldo Sandoval. Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira. 2022.

CECCHI, Christian Marcelo Paraguassú *et al.* Oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados por óxido de Nióbio (v): um estudo da atividade do catalisador. 2018.

CENA, C. R.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Layer-by-layer thin films of polyaniline alternated with natural rubber and their potential application as a chemical sensor. **Journal of Polymer Research**, [S.L.], v. 24, p. 1-7, 2017.

CESARANO III, JOSEPH; AKSAY, Ilhan A.; BLEIER, Alan. Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 4, p. 250-255, 1988.

COWARD, John L.. FTIR spectroscopy of synthesized racemic nonacosan-10-ol: a model compound for plant epicuticular waxes. **Journal Of Biological Physics**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 405-425, 5 ago. 2010. Springer Science and Business Media LLC.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10867-010-9192-6>.

CHEON, Jinsil; KIM, Minkook. Impact resistance and interlaminar shear strength enhancement of carbon fiber reinforced thermoplastic composites by introducing MWCNT-anchored carbon fiber. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 217, p. 108872, 2021.

CHOONG, Yew Keong *et al.* Preliminary results of determination of chemical changes on Lingzhi or Reishi medicinal mushroom, *Ganoderma lucidum* (W. Curt.: Fr.) P. Karst.(Higher Basidiomycetes) carried by Shenzhou I spaceship with FTIR and 2D-IR correlation spectroscopy. **International journal of medicinal mushrooms**, [S.L.]v. 14, n. 3, 2012.

CLOGSTON, Jeffrey D.; PATRI, Anil K. Zeta potential measurement. **Characterization of nanoparticles intended for drug delivery**, p. 63-70, 2011.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Painel Confederação Nacional do Transporte –CNT**. c2023. Disponível em: <https://www.cnt.org.br/painel-cnt-transporte-rodoviario>. Acesso em: 15 out. 2023.

Cosgrove, T. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*; Wiley, 2009.  
 COWARD, John L. FTIR spectroscopy of synthesized racemic nonacosan-10-ol: a model compound for plant epicuticular waxes. **Journal of biological physics**, [S.l.], v. 36, p. 405-425, 2010.

DA ROCHA, Adriana Gomes *et al.* Modificação superficial em óxido de nióbio para a produção de hidrogênio. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 11, n. 1, p. 112-137, 2020.

DAS, Subhankar *et al.* Impact of silanized milled graphite nanoparticles on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposite. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 278, p. 125601, 2022.

DE SOUZA MAROTTI, Braz; ARANTES, Valdeir. Ultra-refining for the production of long-term highly pH-stable lignin nanoparticles in high yield with high uniformity. **Green Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 1238-1258, 2022.

DE SOUZA NETO, E. A.; FEIJÓO, R. A. Variational foundations of multi-scale constitutive models of solid: small and large strain kinematical formulation. **LNCC Research & Development Report**, [S.l.], v. 16, 2006.

DE SOUZA NETO, Eduardo A.; PERIC, Djordje; OWEN, David RJ. **Computational methods for plasticity: theory and applications**. John Wiley & Sons, 2011.

DE, Shuvodeep *et al.* Lightweight chassis design of hybrid trucks considering multiple road conditions and constraints. **World Electric Vehicle Journal**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 3, 2020.

DENG, Shiqiang; HOU, Meng; YE, Lin. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by *DMA* and their correlations to mechanical testing data. **Polymer testing**, [S.l.], v. 26, n. 6, p. 803-813, 2007.

DI BOON, Yi; JOSHI, Sunil Chandrakant. A review of methods for improving interlaminar interfaces and fracture toughness of laminated composites. **Materials Today Communications**, [S.l.], v. 22, p. 100830, 2020.

DREXLER, Eric, K. Engines of creation: the coming era of nanotechnology. 1986.

DUNCAN, Elliott G. *et al.* Dimethylarsenate (*DMA*) exposure influences germination rates, arsenic uptake and arsenic species formation in wheat. **Chemosphere**, v. 181, p. 44-54, 2017.

EATON, Peter; WEST, Paul. **Atomic force microscopy**. Cidade: Oxford University Press, 2010.

ELASHNIKOV, Roman *et al.* Light-activated polymethylmethacrylate nanofibers with antibacterial activity. **Materials Science and Engineering: C**, [S.l.], v. 64, p. 229-235, 2016.

ELLER, K. *et al.* Amines, Aliphatic. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

ELLGEM, P. 2.12: Van der Waals' Equation. [2023]. Disponível em:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Thermodynamics\\_and\\_Chemical\\_Equilibrium\\_\(Ellgen\)/02%3A\\_Gas\\_Laws/2.12%3A\\_Van\\_der\\_Waals'\\_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Thermodynamics_and_Chemical_Equilibrium_(Ellgen)/02%3A_Gas_Laws/2.12%3A_Van_der_Waals'_Equation). Acesso em: 11 nov. 2023.

ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993.

Everett, D. H. In Basic Principles of Colloid Science; Royal Society of Chemistry, 2007; pp. 26–260

FALK, Gilberto da Silva *et al.* Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas. 2017.

FAN, Wangxi *et al.* Improving the Heat Resistance and Flame Retardancy of Epoxy Resin Composites by Novel Multifunctional Cyclophosphazene Derivatives. **Polymers**, [S.l.], v. 15, n. 1, p. 59, 2023.

FENG, J; Z. Guo, Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. **Composites Part B: Engineering**, 2016. 85: p. 161- 169.

FERNANDES, Silvia L. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. **Materials Letters**, [S.l.], v. 181, p. 103-107, 2016.

FERNANDES, Silvia Leticia *et al.* Exploring the properties of niobium oxide films for electron transport layers in perovskite solar cells. **Frontiers in Chemistry**, [S.l.], v. 7, p. 50, 2019.

FERRARI, Vinicius Zortéa *et al.* Usinagem do nióbio comercialmente puro, uma revisão bibliográfica. **Brazilian Journal of development**, v. 7, n. 1, p. 1475-1494, 2021.

FERREIRA, Filipe V. *et al.* Polymer composites reinforced with natural fibers and nanocellulose in the automotive industry: A short review. **Journal of Composites Science**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 51, 2019.

FEYNMAN, Richard P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and science**, v. 23, n. 5, 1959

FISHER, F. T.; BRINSON, L. C. Nanomechanics of nanoreinforced polymers. *In: Handbook of theoretical and computational nanoscience*. American Scientific Publishers, 2006. p. 253-360.

FIZ KARLSRUHE GMBH. ICSD. c2023. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml>. Acesso em: 11 nov. 2023.

FULTZ, Brent; HOWE, James M. **Transmission electron microscopy and diffractometry of materials**. Springer Science & Business Media, 2012.

GALOS, Joel; SUTCLIFFE, Michael. Material selection and structural optimization for lightweight truck trailer design. **SAE International Journal of Commercial Vehicles**, [S.L.], v. 12, n. 02-12-04-0022, p. 281-297, 2020.

Garcia-Fuentes, M.; Torres, D.; Martín-Pastor, M.; Alonso, M. J.; Langmuir 2004, 20, 8839.

GASSON, Peter C. ASM Handbook Vol 21—Composites SD Henry *et al* ASM International, Materials Park, OH 44073-0002, USA. 2001. Distributed by American Technical Publishers, 27-29 Knowl Piece, Wilbury Way, Hitchin, Herts SG4 OSX, UK. 1201pp. Illustrated.£ 177. ISBN 0-87170-703-9. The Aeronautical Journal, v. 106, n. 1064, p. 582-582, 2002.

GHORBANI, Mahdi; SAMANIAN, Kouros; AFSHARPUOR, Maryam. Mechanical properties of bacterial cellulose nanofibers bio-composite as a long-lasting coating on the paper works. **International Journal of Conservation Science**, [S.L.], v. 9, n. 3, 2018.

GIBSON, Geoff. Epoxy resins. *In: Brydson's Plastics Materials*. Butterworth-Heinemann, 2017. p. 773-797.

Gillich, T.; Acikgöz, C.; Isa, L.; Schlüter, A. D.; Spencer, N. D.; Textor, M.; ACS Nano 2013, 7, 316.

GÓMEZ-SÁNCHEZ, Elena *et al.* ATR/FT-IR spectroscopy for the characterisation of magnetic tape materials. **Spectroscopy Europe**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 6, 2012.

GONZÁLEZ, María González; CABANELAS, Juan Carlos; BASELGA, Juan. Applications of FTIR on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. **Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology**, [S.L.], v. 2, p. 261-284, 2012.

GUGGENHEIM, Edward Armand. **Thermodynamics: an Advanced Treatise for Chemists and Physicists.** North-Holland Publishing Company, 1967.

GYOLLAI, I. *et al.* FTIR-ATR spectroscopy of shock vein in mócs L6 chondrite. **J. Geophys. Res.**, [S.L.], v. 116, p. 27-36, 2010.

HA, Heonjoo; ELLISON, Christopher John. Polymer/graphene oxide (GO) thermoset composites with GO as a crosslinker. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 35, p. 303-317, 2018.

HABIB, Sehrish *et al.* Cerium dioxide nanoparticles as smart carriers for self-healing coatings. **Nanomaterials**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 791, 2020.

HAJJAJI, Walid *et al.* Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 197-206, 2016.

HEIMANN, Jens *et al.* CLFT-Lightweight Design for Heavy Trucks. **Lightweight Design worldwide**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 46-51, 2019.

HILL, Nikolas *et al.* Light weighting as a means of improving Heavy Duty Vehicles' energy efficiency and overall CO2 emissions. **Oxfordshire: Ricardo-AEA Ltd**, 2015.

HILL, Rodney. On constitutive macro-variables for heterogeneous solids at finite strain. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, [S.L.], v. 326, n. 1565, p. 131-147, 1972.

HUA, Yi *et al.* Role of interphase in the mechanical behavior of silica/epoxy resin nanocomposites. **Materials**, v. 8, n. 6, p. 3519-3531, 2015.

HUNAIN, Mustafa Baqir; ABASS, Basim A.; AKHUDAIR, Jaafar Musa. Experimental and numerical studies of fatigue properties of carbon/glass fiber/epoxy hybrid composites enhanced with nano TiO<sub>2</sub> powder. **Diagnostyka**, v. 22, 2021.

IBEH, Christopher C.; BUBACZ, Monika. Current trends in nanocomposite foams. **Journal of Cellular Plastics**, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 493-515, 2008.

IKEYA, Tomohiko; SENNA, Mamoru. Amorphization and phase transformation of niobium pentoxide by fine grinding. **Journal of materials science**, [S.L.], v. 22, p. 2497-2502, 1987.

IKEYA, Tomohiko; SENNA, Mamoru. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of non-crystalline solids**, [S.L.], v. 105, n. 3, p. 243-250, 1988.

**INFRA S.A.** Panorama Transportes: abril registra alta na movimentação de cargas por transporte terrestre. INFRA, 2023. Disponível em: <https://www.infrasa.gov.br/panorama-transportes-abril-registra-alta-na-movimentacao-de-cargas-por-transporte-terrestre/>. Acesso em: 11 nov. 2023.

INKSON, Beverley J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *In: Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead publishing, 2016. p. 17-43.

ISHIKAWA, Takashi *et al.* Overview of automotive structural composites technology developments in Japan. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 155, p. 221-246, 2018.

JALALI, Sajjad *et al.* Flux enhancement of thin-film composite membrane by graphene oxide incorporation. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [S.L.], v. 17, p. 377-382, 2019.

JHA, Gaurav *et al.* Electrophoretic deposition of mesoporous Niobium (V) oxide nanoscopic films. **Chemistry of Materials**, [S.L.], v. 30, n. 18, p. 6549-6558, 2018.

KANCHI, S.; AHMED, S. **Green Synthesis: xharacterization and applications of nanoparticles**. Wiley-Scrivener: Hoboken, NJ, 2019.

KANGO, Sarita *et al.* Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites – A review. **Progress in Polymer Science**, [S.L.], v. 38, n. 8, p. 1232-1261, 2013.

KARTHIK, Krishnasamy *et al.* Experimental Investigation of the Mechanical Properties of Carbon/Basalt/SiC Nanoparticle/Polyester Hybrid Composite Materials. **Crystals**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 415, 2023.

KESZEI, S. *et al.* Progress in interface modifications: from compatibilization to adaptive and smart interphases. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 41, n. 4, p. 697-705, 2005.

KRUTYAKOV, Yu A. *et al.* Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 233, 2008.

KRUTYAKOV, Yu A. *et al.* Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 233, 2008.

KUILLA, Tapas *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in polymer science**, [S.L.], v. 35, n. 11, p. 1350-1375, 2010.

KUMAR, Dinesh; BABU, Ganesh; KRISHNAN, Sai. Study on mechanical & thermal properties of PCL blended graphene biocomposites. **Polímeros**, [S.L.], v. 29, 2019.

KUMARI, M. V. L. *et al.* Characteristic Studies on Thin Films of Epoxy resin in Organic Solvent. **Int J Chem Sci**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 297, 2018.

KUMARI, M. V. L. *et al.* Spectroscopic, mechanical and dielectric studies on films of epoxyresin in diethylenetriamine. **Rasayan Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 1688-1692, 2019.

LADANI, Raj B. *et al.* Multifunctional properties of epoxy nanocomposites reinforced by aligned nanoscale carbon. **Materials & Design**, [S.L.], v. 94, p. 554-564, 2016.

LANDI JR, Salmon *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid state communications**, [S.L.], v. 341, p. 114573, 2022.

LAZZARI, M. **Uma abordagem de homogeneização computacional para a análise de tecidos tendinosos submetidos a estados de tensão uniaxial**. 2019. Dissertação (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

LEE, Henry. K. **Neville Handbook of Epoxy Resins**. Cidade: Editora, 1967.

LEE, Jeremy Kong Yoong *et al.* Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. **Progress in Polymer Science**, [S.L.], v. 86, p. 40-84, 2018.

LEVIN, Igor. NIST Inorganic Crystal Structure Database. NIST Standard Reference Database Number 3 (National Institute of Standards and Technology). 2019. Disponível em: <https://data.nist.gov/pdr/lps/ark:/88434/mds2-2147>. Acesso em: 11 nov. 2023.

Lewars, E.G. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, ed. Katritzky, A.R. and Rees, C.W. vol. 7, section 5.0.5.4, ed. Lwowski, W. Pergamon Press, Oxford, 1984. pp. 114–118.

LI, Y. T.; YANG, L. T.; ZHANG, H. Synthesis and characterization of a novel bio-based resin from maleated soybean oil polyols. *In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2017. p. 012001.

LI, Tongtong *et al.* A niobium oxide with a shear structure and planar defects for high-power lithium-ion batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 15, n. 1, p. 254-264, 2022.

LIANG, Xue *et al.* Hyperbranched epoxy resin-grafted graphene oxide for efficient and all-purpose epoxy resin modification. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 611, p. 105-117, 2022.

LIAO, Jiaqin *et al.* Controlling the morphology, size and phase of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystals for high electrochemical performance. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 12, p. 1785-1790, 2018.

LIMA, Gabriel Araujo de *et al.* Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de pentóxido de nióbio e sua dopagem com lantânio. 2021.

LOBO, Rui Filipe Marmont. **Nanotechnology and Nanophysics**. Concepts of Modern Nanoscience. 1. ed. Escolar: Lisboa, 2009.

LOPES, Osmando F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

- LORANDI, N. Pagnoncelli; CIOFFI, M. Odila Hilário; ORNAGHI JR, Heitor. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Sci Cum Ind**, v. 4, n. 13, p. 48-60, 2016.
- LOU, Chunhua; LIU, Xijun. Functional dendritic curing agent for epoxy resin: processing, mechanical performance and curing/toughening mechanism. **Composites Part: B: Engineering**, [S.L.], v. 136, p. 20-27, 2018. ElsevierBV.
- LU, Shaorong *et al.* Properties of Epoxy Resins Modified with Liquid Crystalline Polyurethane. **Iranian Polymer Journal**, S.I., v. 19, n. 9, p. 669-678, out. 2010.
- Lwowski, W. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, eds Katritsky, A.R. and Rees, C.W. v. 7, part 5, ed. Lwowski, W. Pergamon Press, Oxford, 1984. pp. 1–16.
- MA, Peng-Cheng; HAO, Bin; KIM, Jang-Kyo. Formation and functionality of interphase in polymer nanocomposites. **Interface/Interphase in olymer Nanocomposites**, p. 103-138, 2016.
- MA, Ran *et al.* A critical review on visible-light-response CeO<sub>2</sub>-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. **Catalysis today**, v. 335, p. 20-30, 2019.
- MAITY, Parimal *et al.* Improvement in Surface Degradation Properties of Polymer Composites due to Pre-processed Nanometric Alumina Fillers. **Ieee transactions on dielectrics and electrical insulation**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 63-72, fev. 2008.
- MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, [S.L.], v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.
- MALIK, Jamaludin *et al.* Characterization of Merbau extractives as a potential wood-impregnating material. **Bioresources**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 7737-7753, 2016.
- MALLICK, Pankaj K. Ed. **Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles**. Woodhead publishing, 2020.
- MANDEL, J. Plasticite classique et viscoplasticite. Course and Lectures. **Int. Centre for Mech. Sciences**, [S.L.], v. 97, 1971.
- MAREGA, Carla *et al.* Polyvinyl alcohol electrospun nanofibers containing Ag nanoparticles used as sensors for the detection of biogenic amines. **Nanotechnology**, [S.L.], v. 26, n. 7, p. 075501, 2015.
- MARINUCCI, Gerson. Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia. **São Paulo: Artliber**, v. 1, 2011.
- MARTINS, Danilo; MIGLIORINI, Lanzoni Fernanda; TEODORO, Ricardo Bruna Kelcilene; FACURE, Moreira Henrique Murilo; SOUZA, Daniel. Nanocompósitos poliméricos. *In*: SANFELICE, R. C; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. (org.). **Nanotecnologia aplicada a polímeros. 1 ed. São Paulo: Blucher**, 2022. 133-169.

MASSALSKI, Thaddeus B. *et al.* Binary alloy phase diagrams, 2nd. **ASM International**, [S.L.], v. 3, p. 2874-2876, 1990.

MEYERS, Marc André; CHAWLA, Krishan Kumar. **Mechanical behavior of materials**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

MILWICH, M. (2015). **Biomimetic Engineering of Tailored, Ultra-Lightweight Fibrous Composites**. In: Hamm, C. (eds) Evolution of **Lightweight Structures**. Biologically-Inspired Systems, vol 6. Springer, Dordrecht.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. 2013. Unidades de Pesquisa. Termos de Compromisso de Gestão. Relatórios 2002 a 2012. Brasília, DF. 2013. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/Scup>. Acesso em: 2023.

MIQUELARD-GARNIER, Guillaume *et al.* Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion: Influence on the mechanical properties. **Polymer**, [S.L.], v. 54, n. 16, p. 4290-4297, 2013.

MIRZAEI, Ali *et al.* Hydrogen sensing properties and mechanism of NiO- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite nanoparticle-based electrical gas sensors. **Ceramics International**, v. 43, n. 6, p. 5247-5254, 2017.

MORSCH, Suzanne *et al.* The effect of cross-linker structure on interfacial interactions, polymer dynamics and network composition in an epoxy-amine resin. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 609, p. 155380, 2023.

MOURITZ, A. P. Polymers for aerospace structures. **Introduction to aerospace materials**, p. 268-302, 2012.

MOUSAVI, Seyed Rasoul *et al.* Polypropylene/ethylene propylene diene monomer/cellulose nanocrystal ternary blend nanocomposites: effects of different parameters on mechanical, rheological, and thermal properties. **Polymer Composites**, [S.L.], v. 42, n. 9, p. 4187-4198, 2021.

MOUSSAOUI, Nafissa *et al.* Extraction and characterization of fiber treatment Inula viscosa fibers as potential polymer composite reinforcement. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.L.], v. 29, n. 11, p. 3779-3793, 2021.

NASCIMENTO, A. R. *et al.* Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 60, p. 482-489, 2014.

NETO, Flamínio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Cidade: Editora Blucher, 2016.

NICO, Claudio; MONTEIRO, T.; GRAÇA, Manuel PF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, [S.L.], v. 80, p. 1-37, 2016.

NIEDERMANN, P.; SZEBÉNYI, Gábor; TOLDY, Andrea. Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 117, p. 62-68, 2015.

NIETO, Juan F.; SANTIAGO, Enrique Viguera; LÓPEZ, Susana Hernández. Determination of the Number of Epoxides Groups by FTIR-HATR and Its Correlation with <sup>1</sup>H NMR, in Epoxidized Linseed Oil. **Advances in Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-8, jan. 2021.

NIONE. **Home**. c2022. Disponível em: <https://nione.tec.br/>. Acesso em: 11 nov. 2023.

ODY, Kamila da Silva *et al.* **Estudo das propriedades do óxido de nióbio a partir de uma perspectiva computacional**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

OLDRING, P. K. T. Coatings, Colorants, and Paints. *In: Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 3rd. ed. [s.l.] Elsevier, 2003. p. 175–190.

OLIN. **AGENTES DE CURA EPÓXI**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://olinepoxy.com/>

OLIN. **D.E.H. 24**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://olinepoxy.com/>

OLIN. **D.E.R. 331**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://olinepoxy.com/>

OLIN. **RESINAS EPÓXI GUIA**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://olinepoxy.com/>

OLIVEIRA, Luiz CA *et al.* One-pot synthesis of CdS@ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> core–shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 403-412, 2014.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

ORNAGHI Junior, Heitor Luiz. **Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal**. 2014. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia) –Escola de Engenharia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

OSTWALD, W. (1897). On the kinetics of the action of acids on basic bodies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, [S.L.], 22(1), 289-330.

Otonelli, M.; Zappia, S.; Demartini, A.; Alloisio, M.; *Nanomaterials* 2020, 10, 224. 35.  
PAN, Guoyuan *et al.* Effect of structure of bridging group on curing and properties of bisphenol-A based novolac epoxy resins. **Polymer journal**, [S.L.], v. 39, n. 5, p. 478-487, 2007.

PAN, Shengqi *et al.* A comparative experimental study on damping properties of epoxy nanocomposite beams reinforced with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. **Nanotechnology Reviews**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1658-1669, 2022.

PAUL, Donald R.; ROBESON, Lioyd M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, [S.L.], v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PETERS, D. **The Chemistry of the Ether Linkage**, Ch. 1, ed. Patai, S. Wiley-Interscience, New York, 1967.

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. New York: McGraw-Hill, 2006.

PINTO, Deesy *et al.* Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—a review. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 95, p. 506-524, 2015.

PINTO, Deesy *et al.* Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—a review. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 506-524, 2015.

POKHREL, Shanta *et al.* Eco-friendly urea-formaldehyde composites based on corn husk cellulose fiber. **International Journal of Composite Materials**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 29-36, 2020.

PRADO, Alexandre GS *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008.

PRIESTLEY, M. J. N.; GRANT, D. N. Viscous damping in seismic design and analysis. **Journal of earthquake engineering**, v. 9, n. spec02, p. 229-255, 2005.

PRIESTLEY, Rodney D. *et al.* Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. **Science**, [S.L.], v. 309, n. 5733, p. 456-459, 2005.

PROLONGO, S. G.; DÍAZ-MAROTO, C. G.; JIMÉNEZ-SUÁREZ, A. Electroactive shaping and shape memory of sequential dual-cured off-stoichiometric epoxy/CNT composites. **journal of materials research and technology**, [S.L.], v. 15, p. 2970-2981, 2021.

PTABLE. **Tabela Periódica dos Elementos - Propriedades**. 2022. Disponível em: <https://ptable.com/?lang=pt#Propriedades>. Acesso em: 2 jun. 2022.

RAEDT, Hans-Willi; WURM, Thomas; BUSSE, Alexander. The Lightweight Forging Initiative-Phase III: Lightweight Forging Design for Hybrid Cars and Heavy-duty Trucks. **ATZ worldwide**, [S.L.], v. 121, n. 4, p. 54-59, 2019.

RAFIQUE, Irum; KAUSAR, Ayesha; MUHAMMAD, Bakhtiar. Epoxy resin composite reinforced with carbon fiber and inorganic filler: Overview on preparation and properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [S.L.], v. 55, n. 15, p. 1653-1672, 2016.

RAHMAT, Meysam; HUBERT, Pascal. Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 72, n. 1, p. 72-84, 2011.

RAMÍREZ-HERRERA, Claudia A. *et al.* Influence of the epoxy resin process parameters on the mechanical properties of produced bidirectional [ $\pm 45$ ] carbon/epoxy woven composites. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 8, p. 1273, 2021.

RASANA, Nanoth; JAYANARAYANAN, Karingamanna. Experimental and micromechanical modeling of fracture toughness: MWCNT-reinforced polypropylene/glass fiber hybrid composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 8, p. 1031-1055, 2019.

REHMAN, Muhammad Saif Ur *et al.* Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. **Chemical engineering journal**, v. 228, p. 54-62, 2013.

RESTREPO, I. *et al.* Development and characterization of polyvinyl alcohol stabilized polylactic acid/ZnO nanocomposites. **Materials Research Express**, v. 4, n. 10, p. 105019, 2017.

REZAEI, Fateme; YUNUS, R.; IBRAHIM, N. A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. **Materials & Design**, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 260-263, 2009.

RIBEIRO, H. **Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas.** 2015. 105 f. Tese (Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Minas Gerais, 2015.

ROMÃO, Benedita *et al.* Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR technique. **Polímeros**, [S.L.], v. 16, p. 94-98, 2006.

ROMERO, R. P. P. *et al.* Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** 2016. p. 2-5.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; RUAN, W. H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. **Materials science and technology**, v. 22, n. 7, p. 787-796, 2006.

ROSSI, Liane M. *et al.* The role and fate of capping ligands in colloidal prepared metal nanoparticle catalysts. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 17, p. 5889-5915, 2018.

ROYO ROYO, Santiago. **Topographic measurements of non-rotationally symmetrical concave surfaces using Ronchi deflectometry.** Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.

SAEB, Saba; STEINMANN, Paul; JAVILI, Ali. Aspects of computational homogenization at finite deformations: a unifying review from Reuss' to Voigt's bound. **Applied Mechanics Reviews**, [S.L.], v. 68, n. 5, p. 33, 2016.

SAFRI, Syafiqah Nur Azrie *et al.* Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: a review. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 133, p. 112-121, 2018.

SANTOS, Jorge; GOUVEIA, Ronny M.; SILVA, F. J. G. Designing a new sustainable approach to the change for lightweight materials in structural components used in truck industry. **Journal of cleaner production**, [S.L.], v. 164, p. 115-123, 2017.

SAPKOTA, Kamal Prasad *et al.* Enhanced visible-light photocatalysis of nanocomposites of copper oxide and single-walled carbon nanotubes for the degradation of methylene blue. **Catalysts**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 297, 2020.

SCHAEFER, Dale W.; JUSTICE, Ryan S. How nano are nanocomposites?. **Macromolecules**, v. 40, n. 24, p. 8501-8517, 2007.

SCHÄFER, Harald; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. The modifications of niobium pentoxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 40-52, 1966.

SCHERER, Nilton Balduino Bordignon. Híbrido celulose/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/fosfato: Preparação, caracterização e aplicação como adsorvente para a remoção de cátions metálicos de solução diluída. **Salão de Iniciação Científica (21.: 2009 out. 19-23: Porto Alegre, RS). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2009.**, 2009.

SCHWARTZ, N.; GRESH, M.; KARLIK, S. Niobium solid electrolytic capacitors. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 108, n. 8, p. 750, 1961.

SENTHILKUMAR, K. *et al.* Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review. **Construction and Building Materials** [S.L.], v. 174, p. 713-729, 2018.

SERENARIO, Maria ED *et al.* Anti-Corrosion Coatings Based on Nb 2 O 5-a Comparison Between two Coatings Technology: Thermal Spray Coating and Epoxy Paint. **Materials Research**, v. 25, p. e20210515, 2022.

SERETIS, G. V. *et al.* On the post-curing of graphene nanoplatelets reinforced hand lay-up glass fabric/epoxy nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 140, p. 133-138, 2018.

SHAHARUDDIN, S.; MATTHEWS, Z. FL and Rawlings. RD. **Composite Materials: Engineering and Science: Chapman & Hall, London**, 1994.

SHARMA, Amit S. *et al.* High-entropy alloys and metallic nanocomposites: Processing challenges, microstructure development and property enhancement. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, [S.L.], v. 131, p. 1-42, 2018.

SIRAJ, Adem; BABU, N. Ramesh; REDDY, K. Sirinivasa. Static analysis of dump truck chassis frame made of composite materials. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 21-32, 2019.

SKOGLUND, S. *et al.* Difficulties and flaws in performing accurate determinations of zeta potentials of metal nanoparticles in complex solutions—Four case studies. *Plos One*, Estados Unidos, v. 12, n. 7, p. e0181735, jul. 2017.

SOUZA NETO, Eduardo Alberto *et al.* An RVE-based multiscale theory of solids with micro-scale inertia and body force effects. **Mechanics of Materials**, [S.L.], v. 80, p. 136-144, 2015.  
SRIVASTAVA AND, Deepak; WEI, Chenyu; CHO, Kyeongjae. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. **Appl. Mech. Rev.**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 215-230, 2003.

SUKANTO, Heru *et al.* Investigation of cycloaliphatic amine-cured bisphenol-A epoxy resin under quenching treatment and the effect on its carbon fiber composite lamination strength. **Journal of the Mechanical Behavior of Materials**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 20220266, 2023.

SUN, Yang; HU, Yifeng; LIU, Mabao. Elasto-plastic behavior of graphene reinforced nanocomposites with hard/soft interface effects. **Materials & Design**, [S.L.], v. 199, p. 109421, 2021.

SUN, Yangyang *et al.* Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.L.], v. 42, n. 21, p. 3849-3858, 2004.

SZELUGA, Urszula; KUMANEK, Bogumiła; TRZEBICKA, Barbara. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 73, p. 204-231, 2015.

TADESSE, Birhan Alemu; FATOBA, O. Design optimization and numerical analyses of composite leaf spring in a heavy-duty truck vehicle. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 62, p. 2814-2821, 2022.

TANG, Li *et al.* Fabrication of multilayer films from regenerated cellulose and graphene oxide through layer-by-layer assembly. **Progress in Natural Science: Materials International**, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 341-346, 2012.

TANIGUCHI, Norio. On the basic concept of 'nano-technology'. In: **Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974**. Japan Society of Precision Engineering, 1974.

Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Christinelli, W. A.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* 2019, 212, 235.

TEYMOURI, Mohsen; KOKABI, Mehrdad; ALAMDARNEJAD, Ghazaleh. Conductive shape-memory polyurethane/multiwall carbon nanotube nanocomposite aerogels. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 17, p. 48602, 2020.

THORSTENSEN, Vera. Corredores logísticos multimodais. Desenvolvimento de Redes Transeuropeias de Transporte e Implantação do conceito do corredor no Brasil. *Diálogos Setoriais União Europeia – Brasil*, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/antt/pt-br>. Acesso em: 11 nov. 2023.

THORVALDSEN, Tom *et al.* Investigation of theoretical models for the elastic stiffness of nanoparticle-modified polymer composites. **Journal of Nanomaterials**, [S.L.], v. 2015, p. 1-1, 2015.

THOTA, Sreekanth; CRANS, Debbie C. (ed.). **Metal nanoparticles: synthesis and applications in pharmaceutical sciences**. Cidade: John Wiley & Sons, 2018.

TIAN, Nana *et al.* Synthesis and characterization of a novel organophosphorus oligomer and its application in improving flame retardancy of epoxy resin. **RSC Advances**, [S.L.], v. 4, n. 34, p. 17607-17614, 2014.

Tijana S. Radoman, Jasna V. Džunuzović, Katarina B. Jeremić, Branimir N. Grgur, Dejan S. Miličević, Ivanka G. Popović, Enis S. Džunuzović. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles surface modified with gallic acid esters. **Materials & Design (1980-2015)**, v.62, 2014, p. 158-167.

TOBY, Brian H.; VON DREELE, Robert B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013. Disponível em: <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS>. Acesso em: 11 nov. 2023.

TOOR, Zaigham Saeed. Space applications of composite materials. **Journal of Space Technology**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 65-70, 2018.

TURKI, Arwa *et al.* Infrared spectra for alfa fibers treated with thymol. *In: International Conference of Applied Research on Textile and Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 268-275.

VALCARENGHI, Rafaela. **Avaliação da influência do método e condições de síntese de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na degradação fotocatalítica do corante têxtil amarelo reativo BF-4G**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

VAN DER WAALS, Johannes Diderik. **Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstofoestand**. Sijthoff, 1873.

Vasileva, P.; Alexandrova, T.; Karadjova, I.; J. Chem. 2017, 2017, 9 pages

VELASCO-SANTOS, C.; MARTINEZ-HERNANDEZ, A. L.; CASTANO, V. M. Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces. **Composite Interfaces**, [S.L.], v. 11, n. 8-9, p. 567-586, 2005.

VIOMAR, Aline *et al.* Influência do método de obtenção de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO<sub>2</sub>/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 889-900, 2016.

VOLLATH, Dieter. **Nanoparticles-nanocomposites nanomaterials: an introduction for beginners**. John Wiley & Sons, 2013.

WILFONG, Walter Christopher *et al.* Stable immobilized amine sorbents for heavy metal and REE removal from industrial wastewaters. **Environmental Science: Water Research & Technology**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 1286-1299, 2020.

XU, Ke *et al.* Recent development of PeakForce Tapping mode atomic force microscopy and its applications on nanoscience. **Nanotechnology Reviews**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 605-621, 2018.

YIN, Quanfu *et al.* Preparation and properties of lignin-epoxy resin composite. **BioResources**, [S.L.], v. 7, n. 4, 2012.

ZAPPALORTO, Michele; SALVIATO, Marco; QUARESIMIN, Marino. Influence of the interphase zone on the nanoparticle debonding stress. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 72, n. 1, p. 49-55, 2011.

ZHAO, Yun *et al.* Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.  
ZIOLEK, Maria *et al.* The ability of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 37, p. 85-91, 2013.

ZIOLEK, Maria. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.