



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

**Síntese e incorporação de óxido de tungstênio nanoparticulado em resina epóxi para
aplicação como revestimento na indústria petrolífera**

Guaratinguetá - SP

2023

Marcos Vinícius Dobies Návia

Síntese e incorporação de óxido de tungstênio nanoparticulado em resina epóxi para aplicação como revestimento na indústria petrolífera

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes
Coorientador: Prof. Dr. José Marques Luiz

Guaratinguetá - SP

2023

N325s	Návia, Marcos Vinícius Dobies Síntese e incorporação de óxido de tungstênio nanoparticulado em resina epóxi para aplicação como revestimento na indústria petrolífera / Marcos Vinícius Dobies Návia – Guaratinguetá, 2023. 75f f : il. Bibliografia: f. 69-75 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes Coorientador: Prof. Dr. José Marques Luiz 1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Nanopartículas. 3. Resinas epóxi. I. Título. CDU 620.1(043)
-------	---

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O impacto potencial desta pesquisa na sociedade é significativo, pois a incorporação de óxido de tungstênio nanoparticulado em resina epóxi pode melhorar a resistência e durabilidade dos revestimentos utilizados na indústria petrolífera. Isso pode resultar em uma redução de custos e tempo de manutenção, além de aumentar a segurança e eficiência das operações petrolíferas.

POTENCIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The potential impact of this research on society is significant, as the incorporation of nanoparticulate tungsten oxide in epoxy resin can improve the strength and durability of coatings used in the oil industry. This can result in a reduction in costs and maintenance time, as well as an increase in safety and efficiency of oil operations.



MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

gov.br

Data:
Verifi

OLIVIA MARIA BERENGUE

Documento assinado digitalmente

gov.br

MANOEL CLEBER DE SAMPAIO ALVES

Data: 25/03/2023 20:18:54-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Manoel Cleber de Sampaio Alves
Coordenador

Documento assinado digitalmente

gov.br

ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO

Data: 10/03/2023 17:45:04-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente

gov.br

RONALDO SPEZIA NUNES

Data: 22/03/2023 11:25:56-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES

Orientador - UNESP

participou por videoconferência

Prof^a. Dr^a. OLIVIA MARIA BERENGUE

UNESP

participou por videoconferência

Prof. Dr. ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO

USP

participou por videoconferência

MARÇO de 2023

DADOS CURRICULARES

MARCOS VINÍCIUS DOBIES NÁVIA

NASCIMENTO 10/10/1994 – São Paulo / SP

FILIAÇÃO Evandro José Bomfim Návía
Andréia Cristina da Cunha Dobies Návía

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2018 – 2019 Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho.
Universidade Cruzeiro do Sul, UNICSUL, São Paulo, SP, Brasil
Título: Estudo de Caso de Acidente em Máquina Injetora Plástica

2013 - 2017 Graduação em Engenharia de Materiais.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
Guaratinguetá, SP, Brasil
Título: Síntese e estudo do comportamento térmico e espectroscópico de
nalidixatos de lantanídeos trivalentes leves

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

NÁVIA, M. V. D., GÁLICO, D. A., CAIRES, F. J., LUIZ, J. M., NUNES, R. S. *Synthesis, thermal behavior, and spectroscopic study of the solid nalidixate of selected light trivalent lanthanides*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 132, p. 1717-1727, 2018.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

2015 1º Workshop de Materiais FEG-UNESP
Título: Torneamento do alumínio aeronáutico com ferramenta de metal duro com diferentes características superficiais

- 2014** IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria
Título: Síntese, Caracterização Espectroscópica e Estudo do Comportamento Térmico dos Nalidixatos de Lantanídeos Trivalentes Leves
- 2014** XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP
Título: Estudo do Comportamento Térmico dos Nalidixatos de Lantanídeos Trivalentes Leves (La ao Gd)
- 2013** XV Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do MERCOSUL
Organizador

PREMIAÇÃO

- 2014** IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria
Título: Síntese, Caracterização Espectroscópica e Estudo do Comportamento Térmico dos Nalidixatos de Lantanídeos Trivalentes Leves
Modalidade: Oral / Categoria: Outros

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 2022 – Atual** Professor de inglês
CNA – Unidade de Aparecida
- 2020 – 2022** Aluno de Pós-Graduação com dedicação exclusiva
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil
- 2019 – 2019** Analista de PCP
Gerdau Summit - GDS
- 2018 – 2019** Trainee
Ernst Young - EY

Dedico este trabalho aos meus pais, Andréia e Evandro; aos meus avós, Édna, José, Maria e Antônio; e ao meu companheiro e parceiro Leonardo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Andréia e Evandro, por todo o apoio, motivação, incentivo, amor e carinho que me deram, sem eles, nada em minha vida seria possível.

Aos meus avós, Édna, José, Maria e Antônio, a todo amor e carinho.

Ao Leonardo, meu parceiro e companheiro que me deu todo o suporte emocional ao longo do mestrado.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes, que me orientou ao longo de todo esse projeto, trazendo sempre novas visões e luz para os desafios encontrados.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (FEG-UNESP), que sediou todo o desenvolvimento deste projeto, bem como cedeu suas instalações e recursos.

À CAPES por ter financiado o programa de pós-graduação o qual fiz parte.

Ao departamento de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e ao Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC₃) da UNESP-FEG, que auxiliaram na realização de ensaios que contribuíram para a finalização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – código do processo 133012/2020-4.

“O único conhecimento que pode verdadeiramente orientar a ação é o conhecimento que se liberta de meros interesses humanos e é baseado em Ideias - em outras palavras, conhecimento que tomou uma atitude teórica.”

Jürgen Habermas

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo sintetizar de nanopartículas de WO_3 e sua incorporação em resina epóxi N2680 da WEG, produzindo um nanocompósito que poderá ser utilizado como revestimento tecnológico. O WO_3 foi sintetizado por rota química adaptada de Jamali e Tehrani tendo a adição de solução de $\text{NaWO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre HCl . Com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura, foi possível averiguar a morfologia do composto sintetizado e, através da microscopia eletrônica de transmissão, foi confirmar a escala nanométrica do WO_3 , determinar o tamanho médio das nanopartículas e averiguar que a calcinação impacta no grau de cristalinidade, na distância interplanar dos cristais e aperfeiçoa a superfície das nanopartículas. Por meio do DRX foi possível averiguar a presença de WO_3 nanoparticulado da amostra calcinada e sua estrutura cristalina foi determinada como sendo ortorrômbica. Por meio de espectroscopia Raman foi possível associar à estrutura monoclínica da amostra de WO_3 não calcinado. As nanopartículas não calcinadas foram submetidas à funcionalização com octilamina e oleilamina e, então, incorporadas à resina epóxi para se confeccionar o nanocompósito. Por meio do FTIR também foi possível averiguar a composição das nanopartículas. Realizou-se ensaios térmicos para confirmar a presença do reforço no nanocompósito e identificar como sua presença em diferentes quantidades impactavam as propriedades térmicas do revestimento criado. Observou-se que a presença do WO_3 elevava a temperatura de início de degradação térmica do nanocompósito, bem como a temperatura de transição vítrea.

Palavras-chave: Nanocompósito; Nanopartícula; Óxido de Tungstênio; Resina Epóxi N2680; Revestimento Tecnológico.

ABSTRACT

The present work aims to synthesize WO_3 nanoparticles and incorporate them into WEG N2680 epoxy resin, producing a nanocomposite that can be used as a technological coating. WO_3 was synthesized by a chemical route adapted from Jamali and Tehrani, with the addition of $\text{NaWO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution to HCl . Scanning electron microscopy was used to investigate the morphology of the synthesized compound, and transmission electron microscopy confirmed the nanoscale size of WO_3 , found the average size of nanoparticles, and verified that calcination impacted the degree of crystallinity, interplanar distance, and surface improvement of the nanoparticles. X-ray diffraction confirmed the presence of nanoparticulated WO_3 in the calcined sample, and its crystal structure was determined to be orthorhombic. Raman spectroscopy identified the monoclinic structure of the non-calcined WO_3 sample. The non-calcined nanoparticles were functionalized with octylamine and oleicamine and incorporated into epoxy resin to manufacture the nanocomposite. Fourier transform infrared spectroscopy was used to verify the composition of the nanoparticles. Thermal tests were performed to confirm the presence of reinforcement in the nanocomposite and identify how its presence in different quantities impacted the thermal properties of the created coating. The presence of WO_3 elevated the temperature of thermal degradation initiation and the glass transition temperature of the nanocomposite.

Keywords: Nanocomposite; Nanoparticle; Tungsten Oxide; N2680 Epoxy Resin; Technological Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupo Funcional Epóxi.....	21
Figura 2: Células unitárias de diferentes fases do WO ₃	25
Figura 3: Representação do fenômeno da difração de raios X em um sólido cristalino.	29
Figura 4: Modos vibracionais (estiramento e deformação) simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.....	31
Figura 5: Imagens de MEV de WO ₃ com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 80.000 vezes.	41
Figura 6: MET da NPs de WO ₃ (a) antes da calcinação e (b) após a calcinação.	42
Figura 7: Imagens de MET com a distância interplanar do WO ₃ (a) não calcinado e (b) calcinado.	42
Figura 8: Padrão de referência de WO ₃ retirado do ICSD de código de identificação 50728.	44
Figura 9: DRX da amostra de WO ₃ calcinada e não calcinada.	45
Figura 10: Comparação entre a referência ICSD 50728 e o DRX do WO ₃ calcinado.	46
Figura 11: Relação entre a distância interplanar, a intensidade captada pela técnica de DRX e os planos referentes à distância interplanar de 0,27 nm do ICSD de código de identificação 50728.	47
Figura 12: Estrutura ortorrômbica do WO ₃	47
Figura 13: Difratoograma da resina epóxi N2680.	48
Figura 14: Difratoogramas de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO ₃ funcionalizados com octilamina e oleilamina.....	49
Figura 15: Espectros Raman do produto da síntese como obtido (WO ₃ não calcinado).....	50
Figura 16: Espectros de FTIR de (a) WO ₃ não calcinado e (b) WO ₃ calcinado.....	52
Figura 17: Espectro de FTIR da resina epóxi N2680.	54
Figura 18: Espectros de FTIR de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO ₃ funcionalizados com octilamina e oleilamina.	55
Figura 19: Curvas TG/DTG do WO ₃ funcionalizado com (a) oleilamina e (b) octilamina.	57
Figura 20: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi.	59
Figura 21: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO ₃ funcionalizado com octilamina.....	61
Figura 22: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO ₃ funcionalizado com oleilamina.....	62
Figura 23: Curvas DSC de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO ₃	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade.	24
Tabela 2: Principais picos do espectro Raman e suas representações.	50
Tabela 3: Número de onda dos picos em destaque dos espectros de FTIR e sua associação das amostras de WO ₃	53
Tabela 4: Etapas de decomposição térmicas da nanopartículas funcionalizadas com Oleilamina (NP- Oleil) e Octilamina (NP - Octil).	58
Tabela 5: Etapas de decomposição térmicas das amostras de resina epóxi e dos nanocompósitos com diferentes quantidades de reforço.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D - Unidimensional

2D - Bidimensional

3D – Tridimensional

DI – Deionizada

DRX - Difractometria de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*)

DTA – Análise Térmica Diferencial (do inglês *Differential Thermal Analysis*)

eV – Elétron-volt

FEG-SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IRS – Espectroscopia no Infravermelho

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MS – Espectroscopia de Massa (do inglês *Mass Spectroscopy*)

NPs – Nanopartículas

Tg -Temperatura de Transição Vítrea

TG/DTG – Termogravimetria e Termogravimetria Derivada

UV – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (do inglês *Absorption Spectroscopy in Ultraviolet Region*)

WO₃ – Trióxido de Tungstênio

WO₃.nH₂O – Trióxido de Tungstênio Com n Moléculas de Água de Hidratação

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$ - *Angström*
 D – Tamanho Médio do Cristalito
 $I(\kappa)$ – Intensidade do Feixe
 K - Kelvin
 k – Constante que Depende da Forma das Partículas
 m – Massa
 Δm – Variação de Massa
 T - Temperatura
 T_a - Temperatura da Amostra
 T_r - Temperatura da Referência
 T_p – Temperatura de Pico
 t – Tempo
 $\bar{\nu}$ – Número de Onda
 $\epsilon\text{-WO}_3$ – Epsilon WO_3
 $\kappa\text{-WO}_3$ – Delta WO_3
 $\gamma\text{-WO}_3$ – Gamma WO_3
 $\beta\text{-WO}_3$ – Beta WO_3
 $\alpha\text{-WO}_3$ – Alfa WO_3
 $h\text{-WO}_3$ – WO_3 hexagonal
 α – Ângulo Alfa do Parâmetro de Rede Cristalina
 β – Largura na Metade da Altura do Pico de Difração
 γ – Ângulo Gama do Parâmetro de Rede Cristalina
 κ – Ângulo Kappa do Parâmetro de Rede Cristalina
 λ – Comprimento de Onda
 θ – Ângulo de Incidência
 ν – Estiramento da Rede Cristalina
 δ – Deformação da Rede Cristalina
 τ – Faixa de Temperatura

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS	18
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1	COMPÓSITOS.....	20
3.2	MATRIZ EPÓXI.....	21
3.3	ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO	23
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	25
3.4.1	Técnicas Microscópicas.....	26
3.4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)	26
3.4.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	26
3.4.2	Difratometria de raios X pelo método do pó (DRX)	27
3.1.1	Espectroscopia Raman.....	29
3.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	30
3.4.3	Análise térmica	32
3.4.3.1	Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	33
3.4.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial (DSC/DTA)..	34
4	METODOLOGIA	35
4.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS	36
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	37
4.3	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	38
4.4	EQUIPAMENTOS E MÉTRICAS	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV/MET).....	40
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ (DRX)	43
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	49
5.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	51
5.5	ANÁLISE TÉRMICA.....	56
5.5.1	Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG e DTA).....	56
5.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64

6	CONCLUSÃO	66
	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

Os diferentes arranjos moleculares proporcionam diferentes materiais com diferentes propriedades e utilidades. A simples alteração de como se organizam os átomos de carbono pode apresentar materiais distintos como o carvão e o diamante. Da mesma forma, um material que apresenta o mesmo arranjo, mas encontra-se em escalas diferentes, pode apresentar características, formas, reatividade e potencial de funcionalização distintas. O princípio da tecnologia é poder manipular átomos e moléculas para se criar novos materiais e substâncias a fim de atingir um objetivo (ABDELLATIF *et al.*, 2021; BERENGUE, 2010; DREXLER, 1986).

Em 1959, durante o encontro anual da Sociedade de Física Americana (*American Physical Society*) no *California Institute of Technology*, Richard P. Feynman apresentou uma palestra intitulada: “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, na qual relatou a possibilidade de manipular e controlar a matéria em pequenas escalas, tendo como principal intuito a miniaturização de equipamentos de armazenamento de informação. O conceito de nanotecnologia foi criado nessa palestra antes mesmo de o termo “nanotecnologia” existir (FEYNMAN, 1959; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Em 1991, Iijima Sumio revelou sua descoberta sobre os nanotubos de carbono e seu potencial para a aplicação na fabricação de dispositivos menores, de forma mais veloz e menos onerosa (BERENGUE, 2010; SUMIO, 1991). Para poder produzir e manipular nanoestruturas, a fim de se obter novas tecnologias, se faz necessário medir, compreender e modificar meticulosamente suas propriedades para, então, poder alocar os átomos e moléculas de acordo com sua aplicação (BERENGUE, 2010).

Nanoestruturas são aquelas em que ao menos uma de suas dimensões é menor do que 100 nm. Elas são classificadas como 1D (estruturas em camadas), 2D (semelhante a uma haste ou fio) e 3D. Sendo que as estruturas 1D e 2D são amplamente utilizadas em aplicações eletrônica e de cobertura, enquanto as 3D são utilizadas em aplicações estruturais (SURYANARAYANA, 2002). A redução dimensional e a elevada fração volumétrica de um material modificam muito as propriedades mecânica, ópticas e elétricas, podendo exibir propriedades superiores e até novas, quando comparados aos seus similares macroestruturais, pois os efeitos quânticos tornam-se significativos e devem ser considerados (BERENGUE, 2010; CHIN *et al.*, 2010; SURYANARAYANA, 2002).

O trióxido de tungstênio (WO_3) é vastamente estudado devido ao amplo espectro de propriedades, tais como fotocromismo (alteração de suas propriedades ópticas, de forma reversível, em resposta a exposição à luz visível ou ultravioleta), eletrocromismo (alteração de

suas propriedades ópticas, de forma reversível, em resposta a um estímulo elétrico), gasocromismo (alteração de suas propriedades ópticas, de forma reversível, em resposta a presença de algum gás) e propriedades catalíticas. Um dos motivos do interesse de estudo do WO_3 é sua alta capacidade de detectar óxidos de nitrogênio (NO_x), na ordem de 10 ppb, o que o torna comercialmente relevante para atuar no monitoramento de gases em processos de combustão e também para detectar vazamentos e poluentes industriais e automotivos (CASTRO, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2013; EL-NOUBY, 2014; LOPES, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2004; PIMENTA, 2015).

As nanopartículas (NPs) de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ podem ser sintetizadas via precipitação ácida, sol-gel, microemulsão, troca iônica ou rota hidrotérmica (LOPES, 2017; PIMENTA, 2015).

Este trabalho está dividido da seguinte forma: a Seção 1 traz uma breve introdução ao assunto apresentando a motivação para o desenvolvimento do trabalho, na Seção 2 são definidos os objetivos gerais e específicos, enquanto na Seção 3 é apresentada uma revisão de literatura sobre WO_3 (propriedades e aplicações) e os métodos de síntese utilizados para a sua obtenção; e também das técnicas utilizadas para a caracterização das nanopartículas. Na Seção 4 descreve-se os diferentes procedimentos experimentais utilizados para a obtenção das NPs, sua funcionalização e a confecção dos nanocompósitos. Na Seção 5 é apresentada a análise e discussão dos resultados obtidos a partir da caracterização das NPs e dos nanocompósitos. A Seção 6 reúne as conclusões a que se chegou com a realização do trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa visa produzir um material compósito em uma matriz de resina epóxi nanoaditivada por óxido de tungstênio, com o intuito de dar-lhe aplicações tecnológicas, tais como em revestimentos industriais.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Definir o melhor método de síntese das NPs WO_3 .
- b) Realizar a caracterização morfológica das nanopartículas por meio de técnicas de microscopia.
- c) Conhecer a estrutura cristalina das NPs por meio de DRX e/ou Espectroscopia Raman.
- d) Identificar grupos funcionais de ligação química das NPs via FTIR.
- e) Realizar a incorporação das NPs na resina epóxi, produzindo os nanocompósitos.
- f) Realizar a caracterização por técnicas espectroscópicas do nanocompósito (FTIR, Raman e DRX – método do pó).
- g) Verificar o comportamento térmico (TG/DTG, DTA e DSC);
- h) Avaliar os diferentes nanocompósitos produzidos com diferentes quantidades de NPs incorporadas à matriz polimérica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta Seção apresenta-se uma revisão bibliográfica dos assuntos mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. São apresentados os conceitos sobre a matriz polimérica epóxi, nanocompósitos, as propriedades do WO_3 e suas aplicações.

3.1 COMPÓSITOS

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais multifásicos que adquiram proporções relevantes das propriedades das fases que os constituem, obtendo uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER; RETHWISCH, 1985). Todos os materiais possuem características intrínsecas, apresentando vantagens e desvantagens no momento da aplicação, que devem ser considerados ao se trabalhar com eles. A escolha dos materiais deve ser feita ao se optar por aqueles que apresentam características favoráveis para a função a ser empenhada ou desejada e que características desfavoráveis possam ser mitigadas para que não sejam prejudiciais (KULA; TERNAUX, 2012).

Um exemplo de compósito natural é a madeira, constituída de fibras de celulose e lignina (SANTOS, 2018) que estão ao dispor do ser humano desde os seus primórdios. Notando suas propriedades e utilidades, começou-se a evoluir tecnologicamente, utilizando a madeira em instrumentos de caça, objetos decorativos, veículos, moradias e também em estruturas mais complexas, como pontes e navios (SOUZA; BITTENCOURT, 2008). Outro exemplo é o osso, em que a hidroxiapatita é responsável pela sua rigidez, enquanto o colágeno, pela resistência à fratura (SANTOS, 2018).

Os registros de utilização de materiais compósito remontam à Mesopotâmia (3.400 a. C.), onde eram utilizadas camadas de madeira em diferentes ângulos a fim de obter melhores propriedades que a madeira *in natura*; passando pelo antigo Egito, onde fabricavam tijolos de adobe com a combinação de palha e barro; e pelo Império Romano, onde o arquiteto Marcus Vitruvius Pollio (25 a. C.) distinguia tipos de agregados apropriados para a preparação de argamassas de cal em seus livros (SANTOS, 2018).

Durante o século XX foram desenvolvidos estudos para a obtenção de materiais leves, resistentes e que apresentassem elevado desempenho, sendo os compósitos apontados como a classe de material que alcançariam esses requisitos. Esse período trouxe também conhecimento para aplicações de compósitos em áreas diversas, com novas combinações de materiais. Além de terem se tornado os melhores candidatos para a aeronáutica e as viagens espaciais, os

compósitos estão sendo cada vez mais utilizados para objetos de uso cotidiano (KULA; TERNAUX, 2012).

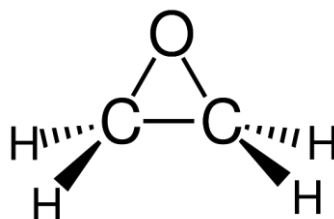
3.2 MATRIZ EPÓXI

Em 1909, o químico russo Prileschajew descobriu que os alcenos poderiam reagir com o ácido peroxibenzóico para formar epóxios. Em 1934, o pesquisador alemão Paul Schlack descobriu a importância do peróxido de hidrogênio para a ativação da reação de epoxidação, o que lhe conferiu a patente sobre o produto. Em 1938, quase que simultaneamente, o suíço Pierre Castan e o americano Sylvan Greenlee descrevem a preparação do éter diglicidílico do bisfenol a partir de epícloridrina e bisfenol A. Seus estudos revelaram que a resina, quando curada com anidrido ftálico, apresentava excelente adesão a uma variedade de substâncias. No começo dos anos 1940, Daniel Swern iniciou estudos de epoxidação por outra rota, a reação entre alcenos e peróxidos (MAY, 1988; NEIGOTA *et al.*, 2016).

O processo comercial atual, que é baseado em ácido peroxiacético, é usado para a produção de estabilizadores plastificantes epoxidados de óleo de secagem para PVC e várias resinas epóxi cicloalifáticas (MAY, 1988).

Epóxios são poliésteres construídos a partir de monômeros nos quais o éter assume a forma de anel com três constituintes, conhecido como anel epóxido (RODRIGUEZ *et al.*, 2016), como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1: Grupo Funcional Epóxi.



Fonte: FREE PNG (2022)

A resina epóxi apresenta elevado grau de ligações cruzadas, o que confere ao material alta rigidez e resistência. Contudo, essa elevada quantidade de ligações cruzadas também fragiliza o material, o tornando suscetível a trincas e fraturas. Com o intuito de contornar essa fragilidade, tanto indústrias quanto pesquisadores utilizam a resina como matriz de compósitos,

incorporando reforços, podendo estes serem flexíveis ou rígidos, orgânicos ou inorgânicos (NING *et al.*, 2021).

A eficiência de cura da resina epóxi, quando utilizada em um compósito nanoestruturado, depende da dispersão do reforço em seu meio e também da interação entre ambos (LI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020; NING *et al.*, 2021; VIJAYAN *et al.*, 2014).

Com o reforço bem disperso na matriz, ela tem seu processo de cura realizado de forma efetiva e, com a forte interação interfacial, a transferência de estresse entre as duas fases é facilitada, proporcionando ao material melhor resistência a fraturas e trincas (LIU *et al.*, 2017; NING *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2016)

Para haver uma boa dispersão e uma forte interação interfacial, se faz necessário a boa compatibilidade entre o reforço e a matriz. Um dos métodos mais comumente utilizado para melhorar essa compatibilidade é funcionalizar o reforço (BLOND *et al.*, 2006; MA; LARSEN, 2013; NING *et al.*, 2021). A literatura indica que reforços funcionalizados com aminas, carboxilas ou grupos epóxidos não somente tem uma melhora significativa na dispersão na matriz epóxi, como também melhoram a transferência de estresse por entre as fases do material (LI *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020; NING *et al.*, 2021; VIJAYAN *et al.*, 2014).

Atualmente, as resinas epóxis são os materiais termofixos mais utilizados como matriz na fabricação de compósitos (NING *et al.*, 2021).

A resina epóxi utilizada para a realização deste trabalho é a lackpoxi 76 *wet surface* N 2680 da WEG, sendo esta uma resina bicomponente, ou seja, é necessário a junção do componente A com o componente B para que a cura ocorra, sendo sua relação de mistura 3A x 1B em volume. Segundo seu boletim técnico, esta resina é um:

“Primer, intermediário e acabamento epóxi poliamina de alta espessura, sem solvente, formulado com pigmentos anticorrosivos atóxicos para superfície de aço carbono. Produto desenvolvido para a aplicação em superfícies preparadas por jateamento abrasivo e hidrojateadas. Este material pode ser aplicado sobre superfícies molhadas. Produto atende a Norma Petrobras N2680. Possui certificação para contato com alimentos (água potável, alcoólicos, alimentos gordurosos, grãos etc.)” (WEG, 2019).

3.3 ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO

Em 1574, o metalúrgico alemão Lazarus Ercker descreveu um mineral de coloração escura, encontrado nas minas de estanho da Saxônia e da Boêmia, o qual era denominado wolframita (CONSTABLE, 2019). Na época, ele era confundido com estanho, por apresentar mesma densidade, mas Lazarus mostrou que ele não continha nenhum estanho em sua composição. Em 1757, um mineral pesado e esbranquiçado foi encontrado em minas suecas e foi nomeado pelo químico sueco Axel Fredrik von Cronstedt de “*tung stein*”, que significa pedra pesada em sueco, e considerou que se tratava de um mineral ferroso contendo cálcio. Em 1761, o geólogo alemão Johan Gottlob Lehman, diretor do Museu Mineralógico Imperial em São Petersburgo, Rússia, dissolveu o wolframita em ácido, obtendo um pó amarelo, sendo este o trióxido de tungstênio.

Em 1781, Carl Wilhelm Scheele analisou o mineral esbranquiçado e foi revelado que ele continha cal e um novo ácido. Torbern Olof Bergman chegou à conclusão de que seria possível obter um metal a partir deste novo ácido. Em 1783, os irmãos Juan José e Fausto Elhuyar descobriram que o mesmo ácido era produzido tanto pelo wolframita, quanto pela scheelita. Eles reduziram o trióxido de tungstênio com carvão, obtendo e isolando o novo elemento o qual nomearam de Wolfram. Esse nome é utilizado até hoje na língua alemã e deu origem ao símbolo do elemento (W) (CONSTABLE, 2019; HABASHI, 2017).

O WO_3 vem sendo amplamente estudado por seu grande leque de propriedades e possíveis aplicações, dentre elas, a utilização como fotocatalizador, por absorver luz visível e luz UV; utilização em processos eletroquímicos e aplicações como material fotocrômico e eletrocrômico (CASTRO, 2015; EL-NOUBY, 2014; LOPES, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2004; PIMENTA, 2015)

As nanopartículas (NPs) de WO_3 podem ser sintetizadas via precipitação ácida (NOGUEIRA *et al.*, 2004), sol-gel (PARASHAR *et al.*, 2020), microemulsão (PARI *et al.*, 2020), química de coloide (SUN *et al.*, 2000) ou rota hidrotérmica (TEHRANI *et al.*, 2020). Essas nanopartículas vêm sendo exploradas como sensores de gás em processos de combustão e também na detecção de vazamentos. O WO_3 é também utilizado para foto-oxidar alguns poluentes orgânicos, como, por exemplo, corantes têxteis e micro-organismos. Além disso, sua deposição como filmes na superfície de substratos altera suas propriedades estruturais e funcionais (MOURA, 2014; PIMENTA, 2015; SUNGPANICH *et al.*, 2012).

A dopagem do WO_3 também é de interesse de pesquisa, pois o material apresenta novas propriedades, como, por exemplo, a dopagem com sódio (forma um supercondutor de alta

temperatura), cobalto (forma um nanocompósito com características super capacitivas), cálcio (potencial aplicação em lasers e dispositivos médicos) e chumbo (forma um material com propriedades super hidrofóbicas) (PIMENTA, 2015).

A presença de defeitos na rede cristalina do WO_3 gera uma variedade de óxidos com fórmula geral WO_{3-x} , podendo existir como: WO_3 , $\text{W}_4\text{O}_{11-x}$, WO_2 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, podendo ser descrita como cadeias tridimensionais de octaedros de WO_6 ligados pelos vértices. A estrutura cristalina do WO_3 apresenta inúmeras formas alotrópicas, sendo caracterizadas pelas distorções que ocorrem no octaedro WO_6 e da cadeia tridimensional. Essas estruturas cristalinas se modificam de acordo com a temperatura de síntese (Tabela 1 e Figura 2) (LOPES, 2017; PIMENTA, 2015; SUNGPANICH *et al.*, 2012).

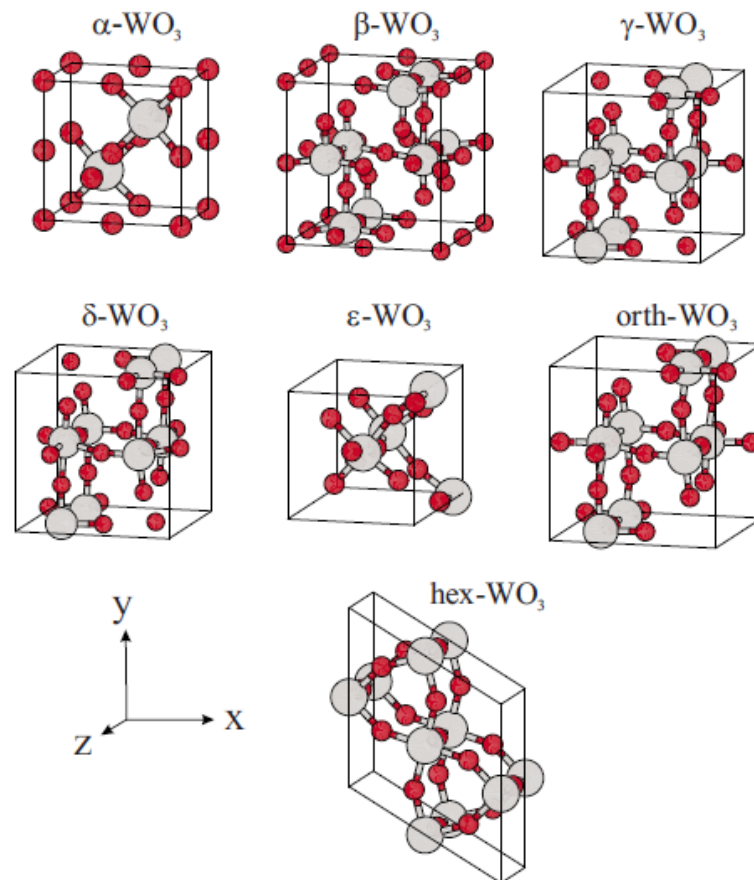
Tabela 1: Estruturas cristalinas do óxido de tungstênio e faixas de temperatura de estabilidade.

Fase	Estrutura	Faixa de Temperatura (°C)
ϵ - WO_3	Monoclínica II	< -43
κ - WO_3	Triclínica	-43 a 17
γ - WO_3	Monoclínica I	17 a 330
β - WO_3	Ortorrômbica	330 a 740
α - WO_3	Tetragonal	> 740
h- WO_3	Hexagonal	ambiente

Fonte: Adaptado de: Zheng, et al. (2011)

De fórmula geral $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1/3; 1/2; 1$ ou 2), esses compostos são a base de diversos dispositivos, como sensores passivos ou ativos, monitores, fabricação de filamentos de tungstênio para lâmpadas incandescentes, produção de carboneto de tungstênio e produção de componentes de liga em metais pesados (LOPES, 2017; PIMENTA, 2015; SUNGPANICH *et al.*, 2012).

Figura 2: Células unitárias de diferentes fases do WO_3 .



Fonte: Migas et al. (2010)

Com valores de *band gap* que variam entre 2,6 e 3,5 eV e absorvendo radiação na região do visível, o WO_3 apresenta vantagens ao ser comparado com outros semicondutores do tipo n, no que diz respeito à sua utilização para a foto conversão de luz solar, podendo capturar aproximadamente, 12% de seu espectro e conseguindo absorver radiação com comprimento de onda de até 500 nm do espectro visível. Por efeito comparativo, o TiO_2 , utilizado em aplicações fotocatalíticas, apresenta, em sua fase mais ativa, *band gap* de 3,2 eV, capta 4% da radiação solar e é excitado por radiações com comprimento de onda menores do que 400 nm do espectro visível (CASTRO, 2015; DISMUKES *et al.*, 2009; EL-NOUBY, 2014; LOPES, 2017).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Técnicas Microscópicas

3.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-SEM)

A FEG-SEM é de uso comum e muito versátil para se analisar a microestrutura de materiais sólidos (MALISKA, [s. d.]).

Em 1935, M. Knoll deu início a história da FEG-SEM ao apresentar um trabalho com a sua concepção. Em 1938, utilizando bobinas de varredura adaptadas e aplicadas ao microscópio eletrônico de varredura, Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura, onde não se podia utilizar amostras espessas e o tempo necessário para se conseguir uma imagem era de, aproximadamente, 20 minutos, alcançando um aumento máximo de 8.000 vezes e resolução aproximada de 50 nm (MALISKA, [s. d.]).

Em 1942, o primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi confeccionado pela RCA utilizando um detector de elétrons. Contudo, ele possuía uma baixa resolução, de apenas 1 μm . Foram então realizados aprimoramentos, reduzindo o diâmetro do feixe de elétrons e aprimorando a parte eletrônica quanto a relação sinal-ruído pelo uso de uma multiplicadora de elétrons. Essas modificações forneceram uma imagem com resolução de 50 nm. Substituindo as lentes eletrostáticas por eletromagnéticas elevou a resolução para 25 nm (MALISKA, [s. d.]).

Em 1965, a *Cambridge Scientific Instrument* construiu o primeiro microscópio eletrônico de varredura comercial e, desde então, diversos avanços foram realizados, principalmente no que tange a fonte de elétrons, a parte eletrônica e computacional. O processamento e armazenamento de imagens foi facilitado ao se substituir o sistema analógico pelo digital. O advento de microcomputadores e a criação de programas operacionais e para a realização de análise de resultados contribuiu para a facilitação na utilização do microscópio (MALISKA, [s. d.]).

O intuito da utilização desta técnica é a verificação do tamanho de partícula e possível morfologia, caso haja uma definida.

3.4.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Constitui um microscópio eletrônico de transmissão um feixe de elétrons, que é controlado por um conjunto de lentes eletromagnéticas, que se encontram em uma coluna com uma pressão de, aproximadamente, 10^{-5} mmHg. (ROMIG JR., 1986; REIMER, 1997).

Segundo Reimer, um microscópio de transmissão possui de cinco a seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico (REIMER, 1997). Entre os componentes, destaca-se a lente objetiva pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica (ROMIG JR., 1986; REIMER, 1997).

A função da lente projetora é apenas criar um feixe paralelo e de intensidade suficiente que incida na superfície da amostra. Os elétrons são ejetados da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas devido ao arranjo cristalino dos átomos na amostra (ROMIG JR., 1986; REIMER, 1997).

Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo, as demais lentes têm a função de aumentar a imagem para que possa ser observada (ROMIG JR., 1986; REIMER, 1997).

A utilização desta técnica tem como intuito a verificação do tamanho médio das nanopartículas, bem como a distância interplanar dos cristais, podendo associá-la à planos cristalinos com o auxílio da técnica de Difractometria de raios X pelo método do pó (DRX).

3.4.2 Difractometria de raios X pelo método do pó (DRX)

Em 1895, o físico alemão Wilhelm C. Röntgen notou uma nova forma de radiação que tinha a capacidade de transpassar por diversos materiais sólidos e gerar manchas escuras em uma chapa fotográfica recoberta por halogeneto de prata, os raios X. Com isso, ele realizou a primeira radiografia na mão de sua esposa. Em 1901, ganhou o prêmio Nobel de Física (FONSECA FILHO *et al.*, 2013; SOUZA; BITTENCOURT, 2008).

À luz do descobrimento dos raios X, sua natureza era incerta, se era ondulatória ou corpuscular. A fim de elucidar essa questão, Max Von Laue sugeriu que, se os raios X fossem uma radiação, produziria padrões ondulatórios ao atravessar uma grade de difração. Laue sugeriu ainda utilizar um cristal como grade de difração, já que era necessário que essa grade tivesse dimensões de bilionésimo de metro (FONSECA FILHO *et al.*, 2013; GUINEBRETIERE, 2007; NUSSENZVEIG, 2002).

A experiência confirmou que os raios X possuem características ondulatórias. Além disso, o experimento deu início a dois ramos de pesquisa: estudo da natureza e das propriedades dos raios X e investigação das estruturas internas dos cristais (cristalografia) (FONSECA FILHO *et al.*, 2013; NUSSENZVEIG, 2002).

Difração é quando há, simultaneamente, a reflexão parcial de uma onda e absorção parcial da energia transportada por essa onda que, posteriormente, é emitida em todas as direções como uma radiação secundária, resultando na propagação da onda original em diversas direções distintas da original. Isso ocorre quando uma onda atravessa obstáculos com tamanhos próximos ao seu comprimento. A interferência ocorre quando as ondas espalhadas pelo obstáculo interagem, podendo ser ela construtiva (soma das amplitudes das ondas) ou destrutivas (anulação das ondas) (FONSECA FILHO *et al.*, 2013)

Nos cristais, cada átomo ou molécula ocupa um ponto em sua rede, sendo a célula unitária a menor unidade simétrica desse cristal, sendo esta a detentora de toda a informação geométrica do cristal (KITTEL, 1996). Sendo da ordem de 10^{-10} m, o espaçamento entre dois pontos da rede cristalina é similar ao comprimento de onda das radiações eletromagnéticas na faixa espectral dos raios X, produzindo fenômenos perceptíveis ao difratá-la ((FONSECA FILHO *et al.*, 2013). Na cristalografia, é possível deduzir a estrutura cristalina com base no padrão de difração (CULLITY, 1956).

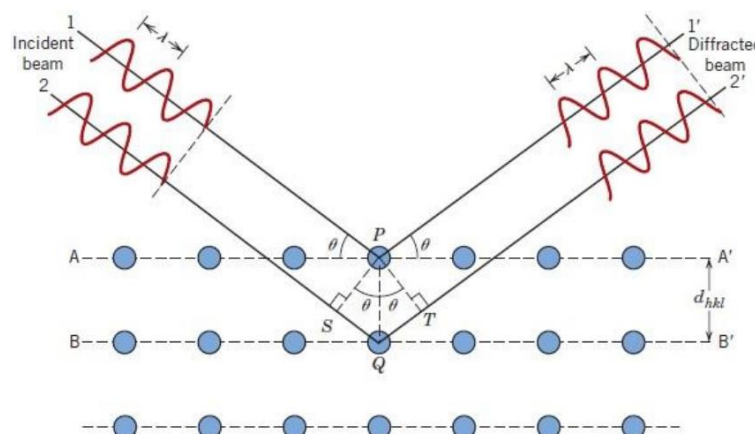
No DRX, o feixe é gerado e incide sobre o cristal e, ao atingir sua superfície, uma fração do feixe é refletido, atingindo um detector. A fração não refletida penetra no material e é refletida pela segunda camada de átomos do material, sendo também captada pelo detector. Esse processo se mantém para as camadas subsequentes de átomos até que a intensidade do feixe seja suficiente para ser transmitida (FONSECA FILHO *et al.*, 2013; SÓLYOM, 2002).

Os diferentes planos cristalinos refletem os raios que podem interferir entre si construtiva ou destrutivamente no detector, dependendo do ângulo incidente do feixe original (FONSECA FILHO *et al.*, 2013).

Em 1915, um modelo simples proposto por William Bragg explicaria a interferência construtiva que ocorria entre os raios. Na Figura 3 são representados raios de comprimento de onda λ incidentes na superfície de uma amostra, formando um ângulo de incidência θ com sua superfície, sendo que parte do feixe é refletido pelo primeiro plano cristalino, outra pelo segundo plano e assim subsequentemente. Para haver a detecção de um máximo de reflexão para o feixe que deixa a amostra, é necessário que ele possua a mesma medida de comprimento de onda de quando o feixe incidiu na amostra, ou seja, eles precisam estar “em fase”. Isso só será possível se a diferença de caminho entre os raios for um número inteiro de comprimentos

de onda ($n\lambda$) (CALLISTER; RETHWISCH, 1985; FONSECA FILHO *et al.*, 2013; VAN VLACK, 1970).

Figura 3: Representação do fenômeno da difração de raios X em um sólido cristalino.



Fonte: Callister (1985)

O emprego da técnica tem por finalidade, tanto confirmar a composição das nanopartículas sintetizadas, como pode atribuir o seu arranjo cristalino.

3.1.1 Espectroscopia Raman

Técnica utilizada para identificar a estrutura química do material analisado, a espectroscopia Raman extrai suas informações do espalhamento da radiação eletromagnética decorrente da sua interação com o material orgânico ou inorgânico. Esse espalhamento pode ser elástico (Espalhamento Rayleigh) ou inelástico (Espalhamento Raman). No Espalhamento Raman são emitidos fótons com energia próxima a inicial, podendo esta ser maior ou menor. Esta diferença se relaciona com a vibração dos átomos atingidos pela radiação, e é esta diferença que revela a ligação que há entre os átomos e sua geometria molecular (IFUSP-LACAPC, [s. d.]).

Segundo a IFUSP-LACAPC “cada material apresenta um padrão de deslocamento energético (*Shift*) entre fótons incidentes e refletidos, conhecido como impressão digital (*Fingerprint*)”. Com isso, é possível diferenciar compostos que apresentem a mesma composição química, porém estruturas diferentes (IFUSP-LACAPC, [s. d.]).

A espectroscopia Raman viabiliza o estudo de materiais inorgânicos, permitindo também obter suas informações químicas e estruturais (IFUSP-LACAPC, [s. d.]). A espectroscopia RAMAN utiliza luz de laser na região do visível para colher informações sobre a molécula.

Ainda segundo a IFUSP-LACAPC, “incide-se laser de luz visível, em um comprimento de onda conhecido; a molécula é excitada a um nível eletrônico mais alto e então decai com uma frequência menor, igual ou maior que a frequência incidente. Com a subtração das frequências do raio emitido com o raio incidente obtém-se as informações sobre as energias vibracionais da molécula”. Quando a luz captada é de menor energia que a luz incidida, revela uma molécula em seu estado excitado (Espalhamento RAMAN Stokes); quando esta é de maior energia, mostra uma molécula vai para um nível mais alto virtual ou que a molécula que estava excitada vai para o nível fundamental (Espalhamento RAMAN anti-Stokes); já quando é igual, a molécula foi excitada e voltou ao estado fundamental ou o estado onde ela se encontrava no início não houve ganho ou perda de energia (Espalhamento Rayleigh). É possível excitar uma molécula para um nível eletrônico, no qual se obtém bandas de alta intensidade e com combinações harmônicas (RAMAN Ressonante) (IFUSP-LACAPC, [s. d.]).

A finalidade de uso desta técnica é a confirmação da estrutura cristalina do WO_3 com base em picos de estiramento ou deformação característicos de cada estrutura.

3.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) baseia-se nas alterações dos estados energéticos vibracionais devido as interações fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10.000 cm^{-1}), tendo como intuito, a identificação de grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, devido aos valores intrínsecos de absorção de cada elemento (GONÇALVES, 2012; SETTLE, 1998; STUART, 2004).

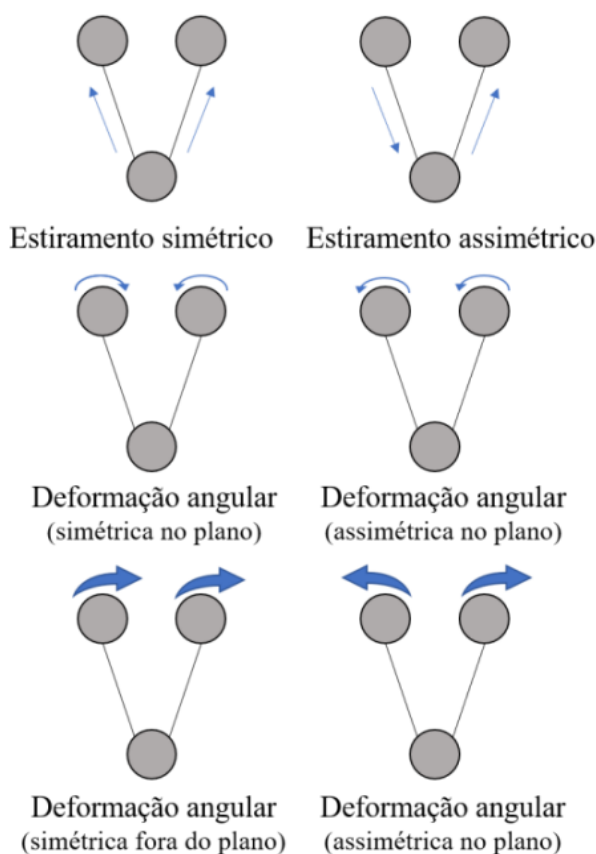
Todos os átomos e moléculas estão em vibração constante quando em temperaturas superiores a 0 K . Cada átomo e molécula apresentam vibrações características. A absorção só é possível quando possuem a mesma frequência da radiação incidente de excitação, ou seja, deve haver uma variação no momento dipolo do material (GONÇALVES, 2012; SALA, 2008).

Consistindo em uma oscilação harmônica simples dos núcleos atômicos constituintes da molécula em torno de sua posição de equilíbrio, o modo vibracional normal nem sempre é o que se observa em um espectro de absorção. Nas bandas apresentadas também estão representados *overtones* (frequência correspondente ao múltiplo inteiro das frequências de

vibrações normais) e bandas de combinação (possuem intensidade inferior às bandas normais de vibração). São apresentadas bandas adicionais, que são combinações lineares das frequências normais ou seus múltiplos, em decorrência dos *overtones* (GONÇALVES, 2012; SODRÉ, 2002; STUART, 2004).

As vibrações que ocorrem na molécula podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), podendo ser, também, simétricas ou assimétricas. As formas de vibração estão ilustradas na Figura 4 (GONÇALVES, 2012; SETTLE, 1998).

Figura 4: Modos vibracionais (estiramento e deformação) simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas.



Fonte: Bistaffa (2022)

Além de ser capaz de identificar os grupos funcionais presentes em amostras pelas posições das bandas de absorção, é possível sua quantificação devido a intensidade destas bandas serem diretamente proporcional à concentração da espécie (GONÇALVES, 2012; SALA, 2008; SETTLE, 1998; STUART, 2004).

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma variação da técnica de espectroscopia de infravermelho (IRS – do inglês *Infrared Spectroscopy*)), na qual

se utiliza de dois feixes de radiação eletromagnética para se obter um interferograma. Dessa forma, com a mudança do caminho óptico entre os dois feixes, um sinal é gerado. Através de cálculos matemáticos de transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa.

A utilização da FTIR possibilita uma maior sensibilidade e velocidade de análise da amostra.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem por objetivo identificar grupos funcionais de ligação química através de sua absorção característica de radiação infravermelha em modos vibracionais (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2017; WU *et al.*, 2009).

3.4.3 Análise térmica

Os métodos termoanalíticos começaram a ser desenvolvidos a partir do final do século XIX (GOMES, 2007). A análise térmica foi inicialmente definida por Mackenzie como sendo "um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma amostra e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura" (MACKENZIE, 1979).

Já em 2006, o Conselho da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) aprovou a seguinte nomenclatura: "Análise Térmica (TA) é o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada" (LEVER *et al.*, 2014; ROUQUEROL *et al.*, 2008).

Segundo Denari e Cavalheiro, "essa nova nomenclatura, mesmo tendo sido aprovada e recomendada pela ICTAC em 2006, ainda não está oficialmente traduzida e aprovada pelas organizações brasileiras para uso em português" (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Segundo Gomes, para ser considerada uma técnica termoanalítica, ela deve satisfazer três critérios: medir uma propriedade física; expressar medida direta ou indiretamente em relação à temperatura; e executar a medida sob uma programação de temperatura controlada (GOMES, 2007).

Em uma técnica termoanalítica, a amostra é colocada em um ambiente onde é possível observar uma alteração em função da temperatura ou do tempo, direta ou indiretamente. As alterações sofridas pela amostra são monitoradas por um transdutor, que produz um sinal elétrico de acordo com a mudança física ou química. O sinal é amplificado e convertido em valores mensuráveis para um registrador (MATOS; MACHADO, 2004).

As técnicas termoanalíticas utilizadas para a realização deste trabalho serão descritas a seguir.

3.4.3.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Com o intuito de se detalhar as alterações da massa provocadas pelo aquecimento de uma amostra, bem como poder estabelecer faixas de temperatura em que ocorrem a decomposição, reações de desidratação, oxidação, etc.; o pesquisador japonês Kotaru Honda descreveu e construiu, em 1915, a primeira termobalança, que foi utilizada para estudar as curvas de decomposição térmica do sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do anidrido crômico (CrO_3) (IONASHIRO, 2004).

O trabalho de Honda ditou os fundamentos dos futuros trabalhos termogravimétricos, pois sua criação permitiu acompanhar as alterações de massa ao mesmo tempo em que a amostra era aquecida (IONASHIRO, 2004).

Hoje, as termobalanças são instrumentos que possibilitam a pesagem de uma amostra concomitantemente com seu aquecimento ou resfriamento. As curvas de variação de massa em função da temperatura geradas possibilitam chegar a conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo (IONASHIRO, 2004).

Segundo Ionashiro, “na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo” (IONASHIRO, 2004).

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (3)$$

Por este método são obtidas curvas correspondentes à derivada primeira da curva TG, onde os degraus são substituídos por picos, delimitando as áreas proporcionais às variações de massa que ocorreram na amostra. As curvas obtidas assemelham-se as curvas térmicas diferenciais, porém possibilitam obter novas informações, além de ter as seguintes vantagens: indicar com exatidão as temperaturas correspondentes ao início e ao instante onde a velocidade de reação é máxima; diferenciar claramente reações sucessivas que, muitas vezes, não são claramente distinguíveis nas curvas TG, através dos picos agudos; e poder realizar determinações quantitativas da variação de massa (perda ou ganho) através das áreas dos picos, que correspondem exatamente à essa variação (IONASHIRO, 2004).

A técnica tem por objetivo determinar a verdadeira quantidade de WO_3 presente no reforço funcionalizado, compreender o comportamento térmico da resina epóxi e também a influência do WO_3 funcionalizado e incorporado em diferentes quantidades à resina.

3.4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Térmica Diferencial (DSC/DTA)

Em 1887, Henri Louis Le Châtelier, publicou o trabalho: “*De l’action de la chaleur sur les argilles*”, onde descreveu um método aplicável ao estudo de argilas e minerais. Este método permitiu desenvolver a técnica hoje conhecida como análise térmica diferencial (IONASHIRO, 2004).

Lê Chatelier e outros autores estudaram as modificações nas amostras à medida em que eram aquecidas. As temperaturas atingidas pelas amostras eram medidas através de um termopar e, em seguida, colocadas em um gráfico cartesiano em função do tempo. Estas curvas apresentavam descontinuidades toda vez que o aquecimento ocasionava transições de fase, reações de desidratação, de decomposição, entre outras. Esta técnica não era sensível a pequenos efeitos térmicos e também bastante afetada pelas eventuais variações na razão linear de aquecimento (IONASHIRO, 2004).

Em 1899, William Chandler Roberts-Austen sugeriu utilizar dois termopares, um para acompanhar a variação de temperatura da amostra e outro no interior de uma referência do forno, protagonizando a primeira medida de temperatura diferencial e iniciando o desenvolvimento do DTA. Através deste processo podia-se obter diversas leituras de temperaturas diferenciais muito mais sensíveis às pequenas variações e, em seguida, eram medidas em função do tempo ou da temperatura com auxílio de galvanômetros sensíveis (IONASHIRO, 2004).

Em 1909, George Kimball Burgess, também explicitou as vantagens de se usar dois termopares para a obtenção das curvas de aquecimento ou resfriamento e trouxe os princípios fundamentais da análise térmica diferencial, que continuam válidos até hoje, onde avaliou as diferentes maneiras de se utilizar os dados obtidos a partir da construção e interpretação de curvas:

- Temperatura da amostra (T_a) em função do tempo (t);
- Diferenças entre a temperatura da amostra (T_a), e a temperatura do bloco de referência (material inerte) (T_r) em função do tempo ($T_a - T_r = \Delta T$);

- Temperatura da amostra (T_a) em função da derivada da temperatura em relação ao tempo (dT/dt); e
- Temperatura da amostra, (T_a) em função da derivada do tempo em relação à temperatura, (dt/dT) (IONASHIRO, 2004).

O DSC mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Há dois métodos de medição: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência; e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (IONASHIRO, 2004).

Essas técnicas permitem averiguar os efeitos do calor associados a modificações físicas ou químicas da amostra, como transição de fase, desidratação, dissociação, decomposição, óxi-redução, entre outros, que são capazes de variar o calor. Permitem também o estudo de transições onde as variações de entropia estão envolvidas, chamadas transições de segunda ordem (IONASHIRO, 2004).

Segundo Ionashiro (IONASHIRO, 2004):

“A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados”. Estas medições são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r e a da amostra T_a em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear”.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais para a obtenção de nanoestruturas de WO₃, assim como os parâmetros adotados para a realização das sínteses, as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras e a descrição dos equipamentos utilizados.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas via rota química no Departamento de Química e Energia (DQE) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” no campus de Guaratinguetá – SP (FEG – UNESP).

4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

Algumas rotas de sínteses foram testadas para a obtenção das nanopartículas de WO₃, dentre elas, a realização de sínteses com a utilização de reagentes mais amigáveis ao meio ambiente (*ecofriendly routes*). Com este ideal em mente, tentou-se adaptar o procedimento de Primo et al., o qual se realiza a infusão da *aloe vera* em sua rota de síntese (PRIMO *et al.*, 2020).

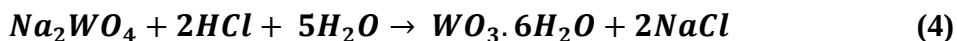
Outras opções para a substituição de reagentes não amigáveis ao meio ambiente são encontradas na literatura. Uchiyama et al. propuseram a síntese de nanopartículas de óxido de zinco utilizando gelatina (UCHIYAMA *et al.*, 2019). Com base neste trabalho e, realizando-se algumas adaptações, a síntese utilizando gelatina foi experimentada.

Ambas as rotas foram descartadas, pois, após a síntese, era necessário fazer a dispersão das nanopartículas em clorofórmio, o que iria contra o princípio de se usufruir de reagentes amigáveis ao meio ambiente.

Tentou-se reproduzir a metodologia aplicada por Zhao et al. (ZHAO *et al.*, 2020) para obtenção de partículas com morfologia diferente ao utilizar ZnCl₂. Apesar de se obter as novas morfologias, a rota também foi descartada, pois detectou-se grande contaminação de Zn em meio as amostras de WO₃.

A rota de síntese adotada foi um método adaptado de síntese de Jamali e Tehrani (JAMALI; TEHRANI, 2020), que usa uma solução preparada a partir da pesagem aproximadamente 3 g de tungstato de sódio (Na₂WO₄.6H₂O, 99%, Nuclear) e realizando a dissolução em um pequeno volume de água deionizada (3 mL).

A solução anteriormente preparada foi vertida sobre 5 mL de ácido clorídrico fumegante (HCl, 37%, Merck), formando um precipitado amarelo, com características de um gel, onde a seguinte reação ocorreu:



A mistura foi mantida sob agitação contínua e aquecimento durante 30 minutos e, em seguida, o precipitado foi lavado diversas vezes com o auxílio da centrífuga a fim de precipitar as nanopartículas e, desta maneira, realizar a retirada do sobrenadante com a finalidade de remover o excesso de cloreto das amostras

O precipitado foi então coletado e seco na estufa microprocessada com circulação forçada a 80 °C durante 24 horas e, posteriormente, foi calcinado a 500° C por 2 horas e depois coletado.

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Tendo o intuito de criar um nanocompósito com uma distribuição homogênea de nanopartículas de WO₃, viu-se a necessidade de fazer sua dispersão antes de sua incorporação com a resina epóxi.

Sendo esta nanopartícula sintetizada em meio aquoso, foi necessário transportá-la, estabilizá-la e dispersá-la em um meio orgânico que fosse apolar e, ao mesmo tempo, um diluidor da resina epóxi. Dessa forma, era essencial utilizar uma funcionalização hidrofóbica que possibilitasse a transferência do WO₃ da fase aquosa para a fase orgânica apolar (BORAH et al., 2021).

A eficiência da funcionalização depende da afinidade entre a superfície da nanopartícula e os grupos funcionais do funcionalizador. A quimissorção devido a formação de ligações covalentes gera uma funcionalização estável, enquanto interações hidrofóbicas ou eletrostáticas geram uma fraca atração, onde o recobrimento da superfície da nanopartícula está sujeito à concentração de equilíbrio do ligante na solução (BORAH et al., 2021; SPERLING; PARAK, 2010).

Outro importante aspecto para que haja a funcionalização é a afinidade relativa de diferentes grupos funcionais que possam estar ligados à superfície das nanopartículas. O ligante que irá funcionalizar as nanopartículas precisa ter uma afinidade ainda maior, a fim de substituir qualquer outro ligante (BORAH et al., 2021; DEWI; LAUFERSKY; NANN, 2014; HOSTETLER; TEMPLETON; MURRAY, 1999).

O processo de transferência de fase necessita que haja uma forte ligação entre o ligante e a nanopartícula, de modo que possam ultrapassar a barreira interfacial entre a fase aquosa e a fase apolar (BORAH et al., 2021; PAULY et al., 2015; YANG; LEE; YING, 2011).

Substâncias orgânicas compostas por aminas possuem forte interação com nanopartículas de óxidos metálicos. Adaptando a metodologia de funcionalização de Borah, utilizou-se a

Oleilamina ($C_{18}H_{37}N$, 70%, Sigma-Aldrich) para a funcionalização do WO_3 (BORAH *et al.*, 2021).

Foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,01 g de nanopartículas de WO_3 sintetizadas conforme a rota mencionada anteriormente. Contudo, após a secagem em estufa microprocessada com circulação forçada, o material foi suspenso em clorofórmio e submetido a agitação, acrescentando-se alíquotas de 10 μ L de Oleilamina à suspensão até a visualização de sua total dispersão em solução.

Como será apresentado no Capítulo 5 - Resultados e Discussão, a etapa de calcinação não foi realizada por proporcionar um aperfeiçoamento da superfície das nanopartículas, isto as torna menos reativas e, conseqüentemente, com menor poder de funcionalização (COSTA, 2017).

Optou-se por realizar o mesmo procedimento utilizando-se a Octilamina ($C_8H_{19}N$, 99%, Sigma-Aldrich) para a funcionalização do WO_3 .

Ambas as funcionalizações tiveram sucesso e ambas foram utilizadas para produzir os nanocompósitos.

4.3 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A resina epóxi lackpoxi 76 *wet surface* N2680 da WEG utilizada para a produção dos nanocompósitos é uma resina bicomponente de relação de mistura 3A x 1B em volume (WEG, 2019).

Os materiais compósitos em uma matriz de resina epóxi imbuídos de nanopartículas de óxido de tungstênio funcionalizado com (1) oleilamina e com (2) octilamina foram produzidos ao se pesar, inicialmente 3,93g do componente A da resina e 0,92g do componente B para cada preparação de amostra do compósito. As massas pesadas foram obtidas a partir da densidade de cada componente, tendo o componente A a densidade de $1,31 \text{ g cm}^{-3}$ e o B a densidade de $0,92 \text{ g cm}^{-3}$ (WEG, 2019).

O WO_3 funcionalizado, com (1) oleilamina e com (2) octilamina, e suspenso em clorofórmio foi adicionado à resina em quantidade suficiente para criar amostras com 5%, 10% e 15% em massa de reforço nanoparticulado.

Um filme foi produzido com o nanocompósito, que foi mantido durante 7 dias em temperatura ambiente para que sua total cura ocorresse, conforme boletim técnico da fabricante (WEG, 2019).

4.4 EQUIPAMENTOS E MÉTRICAS

Os equipamentos utilizados para a realização das técnicas de microscopia foram o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo TESCAN modelo MIRA 3, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores, sendo as imagens obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários e tensões de aceleração entre 5 e 10 kV; e, para a realização da MET, o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific, instalado na Universidade Federal de Goiás (UFG), no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic).

Para se efetuar os ensaios de DRX, foram utilizados o difratômetro de alta resolução Philips X'Pert MRD com a geometria Bragg-Brentano, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores, onde utilizou-se uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA com um passo entre 0,02° e 0,002°; e o difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker, localizado no Laboratório de Difractometria de Raios X (LAIDF) no Departamento de Engenharia de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. As análises foram realizadas se utilizando de uma tensão de 40 kV e uma corrente de 25 mA, com um passo de 0,02°.

Realizou-se a espectroscopia RAMAN se utilizando do espectrômetro confocal da marca Horiba modelo LabRam HR Evolution com uma resolução espectral de 2 cm⁻¹, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores. As amostras foram excitadas com um laser de argônio ($\lambda = 514,5$ nm), em temperatura ambiente utilizando 10 mW de potência.

A técnica de FTIR foi executada empregando o espectrofotômetro FTIR Nicolet iS10, valendo-se do acessório de reflectância total atenuada (ATR) com janela de germânio (Ge) no intervalo de número de onda entre 4000 e 650 cm⁻¹. Este equipamento está localizado no Laboratório de Plasmas, no Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Guaratinguetá.

A termobalança da *TA Instruments*, modelo SDT Q600, localizada no Laboratório de Combustão e Captura de Carbono da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Guaratinguetá, foi utilizada para a realização dos ensaios simultâneos TG-DTA com as seguintes condições experimentais: intervalo de temperatura de 30 °C a 850 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹, sendo empregado o suporte de amostra de alumina.

O calorímetro DSC Q20 da *TA Instruments*, localizado no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá foi utilizado para a obtenção das análises de DSC. As amostras utilizadas foram de resina epóxi pura e com os incrementos de 5%, 10% e 15% em massa de WO_3 . Estas foram dispostas em cadinhos de alumina, onde foram aquecidas até 300 °C com razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} , sendo utilizada atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} . Estes ensaios foram realizados a fim de se determinar a possível influência do WO_3 no comportamento térmico dos nanocompósitos.

Valeu-se da utilização da estufa microprocessada com circulação forçada Q314M222 da Quimis localizado no laboratório de plasmas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Guaratinguetá, para se proceder com a secagem das amostras, sendo elas submetidas a uma temperatura de 80 °C durante 24 horas.

A calcinação das nanopartículas sucedera-se a 500° C durante 2 horas empregando o forno mufla da EDGCON 3P 7000 da EDG localizado no Laboratório de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Guaratinguetá, foi utilizado neste processo.

Fez-se o uso da centrífuga Q222TM da Quimis, localizada no laboratório de análise térmica da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), campus de Guaratinguetá, com ciclos de 3200 rpm durante 5 minutos, a fim de auxiliar na precipitação das nanopartículas e, desta maneira, realizar a retirada do sobrenadante com a finalidade de remover o excesso de cloreto das amostras

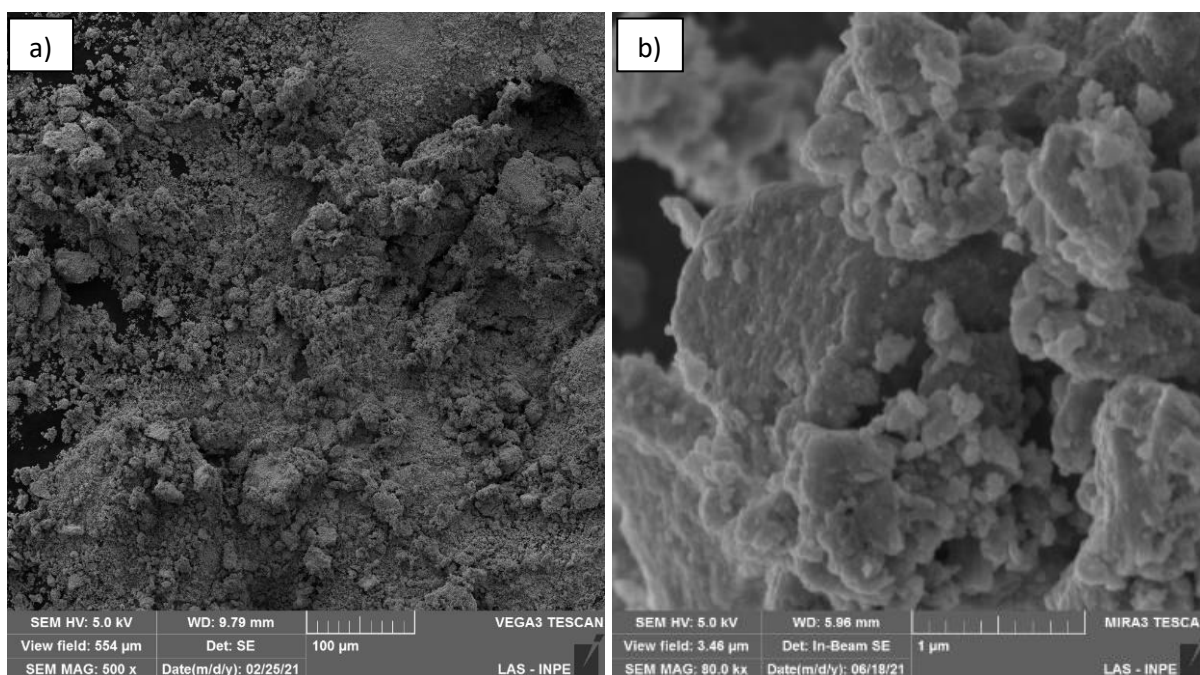
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos, bem como as análises e discussões pertinentes a cada um dos objetivos especificados nesse trabalho.

5.1 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV/MET)

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura das NPs de WO_3 com o microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) TESCAN modelo MIRA 3, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores. Todas as imagens foram obtidas utilizando-se um detector de elétrons secundários e tensões de aceleração entre 5 e 10 kV. A Figura 6 mostra a imagem da amostra de WO_3 produzida pela rota de síntese adotada.

Figura 5: Imagens de MEV de WO_3 com ampliação de (a) 500 vezes e (b) 80.000 vezes.

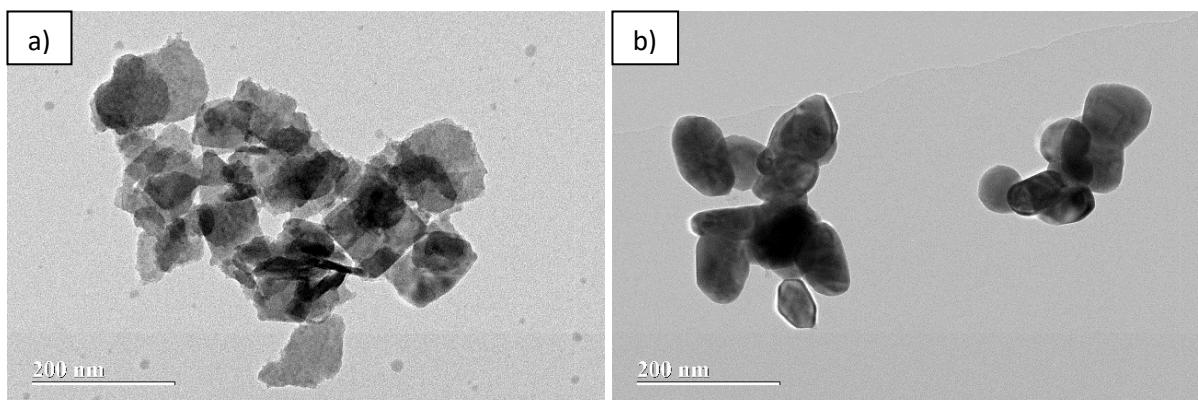


Fonte: Návia (2023)

É possível verificar que o método utilizado na síntese de nanopartículas de WO_3 foi bem-sucedido no que diz respeito a conseguir o material em escala nanométrica. Contudo, por limitação da técnica, não é possível determinar com precisão o tamanho médio das nanopartículas. As nanopartículas não apresentaram uma morfologia definida.

As imagens de MET foram obtidas com o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific, instalado na Universidade Federal de Goiás (UFG), no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic). O objetivo é poder determinar o tamanho médio das partículas antes e após a calcinação e, também, poder determinar a estrutura cristalina do material se baseando na distância interplanar dos cristais. A Figura 6 mostra as imagens nas NPs de WO_3 antes da calcinação (a) e após a calcinação (b).

Figura 6: MET da NPs de WO_3 (a) antes da calcinação e (b) após a calcinação.



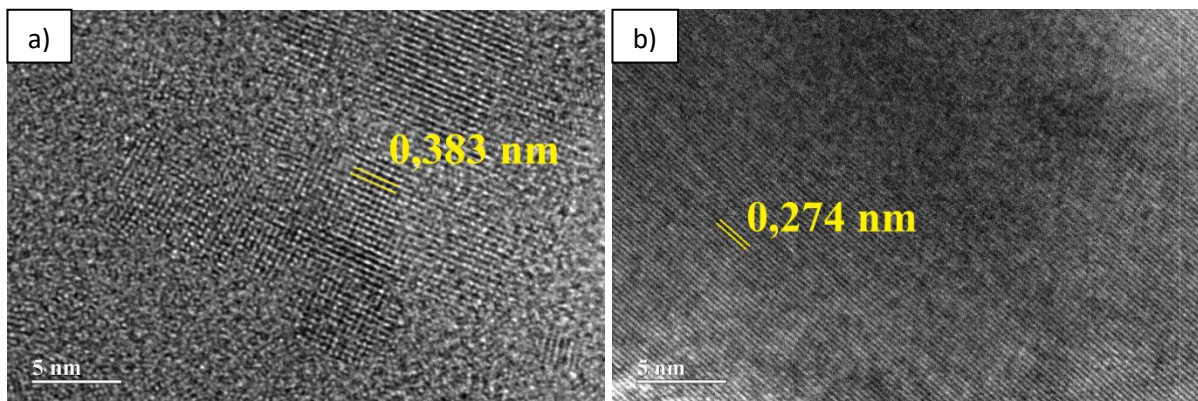
Fonte: Návia (2023)

A partir das imagens obtidas, e empregando o *software ImageJ*, foi possível determinar o tamanho médio das NPs, sendo que, antes da calcinação, elas possuem 100 nm e, após a calcinação, 133 nm.

A calcinação pode ter promovido um aumento do tamanho de grão e, também, um aperfeiçoamento da superfície das nanopartículas. Este aperfeiçoamento diminui a reatividade do material e, conseqüentemente, dificulta a sua funcionalização (COSTA, 2017). Isso se tornou decisivo para se decidir a rota de funcionalização das NPs, sendo ela feita sem a etapa de calcinação, como descrito no Capítulo 4 – Metodologia.

A Figura 7 mostra regiões nanocristalinas com distância interplanar da rede cristalina do WO_3 (a) não calcinado de 0,383 nm e (b) calcinado de 0,274 nm. Além disso, é possível perceber que a amostra não calcinada possui menor grau de cristalinidade. Isso pode ser atribuído à rápida formação do WO_3 durante sua síntese, não dando o tempo necessário para o crescimento e organização dos cristais.

Figura 7: Imagens de MET com a distância interplanar do WO_3 (a) não calcinado e (b) calcinado.



Fonte: Návia (2023)

A calcinação proporcionou um ambiente onde o composto pudesse ser reorganizar, elevando o grau de cristalinidade das nanopartículas e diminuindo a sua distância interplanar. Há também a possibilidade de ter havido uma mudança de estrutura, visto que a temperatura influencia no arranjo cristalino do WO_3 (MIGAS *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2011).

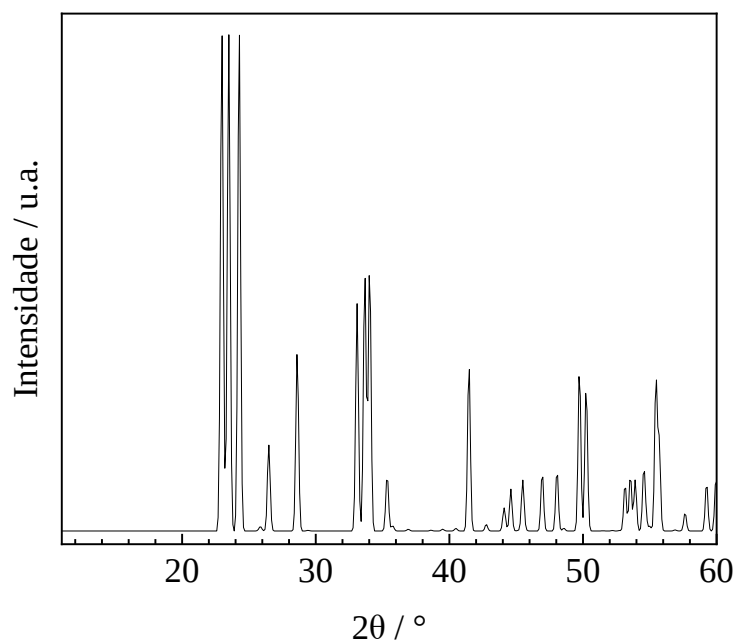
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ (DRX)

Foram realizados ensaios DRX utilizando o difratômetro de alta resolução Philips X'Pert MRD com a geometria Bragg-Brentano localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no departamento de Materiais e Sensores. As análises de DRX foram realizadas utilizando-se uma tensão de 40kV e uma corrente de 40mA com um passo entre $0,02^\circ$ e $0,002^\circ$. O intuito do experimento é confirmar a composição das NPs como sendo constituídas, majoritariamente, de WO_3 .

Também se utilizou o difratômetro modelo D8 Advance da marca Bruker, localizado no Laboratório de Difractometria de Raios X (LAIDF) no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. As análises foram realizadas se utilizando de uma tensão de 40 kV e uma corrente de 25 mA, com um passo de $0,02^\circ$.

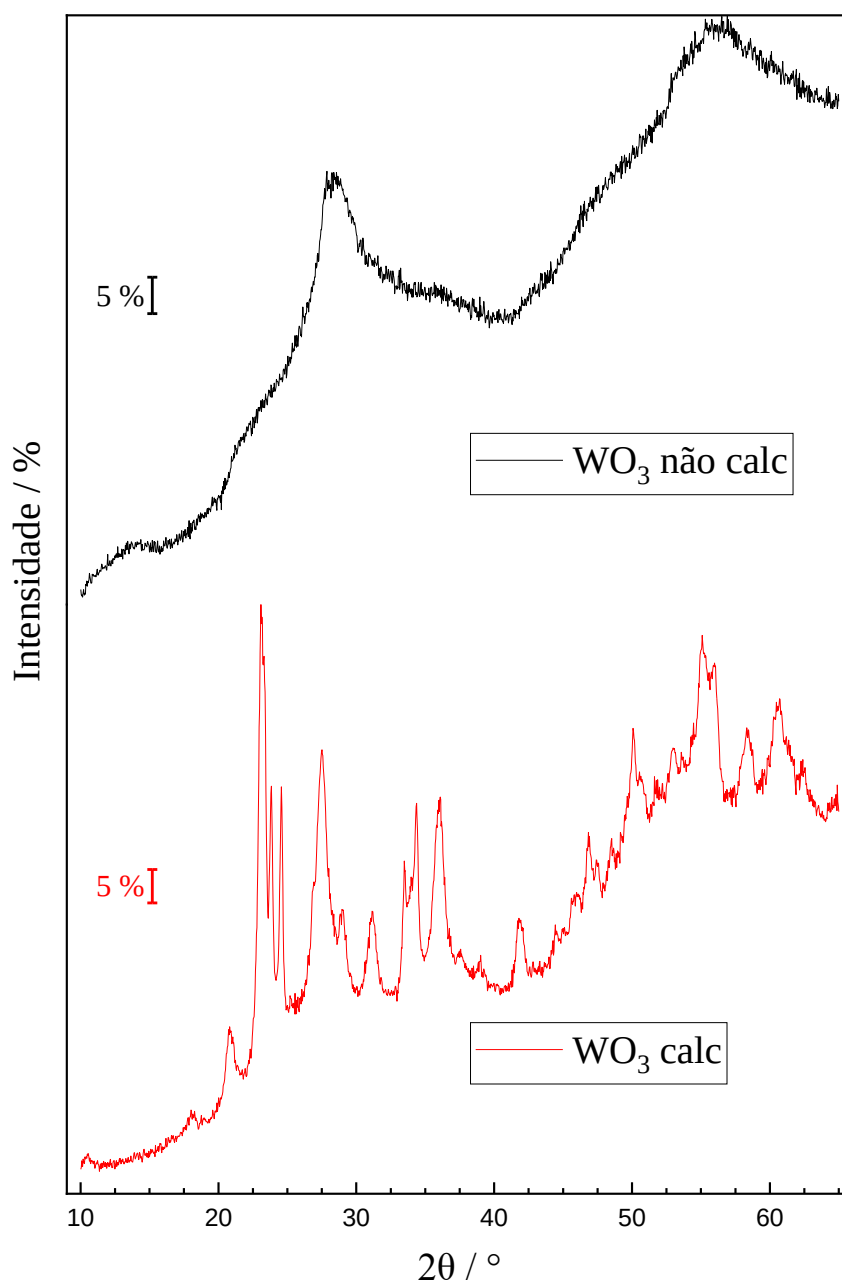
A Figura 8 mostra o padrão de referência de WO_3 retirado do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) de código de identificação 50728, onde sua estrutura é ortorrômbica e possui parâmetros de rede: $a = 7,333 \text{ \AA}$, $b = 7,573 \text{ \AA}$, $c = 7,740 \text{ \AA}$, $\alpha = \kappa = \gamma = 90,00^\circ$ e grupo espacial $Pcnb$ (60) (VOGT *et al.*, 1999).

Figura 8: Padrão de referência de WO_3 retirado do ICSD de código de identificação 50728.



Fonte: Adaptado de Vogt, et al. (1999).

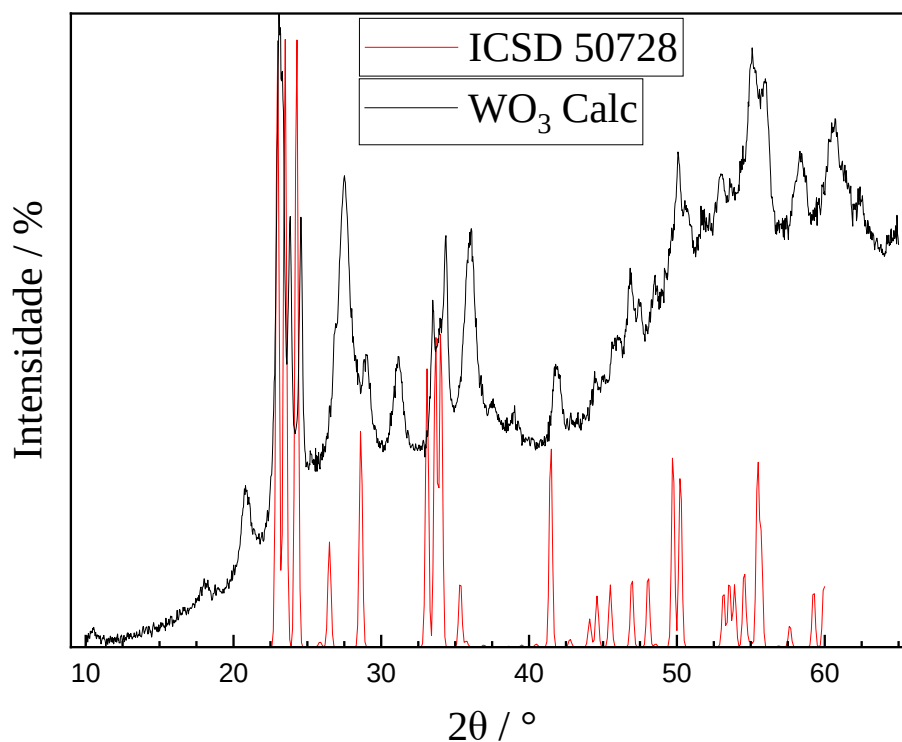
A Figura 9 mostra os difratogramas do WO_3 calcinado e não calcinado, onde é possível perceber que o WO_3 não calcinado apresenta um grande percentual amorfo, pois não apresenta picos definidos, o que impossibilita a identificação de seus principais picos e, consequentemente, caracterizar a amostra de forma assertiva quanto à sua estrutura cristalina. Já a amostra de WO_3 calcinado apresenta um elevado grau de cristalinidade, apresentando picos definidos e permitindo a sua análise de forma mais assertiva.

Figura 9: DRX da amostra de WO_3 calcinada e não calcinada.

Fonte: Návia (2023)

A Figura 10 traz a comparação entre a referência ICSD 50728 e o WO_3 calcinado, onde é possível averiguar que a amostra possui estrutura ortorrômbica devido ao elevado grau de picos coincidentes. Com o WO_3 não calcinado não foi possível realizar uma comparação que pudesse elucidar qual a sua possível rede cristalina e o plano apresentado na imagem obtidas por TEM devido ao seu diminuto grau de cristalinidade e ao seu difratograma não apresentar picos definidos que permitissem a sua análise.

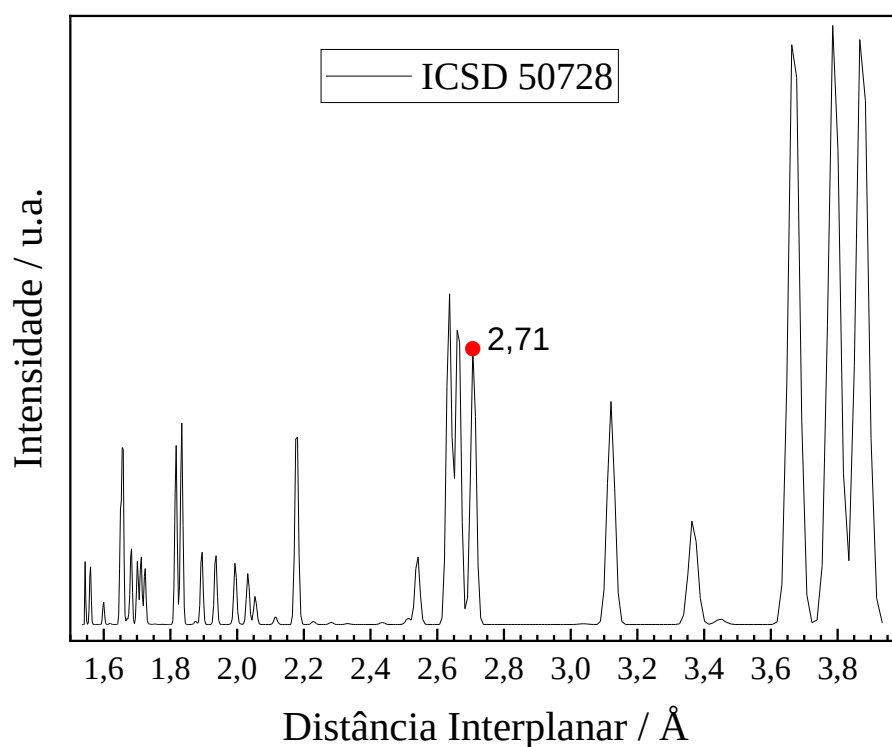
Figura 10: Comparação entre a referência ICSD 50728 e o DRX do WO₃ calcinado.



Fonte: Návia (2023)

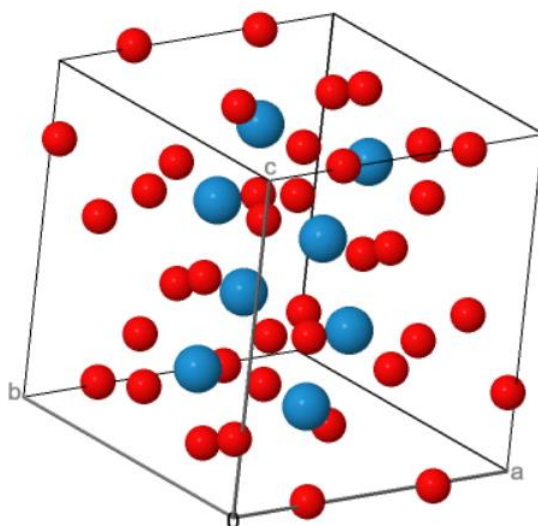
A Figura 11 traz a relação entre a distância interplanar e a intensidade obtida pelo DRX. Esta relação foi realizada com o auxílio do *FIZ-Karlsruhe Leibniz Institute for Information Infrastructure* (FIZ-KARLSRUHE LEIBNIZ INSTITUTE FOR INFORMATION INFRASTRUCTURE, 2023) e, buscando a distância de 0,27 nm (2,7 Å) encontrada pela análise das imagens obtidas por TEM (Figura 7), obteve-se que os planos captados pela imagem são (0, 2, 2) ou (0, 2, -2). Já a Figura 12 traz um esquema em 3D da estrutura ortorrômbica do WO₃.

Figura 11: Relação entre a distância interplanar, a intensidade captada pela técnica de DRX e os planos referentes à distância interplanar de 0,27 nm do ICSD de código de identificação 50728.



Fonte: adaptado de Fiz-Karlsruhe Leibniz Institute For Information Infraestructure (2023).

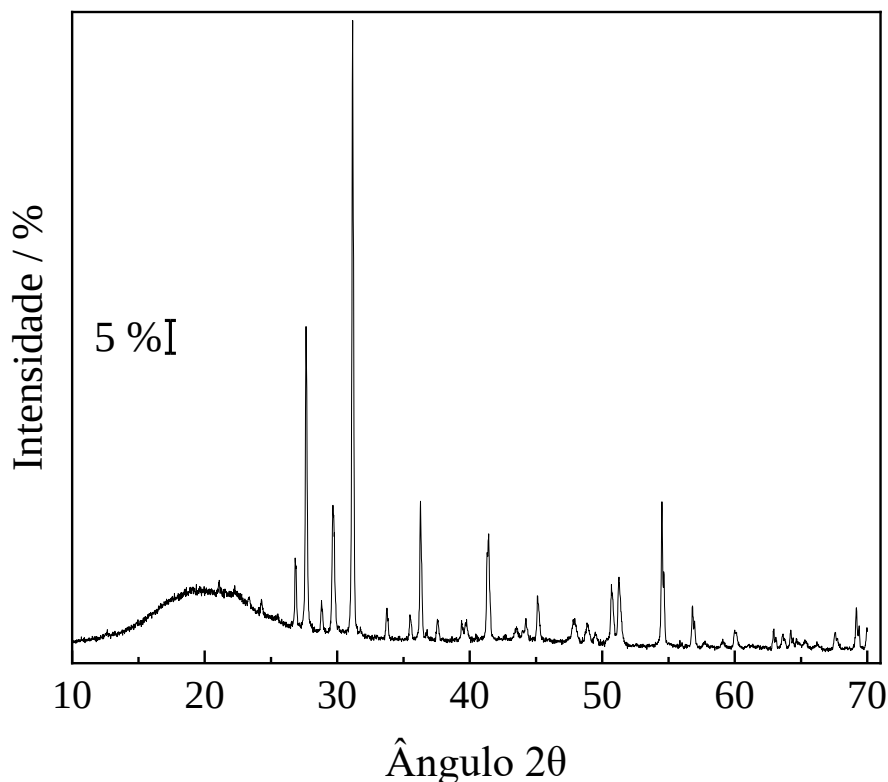
Figura 12: Estrutura ortorrômbica do WO_3 .



Fonte: Fiz-Karlsruhe Leibniz Institute For Information Infraestructure (2023)

Realizou-se o ensaio de difratometria de raios X da resina epóxi N2680 para a obtenção de seus picos de difração característicos. O difratograma resultante pode ser observado na Figura 13.

Figura 13: Difratoograma da resina epóxi N2680.

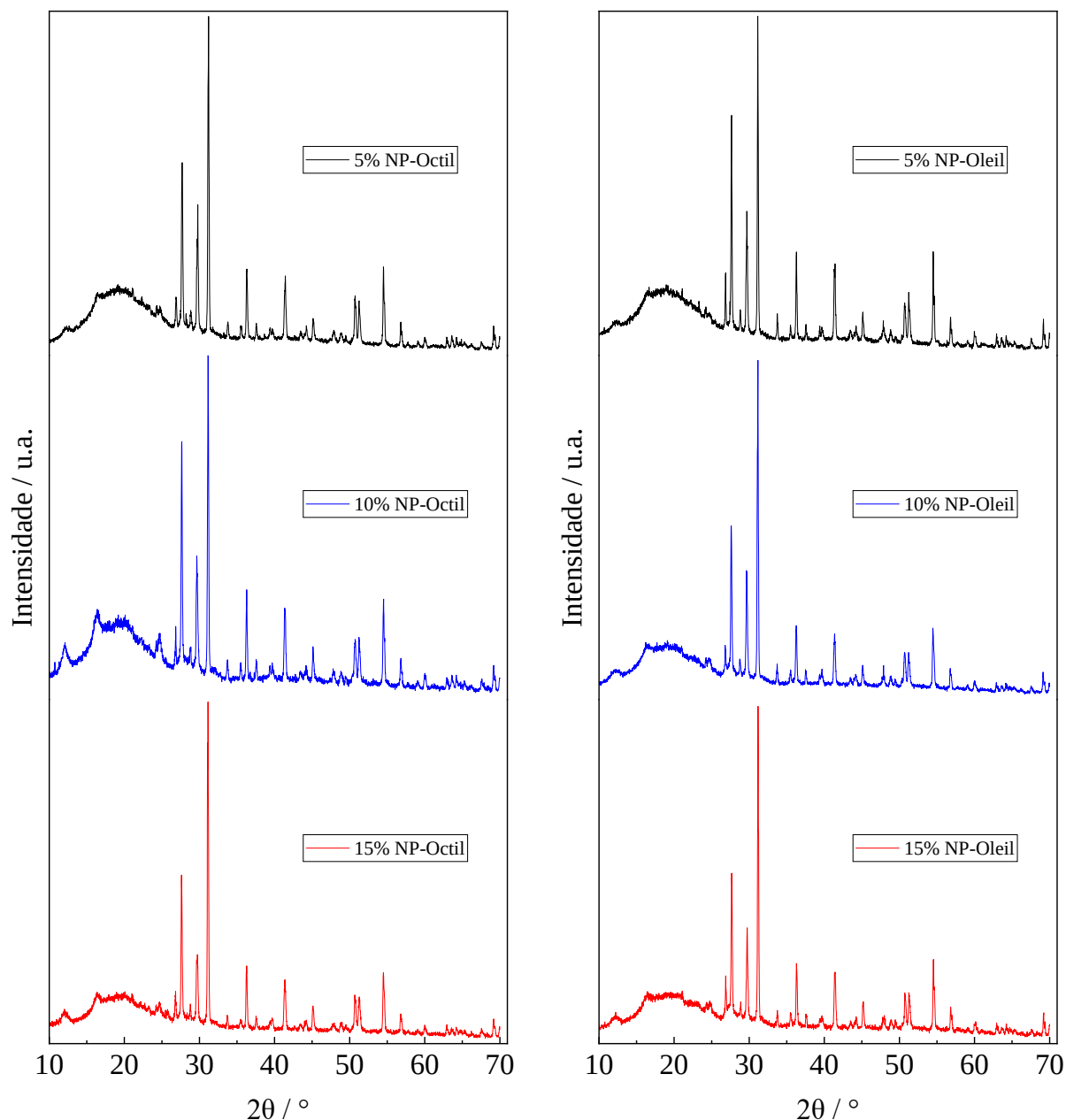


Fonte: Návia (2023)

Utilizou-se o DRX para verificar a presença do WO_3 modificado com oleilamina e octilamina que foi incorporado em diferentes porcentagens (5%, 10% e 15%) à resina epóxi. Contudo, os difratogramas obtidos, e representados na Figura 14, se diferiram apenas em intensidade do mostrado na Figura 13, não apresentando picos que possam ser relacionados ao WO_3 .

Pode-se deduzir que pela pequena quantidade de WO_3 incorporada à resina, os picos de difração referentes às NPs são pouco intensos quando comparados aos da matriz polimérica e, dessa forma, estes picos foram suprimidos (devido à escala) ou mesmo sobrepostos aos sinais do WO_3 , consequentemente, não permitindo que pudessem ser visualizados e identificados nos difratogramas. Deste modo, recorreu-se às técnicas de análise térmica para constatar a presença do reforço no nanocompósito e aferir sua quantidade, bem como detectar sua influência sobre o comportamento térmico do material.

Figura 14: Difratogramas de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO_3 funcionalizados com octilamina e oleilamina.

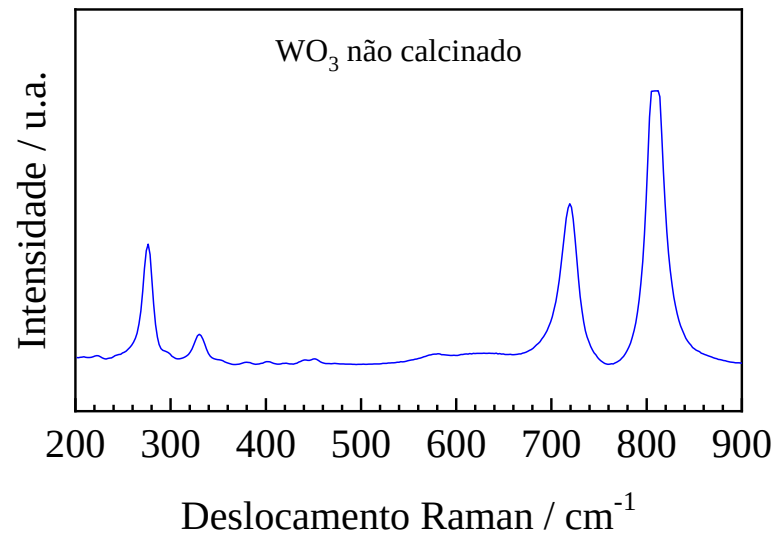


Fonte: Návia (2023)

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 15 mostra os espectros Raman do produto da síntese como obtido (WO_3 não calcinado), concebido no espectrômetro confocal da marca Horiba modelo LabRam HR Evolution com uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . A amostra foi excitada com um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$), em temperatura ambiente utilizando uma potência de 10 mW. Já a Tabela 2 mostra a associação das bandas da curva Raman com as atribuições de cada pico.

Figura 15: Espectros Raman do produto da síntese como obtido (WO_3 não calcinado).



Fonte: Návia (2023)

Tabela 2: Principais picos do espectro Raman e suas representações.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Representação
270	δ (O–W–O) em estrutura monoclinica (DANIEL <i>et al.</i> , 1987; GARCIA-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2013)
326	δ (O–W–O) (BOURDIN <i>et al.</i> , 2020; DANIEL <i>et al.</i> , 1987; GARCIA-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2013)
716	ν (W–O) (DANIEL <i>et al.</i> , 1987; GARCIA-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2013)
806	ν (O–W–O) (fase monoclinica) (CHAN <i>et al.</i> , 1985; GARCIA-SANCHEZ <i>et al.</i> , 2013; KESHAVAN; GOWDA, 2001)

Fonte: Návia (2023)

Os picos 270 cm^{-1} e 326 cm^{-1} da amostra podem ser associados à deformação (δ) da ligação (O–W–O) que ocorre em estruturas de arranjo cristalino monoclinico (DANIEL *et al.*, 1987; GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2013).

O pico que se encontra a 716 cm^{-1} podem ser relacionados ao estiramento (ν) da ligação (W–O) (DANIEL *et al.*, 1987; GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2013).

Já o pico em 806 cm^{-1} pode ser relacionado ao estiramento (ν) da ligação (O–W–O) que ocorre em estruturas de arranjo cristalino monoclinico (CHAN *et al.*, 1985; GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2013; KESHAVAN; GOWDA, 2001).

A estrutura cristalina monoclinica do WO_3 é composta por octaedros de WO_6 . As vibrações majoritárias para a rede cristalina de WO_3 são estiramentos (ν) e deformações (δ)

(CUI, 2005; GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2013; LOPES, 2017; PIMENTA, 2015; SUNGPANICH *et al.*, 2012).

Sabendo-se que as estruturas cristalinas do WO_3 se modificam de acordo com a temperatura de síntese (LOPES, 2017; PIMENTA, 2015; SUNGPANICH *et al.*, 2012), havia a inclinação a acreditar que a amostra possuísse uma estrutura monoclinica, por terem sido sintetizadas a, aproximadamente, 100°C . A curva Raman confirmou que ela possui a estrutura monoclinica por apresentar pico característico de estiramento de WO_3 com esse tipo de arranjo cristalino ($\gamma\text{-WO}_3$).

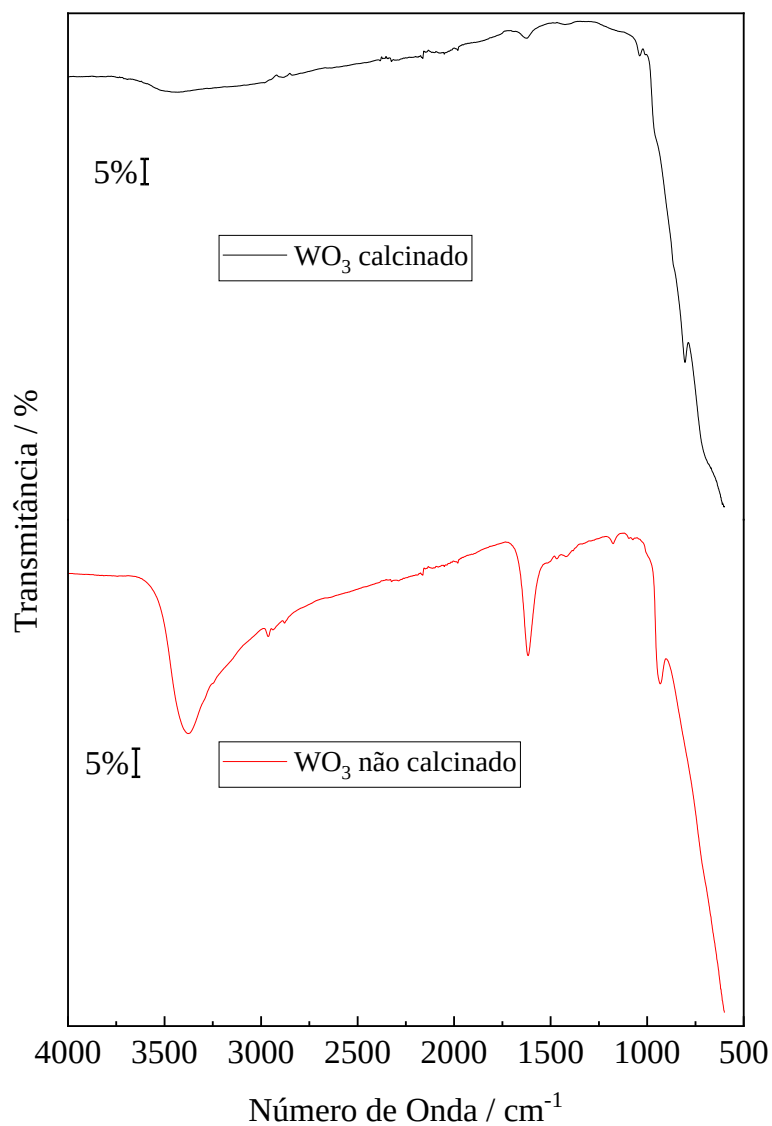
5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite identificar grupos funcionais de ligação química através de sua absorção característica de radiação infravermelha em modos vibracionais (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2017; WU *et al.*, 2009).

Foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Nicolet iS10. Foi usado um acessório reflectância total atenuada (ATR) com uma janela de Ge, com o intervalo de análise de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$.

A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR de (a) WO_3 não calcinado e (b) WO_3 calcinado.

Figura 16: Espectros de FTIR de (a) WO_3 não calcinado e (b) WO_3 calcinado.



Fonte: Návia (2023)

As bandas de absorção no espectro de FTIR da amostra de WO_3 não calcinado tiveram maior intensidade que a curva do WO_3 não calcinado. Na Tabela 3, são apresentados os valores do número de onda dos picos das absorções em destaque dos espectros e suas representações.

Tabela 3: Número de onda dos picos em destaque dos espectros de FTIR e sua associação das amostras de WO₃.

Amostra	Número de onda (cm ⁻¹)	Associação
(a) WO ₃ não calcinado	3377	ν (W-OH) ou de água superficial (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2017; YALAMANCHILI <i>et al.</i> , 1996)
	1617	δ (H-O-H) (DIAZ-REYES <i>et al.</i> , 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)
	1421	ν (O-H) e δ (W-O) (DIAZ-REYES <i>et al.</i> , 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)
	1176	δ (W-OH) (KUMAR; MOHANTA, 2011)
	932	ν (W=O) e ν (W-O) (DIAZ-REYES <i>et al.</i> , 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)
(b) WO ₃ calcinado	3434	ν (W-OH) ou de água superficial (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2017; YALAMANCHILI <i>et al.</i> , 1996)
	1621	δ (H-O-H) (DIAZ-REYES <i>et al.</i> , 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)
	1426	ν (O-H) e δ (W-O) (DIAZ-REYES <i>et al.</i> , 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)
	1035	δ (W-OH) (KUMAR; MOHANTA, 2011)
	804	ν (O-W-O) (KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Návia (2023)

Em 3434 e 3377 cm⁻¹ nos espectros de FTIR das amostras pode representar um estiramento (ν) da ligação (W-OH) ou de água superficial proveniente, possivelmente, da reabsorção de água atmosférica (RAMKUMAR; RAJARAJAN, 2017; YALAMANCHILI *et al.*, 1996).

Os picos 1621 e 1617 cm⁻¹ das amostras podem ser correlacionados à deformação (δ) da ligação (H-O-H) (DIAZ-REYES *et al.*, 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI *et al.*, 2020).

Em 1426 e 1421 cm⁻¹ das amostras possuem duas correspondências, uma ao estiramento (ν) da ligação (O-H) e a outra à deformação (δ) da ligação (W-O) (DIAZ-REYES *et al.*, 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI *et al.*, 2020).

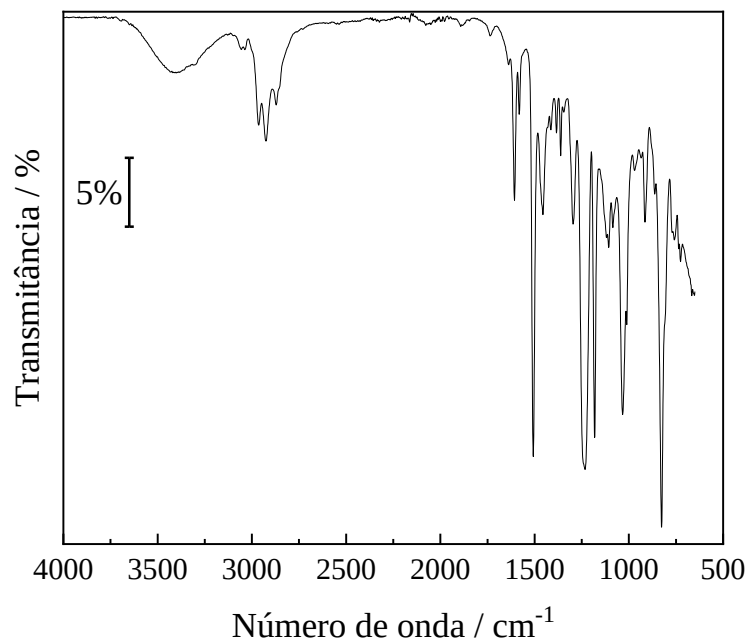
Os picos 1176 e 1035 cm⁻¹ das amostras (a), (b) podem ser associados à deformação (δ) d ligação (W-OH) (KUMAR; MOHANTA, 2011).

O pico 932 cm⁻¹ da amostra (a) pode ter duas correspondências, o estiramento (ν) da ligação (W=O) e à deformação (ν) da ligação (W-O) (DIAZ-REYES *et al.*, 2008; KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI *et al.*, 2020).

O pico 804 cm⁻¹ da amostra (b) pode ser associado ao estiramento (ν) da ligação (O-W-O) (KUMAR; MOHANTA, 2011; TEHRANI *et al.*, 2020).

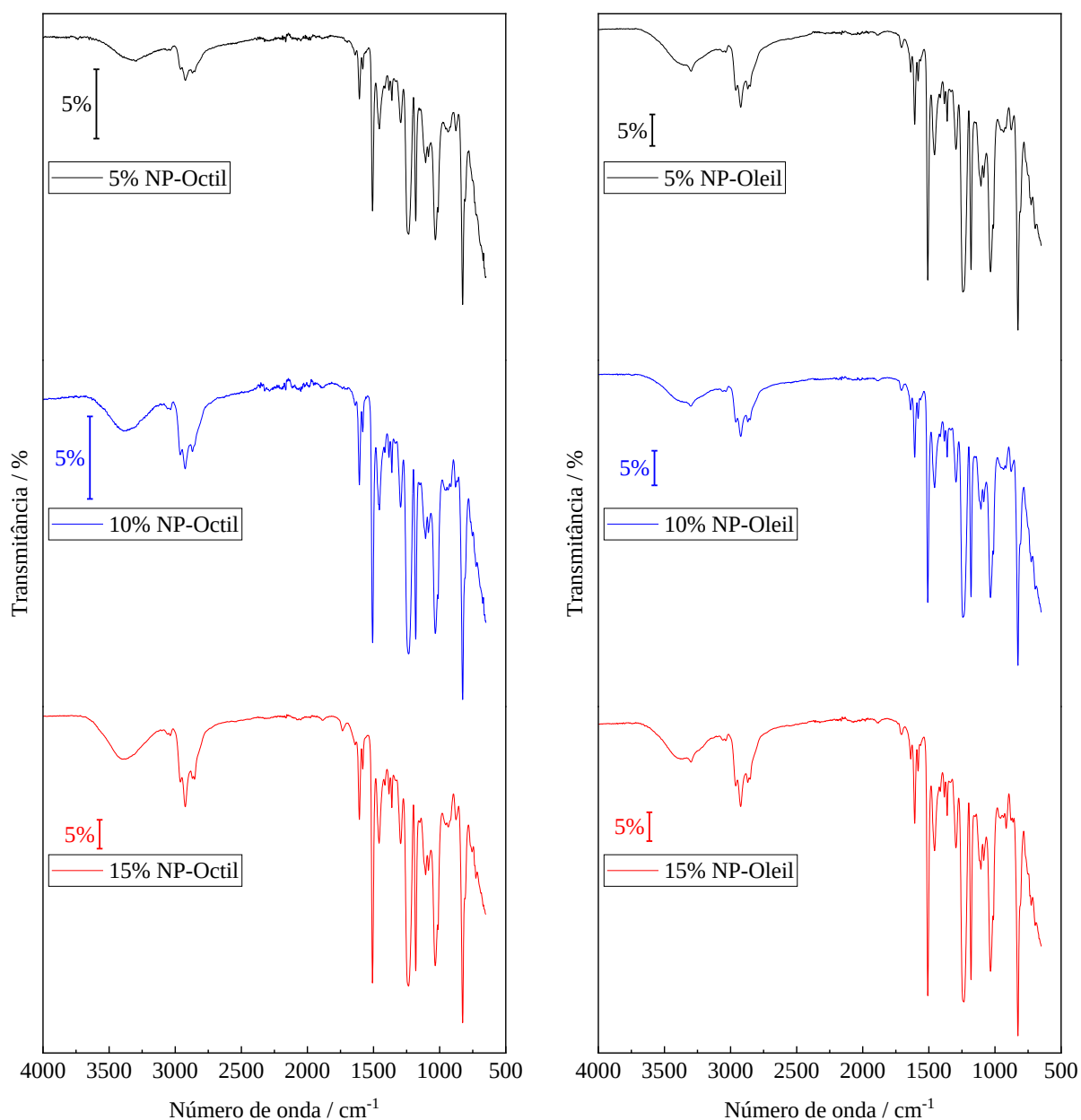
A Figura 17 mostra o espectro FTIR da resina epóxi, enquanto a Figura 18 traz espectros FTIR de resina com diferentes porcentagens de WO_3 funcionalizados com octilamina e oleilamina.

Figura 17: Espectro de FTIR da resina epóxi N2680.



Fonte: Návia (2023)

Figura 18: Espectros de FTIR de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO_3 funcionalizados com octilamina e oleilamina.



Fonte: Návia (2023)

O ensaio tinha por objetivo detectar os picos característicos do WO_3 em meio à resina e confirmar a sua presença como reforço do nanocompósito. Todavia, não foi possível visualizar os picos referentes ao WO_3 . Isso pode ter se dado pelo englobamento das nanopartículas pela resina, o que impediu sua detecção pelo equipamento.

5.5 ANÁLISE TÉRMICA

5.5.1 Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG e DTA)

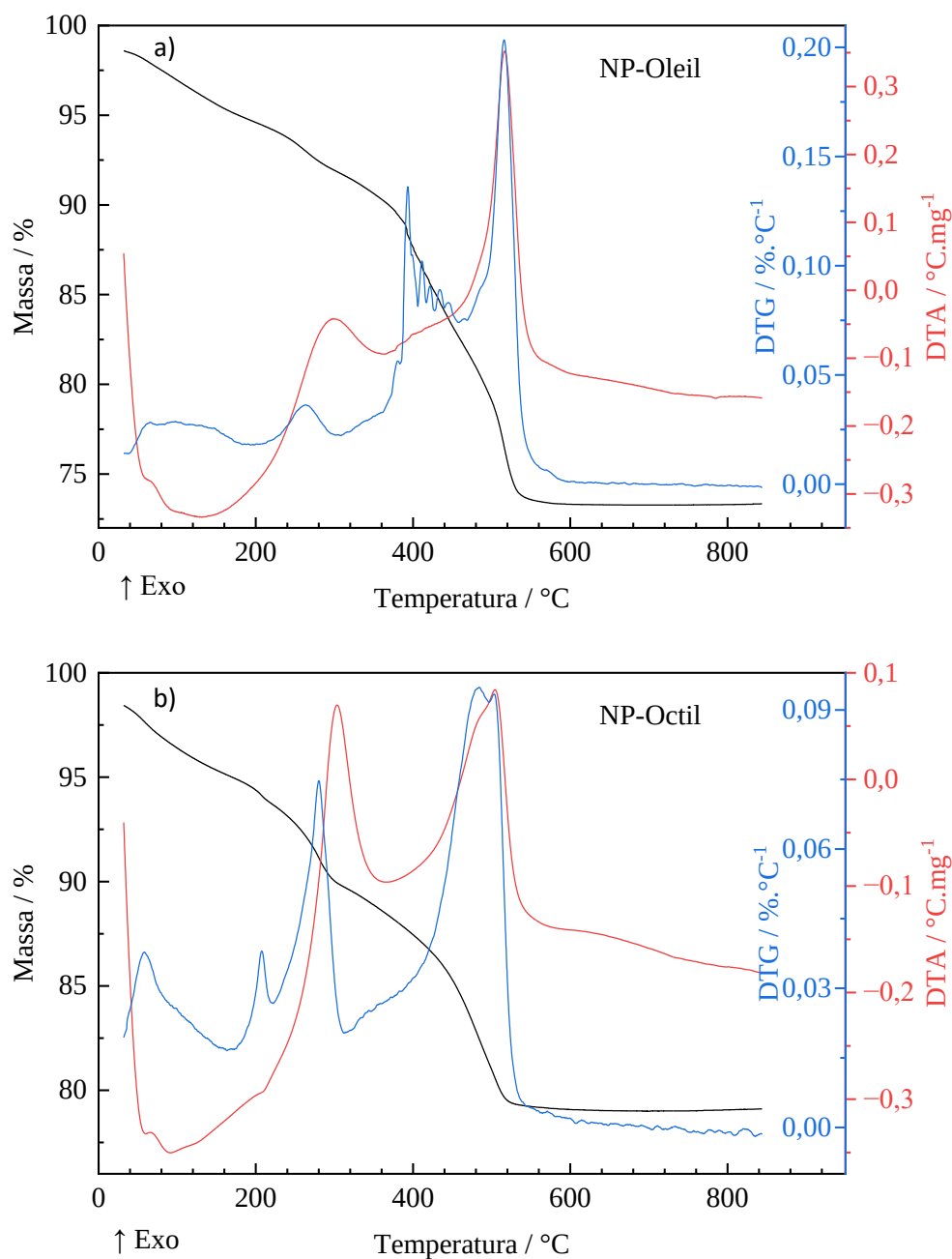
Os ensaios de TG/DTG e DTA ocorreram com o auxílio da termobalança da *TA Instruments* SDT Q600. Os ensaios foram conduzidos nas seguintes condições: intervalo de temperatura de 30 °C a 850 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹.

Inicialmente, obteve-se as curvas TG/DTG e DTA das amostras de WO₃ funcionalizadas com (a) oleilamina (NP-Oleil) e (b) octilamina (NP-Octil) com o intuito de verificar se realmente havia sido feita a funcionalização e determinar a porcentagem efetiva de WO₃ presente em cada amostra funcionalizada. Foi possível averiguar a porcentagem de água de hidratação e clorofórmio presentes nos complexos. Essas curvas podem ser visualizadas na Figura 19.

Para a amostra NP-Oleil, Figura 19a, a perda de massa inicial de 5,4% pode ser referenciada à umidade e clorofórmio ainda presentes da etapa de funcionalização e possuem picos endotérmicos sutis na curva DTA em 60 °C e 130 °C. As etapas de eliminação da umidade e do solvente ocorrem concomitantemente desde o início do ensaio até 197 °C.

Já para a amostra de NP-Octil, Figura 19b, a perda de massa inicial de 4,9% também está relacionada à desidratação e eliminação de solvente e possui, picos endotérmicos associados na curva DTA em 58 e 92 °C, sendo que esta etapa finda aos 169 °C. Pode-se deduzir que a massa despreendida nessa etapa é referente a água e ao clorofórmio visto que ambas as amostras foram, inicialmente, produzidas em meio aquoso e, posteriormente, utilizou-se o clorofórmio como solvente para a realização da funcionalização.

Figura 19: Curvas TG/DTG do WO_3 funcionalizado com (a) oleilamina e (b) octilamina.



Fonte: Návia (2023)

A decomposição térmica do material orgânico em (a) que ocorre em, pelo menos, 2 etapas sucessivas e sobrepostas entre 197 °C e 584 °C. Observando-se a DTG é possível notar que o primeiro evento que se inicia em 197 °C e finda em 303 °C se mostra uma decomposição muito mais complexa do que apenas duas etapas de decomposição, e pela curva DTA é possível observar o pico exotérmico em 298 °C. Enquanto o segundo evento de perda de massa, que

ocorre no intervalo entre 303 °C a 584 °C, tendo outro pico exotérmico intenso na curva DTA em 518 °C, aparentemente ocorre por um processo menos complexo, conforme verificado pela curva DTG. A perda de massa referente ao material orgânico representa 21,3%. Dessa forma, foi possível calcular que a porcentagem em massa de WO₃ presente nesta amostra é de 73,3%.

A curva TG/DTG da amostra NP-Octil em (b), a decomposição térmica da matéria orgânica ocorre em, pelo menos, 4 etapas: a primeira ocorre entre 169 °C e 222 °C, a segunda compreende a faixa de temperatura de 222 °C a 312 °C e, as duas últimas etapas são apresentadas de forma consecutiva e sobrepostas, sendo observadas entre 312 °C e 564 °C. Na curva DTA os picos exotérmicos em 303 °C e 504 °C, sendo este último mais largo, estão associados às etapas de decomposição da matéria orgânica do funcionalizador. A perda de massa total representa 16,2% da massa da amostra e, conseqüentemente, o resíduo de 79,1% em massa desta amostra é referente ao WO₃.

A tabela 4 apresenta a faixa de temperatura ($\tau/^{\circ}\text{C}$) de cada etapa de decomposição térmicas da nanopartículas funcionalizadas com Oleilamina (NP- Oleil) e Octilamina (NP - Octil), bem como a temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) e a porcentagem de massa despreendida ($\Delta m/\%$).

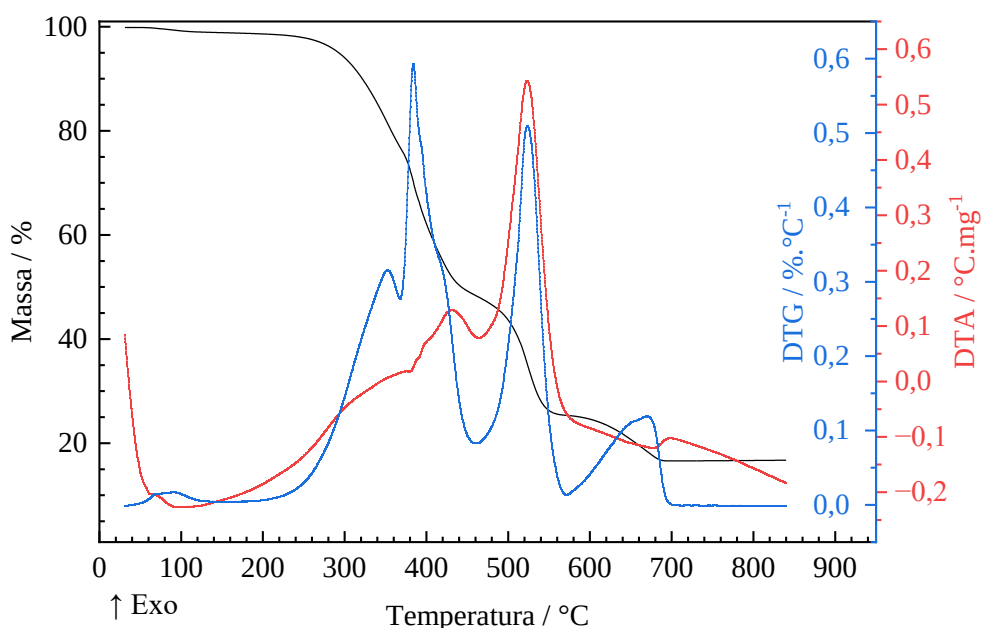
Tabela 4: Etapas de decomposição térmicas da nanopartículas funcionalizadas com Oleilamina (NP- Oleil) e Octilamina (NP - Octil).

Amostra	Etapas			
	1°	2°	3°	4°
NP - Oleil				
$\tau/^{\circ}\text{C}$	30-197	197-303	303-584	-
$T_p/^{\circ}\text{C}$	130	298	518	-
$\Delta m/\%$	5,4	2,8	18,5	-
NP - Octil				
$\tau/^{\circ}\text{C}$	30-169	169-222	222-312	312-564
$T_p/^{\circ}\text{C}$	92	206	303	504
$\Delta m/\%$	4,9	1,4	3,9	10,7

Fonte: Návia (2023)

A Figura 20 traz as curvas TG/DTG e DTA da resina epóxi. A partir destas curvas é possível conhecer o comportamento térmico da resina epóxi e, a partir disto, compreender quais os efeitos a adição de nanopartículas de WO₃ tem sobre o material.

Figura 20: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi.



Fonte: Návía (2023)

Inicialmente, tem-se uma perda de massa de 1,6% no intervalo de 31 °C a 232 °C que pode ser associada à uma pequena umidade da amostra e, também, à volatilização de solventes da resina excedentes do processo de cura. A degradação da matéria orgânica ocorreu em 4 etapas, onde a primeira e segunda ocorrem de maneira sucessiva e sobreposta entre 232 °C e 459 °C e corresponde a 49,8% de perda de massa da amostra. Na curva DTA é possível observar um evento exotérmico largo e pouco intenso relacionado à primeira etapa de decomposição enquanto para o segundo evento de perda de massa observa-se um sinal de baixa intensidade, largo com máximo em 431 °C. A terceira etapa tem seu início a 459 °C e finda em 572 °C, representando uma perda de 23,1% de massa com pico exotérmico intenso em 523 °C na curva DTA. A quarta etapa compreende o intervalo de 572 °C e 707 °C, sendo responsável pela diminuição de 8,7% da massa do nanocompósito está associado à um pequeno pico exotérmico na DTA em 698 °C. O resíduo de 16,6% pode ser associado a pigmentos e aditivos incorporados pelo fabricante a fim de atender a norma Petrobras N2680.

As Figuras 21 e 22 apresentam as curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO₃ funcionalizado com octilamina e oleilamina, respectivamente. A partir da análise das curvas, é possível notar que a etapa de decomposição da matéria orgânica se inicia em temperaturas mais elevadas, sendo em 242 °C (amostras com 5% e 10% de WO₃),

201 °C (amostra com 15% de WO_3) quando funcionalizado com a octilamina, e, em 232 °C (5% de WO_3), 226 °C (10% de WO_3) e 215 °C (15% de WO_3) quando funcionalizados com a oleilamina.

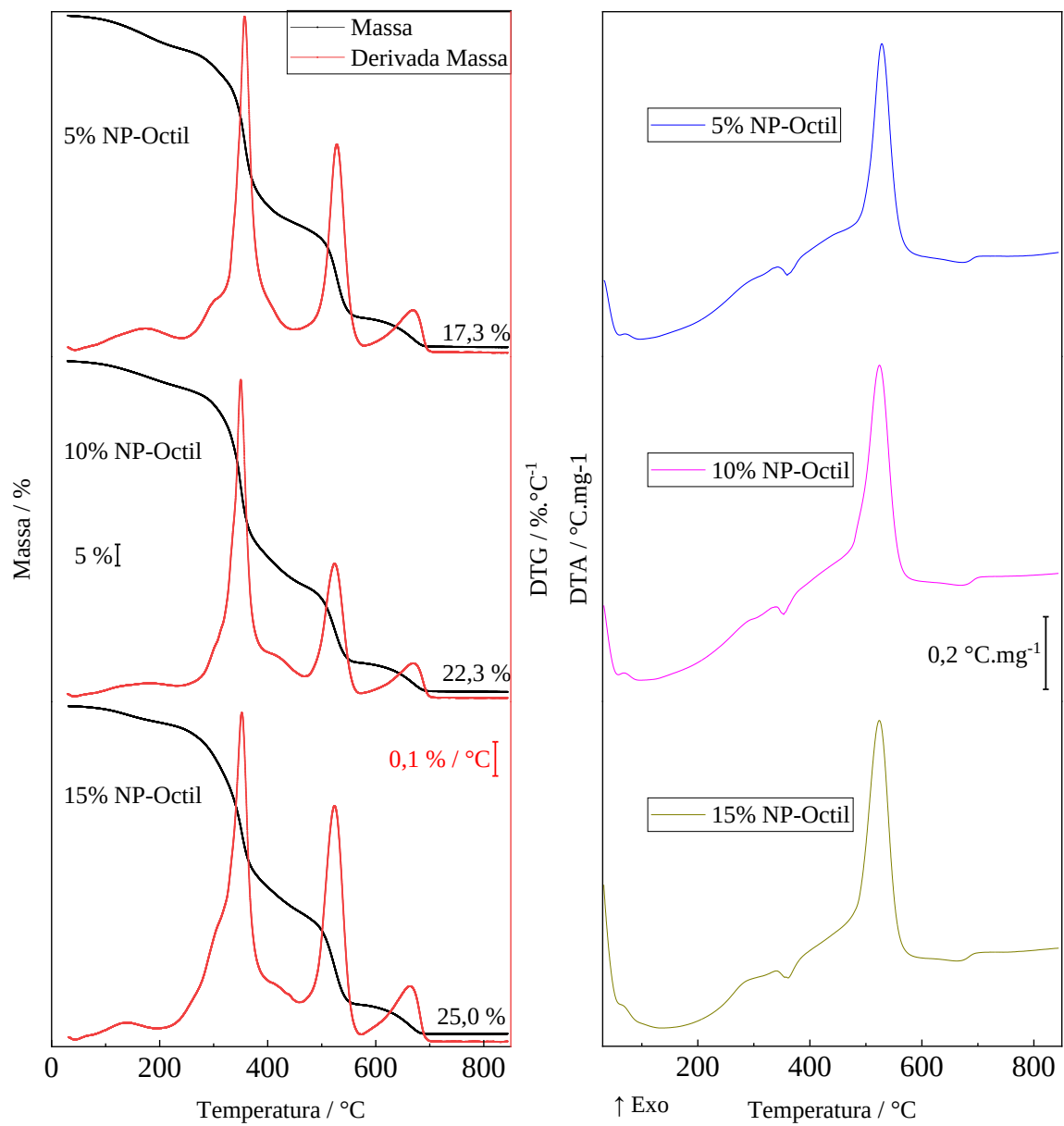
A elevada porcentagem de massa desprendida da amostra em temperaturas inferiores à 200 °C pode ter duas causas de origem. A primeira é o possível aprisionamento de clorofórmio em meio à estrutura do nanocompósito, já que o WO_3 funcionalizado que foi adicionado à resina era uma suspensão em clorofórmio. A segunda é o possível excesso de solvente referente ao componente B da resina, que não foi consumido no processo de cura.

Há também mudanças no número de etapas de decomposição da matéria orgânica, bem como a temperatura de início e fim. Isso pode ser explicado pela presença de diferentes quantidades de WO_3 , como também a presença do funcionalizados em meio ao nanocompósito.

A porcentagem de massa de resíduo ao fim do experimento foi de 17,3% (5% de WO_3 funcionalizado com octilamina), 22,3% (10% de WO_3 funcionalizado com octilamina), 25,0% (15% de WO_3 funcionalizado com octilamina), 11,6% (5% de WO_3 funcionalizado com oleilamina), 23,0% (10% de WO_3 funcionalizado com oleilamina), 24,4% (15% de WO_3 funcionalizado com oleilamina).

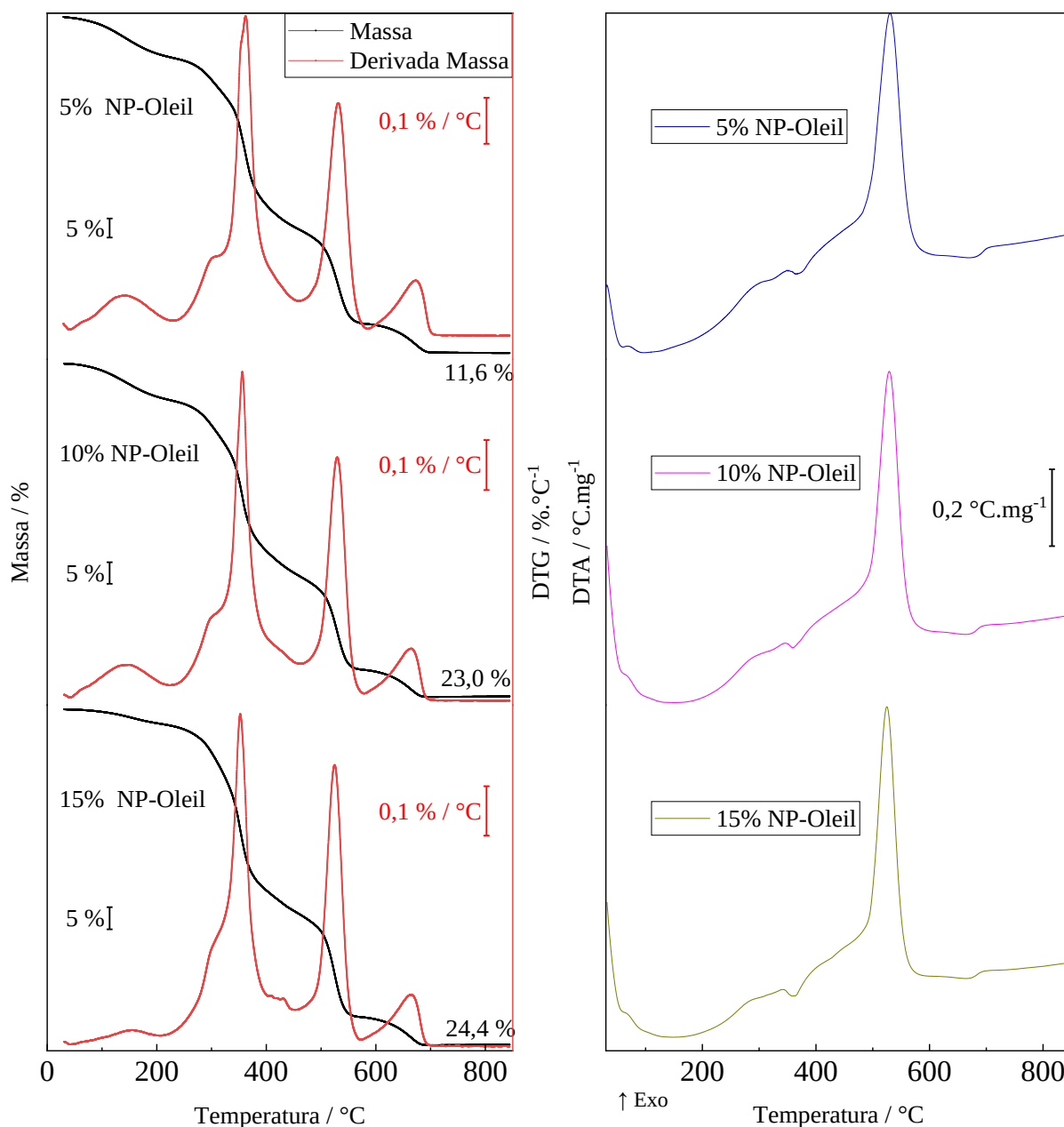
O resíduo de 11,6% referente a amostra de 5% de WO_3 funcionalizado com oleilamina incorporado à resina epóxi destoa do resíduo de 16,6% da resina epóxi pura e, também, das demais amostras. Duas possibilidades podem ser atribuídas a esta desconformidade. A primeira é a não homogeneidade das nanopartículas funcionalizadas dispersas na resina e a amostra utilizada para o ensaio apresentava menor concentração de WO_3 . A segunda é também a falha na mistura dos componentes A e B da resina, onde parte do componente A (que possui os aditivos) teve maior dissolução no componente B do que o restante da mistura, sendo esta parte selecionada para a realização do ensaio.

Figura 21: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO₃ funcionalizado com octilamina.



Fonte: Návia (2023)

Figura 22: Curvas TG/DTG e DTA de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO₃ funcionalizado com oleilamina.



Fonte: Návia (2023)

A tabela 5 apresenta a faixa de temperatura ($\tau/^{\circ}\text{C}$) de cada etapa de decomposição térmica das amostras de resina epóxi e dos nanocompósitos com diferentes quantidades de reforço, bem como a temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) e a porcentagem de massa despreendida ($\Delta m/\%$).

Tabela 5: Etapas de decomposição térmicas das amostras de resina epóxi e dos nanocompósitos com diferentes quantidades de reforço.

Amostra	Etapas					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Resina Epóxi						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	30-232	232-367	367-462	462-570	570-697	-
$T_p/^{\circ}\text{C}$	92	365	432	523	695	-
$\Delta m/\%$	1,6	21,2	29	22,8	8,8	-
Resina Epóxi + 5% NP - Oleil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	42-232	232-318	318-459	459-585	585-707	
$T_p/^{\circ}\text{C}$	71	297	350	531	700	
$\Delta m/\%$	10,9	8,84	36,14	25	7,6	
Resina Epóxi + 10% NP - Oleil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	43-226	226-313	313-464	464-580	580-699	
$T_p/^{\circ}\text{C}$	70	291	344	527	693	
$\Delta m/\%$	8,5	8	32,9	21,4	6,2	
Resina Epóxi + 15% NP - Oleil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	44-215	215-318	318-401	401-452	452-575	575-698
$T_p/^{\circ}\text{C}$	66	282	343	445	527	696
$\Delta m/\%$	3,5	10,2	27,3	4,6	23,8	6,3
Resina Epóxi + 5% NP - Octil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	40-242	242-316	316-448	448-576	576-702	-
$T_p/^{\circ}\text{C}$	73	295	342	530	698	-
$\Delta m/\%$	8,4	6,6	37,4	23	7,3	-
Resina Epóxi + 10% NP - Octil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	41-242	242-393	393-470	470-568	568-705	-
$T_p/^{\circ}\text{C}$	70	338	431	523	698	-
$\Delta m/\%$	6,3	38,7	8	17,8	6,8	-
Resina Epóxi + 15% NP - Octil						
$\tau/^{\circ}\text{C}$	43-201	201-396	396-459	459-572	572-699	-
$T_p/^{\circ}\text{C}$	69	342	434	525	696	-
$\Delta m/\%$	3,8	37,2	6,1	21,3	6,7	-

Fonte: Návia (2023)

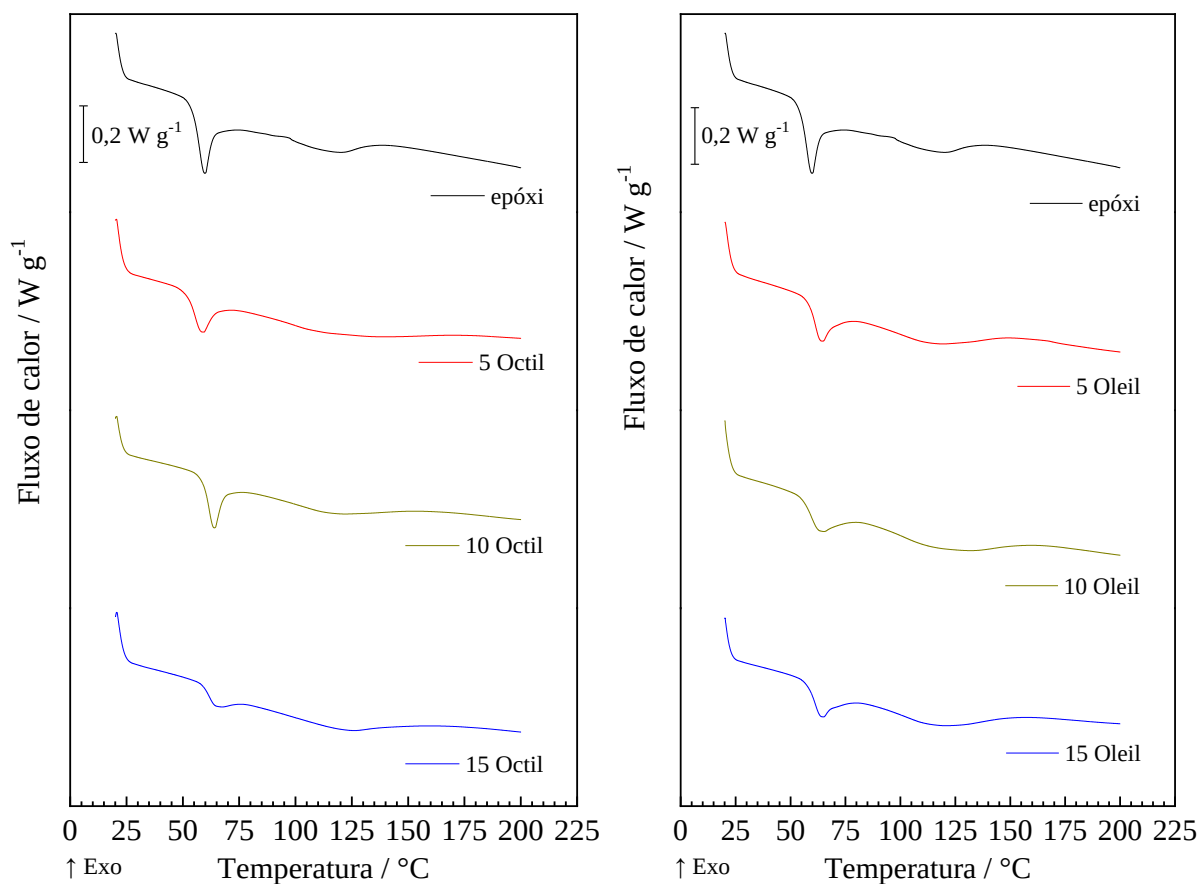
5.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados empregando o equipamento Q20 series DSC, fabricado pela *TA Instruments*. As amostras utilizadas foram de resina epóxi pura e com os incrementos de 5%, 10% e 15% em massa de WO_3 . Estas foram dispostas em cadinhos de alumina, onde foram aquecidas até 300 °C com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sendo utilizada atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹. Estes ensaios foram realizados a fim de se determinar a possível influência do WO_3 no comportamento térmico dos nanocompósitos.

As curvas obtidas estão ilustradas na Figura 23, sendo apresentada somente até 200 °C, região onde ocorre a transição vítrea (T_g) do material, visto que a adição do WO_3 não teve impacto significativo quanto aos demais eventos térmicos que a resina apresenta ao ser submetida ao aquecimento.

A resina epóxi tem o início de sua transição vítrea em 49,7 °C. A adição de WO_3 alterou o início deste evento endotérmico. Enquanto a adição de 5% de WO_3 funcionalizado com octilamina adiantou seu início para 48,9 °C, os demais acréscimos o postergaram, sendo para 10% e 15% de WO_3 funcionalizado com octilamina 54,2 °C e 57,9 °C, respectivamente.

Figura 23: Curvas DSC de resina epóxi com diferentes porcentagens de WO_3 .



Fonte: Návia (2023)

Para as amostras com 5%, 10% e 15% de WO_3 funcionalizado com oleilamina os valores determinados para a transição vítrea foi de 54,9 °C, 53,6 °C e 55,0 °C, respectivamente. Além disso, o fluxo de calor envolvido na Tg diminuiu com o incremento do reforço.

Também pode ser observado que existe um ponto de inflexão nas curvas, abaixo da Tg, indicativo de tensão térmica e relaxação entálpica na amostra.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu averiguar que a rota adotada para a síntese de nanopartículas de WO_3 é eficaz, o que foi confirmado através de técnicas de microscopia.

A técnica de DRX pode confirmar que a composição das nanopartículas sintetizadas são de WO_3 . Além disso, a técnica de DRX permitiu associar a estrutura do WO_3 calcinado como sendo ortorrômbica. Também foi possível averiguar que o WO_3 não calcinado apresenta um pequeno grau de cristalinidade.

A Técnica de RAMAN também confirmou a composição das nanopartículas e que a estrutura do WO_3 não calcinado é monoclinica por apresentar pico característico de estiramento de WO_3 com esse tipo de arranjo cristalino ($\gamma\text{-WO}_3$).

A realização do FTIR permitiu identificar e associar os picos obtidos pela técnica com estiramentos e deformações WO_3 .

A TG/DTG e DTA foram, inicialmente, utilizadas para confirmar a eficácia da funcionalização do WO_3 com oleilamina e octilamina e compreender qual a porcentagem em massa das nanopartículas o WO_3 era responsável, bem como os funcionalizadores.

Em seguida, a TG/DTG e DTA permitiram compreender o comportamento térmico da resina epóxi N2680.

A partir do entendimento dos processos da resina epóxi, foi possível compreender que a presença do WO_3 funcionalizado afetou a temperatura em que se inicia a degradação, sendo que a incorporação de 5% e 10% de WO_3 funcionalizado com octilamina teve o maior impacto, iniciando a degradação a 242 °C.

O ensaio de DSC revelou que o WO_3 influenciou na temperatura de transição vítrea (T_g) da resina, que é de 49,7 °C, tendo pouca influência sobre os demais eventos térmicos.

A resina epóxi N2680 já era utilizada como recobrimento pela Petrobrás, contudo, o acréscimo de WO_3 para se criar um nanocompósito possibilita que o recobrimento trabalhe em temperaturas mais elevadas do que anteriormente era possível, trazendo maiores possibilidades de aplicações e, conseqüentemente, tornando-o um revestimento mais atrativo em aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS

- ABDELLATIF, A. A. H.; MOHAMMED, H. A.; KHAN, R. A.; SINGH, V.; BOUAZZAOUI, A.; YUSUF, M.; AKHTAR, N.; KHAN, M.; AL-SUBAIYEL, A.; MOHAMMED, S. A. A.; AL-OMAR, M. S. Nano-scale delivery: A comprehensive review of nano-structured devices, preparative techniques, site-specificity designs, biomedical applications, commercial products, and references to safety, cellular uptake, and organ toxicity. **Nanotechnology Reviews**, Deli, v. 10, n. 1, p. 1493–1559, 2021. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2021-0096/html>. Acesso em: 12 ago. 2022.
- BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2010.
- BISTAFFA, M. J. **Fotossensibilização de células derivadas dos carcinomas de orofaringe e mamário pela Eritrosina B: de efeitos moleculares em sistema modelos aos mecanismos de morte celular em ensaios in vitro**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Assis 2022.
- BLOND, D.; BARRON, V.; RUETHER, M.; RYAN, K. P.; NICOLSI, V.; BLAU, W. J. Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes. **Advanced Functional Materials**, Dublin, v. 16, p. 1608–1614, 2006. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200500855>. Acesso em: 12 jun. 2022.
- BORAH, R.; NINAKANTI, R.; NUYTS, G.; PEETERS, H.; PEDRAZO-TARDAJOS, A.; NUTI, S.; VANDE VELDE, C.; DE WAELE, K.; LENAERTS, S.; BALS, S.; VERBRUGGEN, S. W. Selectivity in the ligand functionalization of photocatalytic metal oxide nanoparticles for phase transfer and self-assembly applications. **Chemistry A: European Journal**, Antwerp, v. 27, n. 35, p. 9011–9021, 2021. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.202100029>. Acesso em: 30 jul. 2022.
- BOURDIN, M.; MJEJRI, I.; ROUGIER, A.; LABRUGÈRE, C.; CARDINAL, T.; MESSADDEQ, Y.; GAUDON, M. Nano-particles (NPs) of WO₃-type compounds by polyol route with enhanced electrochromic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Pessac, v. 823, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820300530?via%3Dihub>. Acesso em: 02 out. 2022.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1985.
- CASTRO, I. A. **Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CHAN, S. S.; WACHS, I. E.; MURRELL, L. L.; DISPENZIERE, N. C. Laser raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: influence of calcination temperatures. **J. Catal.**, Nova Jersey, v. 92, p. 1–10, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021951785902313?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2022.

CHIN, H. S.; CHEONG, K. Y.; RAZAK, K. A. Review on oxides of antimony nanoparticles: synthesis, properties, and applications. **Journal of Materials Science**, Nibong Tebal, v. 45, n. 22, p. 5993–6008, 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-010-4849-x>. Acesso em: 02 out. 2022.

CONSTABLE, E. C. Evolution and understanding of the d-block elements in the periodic table. **Dalton Transactions**, Basel, v. 48, n. 26, p. 9408–9421, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/DT/C9DT00765B>. Acesso em: 12 ago. 2022.

COSTA, M. C. F. da. **Grafeno e seus derivados: estudo das propriedades de superfícies e processos de transferência para substratos poliméricos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017.

CUI, H. N. **Preparation and characterization of optical multilayered coatings for smart windows applications**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – University of Minho, Minho, 2005.

CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. **Elements of X-ray diffraction**. Cambridge: Addison-Wesley Pub. Co., 1956.

DANIEL, M. F.; DESBAT, B.; LASSEGUES, J. C.; GERAND, B.; FIGLARZ, M. Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃·xH₂O tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid-State Chemistry**, Talence Cedex, v. 67, n. 2, p. 235–247, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022459687903598>. Acesso em: 14 ago. 2022.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações da análise térmica**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2012. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/002308597>. Acesso em: 14 ago. 2022.

DIAZ-REYES, J.; DORANTES-GARCIA, V.; PEREZ-BENITEZ, A.; BALDERAS-LOPEZ, J. A. Obtaining of films of tungsten trioxide (WO₃) by resistive heating of a tungsten filament. **Superficies y vacío**, Cidade do México, v. 21, p. 12–17, 2008. Disponível em: https://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/supyvac/21_2/SV2121208.pdf. Acesso em: 27 jun. 2022.

DISMUKES, C. G.; BRIMBLECOMBE, R.; FELTON, G. A. N.; PRYADUN, R. S.; SHEATS, J. E.; SPICCIA, L.; SWIEGERS, G. F. Development of bioinspired Mn₄O₄-cubane water oxidation catalysts: Lessons from photosynthesis. **Accounts of Chemical Research**, Nova Jersey, v. 42, n. 12, p. 1935–1943, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar900249x>. Acesso em: 03 jul. 2022.

DREXLER, K. E. Engines of construction. *In*: DREXLER, E.; DREXLER, K. E. **Engines of creation: the coming era of nanotechnology**. Doubleday, Massachusetts: Anchor Books, 1986. Cap. 1.

EL-NOUBY, M. **Structure control and characterization of tungsten oxide nanoparticles by aqueous solution methods**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais e Manufatura) - Osaka University, Osaka, 2014.

FONSECA FILHO, H. D.; LOPES, G. A. C. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de difratometria de raios-X. **Estação Científica UNIFAP**, Macapá, v. 3, n. 1, p. 31–45, 2013. Disponível em: <http://periodicos.unifap.br/index.php/estacao/article/download/1127/henriquev3n1.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2021.

FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom. **American Physical Society**, Caltech. California, 1959. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/128057>. Acesso em: 21 fev. 2022.

FIZ-Karlsruhe Leibniz Institute for Information Infraestructur. **ICSD: the world's largest database for completely identified inorganic crystal structures**. 2023. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml>. Acesso em: 1 fev. 2023.

FREE PNG. **Óxido de etileno de hidrocarburos aromáticos policíclicos epóxido de la química - MI 350 Imágen de Png**. 2022. Disponível em: <https://www.freepng.es/png-fhwllhe/>. Acesso em: 01 fev. 2022.

GARCIA-SANCHEZ, R. F.; AHMIDO, T.; CASIMIR, D.; BALIGA, S.; MISRA, P. Thermal Effects Associated with the Raman spectroscopy of WO₃ gas-sensor materials. **Journal of Physical Chemistry**, Washington DC, v. 117, p. 13825–12831, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp408303p>. Acesso em: 26 jul. 2022.

GOMES, A. C. R. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de etanossulfonatos de terras raras**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”, Sorocaba, 2012.

GUINEBRETIERE, R. X-ray diffraction by polycrystalline materials. **Journal of Applied Crystallography**, London, v. 41, n. 4, p. 826–827, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470612408.fmatter>. Acesso em: 26 jul. 2022.

HABASHI, F. Tungsten and the mining industry. **Journal of Powder Metallurgy & Mining**, Quebec, v. 06, n. 01, p. 1–5, 2017. Disponível em: <https://www.omicsgroup.org/journals/tungsten-and-the-mining-industry-2168-9806-1000166.php?aid=89062>. Acesso em: 26 jul. 2022.

IFUSP-LACAPC. **Espectroscopia Raman**. Disponível em: <https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>. Acesso em: 12 jan. 2021.

IONASHIRO, M. *Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial*. **GIZ Editorial**, Araraquara, 2004.

JAMALI, M.; TEHRANI, F. S. Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO₃ nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Semnan, v. 107, n. nov. 2019, p. 104829, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136980011931412X?via%3Dihub>. Acesso em: 29 jul. 2022.

KESHAVAN, B.; GOWDA, K. Dioxobridged complexes of molybdenum (IV) and tungsten (IV) with N-alkylphenothiazines and their interactions with L-cysteine and L-histidine. **Journal of Chemical Science**, Mysore, v. 113, p. 165–172, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02704066>. Acesso em: 29 jul. 2022.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons INC., 1996.

KULA, D.; TERNAUX, É. **Materiologia: o guia criativo de materiais e tecnologias**. SENAC São Paulo, São Paulo, 2012.

KUMAR, V. B.; MOHANTA, D. Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics. **Bulletin of Materials Science**, Tezpur, v. 34, p. 435–442, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12034-011-0117-1>. Acesso em 13 fev. 2021

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARLESLEY, E. L.; VAN ECKEREN, P.; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, Wells, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2012-0609/html>. Acesso em: 05 jan. 2023.

LI, W.; SHANG, T.; YANG, W.; YANG, H.; LIN, S.; JIA, X. Effectively exerting the reinforcement of dopamine reduced graphene oxide on epoxy-based composites via strengthened interfacial bonding. **ACS Appl Mater Interfaces**, Wollongong, v. 8, p. 13037–13050, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b02496>. Acesso em: 22 mar. 2022.

LIU, Y.; JIANG, X.; SHI, J.; LUO, Y.; TANG, Y.; WU, Q. Research on the interface properties and strengthening-toughening mechanism of nanocarbon-toughened ceramic matrix composites. **Nanotechnol Rev.**, Chengdu, v. 9, p. 190–208, 2020. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2020-0017/html>. Acesso em 17 set. 2022.

LIU, W.; WANG, Y.; WANG, P.; LI, Y.; JIANG, Q.; HU, X. A biomimetic approach to improve the dispersibility, interfacial interactions and toughening effects of carbon nanofibers in epoxy composites. **Compos Part B Eng.**, Shanghai, v. 113, p. 197–205, 2017. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836816316729>. Acesso em: 15 set. 2022.

LOPES, L. F. da S. **Síntese e caracterização do WO₃-Ag preparado via rota hidrotérmica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho” Faculdade, Bauru, 2017.

MA, J.; LARSEN, R. M. Comparative study on dispersion and interfacial properties of single walled carbon nanotube/polymer composites using Hansen solubility parameters. **ACS Appl Mater Interfaces**, Taiyuan, p. 1287–1293, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am302407z>. Acesso em: 22 set. 2022.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis: part IV. **Thermochimica Acta**, Craigiebuckler, v. 28, p. 1–6, 1979. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060317987001X?via%3Dihub>. Acesso em: 22 set. 2022.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. 2007. Material de Aula - Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2007. Disponível em: https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 15 mai. 2022.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, Aveiro, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/P8tgywDnt7nS6tGyHdQ3BCF/?lang=pt>. Acesso em: 23 fev. 2021.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. **Análise térmica: termogravimetria**. Em: técnicas de caracterização de polímeros. Artliber Editora, São Paulo, p. 209–228, 2004

MAY, C. A. **Epoxy resins chemistry and technology**. 2. ed. Marcel Dekker INC., Nova Iorque, 1988.

MIGAS, D. B.; SHAPOSHNIKOV, V. L.; RODIN, V. N.; BORISENKO, V. E. Tungsten oxides. I - Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃. **Journal of Applied Physics**, Minsk, v. 108, n. 9, 2010. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/108/9/093713/345684/Tungsten-oxides-I-Effects-of-oxygen-vacancies-and>. Acesso em: 15 jan. 2021.

MOURA, D. S. de. **Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2014. NEIGOTA, C.; CRISTACHE, N.; BODOR, M. The epoxy resin - history and perspectives. **Materiale Pastiche**, Galati, v. 53, n. 3, 2016. Disponível em: <https://www.revmaterialeplastiche.ro/pdf/NEGOITA%20C%203%2016.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2021.

NING, N.; QIU, Y.; WEI, Y. Building effective core/shell polymer nanoparticles for epoxy composite toughening based on Hansen solubility parameters. **Nanotechnology Reviews**, Shanghai, v. 10, n. 1, p. 1183–1196, 2021. Disponível em:

<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2021-0077/html>. Acesso em: 15 ago. 2021.

NOGUEIRA, H. I. S.; CAVALEIRO, A. M. V.; ROCHA, J.; TRINDADE, T.; DE JESUS, J. D. P. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. **Materials Research Bulletin**, Aveiro, v. 39, n. 4–5, p. 683–693, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540803003623?via%3Dihub>. Acesso em: 16 mai. 2021.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**: Volume 3. Editora Blücher, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, R. S.; OLIVEIRA, M. R. S.; DE OLIVEIRA, S. C.; PONZIO, E. A. Organic electrochromic materials: A brief review of viologens, phthalocyanines and some complexes of transition metals. **Revista Virtual de Química**, Dourados, v. 5, n. 4, p. 596–626, 2013. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v5n4a06.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2022.

PARASHAR, M.; SHUKLA, V. K.; SINGH, R. Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Denton, v. 31, n. 5, p. 3729–3749, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-02994-8>. Acesso em: 31 out. 2022.

PARI, S.; JHA, N. S.; GANESAN, T. S.; JHA, S. K. Pulse electrodeposited Au-WO₃ catalyst from a water-ionic liquid microemulsion for photoaccelerated methanol electrooxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, Patna, v. 124, n. 40, p. 21957–21967, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c05656>. Acesso em: 01 nov. 2021.

PIMENTA, J. de O. **Influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades óptica e elétrica do trióxido de tungstênio**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara 2015.

PRIMO, J. de O.; BITTENCOURT, C.; ACOSTA, S.; SIERRA-CASTILLO, A.; COLOMER, J. F.; JAERGER, S.; TEIXEIRA, V. C.; ANAISSI, F. J. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by ecofriendly routes: adsorbent for copper removal from wastewater. **Frontiers in Chemistry**, Guarapuava, v. 8, n. November, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.571790/full>. Acesso em: 15 out. 2020.

RAMKUMAR, S.; RAJARAJAN, G. A comparative study of humidity sensing and photocatalytic applications of pure and nickel (Ni)-doped WO₃ thin films. **Applied Physics A**, Coimbatore, v. 401, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-017-0983-5>. Acesso em: 21 jan. 2021.

REIMER, L. **Transmission Electron Microscopy**. 4. ed. Berlim: Springer Verlag, 1997.

RODRIGUEZ, F.; GENT, A. N.; PRESTON, J.; BIERWAGEN, G. P.; KAUFFMAN, G. B.; STEVENS, M. P. **Major industrial polymers**. 2016. Disponível em: <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698>. Acesso em: 17 nov. 2020.

ROMIG JR., A. D. Analytical transmission electron microscopy. *In: METALS Handbook*. 9. ed. Ohio: ASM, 1986. v. 10, p. 429–489.

ROUQUEROL, J.; WADSÖ, I.; LEVER, T. J.; HAINES, P. J. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry** - Chapter 2 Developments in nomenclature. Science Direct, Marseille, v. 5, p. 13–54, 2008.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e do infravermelho**. 2. ed. Editora UNESP, São Paulo, 2008.

SANTOS, A. C. M. Q. S. Comparação de compósitos de fibra de carbono e resina epóxi processados por moldagem por transferência de resina e moldagem por compressão. **XXX Congresso de Iniciação Científica** – FEG/Guaratinguetá. Trabalho apresentado no 30º Congresso de Iniciação Científica - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018, Guaratinguetá.

SETTLE, F. A. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, Nova Jersey, v. 21, 1998.

SODRÉ, U. **Transformadas de Fourier**. Material complementar do curso de ciências da computação – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, p. 44, 2002. Disponível em: <http://www.uel.br/projetos/matessencial/superior/pdfs/tfourier.pdf>. Acesso em: 19 set. 2022.

SÓLYOM, J. **Fundamentals of the Physics of Solids I**. Springer, Nova Iorque, 2002.
SOUZA, A. A.; BITTENCOURT, M. A. **A contribuição da difração de raios-X para configuração molecular**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Paraná, União da Vitória, 2008.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, West Sussex, 2004.

SUMIO, I. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Tsukuba, v. 354, p. 737–740, 1991. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/354056a0>. Acesso em: 23 jan. 2021

SUN, M.; XU, N.; CAO, Y. W.; YAO, J. N.; WANG, E. G. Nanocrystalline tungsten oxide thin film: Preparation, microstructure, and photochromic behavior. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v. 15, n. 4, p. 927–933, 2000. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/JMR.2000.0132>. Acesso em 11 ago. 2021.

SUNGPANICH, J.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Large-scale synthesis of WO₃ nanoplates by a microwave-hydrothermal method. **Ceramics International**, Chiang Mai, v. 38, n. 2, p. 1051–1055, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884211007401?via%3Dihub>. Acesso em: 22 jul. 2022.

SURYANARAYANA, C. The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns. **JOM**, Orlando, v. 54, n. 9, p. 24–27, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02709088>. Acesso em: 03 jun. 2021.

TEHRANI, F. S.; AHMADIAN, H.; ALIANNEZHADI, M. Hydrothermal synthesis and characterization of WO₃ nanostructures: Effect of reaction time. *Materials Research Express*, Kuala Lumpur, v. 7, n. 1, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab66fc>. Acesso em: 23 jun. 2021.

UCHIYAMA, H.; MIZUGUCHI, S.; HIRANO, S. Biomimetic synthesis of nanostructured WO₃ • H₂O particles and subsequent thermal conversion to WO₃. **Royal Society Open Science**, Suva, v. 6, n. 6, 2019. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.182137>. Acesso em: 22 set. 2022.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. Addison-Wesley Pub. Co., Michigan, 1970.

VIJAYAN, P. P.; PIONTECK, J.; HUCZKO, A.; PUGLIA, D.; KENNY, J. M.; THOMAS, S. Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties. **Compos Sci Technol**, Kollam, v. 102, p. 65–73, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353814002590>. Acesso em: 16 ago. 2022.

VOGT, T.; WOODWARD, P. M.; HUNTER, B. A. The high-temperature phases of WO₃. **Journal of Solid-State Chemistry**, Columbia, v. 144, n. 1, p. 209–215, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459699981732>. Acesso em: 01 jul. 2022.

WANG, G.; DAI, Z.; LIU, L.; HU, H.; DAI, Q.; ZHANG, Z. Tuning the interfacial mechanical behaviors of monolayer graphene/PMMA nanocomposites. **ACS Appl Mater Interfaces**, Hefei, v. 8, p. 22554–22562, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.6b03069>. Acesso em: 14 nov. 2021.

WEG. **Lackpoxi 76 wet surface N2680**. Jaraguá do Sul, 2019. Disponível em: https://www.weg.net/catalog/weg/BR/pt/Tintas-e-Vernizes/Tinta-Liquida/Marítima/Embarcações-de-Grande-Porte/LACKPOXI-76-WET-SURFACE-N-2680-ACABAMENTO/p/LACKPOXI_76_WET_SURFACE_N_2680_ACABAMENTO. Acesso em: 14 out. 2020.

WU, P.; LI, Q.; ZOU, X.; CHENG, W.; ZHANG, D.; ZHAO, C.; CHI, L.; XIAO, T. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in In₂O₃, SnO₂ and ZnO metal oxide nanostructures. **Journal of Physics: Conference Series**, Guangdong, v. 188, 2009. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/188/1/012054>. Acesso em: 16 jun. 2021.

YALAMANCHILI, M. R.; ATIA, A. A.; MILLER, J. D. Analysis of Interfacial Water at a Hydrophilic Silicon Surface by in-Situ FTIR/Internal Reflection Spectroscopy. **American Chemical Society**, Menoufia, v. 12, p. 4176–4184, 1996. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la950340b>. Acesso em: 03 jul. 2022.

ZHENG, H.; OU, J. Z.; STRANO, M. S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications.

Advanced Functional Materials, Melbourne, v. 21, n. 12, p. 2175–2196, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201002477>. Acesso em: 17 out. 2020.