

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA

CELSO SUCKOW DA FONSECA - CEFET/RJ

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO MÓDULO
DE ARMAZENAMENTO DE
NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ
POLIMÉRICA E NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE COBRE**

Gregory Oliveira Melo

Profa. Orientadora: Dra. Juliana Primo Basílio de Souza

RIO DE JANEIRO

NOVEMBRO/2015

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA

CELSO SUCKOW DA FONSECA - CEFET/RJ

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO MÓDULO
DE ARMAZENAMENTO DE
NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ
POLIMÉRICA E NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE COBRE**

Gregory Oliveira Melo

Projeto final apresentado em cumprimento às normas do Departamento de Educação Superior do CEFET/RJ, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Profa. Orientadora: Dra. Juliana Primo Basílio de Souza

RIO DE JANEIRO

NOVEMBRO/2015

(Ficha Catalográfica)

DEDICATÓRIA

Às duas pessoas que mais me apoiam e respeitam no mundo: meus pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que me moldaram como ser humano, possibilitando estar onde hoje estou.

Ao senhor Marcelo Cruz pelo apoio quando decidi me transferir para o CEFET-RJ, sem contar as inúmeras oportunidades de crescimento profissional e pessoal.

Ao senhor Wagner Cruz pelo apoio em todos os momentos profissionais e pessoais. As suas palavras de conforto foram fundamentais naquele momento de profunda angústia.

Aos meus colegas de trabalho pelas inúmeras trocas e coberturas que tivemos que organizar. Vocês sabem tanto quanto eu quantas zero horas eu precisei fazer para que isso tudo aqui fosse concretizado!

Aos meus amigos que me acolheram com tanto carinho no Rio. Claudinho, Karla, Kátia, Marilena, Ana Sudano e Edson (*in memoriam*), vocês nem sonham o quanto foram importantes para mim quando cheguei.

Aos meus amigos conquistados durante a graduação. Acredito fortemente que, sem vocês, provavelmente esse caminho teria mais longo, mais árduo e sem momentos tão engraçados.

Aos meus amigos que ficaram em Minas e que, hoje, vejo tão pouco.

À minha orientadora e amiga Juliana Primo Basílio de Souza. Não consigo imaginar outra pessoa para ter me orientado neste trabalho!

RESUMO

Compósitos são materiais formados pela junção de dois ou mais materiais. Já os nanocompósitos são compósitos nos quais um dos materiais encontra-se em dimensões nanométrica. A importância desse tipo de material tem aumentado ano a ano. Diversos estudos têm sido realizados para possibilitar a produção deste tipo de material com um maior nível de controle de suas propriedades finais. Uma das etapas para que isso ocorra é a modelagem matemática de suas propriedades em função das propriedades dos componentes do nanocompósito. Neste trabalho, buscou-se modelar o módulo de armazenamento de nanocompósitos de base polimérica por regressão linear e não-linear.

Palavras-chaves: materiais, nanocompósitos, modelagem matemática, módulo de armazenamento.

ABSTRACT

Composite materials are formed by joining two or more materials. Nanocomposites are composites in which one of the materials is in nanometer dimensions. The importance of this kind of material has increased year by year and studies are being conducted to enable the production of these with the highest level of control over their final properties. One of the steps for this is the mathematical modeling of their properties based on the properties of the nanocomposite components. This study aim to model the storage modulus of polymer-based nanocomposites by linear and nonlinear regression.

Key-words: materials, nanocomposites, mathematical modeling, storage modulus.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	2
Lista de Tabelas	4
1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivo	2
1.3. Organização do Trabalho.....	2
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Definições	3
2.1.1. Materiais Compósitos e Nanocompósitos	3
2.1.2. Módulo de Elasticidade, de Armazenamento e de Perda.....	6
2.2. Alterações nas Propriedades de Nanocompósitos	8
2.3. Coleta dos Dados	10
3. Modelos Lineares	12
3.1. Modelos Existentes.....	12
3.2. Aplicação dos Modelos Existentes	15
3.3. Ajuste dos Modelos Existentes.....	17
4. Modelo Não Lineares	27
4.1. Modelos Existentes.....	27
4.2. Modelos Propostos	27
4.2.1. Modelo de Segunda Ordem.....	27
4.2.2. Modelo de Terceira Ordem	30
4.2.3. Modelo de Quarta Ordem.....	32
4.2.4. Modelo de Quinta Ordem.....	35
4.2.5. Comparação entre os Modelos	37
5. Conclusões.....	39

5.1. Modelo de Previsão Escolhido	39
5.2. Trabalhos Futuros	42
Referências Bibliográficas.....	44
ANEXO I: Dados Utilizados nos Modelos	47

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação dos Compósitos [10].....	4
Figura 2 - Classificação dos Compósitos [8].....	4
Figura 3 - Evolução da produção de alguns materiais nos EUA [9]	5
Figura 4 - Variação do Módulo de Elasticidade de um Polímero Linear com a Variação da Temperatura.....	7
Figura 5 - Termogramas para a Resina Epóxi sem Adição de Nanopartículas – DMA [7]	8
Figura 6 - Resultado dos Estudos de Surdiman <i>et al.</i> - Resistência a Tração e Alongamento [16]	9
Figura 7 - Resultado dos Estudos de Surdiman <i>et al.</i> - Módulo de Elasticidade [16].....	9
Figura 9 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação entre Resultado Estudo e Modelos Lineares Existentes	16
Figura 10 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação entre Resultado Estudo e Modelos Lineares Existentes	16
Figura 12 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Regra das Misturas e Regra das Misturas Ajustada	18
Figura 13 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Regra das Misturas e Regra das Misturas Ajustada	18
Figura 16 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Voigt-Reuss e Ajustes Lineares no Modelo de Voigt-Reuss	20
Figura 17 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Voigt-Reuss e Ajustes Lineares no Modelo de Voigt-Reuss.....	21
Figura 20 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Halpim-Tsai e Ajustes Lineares no Modelo de Halpim-Tsai	23
Figura 21 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Halpim-Tsai e Ajustes Lineares no Modelo de Halpim-Tsai	23
Figura 22 - Comparação entre os Modelos de Choudhury [20]	24
Figura 23 - Correção do Modelo de Cox em Relação a Regra das Misturas	25
Figura 26 - Modelo de Segunda Ordem - Resina Epóxi	29
Figura 27 - Modelo de Segunda Ordem - Resina Poliéster	29
Figura 20 - Modelo de Terceira Ordem - Resina Epóxi	31

Figura 21 - Modelo de Terceira Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster	32
Figura 34 - Modelo de Quarta Ordem - Resina Epóxi	34
Figura 35 - Modelo de Quarta Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster.....	34
Figura 24 - Modelo de Quinta Ordem - Resina Epóxi	36
Figura 39 - Modelo de Quinta Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster.....	36
Figura 40 - Comparação entre Modelos Linear e Não Linear - Resina Epóxi	40
Figura 41 - Comparação entre Modelos Linear e Não Linear - Resina Poliéster.....	40
Figura 42 - Dispersão dos Dados Disponíveis para Regressão	42

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades das Resinas	10
Tabela 2 - Propriedades da Partícula	11
Tabela 3 - Ajuste - Regra das Misturas	17
Tabela 4 - Ajuste - Modelo Voigt-Reuss (1)	19
Tabela 5 - Ajuste - Modelo Voigt-Reuss (2)	20
Tabela 6 - Ajuste - Modelo Halpim-Tsai (1)	22
Tabela 7 - Ajuste - Modelo Halpim-Tsai (2)	22
Tabela 5 - Comparação entre os Parâmetros de Aderência dos Modelos	25
Tabela 9 - Modelo Não Linear - Segunda Ordem (1).....	28
Tabela 10 - Modelo Não Linear - Segunda Ordem (2).....	28
Tabela 11 - Modelo Não Linear - Terceira Ordem (1)	30
Tabela 12 - Modelo Não Linear - Terceira Ordem (2)	30
Tabela 13 - Modelo Não Linear - Quarta Ordem (1)	32
Tabela 14 - Modelo Não Linear - Quarta Ordem (2)	33
Tabela 15 - Modelo Não Linear - Quinta Ordem (1)	35
Tabela 5 - Tabela de Comparação entre Coeficientes - Modelos Não Lineares Propostos	37
Tabela 6 - Comparação entre os Parâmetros de Aderência dos Modelos	37
Tabela 7 - Comparação entre os Modelos Halpim-Tsai Ajustado (1) e o Modelo Não Linear de Quarta Ordem	41
Tabela 19 - Valor e Nanopartícula - Exemplo para Tradução de Nanopartícula em Valores Numéricos.....	43

Capítulo 1

1. Introdução

A coleta, tratamento e análise de dados são atividades corriqueiras em diversas áreas, sobretudo nas que tratam da criação de novas tecnologias. Uma das técnicas que podem ser aplicadas durante a etapa de análise é a determinação de modelos matemáticos para previsão ou explicação do comportamento dos dados. Propriedades mecânicas, químicas, elétricas, demandas de consumo, indicadores de processo, confiabilidade de equipamento, preço de commodities, entre diversos outros dados são diariamente modelados para auxiliar na tomada de decisão. Artigos que tratam de modelos matemáticos ou que analisam a importância deles para tomada de decisão são abundantemente encontrados em repositórios brasileiros e estrangeiros. [1-5]

1.1. Motivação

Nos últimos anos, os materiais compósitos e nanocompósitos vem ganhando grande espaço no ambiente acadêmico e também em aplicações industriais. Um artigo que trata da importância dos nanocompósitos de base polimérica e de sua utilização na indústria alimentícia¹ é intitulado “*Polymer Nanocomposites are The Future*” de autoria de Downing-Perrault [6]. Dentre as pesquisas realizadas, várias delas são para avaliar o comportamento destes materiais conforme a variação do teor de nanopartículas no compósito. Seguindo esse raciocínio, Souza [7] estudou o comportamento termomecânico de diversos nanocompósitos com diferentes combinações de matriz e partícula. Durante esse estudo, foram coletados diversos dados que poderiam passar pelo processo de tratamento e construção de modelos matemáticos para previsão de propriedades térmicas e mecânicas. Um dos dados coletados durante estes estudos e que é passivo de ser modelado é o módulo de armazenamento. Entender o comportamento desta propriedade pode ajudar a aprimorar o controle do processo de fabricação destes nanocompósitos e, com isso, sua aplicação industrial, por exemplo.

¹ Segundo o artigo na indústria alimentícia uma das aplicações mais utilizadas no dia de hoje são as embalagens flexíveis.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi determinar um modelo matemático que previsse o módulo de armazenamento de nanocompósitos formados por uma matriz polimérica (epóxi ou poliéster) de módulo de elasticidade conhecido e carga de óxido de cobre de diâmetro médio de 40nm com teor máximo de 10%v/v. Para isso, utilizou-se de regressões lineares para ajustes de modelos já apresentados na comunidade acadêmica e polinomiais para formação de novos modelos. Todas as regressões foram realizadas no software *Statistica* 8².

1.3. Organização do Trabalho

Este trabalho foi organizado da seguinte maneira:

- Capítulo 1 - Introdução: apresentação da motivação, da justificativa, do objetivo, bem como de uma síntese da metodologia utilizada e da organização deste trabalho.
- Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: apresentação dos principais conceitos utilizados na construção deste trabalho, bem como de outros trabalhos sobre alteração de propriedades de nanocompósitos. Neste capítulo também foi descrito o processo de coleta de dados por Souza [7].
- Capítulo 3 - Modelos Lineares: apresentação dos modelos de previsão gerados a partir de adaptações de modelos lineares existentes.
- Capítulo 5 - Modelo Não Lineares: apresentação dos modelos não lineares gerados a partir dos dados de módulo de armazenamento e teor.
- Capítulo 6 - Conclusões: identificação do melhor modelo encontrado, além de sua análise e apresentação de quais trabalhos podem ser realizados a partir deste trabalho.

² O software STATISTICA 8 é de fabricação da StatSoft, INC contudo hoje este pacote é comercializado com o nome de StatSoft pela Dell Software. A partir deste ponto o software será chamado somente de *Statistica*.

Capítulo 2

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Definições

Nesta sessão serão definidos os termos: materiais compósitos, materiais nanocompósitos, módulo de elasticidade, módulo de armazenamento e módulo de perda.

2.1.1. Materiais Compósitos e Nanocompósitos

Segundo Neto e Pardini [8], “a característica básica dos compósitos é combinar a nível macroscópico, pelo menos duas fases distintas denominadas de matriz e reforço”. A partir disso, haverá uma gigantesca gama de materiais que são classificados como compósitos. Segundo Padilha [9], “os materiais compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais.”

As matrizes dos compósitos podem ser materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos. Os reforços também seguem a mesma lógica, podendo se apresentar isoladamente como outro tipo de material. Um fator bastante relevante, em relação ao reforço, é a sua geometria. Sendo assim, a combinação de reforços com formas, tamanhos e quantidades multiplamente variados formam uma gigantesca gama de materiais.

Diversas formas de classificação podem ser utilizadas ao se tratar de compósitos. As Figura 1 e Figura 2 mostram duas formas de classificação adotadas, respectivamente, por Callister [10] e Neto e Pardini [8].

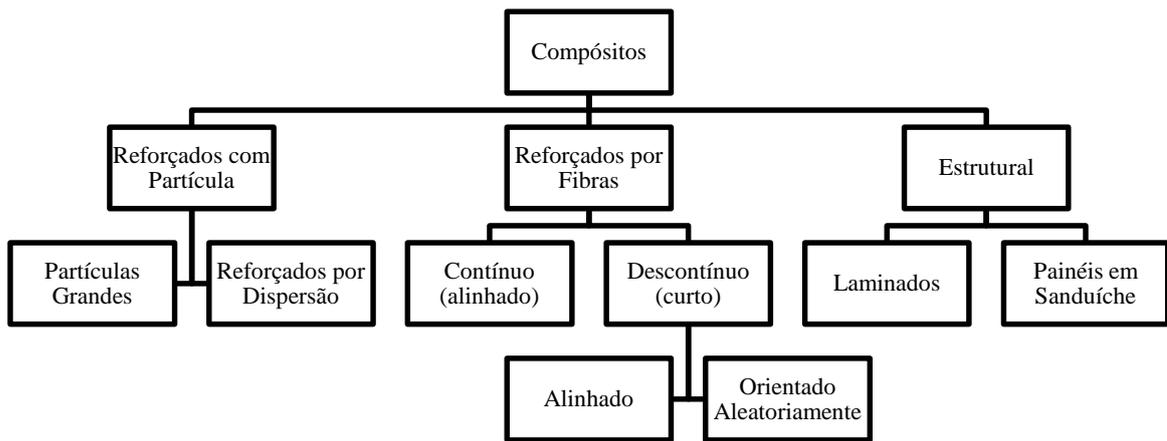


Figura 1 - Classificação dos Compósitos – Adaptado [10]

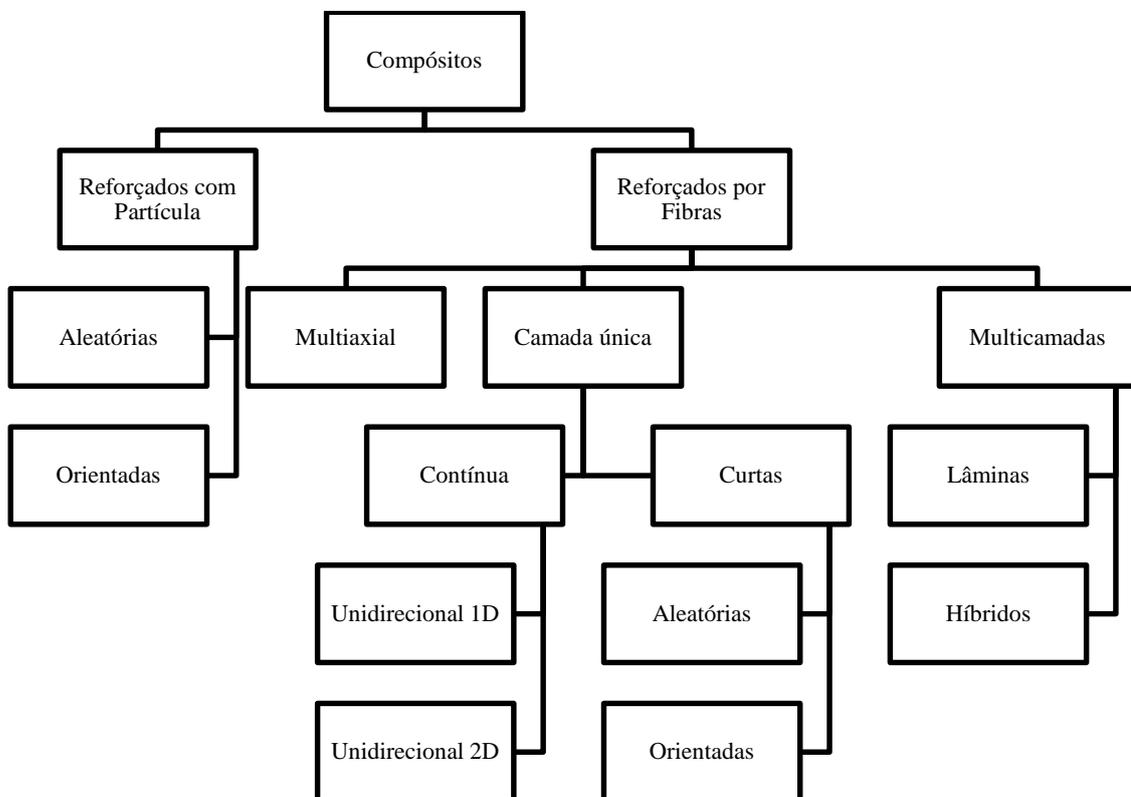


Figura 2 - Classificação dos Compósitos - Adaptado [8]

Analisando as classificações propostas, vê-se uma convergência entre as mesmas, verificando-se que o que caracterizará o compósito é o tamanho, a forma e a interação entre o reforço e a matriz. Vale lembrar, também, que a combinação desses três fatores, juntamente com a proporção entre o reforço e a matriz, é que irá caracterizar as propriedades mecânicas do compósito.

O estudo e classificação dos materiais compósitos se iniciou, segundo Callister [10], no meio do século XX com a fabricação de compósitos de base polimérica reforçados com fibras de vidro. Contudo, os materiais compósitos são conhecidos há bastante tempo. A madeira, por exemplo, é um compósito natural no qual tanto o reforço quanto a matriz são polímeros. Já o concreto, amplamente e historicamente presente nas construções, é um agregado de cimento reforçado com partículas finas (areia) e grossas (pedregulhos). No caso do concreto, ainda é possível ter a presença de barras de aço aumentando, ainda mais, suas características estruturais.

A Figura 3 foi utilizada por Padilha [9] para ilustrar no livro *Materiais de Engenharia* o desenvolvimento dos compósitos.

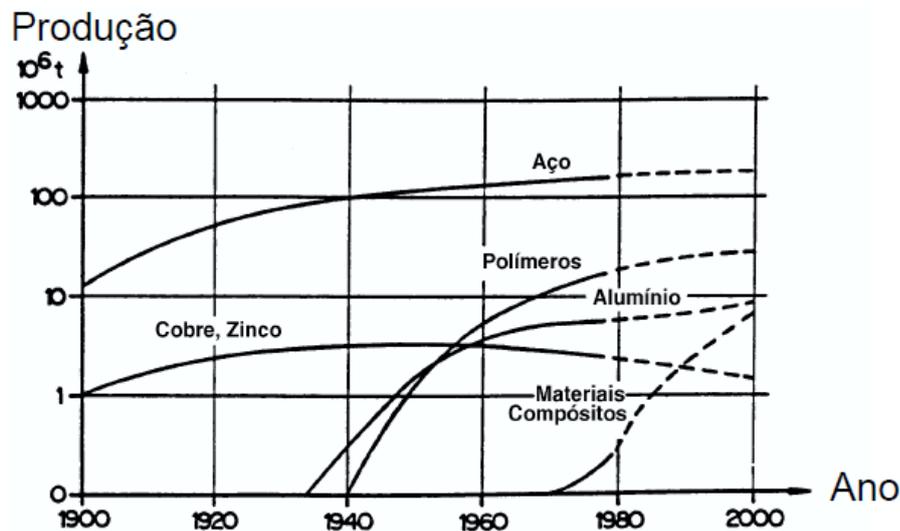


Figura 3 - Evolução da produção de alguns materiais nos EUA [9]

Pode-se considerar que a evolução dos compósitos são os nanocompósitos. Da mesma forma que seus antecessores, os nanocompósitos também são formados por uma matriz e um reforço. Nesse caso, também chamado de carga. Cupertino [11] cita que, além da função de alterar as propriedades do material, os reforços nos compósitos também têm como objetivo preencher possíveis espaços vazios na matriz. Já no caso dos nanocompósitos, a interação entre as partículas ocorre em nível atômico produzindo, assim, drásticas alterações nas propriedades mecânicas, elétricas, óticas e térmicas do material final, não tendo somente a finalidade de preencher possíveis vazios.

Dessa forma, considera-se que nanocompósitos são compósitos formados por duas ou mais fases nas quais uma delas encontra-se em escala nanométrica [12]. Completando essa afirmação, Monacha *et al.* [13] e Luo *et al.* [14] ainda afirmam que a nanofase deverá ser

inferior a 100nm. Contudo, outros autores também tratam compósitos fabricados com carga em valores de até 500nm como nanocompósitos [15] inclusive referindo a esse limite de tamanho das nanopartículas. Uma consideração a respeito de composição para polímeros nanocompósitos feita por Surdiman *et al.* [16] é que o limite, em massa, da nanofase é de 5%, contudo, esse valor também não é consenso entre pesquisadores. No trabalho de Zhao *et al.* [17], por exemplo, a concentração mássica supera este limite.

2.1.2. Módulo de Elasticidade, de Armazenamento e de Perda

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, de um material talvez seja uma das propriedades mais conhecida dos materiais. Em suma, essa propriedade relaciona a deformação de um material em função do esforço percebido por ele. Em termos matemáticos, o módulo de elasticidade é a derivada da curva tensão x deformação durante a fase linear da mesma, ou seja, na região em que o material se comporta obedecendo a Lei de Hooke ($\sigma = E\epsilon$) como uma mola simples [10].

Conforme citado, uma das possibilidades de matriz para compósitos e nanocompósitos são os polímeros. Por sua vez, alguns polímeros apresentam comportamento mecânico bastante diferente em função da temperatura de trabalho. Neste sentido, em baixas temperaturas, alguns polímeros se comportam basicamente como vidro, ou seja, são bastante rígidos e se deformam instantaneamente ao serem solicitados mecanicamente. Entretanto, ao cruzarem determinada temperatura conhecida como transição vítrea, os mesmos passam a se comportar como se fossem uma borracha. A partir dessa temperatura, então, o polímero é altamente maleável se comportando como um fluido bastante viscoso com resposta retardada de deformação em relação a aplicação de um esforço. Essa condição é conhecida como viscoelasticidade [10].

A Figura 4 apresenta um material com esse tipo de comportamento, conforme visto no trabalho de Gimenez [18].

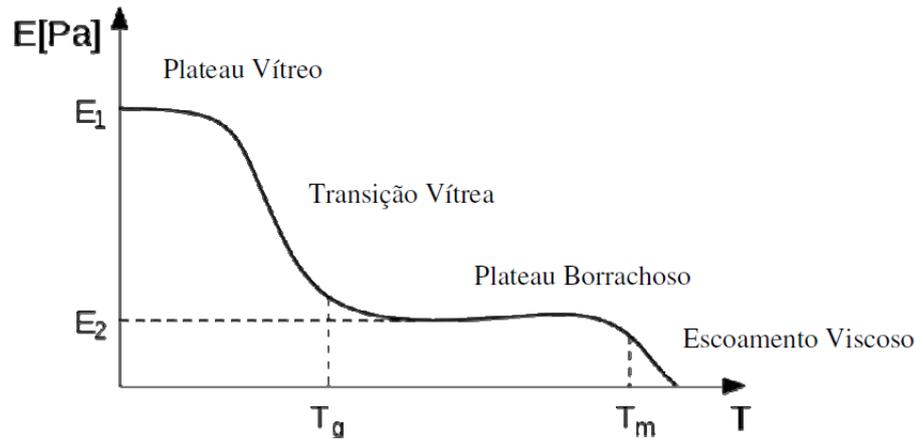


Figura 4 - Variação do Módulo de Elasticidade de um Polímero Linear com a Variação da Temperatura

Vários estudos são realizados a fim de determinar quanto mais vítreo ou borrachoso encontra-se um material, ou seja, para determinar os módulos de armazenamento e de perdas. Para isso, uma das formas de determinar estas propriedades são os estudos de análise mecânica dinâmica (DMA, em inglês, *Dynamic Mechanical Analysis*). Em um de seus trabalhos, Kwan [19] faz uma explicação a respeito dos testes de DMA. Em resumo, neste tipo de estudo uma tensão em formato de onda senoidal é aplicada ao material. A partir disso, as medições de deformação senoidal são feitas de modo controlado com o aumento da temperatura.

Após certo tratamento matemático, obtêm-se três propriedades do polímero. O primeiro deles é o módulo de armazenamento (ou módulo elástico) que refere-se a capacidade de um material de guardar energia e deformar em fase com a tensão aplicada. Já o módulo de perda (ou módulo viscoso) refere-se a quanto o material deixa de se deformar em fase com a tensão aplicada. Matematicamente, essa propriedade é tratada como um número complexo. Por fim, o módulo borrachoso, também conhecido como complexo, é a soma complexa dos módulos de armazenamento e de perda³.

Uma curva retirada de um dos testes DMA realizados no trabalho de Souza [7] é mostrada na Figura 5.

³ De forma simplificada, Gimenez [17] em seu trabalho também faz uma breve descrição destas propriedades.

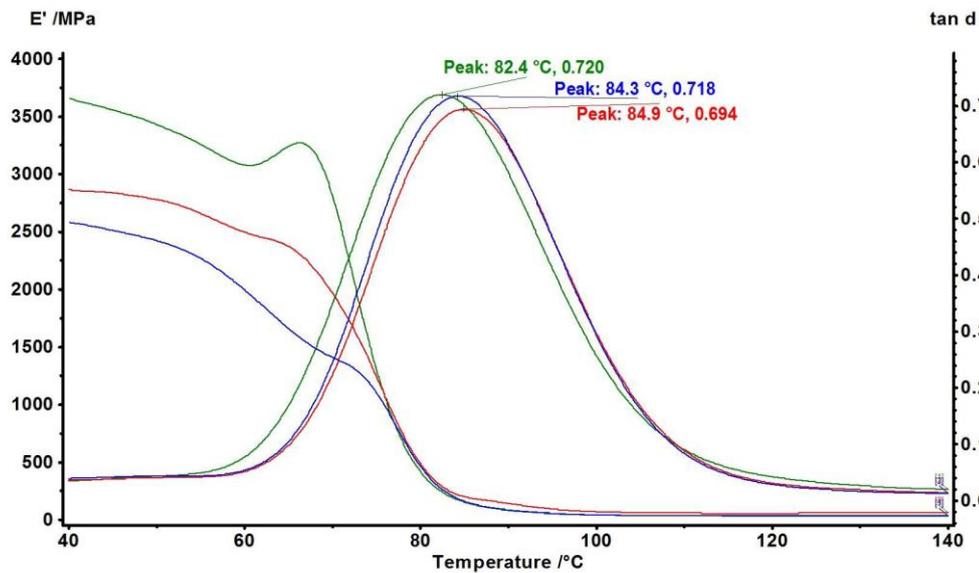


Figura 5 - Termogramas para a Resina Epóxi sem Adição de Nanopátículas – DMA [7]

Conforme pode ser visto no gráfico, o aumento de temperatura faz com o módulo de armazenamento, eixo y principal, decresça com um aumento do módulo de perda. Além disso, neste gráfico também pode-se ver o valor da tan d que nada mais é que a razão do o módulo de perda pelo módulo de armazenamento. O máximo desta variável ocorre quando o material encontra-se na temperatura de transição vítrea, conforme mostra o próprio gráfico.

Considerando a definição de módulo de elasticidade e do módulo de armazenamento, verifica-se uma certa semelhança, porém não é correto afirmar que os dois são iguais [19]. Contudo, em temperaturas mais baixas que a de transição vítrea estas duas propriedades podem ser consideradas iguais já que o componente de perda é mínimo.

2.2. Alterações nas Propriedades de Nanocompósitos

Diversos artigos são encontrados na literatura sobre modificações de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de materiais nanocompósitos. Surdiman *et al.* [16], por exemplo, utilizou partículas de sílica (70-80nm) em uma matriz de poliéster insaturado (UPR 108) catalisada com peróxido de metiletilcetona (MEKP). As concentrações em massa foram variadas entre 0 e 2,5wt%. Foram estudadas as propriedades mecânicas de resistência a tração, alongamento e módulo de elasticidade. Além disso, foram determinadas a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão e a variação da entalpia do poliéster. A Figura 6 e a Figura 7 apresentam alguns dos resultados deste estudo.

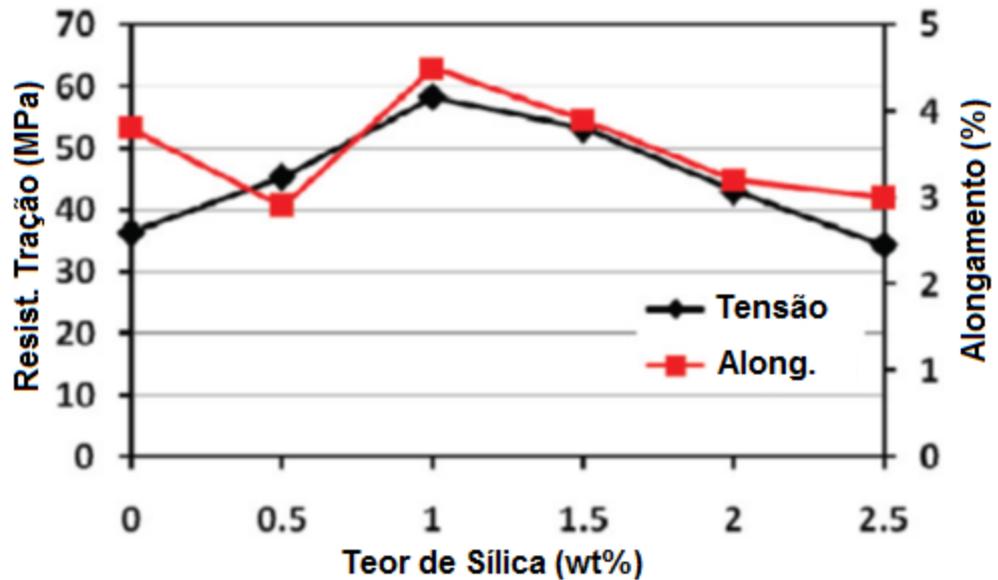


Figura 6 - Resultado dos Estudos de Surdiman *et al.* - Resistência a Tração e Alongamento [16]

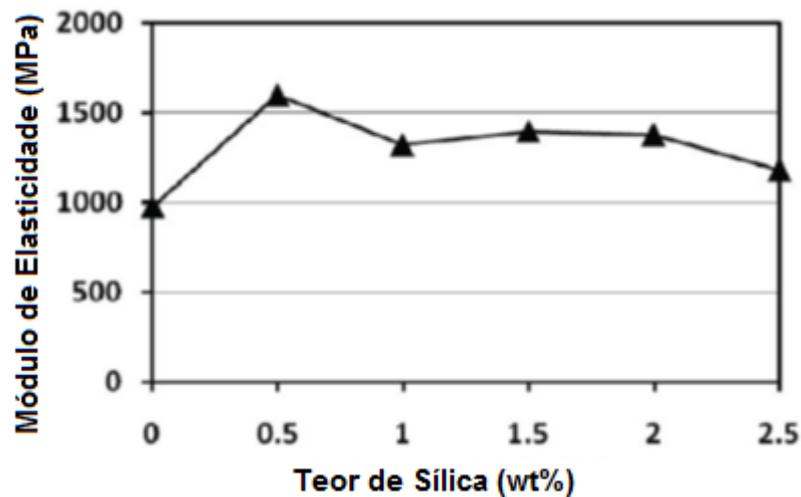


Figura 7 - Resultado dos Estudos de Surdiman *et al.* - Módulo de Elasticidade [16]

Vê-se que o máximo de resistência da tração e do alongamento é encontrado na concentração de 1wt%. Já para o módulo de elasticidade, ou módulo de Young, o máximo encontrado é para a concentração de 0,5wt%.

Os estudos conduzidos por Zhao *et al.* [17], além de verificarem as mudanças nas propriedades dos compósitos, também verificaram se o tratamento das nanopartículas, antes de serem adicionadas à matriz, influenciou nas propriedades finais. Para este estudo então, utilizou-se a resina epóxi Huntsman Araldite®, nanopartículas de Al₂O₃ (45nm) e, para tratamento da nanofase, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES). As variações de concentração

foram de 0 a 20phr⁴. Foram estudadas diversas propriedades como temperatura de transição vítrea, resistência a tração, alongamento e módulo de elasticidade.

Os resultados do estudo apontaram que o tratamento da nanopartícula reduziu o módulo de elasticidade máximo encontrado, contudo, com esta redução houve um aumento no alongamento verificado. Além disso, é válido comentar que, aparentemente, o estudo realizado não chegou a concentração crítica para a mistura de Huntsman Araldite® e nanopartículas de Al₂O₃ (45nm), uma vez que os dados apresentados não mostram um ponto de redução de alguma das propriedades, como mostrado, por exemplo, nos estudos de Surdiman.

2.3. Coleta dos Dados

Os estudos realizados por Souza [7] abrangeram uma grande gama de nanopartículas. Foram formados materiais a partir das cargas de CuO, Al₂O₃, ZnO e TiO₂ com resinas epóxi e poliéster. As modelagens que foram traçadas neste trabalho foram feitas a partir dos dados deste estudo para a partícula de CuO e, por isto, somente os resultados para esta carga são mostrados.

A resina epóxi utilizada neste trabalho foi a RR515 misturada com um endurecedor amino alifático na proporção de 25phr. Já a resina poliéster utilizada foi a Polylyte® 10316-10 polimerizada com peróxido de metiletilcetona (MEKP). A Tabela 1 e a

Tabela 2 apresentam as propriedades da matriz e da carga.

Tabela 1 - Propriedades das Resinas

Propriedade	Epóxi	Poliéster
Viscosidade a 25°C, μ (cP)	12000-13000	250-350
Densidade, ρ (kg/m³)	1160	1090
Temperatura de Distorção de Calor (°C)	50	85
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	2,4-5,0	2,1-4,4
Resistência a Flexão (MPa)	60	45
Resistência a Tração (MPa)	73	40
Máximo Alongamento (%)	4	1

⁴ A abreviação phr significa *parts per hundred parts of resin*, em tradução direta, partes por centenas de resina. Ou seja, para cada 5kg deverão ser adicionadas a 100kg de resina. O estudo traz estes dados também em concentração volumétrica.

Tabela 2 - Propriedades da Partícula

Propriedade	CuO
Tamanho Partícula (nm)	30-50
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	30
Densidade Real (kg/m³)	6300-6490
Morfologia	Esférica
Superfície Específica, SSA (103 m²/kg)	13,1
Pureza	99%

Para cada um dos compostos formados, foram estudadas as seguintes propriedades: temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento, densidade de ligações cruzadas e temperatura de estabilização. As variações de teor foram de 0 a 10vol%.

As tabelas de dados utilizados nos modelos encontram-se no apêndice.

Capítulo 4

3. Modelos Lineares

3.1. Modelos Existentes

Conforme exposto na revisão bibliográfica, os módulos de elasticidade e de armazenamento guardam certa proximidade teórica, porém não são iguais. Além disso, para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, o valor do módulo de elasticidade pode ser aproximado pelo módulo de armazenamento. Dessa forma, tentou-se modelar o módulo de armazenamos dos nanocompósitos a partir dos módulos de elasticidade da matriz e da carga e do teor da carga no compósito.

O modelo matemático mais conhecido para prever o módulo de elasticidade de compósitos é a Regra das Misturas, conforme cita Callister [10]. Nesse caso, tem-se que:

$$E_c = (1 - V_f)E_m + E_f V_f$$

onde,

E = módulo de elasticidade

V = fração volumétrica

c = propriedades relacionadas ao compósito

m = propriedades relacionadas a matriz

f = propriedades relacionadas a partícula

Choudhury [20] analisou as propriedades mecânicas de compósitos com matriz em HDPE e fibra de sisal como reforço. O objetivo dessa combinação era aumentar as propriedades mecânicas do material (limite de resistência e módulo de elasticidade). Neste artigo, foram apresentados para estimar o módulo de elasticidade dois modelos para estado plano de tensões (*Voigt-Reuss* e *Halpin-Tsai*) e dois modelos considerando a triaxialidade de tensões (regra das misturas modificada e Cox). A partir desses modelos e realizando as devidas adaptações, tentou-se prever o módulo de armazenamento dos nanocompósitos fabricados no estudo de Souza [7].

O primeiro modelo presente no estudo de Choudhury foi o Modelo de Vougt-Reuss:

$$E_c = \frac{3}{8} [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] + \frac{5}{8} \left[\frac{E_f E_m}{E_f (1 - V_f) + E_m V_f} \right]$$

onde,

E = módulo de elasticidade

V = fração volumétrica

c = propriedades relacionadas ao compósito

m = propriedades relacionadas a matriz

f = propriedades relacionadas a partícula

O segundo modelo apresentado no estudo foi o modelo de Halpim-Tsai:

$$E_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2(l_f/d_f)n_f(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f}$$

$$n_L = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2(l_f/d_f)}$$

$$n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

onde,

E = módulo de elasticidade

V = fração volumétrica

l = comprimento

d = diâmetro

c = propriedades relacionadas ao compósito

m = propriedades relacionadas a matriz

f = propriedades relacionadas a partícula

Esse modelo precisa de uma adaptação para ser utilizado com nanopartículas. Como a partícula é esférica, o valor do comprimento é igual ao valor do diâmetro. Nesse caso,

$$E_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2n_L(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f}$$

$$n_L = n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

O terceiro modelo apresentado por Choudhury é a regra das misturas modificada

$$E_c = \frac{1}{5} E_f V_f + (1 - V_f) E_m$$

onde,

E = módulo de elasticidade

V = fração volumétrica

c = propriedades relacionadas ao compósito

m = propriedades relacionadas a matriz

f = propriedades relacionadas a partícula

Se comparada a regra das misturas clássica, a modificação encontra-se na contribuição das propriedades da partícula para a propriedade final do compósito. Dado que é muito menor que o termo que indica a influência da matriz, esse modelo será descartado e somente foi aqui apresentado por compor os modelos presentes no trabalho de Choudhury [20].

O quarto e último modelo apresentado foi o modelo de Cox,

$$E_c = \frac{1}{5} n_L E_f V_f + (1 - V_f) E_m$$

$$n_L = 1 - \frac{\tan \beta s}{\beta s}$$

$$s = \frac{2l_f}{0.5d_f}$$

$$\beta^2 = \frac{2\pi E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln(1/V_f)}$$

onde,

E = módulo de elasticidade

V = fração volumétrica

ν = coeficiente de Poisson

l = comprimento

d = diâmetro

c = propriedades relacionadas ao compósito

m = propriedades relacionadas a matriz

f = propriedades relacionadas a partícula

Esse é modelo também precisa de uma adaptação para ser utilizado com nanopartículas. Como a partícula é esférica, o valor do comprimento é igual ao valor do diâmetro. Neste caso,

$$E_c = \frac{1}{5} n_L E_f V_f + (1 - V_f) E_m$$

$$n_L = 1 - \frac{\tan \beta s}{\beta s}$$

$$s = 4$$

$$\beta^2 = \frac{2\pi E_m}{E_f (1 + \nu_m) \ln(1/V_f)}$$

Analisando-se este modelo, percebe-se que ele pode ser considerado como uma nova modificação da Regra das Misturas. Entretanto, para esse caso, a contribuição das propriedades da partícula no compósito varia conforme a alteração no teor da própria partícula.

3.2. Aplicação dos Modelos Existentes

A aplicação direta dos modelos existentes não foi capaz de prever os dados obtidos nos estudos de Souza [7], conforme esperado. A Figura 8 e a Figura 9 mostram a comparação entre os valores do estudo e os valores obtidos pelos modelos. Vale ressaltar que, apesar dos modelos terem sido mostrados separadamente para cada resina, isso somente foi feito para melhorar a apresentação dos dados.

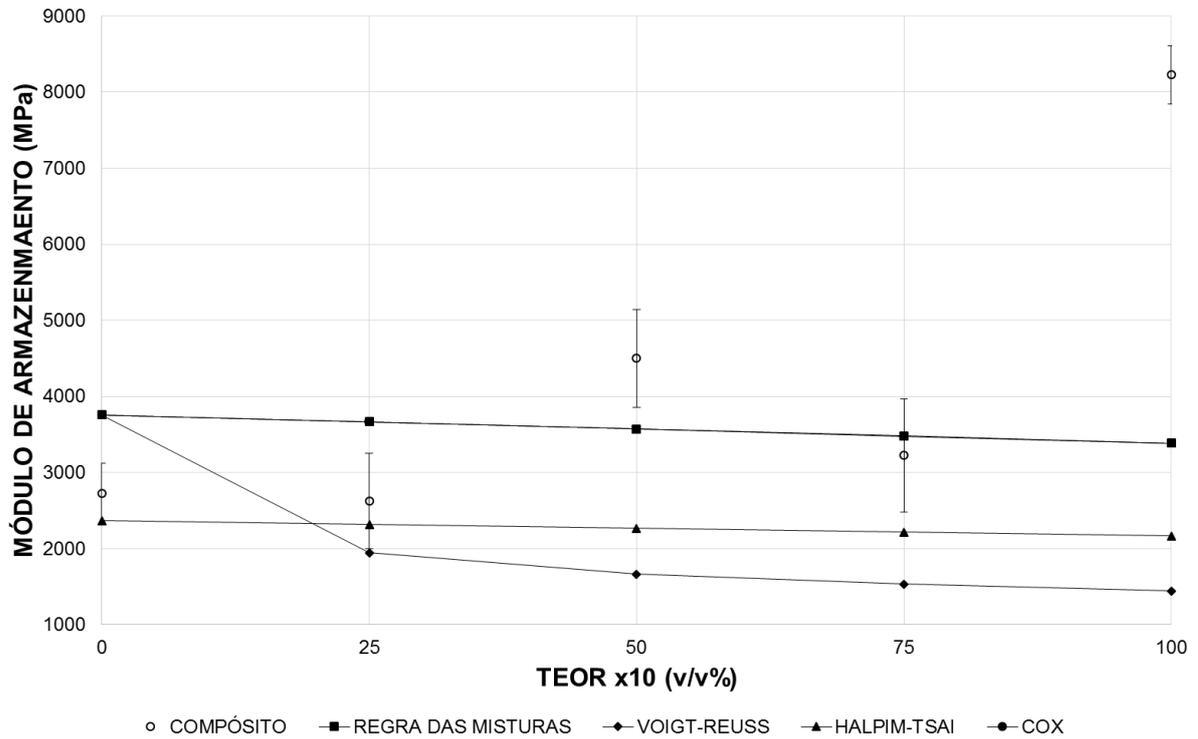


Figura 8 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação entre Resultado Estudo e Modelos Lineares Existentes

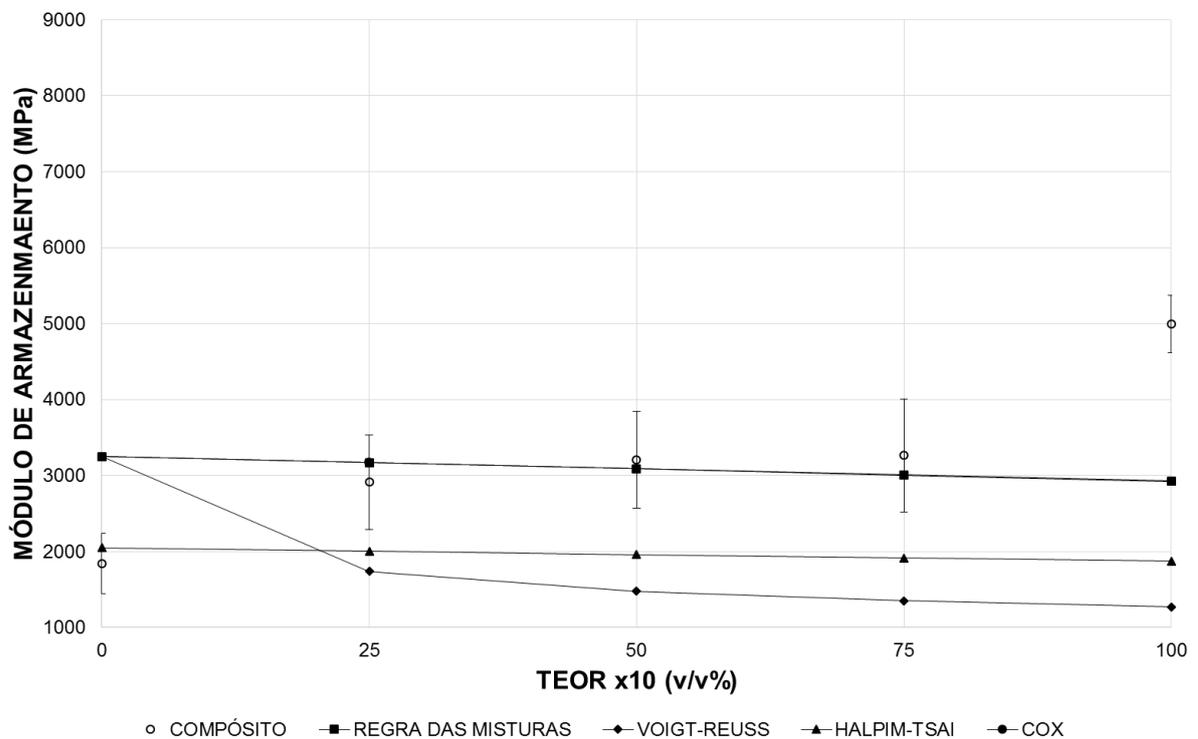


Figura 9 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação entre Resultado Estudo e Modelos Lineares Existentes

Conforme vê-se nos gráficos, os modelos não convergem. Na verdade, verifica-se até mesmo uma divergência. Uma forma de tentar verificar se estes modelos ainda podem ser

utilizados é ajustá-los a partir de regressões lineares. Esta atividade foi realizada e descrita na próxima sessão.

3.3. Ajuste dos Modelos Existentes

Para que os modelos convergissem foi feita a introdução de termos de ajuste em cada uma das parcelas e de um termo independente. Todos esses termos foram calculados por regressão linear separando os termos de cada um dos modelos. Entretanto, o que já indicada o gráfico, em nenhuma das regressões consegue-se aproximar os modelos da realidade. Cada um dos modelos passará a ser analisado agora para provar que não podem ser aplicados.

O primeiro modelo que foi ajustado foi a Regra das Misturas. Retomando-o,

$$E = (1 - Vf)E_m + E_fV_f$$

sendo assim, o mesmo pode ser dividido em dois termos: o primeiro que descreve a influência das propriedades da matriz e o segundo que descreve a influência das propriedades das partículas. Após isso, a partir da regressão linear, pode-se calcular um termo de ajuste para cada uma destas parcelas de modo que o modelo fique com a seguinte equação:

$$E' = A \cdot (1 - Vf)E_m + B \cdot E_fV_f + C$$

onde,

E' = módulo de armazenamento

Os resultados da regressão de ajuste do primeiro modelo encontram-se todos na Tabela 3.

Tabela 3 - Ajuste - Regra das Misturas

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,74	Termo	Valor	p
R ²	0,54	A	2,04	0,05
R ² Ajustado	0,51	B	1455,82	0,00
p	<0,00	C	-5218,92	0,15
Desvio Padrão da Estimativa	1334,8			

Com os termos de ajuste, o modelo comporta-se conforme mostrado na Figura 10 e na Figura 11.

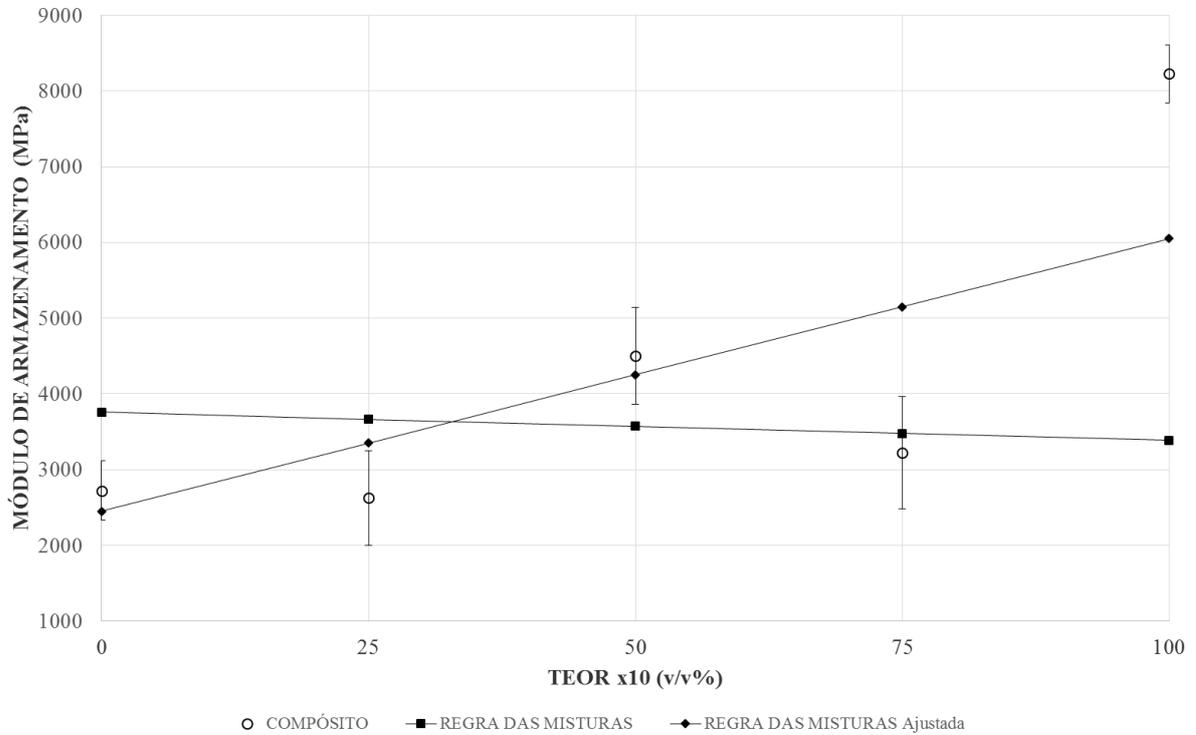


Figura 10 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Regra das Misturas e Regra das Misturas Ajustada

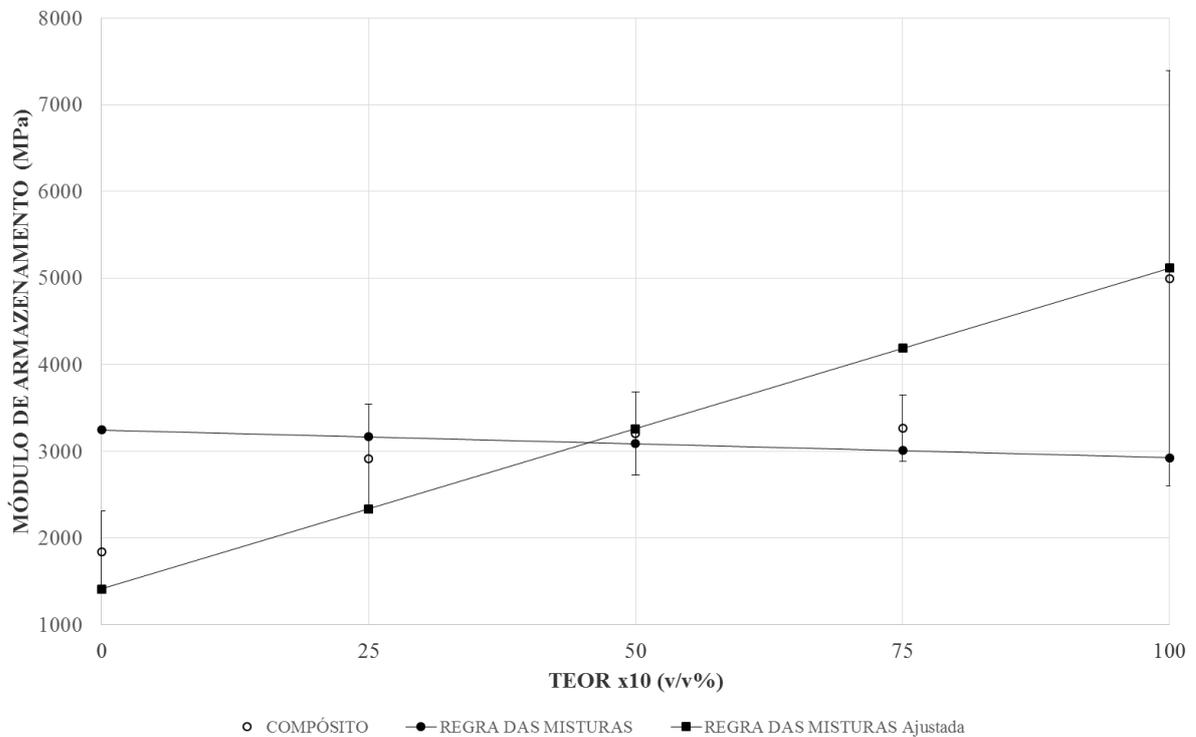


Figura 11 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Regra das Misturas e Regra das Misturas Ajustada

Analisando o modelo ajustado, vê-se que o ajuste linear do modelo foi capaz de trazê-lo para convergência. Além disso, a influência da concentração das partículas é um fato relevante para a previsão do módulo de elasticidade do compósito (p de B <<0,05). Com isso, a indicação seria de descartar o primeiro termo e tentar uma regressão somente do segundo termo. Contudo, isso acabaria por impor um modelo somente baseado no teor das nanopartículas, o que não seria útil.

O segundo modelo que foi ajustado foi o modelo de Voigt-Reuss. Retomando-o:

$$E_c = \frac{3}{8} [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] + \frac{5}{8} \left[\frac{E_f E_m}{E_f (1 - V_f) + E_m V_f} \right]$$

para esse modelo, os dois termos carregam as propriedades da matriz e da partícula, diferentemente da Regra das Misturas. Com a introdução dos termos de ajuste o modelo passa a ter a equação:

$$E'_c = A \cdot \frac{3}{8} [V_f E_f + (1 - V_f) E_m] + B \cdot \frac{5}{8} \left[\frac{E_f E_m}{E_f (1 - V_f) + E_m V_f} \right] + C$$

onde,

E' = módulo de armazenamento

Os resultados da regressão de ajuste do segundo modelo encontram-se todos na Tabela 4.

Tabela 4 - Ajuste - Modelo Voigt-Reuss (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,47	Termo	Valor	p
R ²	0,22	A	2,46	0,48
R ² Ajustado	0,17	B	-1,26	0,01
p	<0,03	C	1553,83	0,71
Desvio Padrão da Estimativa	1740,4			

Para esse modelo, tem-se que o fator de correção de B é mais forte que o fator A e que o próprio coeficiente independente. Sendo assim, é possível fazer um segundo ajuste no modelo

a fim encontrar uma melhor regressão, uma vez que os dois termos contêm propriedades da matriz e da nanopartícula. Nesse caso, para este novo ajuste, o modelo é descrito pela equação:

$$E'_c = B \cdot \frac{5}{8} \left[\frac{E_f E_m}{E_f (1 - V_f) + E_m V_f} \right] + C$$

Os resultados da regressão de segundo ajuste do segundo modelo encontram-se todos na Tabela 5.

Tabela 5 - Ajuste - Modelo Voigt-Reuss (2)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,45	Termo	Valor	p
R ²	0,21	B	-1,13	0,00
R ² Ajustado	0,18	C	4536,44	0,01
p	<0,01			
Desvio Padrão da Estimativa	1740,4			

O comportamento do modelo original e dos modelos ajustados pode ser visto na Figura 12 e na Figura 13.

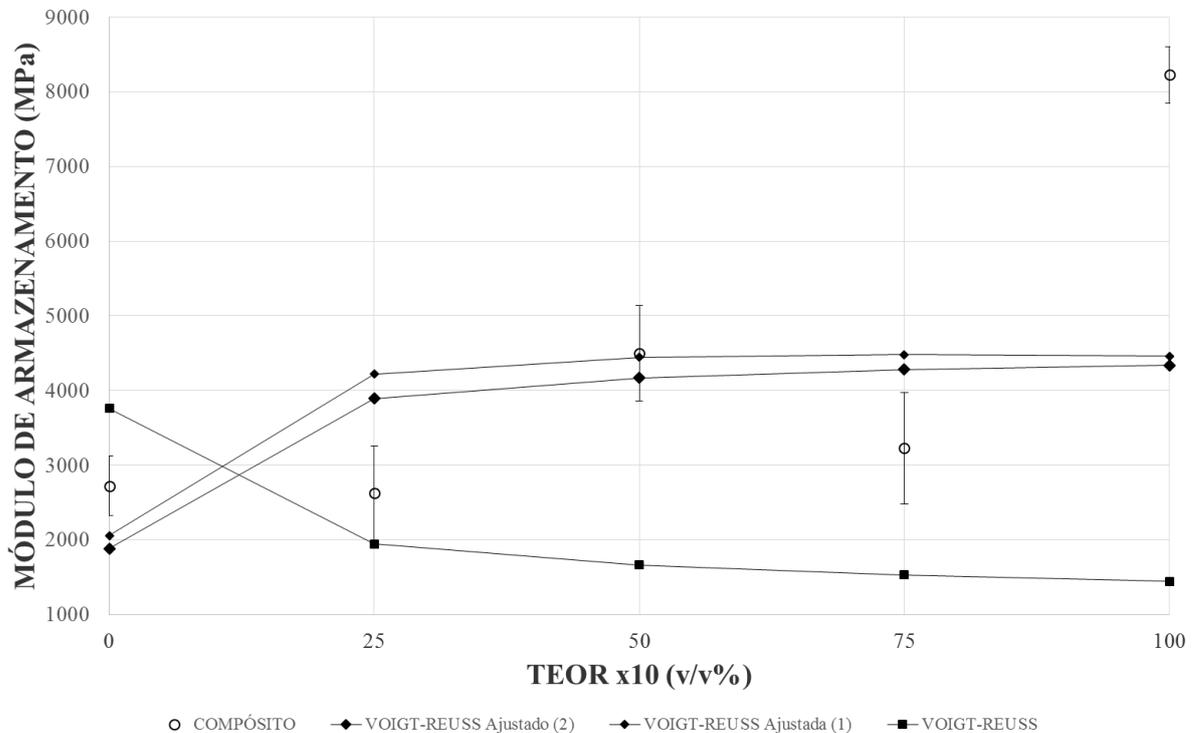


Figura 12 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Voigt-Reuss e Ajustes Lineares no Modelo de Voigt-Reuss

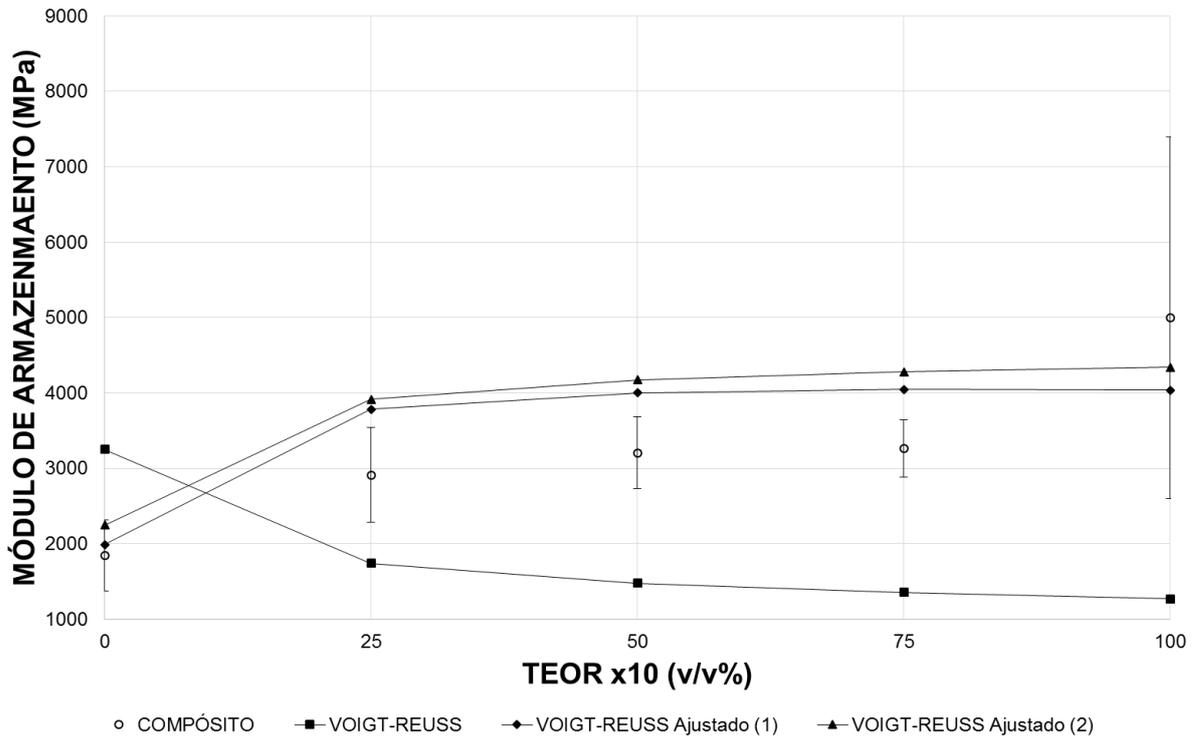


Figura 13 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Voigt-Reuss e Ajustes Lineares no Modelo de Voigt-Reuss

Para esse modelo, vê-se que o ajuste pela regressão linear foi capaz de conduzi-lo a convergir, contudo, em relação ao ajuste da Regra das Misturas, esse modelo é mais fraco em prever o valor do módulo de elasticidade.

O terceiro modelo trabalhado foi o de Halpim-Tsai, retomando-o:

$$E_c = \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2n_L(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f}$$

$$n_L = n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

que, em relação ao anteriores, também apresenta dois termos. Para esse modelo, igualmente ao de Vougt-Reuss, tem-se as propriedades tanto da matriz quanto da partícula nos dois termos. Dessa forma trabalharemos o ajuste a partir da seguinte equação:

$$E'_c = A \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2n_L(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + B \cdot \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f} + C$$

$$n_L = n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

Os resultados da regressão ajuste do terceiro modelo encontram-se todos na Tabela 6.

Tabela 6 - Ajuste - Modelo Halpim-Tsai (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,74	Termo	Valor	p
R ²	0,56	A	35,82	0,00
R ² Ajustado	0,53	B	2,32	0,14
p	<0,00	C	-3786,34	0,27
Desvio Padrão da Estimativa	1314,9			

Para esse modelo, tem-se que o termo de ajuste A é mais forte que o B e que o próprio coeficiente independente. Nele, pode-se, também, fazer um segundo ajuste. Os resultados da regressão deste novo ajuste do terceiro modelo encontram-se todos na Tabela 7.

Tabela 7 - Ajuste - Modelo Halpim-Tsai (2)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,72	Termo	Valor	p
R ²	0,52	A	30,88	0,00
R ² Ajustado	0,50	C	1313,85	0,02
p	<0,00			
Desvio Padrão da Estimativa	1345,9			

Diferentemente do segundo ajuste no modelo de Voigt-Reuss, para esse modelo o segundo ajuste enfraqueceu o modelo, apesar do valor p ter sido menor no segundo ajuste. O comportamento do modelo original e dos modelos ajustados pode ser visto na Figura 14 e na Figura 15.

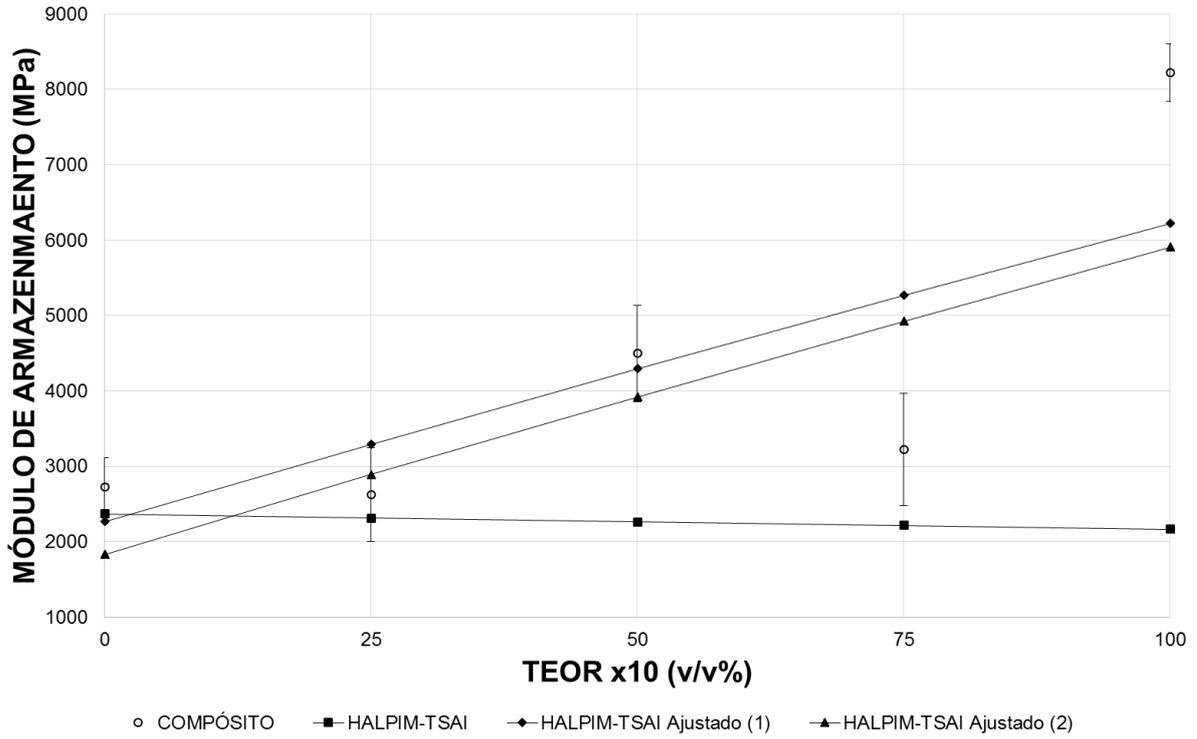


Figura 14 - Resina Epóxi e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Halpin-Tsai e Ajustes Lineares no Modelo de Halpin-Tsai

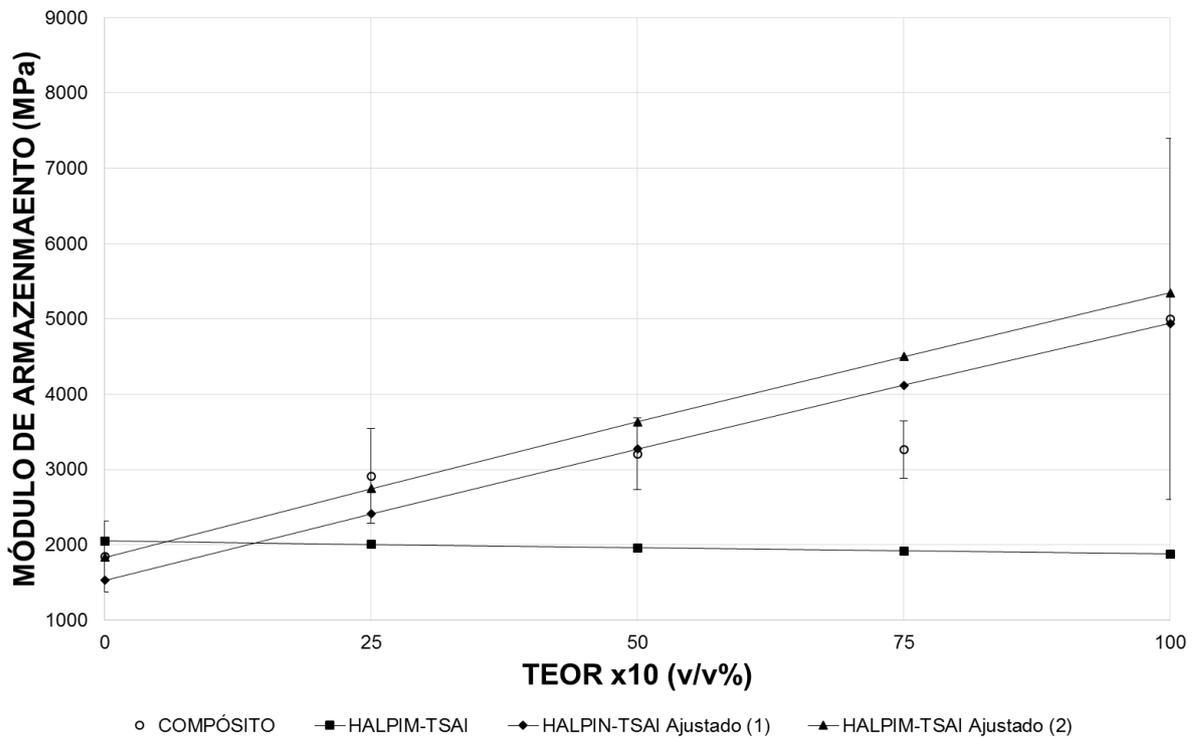


Figura 15 - Resina Poliéster e Nanopartículas de CuO - Comparação Modelo de Halpin-Tsai e Ajustes Lineares no Modelo de Halpin-Tsai

Para esse modelo, vê-se que o ajuste pela regressão linear foi capaz de conduzi-lo a convergir. Além disso, em relação ao ajuste da Regra das Misturas, esse modelo é mais forte em prever o valor do módulo de elasticidade.

O quarto e último modelo é o modelo de Cox, retomando-o:

$$E_c = \frac{1}{5} n_L E_f V_f + (1 - V_f) E_m$$

$$n_L = 1 - \frac{\tan \beta s}{\beta s}$$

$$s = 4$$

$$\beta^2 = \frac{2\pi E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln(1/V_f)}$$

Como citado anteriormente, esse modelo introduz uma nova correção na Regra das Misturas. Entretanto, esses modelos foram desenvolvidos para compósitos reforçados com fibra de sisal e, para esse tipo de material, a correção foi extremamente efetiva e pode ser vista na Figura 16.

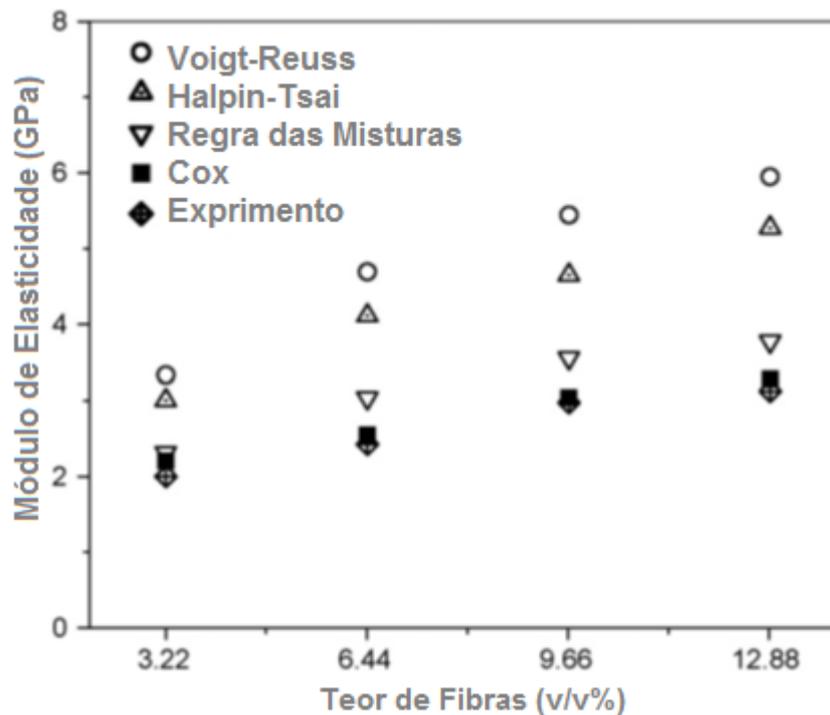


Figura 16 - Comparação entre os Modelos de Choudhury [20]

No caso, do ajuste do mesmo para nanopartículas, a correção não produziu alterações efetivas. A Figura 17 mostra que mesmo com 50% de teor de nanopartículas na matriz, para as resinas estudadas a correção em relação a Regra das Misturas permanece inferior a 1%. Isso justifica o não ajuste do modelo neste trabalho.

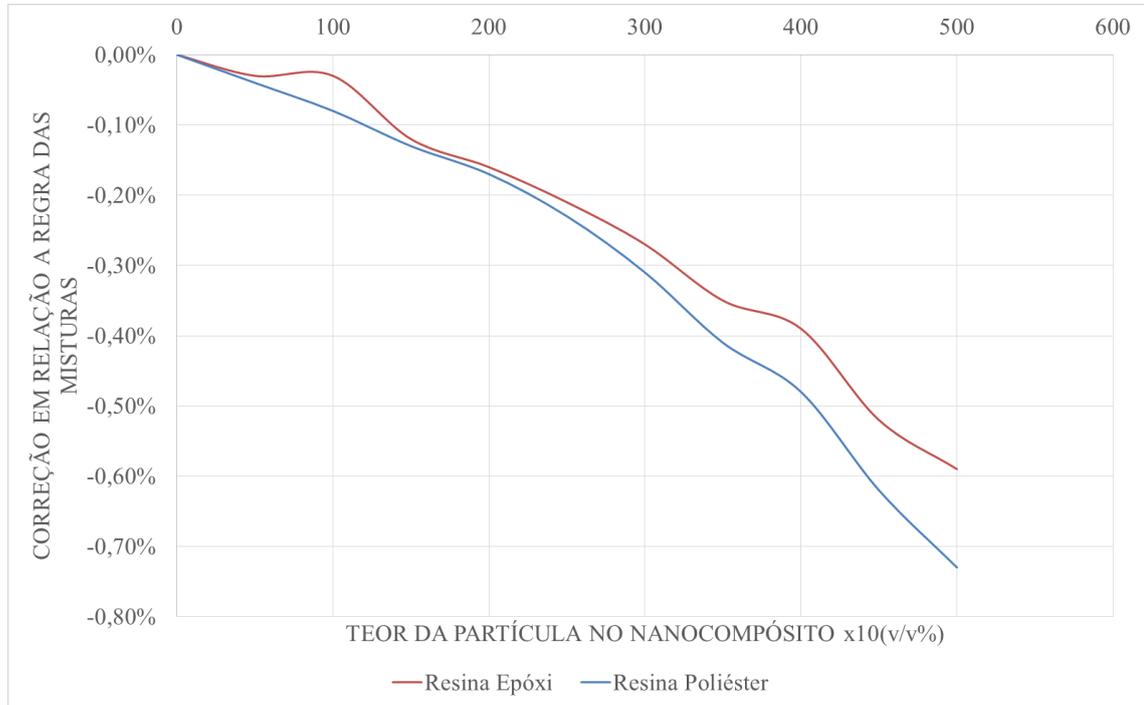


Figura 17 - Correção do Modelo de Cox em Relação a Regra das Misturas

A Tabela 8 mostra todas as características dos modelos e de seus ajustes.

Tabela 8 - Comparação entre os Parâmetros de Aderência dos Modelos

MODELO	R	R ²	R ² Ajustado	p<	Erro Padrão
Regra das Misturas Ajustada (1)	0,737	0,543	0,509	0,000	1336,773
Regra das Misturas Ajustada (2)	0,688	0,474	0,455	0,000	1408,829
Voigt-Reuss Ajustado (1)	0,475	0,225	0,168	0,032	1740,896
Voigt-Reuss Ajustado (2)	0,459	0,210	0,182	0,011	1725,881
Halpim-Tsai Ajustado (1)	0,747	0,558	0,525	0,000	1314,854
Halpim-Tsai Ajustado (2)	0,721	0,520	0,503	0,000	1345,938

Dos modelos estudados, aquele que apresenta melhor previsão do módulo de elasticidade para nanocompósitos é o modelo de Halpin-Tsai Ajustado (1). Para esse modelo, as equações que o descrevem são:

$$E'_c = A \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2n_L(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + B \cdot \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f} + C$$

$$n_L = n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

$$A = 35,82 ; B = 2,32 ; C = -3786,34$$

Capítulo 4

4. Modelo Não Lineares

4.1. Modelos Existentes

O trabalho de Cupertino [11] foi focado em realizar a modelagem de propriedades mecânicas. Nele são descritos todos os passos realizados durante a coleta, separação dos dados e, então, aplicação de técnicas de redes neurais para tal modelagem. Vale ressaltar que o trabalho realizado pelo pesquisador foi extremamente rico, ao abranger uma gama muito grande de matrizes, cargas, concentração, entre outros detalhes. Caso o modelo final fosse aqui disposto, seria possível tentar utilizá-lo com os dados do trabalho de Souza [7] a fim de confirmar o modelo ou propor ajustes pontuais para a utilização com os materiais utilizados.

4.2. Modelos Propostos

O *Statistica* pode modelar equações não lineares até a quinta potência. Nesse caso, desconsiderando as equações lineares e considerando que um modelo com no mínimo duas variáveis, uma da propriedade mecânica da matriz e a outra da concentração da carga, o número de modelos possíveis é bastante grande. Contudo, considerando que a grande influência para alteração das propriedades mecânicas advém do aumento do teor das nanopartículas, o termo relativo a propriedade mecânica da matriz será sempre linear.

Para os modelos que serão abaixo apresentados consideramos que o TERMO 1 se refere ao módulo de elasticidade da matriz e TERMO 2 ao teor da carga na matriz. Além disso, todos os modelos foram gerados a partir de ajustes por termos médios para cada ponto.

4.2.1. Modelo de Segunda Ordem

O Modelo de Segunda Ordem possui a seguinte forma:

$$E'_c = A + B \cdot (\text{TERMO 1}) + C \cdot (\text{TERMO 2}) + D \cdot (\text{TERMO 2})^2$$

O resumo desta regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Modelo Não Linear - Segunda Ordem (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,78	Termo	Valor	p
R ²	0,61	A	-4468,47	0,17
R ² Ajustado	0,57	B	1,99	0,03
p	<0,00	C	-9,98	0,67
Desvio Padrão da Estimativa	1251,9	D	0,47	0,04

Conforme citado anteriormente, para o teste p inferior a 0,05 sugere a realização de nova regressão somente com esses fatores. O resumo desta nova regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Modelo Não Linear - Segunda Ordem (2)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,78	Termo	Valor	p
R ²	0,61	A	-4623,41	0,03
R ² Ajustado	0,58	B	1,99	0,03
p	<0,00	D	0,37	0,00
Desvio Padrão da Estimativa	1223,0			

Comparando-se os dois modelos de segundo ordem, vê-se que o segundo apresenta uma redução dos coeficientes de correção e de determinação, respectivamente, R e R², contudo, o coeficiente de determinação ajustado exibe um aumento. Além disso, o valor p do segundo ajuste diminui e o erro padrão da estimativa também diminui com o segundo ajuste. Sendo assim, o segundo é um modelo mais aderente para prever o módulo de armazenamento do material nanocompósito.

A Figura 18 e a Figura 19 mostram o comportamento dos dois modelos de segunda ordem para as duas resinas estudadas.

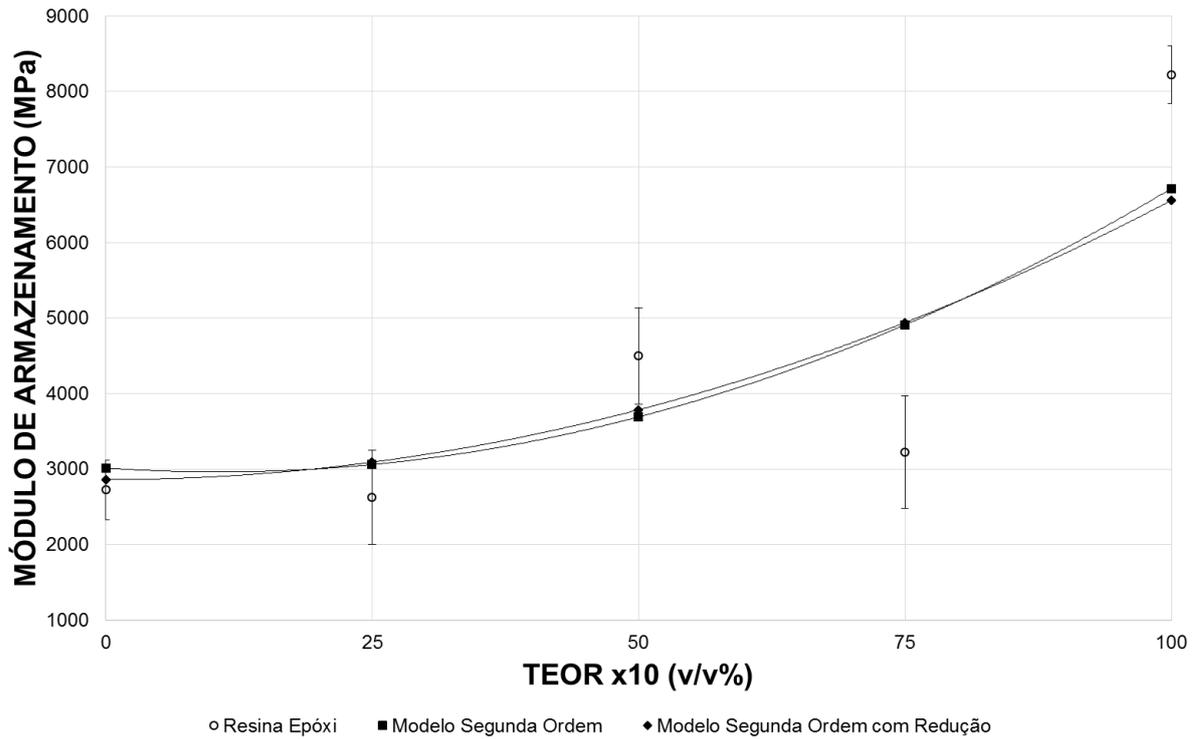


Figura 18 - Modelo de Segunda Ordem - Resina Epóxi

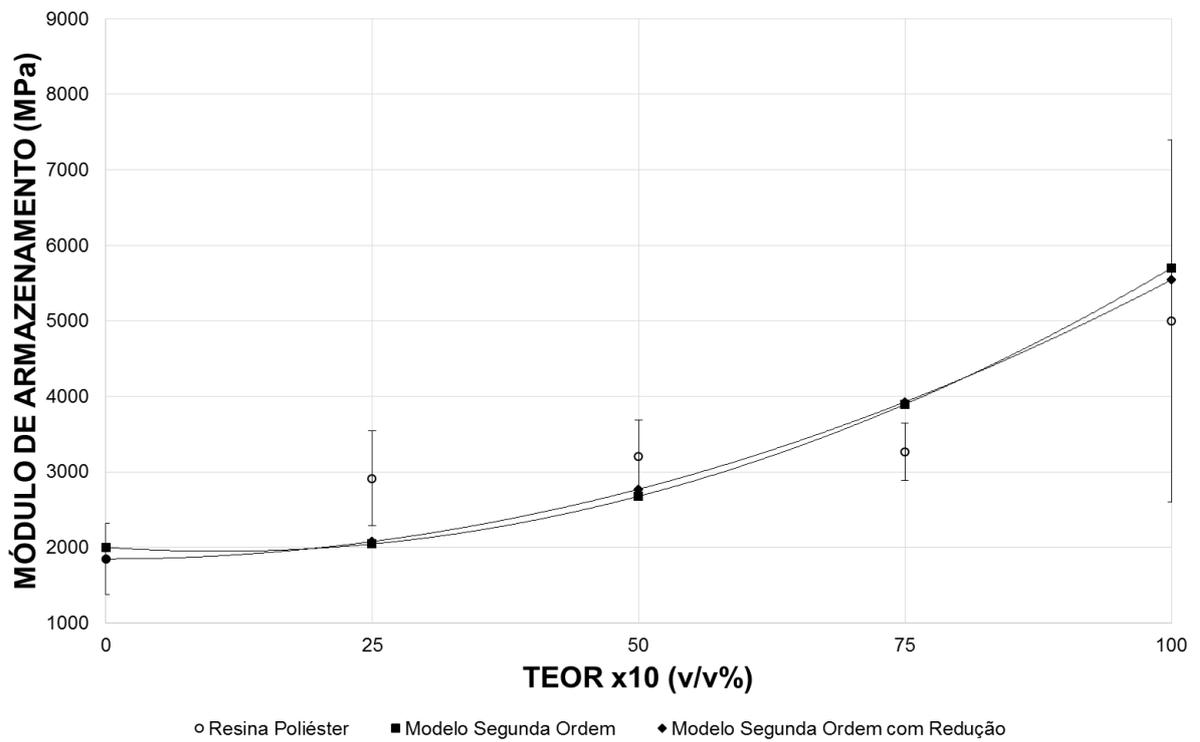


Figura 19 - Modelo de Segunda Ordem - Resina Poliéster

Os dois modelos apresentam diferenças bastante discretas no seu comportamento, contudo, nesse caso, o modelo com redução de fatores é mais aderente.

4.2.2. Modelo de Terceira Ordem

O Modelo de Terceira Ordem possui a seguinte forma:

$$E'_c = A + B \cdot (\text{TERMO 1}) + C \cdot (\text{TERMO 2}) + D \cdot (\text{TERMO 2})^2 + E \cdot (\text{TERMO 2})^3$$

O resumo desta regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Modelo Não Linear - Terceira Ordem (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,82	Termo	Valor	p
R ²	0,68	A	-4805,75	0,12
R ² Ajustado	0,63	B	1,99	0,03
p	<0,00	C	86,70	0,08
Desvio Padrão da Estimativa	1164,8	D	-2,23	0,08
		E	0,02	0,03

Conforme citado anteriormente, para o teste p inferior a 0,05 sugere a realização de nova regressão somente com esses fatores. O resumo desta nova regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Modelo Não Linear - Terceira Ordem (2)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,80	Termo	Valor	p
R ²	0,63	A	-4393,71	0,16
R ² Ajustado	0,61	B	1,99	0,03
p	<0,00	E	3,74E-3	0,00
Desvio Padrão da Estimativa	1194,4			

Comparando-se os dois modelos de terceira ordem, vemos que o segundo apresenta uma redução dos coeficientes de correção, de determinação e de determinação ajustado. Além disso, o valor p do segundo ajuste diminui e o erro padrão da estimativa também diminui com o

segundo ajuste. Sendo assim, o segundo é um modelo menos aderente para prever o módulo de armazenamento do material nanocompósito.

A Figura 20 e a Figura 21 mostram o comportamento dos dois modelos de terceira ordem para as duas resinas estudadas.

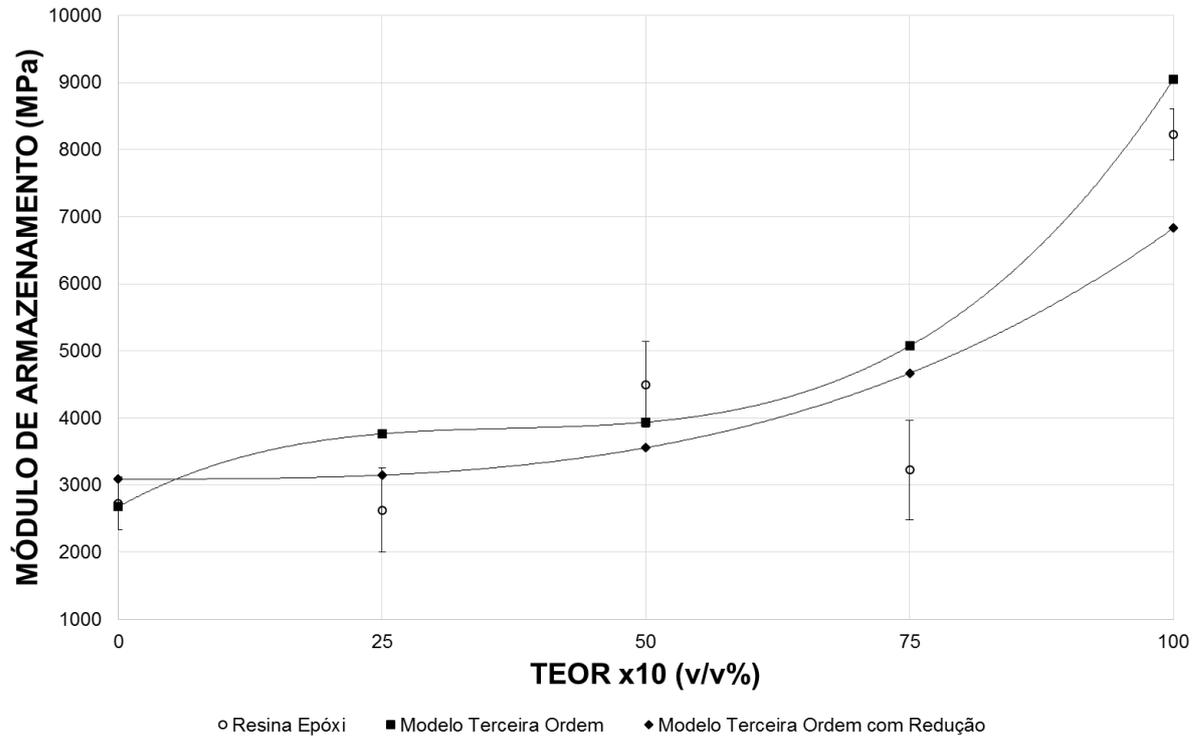


Figura 20 - Modelo de Terceira Ordem - Resina Epóxi

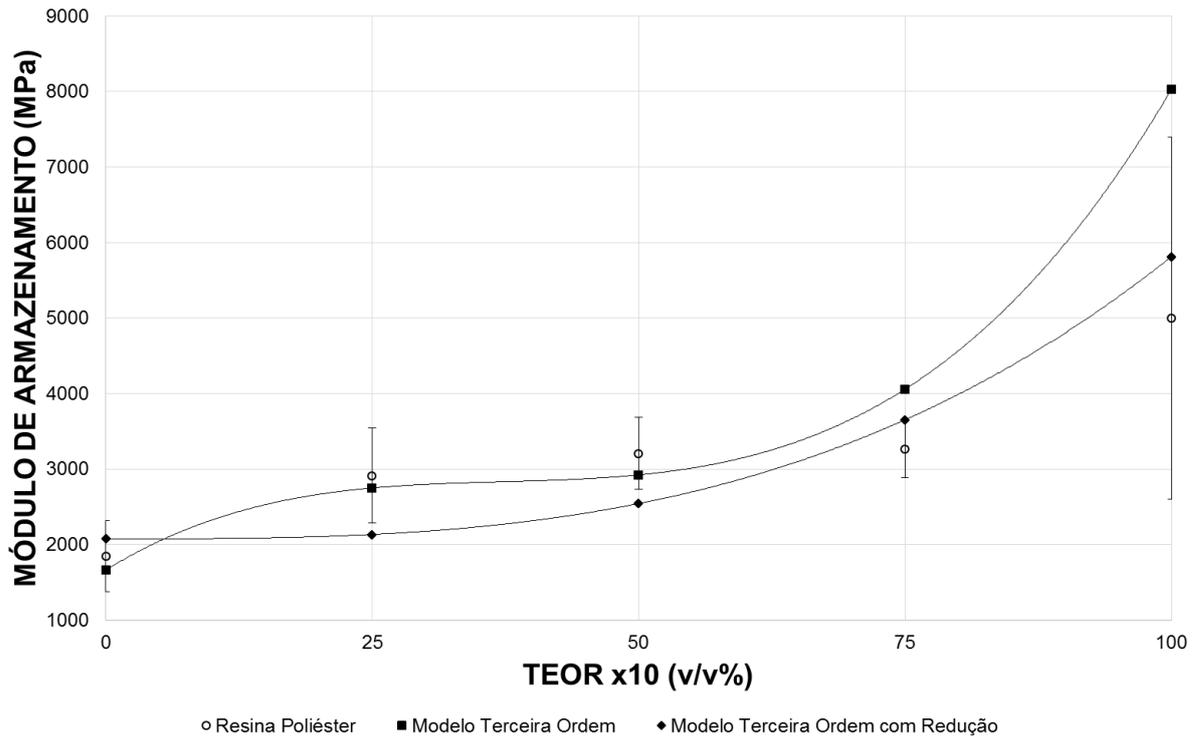


Figura 21 - Modelo de Terceira Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster

Para os modelos apresentados, o modelo sem redução de fatores é o mais aderente.

4.2.3. Modelo de Quarta Ordem

O Modelo de Quarta Ordem possui a seguinte forma:

$$E' = A + B \cdot (\text{TERMO 1}) + C \cdot (\text{TERMO 2}) + D \cdot (\text{TERMO 2})^2 + E \cdot (\text{TERMO 2})^3 + F \cdot (\text{TERMO 2})^4$$

O resumo desta regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Modelo Não Linear - Quarta Ordem (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,82	Termo	Valor	p
R ²	0,68	A	-4692,10	0,10
R ² Ajustado	0,63	B	1,99	0,02
p	<0,00	C	-102,72	0,31

Desvio Padrão da Estimativa	1089,66	D	8,15	0,11
		E	-0,15	0,07
		F	8,49E-4	0,04

Conforme citado anteriormente, para o teste p inferior a 0,05 sugere a realização de nova regressão somente com esses fatores. O resumo desta nova regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Modelo Não Linear - Quarta Ordem (2)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
		Termo	Valor	p
R	0,81	A	-4258,61	0,16
R ²	0,65	B	1,99	0,02
R ² Ajustado	0,62	F	3,74E-5	0,00
p	<0,00			
Desvio Padrão da Estimativa	1174,2			

Comparando-se os dois modelos de quarta ordem, vê-se que o segundo apresenta redução dos coeficientes de correção, de determinação e de determinação ajustado. Além disso, o valor p do segundo ajuste continuou no mesmo patamar enquanto o erro padrão da estimativa aumentou com o segundo ajuste. Sendo assim, o segundo é um modelo menos aderente para prever o módulo de armazenamento do material nanocompósito.

A Figura 22 e a Figura 23 mostram o comportamento dos dois modelos de quarta ordem para as duas resinas estudadas.

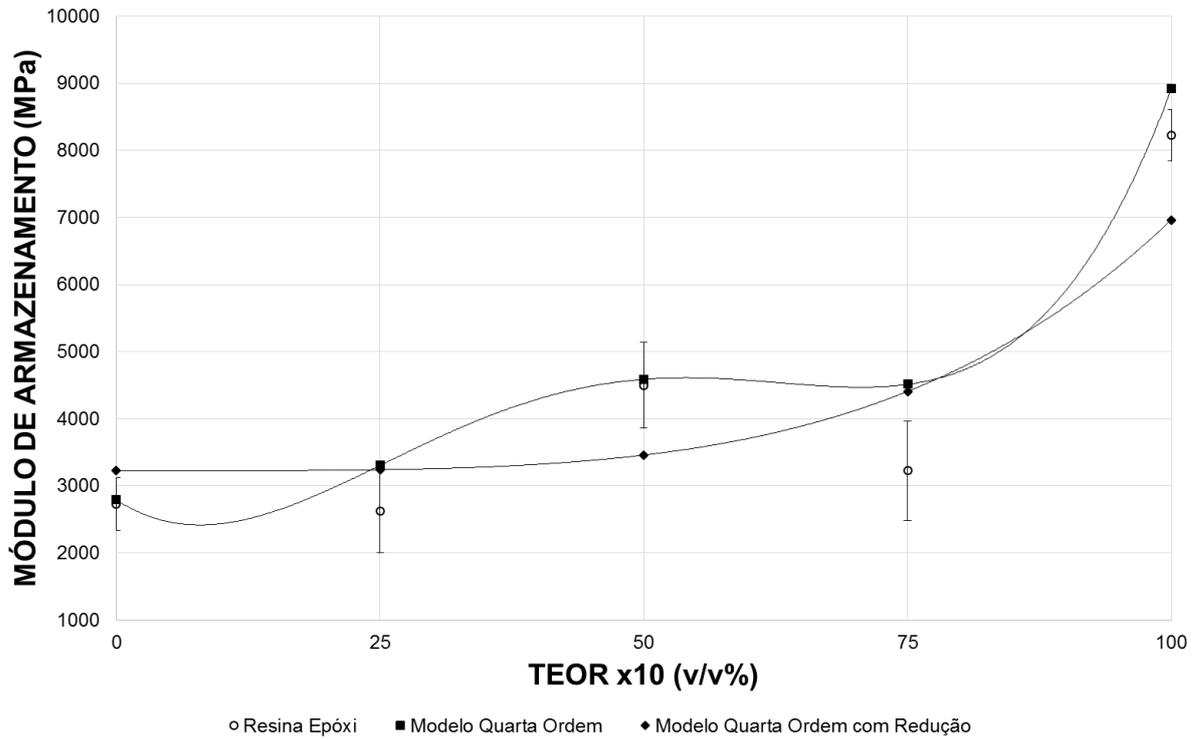


Figura 22 - Modelo de Quarta Ordem - Resina Epóxi

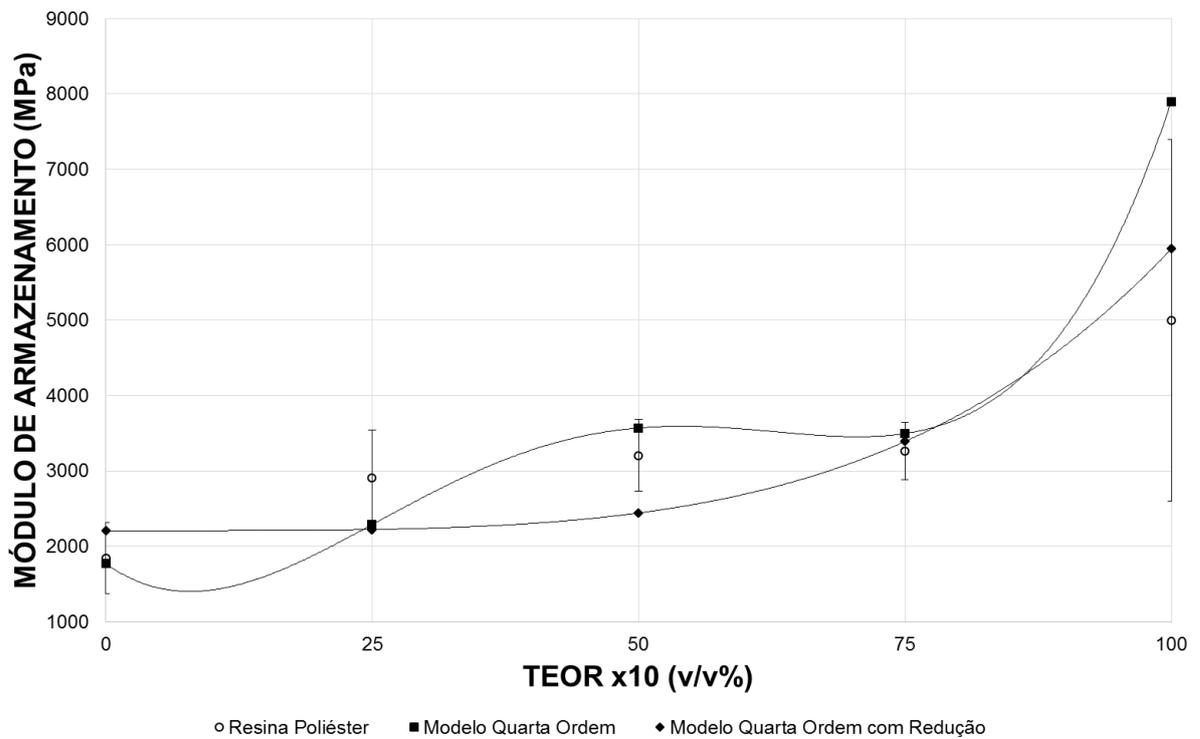


Figura 23 - Modelo de Quarta Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster

Para os modelos apresentados, o modelo sem redução de fatores é o mais aderente.

4.2.4. Modelo de Quinta Ordem

O Modelo de Quinta Ordem possui a seguinte forma:

$$E'_c = A + B \cdot (\text{TERMO 1}) + C \cdot (\text{TERMO 2}) + D \cdot (\text{TERMO 2})^2 + E \cdot (\text{TERMO 2})^3 + F \cdot (\text{TERMO 2})^4 + G \cdot (\text{TERMO 2})^5$$

Contudo, ao usar o *Statistica* não foi possível formar um modelo com essa forma. Retirando-se o TERMO 2 elevada a primeira potência, um modelo foi gerado. O resumo desta regressão com os coeficientes encontra-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Modelo Não Linear - Quinta Ordem (1)

Parâmetros da Regressão		Parâmetros de Ajuste		
R	0,85	Termo	Valor	p
R ²	0,73	A	-4692,10	0,10
R ² Ajustado	0,67	B	1,99	0,02
p	<0,00	C	-	-
Desvio Padrão da Estimativa	1089,7	D	-0,41	0,91
		E	0,09	0,59
		F	-1,89E-3	0,42
		G	1,10E-5	0,31

A Figura 24 e a Figura 25 mostram o comportamento dos dois modelos de quinta ordem para as duas resinas estudadas.

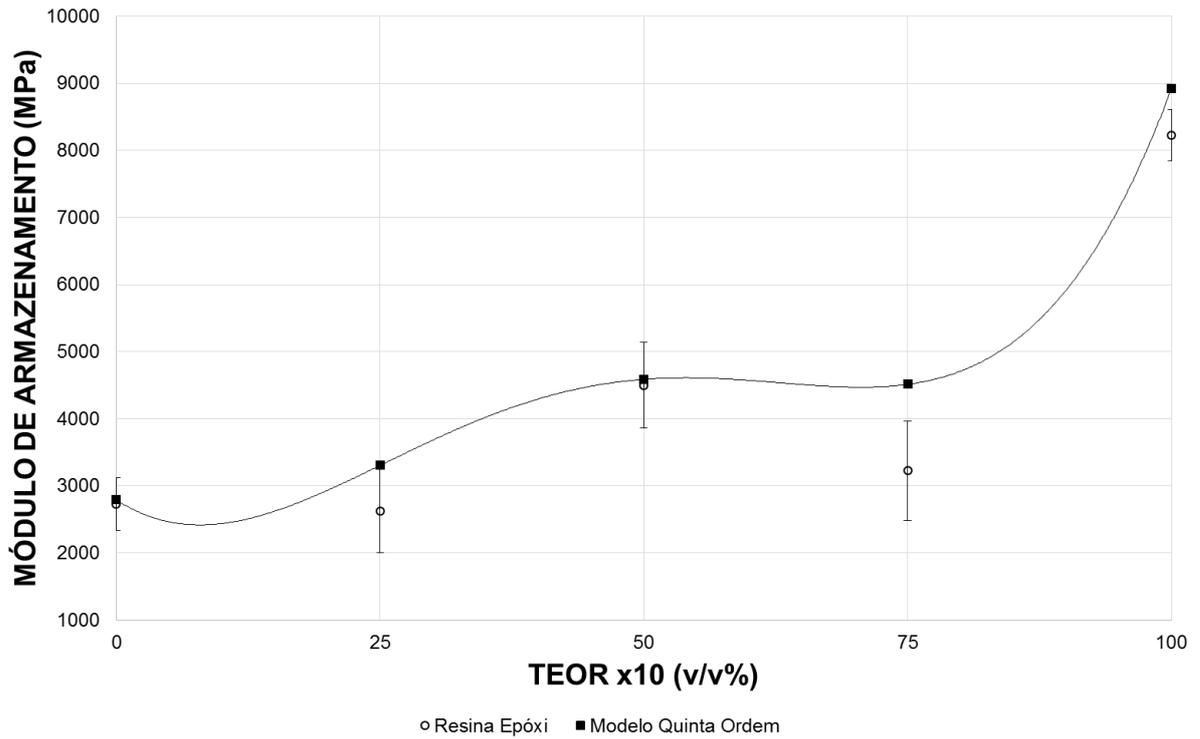


Figura 24 - Modelo de Quinta Ordem - Resina Epóxi

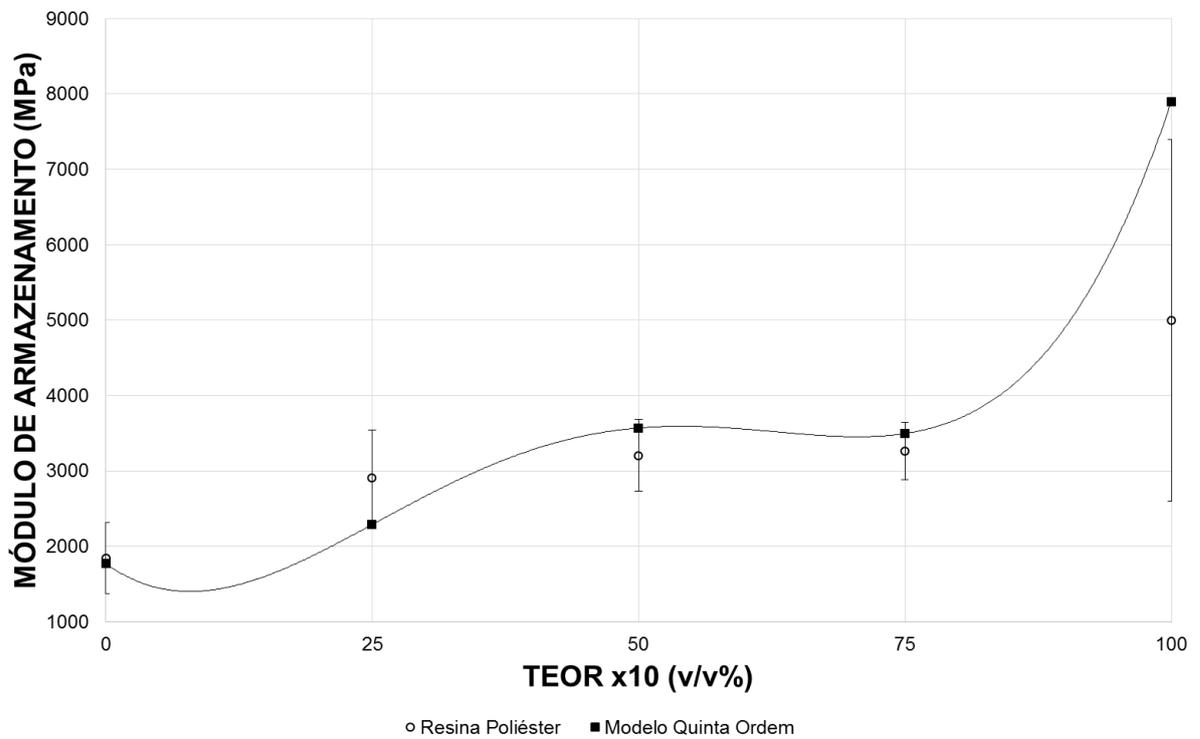


Figura 25 - Modelo de Quinta Ordem com Redução de Fatores - Resina Poliéster

4.2.5. Comparação entre os Modelos

A Tabela 16 e a Tabela 17 são uma reprodução de todos os coeficientes os modelos anteriormente apresentados e os parâmetros para verificação da aderência dos modelos.

Tabela 16 - Tabela de Comparação entre Coeficientes - Modelos Não Lineares Propostos

	A	B	C	D	E	F	G
Segunda Ordem	-4468,47	1,99	-9,98	0,47			
Segunda Ordem com Redução	-4623,41	1,99		0,37			
Terceira Ordem	-4805,75	1,99	86,7	-2,23	0,02		
Terceira Ordem com Redução	-4393,71	1,99			3,74E-3		
Quarta Ordem	-4692,1	1,99	-102,72	8,15	-0,15	8,49E-4	
Quarta Ordem com Redução	-4258,61	1,99				3,74E-5	
Quinta Ordem	-4692,1	1,99		-0,41	0,09	-1,89E-3	1,1E-5

Tabela 17 - Comparação entre os Parâmetros de Aderência dos Modelos

	R	R²	R² Ajustado	p<	Erro Padrão
Segunda Ordem	0,784	0,61	0,570	0,000	1251,882
Segunda Ordem com Redução	0,782	0,61	0,583	0,000	1233,007
Terceira Ordem	0,824	0,68	0,627	0,000	1164,849
Terceira Ordem com Redução	0,797	0,64	0,608	0,000	1194,374
Quarta Ordem	0,855	0,73	0,674	0,000	1089,658
Quarta Ordem com Redução	0,805	0,65	0,621	0,000	1174,231
Quinta Ordem	0,855	0,73	0,674	0,000	1089,658

Um primeiro aspecto interessante de se ver entre os modelos não lineares é o fato de o coeficiente de influência do módulo de elasticidade da matriz permanecer constante em todos os modelos, mostrando uma influência bastante característica em relação às propriedades mecânica do material nanocompósito.

O segundo aspecto interessante é o fato dos modelos com redução de fatores serem, na verdade, o mesmo modelo. Como pode ser observado na Tabela 16, o coeficiente D, E e F para os modelos com redução de fatores são os mesmos, o que muda é a potência de 10 devido as alterações no grau do polinômio.

O terceiro aspecto bastante interessante é o fato de o modelo de maior grau ser o modelo com maior aderência, ou seja, melhor explicar os dados. Na verdade, os modelos de quarta e quinta ordem não apresentam diferenças. Dessa forma, considerando o princípio da parcimônia,

ou também conhecido como Navalha de Ockham, o melhor modelo não linear será o que apresenta menor número de parcelas ou o modelo mais simples. Sendo assim, para os modelos não lineares o melhor é o Modelo de Quarta Potência transcrito na seguinte equação:

$$E'_c = -4692,10 + 1,99 \cdot (TERMO 1) - 102,72 \cdot (TERMO 2) + 8,15 \cdot (TERMO 2)^2 - 0,15 \cdot (TERMO 2)^3 + 8,49E - 4 \cdot (TERMO 2)^4$$

Capítulo 5

5. Conclusões

5.1. Modelo de Previsão Escolhido

No desenvolver deste trabalho foram indicados dois modelos, um linear e o outro não linear, dentre todos os modelos apresentados, que melhor poderiam prever o módulo de armazenamento de um compósito cuja matriz fosse de **resina polimérica epóxi ou poliéster, carga de nanopartículas esféricas de óxido de cobre com diâmetro entre 30 e 50nm e teor máximo de nanopartículas em percentuais de volume de 10%**. Esses modelos serão abaixo reapresentados e, em seguida, comparados.

O modelo linear escolhido como o mais aderente foi o modelo ajustado de Halpin-Tsai Ajustado (1). Para esse modelo as equações que o descrevem são:

$$E'_c = A \cdot \frac{3}{8} \cdot \frac{1 + 2n_L(1 - V_f)}{1 - n_L V_f} + B \cdot \frac{5}{8} \cdot \frac{1 + 2n_T V_f}{1 - n_T V_f} + C$$

$$n_L = n_T = \frac{(E_f/E_m) - 1}{(E_f/E_m) + 2}$$

$$A = 35,82 ; B = 2,32 ; C = -3786,34$$

Já o modelo não linear mais aderente foi o modelo de quarta ordem,

$$E'_c = -4692,10 + 1,99 \cdot (TERMO 1) - 102,72 \cdot (TERMO 2) + 8,15 \cdot (TERMO 2)^2 - 0,15 \cdot (TERMO 2)^3 + 8,49E - 4 \cdot (TERMO 2)^4$$

O comportamento desses dois modelos para as duas resinas pode ser visto na Figura 26 e na Figura 27.

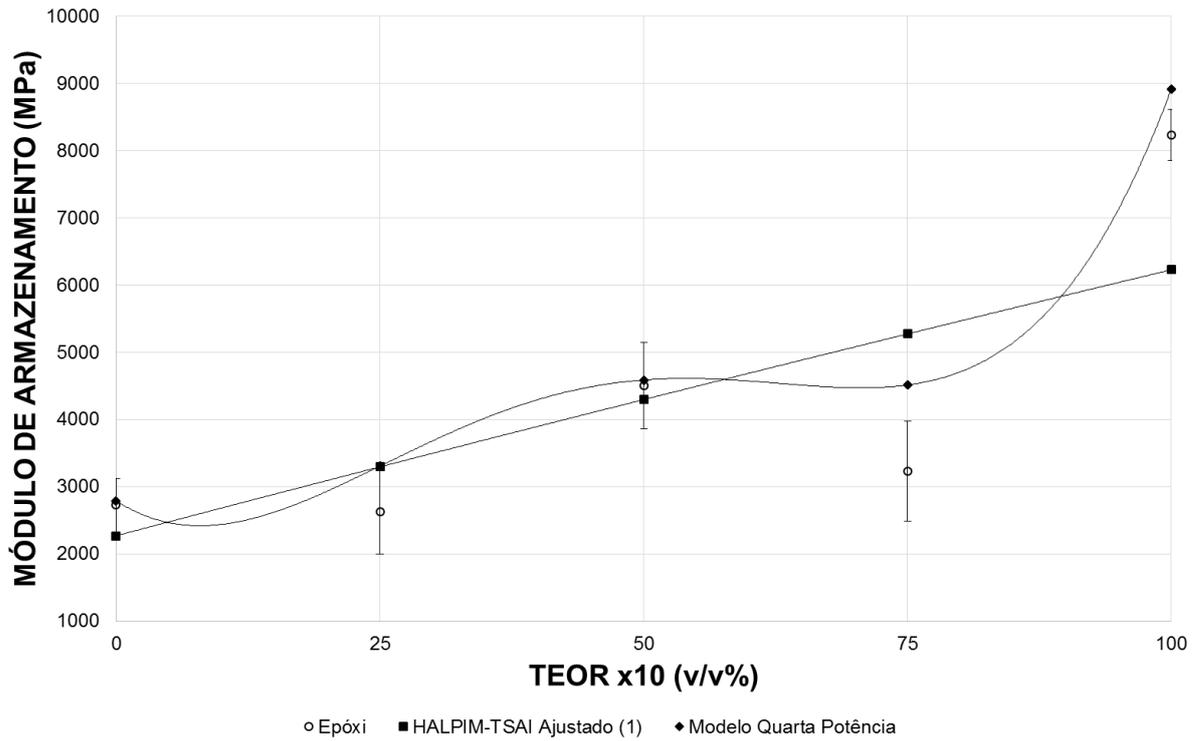


Figura 26 - Comparação entre Modelos Linear e Não Linear - Resina Epóxi

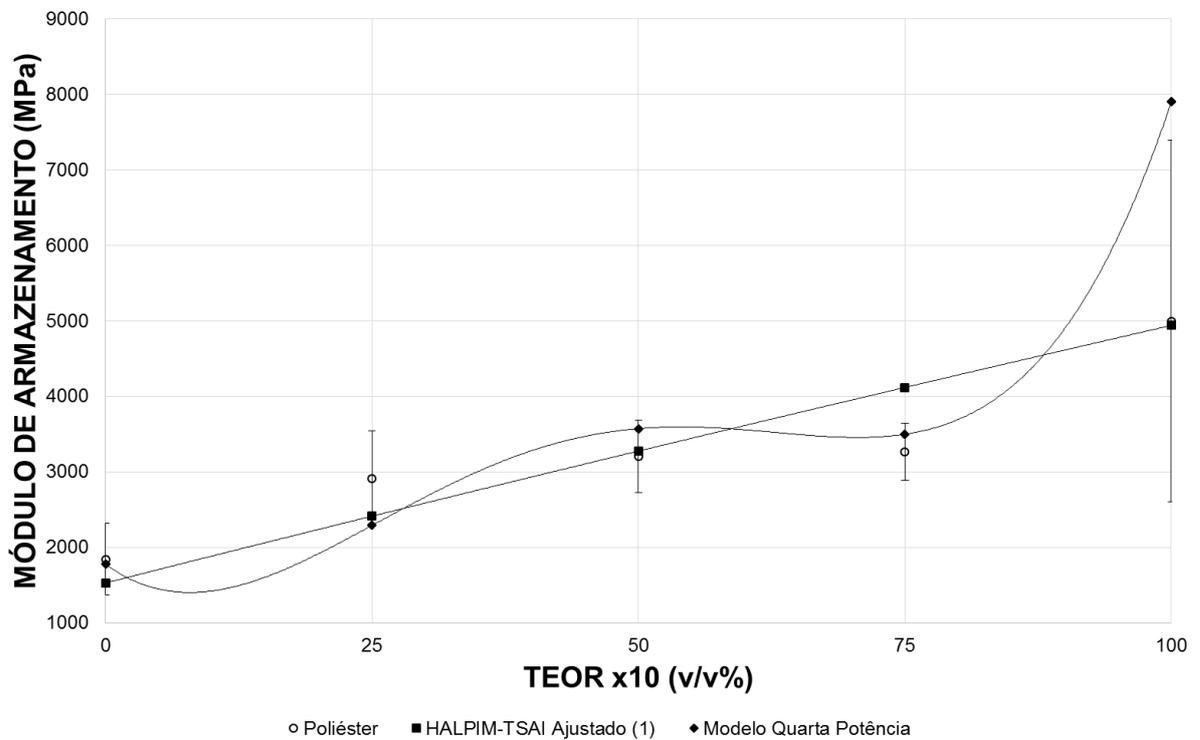


Figura 27 - Comparação entre Modelos Linear e Não Linear - Resina Poliéster

Os valores dos coeficientes que verificam a aderência dos modelos são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Comparação entre os Modelos Halpim-Tsai Ajustado (1) e o Modelo Não Lienar de Quarta Ordem

	R	R²	R² Ajustado	p<	Erro Padrão
Halpim-Tsai Ajustado (1)	0,747	0,56	0,525	0,000	1314,854
Quarta Ordem	0,855	0,730	0,674	0,000	1089,658

Considerando o comportamento mostrado no gráfico e os coeficientes acima apresentados, pode-se afirmar que o melhor modelo para prever o módulo de armazenamento é o Modelo de Quarta Ordem. Esse modelo apresenta os coeficientes de correção, de determinação e de determinação ajustados maior que o modelo de Halpim-Tsai Ajustado (1). Apesar desses dois modelos apresentarem o teste p inferior a 0,000, o erro padrão da estimativa do Modelo de Quarta Ordem é inferior.

Apesar do Modelo de Quarta Ordem ter sido apontado como o melhor modelo, cabe aqui duas críticas. Primeiro, analisando-se os parâmetros da regressão vê-se que esse modelo consegue explicar cerca de 73% dos dados. Não existe na literatura algo que indique um valor mínimo isto, sendo assim, nesse caso, os pesquisadores devem observar os dados para aceitar ou recusar o modelo de previsão.

Segundo, materiais compósitos uma dispersão de até 30% nos dados é bastante comum. Essa dispersão foi encontrada nos dados que foram analisados e pode ser observada na Figura 28.

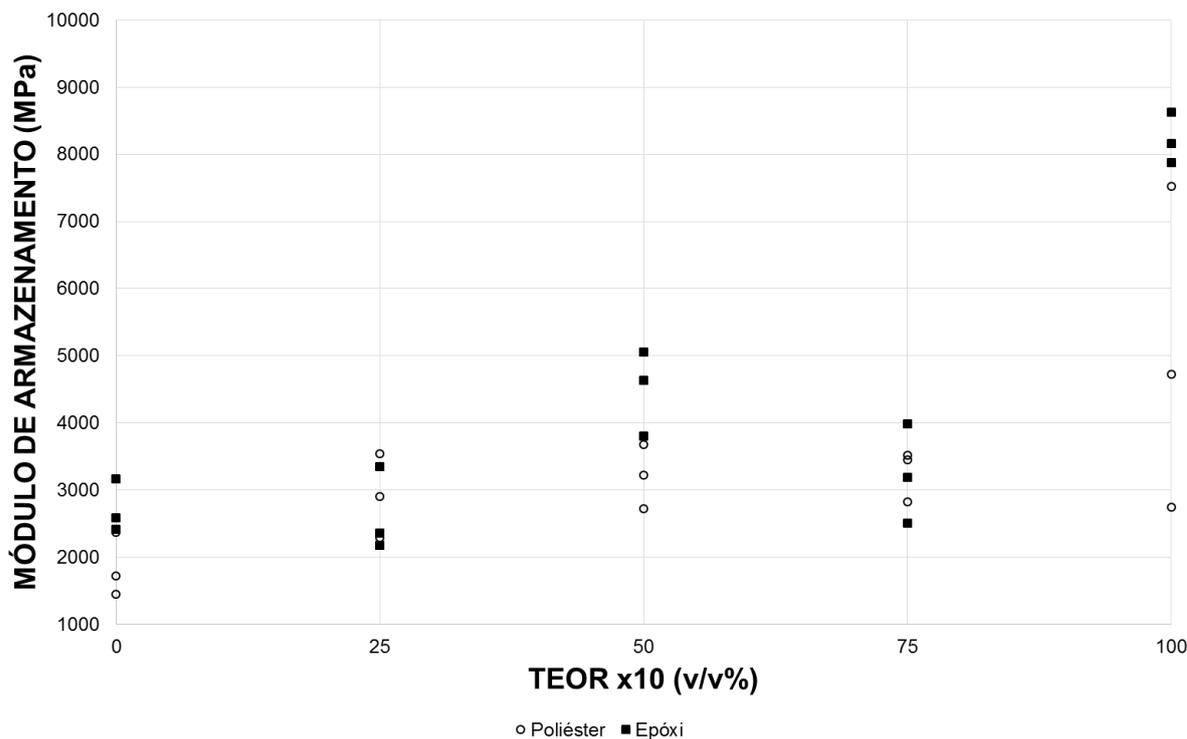


Figura 28 - Dispersão dos Dados Disponíveis para Regressão

Caso estivessem disponíveis mais dados para cada um dos teores, provavelmente seria possível gerar modelos que melhor explicassem o comportamento do módulo de armazenamento.

Conclui-se, então, a partir da análise dos gráficos de comportamento e do coeficiente de determinação que o Modelo de Quarta Ordem é bastante aderente e adequado podendo ser usado na previsão do módulo de armazenamento. Cabe somente ressaltar que é necessário tomar cuidado ao testar a fabricação de nanocompósitos com o teor maior que 10% em percentuais de volume, uma vez que acima dessa concentração seria possível haver outros comportamentos da propriedade analisada.

5.2. Trabalhos Futuros

Existem diversas possibilidades de trabalhos futuros a serem desenvolvidos na mesma linha deste trabalho. Considerando que o trabalho de Souza [7] realizou testes com outras nanopartículas, a modelagem dos nanocompósitos formados por alumina, óxido de titânio ou óxido de zinco podem também ser realizadas. No caso dos compósitos formados com a adição de alumina, a modelagem poderia inclusive ser mais robusta, uma vez que para esta carga forem

realizados testes com três tamanhos de partículas diferente (30-40nm, 150nm e 200nm). Entretanto, levando-se em conta o fato de a quantidade de dados disponíveis para cada teor e diâmetro da carga, poderíamos ter uma situação em que os modelos não fossem tão fortes quanto o Modelo de Quarta Potência apresentado neste trabalho.

Dentro ainda dos dados disponíveis no trabalho de Souza [7], outro trabalho de modelagem poderia incluir a mistura dos dados de duas ou mais carga. Nesse caso, seria recomendado entrar com mais duas variáveis: módulo de elasticidade da carga e o tipo de carga. Para a segunda variável seria só necessário traduzir os dados a partir de uma tabela, como na

Tabela 19:

Tabela 19 - Valor e Nanopartícula - Exemplo para Tradução de Nanopartícula em Valores Numéricos

Valor	Nanopartícula
1	Alumina
2	Óxido de Cobre
3	Óxido de Zinco
4	Óxido de Titânio

O único empecilho na realizada da sugestão acima⁵ é que o *Statistica* somente trabalha com regressões não lineares até quatro variáveis. Nesse caso, a recomendação da indicação para o modelo de qual carga está sendo utilizada não poderia ser utilizada. Mesmo que a distinção da carga pudesse ser feita a partir de seu módulo de elasticidade, isso poderia comprometer o resultado do modelo.

Levando-se em conta a limitação do *Statistica*, a recomendação para realização deste tipo de modelagem com mais de um tipo de carga seria a utilização de redes neurais em trabalho parecido com o realizado por Cupertino [20].

Em sentido inverso, uma outra linha de estudos seria a fabricação de nanocompósitos com os mesmos materiais do trabalho de Souza [7] e comparação entre os módulos de armazenamento previstos a partir do Modelo de Quarta Potência e medidos em testes de laboratório.

⁵ Existem diversas outras opções de softwares para modelagem matemática. Essa questão somente seria levantada caso sejam seguidas todas as premissas e recursos disponíveis para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. AMIRGALIYEVA, Z. Evaluation of the importance of mathematical modelling. **Opticon**1826, p. 12-13, 30 Abril 2012. ISSN 2049-8128. Disponível em: <<http://doi.org/10.5334/opt.121205>>. Acesso em: 15 jun. 2015.
2. FERNANDES, F. Integração de métodos quantitativos e qualitativos para previsão de demanda no setor de autopeças. **LUME**, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/32218>>. Acesso em: 22 jun. 2015.
3. VERDIN, A.; PEDRO, M. D. C. A importância da previsão de demanda para o bom funcionamento do MRP II. **techoje**, Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/722>. Acesso em: 22 jun. 2015.
4. DINIZ, G. et al. A Importância da Metodologia de Previsão de Vendas nos Planejamentos. **techoje**, Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/1872>. Acesso em: 22 jun. 2015.
5. VOSKOGLOU, M. G. Mathematical modelling in classroom: The importance of validation of the constructed model. **Mathematics Education**, Patras. Disponível em: <<http://directorymathsed.net/download/Voskoglou.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2015.
6. DOWNING-PERRAULT, A. Polymer nanocomposites are the future. **Institute of Packaging Professionals**, Menomonie, 2005. Disponível em: <<http://www.iopp.org/files/public/DowningPerraultAlyssaUWStroutNanoStructures.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2015.
7. SOUZA, J. P. B. D. Análises Termomecânicas de nanocompósitos de matriz polimérica reforçadas com nanopartículas de óxidos metálicos. **Dissertação (Doutorado)**. **Universidade Federal Fluminense**, Niteroi, 2014.
8. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais**. São Paulo: Blucher, 2006.
9. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. São Paulo: Hemus, 1997.
10. CALLISTER JR., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

11. CUPERTINO, L. F. Modelagem do módulo de Young em nanocompósitos através de Inteligência Computacional. **Pontífica Universidade Católica**, Rio de Janeiro, 2009.
12. CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, Curitiba, v. 12, n. 1, p. 1-39, fev. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/mr/v12n1/02.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2015.
13. MANOCHA, L. M. et al. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, Gujarat, v. 44, n. Fevereiro 2006, p. 135-142, 2005 dez. 7. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/8249/1/IJPAP%2044%282%29%20135-142.pdf>>. Acesso em: 2015 jun. 23.
14. HONGMEI LUO et al. Editorial: Nanovomposites 2013. **Journal of Nanotechnology**, v. 2013, p. 1, 30 out. 2013. ISSN Article ID 856143. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jnt/2013/856143/>>. Acesso em: 2015 jun. 22.
15. WETZEL, B. et al. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, n. 16, p. 2251-2588, 24 jun. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794406002050>>. Acesso em: 2015 jun. 22.
16. SURDIMAN, M. A. E. B. I. G. Synthesis and Characterization of Polyester-Based Nanocomposite. **Procedia Chemistry**, v. 2012, n. 4, p. 107-113, jan. 2012. Disponível em: <http://www.researchgate.net/profile/Emil_Budianto/publication/232273439_Synthesis_and_Characterization_of_Polyester-Based_Nanocomposite/links/09e41512d6c1f149e5000000.pdf>. Acesso em: 2015 jun. 23.
17. ZHAO, S. et al. Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 14, p. 2965-2975, nov. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353808000213>>. Acesso em: 2015 jun. 23.

18. GIMEZES, R. L. Sólidos viscoelásticos: área de hemiesferas de borracha contra uma superfície de vidro. **Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.**, São Paulo, 10 fev. 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3151/tde-23052011-111849/pt-br.php>>. Acesso em: 2015 jun. 23.
19. KWAN, K. S. J. The Role of Penetrant Structure on the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive. **Dissertação (Pós Doutorado) - Materials Science and Engineering. Viginia Tech**, 27 jul. 1998. Disponível em: <<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-71498-94026/>>. Acesso em: 2015 jun. 23.
20. CHOUDHURY, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. **Material Science and Engineering A** **491**, 2008. 492-500.

ANEXO I: Dados Utilizados nos Modelos

RESINA	RESINA E (MPa)	CARGA E (MPa)	TEOR CARGA x10 (%v/v)	RESULTADO E' (MPa)
Epóxi	3760	30	0	3171
	3760	30	0	2587
	3760	30	0	2415
	3760	30	25	2178
	3760	30	25	3342
	3760	30	25	2356
	3760	30	50	4637
	3760	30	50	3801
	3760	30	50	5060
	3760	30	75	3192
	3760	30	75	2500
	3760	30	75	3985
	3760	30	100	8633
	3760	30	100	8165
	3760	30	100	7881
Poliéster	3250	30	0	1450
	3250	30	0	2365
	3250	30	0	1716
	3250	30	25	2906
	3250	30	25	3544
	3250	30	25	2286
	3250	30	50	3217
	3250	30	50	3681
	3250	30	50	2723
	3250	30	75	3521
	3250	30	75	3450
	3250	30	75	2828
	3250	30	100	4721
	3250	30	100	7519
	3250	30	100	2750