

**UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE**  
**DEPARTAMENTO MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO  
PARA USO NA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM POLI (VINIL  
BUTIRAL)**

**RENATO CÉSAR T. PORTO**

**Joinville – SC**

**2018**

**RENATO CÉSAR TOBIAS PORTO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ÓXIDO DE ZINCO  
PARA USO NA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS COM POLI (VINIL  
BUTIRAL)**

Dissertação de Mestrado apresentado  
como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Mestrado em Engenharia de  
Processos na Universidade da Região de  
Joinville.

Orientador: Prof Dr André Lourenço  
Nogueira

Co-orientador: Prof Dr Sérgio Henrique  
Pezzin

Joinville – SC

2018

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

P853s Porto, Renato César Tobias  
Síntese e caracterização de nanofios de óxido de zinco para uso na produção de nanocompósitos com poli (vinil butiral) / Renato César Tobias Porto; orientador Dr. André Lourenço Nogueira; coorientador Dr. Sérgio Henrique Pezzin. – Joinville: UNIVILLE, 2018.

94 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Termoplásticos. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Nanofios. 5. Óxido de zinco. 6. Semicondutores. 7. PVB. I. Nogueira, André Lourenço (orient.). II. Pezzin, Sérgio Henrique (coorient.). II. Título.

CDD 620.5

Elaborada por Christiane de Viveiros Cardozo – CRB-14/778

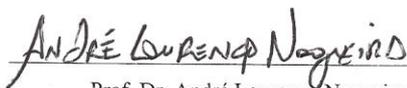
## Termo de Aprovação

### “Síntese e Caracterização de Nanofios de Óxido de Zinco para uso na Produção de Nanocompósitos com Poli (Vinil Butiral)”

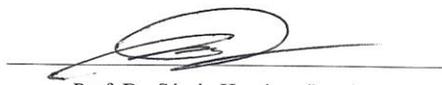
por

Renato César Tobias Porto

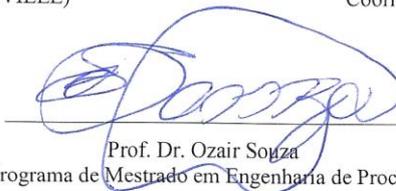
Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Orientador (UNIVILLE)

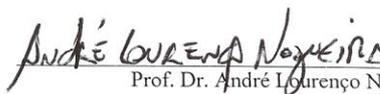


Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin  
Coorientador (UDESC)



Prof. Dr. Ozair Souza  
Coordenador do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

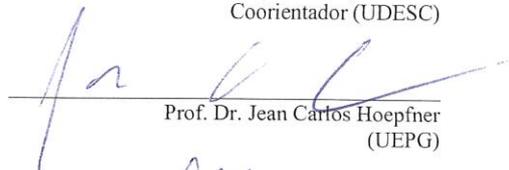
#### Banca Examinadora:



Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Orientador (UNIVILLE)



Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin  
Coorientador (UDESC)



Prof. Dr. Jean Carlos Hoepfner  
(UEPG)



Profa. Dra. Denise Abatti Kasper Silva  
(UNIVILLE)

Joinville, 27 de março de 2018.

“O maior inimigo do conhecimento não é a ignorância, é a ilusão do conhecimento.” **(Stephen Hawking)**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu avô  
José Maria Porto Júnior (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao amor da minha vida, Patrícia Zigoski Uchôa por ser minha família e me apoiar a cada passo, estando sempre do meu lado nos bons e maus momentos, por me auxiliar nos experimentos até as 3 horas da manhã e por me incentivar a realizar o melhor trabalho possível. Gostaria de agradecer aos meus cachorros Bob e Ivy, que mesmo não dizendo uma palavra sabem o momento que preciso de apoio dando uma lambida ou simplesmente deitando do meu lado.

Agradeço ao meus pais Cilene Pacheco Macedo e José Francisco Porto, a meu tio Antônio Carlos Porto e a minha avó Maria Conceição Porto por me incentivarem por toda a minha vida, sempre me mostrando que os passos do conhecimento não podem ser apagados.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Lourenço Nogueira e co-orientador Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin, pela amizade e por acreditar em mim nesse desafio de realizar uma pesquisa totalmente diferente da minha área de graduação.

Agradeço ao Dr. Jean Carlos Hoepfner pela amizade e por todo o auxílio na execução de experimentos e interpretação dos resultados referentes ao PVB e nanocompósitos.

A todos os integrantes dos grupos POLIMODEL e GRUPOL pela troca de conhecimento e pelas risadas tão necessárias no ambiente de laboratório.

A Cláudia Hack Gumz Correia e Aline Scheller Coan, por estarem sempre à disposição para me auxiliar nas questões laboratoriais. A Renata Hack pela troca de conhecimentos em relação a nanoestruturas e a Daniela Westrupp e a Dra. Daniela Delwing de Lima pelos equipamentos e auxílio na execução das análises imprescindíveis para êxito deste trabalho.

Agradeço a UFSC pelas análises de MET e ao apoio da UDESC pelas análises de DMA, MEV e RMN, em especial ao professor Dr. Rogério Gariani e o aluno Felipe Wodtke ambos do Departamento de Química.

Gostaria de agradecer a UNIVILLE por ser responsável por toda a minha formação nos últimos 7 anos, desde a graduação ao mestrado, disponibilizando

sempre a melhor estrutura, professores aptos e aporte financeiro para realização das pesquisas de melhor forma possível.

## RESUMO

Nanocompósitos de matriz polimérica apresentam grande aplicabilidade industrial devido à facilidade de processamento e variedade de produtos utilizados como fase matriz e fase reforço. Por apresentar características como boa transparência, alta resistência mecânica, flexibilidade e facilidade de adesão em materiais metálicos e cerâmicos, o poli(vinil butiral) (PVB) é um termoplástico bastante usado como matriz para incorporação de nanoestruturas variadas, como nanotubos de carbono (NTC), nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e de óxido de zinco (ZnO), buscando aplicações eletrônicas e também antibacterianas. As características do PVB sofrem alteração de acordo com o grau de acetalização resultante da conversão do álcool polivinílico (PVA) em PVB. Nesse estudo, sintetizou-se nanoestruturas de ZnO pela rota química do polioliol, buscando a compreensão da influência dos parâmetros de processo na morfologia obtida destas nanoestruturas, sendo comprovado através de análises de MEV e MET a obtenção de nanofios com diâmetro médio de 490 nm utilizando uma proporção de acetato de zinco:PVP de 1:1. Foi sintetizado o PVB através da reação de condensação do PVA em meio ácido, e utilizado como matriz para a fabricação via *casting* de nanocompósitos com nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO) em concentrações variando de 1 a 5 % em massa. O grau de acetalização dos filmes sintetizados foi calculado através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ), resultando em aproximadamente 51 mol%. Por meio da análise dinâmico mecânica (DMA), foi possível constatar que a presença de 5% de Nf\_ZnO acarretou em um aumento de aproximadamente 18% no módulo de armazenamento. Os nanocompósitos apresentaram uma redução no valor da  $T_g$  conforme a concentração de (Nf\_ZnO) foi aumentada. Por meio de análises termogravimétricas (TGA), obtiveram-se os valores de  $T_{\text{máx}}$  dos filmes produzidos, que variaram entre 377 e 264°C, sofrendo redução com o aumento da quantidade de Nf\_ZnO utilizada. Os espectros obtidos por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram o aparecimento de uma banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  somente nas amostras contendo Nf\_ZnO, notando-se que o aumento da proeminência desta banda está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de Nf\_ZnO presente no filme nanocompósito. Acredita-se que esta banda possa indicar a ligação do Zn com os átomos de oxigênio das hidroxilas restantes da conversão de PVA em PVB. Desta forma, o aumento da  $T_g$  e a alteração em algumas bandas no espectro de FTIR para os nanocompósitos sugerem que os Nf\_ZnO adicionados apresentaram boa interação com a matriz de PVB.

**Palavras chave:** Semicondutores, método do polioliol, nanofios de óxido de zinco, poli(vinil butiral), nano compósitos

## ABSTRACT

Nanocomposites of polymer matrix have great industrial applicability due to the ease of processing and variety of products used as matrix phase and reinforcement phase. By presenting characteristics such as good transparency, high mechanical strength, flexibility and ease of adhesion in metallic and ceramic materials, poly (vinyl butyral) (PVB) is a thermoplastic widely used as a matrix for incorporation of varied nanostructures, such as carbon nanotubes (NTC), titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles, searching for electronic and also antibacterial applications. The characteristics of PVB undergo change according to the degree of acetalization resulting from the conversion of polyvinyl alcohol (PVA) into PVB. In this study, ZnO nanostructures were synthesized by the chemical route of the polyol, seeking to understand the influence of the process parameters on the morphology obtained from these nanostructures, being verified through SEM and TEM analyzes to obtain nanowires with an average diameter of 490 nm using a ratio of zinc acetate: PVP of 1:1. O PVB foi sintetizado através da reação de condensação de PVA em meio ácido e utilizado como matriz para a produção de nanocompósitos com nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO) em concentrações variando de 1 a 5% em massa. The degree of acetalization of the synthesized films was calculated by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR), resulting in approximately 51 mol%. By dynamic mechanical analysis (DMA), it was possible to verify that the presence of 5% of Nf\_ZnO resulted in an increase of approximately 18% in the storage modulus. The nanocomposites showed a reduction in the Tg value as the concentration of (Nf\_ZnO) was increased. Tmax values of the produced films were obtained through thermogravimetric analyzes (TGA), which varied between 377 and 264 ° C, being reduced with the increase of the amount of Nf\_ZnO used. The spectra obtained by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) showed the appearance of a band at  $1560\text{ cm}^{-1}$  only in the samples containing Nf\_ZnO, noting that the increase of the prominence of this band is directly related to the increase in the quantity of Nf\_ZnO present in the nanocomposite. It is believed that this band may indicate the binding of the Zn to the oxygen atoms of the remaining hydroxyls from the conversion of PVA to PVB. The increase in Tg and the change in some bands in the FTIR spectrum for the nanocomposites suggest that the added Nf\_ZnO presented good interaction with the PVB matrix.

**Keywords:** Semiconductors, polyol method, zinc oxide nanowires, poly(vinyl butyral), nanocomposites

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos químicos para produção de nanoestruturas .....	23
Figura 2 – Representação das geometrias comuns para nanopartículas .....	23
Figura 3 – Teoria das bandas.....	25
Figura 4 – Estruturas cristalinas de ZnO. ....	26
Figura 5 – Tipos de nanoestruturas de ZnO.....	27
Figura 6 – Rotas de síntese das nanoestruturas de ZnO.....	27
Figura 7 – Rotas de síntese das nanoestruturas de ZnO.....	28
Figura 8 – Influência da PVP no crescimento de estruturas 1D de prata. ....	32
Figura 9 – Processos de síntese das nanoestruturas de ZnO.....	35
Figura 10 – Representação esquemática da reação de obtenção do PVB em meio ácido.....	36
Figura 11 – Grupos presentes na estrutura do PVB.....	36
Figura 12 – Representação esquemática da acetalização do PVA com aldeídos. ....	37
Figura 13 – Classificação do estado de dispersão de nanopartículas.....	41
Figura 14 – Fluxograma das etapas para fabricação de nanoestruturas de ZnO executadas no presente trabalho de pesquisa. ....	44
Figura 15 – Fluxograma das etapas para fabricação do PVB e nanocompósitos PVB/ZnO executadas no presente trabalho de pesquisa.....	45
Figura 16 – Esquema dos aparatos experimentais utilizados nas sínteses: A) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ presente no meio reacional desde o início do processo; B) alimentação do $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ a partir do momento que o sistema atinge $180^\circ C$ . ....	48
Figura 17 – Balão da síntese, mostrando o “efeito nuvem” durante o resfriamento da solução.....	48
Figura 18 – Aparato experimental usado na síntese do PVB.....	51
Figura 19 – Efeito da adição de água na separação do PVB por precipitação. ....	52
Figura 20 – Micrografias das nanoestruturas sintetizadas pelo método do poliol sem a injeção da solução do sal precursor, com utilização de um condensador conectado ao balão volumétrico (magnificação de 50.000 e 100.000 vezes). .	58

Figura 21 – Micrografias das nanoestruturas sintetizadas pelo método do poliol sem a injeção da solução de sal precursor sem utilização de um condensador com (magnificação de 50.000 e 100.000 vezes).....	59
Figura 22 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de PVP (10.000 g/mol) em relação a concentração de acetato de zinco.....	61
Figura 23 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de PVP (40.000 g/mol) em relação a concentração de acetato de zinco.....	62
Figura 24 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de acetato de zinco perante a concentração de PVP (10.000 g/mol).....	64
Figura 25 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com magnificação de 500 e 5000 vezes na ausência de água deionizada.....	66
Figura 26 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com a utilização de 200°C como temperatura de síntese.....	67
Figura 27 – Micrografias obtidas por MET das nanoestruturas de ZnO sintetizadas com as proporções de Z1P0,5_10 e Z1P1_10 empregando o PVP com $M_w=10.000$ g/mol. ....	69
Figura 28 – Difractogramas de raio-X relatados na literatura: a) nanobastões; b) nanopartículas.....	70
Figura 29 – Difractograma das nanopartículas (NpZnO) e dos nanofios (NfZnO). .....	71
Figura 30 – Espectros de RMN $^1H$ para o PVB e seus nanocompósitos reforçados com diferentes quantidades de Nf_ZnO.....	73
Figura 31 –. Espectros de RMN $^1H$ para o PVB e nano compósitos com Nf_ZnO: A) entre 0 e 2,5 ppm e B) 3,5 e 5 ppm. ....	74
Figura 32 – Espectros de absorção no infravermelho do PVA e PVB.....	75
Figura 33 – Espectros de FTIR para o PVB e seus nanocompósitos.....	76
Figura 34 – Termogramas para o PVB e seus nano compósitos reforçados com Nf_ZnO em diferentes proporções. ....	77
Figura 35 – Primeira derivada das curvas de degradação térmica (termogramas) para o PVB e seus nano compósitos reforçados com Nf_ZnO em diferentes proporções. ....	78

Figura 36 – Curvas de DSC para o segundo aquecimento do PVB e seus nanocompósitos com diferentes quantidades de Nf_ZnO.....	80
Figura 37 – Módulos de armazenamento em função da temperatura obtidos por DMA para o PVB e seus nanocompósitos.....	81
Figura 38 – Grau de emaranhamento do PVB e dos nanocompósitos .....	83
Figura 39 – Valores do Fator ‘C’ para o PVB e os nanocompósitos.....	84
Figura 40 – Valores de Tan $\delta$ , obtidos via DMA, para o PVB e seus nanocompósitos. ....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros das sínteses dos Nf_ZnO variando a quantidade de PVP 10.000 g/mol.....	49
Tabela 2 – Parâmetros das sínteses dos Nf_ZnO variando a quantidade de PVP 40.000 g/mol.....	50
Tabela 3 – Parâmetros das sínteses dos Nf_ZnO variando a quantidade de sal precursor .....	50
Tabela 4 – Diâmetro médio das amostras sintetizadas.....	68
Tabela 5 – Valores de $T_{onset}$ e $T_{máx}$ para o PVB e seus nanocompósitos com diferentes quantidades de Nf_ZnO.....	79
Tabela 6 – Valores de módulo de armazenamento em 30°C para o PVB e seus nanocompósitos. ....	82
Tabela 7 – Valores de FWHM e $T_g$ obtidos por DMA e por DSC.....	86

## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

ZnO – Óxido de zinco

Nf\_ZnO – Nanofios de óxido de zinco

Nb\_ZnO – Nanobastões de óxido de zinco

Np\_ZnO – Nanopartícula de óxido de zinco

Nf\_Ag – Nanofios de prata

M – Molaridade

BU – Butiraldeído

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

PVA – Álcool polivinílico

PVAc – Poli(vinil acetato)

PVB – Polivinilbutiral

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

DRX – Difractometria de raio X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

TGA – Análise termogravimétrica

RMN – Ressonância magnética nuclear

DMA – Análise dinâmico-mecânica

Tg – Temperatura de transição vítrea

THF- Tetrahidrofurano

UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

UFCar – Universidade Federal de São Carlos

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNIVILLE – Universidade da Região de Joinville

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>1. OBJETIVO</b> .....	<b>21</b>
1.1 Objetivo geral .....	21
1.2 Objetivos específicos.....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 Nanotecnologia.....	22
2.2 Óxido de zinco.....	24
2.2.1 Nanoestruturas de ZnO.....	26
2.3 Métodos de síntese de nanoestruturas fibrilares de ZnO.....	29
2.4 Síntese de nanoestruturas obtidas pelo método poliol.....	31
2.5 Poli(vinil butiral)- PVB.....	36
2.6 Nanocompósitos de Poli(vinil butiral).....	38
<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	<b>44</b>
3.1 Síntese dos Nanofios de Óxido de Zinco .....	45
3.2 Síntese do Poli(vinil butiral) (PVB).....	51
3.3 Fabricação dos nano compósitos de PVB/Nf_ZnO .....	53
3.4 Caracterização das nanoestruturas.....	53
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo (MEV-FEG).....	54
3.4.2 Microscopia Eletrônica Transmissão (MET).....	54
3.4.3 Difratomia de Raios-X (DRX) .....	55
3.5 Caracterização do Polímero (PVB) e dos Nanocompósitos (PVB/ZnO) .	55
3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	55
3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	56

3.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
3.5.4	Calorimetria Exploratória e Diferencial (DSC).....	56
3.5.5	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	56
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
4.1	Caracterização das nanoestruturas.....	58
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	58
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	68
4.1.3	Difratometria de raios-X (DRX) .....	70
4.2	Caracterização do polímero e nanocompósitos.....	72
4.2.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H (RMN de <sup>1</sup> H).....	72
4.2.2	Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
4.2.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	77
4.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	79
4.2.5	Análise dinâmico mecânica (DMA) .....	80
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

## INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento contínuo da população mundial, é evidente a necessidade de buscar melhorias de processos e produtos, visando o melhor aproveitamento dos recursos disponíveis.

Com o avanço da tecnologia, houve o surgimento da nanotecnologia, termo este datado em 1965, e introduzido pelo físico Richard Feynman. Com o avanço da nanotecnologia, possibilitou-se a criação de materiais híbridos, denominados de nanocompósitos, que são caracterizados pela adição de nanoestruturas ( $\sim 10^{-9}$  m) em determinado material. Esta nova classe de materiais tem atraído a atenção de diversas áreas da ciência pelo fato de apresentar um potencial de maximizar as características destes materiais (VOLLATH, 2013).

No mercado existem diversos produtos que utilizam nanoestruturas sendo comercializados como, por exemplo, embalagens para alimentos, que conferem propriedades antibacterianas ao material final (TALEBIAN *et al.*, 2013). Além destes, nanoestruturas baseadas em diversos materiais têm sido estudadas para aplicação como fase reforço de nanocompósitos, promovendo melhoria nas características mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas.

Dentre os diversos nanomateriais que são utilizados como fase reforço de nanocompósitos, um dos que possui este potencial para investigação mais aprofundada é o óxido de zinco (ZnO), que além de possuir propriedades semicondutoras, também apresenta boas propriedades mecânicas, físicas e ópticas (RAO e OKADA, 2014).

Devido às suas características, o ZnO apresenta certa facilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, o que leva à formação de defeitos, que também podem ser formados pelo processo de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino. Neste caso, os defeitos são denominados de nativos (HUANG *et al.*, 2014).

Os defeitos na estrutura do ZnO são responsáveis por caracterizá-lo como um material semicondutor, possuindo ainda atributos de estrutura de banda e propriedades ópticas semelhantes às do nitreto de gálio (GaN), que é um material considerado adequado para a fabricação de dispositivos ópticos, como diodos emissores de luz (LED) ou diodos a laser (LD) (SUN e YANG, 2012).

Nanoestruturas de ZnO podem apresentar diversas morfologias, que variam de acordo com o método de síntese, podendo ser divididas em estruturas isodimensionais (3D), bidimensionais (2D) e unidimensionais (1D). Cada morfologia possui características específicas que favorecem determinadas propriedades. As estruturas 1D (nanofios) apresentam maior indicação para aplicações que requeiram propriedades elétricas (ARBIOL e XIONG, 2015).

Diversos são os métodos estudados para obtenção de nanofios de ZnO. Dentre eles destacam-se os métodos de fase de vapor, porém as estratégias empregadas muitas vezes limitam a aplicação final das nanoestruturas, uma vez que é necessária a utilização de substratos para permitir o crescimento vertical dessas nanoestruturas. Outra desvantagem destes métodos está associada a um custo de processamento elevado, pois altas temperaturas são necessárias para que se consiga produzir nanofios de óxido de zinco (ZEHANI *et al.*, 2017).

Neste cenário, o método do poliol aparece como uma estratégia atrativa, pois além de levar à produção de nanoestruturas fibrilares sem a necessidade de utilização de substratos, permite a formação de morfologias 1D em temperaturas relativamente baixas (<200 °C) (LEE *et al.*, 2008).

Estudos da incorporação de nanoestruturas de ZnO em matrizes poliméricas tem sido realizados com o objetivo de inserir propriedades, características do ZnO, no nanocompósito final como, por exemplo, a inserção de nanopartículas de óxido de zinco em matrizes de poli(metacrilato de metila) (PMMA) para conferir ao polímero propriedades antibacterianas (TANG *et al.*, 2006). Outro exemplo seria a incorporação de nanofios de ZnO em matrizes de poliestireno sulfonato de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT: PS) para utilização em sensores de pressão (BAO *et al.*, 2011).

Além dos estudos mencionados, diversas matrizes poliméricas são investigadas para a fabricação de nanocompósitos transparentes e flexíveis. Dentre eles, destacam-se aqueles que usam o poli(vinil butiral) (PVB), um polímero termoplástico utilizado na fabricação de vidros laminados, adesivos, revestimentos e tintas. O PVB apresenta boa resistência mecânica quando submetido a eventos naturais como variações de temperatura, chuva e agentes químicos, possui flexibilidade, transparência, além de capacidade adesiva em metais e vidros (FERNANDEZ *et al.*, 2006; YIN *et al.*, 2012).

Apesar de ser possível encontrar na literatura estudos relacionados ao desenvolvimento de nanocompósitos de PVB com nanoestruturas de carbono, por exemplo, para potencializar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas deste polímero (HOEPFNER, 2017), não foi possível encontrar até o momento trabalhos nos quais nanoestruturas de ZnO foram incorporadas em matrizes de PVB.

Dentro deste contexto, o presente estudo buscou inicialmente produzir nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO) pelo método do poliol, um método químico rápido e relativamente barato, principalmente pelo fato de ser conduzido em temperaturas amenas. Em seguida, incorporou-se os nanofios de óxido de zinco em uma matriz polimérica de poli(vinil butiral) (PVB) visando a produção de filmes nanocompósitos capazes de exibir flexibilidade, transparência, boa resistência mecânica e propriedades antibacterianas.

# 1. OBJETIVO

## 1.1 Objetivo geral

Sintetizar nanofios de óxido de zinco e incorporá-los em matrizes poli(vinil butiral) produzindo nano compósitos na forma de filmes finos.

## 1.2 Objetivos específicos

- a) Investigar a influência da injeção do sal precursor na morfologia final das nanoestruturas sintetizadas através do método do poliol;
- b) Sintetizar nanofios de óxido de zinco pelo método do poliol com diferentes proporções de poli(vinil pirrolidona) (PVP) e acetato de zinco.
- c) Caracterizar os Nf\_ZnO sintetizados para definir as condições operacionais adequadas capazes de produzir estas nanoestruturas com as melhores características (índice de nanofios perante à formação de nanopartículas, homogeneidade de diâmetros e menor diâmetro);
- d) Produzir o poli(vinil butiral) (PVB) pela condensação do PVA em meio ácido;
- e) Confeccionar filmes finos de nano compósitos de poli(vinil butiral) com 1%, 2,5% e 5% em massa de Nf\_ZnO;
- f) Avaliar a influência da incorporação de distintas quantidades de Nf\_ZnO nas propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito PVB/Nf\_ZnO.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanotecnologia

A palavra *nano* vem do grego “anão”, e é um prefixo adotado na ciência como forma de mensurar determinada grandeza dimensional, que possui ordem de grandeza de  $10^{-9}$ , o que corresponde a 1 bilionésimo de 1 metro. No SI (Sistema Internacional) é representado pelo prefixo “n”, antecedendo a unidade de medida. Nanotecnologia pode ser definida como a compreensão e o controle da matéria em escala nanométrica (VOLLATH, 2013).

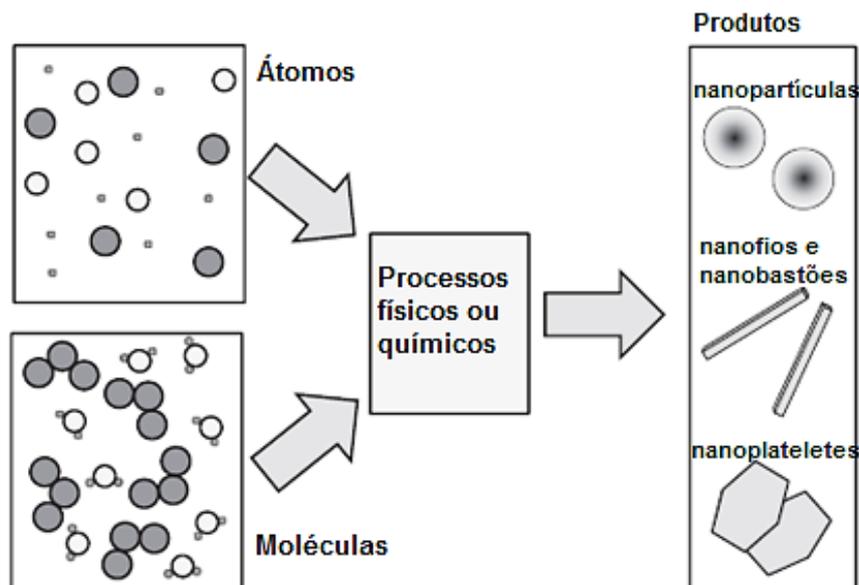
O estudo da nanotecnologia apresenta como principal motivação as propriedades físicas e químicas incomuns encontradas em materiais já conhecidos quando se encontram na escala nanométrica. Um material metálico (naturalmente condutor), por exemplo, pode apresentar características isolantes quando em escala nanométrica, enquanto determinados materiais podem apresentar maior dureza e outros ainda podem ser inertes na escala macroscópica (do ponto de vista químico), mas podem se tornar reativos na escala nanométrica (LINDSAY, 2010).

Outra diferença apresentada entre a nanotecnologia e as tecnologias convencionais se dá pelo tipo de abordagem adotada para obtenção das estruturas em seu estado final (LINDSAY, 2010)

As tecnologias convencionais adotam a abordagem “*top-down*”, que partem de estruturas com dimensões superiores, e passam por processos mecânicos (moagem e esmagamento) ou químicos (tratamentos ácidos) para redução do tamanho da partícula (VOLLATH, 2013).

Outra abordagem adotada é a “*bottom-up*”, que utiliza processos químicos e/ou físicos para se alcançar um tamanho nanométrico para um determinado material. Nestes processos, nanoestruturas isodimensionais, fibrilares ou em formato de plaquetas, podem ser produzidas a partir de átomos ou moléculas (VOLLATH, 2013), como visto na Figura 1.

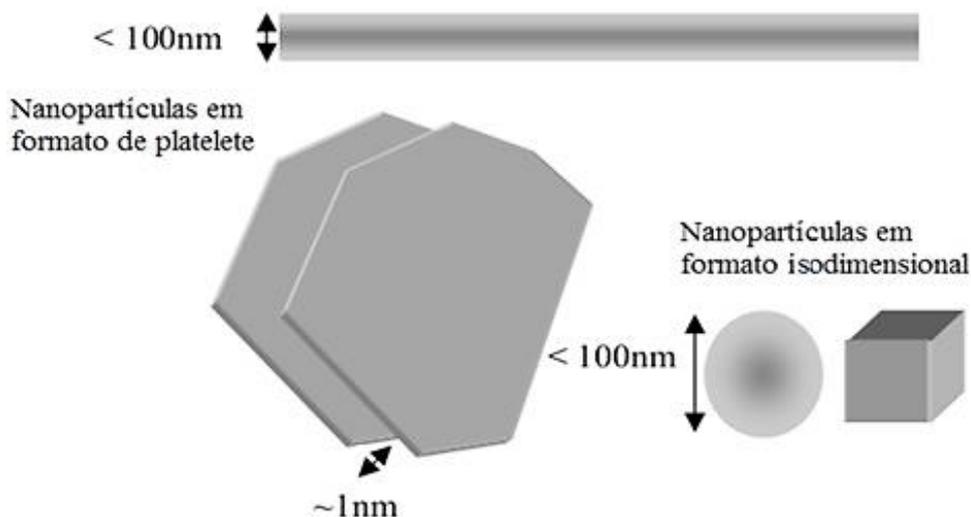
Figura 1 – Processos químicos para produção de nanoestruturas



Fonte: Adaptado de Vollath (2013)

Segundo Ajayan *et al.* (2003), os diferentes tipos de nanoestruturas podem ser divididos em três categorias, de acordo com sua geometria, podendo ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 – Representação das geometrias comuns para nanopartículas  
Nanopartículas em formato de fibra



Fonte: Adaptado de Ajayan *et al.* (2003).

As nanoestruturas 3D possuem formato de esfera ou cubos, e as estruturas que apresentam tal morfologia são comumente nomeadas de nanopartículas. As nanoestruturas 3D são uma das mais estudadas, e já foram produzidas para diversos materiais como: negro-de-fumo (*carbon black*), sílica,

metais, óxidos metálicos, carbetos, etc (PORTO *et al.*, 2018; NOGUEIRA *et al.*, 2014).

As nanoestruturas em formato de platelete (2D) são aquelas que possuem a espessura em ordem nanométrica, sendo que as mais conhecidas são o grafeno, os silicatos lamelares, ou folissilicatos (silicatos em forma de folha), cujos principais representantes são as argilas e as micas (AJAYAN, SCHADLER e BRAUN, 2003; RASHAD *et al.*, 2014).

Existem ainda as estruturas que apresentam caráter unidimensional (1D), como hastes, tubos, fitas e fios. Tais morfologias apresentam grande interesse científico e industrial, pois além de potencializar propriedades mecânicas, podem ser utilizadas como constituintes de dispositivos eletrônicos (ANASTASESCU *et al.*, 2016)

## 2.2 Óxido de zinco

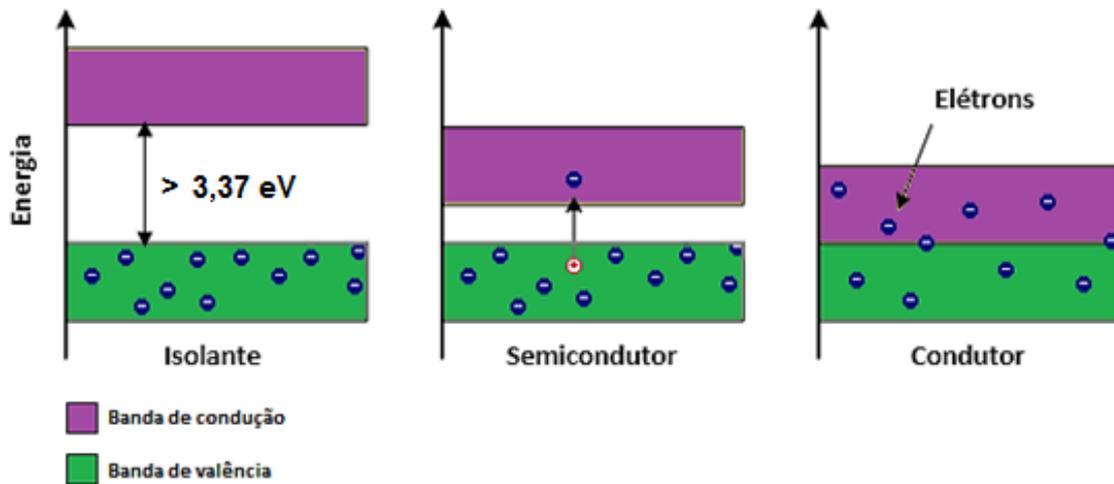
O óxido de zinco (ZnO) pode ser encontrado diretamente na natureza sob a forma de um mineral denominado zincita, podendo também ser obtido através da oxidação do zinco (Zn) em contato com o oxigênio (O) (WANG, 2015) O ZnO se apresenta na forma de um pó de coloração branca, insolúvel em água e com alta solubilidade em ácidos.

Relatos datam aplicações de ZnO ainda na Idade do Bronze, no qual este material era utilizado no tratamento de feridas. Anos depois, foi empregado na fabricação do latão pelos romanos. Na ciência moderna, o ZnO é um componente utilizado em vários produtos, como plásticos, cerâmicas, borrachas, lubrificantes, baterias, tintas e filtros solares (CROSS *et al.*, 2007). Ainda é utilizado na medicina como agente adstringente, cicatrizante e antisséptico como componente de pomadas (WAGNER *et al.*, 2014).

Além das aplicações já citadas para o ZnO, investigações vêm sendo realizadas buscando novas funções para tal material, que se apresenta como um importante semicondutor com características únicas, incluindo boa transparência, excelente mobilidade eletrônica e baixa expansão térmica. Além

disso, apresenta um *band gap* em torno de 3.37 eV (SUN e YANG, 2012), conforme observado na Figura 3.

Figura 3 – Teoria das bandas.



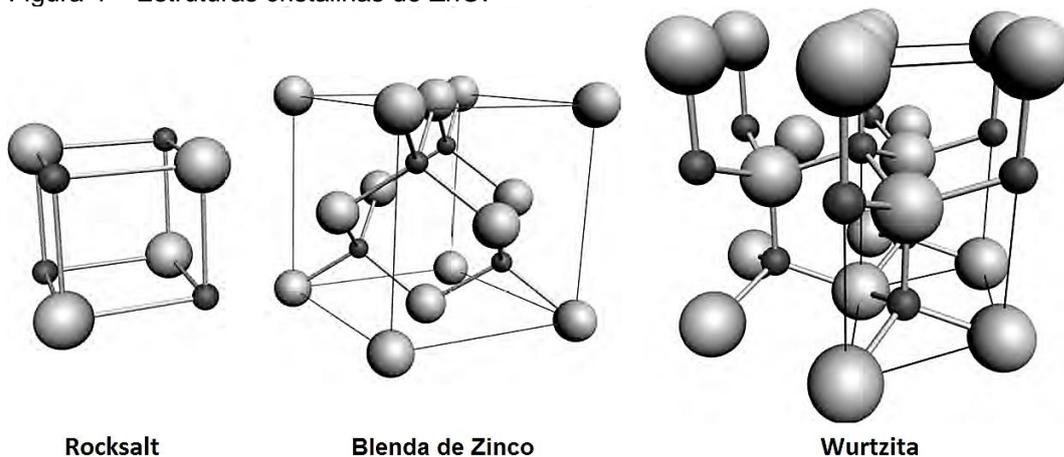
Fonte: Adaptado de Mahato *et al.* (2015)

Como apresentado da Figura 3, é possível observar uma banda inferior preenchida com elétrons (banda de valência) e a banda superior vazia (banda de condução). O espaço entre tais bandas é denominado *gap*, onde quanto maior for o valor do *gap*, ou seja, quanto maior for a distância entre as bandas, menos condutor será o material. Desta forma o *gap* está diretamente relacionado com a condutividade dos materiais, sendo uma forma de barreira para a migração de elétrons entre as bandas (MOMENI e GHAYEB, 2016).

Quando há migração contínua de elétrons devido ao contato direto entre as bandas de valência e condução, o material é caracterizado como condutor. No caso de haver uma grande distância entre as bandas (valor de *gap* superior a 3,37 eV), que impede o fluxo de elétrons, o material é classificado como isolante. Já quando há excitação dos elétrons na banda de valência e o tamanho do *gap* for insuficiente para impedir a migração destes para a banda de condução, o material será caracterizado como um semicondutor (MAHATO *et al.*, 2015).

O ZnO é um semicondutor do tipo-n devido às vacâncias de oxigênio, produzidas durante a síntese. Os átomos de zinco intersticiais, presentes no cristal, comportam-se como doadores de elétrons para a banda de condução, e podem cristalizar em estruturas do tipo *rocksalt*, *zinc blend* (blenda de zinco) ou *wurtzita* (RAO e OKADA, 2014), conforme representação na Figura 4.

Figura 4 – Estruturas cristalinas de ZnO.



Fonte: Adaptado de Rao e Okada (2014)

As estruturas *rocksalt* são resultantes apenas de pressões relativamente altas (KOSTER *et al.* 2015). As estruturas *zinc blend* podem ser estabilizadas através do crescimento do ZnO sobre substratos com uma estrutura cúbica (CHICHVARINA *et al.* 2014). Já as estruturas cristalinas *wurtzita* possuem estabilidade termodinâmica em condições ambientes. Por esta razão é a estrutura cristalina mais comum do ZnO, e consiste em um arranjo atômico hexagonal, no qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, estando esta estrutura na fronteira entre ser caracterizado como covalente e iônico (HUANG *et al.* 2014; PIMENTEL, *et al.* 2015).

### 2.2.1 Nanoestruturas de ZnO

Diversas são as morfologias para o ZnO nanoestruturado, que variam em relação à direção de crescimento, podendo ser divididas em 1D, 2D e 3D. As classificadas como 1D são nanoestruturas de formatos fibrilares, enquanto as 2D são nanoestruturas com formato de plateletes e as 3D representam nanoestruturas de formato isodimensional (LEONARDI, 2017). Na Figura 5 são apresentadas formas nanoestruturadas mais comuns para o ZnO.

As estruturas de morfologia 3D se caracterizam por apresentar todas suas dimensões na escala nanométrica, e são normalmente nanopartículas tendendo ao formato esférico. Geralmente as nanopartículas têm propriedades diferenciadas quando comparadas às estruturas na escala micrométrica, visto

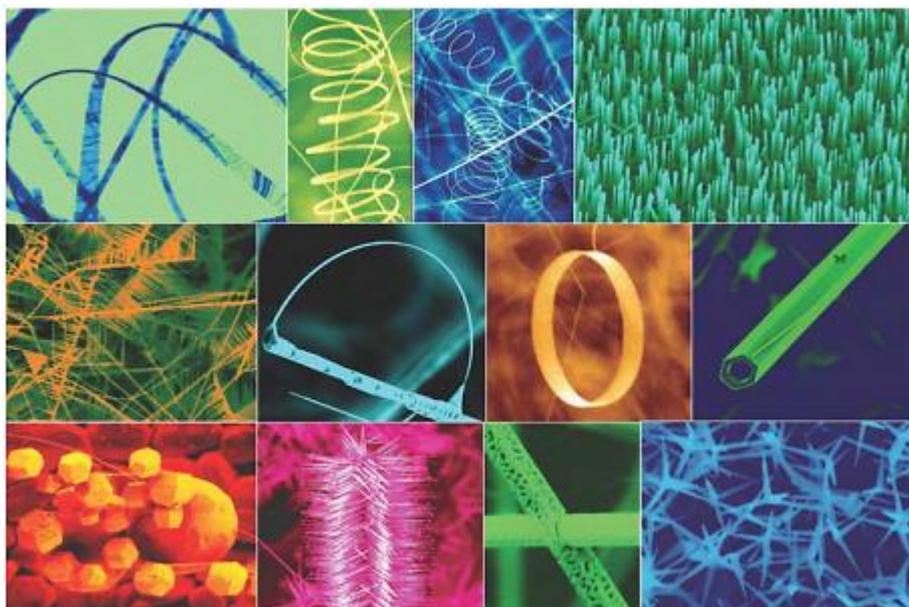


Em relação aos métodos em fase gasosa para fabricação de nanoestruturas de ZnO, podem ser citados como principais o transporte de fase de vapor (VPT), transporte químico de vapor (CVT), deposição de vapor químico (CVD) e a deposição pulsada de laser (PLD). As principais técnicas em solução química empregadas na fabricação de nanoestruturas de ZnO são o Banho Químico e a Eletrodeposição (WILLANDER, 2013).

Nanoestruturas de ZnO, como nanotubos e nanofios, podem ser facilmente sintetizadas usando vários métodos sintéticos e utilizando diferentes estratégias, como as hidrotérmicas, a deposição eletroquímica, física e de vapor químico, pulverização catódica, deposição de camada atômica e pirólise por pulverização (WANG, 2015).

Na Figura 7 são apresentadas imagens de microscopia da superfície de diversas morfologias para nanoestruturas de ZnO, obtidas por diferentes métodos de síntese (WANG *et al.*, 2004).

Figura 7 – Rotas de síntese das nanoestruturas de ZnO.



Fonte: Wang *et al.*, 2004

Entre todas as nanoestruturas de ZnO, nanoestruturas 1D, tais como nanofios e nanotubos, são as mais exploradas, devido às suas propriedades únicas e aplicações potenciais. Nanoestruturas 1D servem para conferir importantes funções como interligações ou unidades funcionais na fabricação de dispositivos de escala nanométrica (XIA *et al.*, 2003).

Dentre as estruturas 1D de ZnO, destacam-se os nanofios. Estas nanoestruturas apresentam diâmetro em escala nanométrica e comprimento em escala micrométrica, sendo diferenciados dos nanotubos por apresentarem uma estrutura maciça, enquanto os nanotubos apresentam uma estrutura oca (MAYRINCK *et al.*, 2014).

### 2.3 Métodos de síntese de nanoestruturas fibrilares de ZnO

Com o objetivo de sintetizar nanoestruturas 1D de ZnO, várias metodologias têm sido desenvolvidas. Tais métodos podem ser divididos em dois grupos, levando em consideração o meio de síntese: métodos em fase de vapor e em solução.

Os métodos de fase de vapor correspondem a uma abordagem que apresenta uma maior quantidade de estudos direcionados para sintetizar tais estruturas (YI *et al.*, 2005). Esse grupo de métodos normalmente emprega procedimentos que precisam ser realizados em temperaturas mais elevadas (500 °C a 1500 °C), em uma câmara fechada com um ambiente gasoso, na qual ocorre a condensação do material em um substrato sólido. Inseridos neste grupo, estão os métodos vapor-líquido-sólido (VLS) (ROY, 2015), deposição química em fase de vapor (CVD) (MA e KITAI, 2017), deposição química por fase vapor de organometálicos (MOCVD) (AMIRI *et al.*, 2016), deposição física de vapor (PVD) (CHEN *et al.*, 2013), epitaxia por feixe molecular (MBE) (CHEN *et al.* 2016a), deposição com laser pulsado (PLD) (QIU *et al.* 2015), e epitaxia de metal-orgânico de fase de vapor (MOVPE) (CARLO *et al.*, 2017). Entre os métodos de síntese em fase de vapor, as estratégias VLS e MOCVD são as duas mais importantes para sintetizar nanofios de ZnO.

Mesmo que haja consolidação dos métodos em fase de vapor para obtenção de tais nanoestruturas, existem alguns estudos utilizando outros métodos alternativos, denominados métodos do grupo em solução. Este grupo de síntese apresenta diversas vantagens quando comparadas às sínteses em fase de vapor, como baixo custo, temperatura relativamente baixa (<200 °C), facilidade de manipulação e escalabilidade (ZHANG *et al.*, 2012).

Devido a tais características, os métodos de síntese em solução vêm atraindo um crescente interesse por permitir uma maior escolha de substratos, incluindo inorgânicos e orgânicos, além de possibilitar que o processo de crescimento possa ser realizado em uma solução aquosa, orgânica ou uma mistura dos dois (AN *et al.*, 2011). O grupo de fase em solução é composto por métodos hidrotermais, a base de etanol (WU *et al.*, 2011) e em microemulsão (LIM *et al.*, 2015).

Utilizando o método de microemulsão, Lim *et al.* (2015) sintetizaram nanobastões de ZnO dopados com alumínio utilizando diferentes tipos de surfactantes. As nanoestruturas obtidas apresentaram diâmetros variando entre 50 nm e 200 nm, e comprimento na escala micrométrica.

Wu *et al.* (2011) sintetizaram nanobastões de ZnO usando o método de solução em etanol, à qual foram adicionadas gotas de NaOH em uma solução de etanol e  $Zn(NO_3)_2$ . A mistura foi posteriormente transferida para uma autoclave e aquecida a 160 °C por um período de 12 h, obtendo-se nanobastões com diâmetros em torno de 90 nm.

Os métodos de sínteses hidrotermais representam a maior parte dos métodos em solução, e apresentam grande interesse científico. São caracterizados por serem conduzidos em solução aquosa, onde uma camada fina de nanopartículas ZnO é semeada em um determinado substrato, que atua como agente de nucleação para o crescimento de nanofios devido à redução da barreira termodinâmica (SUGUNAN *et al.*, 2006). Como precursor de crescimento, é utilizada uma mistura aquosa contendo um reagente alcalino e um sal de zinco. O substrato, já semeado, é mantido na solução e submetido à ação da temperatura ao longo do tempo. Após finalizado o tempo de reação, o substrato resultante é lavado e seco, obtendo-se nanofios fixados ao substrato, limitando sua aplicação (ZEHANI *et al.*, 2017).

Um método hidrotermal ainda pouco investigado para sintetizar nanofios de ZnO é o método do poliol.

## 2.4 Síntese de nanoestruturas obtidas pelo método poliol

O método poliol normalmente é utilizado para sintetizar nanoestruturas 3D de diversos materiais metálicos e óxidos metálicos. Este processo recebe esta denominação porque um ou mais polióis (etilenoglicol, dietilenoglicol, polietilenoglicol) são utilizados nas sínteses como meio reacional, em que as nanoestruturas são formadas. Estes polióis atuam como solvente do meio reacional e agente protetor das nanoestruturas formadas, evitando a aglomeração e o crescimento desordenado das mesmas (SUN *et al.*, 2002).

A característica mais importante dos polióis é que estes podem ser considerados solventes equivalentes à água, porém apresentam um alto ponto de ebulição e maior viscosidade que a da água. Desta forma, os polióis permitem a solubilidade de compostos hidrofílicos, o que possibilita o uso de sais metálicos simples e de baixo custo (acetatos, halogenetos, nitratos, sulfatos) como materiais de partida ou precursores para a obtenção de nanoestruturas. Além do baixo custo relacionado ao tipo de material utilizado como precursor, o método do poliol também apresenta a vantagem de não necessitar da utilização de substratos para que haja um crescimento ordenado de nanoestruturas com diferentes morfologias (DONG *et al.*, 2015).

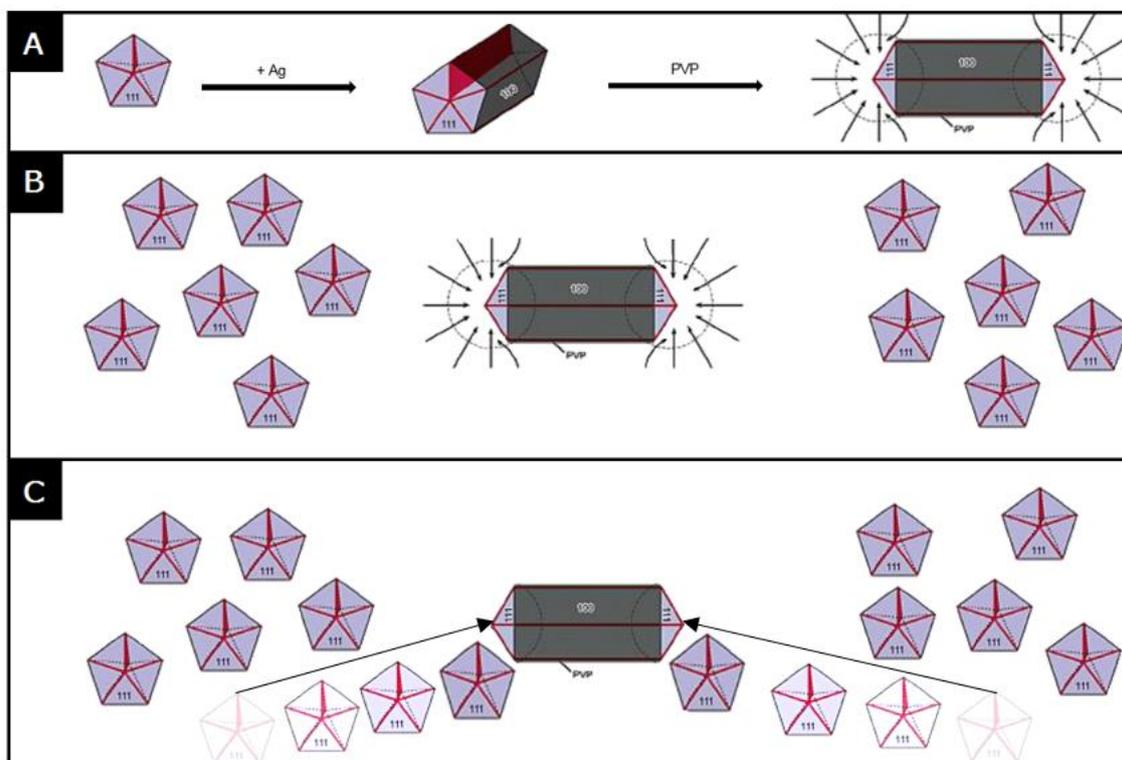
Este método possui grande número de variáveis de síntese (temperatura, tipo de sal metálico precursor, presença de água no meio reacional, existência de agente passivante ou redutor, entre outros) que podem provocar alterações nas morfologias e nos resultados finais das nanoestruturas obtidas (LARCHER e PATRICE, 2000).

No ano de 2003, Sun *et al.* sintetizaram nanofios de prata utilizando o método poliol, investigando a influência da temperatura e utilização da poli(vinil pirrolidona) (PVP). Os autores observaram que em temperaturas abaixo de 110 °C houve formação de nanopartículas esféricas, enquanto os nanofios de prata só foram formados sob aquecimento de 160 °C pelo período de 1 hora. O PVP foi utilizado com o intuito de evitar a aglomeração e o crescimento descontrolado das nanoestruturas de prata. De acordo com relatos na literatura o PVP possui grande afinidade com materiais metálicos, alta solubilidade em poliálcoois, além de suportar temperaturas relativamente altas (<200 °C). Os autores relataram

que a formação de nanofios de prata utilizando o método do poliol mostrou-se dependente da concentração de PVP e da temperatura de reação (SUN *et al.*, 2003).

Durante a síntese dos nanofios de prata, são produzidas sementes decaédricas, que possuem defeitos em sua estrutura, possibilitando a ligação de demais átomos de  $\text{Ag}^0$ , o que favorece o crescimento de nanoestruturas em formatos de bastão. A partir de tal morfologia, o PVP interage com estas nanoestruturas, ligando-se mais fortemente com a face  $\{100\}$ , principalmente pelo fato desta face apresentar certa instabilidade devido à quantidade de ligações pendentes quando comparada com a face  $\{111\}$  (Figura 8A) (CHEN *et al.*, 2007). É possível observar que ao longo do período de síntese há a formação de sementes decaédricas que se ligam a face  $\{111\}$  (Figura 8B) resultando em um crescimento unidirecional, formando desta forma nanoestruturas fibrilares (Figura 8C).

Figura 8 – Influência da PVP no crescimento de estruturas 1D de prata.



Fonte: Adaptado de Chen *et al.*, 2007

Lin *et al.* (2015) investigaram a influência da variação da concentração do sal precursor (nitrato de prata) nas sínteses de nanofios de prata pelo método do poliol, relatando mudanças na morfologia e quantidade de nanofios produzida.

Os resultados experimentais indicaram que as características de crescimento dos nanofios foram afetadas pela temperatura de síntese, a concentração de nitrato de prata e a taxa de injeção do deste sal precursor. Notou-se que à medida que a concentração de nitrato de prata foi reduzida, os diâmetros dos nanofios de prata diminuíram, aumentando a razão de aspecto. Sob condições operacionais ideais, nanofios de prata com diâmetro de 100 nm e comprimento 20  $\mu\text{m}$  foram obtidos.

Junaidi *et al.* (2015) investigaram o efeito da temperatura e a utilização do álcool polivinílico (PVA) na formação de nanobastões de prata (Nb\_Ag) sintetizados através do método de poliol à 140 °C. Os autores obtiveram nanobastões de prata com diâmetros de cerca de 350 nm, confirmados através de análises de MEV. Análises de DRX foram realizadas e confirmaram que as nanoestruturas formadas eram de prata.

Através do método do poliol, Coskun *et al.* (2011) sintetizaram nanofios de prata realizando um estudo detalhado da investigação de diferentes parâmetros operacionais na morfologia das nanoestruturas sintetizadas, como a temperatura, taxa de injeção do sal precursor, proporção molar de poli(vinil pirrolidona) em relação ao nitrato de prata, taxa de agitação e quantidade de cloreto de sódio. Os autores relataram que a redução do diâmetro dos nanofios é inversamente proporcional à taxa de agitação e diretamente proporcional a taxa de injeção da solução do sal precursor. A falta de cloreto de sódio e sua presença em quantidades excessivas resultaram na formação de partículas com diferentes tamanhos, além dos nanofios. Ademais, a relação molar insuficiente ou excessiva do PVP com relação ao nitrato de prata gerou nanofios e nanoestruturas com morfologias indesejadas.

Apesar de ser possível encontrar na literatura uma série de estudos científicos que utilizaram o método do poliol para produção de nanofios de prata, como os de Coskun *et al.* (2011) e Lin *et al.* (2015), raros são os trabalhos nos quais o método do poliol foi utilizado para produzir nanoestruturas de ZnO, em especial para produzir aquelas com características 1D (nanobastões ou nanofios).

Porto *et al.* (2018) realizaram estudos com o objetivo de sintetizar nanopartículas de óxido de zinco pelo método do poliol. Os autores conduziram as sínteses na presença e ausência da poli(vinil pirrolidona) para investigar a

influência deste agente estabilizante nas propriedades morfológicas das nanopartículas obtidas. Os resultados obtidos demonstraram que o método do poliol foi capaz de produzir nanopartículas de óxido de zinco com elevado grau de pureza e diâmetro médio em torno de 20 nm, na ausência ou presença da poli(vinil pirrolidona). Os resultados demonstraram que a presença do PVP não interferiu de forma significativa na formação das nanoestruturas de ZnO com formato 3D, possivelmente pela baixa concentração empregada no estudo.

Para demonstrar a influência do meio reacional na obtenção de diferentes nanoestruturas de ZnO, Kim *et al.* (2017) utilizaram em seus experimentos etilenoglicol ou dietilenoglicol e acetato de zinco di-hidratado como sal precursor. Os autores demonstraram que a utilização do etilenoglicol resultou em nanoestruturas de formato esférico (Np\_ZnO), enquanto que o emprego do dietilenoglicol resultou em nanoestruturas com formato mais alongado (Nb\_ZnO), mostrando dessa forma um certo crescimento tendendo ao formato 1D.

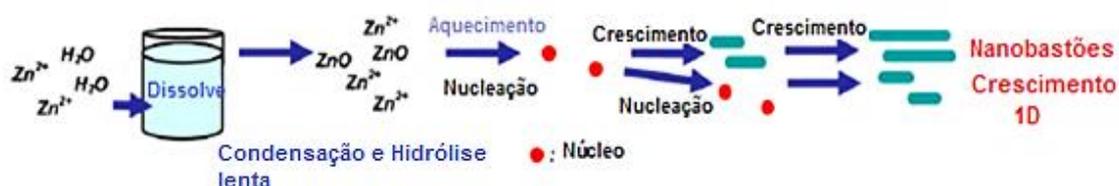
Shanmugam *et al.* (2016) investigaram o mecanismo de formação de nanopartículas de ZnO pelo método do poliol, variando a temperatura, meio reacional e concentração do precursor de  $Zn^{+2}$ . As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por meio da difração de raios X (DRX) para confirmar que as nanopartículas de ZnO preparadas possuíam estruturas *wurtzita* hexagonal. Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi apresentado que as nanopartículas possuíam diâmetro entre 6 nm e 15 nm. Como melhor condição de síntese, os autores consideraram a utilização de etilenoglicol como meio reacional a uma temperatura de 150 °C e uma concentração de 0,05 M de acetato de zinco di-hidratado para conduzir a síntese.

Lee *et al.* (2008) obtiveram nanopartículas e nanobastões de óxido de zinco através da síntese do poliol a uma temperatura de 180 °C. Os autores investigaram ainda a influência da quantidade de água e a forma de adição desta na síntese sobre as características morfológicas das nanoestruturas de ZnO obtidas. Nanobastões com diâmetro de 114 nm foram obtidos através da presença de água na solução precursora, antes do processo de aquecimento. A presença da água em todo o processo de síntese resultou em uma hidrólise e condensação mais lentas. Por outro lado, nanopartículas isodimensionais com diâmetro médio de 24 nm foram obtidas através da injeção da água na solução

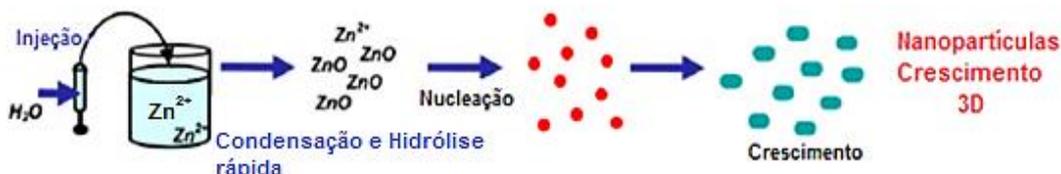
precursora já aquecida, proporcionando uma rápida hidrólise e condensação. Na Figura 9 é apresentado o esquema reacional proposto por Lee *et al.* (2008) para a formação das nanoestruturas de ZnO produzidas em seu estudo.

Figura 9 – Processos de síntese das nanoestruturas de ZnO.

**(a) Aquecimento da solução precursora**



**(b) Injeção de água em solução precursora aquecida**



Fonte: Adaptado de Lee *et al.*, 2008

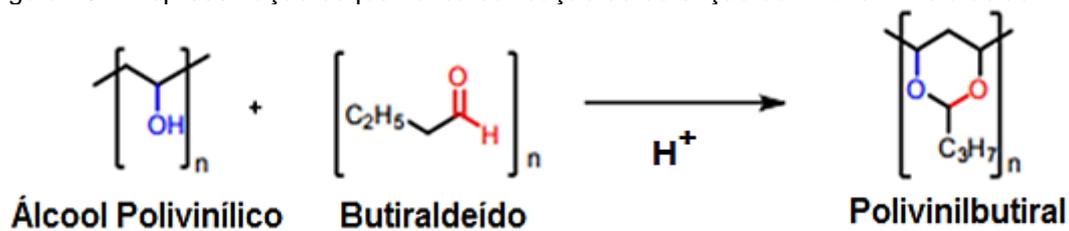
Byl *et al.* (2017) utilizaram o método do poli-ol para sintetizar nanopartículas de óxido de zinco investigando o impacto da utilização de três surfactantes sobre a morfologia das nanoestruturas de ZnO produzidas. Os resultados mostraram que morfologia das nanopartículas está diretamente ligada ao tipo surfactante. A utilização do ácido orto aminobenzóico (OABA) resultou em nanopartículas esféricas, enquanto a utilização do ácido meta-aminobenzóico (MABA) gerou nanoestruturas em formato de haste, e a utilização do ácido para-aminobenzóico (PABA) produziu nanopartículas triangulares.

Chiang e Loo (2012) investigaram a influência do comprimento da cadeia do glicol na morfologia de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO). A utilização de etilenoglicol gerou nanopartículas esféricas, o dietilenoglicol formou estruturas em formato de haste e o tetraetilenoglicol resultou em estruturas triangulares.

## 2.5 Poli(vinil butiral)- PVB

O poli(vinil butiral) (PVB) é um copolímero aleatório totalmente amorfo e é sintetizado em meio ácido, sendo resultado da reação de condensação do álcool polivinílico (PVA) com o butiraldeído (BU), conforme representação esquemática apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática da reação de obtenção do PVB em meio ácido.



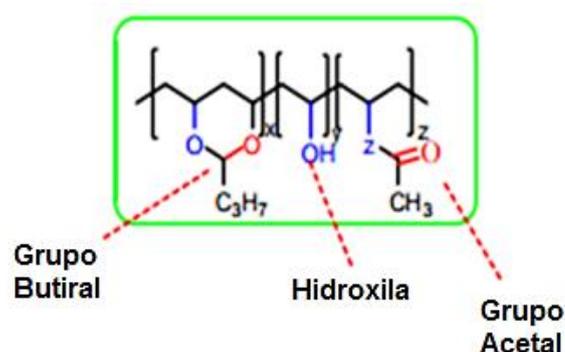
Fonte: adaptado de Kumar *et al.*, 2016

O PVB é amplamente utilizado em vidros laminados que são empregados nas indústrias civil e automotiva, apresentando pesquisas que buscam sua aplicação em componentes militares. Normalmente, durante o processo de extrusão do PVB são adicionados cerca de 30% de plastificante para conferir ao polímero características de elastômeros (SALMAN *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016).

As unidades hidrofóbicas (vinil butiral) presentes no polímero proporcionam boa processabilidade termoplástica e boa solubilidade para uma gama de solventes, além das unidades hidrofílicas (vinil álcool) que concedem ao PVB boa adesão a materiais como o vidro (CHEN *et al.*, 2016b).

Os grupos hidroxila do PVA reagem com o BU formando anéis 1,3-dioxano (acetais) de forma parcial, sendo que uma parte dos grupos hidroxila ainda permanece presente no polímero (Figura 11).

Figura 11 – Grupos presentes na estrutura do PVB.

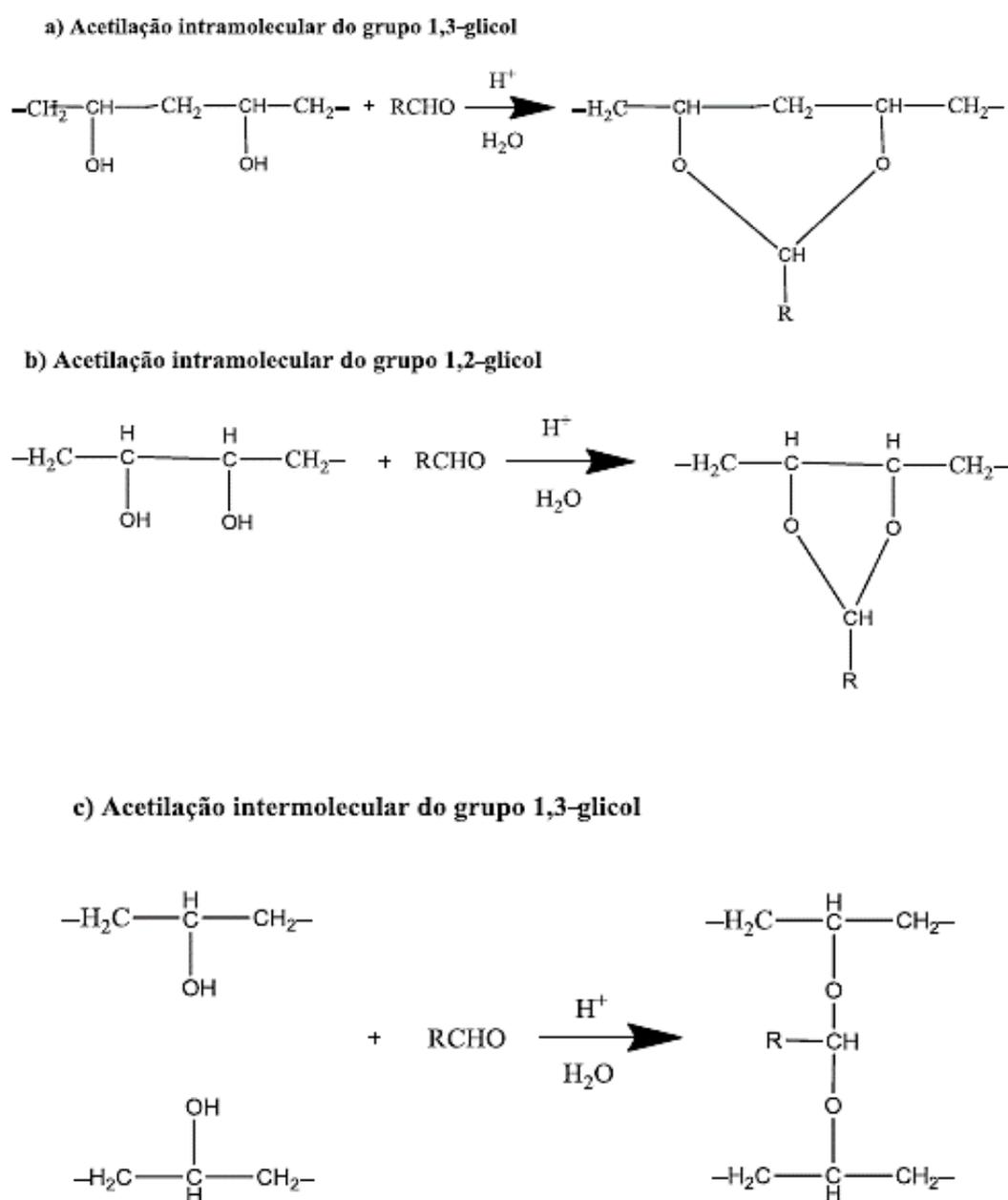


Fonte: Adaptado de Yang *et al.*, (2014)

A estrutura aleatória de uma macromolécula de PVB resulta num polímero vítreo sem cristalinidade aparente, exceto quando há uma menor conversão de PVA em PVB (KUMAR *et al.*, 2016).

Durante a reação do PVA com o aldeído primário, ocorre a formação de grupos hidroxilas adjacentes intramoleculares e grupos acetais intermoleculares em menor grau. Em virtude da diversidade de reações entre o PVA e os grupos aldeídos, ocorre uma aleatoriedade no copolímero, conforme mostrado na Figura 12 (HOEPFNER, 2017).

Figura 12 – Representação esquemática da acetilação do PVA com aldeídos.



Fonte: Hoepfner (2017)

O grau de acetalização é responsável por determinar as características finais do PVB, podendo estar ligado à quantidade inicial de BU adicionada. Porém, a reação de condensação do PVA não consome todo o BU alimentado no reator, resultando em um copolímero que apresenta características finais (transparência e resistência mecânica) que variam de acordo com o percentual de conversão do PVA em PVB, sendo determinante nas aplicações finais do polímero. (FERNANDEZ *et al.*, 2006).

Para Flory (1939), o processo de acetalização é irreversível e aleatório, onde teoricamente poderia alcançar no máximo 87%. Em contra partida para Reghavendachar e Chanda (1984), o processo de acetalização pode ser irreversível e apresentar grau de acetalização superior a 87% se for considerado o efeito dos grupos vizinhos sobre a reatividade dos grupos hidroxilas.

Para Reghavendachar e Chanda (1984), a acetalização não pode ser considerada um processo aleatório, mas sim controlado, em que a condensação dos grupos hidroxilas próximos é controlada por grupos acetais pré-existentes. Os autores ainda reportam que este modelo propõe que os valores máximos de grau de acetalização, considerando-se a influência de grupos acetais pré-existentes, seria de 92 %.

Por último, as propriedades mecânicas também sofrem influência direta do grau de acetalização. Saravanan *et al.*, (2015) sintetizaram PVB com diferentes graus de acetalização, e os resultados de módulo de elasticidade mostraram que quanto maior o grau de acetalização, maiores são os valores desta propriedade mecânica. Os autores ainda relataram a formação grupos butirais entre as cadeias de PVB, o que justificaria o aumento do desempenho mecânico do material.

## 2.6 Nanocompósitos de Poli(vinil butiral)

Materiais compósitos podem ser definidos como sendo constituídos por dois ou mais componentes, com propriedades distintas, combinados sinergicamente com o intuito de formar um novo material com melhores

propriedades em relação aos constituintes puros, sem apresentar uma separação de fase espontânea (ADVANI, 2007).

Nanocompósitos podem ser definidos como sendo materiais compósitos que apresentam, em ao menos uma de suas fases, dimensões em escala nanométrica (ADVANI, 2007). Os nanocompósitos normalmente apresentam uma fase contínua, podendo ser de diferentes materiais (metais, cerâmicas ou polímeros), denominada fase matriz, que compõe a maior parte do nanocompósito, e uma fase dispersa, denominada fase reforço, referente às nanoestruturas que são selecionadas de acordo com as características finais desejadas, proporcionando ou potencializando propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas (CALLISTER e RETHWISCH, 2015).

A fase de reforço dos nanocompósitos, ou seja, as nanoestruturas, apresentam uma alta razão entre área superficial e volume e, devido a tal fato, possuem uma maior eficiência no aumento de propriedades quando comparados às microestruturas. Por esta razão, é necessária a utilização de uma menor quantidade de nanoestruturas para alcançar as mesmas propriedades finais que seriam alcançadas se o mesmo material, com dimensões micrométricas, fosse utilizado para a produção do compósito (AJAYAN *et al.*, 2003).

Dentre os tipos de materiais utilizados como fase matriz em nanocompósitos, destacam-se os materiais poliméricos por apresentarem uma grande variedade de utilização em diversos setores industriais, principalmente devido a sua leveza, facilidade de processamento, interação com diversos materiais e baixo custo.

A fabricação dos nanocompósitos poliméricos varia de acordo com o polímero utilizado, podendo ser dividido em processos mecânicos, físicos e químicos. As interfaces criadas pela dispersão das nanopartículas na matriz polimérica proporciona um efeito sinérgico ao longo de toda a matriz, alterando assim as propriedades do nanocompósito quando comparadas às componentes individuais (MITTAL *et al.*, 2015).

A região onde as interações entre as nanoestruturas e a matriz polimérica modificam a dinâmica das cadeias poliméricas é denominada interfase. Sua distribuição ao longo de toda a cadeia polimérica está diretamente ligada à quantidade de nanoestruturas inseridas para produção do nanocompósito. A

redução do tamanho das partículas proporciona uma maior aproximação entre as nanoestruturas (QIAO e BRINSON, 2009).

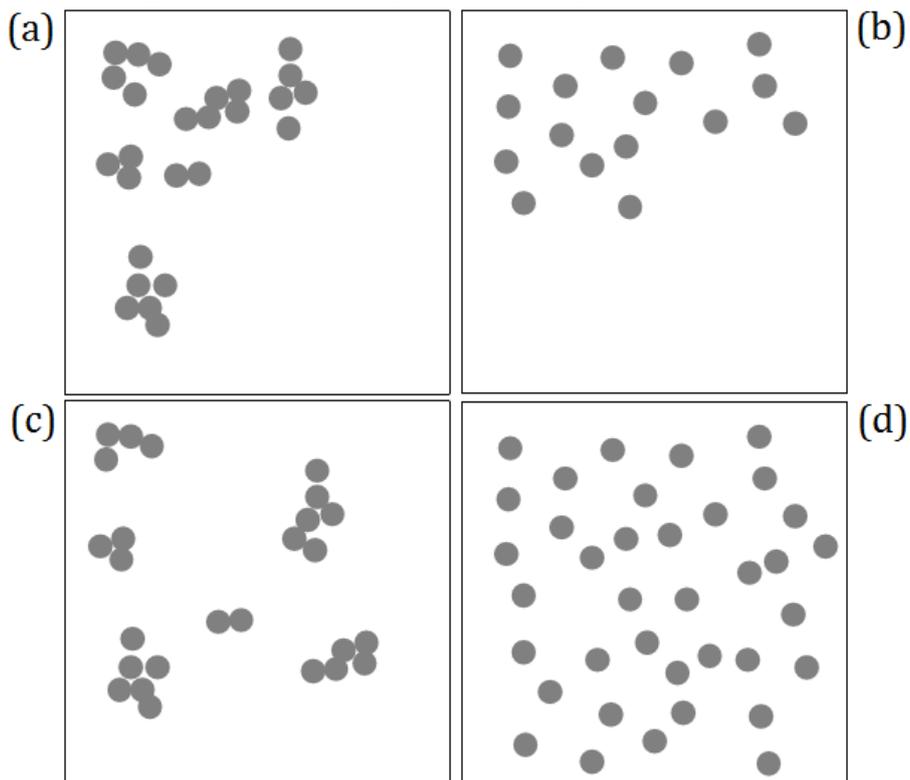
Pelo fato da camada polimérica situada entre as nanoestruturas ser considerada um filme fino, é possível determinar, através da variação na temperatura de transição vítrea, a interação entre a matriz e as nanoestruturas que compõem o nanocompósito. Neste caso, a temperatura é diretamente proporcional à espessura desse “filme fino”, onde quanto menor a distância entre as partículas (ou seja, quanto mais fino o filme), menor seria a temperatura de transição vítrea do nanocompósito (PUTZ *et al.*, 2008).

Em relação às propriedades mecânicas, pode-se citar dois mecanismos atuantes no reforço de matrizes poliméricas com a adição de nanopartículas. O efeito de reforço acontece graças à transferência de tensões (de cisalhamento) na interface formada entre as nanopartículas e a matriz polimérica. A transferência de tensões depende totalmente da tensão de cisalhamento interfacial que existe entre a matriz e as nanopartículas. Segundo Ajayam *et al.* (2003), o comprimento da nanoestrutura afeta diretamente a tensão de cisalhamento, onde quanto maior for a tensão de cisalhamento interfacial menor será a distância necessária para a transferência da tensão.

Outro fator de grande importância é o estado de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Por seu tamanho reduzido, as nanopartículas não criam grandes concentrações de tensão e, desta forma, não comprometem a ductilidade do nanocompósito. Porém, devido à grande área superficial por volume, as nanopartículas estão propensas a formar aglomerados (AJAYAN *et al.*, 2003), o que acaba gerando regiões com diferentes propriedades mecânicas ao longo de todo o nanocompósito produzido.

Após a sua mistura em uma matriz polimérica, o estado de dispersão das nanoestruturas na matriz interfere nas características finais do nanocompósito produzido (AJAYAN *et al.*, 2003). É possível dividir os estados de dispersão e distribuição de nanoestruturas na matriz conforme sua homogeneização, sendo: (a) dispersão e distribuição não homogêneas, (b) dispersão homogênea e distribuição não homogênea, (c) dispersão não homogênea e distribuição homogênea, (d) dispersão e distribuição homogêneas, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Classificação do estado de dispersão de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Ajayan *et al.* (2003).

Como mencionado anteriormente, o PVB é um polímero de engenharia bastante usado em diversas aplicações industriais, tendo chamado a atenção de pesquisadores para utilização como matriz de nanocompósitos, visando aplicações estruturais, em células fotovoltaicas e em sistemas poliméricos condutores.

A fabricação de nanocompósitos de PVB e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) através do processo 'sol-gel', realizada por Nakane *et al.* (2004), proporcionou um aumento de 60% no módulo de elasticidade quando adicionado 15% de  $\text{TiO}_2$ , sugerindo sua aplicação como material de revestimento e não apenas como um filme.

Com intuito de proporcionar uma melhora na condutividade térmica e elétrica de estruturas poliméricas, Zhi *et al.* (2009) produziram nanocompósitos com diversas matrizes poliméricas e adição de nanotubos de nitreto de boro como reforço. Os melhores resultados elétricos foram obtidos com os nanocompósitos obtidos com PVB.

Roy *et al.* (2014) adicionaram nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) funcionalizadas com 3-APTES através do método de dispersão por solução em matrizes de PVB, com o intuito de obter um nanocompósito polimérico

transparente e condutor. Estudos com impedância e condutividade elétrica foram realizados, e os resultados mostraram que houve aumento na condutividade elétrica da matriz de PVB com o aumento na concentração de sílica funcionalizada.

Buscando a aplicação como impermeabilizantes em células solares, Saravanan *et al.* (2015) fabricaram nanocompósitos de PVB e nanoargila funcionalizada com 3-APTES. Os autores investigaram a impermeabilidade e degradação dos filmes de nanocompósitos, submetendo-os à exposição ao ar livre e envelhecimento. Características mecânicas e térmicas do material final foram avaliadas. O melhor resultado obtido ocorreu pela inserção de 4% em massa de nanoargila na matriz de PVB com 50% de grau de acetalização. Os resultados foram satisfatórios, havendo aumento de 1,5 vezes nas características mecânicas e 50% na eficiência à degradação.

Li *et al.* (2011) produziram fibras do compósito de NTC com PVB com concentrações de NTC de 1 a 80 % em massa. O processo de fabricação foi realizado por meio da injeção de uma solução de PVB/NTC sobre uma mistura de água e etanol 70/30 (v/v), resultando em finas fibras de PVB/NTC. Foi verificada uma melhora no módulo de elasticidade e na tensão de ruptura quando 7 % em massa de NTC foram adicionados à matriz polimérica. No caso da condutividade elétrica, o melhor resultado foi com 66,7 % em massa para nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS).

Weng *et al.* (2015) fabricaram nanofibras de PVB e NTCPS oxidado utilizando o método de '*forcespinning*', e relataram um aumento de 150 % na resistência a tração quando adicionados 9 % em massa de NTCPS oxidados. Para os autores, a melhoria dos resultados aconteceu devido às interações não covalentes e às ligações de hidrogênio entre os NTCPS e o PVB.

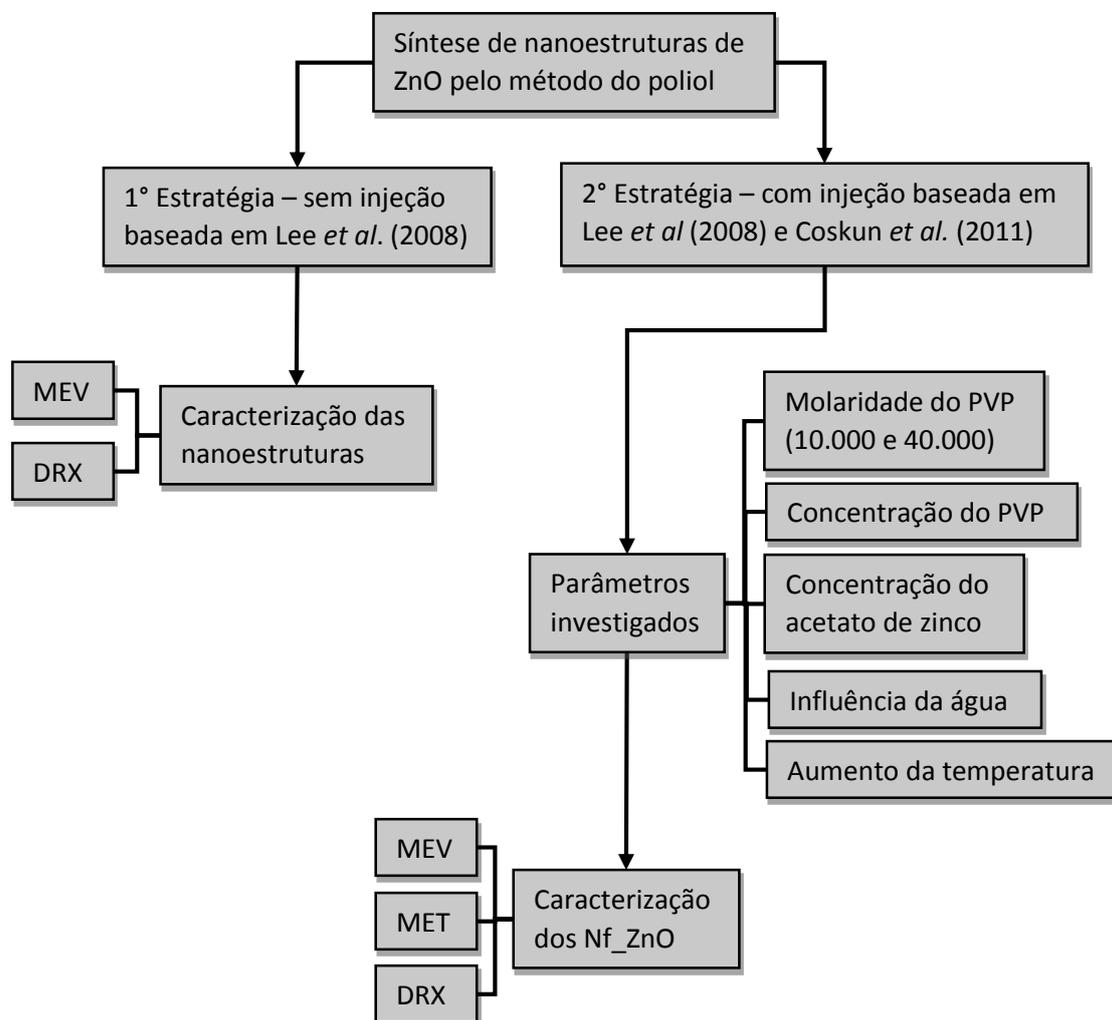
Jun *et al.* (2018) desenvolveram com sucesso um dispositivo eletroluminescente de corrente alternada (ACEL) através da incorporação de duas camadas de nanofios de prata em ambos os lados de um filme de PVB contendo partículas de ZnS:Cu. As fortes interações de ligação de hidrogênio e emaranhamento das cadeias de PVB permitiram que o nanocompósito fosse autônomo e mecanicamente estável. Os autores ressaltam que os resultados positivos aliados à simplicidade do método de fabricação são fatores importantes

para fomentar estudos que foquem na produção de nanocompósitos multifuncionais flexíveis.

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Todas as sínteses dos nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO), foram conduzidas com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros de processo sobre a morfologia das nanoestruturas. As etapas de síntese e caracterização das nanoestruturas de ZnO, estão apresentadas na forma de um fluxograma de atividades na Figura 14.

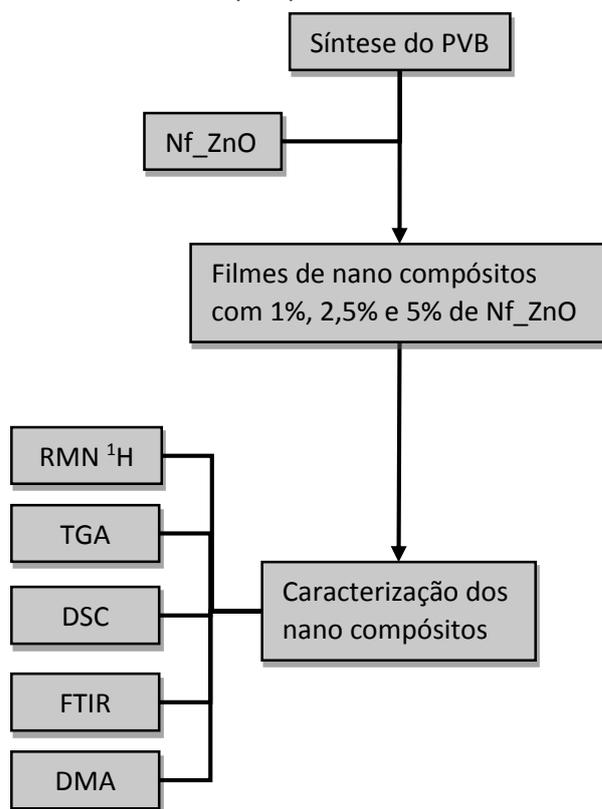
Figura 14 – Fluxograma das etapas para fabricação de nanoestruturas de ZnO executadas no presente trabalho de pesquisa.



Fonte: Primária (2018)

As etapas de síntese e caracterização do PVB assim como aquelas envolvidas na produção e caracterização dos nanocompósitos de PVB/ZnO estão apresentadas na forma de um fluxograma de atividades na Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma das etapas para fabricação do PVB e nanocompósitos PVB/ZnO executadas no presente trabalho de pesquisa.



Fonte: Primária (2018)

### 3.1 Síntese dos Nanofios de Óxido de Zinco

Para a produção dos nanofios, distintas estratégias de operação foram testadas até que fosse possível obter nanoestruturas de ZnO unidimensionais. No presente documento, apenas serão descritas aquelas estratégias que foram consideradas relevantes para a obtenção dos nanofios de óxido de zinco. Independentemente da estratégia, os procedimentos de síntese e separação das nanoestruturas de ZnO produzidas utilizaram etilenoglicol 99,8% de pureza (EG) (Merck) como meio reacional, acetato de zinco dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica) como sal precursor, água deionizada para controle da hidrólise e condensação no meio reacional, polivilpirrolidona (PVP, Sigma-Aldrich) com massas molares de 10.000 e 40.000 g/mol como agente estabilizante e Acetona PA (Quimidrol) para lavagem das nanoestruturas após a síntese. Para maior controle da temperatura de todas as sínteses realizadas, foi utilizado óleo de silicone (Quimidrol) como meio de imersão dos balões. Nenhum composto

químico usado neste estudo foi submetido a processos de purificação, de modo que foram utilizados conforme recebidos.

A primeira estratégia adotada foi baseada no processo empregado no estudo de Lee *et al.*, (2008), com a qual os autores produziram nanobastões de ZnO pelo método do poliol. Sendo assim, com base na formulação proposta por estes autores, a primeira estratégia operacional empregada no presente estudo utilizou um balão de fundo chato com volume de 150 mL contendo três bocas. Em uma das bocas foi utilizado um condensador para evitar o escape de gases devido às altas temperaturas do meio reacional. Vale ressaltar que nesta primeira estratégia, foram testadas diversas combinações de parâmetros reacionais visando a obtenção, inicialmente, de nanobastões de ZnO, para então buscar otimizar a formulação até se conseguir produzir Nf\_ZnO.

Para a realização das sínteses com esta primeira estratégia operacional, inicialmente, foram adicionados 2,16 mL de água deionizada e EG até completar 50 mL. Posteriormente, em sínteses distintas, diferentes quantidades do agente estabilizante PVP (polivinil pirrolidona) foram adicionadas de forma que se obtivessem concentrações molares de 0,004, 0,008 e 0,04 mol/L. Dois tipos distintos de PVP foram usados, sendo um com massa molar de 10.000 g/mol e outro com 40.000 g/mol. Em seguida, acetato de zinco foi adicionado no meio reacional até se obter uma concentração de 0,4 mol/L do sal precursor no meio reacional. O balão, contendo a solução composta por EG, acetato de zinco, água e PVP foi mantido submerso em óleo de silicone, sob agitação magnética de 1000 rpm e aquecido até 150 ou 180 °C, dependendo da síntese. Nas sínteses conduzidas, o tempo de reação foi de 2, 4, 6 e 12 horas. Ao fim desses períodos o balão foi retirado do banho de óleo de silicone e deixado esfriar em temperatura ambiente, para posterior separação do produto formado. Ainda foram realizadas sínteses na ausência e presença de NaCl (0,014 g) e nitrogênio pra inertizar o meio reacional. Independentemente da combinação dos valores dos parâmetros operacionais, os resultados mostraram que apenas nanopartículas de óxido de zinco foram formadas e, apenas com a retirada do condensador (vedando a boca do balão onde havia o condensador) pôde-se observar algumas nanoestruturas isoladas com formato de nanobastão. Por esta razão, buscou-se por uma estratégia operacional alternativa baseada no método do poliol que viabilizasse

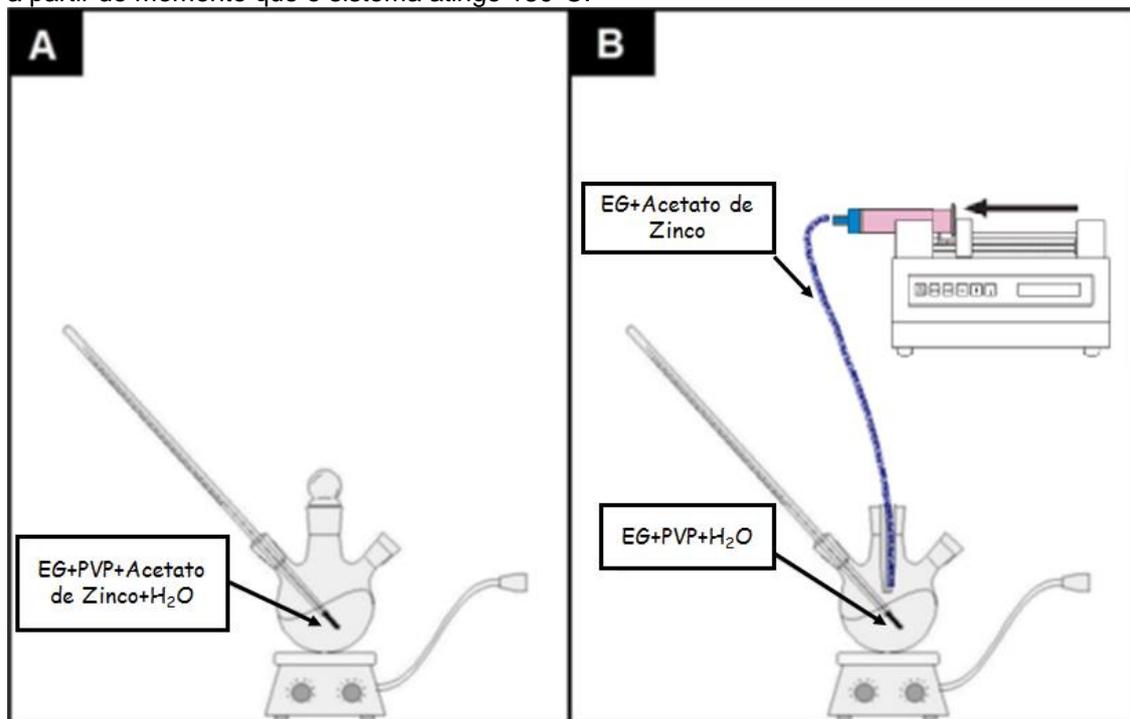
a produção de nanobastões de ZnO ou, preferencialmente, a produção de nanofios de óxido de zinco.

Como o processo do poliol não é comumente utilizado para produção de nanofios de óxido de zinco, uma segunda estratégia operacional foi proposta e testada, tendo como base o estudo reportado por Coskun *et al.*, (2011), no qual os autores usaram uma bomba seringa para dosar lentamente o sal precursor no meio reacional afim de obter nanofios de prata. Desta forma, o método de obtenção dos nanofios de óxido de zinco utilizado no presente estudo foi uma adaptação dos métodos do poliol descritos por Lee *et al.*, (2008) e Coskun *et al.*, (2011). A diferença significativa entre a primeira e a segunda estratégia usada no presente estudo foi a presença do sal precursor (acetato de zinco) no meio reacional no início da reação. Na primeira estratégia, conforme relatado, o acetato de zinco esteve presente no meio reacional desde o início da reação, enquanto que na segunda estratégia, descrita detalhadamente a seguir, uma solução contendo o sal precursor foi alimentada com uma vazão controlada no meio reacional.

A segunda estratégia de síntese empregada neste estudo utilizou uma bomba seringa para alimentação de uma solução composta por 0,4 mol/L de acetato de zinco dihidratado solubilizados em 10 mL de etilenoglicol. O processo de alimentação se iniciou no momento em que a solução no interior do balão contendo, 2,4 mol/L de água deionizada, 0,004 mol/L de PVP e etileno glicol EG) até um volume de 50 mL, atingiu a temperatura de 180°C. A solução contendo o sal precursor foi adicionada gota a gota com uma taxa de 5 mL/h, até a total injeção da solução no balão, que levou aproximadamente de 2 horas. Nesta segunda estratégia, foram testados PVP's com massas molares de 10.000 e 40.000 g/mol em distintas quantidades, como mostrado nas tabelas 1 e 2, respectivamente. Os esquemas dos aparatos experimentais empregados nas sínteses conduzidas com as estratégias 1 e 2 estão ilustrados na Figura 15.

Após o término da alimentação da solução de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , o meio reacional foi mantido na temperatura de 180°C por 10 min e, após este tempo, o balão de vidro foi retirado da imersão em óleo de silicone e deixado resfriar em temperatura ambiente

Figura 16 – Esquema dos aparatos experimentais utilizados nas sínteses: A)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  presente no meio reacional desde o início do processo; B) alimentação do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a partir do momento que o sistema atinge  $180^\circ\text{C}$ .



Fonte: Primária (2018)

Ao longo do resfriamento foi possível observar que os  $\text{Nf\_ZnO}$  (cor branca) se aglomeraram no centro do balão, dando um aspecto denominado aqui no estudo como “efeito nuvem”, podendo ser observado na Figura 16.

Figura 17 – Balão da síntese, mostrando o “efeito nuvem” durante o resfriamento da solução.



Fonte: Primária (2018)

Para realizar a separação dos nanofios dos demais componentes da mistura, a solução já resfriada foi colocada em tubos Falcon e submetida a sucessivas centrifugações. A primeira centrifugação foi realizada com a solução obtida diretamente do meio reacional e, conseqüentemente, o sobrenadante (etilenoglicol + PVP) foi descartado e o precipitado branco (nanoestruturas de ZnO) foi então diluído em acetona na proporção de 1:4 para ser novamente centrifugado. Tal procedimento foi realizado cinco vezes, e os nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO) sedimentados foram coletados e armazenados em acetona a temperatura ambiente.

Alguns parâmetros nos processos das sínteses conduzidas com a segunda estratégia, na qual uma solução de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  foi alimentada durante a reação, foram variados com o objetivo de se avaliar o efeito de tais parâmetros na morfologia dos Nf\_ZnO obtidos. No primeiro conjunto de experimentos empregando a segunda estratégia operacional, as sínteses foram conduzidas a 180 °C e 1000 rpm, contendo 2,4 mol/L de H<sub>2</sub>O e distintas quantidades de PVP com massa molar de 10.000 g/mol, o que levou à distintas proporções mássica de Acetato de Zinco:PVP, conforme os dados presentes na Tabela 1. Como é possível visualizar nesta tabela, apenas as quantidades de PVP foram alteradas, mantendo todos os demais parâmetros fixos.

Tabela 1 – Parâmetros das sínteses dos Nf\_ZnO variando a quantidade de PVP 10.000 g/mol.

Proporção de Acetato de Zinco:PVP (em massa)	Massa Molar PVP (g/mol)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	H <sub>2</sub> O Deionizada (mol/L)	Abreviação
1:0,5	10.000	180	1000	2,4	Z1P0,5_10
1:1	10.000	180	1000	2,4	Z1P1_10
1:5	10.000	180	1000	2,4	Z1P5_10
1:10	10.000	180	1000	2,4	Z1P10_10

Fonte: Primária (2018)

Para investigar o efeito da massa molar do PVP nas características morfológicas das nanoestruturas formadas, as sínteses foram realizadas com as mesmas formulações utilizadas no primeiro conjunto de experimentos

empregando a segunda estratégia operacional (Tabela 1), porém utilizando um PVP com massa molar de 40.000 g/mol, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros das sínteses dos Nf\_ZnO variando a quantidade de PVP 40.000 g/mol.

<b>Proporção de Acetato de Zinco:PVP (em massa)</b>	<b>Massa Molar PVP (g/mol)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>H<sub>2</sub>O Deionizada (mol/L)</b>	<b>Abreviação</b>
1:0,5	40.000	180	1000	2,4	Z1P0,5_40
1:1	40.000	180	1000	2,4	Z1P1_40
1:5	40.000	180	1000	2,4	Z1P5_40
1:10	40.000	180	1000	2,4	Z1P10_40

Fonte: Primária (2018)

A partir dos resultados obtidos por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo (MEV-FEG), definiu-se a formulação, baseada na quantidade e massa molar do PVP usado, que levou a obtenção dos nanofios de óxido de zinco com as maiores razões de aspecto (relação comprimento/diâmetro). Com base nesta formulação, um terceiro conjunto de experimentos, empregando a segunda estratégia de operação, foi realizado com o intuito de investigar o efeito da alteração da concentração de acetato de zinco na solução alimentada pela bomba seringa, mantendo-se constante a quantidade de PVP usada na síntese. Desta forma, mantendo-se constante todos os outros parâmetros da síntese, a proporção Acetato:PVP foi alterada conforme os dados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros das sínteses dos Nf\_ZnO variando a quantidade de sal precursor

<b>Proporção de Acetato de Zinco:PVP (em massa)</b>	<b>Massa Molar PVP (g/mol)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>H<sub>2</sub>O Deionizada (mol/L)</b>	<b>Abreviação</b>
0,5:1	10.000	180	1000	2,4	Z0,5P1_10
1:1	10.000	180	1000	2,4	Z1P1_10
5:1	10.000	180	1000	2,4	Z5P1_10
10:1	10.000	180	1000	2,4	Z10P1_10

Fonte: Primária (2018)

A partir dos resultados de MEV-FEG obtidos nas sínteses conduzidas conforme as formulações apresentadas na Tabela 3, foi definida a proporção de Acetato de Zinco:PVP, assim como a massa molar de PVP que culminou na obtenção de Nf\_ZnO com as melhores características morfológicas. Investigou-se também a influência do aumento de temperatura de síntese (200°C) e a retirada da água deionizada da solução.

### 3.2 Síntese do Poli(vinil butiral) (PVB)

Na produção do polímero poli(vinil butiral) (PVB) foi utilizado álcool polivinílico (PVA) com uma massa molar de 85.300 g/mol (VETEC Química), ácido sulfúrico 98% (Cinética), ácido nítrico 65% (Merck), Butiraldeído (Sigma-Aldrich), ácido clorídrico 37% (Cinética), ácido acético glacial (Sigma Aldrich), tetrahidrofurano P.A. (Sigma-Aldrich), lauril sulfato de sódio (Cinética) e NaOH (Dinâmica).

A estrutura experimental montada para sintetizar o PVB pode ser vista na Figura 17.

Figura 18 – Aparato experimental usado na síntese do PVB.



Fonte: Primária (2018)

Para a síntese, foram adicionados em um reator encamisado de vidro boro-silicato de 500 mL, 21 g de PVA, 0,315 g de lauril sulfato de sódio, 210 mL de ácido acético e 210 mL de água deionizada. À mesma mistura, foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico 98%. O sistema foi mantido a uma temperatura de 50°C sob agitação mecânica, utilizando o agitador da marca LAB 1000 (modelo OS40-S) a uma taxa de agitação de 1200 rpm, até a total solubilização do PVA. Após a solubilização total do PVA, a solução foi resfriada até uma temperatura de 10°C, e então foram adicionados 15 mL de butiraldeído e 25 mL de ácido acético. Esta nova solução foi mantida sob a mesma agitação na temperatura de 10°C por 120 minutos. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 70°C mantendo a agitação de 1200 rpm, a solução foi mantida nesta condição por 90 min. A temperatura do meio reacional foi controlada através de um banho termocriostático (MGW RC 20). Após os 90 min. a 70°C, a solução foi resfriada até temperatura ambiente, e então adicionou-se água destilada ao sistema para promover a precipitação do polímero, como pode ser observado na Figura 18.

Figura 19 – Efeito da adição de água na separação do PVB por precipitação.



Fonte: Primária (2018)

O precipitado foi então lavado com uma solução de NaOH e água deionizada até se obter um pH de valor 7. Em seguida, o PVB foi seco em estufa

a 50°C para eliminação da umidade. A secagem foi conduzida até que não houvesse mais variação de massa entre uma pesagem e outra.

### 3.3 Fabricação dos nano compósitos de PVB/Nf\_ZnO

Os nanocompósitos de PVB e ZnO nanoestruturado foram produzidos *'ex situ'*. Primeiramente, o PVB foi solubilizado em 25 mL de THF na proporção de 2% em massa mediante agitação magnética, até a total solubilização. Em paralelo, os Nf\_ZnO foram dispersos em 5 mL THF nas concentrações de 1%, 2,5% e 5% em massa, e misturados por 10 minutos com o auxílio de um sonicador (Sonics 750), empregando uma amplitude de 50%. Após a dispersão das nanoestruturas, as dispersões das nanoestruturas de ZnO foram adicionadas em frascos âmbar contendo o PVB solubilizado em THF (2% em massa para 25 mL de solvente), e sonicadas por 60 minutos para se obter uma melhor dispersão da fase reforço na matriz polimérica. Após esta etapa, o conteúdo dos frascos foi vertido em placas de Petri e deixado para evaporar o solvente em uma cuba de evaporação saturada com THF por um período de 24 horas. Desta forma, filmes finos do nanocompósito foram obtidos através do método de *casting*. A remoção dos filmes de nanocompósitos foi realizada com o auxílio de uma espátula. O filmes foram então armazenados em um dessecador.

### 3.4 Caracterização das nanoestruturas

Neste tópico serão apresentadas as metodologias utilizadas para caracterizar as nanoestruturas sintetizadas.

### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo (MEV-FEG)

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de verificar as morfologias obtidas em virtude dos diferentes processos e valores dos parâmetros de síntese investigados.

As amostras dos nanofios de ZnO foram dispersas em acetona PA e, posteriormente, gotejadas sobre uma fita de carbono fixadas sobre a superfície reta de um cilindro de latão (*stub*). Em seguida, as amostras foram secas em temperatura ambiente e os *stubs* foram colocados no porta-amostras para, posteriormente, serem inseridos no microscópio para realização das imagens. As imagens foram analisadas através do software *ImageJ*® para a medição dos diâmetros das estruturas formadas, foram medidos os diâmetros de 120 nanoestruturas para cada condição.

O equipamento utilizado na realização desta análise foi um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo da marca JEOL, modelo 6701F, instalado na UDESC *campus* Joinville.

### 3.4.2 Microscopia Eletrônica Transmissão (MET)

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de analisar a forma geométrica e o tamanho médio das nanoestruturas sintetizadas. As amostras foram dispersas em Acetona PA e gotejadas em um *grid* de cobre com malha de 300 Mesh, recoberto por um filme de carbono. As imagens das nanoestruturas foram obtidas em um microscópio da marca JEOL, modelo JEM 2100, operado com resolução de 100 kV, instalado na Central de Microscopia da UFSC (*campus* Florianópolis).

### 3.4.3 Difractometria de Raios-X (DRX)

Esta técnica de caracterização foi utilizada com o intuito de se caracterizar a estrutura cristalográfica das nanoestruturas produzidas, e confirmar se o produto sintetizado era realmente óxido de zinco.

As análises de DRX foram realizadas para as nanopartículas e para os nanofios de ZnO empregando um ângulo de difração entre 30 e 90°, radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 40 kV e 30 mA ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), e um passo de 0,02°. O equipamento utilizado foi o Philips X'pert, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (*campus* São Carlos).

### 3.5 Caracterização do Polímero (PVB) e dos Nanocompósitos (PVB/ZnO)

Foram realizadas diferentes análises químicas, térmicas e mecânicas para caracterizar o polímero e seus nanocompósitos.

#### 3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O polivinilbutiral e os nano compósitos sintetizados foram analisados através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ . Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos nanocompósitos foram registrados em um espectrômetro Bruker Advanced operando em 400 MHz para o núcleo de hidrogênio, com transformada de Fourier, instalado na UDESC *campus* Joinville. Como solvente foi utilizado DMSO deuterado (Dimetilsulfóxido). Tal análise foi realizada com o intuito de mensurar o grau de acetalização do polímero produzido.

### 3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras do polímero e nanocompósitos foram analisadas em espectrofotômetro Perkin-Elmer Frontier, instalado na UNIVILLE. Em todas as amostras foram realizadas 16 varreduras na região espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do PVB e seus nanocompósitos foi obtida por meio de análise termogravimétrica (TGA), realizada no equipamento NETZSCH STA 449C, instalado na UNIVILLE, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de 25 – 1000 $^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio.

### 3.5.4 Calorimetria Exploratória e Diferencial (DSC)

A determinação das temperaturas de transição vítrea do PVB e de cada um dos nanocompósitos foi realizada por calorimetria diferencial exploratória (DSC) no equipamento NETZSCH DSC 200 F3, instalado na UNIVILLE, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de -50 a 250 $^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio.

### 3.5.5 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A caracterização mecânica do PVB e dos nanocompósitos foi realizada em um analisador dinâmico mecânico DMA da NETZSCH, modelo 2980, instalado na UDESC *campus* Joinville, utilizando uma frequência de 2,5 Hz em uma faixa de temperatura de 25 a 120  $^{\circ}\text{C}$ . Foram usados corpos de prova na

forma de filmes com dimensões de 30 x 5 x 1 mm. Nesta análise foi utilizado o modo de tração.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

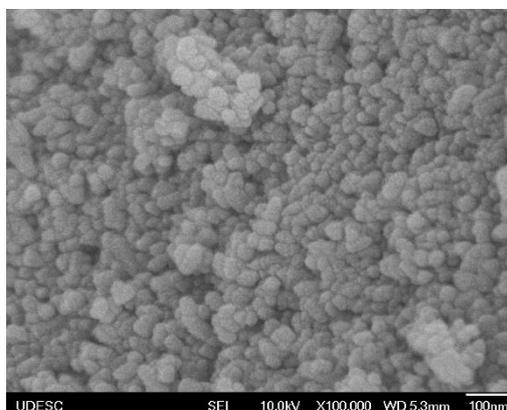
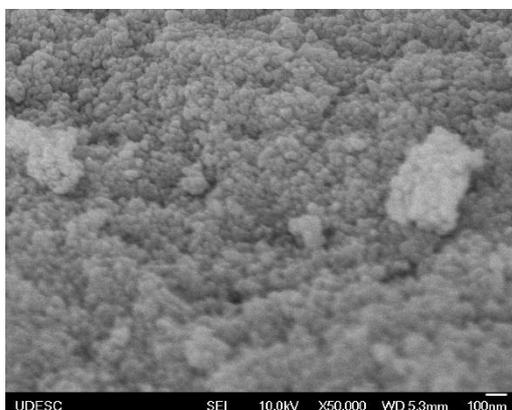
### 4.1 Caracterização das nanoestruturas

Neste tópico são apresentados os resultados das análises de MEV-FEG, MET e DRX das nanoestruturas de óxido de zinco produzidas.

#### 4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Primeiramente, foram analisadas as amostras sintetizadas utilizando a primeira estratégia operacional, baseada no método proposto por Lee *et al.* (2008). Mesmo investigando-se a variação de diversos parâmetros do processo (tempo de reação, concentrações molares de PVP e acetato, diferentes massas molares de PVP, temperatura de síntese, inertização do meio reacional e utilização de NaCl), os resultados de MEV-FEG obtidos, mostrados na Figura 20, demonstraram que apenas nanoestruturas com formato isodimensional (3D) e com diâmetro médio de 42 nm foram produzidas utilizando a seguinte formulação: 2,4 mol/L de água deionizada, 0,4 mol/L de acetato de zinco, 0,004 mol/L de PVP com massa molar de 10.000 g/mol, e uma temperatura de 180°C.

Figura 20 – Micrografias das nanoestruturas sintetizadas pelo método do poliol sem a injeção da solução do sal precursor, com utilização de um condensador conectado ao balão volumétrico (magnificação de 50.000 e 100.000 vezes).

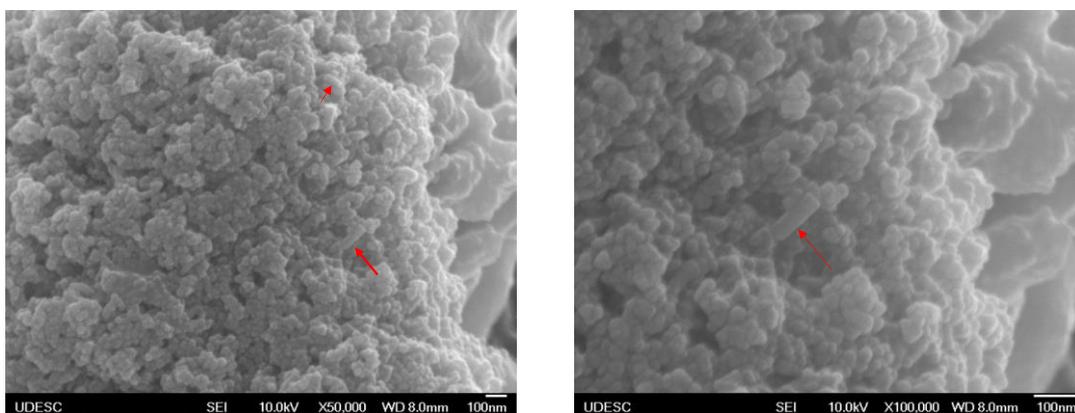


Fonte: Primária (2018)

Lee *et al.* (2008) relataram que a injeção de água na solução já aquecida resulta em um rápido processo de hidrólise e condensação, formando nanopartículas esféricas. Desta forma, notou-se que a utilização do condensador nas sínteses realizadas, fazia com que a água retornasse para o meio reacional aquecido com uma temperatura mais baixa, simulando uma injeção constante de água ao longo do processo. Este comportamento do sistema resultou em problemas de controle e manutenção da temperatura do meio reacional no valor desejado (180 °C), permitindo que uma temperatura máxima de 160 °C fosse atingida. Neste caso, o retorno da água estava causando um resfriamento do meio reacional.

Desta forma, passou-se a conduzir as sínteses sem a presença do condensador conectado a uma das saídas (bocas) do balão volumétrico. Tal alteração não só possibilitou uma significativa melhora no controle da temperatura do meio reacional, como também gerou mudanças na morfologia das nanoestruturas sintetizadas. Por meio das análises de MEV-FEG realizadas (micrografias apresentados na Figura 21), foi possível observar que algumas nanoestruturas apresentaram um pequeno crescimento em uma direção preferencial, tendendo à formação de nanobastões. As sínteses foram realizadas conforme a seguinte formulação: 2,4 mol/L de água deionizada, 0,4 mol/L de acetato de zinco, 0,004 mol/L de PVP com massa molar de 10.000 g/mol, a uma temperatura de 180 °C.

Figura 21 – Micrografias das nanoestruturas sintetizadas pelo método do poliol sem a injeção da solução de sal precursor sem utilização de um condensador com (magnificação de 50.000 e 100.000 vezes).



Fonte: Primária (2018)

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 19 e 20, foi possível concluir que mesmo investigando a influência da variação de diversos

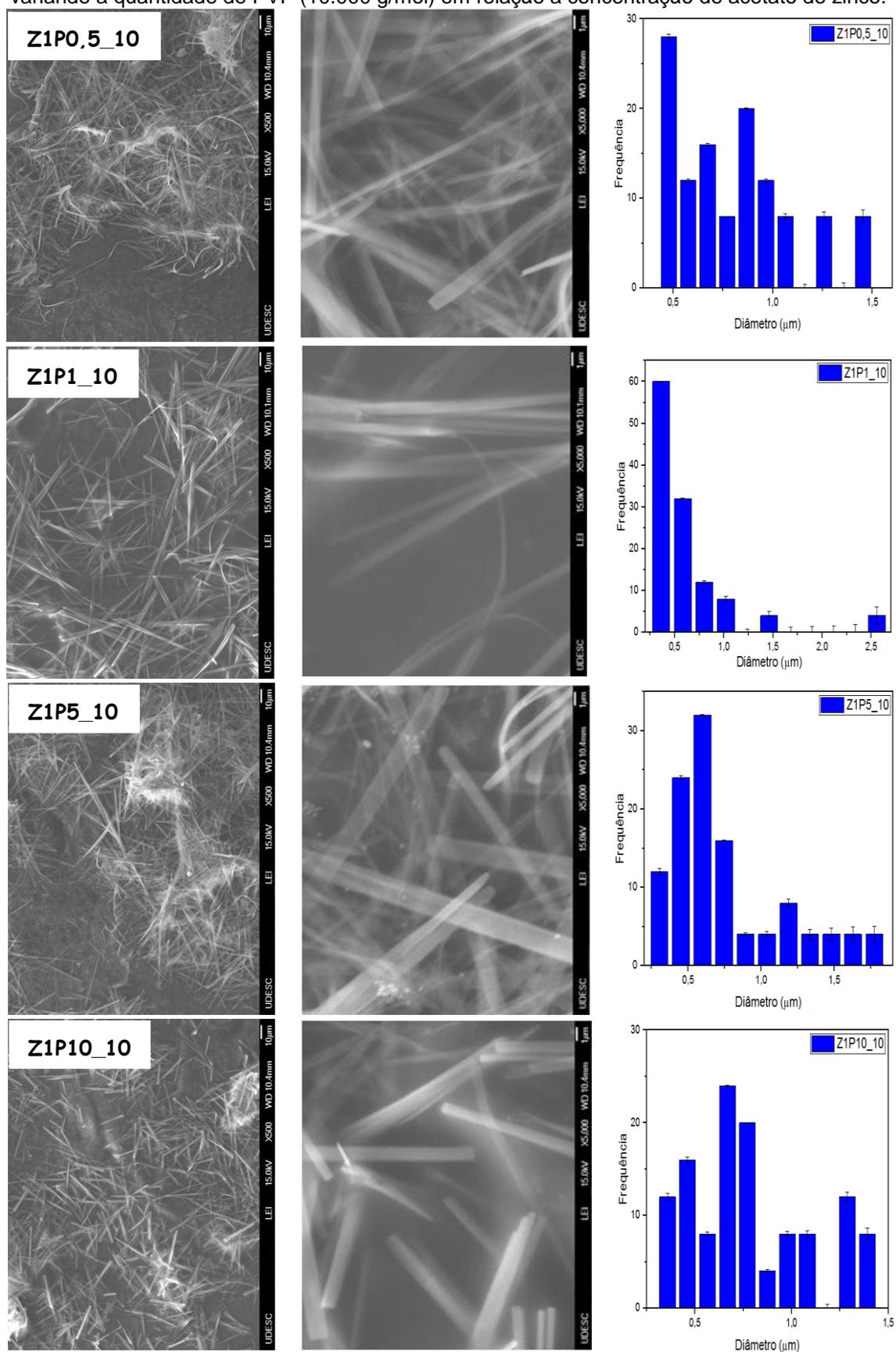
parâmetros de processo, o método proposto por Lee *et al.* (2008) foi ineficiente no sentido de produzir os nanofios de ZnO. Desta forma, buscou-se alterar a estratégia de condução das reações de modo que fosse possível sintetizar nanoestruturas unidimensionais, com o formato de fios.

Assim, utilizando a segunda estratégia de síntese proposta no trabalho, através da dosagem da solução composta de EG e o sal precursor de zinco, foi investigada primeiramente a influência da proporção de acetato de zinco: PVP, mantendo-se constante a concentração de acetato de zinco no meio reacional e variando-se a quantidade de PVP usado no sistema. Neste primeiro conjunto de experimentos, conforme consta na Tabela 01 (mostrada no item 3.1 da metodologia experimental), as proporções mássicas de Acetato:PVP testadas foram 1:0,5; 1:1; 1:5; 1:10. As micrografias e histogramas das nanoestruturas obtidas com tais parâmetros são apresentados na Figura 22.

Ao se analisar os resultados mostrados na Figura 22, nos quais foi variada a quantidade de PVP perante a concentração de acetato de zinco, observou-se que a utilização de uma proporção Z1P0,5\_10 resultou em microfios com diâmetro médio de 1,2 micrômetros. Já a utilização de uma proporção Z1P1\_10 (aumento da quantidade de PVP) levou a obtenção de nanofios de ZnO com maior regularidade de tamanhos, apresentando um diâmetro médio de 490 nm. Aumentando a quantidade de PVP até a proporção Z1P5\_10, os nanofios pareceram ter maior heterogeneidade de razão de aspecto. Finalmente, com a utilização da proporção Z1P10\_10, percebeu-se uma redução no comprimento dos nanofios.

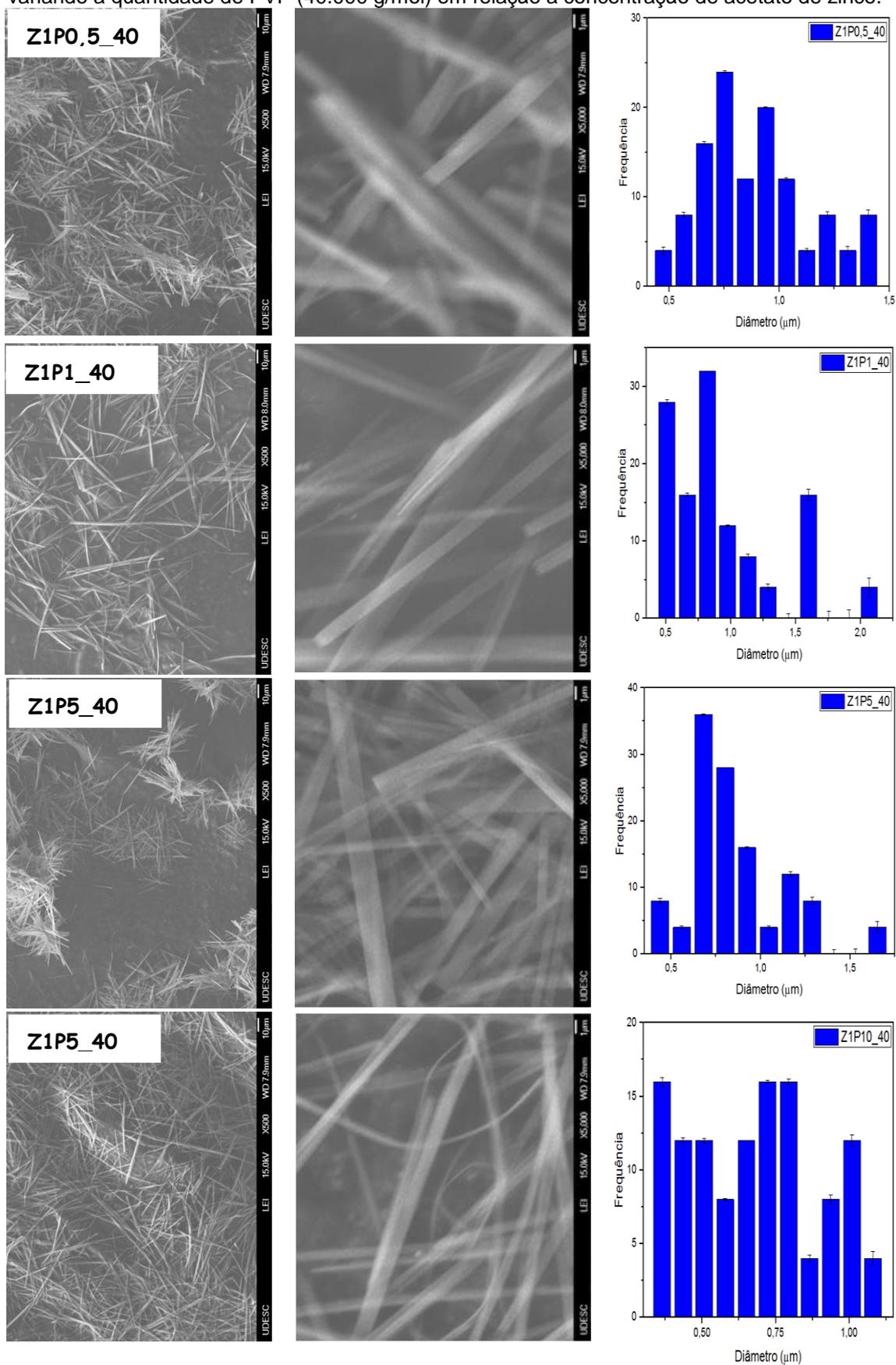
Tendo como base os resultados dos experimentos conduzidos utilizando variações da quantidade do PVP com massa molar de 10.000, buscou-se estudar a influência da massa molar do PVP na formação e características morfológicas destas nanoestruturas. Desta forma, utilizando agora um PVP com massa molar de 40.000 g/mol, sínteses foram realizadas com as mesmas proporções utilizadas anteriormente, ou seja, proporções acetato de zinco:PVP de 1:0,5, 1:1, 1:5, e 1:10. As imagens das nanoestruturas obtidas (micrografias) com estas condições reacionais são apresentadas na Figura 23.

Figura 22 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de PVP (10.000 g/mol) em relação a concentração de acetato de zinco.



Fonte: Primária (2018)

Figura 23 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de PVP (40.000 g/mol) em relação a concentração de acetato de zinco.



Fonte: Primária 2018

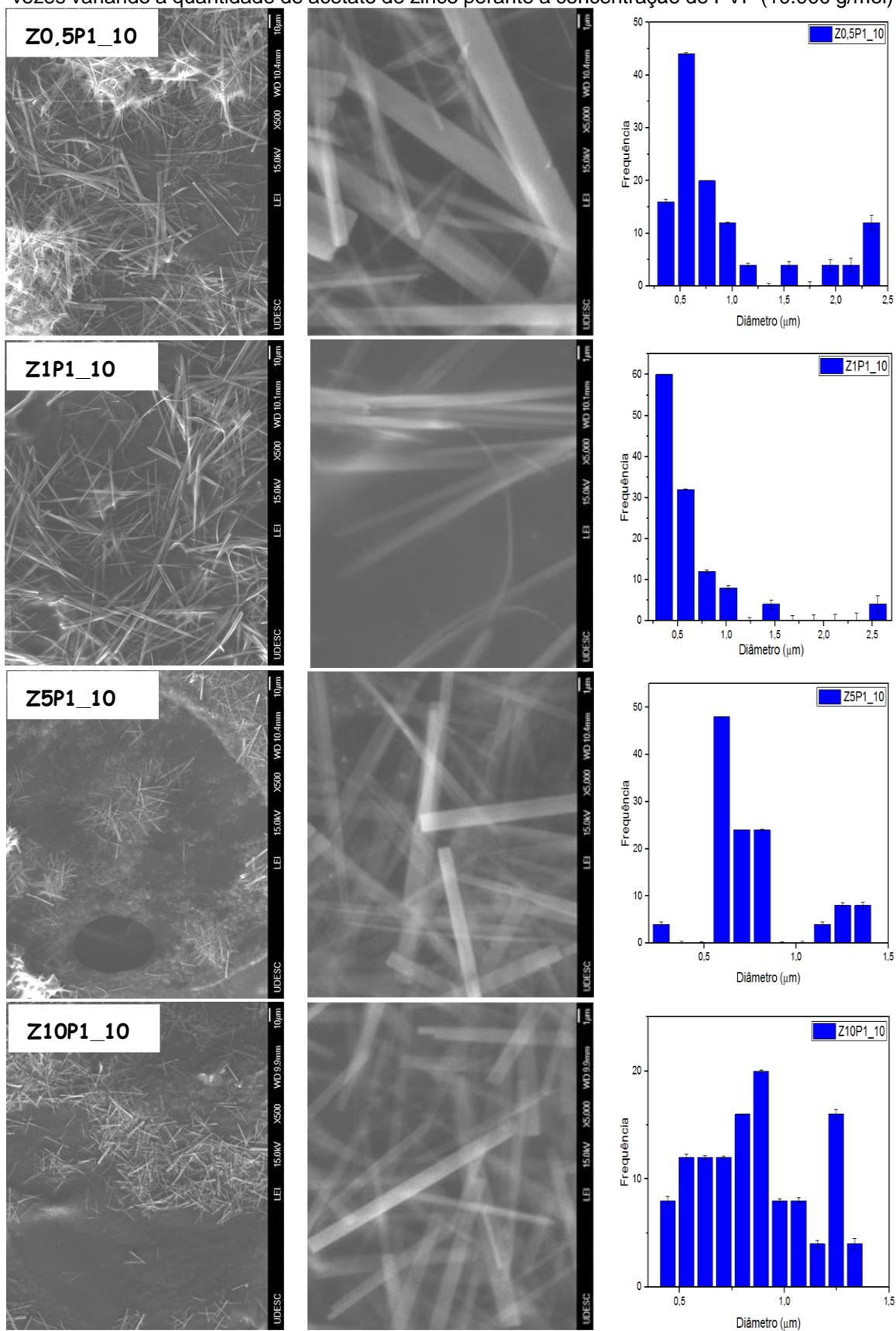
Por meio das imagens apresentadas na Figura 22 foi possível confirmar a presença de nanoestruturas fibrilares para todas as proporções testadas com a utilização do PVP com massa molar de 40.000 g/mol, assim como ocorreu nas sínteses realizadas com o PVP com massa molar de 10.000 g/mol. Foi possível observar que o aumento da concentração de PVP de 0,5 para 1 levou à produção de Nf\_ZnO com maiores razões de aspecto. Aumentando-se a quantidade de PVP para 5 e depois para 10, percebeu-se que houve uma redução no comprimento dos nanofios produzidos. Desta forma, pode-se afirmar que o uso do PVP com massas molares de 10.000 e 40.000 g/mol provocaram alterações no diâmetro dos nanofios sintetizados, variando de acordo com a proporção mássica e massas molares utilizadas.

De forma semelhante àquela observada na proporção Z1P1\_10, usando o PVP com  $M_w=40.000$  g/mol, os nanofios de ZnO que aparentemente apresentaram a maior razão de aspecto foram aqueles sintetizados na reação Z1P1\_40 (porporção Acetato:PVP de 1:1). Outra característica observada foi que os diâmetros de alguns nanofios foram da ordem de poucos micrometros, resultando em um diâmetro médio de 800 nm.

Em um terceiro conjunto de experimentos, investigou-se a influência de se alterar a quantidade acetato de zinco no meio reacional mantendo-se constante a concentração de PVP com massa molar de 10.000, pelo fato do mesmo ter resultado em condições mais favoráveis às pretendidas neste estudo, ou seja, a produção de nanofios com a maior razão de aspecto possível. Neste terceiro conjunto de experimentos, as proporções Acetato:PVP usadas foram 0,5:1, 1:1, 5:1 e 10:1. Com isso, buscou-se identificar qual ou quais condições operacionais resultariam em nanoestruturas com as maiores razões de aspecto. As micrografias das amostras de ZnO sintetizadas variando-se a concentração de acetato e utilizando o PVP com massa molar de 10.000 g/mol são apresentadas na Figura 24.

Avaliando os resultados contidos na Figura 24, percebeu-se uma tendência de redução do comprimento dos Nf\_ZnO ao se aumentar a quantidade de acetato de zinco, mantendo a concentração de PVP constante no meio reacional. Em todas as proporções testadas, notou-se que os diâmetros dos nanofios apresentaram certa variabilidade, independentemente da concentração de acetato usada.

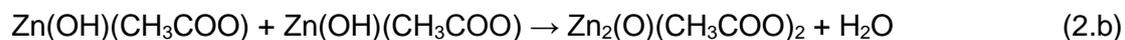
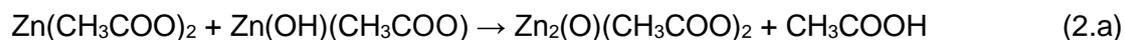
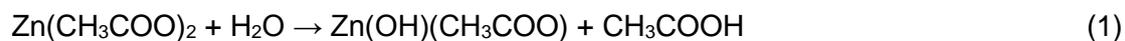
Figura 24 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com magnificação de 500 e 5000 vezes variando a quantidade de acetato de zinco perante a concentração de PVP (10.000 g/mol)



De uma forma geral, independentemente da quantidade de acetato de zinco ou de PVP, os resultados indicaram que foi possível produzir nanofios de óxido de zinco pelo método do poliol. Estes resultados representam um avanço nos estudos específicos nesta área da nanotecnologia, pois até onde foi possível constatar na literatura, os trabalhos encontrados que utilizaram o método do poliol para sintetizar nanoestruturas de ZnO, apenas demonstraram ser possível obter nanobastões de óxido de zinco mediante influência da água empregada na síntese. De todas as proporções testadas nos conjuntos de experimentos apresentados nas Figuras 21, 22 e 23, aquela que empregou uma proporção de Acetato:PVP de 1:1 foi a que resultou nos nanofios de óxido de zinco com maior homogeneidade de razão de aspecto, apresentando um diâmetro médio de 490 nm. Apesar do sucesso na obtenção dos nanofios de óxido de zinco pelo método do poliol, percebeu-se que algumas das nanoestruturas produzidas com a proporção 1:1 apresentaram diâmetros relativamente grandes, variando entre aproximadamente algumas centenas de nanômetros e pouco mais de 1 micrometro.

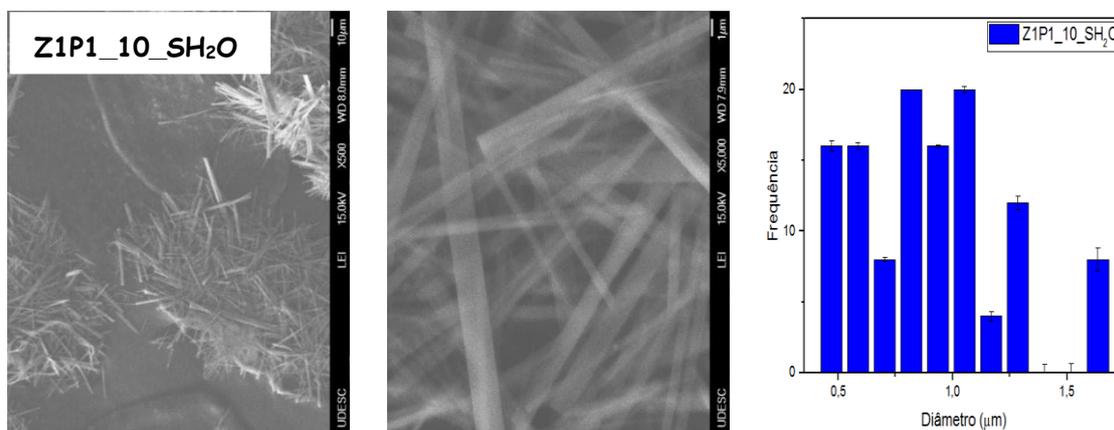
De acordo com Lee *et al.* (2008), a água pode agir não só como reagente na reação de hidrólise (equação 1), mas também como produto na reação de condensação (equação 2b). Com isso, a razão de hidratação pode afetar tanto a taxa de hidrólise quanto a taxa de condensação do precursor do Zn na solução, através da qual as partículas de ZnO podem ser nucleadas para, posteriormente, crescerem. Os autores ainda relatam que os íons acetato do sal precursor podem ser fortemente quelados aos íons  $Zn^{+2}$ , de forma que o acetato de zinco não consegue se dissociar totalmente na solução, permanecendo na forma de  $Zn(CH_3COO)_{2(aq)}$ . Com a introdução da água, o  $Zn(CH_3COO)_{2(aq)}$  pode se hidrolisar, dando origem ao composto intermediário  $Zn(OH)(CH_3COO)$  (equação 1). A reação de condensação envolvendo este composto hidrolisado pode ocorrer por dois mecanismos possíveis, de modo que a ligação Zn-O-Zn se forme, resultando na liberação de  $CH_3COOH$  (equação 2.a) ou  $H_2O$  (equação 2.b). A nucleação do ZnO ocorre por meio de sucessivas reações de hidrólise e condensação da espécie intermediária formada nas reações apresentadas nas equações 2a e 2b (equação 3). Uma vez que a nucleação ocorre, as partículas crescem devido à adição das espécies intermediárias. Este modelo de crescimento por adição requer a hidrólise do complexo de Zn precursor na

superfície das partículas em crescimento. O mecanismo reacional completo é apresentado a seguir nas equações numeradas de 1 a 3:



Com o intuito de confirmar a importância da água na produção dos nanofios, realizaram-se sínteses sem a presença de água deionizada no meio reacional, utilizando a proporção Acetato:PVP de 1:1 com o PVP de 10.000 g/mol, foram mantidos os outros parâmetros da síntese inalterados (temperatura de 180°C, taxa de agitação de 1000 rpm) pelo fato destes parâmetros apresentarem maiores razões de aspecto obtidos nos conjuntos de experimentos conduzidos com o PVP de duas massas molares distintas (10.000 e 40.000 g/mol). Na Figura 25 são apresentadas as micrografias obtidas para esta condição em duas magnificações distintas (500 e 5.000 vezes).

Figura 25 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com magnificação de 500 e 5000 vezes na ausência de água deionizada.



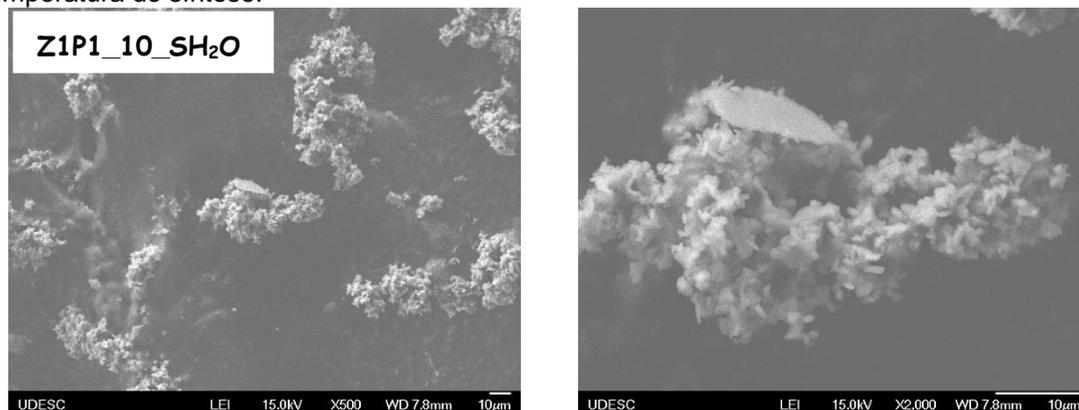
Fonte: Primária (2018)

Quando comparados os resultados das sínteses realizadas com e sem a presença de água (Figuras 22, 24 e 25), pôde-se observar que a ausência de água também gerou estruturas com formato unidimensional, porém com um comprimento inferior aos obtidos para quaisquer outras condições operacionais testadas, cujos resultados foram apresentados nas Figuras 22 e 24. Outra observação relevante a ser realizada é que as nanoestruturas apresentaram um

diâmetro médio de 850 nm. Portanto, é possível afirmar que a ausência de água proporciona a formação de estruturas fibrilares com diâmetro mais elevado quando comparado àquelas obtidas na presença de água, além de apresentarem um comprimento menor, o que permite que os mesmos possam ser caracterizados como nanobastões.

Para obter respostas da influência de uma temperatura mais elevada na morfologia das nanoestruturas de ZnO sintetizadas, realizaram-se sínteses a uma temperatura de 200 °C (Z1P1\_10\_T200), utilizando o melhor parâmetro relatado até o momento (Acetato 1:1 PVP, na presença de água deionizada, taxa de agitação de 1000 rpm e utilizando o PVP de 10.000 g/mol). Os resultados obtidos através da análise de MEV-FEG são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Micrografias das nanoestruturas de ZnO obtidas com a utilização de 200°C como temperatura de síntese.



Fonte: Primária (2018)

Através dos resultados mostrados na Figura 26, foi possível concluir que a utilização da temperatura de 200 °C resultou em estruturas com formatos indefinidos. Acredita-se que estes resultados ocorreram devido à degradação do PVP no meio reacional (Temperatura de degradação acima de 180°C de acordo com o fabricante). Uma vez que o PVP deve ter se degradado, o mesmo perdeu o papel de estabilizante e “*template*” na formação de nanofios. Na Tabela 4 é possível observar os valores do diâmetro médio das nanoestruturas produzidas com as distintas formulações testadas.

Após a análise de todas as micrografias realizadas para as nanoestruturas produzidas com as distintas formulações, é possível afirmar que a adaptação do método do poliálcool indicado por Coskun *et al.* (2011) foi efetiva no sentido de viabilizar a formação de nanofios de ZnO, apresentando como melhor parâmetro

investigado neste estudo a proporção mássica de Acetato:PVP de 1:1 (Z1P1\_10), com a utilização de 2,4 mol/L de água deionizada, utilizando uma taxa de agitação de 1000 rpm a uma temperatura de síntese de 180 °C.

Tabela 4 – Diâmetro médio das amostras sintetizadas

<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (nm)</b>
<b>Z1P0,5_10</b>	764	298
<b>Z1P1_10</b>	492	475
<b>Z1P5_10</b>	702	452
<b>Z1P10_10</b>	735	322
<b>Z1P0,5_40</b>	849	256
<b>Z1P1_40</b>	852	419
<b>Z1P5_40</b>	792	280
<b>Z1P10_40</b>	643	219
<b>Z0,5P1_10</b>	851	633
<b>Z1P1_10</b>	493	475
<b>Z5P1_10</b>	707	271
<b>Z10P1_10</b>	815	266
<b>Z1P1_10_SH<sub>2</sub>O</b>	831	326

Fonte: Primária (2018)

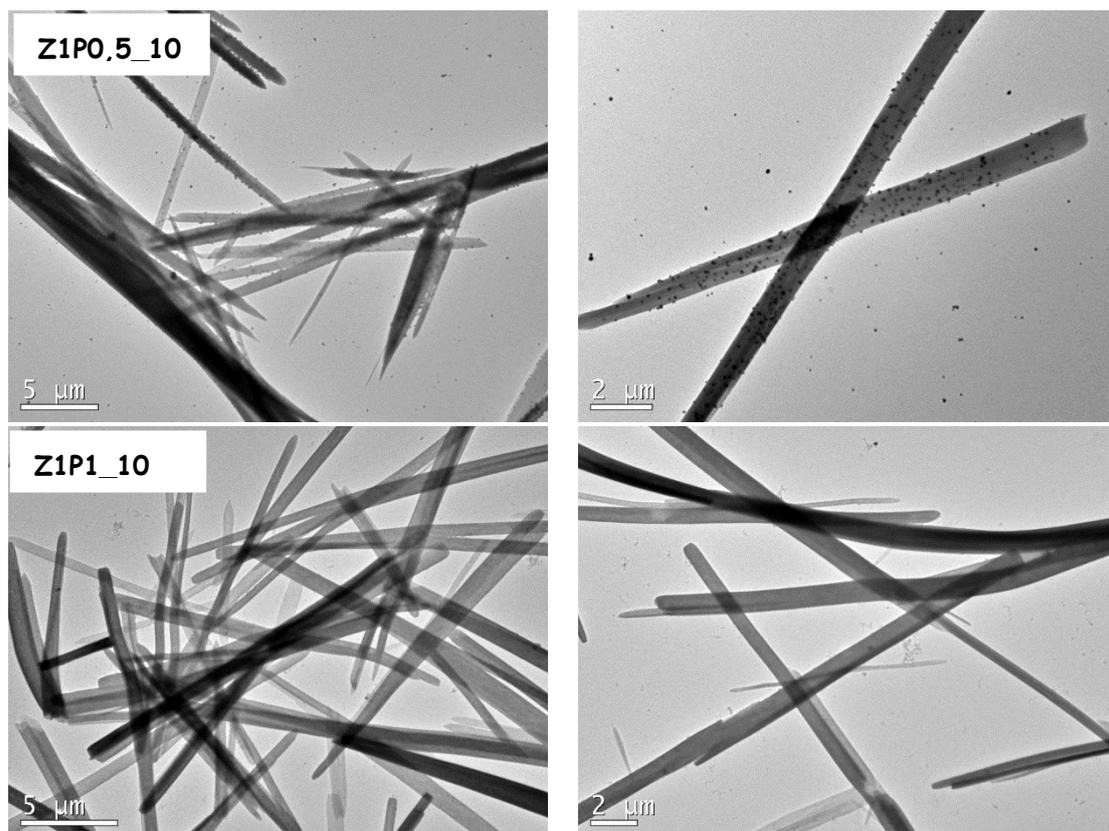
#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas nas amostras sintetizadas utilizando o PVP 10.000 g/mol, nas proporções Z1P0,5\_10 e Z1P1\_10 com o intuito de demonstrar mais detalhadamente a importância da utilização de uma quantidade suficiente de PVP para obtenção dos nanofios de ZnO, como apresentado na Figura 27.

Os resultados mostrados na Figura 27 demonstraram que o uso da menor proporção Z1P0,5\_10 levou à obtenção de nanopartículas de ZnO além da produção de estruturas fibrilares. Tendo em vista estes resultados, acredita-se a quantidade de PVP usada nesta condição não foi suficiente para promover uma proteção adequada da superfície das nanoestruturas unidimensionais

sintetizadas. Desta forma, parte das nanopartículas de ZnO nucleadas deixaram de se aderir ao plano cristalográfico {002}, plano este responsável pelo crescimento unidimensional das estruturas, e formaram nanoestruturas isodimensionais (3D) com formato aparentemente esférico. Desta forma, as nanopartículas de ZnO formadas se aderiram ao longo da superfície das estruturas fibrilares 1D.

Figura 27 – Micrografias obtidas por MET das nanoestruturas de ZnO sintetizadas com as proporções de Z1P0,5\_10 e Z1P1\_10 empregando o PVP com  $M_w=10.000$  g/mol.



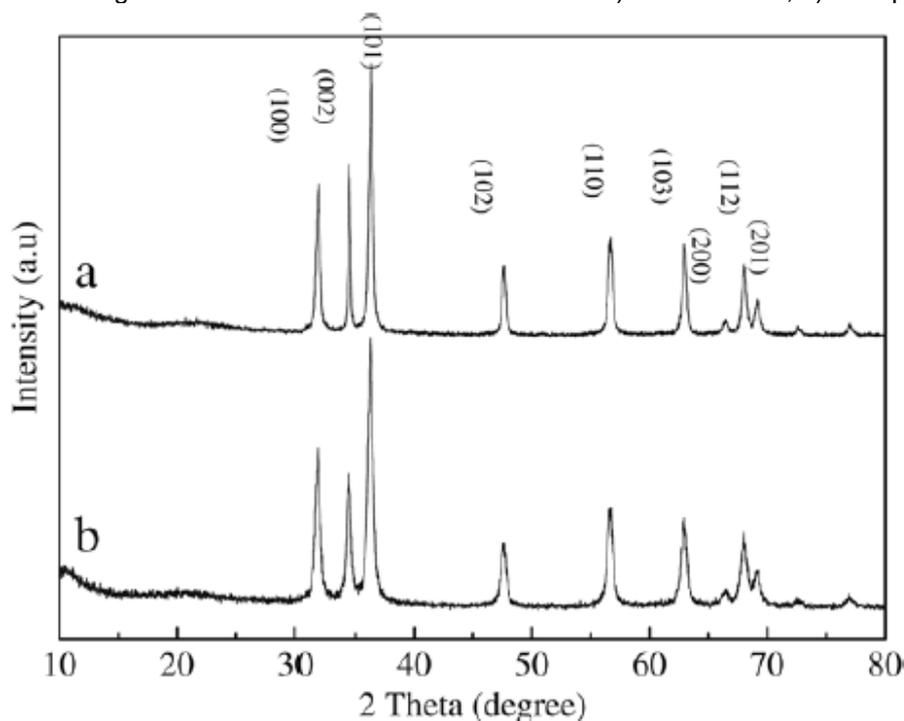
Fonte: Primária (2018)

Por outro lado, empregando a proporção Z1P1\_10, ou seja, dobrando-se a quantidade de PVP, nota-se que as nanopartículas desapareceram do sistema. Estes resultados indicam que a quantidade de PVP usada nesta síntese foi capaz de promover uma proteção adequada de toda a superfície dos nanofios produzidos, e a nanoestruturas de ZnO nucleadas foram se aderindo na superfície do plano cristalográfico {002}, o que levou à formação de estruturas totalmente fibrilares com elevada razão de aspecto.

#### 4.1.3 Difractometria de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com o objetivo de se caracterizar a estrutura cristalográfica do produto obtido, utilizando difratogramas relatados na literatura como meio de comparação para confirmar se o produto sintetizado se tratava realmente óxido de zinco. Na Figura 28, são apresentados os resultados obtidos com as nanoestruturas na forma nanoparticulada e de nanobastões sintetizadas por Lee *et al.* (2008). De acordo com os resultados dos autores, é possível visualizar que todos os picos de difração de Bragg especificados nos difratogramas são típicos de cristais de óxido de zinco com estrutura *wurtzita*. Além disso, é possível observar que houve um aumento no pico {002} das amostras com forma de nanobastões, o que indica uma tendência de crescimento em um sentido preferencial, favorecendo a obtenção de estruturas 1D.

Figura 28 – Difratomogramas de raio-X relatados na literatura: a) nanobastões; b) nanopartículas.

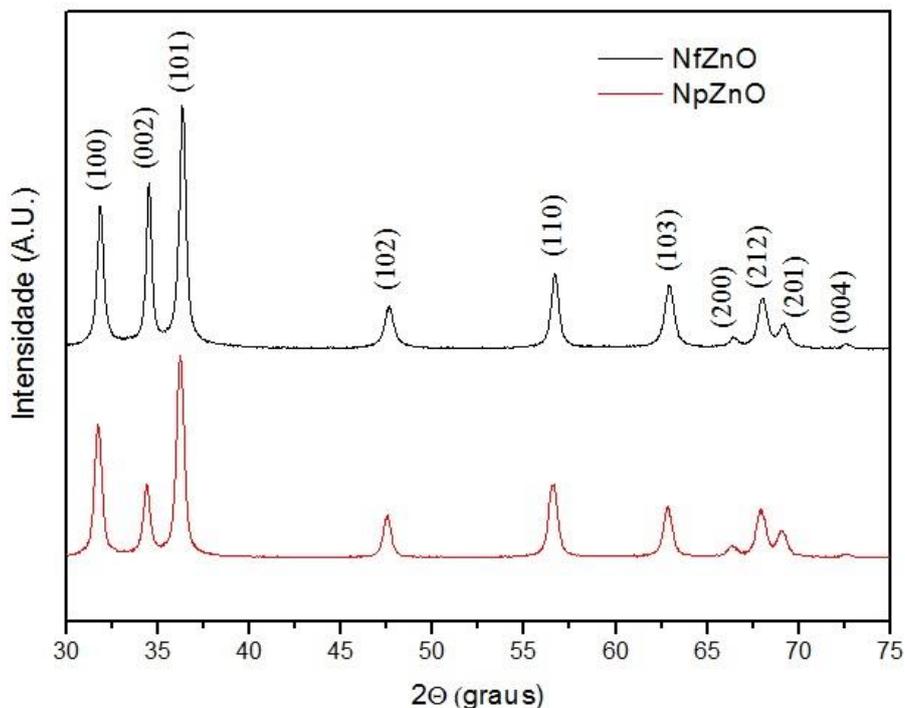


Fonte: Lee *et al.* (2008).

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas de raio-X para as amostras sintetizadas com morfologia 3D (Figura 20) e 1D (Figura 22 proporção Z1P1\_10). Como pode ser visto nos difratogramas das nanoestruturas com

formas geométricas diferentes sintetizadas no presente trabalho, é possível observar uma proeminência no pico {002} para as amostras com estrutura fibrilar unidimensional, similar aos resultados relatados por Lee *et al.* (2008) quando os mesmos obtiveram nanobastões de ZnO.

Figura 29 – Difratograma das nanopartículas (NpZnO) e dos nanofios (NfZnO).



Fonte: Primária (2018)

No estudo de Zhang *et al.* (2012), os autores relatam que o pico {002} estaria relacionado ao crescimento orientado na direção vertical em relação ao substrato usado pelos mesmos, resultado da formação de estruturas 1D. Desta forma, os resultados da análise de DRX (Figura 29) mostram que devido ao aumento relatado do pico {002}, as nanoestruturas produzidas no presente estudo se tratam de nanoestruturas com formato fibrilar, o que corrobora os resultados mostrados através das microscopias apresentadas nos itens 4.1.1 e 4.1.2 (análises de MEV-FEG e MET, respectivamente).

## 4.2 Caracterização do polímero e nanocompósitos

Neste tópico são apresentados os resultados das análises de RMN de  $^1\text{H}$ , FTIR, TGA, DSC, e DMA do polímero e dos nanocompósitos produzidos.

### 4.2.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN de $^1\text{H}$ )

Utilizou-se a análise de RMN de  $^1\text{H}$  com o intuito de confirmar a presença de grupos butirais presentes na estrutura do PVB produzido, sendo possível ainda mensurar o grau de acetalização.

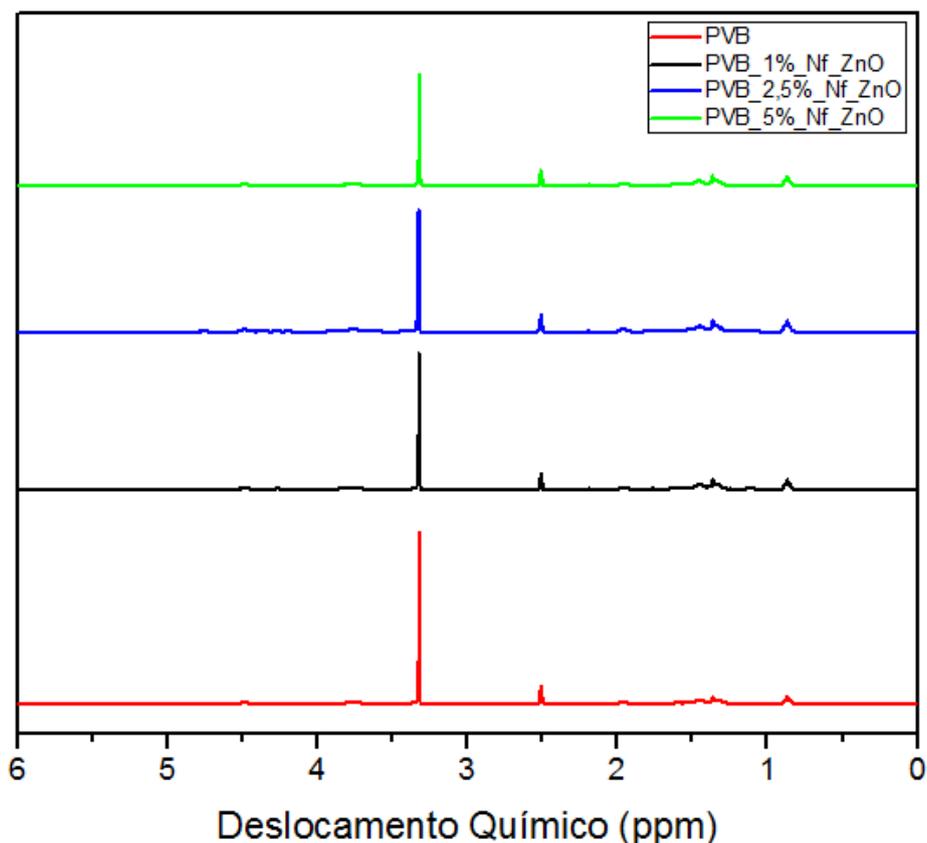
Através da Equação (4), sugerida por Fernandez *et al.* (2006), é possível calcular o grau de acetalização, que representa a porcentagem molar entre os grupos de butirais (% de VB). Utiliza-se a área total dos picos para os hidrogênios de metila ( $A_{\text{CH}_2}$ ) e a área total dos picos para hidrogênio metilênicos ( $A_{\text{CH}_3}$ ).

$$VB = \frac{2}{\left(\frac{3A_{\text{CH}_2}}{A_{\text{CH}_3}}\right)^{-6}} \quad \text{Equação (4)}$$

Através da aplicação da Equação (4) nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos para todas as amostras de PVB e seus nanocompósitos, foi possível mensurar o grau de acetalização em 51 mol%. Na Figura 30 são apresentados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o PVB e seus nanocompósitos reforçados com diferentes quantidades de Nf\_ZnO.

Na literatura é possível encontrar uma grande variação para o grau de acetalização do PVB. Hoepfner *et al.* (2018) obtiveram um grau de acetalização variando entre 50 e 77 mol%. Saravanan *et al.* (2015) sintetizaram o PVB com graus de acetalização diferentes, obtendo valores entre 50 e 90 mol%. Já Fernandez *et al.* (2006) obtiveram graus de acetalização que variaram de 36 a 96 mol%.

Figura 30 – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o PVB e seus nanocompósitos reforçados com diferentes quantidades de Nf\_ZnO

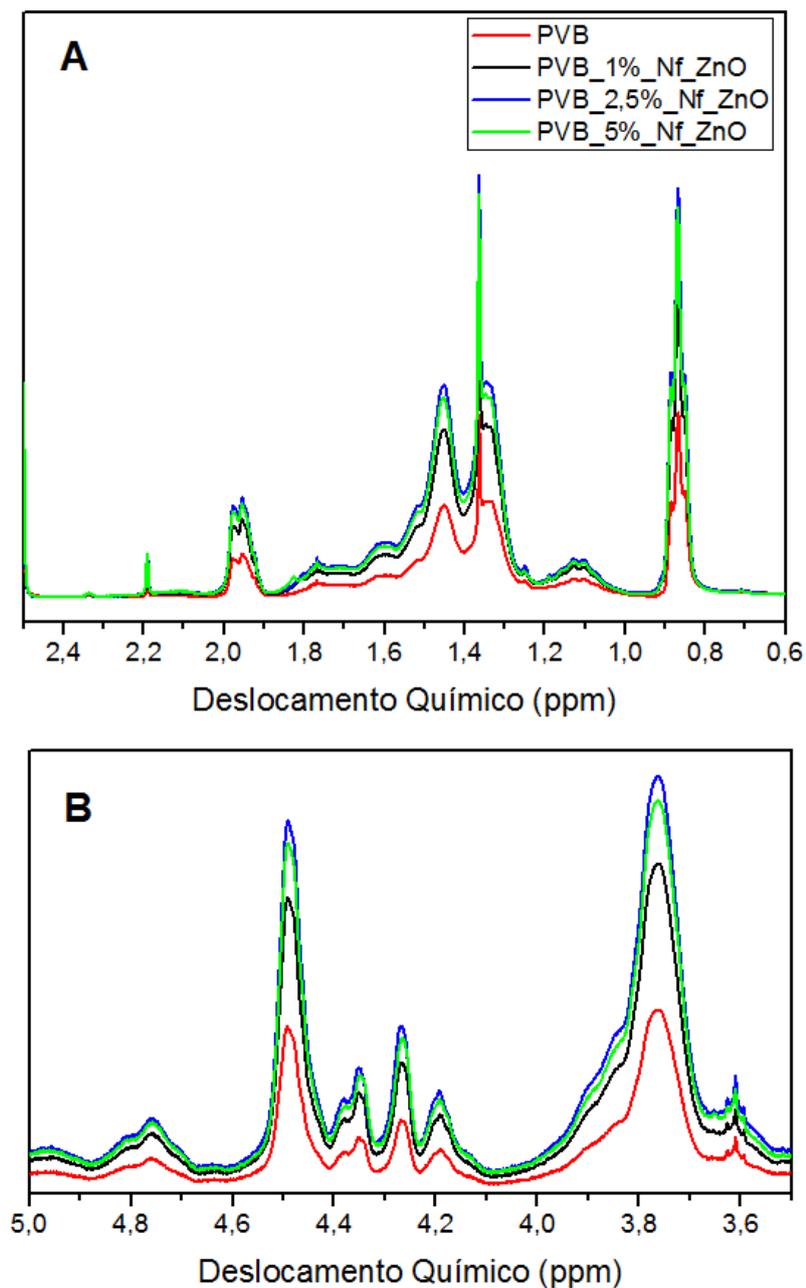


Fonte: Primária (2018)

Fernandez *et al.* (2006) relatam que os espectros de RMN  $^1\text{H}$  para amostras contendo PVB apresentam picos característicos por volta de 4,4 e 3,6 ppm que são resultantes da presença de átomos de hidrogênio no anel butiral, além de picos com menor intensidade em 1,8, 1,2 e 0,95 ppm que representam os hidrogênios dos grupos metilenos e metila. As Figuras 31 A) e B) apresentam ampliações entre 0 e 2,5 ppm e 3,5 e 5 ppm, respectivamente.

A partir dos resultados mostrados na Figura 31 é possível observar que houve pequenos deslocamentos dos picos quando comparados aos relatos por Fernandez *et al.* (2006). Desta forma, os resultados de RMN  $^1\text{H}$  mostraram que dentro dos parâmetros analisados, a inserção dos nanofios na matriz de PVB não acarretou em alterações químicas na estrutura molecular do polímero.

Figura 31 – Espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o PVB e nano compósitos com Nf\_ZnO: A) entre 0 e 2,5 ppm e B) 3,5 e 5 ppm.



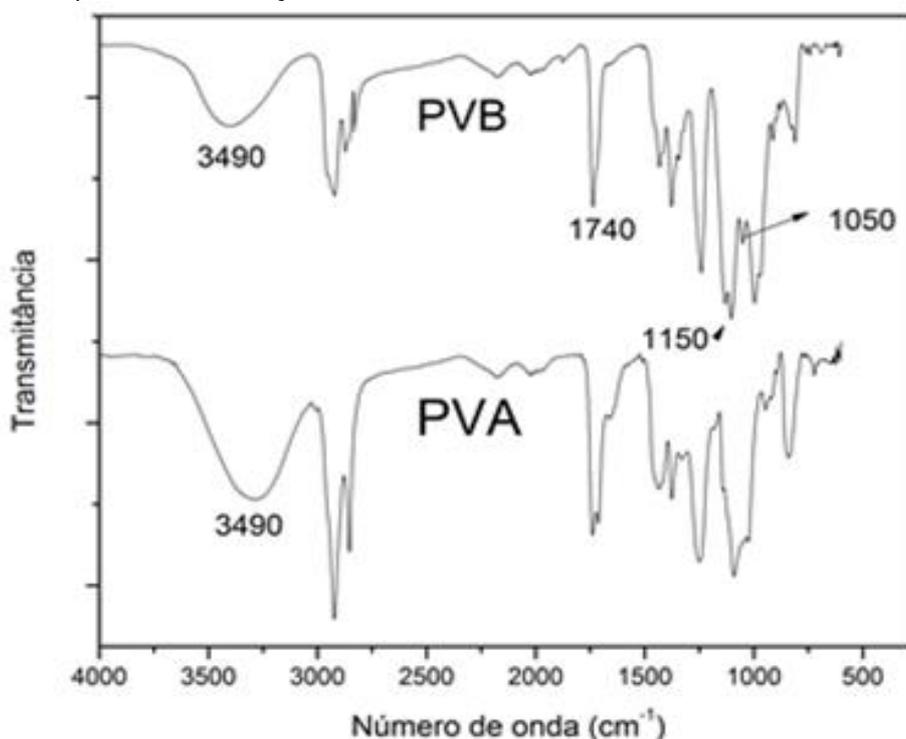
Fonte: Primária (2018)

#### 4.2.2 Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O PVB é resultado da reação de condensação dos grupos hidroxilas presentes no PVA que reagem com o BU, formando grupos butirais e acetais.

Na Figura 32 são apresentados resultados de análise de FTIR do PVA e do PVB obtidos por Hoepfner *et al.* (2018), onde é possível observar em ambos os espectros a presença da uma banda em  $3490\text{ cm}^{-1}$ , que representa o estiramento OH, mais característica do PVA. Esta banda está presente também no espectro do PVB, devido à conversão apenas parcial do PVA em PVB. Há também a presença das bandas em  $1050$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico das vibrações C=O presentes no anel butiral, enquanto a banda a  $1740\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à presença do grupamento acetal, confirmando a conversão do PVA em PVB (HOEPFNER *et al.*, 2018; FERNANDEZ *et al.*, 2006; YANG *et al.* 2013).

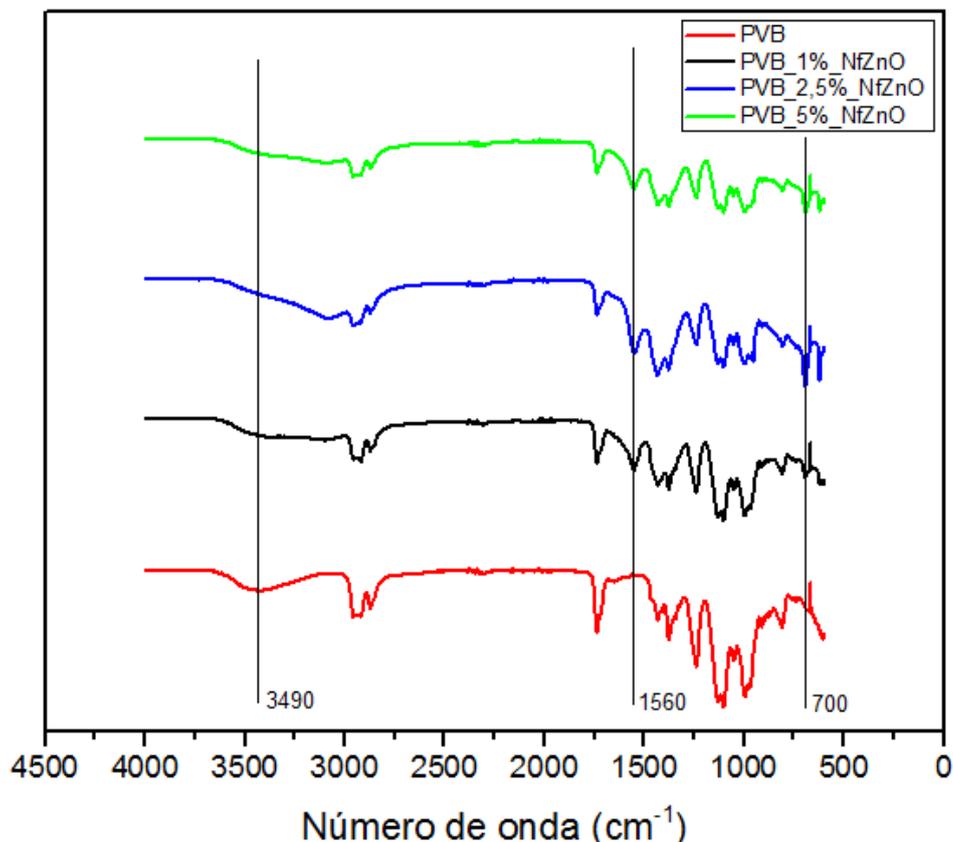
Figura 32 – Espectros de absorção no infravermelho do PVA e PVB.



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

Os espectros de FTIR do PVB e dos nanocompósitos reforçados com diferentes percentuais de Nf\_ZnO são apresentados na Figura 33. A partir destes resultados, é possível observar que na amostra do PVB há a presença de uma banda característica do polímero por volta de  $3490\text{ cm}^{-1}$  como apresentado na Figura 32. Nota-se que com o aumento do percentual de Nf\_ZnO, há uma redução na proeminência desta banda.

Figura 33 – Espectros de FTIR para o PVB e seus nanocompósitos.



Fonte: Primária (2018)

É possível observar ainda o aparecimento de uma banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  somente nas amostras que contém Nf\_ZnO. Nota-se que o aumento da proeminência desta banda está diretamente relacionada ao aumento da quantidade de Nf\_ZnO. Acredita-se que esta banda pode indicar uma possível interação entre as moléculas de ZnO com os átomos de oxigênio das hidroxilas remanescentes da conversão do PVA em PVB.

Atenta-se que à medida que a banda de  $3490\text{ cm}^{-1}$  sofre redução em sua intensidade com o aumento do teor de ZnO, há uma maior proeminência da banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , o que é razoável, pois existe uma maior concentração de nanofios de óxido de zinco que podem estar consumindo as hidroxilas das macromoléculas.

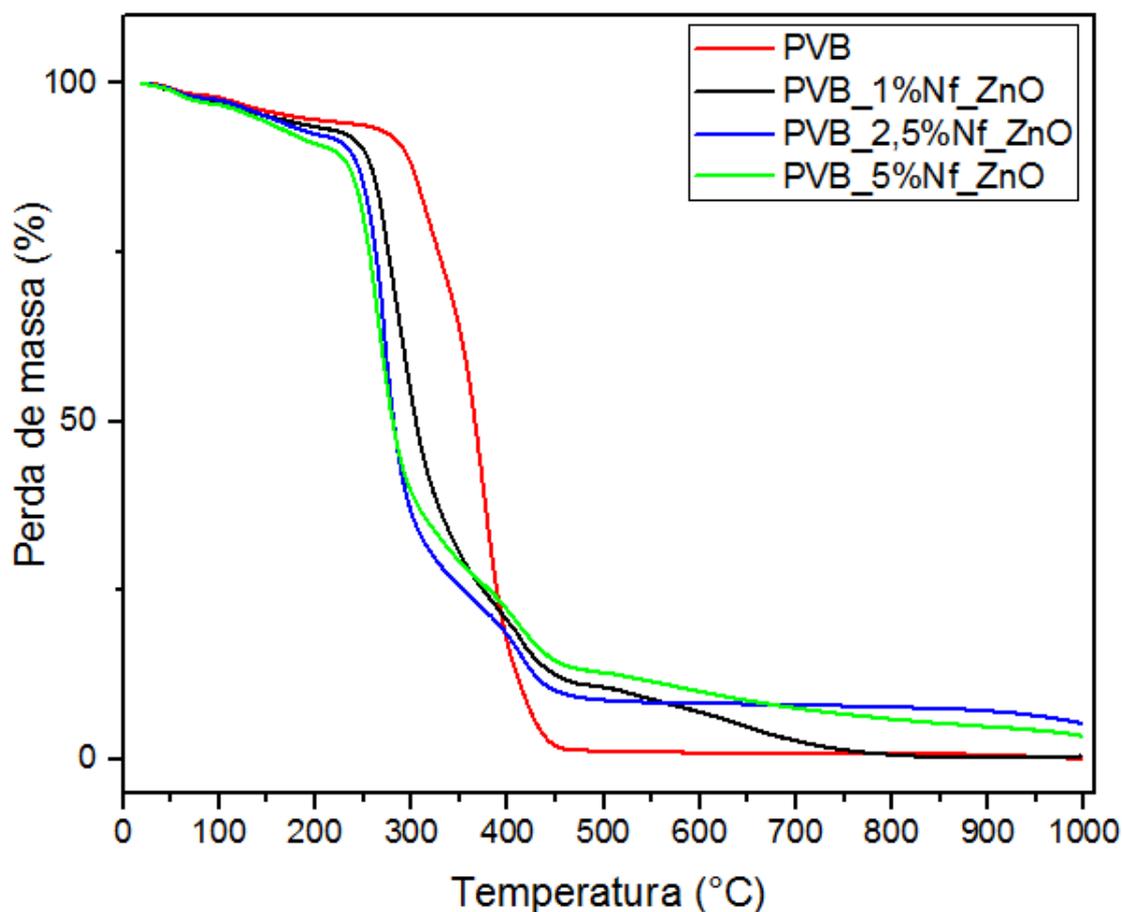
Observa-se também uma banda em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$  que representa o grupo acetato e outra em  $1410\text{ cm}^{-1}$ , atribuída geralmente a aldeídos e cetonas (HAJIAN *et al.*, 2012). A presença da banda em questão indica a presença de estruturas moleculares referentes ao BU no polímero produzido Li e Zhang (2006) relatam em seu estudo a possibilidade de moléculas de BU que não

reagem, ficarem encapsuladas dentro da matriz de PVB, o que causa uma menor conversão de PVA em PVB, resultando em grau de acetalização menor. Há também uma banda em  $700\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com uma deflexão do OH para fora do plano (HOEPFNER *et al.*, 2018).

#### 4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

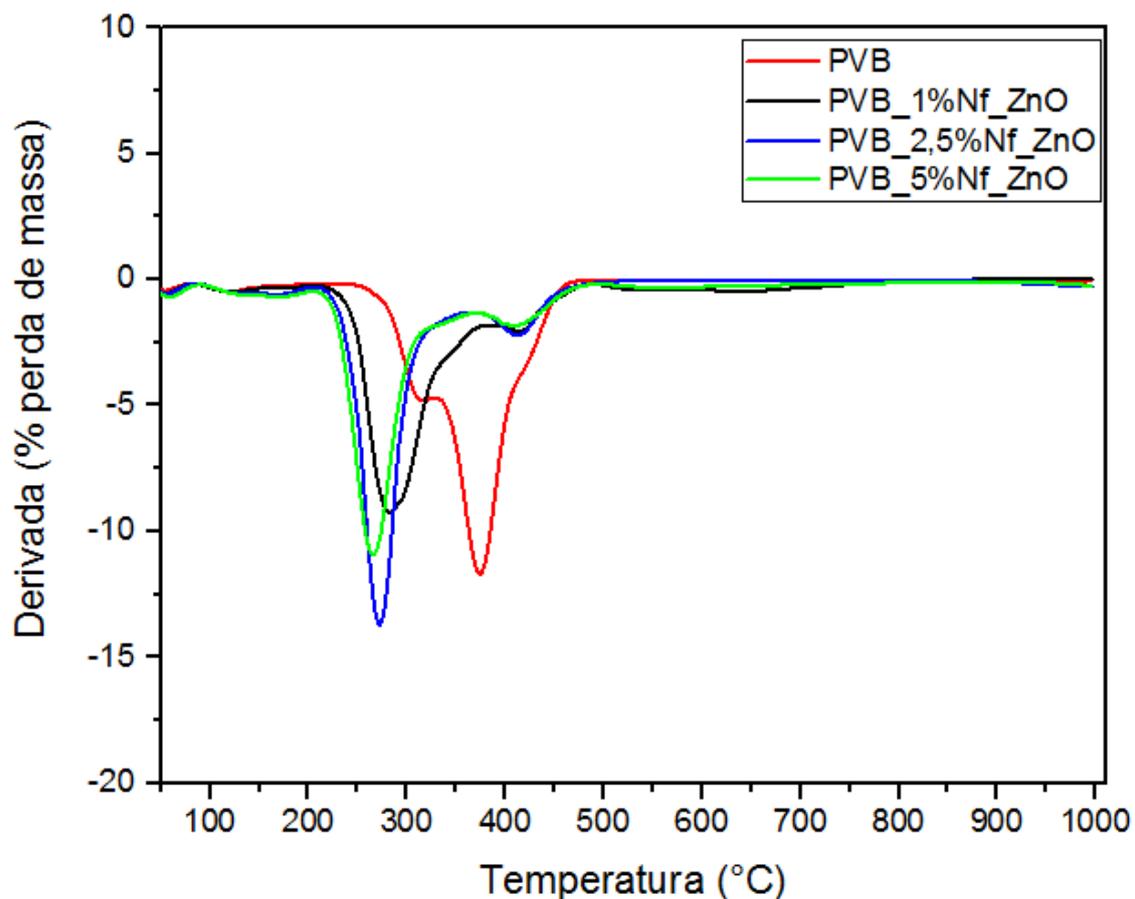
Na Figura 34 é possível constatar que com o aumento de Nf\_ZnO houve uma redução significativa na  $T_{\text{onset}}$ . Já na Figura 35 observa-se que para o PVB existem 2 etapas de decomposição térmica, sendo a primeira em torno de  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a segunda ao redor de  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 34 – Termogramas para o PVB e seus nano compósitos reforçados com Nf\_ZnO em diferentes proporções.



Fonte: Primária (2018)

Figura 35 – Primeira derivada das curvas de degradação térmica (termogramas) para o PVB e seus nano compósitos reforçados com Nf\_ZnO em diferentes proporções.



Fonte: Primária (2018)

O PVB, quando possui um grau de acetalização elevado (maior que 80 mol%), apresenta apenas uma etapa de decomposição térmica entre 250 e 480 °C. A primeira etapa de decomposição térmica em 310 °C refere-se à eliminação dos grupos laterais (álcool e grupos acetais). A segunda etapa de decomposição térmica refere-se à eliminação do restante dos grupos acetais (LIAU *et al.*, 1996).

Observando-se as curvas da primeira derivada dos termogramas apresentados na Figura 35, nota-se que houve uma alteração significativa nas  $T_{m\acute{a}x}$  das amostras dos nanocompósitos em relação ao PVB. Observa-se ainda que enquanto o PVB teve uma  $T_{m\acute{a}x}$  de 377 °C, os nanocompósitos apresentaram um decréscimo, chegando a  $T_{m\acute{a}x}$  entre 242 °C e 258 °C, variando de acordo com a quantidade de fase reforço adicionada. Os valores das temperaturas  $T_{onset}$  e  $T_{m\acute{a}x}$  obtidas para o PVB e seus nanocompósitos são apresentadas na Tabela 5.

Acredita-se que o aumento do percentual de Nf\_ZnO na matrizes de PVB é responsável pela redução da instabilidade térmica devido ao fato do óxido de zinco apresentar uma boa condutividade térmica ( $k = 113 \text{ W/m.K}$ ), ocasionando

uma maior transferência de calor no interior do nanocompósito resultando assim na redução da  $T_{onset}$  e  $T_{máx}$ .

Tabela 5 – Valores de  $T_{onset}$  e  $T_{máx}$  para o PVB e seus nanocompósitos com diferentes quantidades de Nf\_ZnO.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PVB	292	377
PVB_1%Nf_ZnO	258	294
PVB_2,5%Nf_ZnO	250	277
PVB_5%Nf_ZnO	242	264

Fonte: Primária (2018)

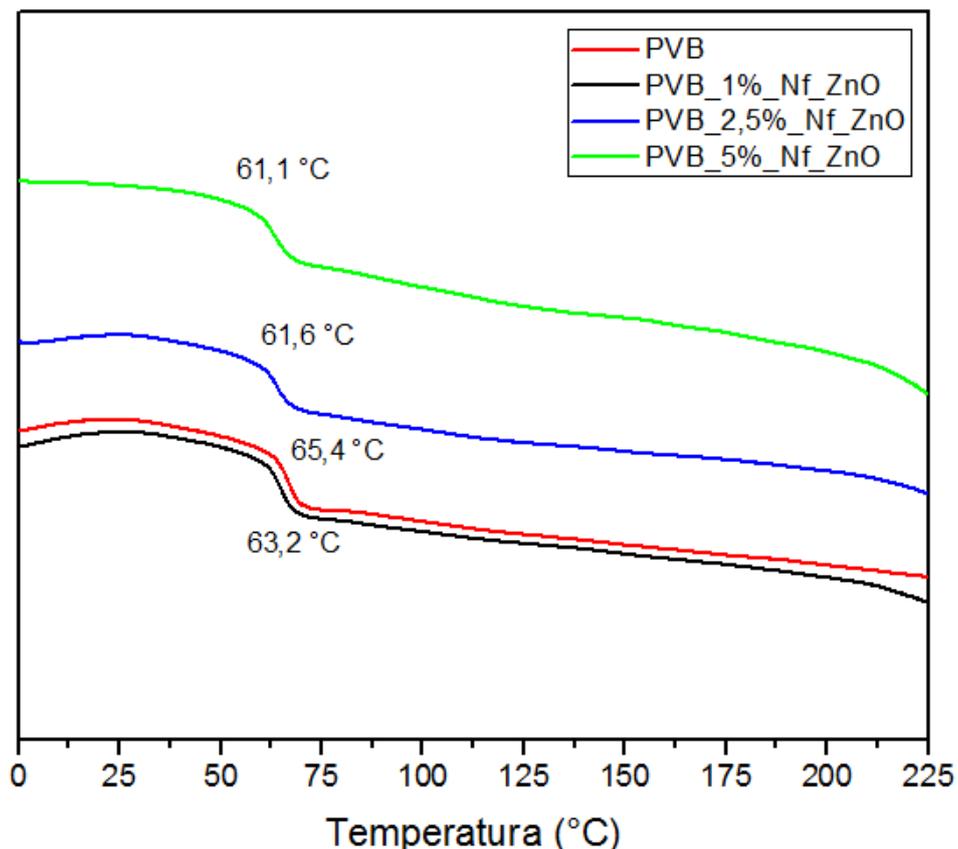
#### 4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 36 exibe as curvas para o segundo aquecimento das amostras de PVB e seus nanocompósitos, a partir das quais se observa-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras no ponto de inflexão destas curvas. Observa-se que a  $T_g$  do PVB ficou em 67 °C, semelhante ao obtido em trabalhos encontrados na literatura. Por exemplo, Hoepfner (2017) obteve um valor aproximado de 72° C para a do PVB sintetizado com grau de acetalização de 65 % mol, enquanto Rostagno *et al.*, (2017) obtiveram um valor médio de  $T_g$  de 75 °C para o PVB sintetizado com acetalização variando entre 54% a 75%.

As curvas do segundo aquecimento para os nanocompósitos sofreram variação nos valores de  $T_g$  em relação à amostra de PVB. Todavia, observa-se que não houvera alteração significativa no valor para a amostra reforçada com 1% de Nf\_ZnO, considerando que o equipamento possui uma precisão de  $\pm 2$  °C. Entretanto, para as amostras reforçadas com 2,5% e 5% de Nf\_ZnO, verificou-se uma redução de aproximadamente 3 °C no valor da  $T_g$ .

Segundo Putz *et al.* (2008), os valores da  $T_g$  são um indicativo indireto da formação de uma região interfásica do material. Normalmente, a adição de nanopartículas aumenta o valor da  $T_g$ , visto que estas nanopartículas restringem a mobilidade das cadeias poliméricas. Portanto, o aumento da  $T_g$  pode ser um indício indireto da formação de uma interação entre as nanoestruturas fibrilares de ZnO e a matriz de PVB.

Figura 36 – Curvas de DSC para o segundo aquecimento do PVB e seus nanocompósitos com diferentes quantidades de Nf\_ZnO.



Fonte: Primária (2018)

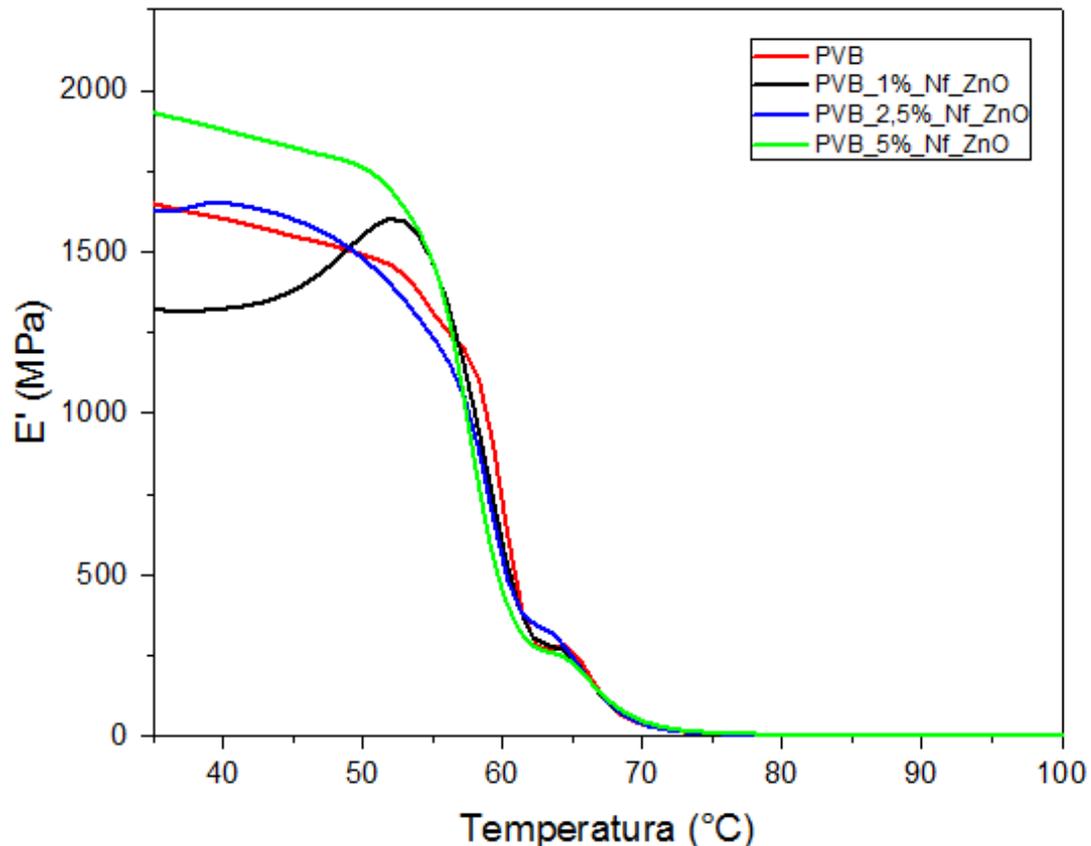
Como os valores de T<sub>g</sub> ficaram praticamente idênticos ao valor do PVB puro para os nanocompósitos com quantidade de até 1% de Nf\_ZnO, pode-se indicar que não deve ter ocorrido uma interação interfacial eficiente as nanoestruturas fibrilares de ZnO e o PVB. No caso dos nanocompósitos reforçados com 2,5% e 5% de Nf\_ZnO, o decréscimo no valor da T<sub>g</sub> pode indicar um aumento na presença de microvazios ou bolhas que aumentaram a concentração de volume livre nestes nanocompósitos e, conseqüentemente, acarretaram na diminuição dos valores de T<sub>g</sub> (CHAKRABORTY *et. al*, 2011).

#### 4.2.5 Análise dinâmico mecânica (DMA)

As análises dinâmico mecânicas (DMA) foram realizadas para demonstrar a influência nas características mecânicas que ocorrem com o material de acordo com o aumento no percentual da fase reforço adicionada (Nf\_ZnO). Os

resultados do módulo de armazenamento para o PVB e para os nanocompósitos com diferentes concentrações de Nf\_ZnO são apresentados na Figura 37.

Figura 37 – Módulos de armazenamento em função da temperatura obtidos por DMA para o PVB e seus nanocompósitos.



Fonte: Primária (2018)

Analisando os resultados apresentados na Figura 37, é possível observar que houve uma variação na amostra com 1% de Nf\_ZnO, que apresenta uma redução no módulo de armazenamento ( $E'$ ), o que se trata de um resultado inesperado, podendo este estar relacionado a algum erro de manipulação do material ao longo da análise realizada.

Em se tratando das amostras contendo 2,5% de Nf\_ZnO, foi possível observar um aumento no  $E'$  na temperatura de 30 °C quando comparada com a amostra de PVB puro. Já nas amostras contendo 5% de Nf\_ZnO, houve um aumento significativo dos valores de  $E'$ , o que pode ser explicado devido a uma maior quantidade de nanofios na matriz, que devido a essa morfologia da fase reforço, auxilia no impedimento da fratura do material, tornando assim o material mecanicamente mais resistente a tração (WENG *et al.*, 2015).

Como todas as amostras apresentaram o mesmo grau de acetalização, foi possível concluir que as mesmas permaneceram com características mais elásticas, condizentes com as características do PVB (SARVANAN *et al.*, 2015). Os valores de módulo de armazenamento obtidos para o PVB e seus nanocompósitos podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de módulo de armazenamento em 30°C para o PVB e seus nanocompósitos.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (GPa)</b>	<b>VARIAÇÃO EM RELAÇÃO AO PVB (%)</b>
PVB	1,68	-
PVB_1%_Nf_ZnO	1,33	-20,8
PVB_2,5%_Nf_ZnO	1,64	-2,4
PVB_5%_Nf_ZnO	1,98	17,9

Fonte: Primária (2018)

Quando analisados os valores do módulo de armazenamento em uma temperatura de 30 °C, foi possível observar um aumento de 17,9% no módulo de armazenamento para a amostra contendo 5% de Nf\_ZnO. Para as amostras com 1% e 2,5% de Nf\_ZnO, houve uma redução no módulo de armazenamento de 20,8% e 2,4%, respectivamente, possivelmente ocasionado pela presença de aglomerados de Nf\_ZnO na matriz de PVB (TORKI *et al.*, 2010).

A análise de DMA se trata de uma análise que possibilita a investigação de condições mecânicas e térmicas, sendo vastamente utilizada em trabalhos para avaliar o comportamento (principalmente mecânico) dos nanocompósitos produzidos. Naturalmente, o PVB utilizado nos artigos encontrados na literatura se trata de um PVB comercial, que apresenta alto grau de acetalização, além da utilização de aditivos que podem alterar o módulo de armazenamento deste polímero (HOPFNER, 2017).

Kirchberg *et al.* (2012) e colaboradores utilizaram uma matriz de PVB para a produção de nanocompósitos reforçados com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtendo valores de módulo de armazenamento na ordem de 2,5 GPa. Sarvanan *et al.* (2015), sintetizaram o PVB em meio ácido, obtendo valores de grau de acetalização por volta de 50%. Os autores investigaram a influência da adição de nanoargila nas propriedades mecânicas do nanocompósito produzido, e relataram que com a utilização de 4% em massa de nanoargila foi possível obter um módulo de armazenamento de 6 GPa.

Os resultados de módulo de armazenamento possibilitam a mensuração, através de cálculos matemáticos, do grau de emaranhamento das amostras, através da Equação (5) citada por Oommen *et al.* (2000).

$$N = E' / 6RT \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

N: grau de emaranhamento;

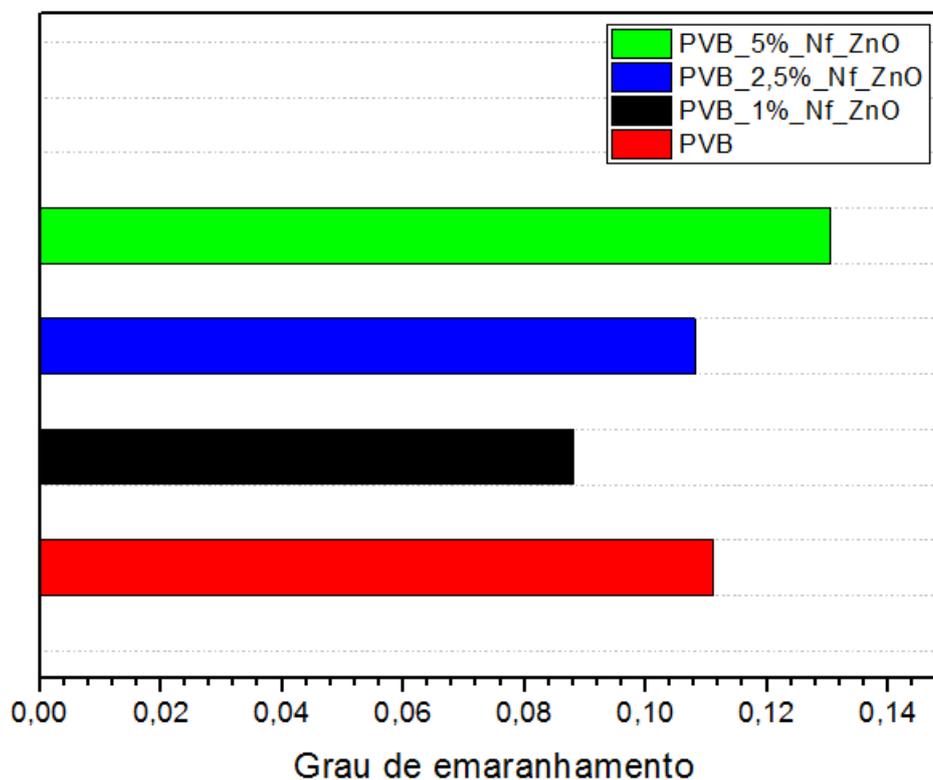
E': módulo de armazenamento;

R: constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K);

T: temperatura absoluta em K (333,15 K).

O grau de emaranhamento se trata de um parâmetro capaz de mensurar a dispersão da fase reforço na matriz polimérica, sendo este indiretamente proporcional. Em outras palavras, quanto maior o grau de emaranhamento maior será a interação entre a matriz e o reforço, o que pode ser um indício de aglomeração das nanoestruturas (OOMMEN *et al.* 2000). O grau de emaranhamento das amostras são apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Grau de emaranhamento do PVB e dos nanocompósitos



Fonte: Primária (2018)

A partir dos resultados apresentados na Figura 38, foi possível observar que a amostra com 5% de Nf\_ZnO apresentou o maior valor de  $N$  e, portanto, apresenta uma maior dispersão na matriz, quando comparada as outras amostras analisadas.

Além do grau de emaranhamento, o módulo de armazenamento possibilita calcular o fator 'C', que mensura a eficácia da adição das nanoestruturas na matriz polimérica quanto às propriedades mecânicas. Neste caso, quanto maior for o valor do fator 'C', maior será a contribuição das nanoestruturas na transição entre a fase vítrea e a borrachosa do nanocompósito (CHUA *et al.* 2013). O valor do fator 'C' foi calculado através da Equação (6) e apresentados na Figura 39.

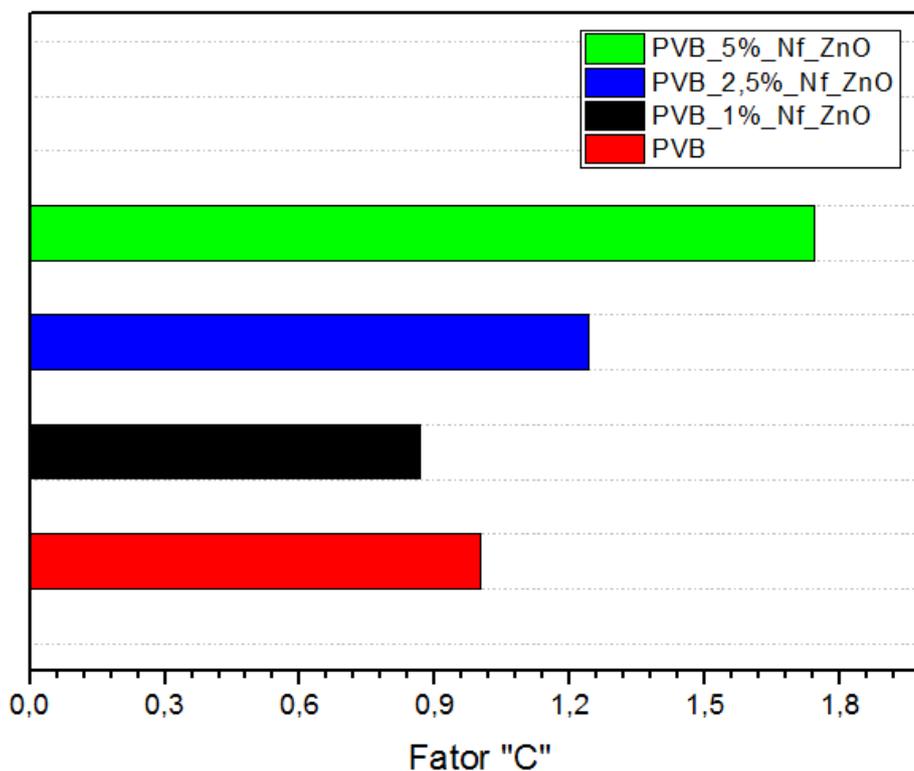
$$C = \frac{(E'_v \cdot E'_b)_{Compósito}}{(E'_v \cdot E'_b)_{Puro}} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

$E'_v$ : módulo de armazenamento na região vítrea;

$E'_b$ : módulo de armazenamento na região borrachosa.

Figura 39 – Valores do Fator 'C' para o PVB e os nanocompósitos

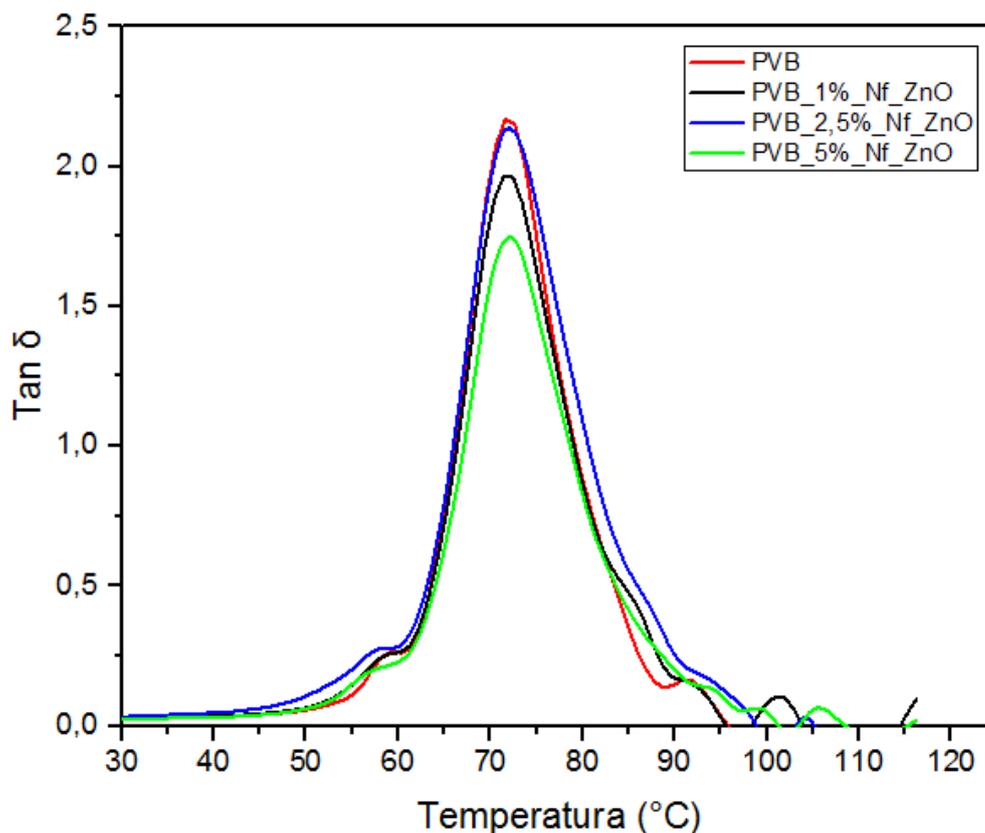


Fonte: Primária (2018)

Os valores do fator 'C', contidos na Figura 39, mostraram que amostra contendo 5% de Nf\_ZnO foi a que apresentou a maior eficácia quanto à incorporação das nanopartículas no PVB, o que corrobora com os resultados apresentados de grau de emaranhamento e maiores valores de módulo de armazenamento, o que pode indicar uma boa dispersão dos nanofios.

A análise de DMA, além de fornecer informações sobre o comportamento mecânico das amostras, também fornece valores para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) através da relação entre os valores de  $\text{Tan } \delta$  e temperatura, que por meio do cálculo de FWHM (Full Width at Half Maximum) ou largura a meia altura, é possível mensurar a intensidade dos picos avaliando assim o grau de homogeneidade da fase amorfa, de modo que quanto maior o FWHM, maior alargamento da curva, maior a heterogeneidade na distribuição de vibrações e nos efeitos de conformação molecular do sistema (Leyva *et al.* 2002; Díez-Gutiérrez *et al.* 1999) Na Figura 40 são apresentados os resultados de  $\text{Tan } \delta$  para o PVB e para os nanocompósitos fabricados.

Figura 40 – Valores de  $\text{Tan } \delta$ , obtidos via DMA, para o PVB e seus nanocompósitos.



Fonte: Primária (2018)

Os valores de FWHM e Tg obtidos através da análise de DMA são apresentados na Tabela 6, juntamente com os valores de Tg obtidos pela análise de DSC.

Tabela 7 – Valores de FWHM e Tg obtidos por DMA e por DSC.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>DMA (°C)</b>	<b>DSC (°C)</b>	<b>FWHM (grau)</b>
PVB	70,6	65,4	13,58
PVB_1%_Nf_ZnO	70,4	63,2	14,34
PVB_2,5%_Nf_ZnO	68,5	61,6	15,60
PVB_5%_Nf_ZnO	70,5	61,1	14,56

Fonte: Primária (2018)

A partir dos resultados mostrados na Figura 40, observa-se que os valores de Tg variaram entre 68,5 °C e 70,6 °C, não apresentaram aumentos consideráveis, com uma variação de apenas 2 °C, explicado pelo fato dos nanocompósitos terem sido fabricados “ex-situ”. Além disso, nota-se um ombro em 60 °C referente ao PVB e outro ombro por volta de 85 °C, característico do PVA (FERNANDEZ et al., 2006). De acordo com a Tabela 7 nota-se que os resultados para a Tg do PVB e seus nanocompósitos, obtidos por DMA, ficaram próximos àqueles obtidos por DSC.

Em se tratando dos valores obtidos de FWHM, nota-se que o nanocompósito que apresenta uma melhor homogeneidade, se trata da amostra PVB\_5%\_Nf\_ZnO, devido ao fato da amostra PVB\_1%\_Nf\_ZnO ter sido desconsiderada, por apresentar um possível erro na execução das análises de DMA (Figura 37).

Desta forma é possível concluir que para os resultados de DMA a amostra PVB\_5%\_Nf\_ZnO, apresenta o maior módulo de armazenamento (E'), o maior grau de emaranhamento (N), uma maior eficácia quanto a incorporação dos nanofios (fator “C”) e uma maior homogeneidade na distribuição de vibrações, sendo este o percentual de nanofios o que resulta em uma melhor interação entre as fases matriz e reforço.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos resultados apresentados foi possível concluir que a estratégia empregada neste estudo foi capaz de produzir nanoestruturas de óxido de zinco com formato de fios, o que representa um avanço na área tendo em vista que não foram encontrados trabalhos que sintetizaram nanofios de ZnO pelo método do poliol.

É possível afirmar que a utilização da bomba seringa no método do poliol foi fundamental para fabricação de nanofios de óxido de zinco (Nf\_ZnO), sendo este um método satisfatório para o controle da fabricação em formato 1D deste material.

As análises de MEV demonstraram que foi possível sintetizar Nf\_ZnO com diâmetro médio de 490 nm utilizando a proporção mássica de 1:1 de acetato:PVP ( $M_w = 10.000$  g/mol), com uma taxa de agitação de 1000 rpm, 2,4 mol/L de água deionizada e uma temperatura controlada de 180°C.

Através das análises de MET, foi possível confirmar a necessidade da utilização de uma proporção maior que 1:0,5 em relação ao agente estabilizante (PVP) para produção apenas de nanofios de óxido de zinco, pois nas sínteses com menor quantidade de PVP em relação ao sal precursor (1:0,5) houve a formação de nanopartículas que se aderiram às facetas {100} devido sua maior instabilidade. Como consequência, nanofios de ZnO com partículas incrustadas ao longo do comprimento dos mesmos foram produzidas.

As análises de DRX confirmaram que as nanoestruturas obtidas se tratavam realmente de óxido de zinco altamente cristalino, com estrutura compatível com a *wurtzita*. A proeminência do pico {002} verificada nos difratogramas demonstrou que houve um crescimento unidirecional das nanoestruturas de ZnO, corroborando as observações realizadas através das análises de MEV-FEG e MET.

Através das análises de RMN  $^1\text{H}$  foi possível confirmar que o polímero sintetizado se tratava de PVB com 51 %mol. Os resultados obtidos por TGA mostraram que aumento do teor de Nf\_ZnO incorporado na matriz de PVB levou uma redução gradativa nos valores de  $T_g$  e  $T_{m\acute{a}x}$ . As análises de DMA revelaram que a adição de 5% de Nf\_ZnO na matriz de PVB proporcionou um aumento de

18% no módulo de armazenamento. Os nanocompósitos apresentaram boa interação entre as fases matriz e reforço, sendo desta forma, eficaz a produção de nanocompósitos de PVB/Nf\_ZnO via *casting*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADVANI, S. G. **Processing and Properties of Nanocomposites**. 1. ed. Singapore: World Scientific Publishing, 2007.

AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. **Nanocomposite Science and Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003.

AMIRI, G.; HALAOUI, M.; MONTENEGRO, D. N.; GALTIER, P.; SALLET V. **MOCVD growth of ZnO nanowires on Ni-W metallic substrates**. Physics State Solid C, 2016.

AN, G.; SUN, Z.; ZHANG, Y.; DING, K.; XIE, Y.; TAO, R.; ZHANG, H.; LIU, Z. **CO<sub>2</sub>-Mediated synthesis of ZnO nanorods and their application in sensing ethanol vapor**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology v. 11, p. 1252–1258, 2011.

ANASTASESCU, C.; MIHAIU, S.; PREDA, S.; ZAHARESCU, M. **1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods**. Springer, 2016.

ARBIOL, J., XIONG, Q. **Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications**. Woodhead Publishing, cap. 1, p. 3 – 28, 2015.

BAO, C.; GUO, Y.; SONG, L.; HU, Y. **Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism**. Journal of Materials Chemistry, v. 21, n.36, p. 13942-13950, 2011.

BYL, C.; GLOTER, A.; BALTAZE, J. P.; BÉRARDAN, D.; DRAGOE, N. **Influence of structural isomerism of amino acid on the crystal growth of ZnO nanoparticles synthesized by polyol methods**. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 83, n. 2, p. 296–307, 2017.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5 ed. Wiley, 2015.

CARLO, V. D.; PRETE, P.; DUBROVSKII, V. G.; BERDNIKOV, Y.; LOVERGINE, N. **CdTe nanowires by Au-catalyzed metalorganic vapor phase epitaxy**. Nano Letters, 2017.

CHAKRABORTY, A. K., PLYHM, T., BARBEZAT, M., NECOLA, A., & TERRASI, G. P. **Carbon nanotube (CNT)–epoxy nanocomposites: a systematic investigation of CNT dispersion**. Journal of Nanoparticle Research, v.13, n. 12, p. 6493-6506, 2011.

CHEN, J.; WILEY, B. J.; XIA, Y. **One-dimensional nanostructures of metals: Large-scale synthesis and some potential application.** *Langmuir*, v. 23, p. 4120-4129, 2007.

CHEN, M.; ZHU, Y.; CHEN, A.; SHEN, Z.; TANG, Z. **Optical investigations of be doped ZnO films grown by molecular beam epitaxy.** *Materials Research Bulletin*, v. 78, p. 16–19, 2016a.

CHEN, R. S.; WANG, W. C.; CHAN, C. H.; HSU, H. P.; TIEN, L. C.; CHEN, Y. J. **Photoconductivities in monocrystalline layered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires grown by physical vapor deposition.** *Nanoscale Research Letters*, v. 8, p. 443, 2013.

CHEN, S.; ZANG, M.; WANG, D.; ZHENG, Z.; ZHAO, C. **Finite element modelling of impact damage in polyvinyl butyral laminated glass.** *Composite Structures*, v. 138, p. 1–11, 2016b.

CHICHVARINA, O.; HERNG, T. S.; PHUAH, K. C.; XIAO, W.; BAO, N.; FENG, Y. P.; DING, J. **Stable zinc-blende ZnO thin films: formation and physical properties.** *Journal Materials Science*, v. 50, p. 28–33, 2015.

CHIENG, B. W.; LOO, Y. Y. **Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method.** *Materials Letters*, v. 73, n. 15, p. 78-82, 2012.

CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. **Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on oxygen composition.** *Chemical European Journal*, v.18, p.13453-13459. 2012

COSKUN, S.; AKSOY, B.; UNALAN, H. E. **Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study.** *Crystal Growth & Design*, v. 11, p. 4963–4969, 2011.

CROSS, S. E.; INNES, B.; ROBERTS, M. S.; TSUZUKI, T.; ROBERTSON, T. A.; MCCORMICK, P. **Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: in-vitro assessment of a novel micronized zinc oxide formulation.** *Skin Pharmacol Physiol*, v. 20, p. 148–154, 2007.

DÍEZ-GUTIÉRREZ, S.; Rodríguez-Pérez, M. A.; DE SAJA, J. A.; VELASCO, J. I. **Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites.** *Polymer*, v. 40, p. 5345–5353, 1999.

DONG, H.; CHEN, Y. C.; FELDMANN, C. **Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements.** *Green Chemistry*, v. 00, p. 1-3, 2015.

FERNANDEZ, M. D.; FERNANDÉZ, M. J.; HOCES, P. **Synthesis of poly(vinyl butyral)s in homogeneous phase and their thermal properties.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 5, p. 5007-5017, 2006.

FLORY, P. J. **Intramolecular reaction between neighboring substituents of vinyl polymers.** Journal American Chemistry Society, v. 61, p. 1518-1521, 1939.

HAJIAN, M., REISI, M. R., KOOHMAREH, G. A., JAM, A. R. Z. **Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite.** Journal of Polymer Research, p. 1-7, 2012

HOEPFNER, J. C. **Nanocompósitos de polivinilbutiral reforçados com nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno via polimerização 'in situ'.** Tese 161 p. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2017.

HOEPFNER, J. C.; LOSS, M. R.; PEZZIN, S. H. **Evaluation of thermomechanical properties of polyvinyl butyral nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets synthesized by in situ polymerization.** Journal. Applied. Polymer. Science, v. 135, n. 46157, p. 1-10, 2018.

HUANG, Y. M.; MA, Q. L.; ZHAI, B. **Controlled morphology of ZnO nanostructures by adjusting the zinc foil heating temperature in an air-filled box furnace.** Materials Chemistry and Physics, p. 1-8, 2014.

JUN, S.; KIM, Y.; JU, B. K.; KIM, J. W. **Extremely flexible, transparent, and strain-sensitive electroluminescent device based on ZnS: Cu-polyvinyl butyral composite and silver nanowires.** Applied Surface Science, v. 429, p. 144-150, 2018.

JUNAIDI; TRIYANA, K.; SOSIATI, H.; SUHARYADI, E.; HARSOJO. **Effect of temperature on silver nanorods synthesized by polyol method.** Advanced Materials Research, v. 1123, p. 256-259, 2015.

KIM, S. W.; NGUYEN, T. K.; THUAN, D. V.; DANG, D. K.; HUR, S. H.; KIM, E. J.; HAHN, S. H. **Polyol-mediated synthesis of ZnO nanoparticle-assembled hollow spheres/nanorods and their photoanode performances.** Korean Journal Chemistry Engineering, v. 34, n. 2, p. 495-499, 2017.

KIRCHBERG, s.; RUDOLPH, M.; ZIEGMANN, G.; PEUKER, U. A. **Nanocomposites Based on Technical Polymers and Sterically Functionalized Soft Magnetic Magnetite Nanoparticles: Synthesis, Processing, and Characterization.** Journal of Nanomaterials, p. 1-8, 2012.

KOSTER, R. S.; FANG, C. M.; DIJKSTRA, M.; BLAADEREN, A. V.; HUIS, M. A. V. **Stabilization of rock salt zno nanocrystals by low-energy surfaces and mg additions, a first principles study.** The Journal of Physical Chemistry, v. 119 (10), p. 5648-5656, 2015.

KUMAR, P.; KHAN, N.; KUMAR, D. **Polyvinyl butyral (pvb), versatile template for designing nanocomposite/composite materials: a review.** Green Chemistry & Technology Letters, v. 2, n.4, p. 185-194, 2016.

LARCHER, D.; PATRICE, R. **Preparation of metallic powders and alloys in polyol media: a thermodynamic approach.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 154, p. 405-411, 2000.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. **ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis.** *Superlattices and Microstructures*, v. 43, p. 330–339, 2008.

LEONARDI, S. G. **Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications.** *Journal Chemosensors*, v. 5, p. 1-17, 2017.

LEYVA, M. E.; SOARES, B. G.; KHASTGIR, D. **Dynamic-mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing.** *Polymer*, v. 43, p. 7505–7513, 2002.

LIAU, L. C. K.; YANG, T. C. K.; VISWANATH, D. S. **Reaction pathways and kinetic-analysis of PVB thermal-degradation using TG /FTIR.** *Applied Spectroscopy*, v. 50, p. 1058-1065. 1996.

LI, G.; ZHANG, Y. **Study and application of polyvinyl butyral resin.** *China Adhesive*, v. 15, p 27–31, 2006.

LI, Y.; YU, T.; PUI, T.; CHEN, P.; ZHENG, L.; LIAO, K. **Fabrication of transparent and conductive carbon nanotube/polyvinyl butyral films by a facile solution surface dip coating method.** *Nanoscale*, v. 3, no. 6, p. 2469–2471, 2011.

LIM, S.K.; HONG, S.H.; HWANG, S.-H.; CHOI, W.M.; KIM, S.; PARK, H.; JEONG, M.G. **Synthesis of Al-doped ZnO nanorods via microemulsion method and their application as a CO gas sensor.** *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, p. 639-644, 2015.

LIN, J. Y.; HSUEH, Y. L.; HUANG, J. J.; WU, J. R. **Effect of silver nitrate concentration of silver nanowires synthesized using a polyol method and their application as transparent conductive films.** *Thin Solid Films*, v. 584, p. 243–247, 2015.

LINDSAY, S. M. **Introduction to nanoscience.** Oxford University Press, New York, 2010.

LIU, B.; XU, T.; XU, X.; WANG, Y.; SUN, Y.; LI, Y. **Energy absorption mechanism of polyvinyl butyral laminated windshield subjected to head impact: Experiment and numerical simulations.** *International Journal of Impact Engineering*, v. 90, p. 26–36, 2016.

MA, S.; KITAI, A. H. **ZnO nanowire growth by chemical vapor deposition with spatially controlled density on Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>:Mn polycrystalline substrates.** *Materials Research Express*, v. 4, p. 1-10, 2017.

MAHATO, N.; ANSARI, M. O.; CHO, M. H. **Production of utilizable energy from renewable resources: mechanism, machinery and effect on environment.** *Advanced Materials Research*, v. 1116, p. 1-32, 2015.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. **Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide.** *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, W. R. **A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 11-25, 2015.

MOMENI, M. M.; GHAYEB, Y. **Fabrication and characterization of zinc oxide decorated titania nanoporous by electrochemical anodizing-chemical bath deposition techniques: visible light active photocatalysts with good stability.** *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 13, p. 481-488, 2016.

NAKANE, K.; TAKASHI, O.; NOBUO, O. **Properties of poly(vinyl butyral)/tio<sub>2</sub> nanocomposites formed by sol-gel process.** *Composites Part B: Engineering*, v. 35, p. 219-222, 2004.

NOGUEIRA, A. L.; MACHADO, R. A. F.; SOUZA, A. Z.; MARTINELLO, F.; FRANCO, C. V.; DUTRA, G. B. **Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Produced with a Bifunctional Stabilizing Agent.** *American Chemical Society*, v. 53, p. 3426-3434, 2014.

OOMMEN, Z., GROENINCKX, G., & THOMAS, S. **Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly (methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-graft-poly (methyl methacrylate).** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 38, n.4, p. 525-536, 2000.

PIMENTEL, A.; RODRIGUES J.; DUARTE, P.; NUNES, D.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. **Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study.** *Journal Materials Science*, v. 50, p. 5777-5787, 2015.

PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; NOGUEIRA, A. L.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSLOWSKI, L. A. D. **Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: Caracterização e avaliação da atividade antibacteriana.** *Revista Matéria*, v. 22, p. 1-8, 2018.

PUTZ, K. W.; PALMERI, M. J.; COHN, R. B.; ANDREWS, R.; BRINSON, L. C. **Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites.** *Macromolecules*, v. 41, n. 18, p. 6752-6756, 2008.

QIAO, R.; BRINSON, L. C. **Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites.** Composites Science and Technology, v. 69, p. 491–499, 2009.

QIU, Z.; GONG, H.; YANG, X.; ZHANG, Z.; HAN, J.; CAO, B.; NAKAMURA, D.; OKADA, T. **Phosphorus concentration dependent microstructure and optical property of ZnO nanowires grown by high-pressure pulsed laser deposition.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 119, p. 4371-4378, 2015.

RAGHAVENDRACHAR, P.; CHANDA, M. **A kinetic model for heterogeneous acetalization of poly(vinyl alcohol).** European Polymer Journal, v. 20, p. 257-263, 1984.

RAO, M. S. R.; OKADA, T. **ZnO nanocrystals and allied materials.** Springer Series in Materials Science, v. 180, 2014.

RASHAD, M.; PAN, F.; TANG, A.; ASIF, M.; AAMIR, M. **Synergetic effect of graphene nanoplatelets (GNPs) and multi-walled carbon nanotube (MW-CNTs) on mechanical properties of pure magnesium.** Journal of Alloys and Compounds, v. 603, p. 111-118, 2014.

ROY, A. S.; GUPTA, S.; SEETHAMRAJU, S.; MADRAS, G.; RAMAMURTHY, P. C. **Impedance spectroscopy of novel hybrid composite films of polyvinylbutyral (PVB)/functionalized mesoporous silica.** Composites Part B: Engineering, v. 58, p. 134-139, 2014.

ROY, P. G.; DUTTA, A.; DAS, A.; SEN, S.; PRAMANIK, P.; BHATTACHARYYA, A. **VLS-grown diffusion doped ZnO nanowires and their luminescence properties.** Materials Research Express, v. 2, p. 1-6, 2015.

ROSTAGNO, M., SHEN, S., GHIVIRIGA, I., MILLER, S. A. **Sustainable polyvinyl acetals from bioaromatic aldehydes.** Polymer Chemistry, v. 8, p. 5049-5059, 2017

SALMAN, S. D.; LEMAN, Z.; SULTAN, M. T. H.; ISHAK, M. R.; CARDONA, F. **Ballistic Impact Resistance of Plain Woven Kenaf/Aramid Reinforced Polyvinyl Butyral Laminated Hybrid Composite.** "Hybrid composites," BioResources, v. 11, n. 3, p. 7282-7295, 2016.

SARAVANAN, S.; GOWDA, K. M. A.; VARMAN, K. A.; RAMAMURTHY, P. C.; MADRAS, G. **In-situ synthesized poly(vinyl butyral) /MMT-clay nanocomposites: The role of degree of acetalization and clay content on thermal, mechanical and permeability properties of PVB matrix.** Composites Science and Technology, v. 117, p. 417- 427, 2015.

SHANMUGAM, S.; MUTHU, K.; SUBRAMANIAN, B. **Effect of temperature, solvent and precursor concentration on anti-aggregation of ZnO nanoparticles prepared by polyol method.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v.16, n. 1, p.418-425, 2016.

SUGUNAN, A.; WARAD, H. C.; BOMAN, M.; DUTTA, J. **Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine.** *Journal of Sol Gel Science and Technology*, v. 39, p. 49–56, 2006.

SUN, X. W.; YANG, Y. **ZnO Nanostructures and Their Applications.** Taylor & Francis Group, LLC, 2012.

SUN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T.; XIA, Y. **Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence.** *Nano Letters*, v. 3, n.7, p. 955-960, 2003.

SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. **Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO<sub>3</sub> with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone).** *Chemistry Materials*, v. 14, p. 4736-4745, 2002.

TALEBIAN, N.; AMININEZHAD, S. M.; DOUDI, M. **Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v.120, p. 66-73, 2013.

TANG, E; CHENG, G.; PANG, X.; MA, X.; XING, F. **Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property.** *Colloid and Polymer Science*, v. 284, p. 422–428, 2006.

TORKI, A. M.; ŽIVKOVIĆ, I.; RADMILOVIĆ, V. R; STOJANOVIĆ, D. B.; RADOJEVIĆ V. J.; USKOKOVIĆ, P. S.; ALEKSIĆ, R. R. **Dynamic Mechanical Properties of Nanocomposites with Poly (Vinyl Butyral) Matrix.** *International Journal of Modern Physics B.*, v. 24, p. 805-812, 2010.

VOLLATH, D. **Nanoparticles – Nanocomposites –Nanomaterials: An Introduction for Beginners.** WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013.

WAGNER, T. W.; LUO, Y.; REDEKER, N. D.; IMMOOS, C. E.; ZHANG, S. **Effect of surface-modified zinc oxide nanowires on solution crystallization kinetics of poly(3-hexylthiophene).** *Polymer*, v. 55, p. 2008-2013, 2014.

WANG, Y. L. **Nanotechnologies for energy recovery set: piezoelectric ZnO nanostructure for energy harvesting.** WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2015.

WANG, Z. L.; KONG, X. Y.; DING, Y.; GAO, P.; HUGHES, W. L.; YANG, R.; ZHANG, Y. **Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces.** *Advanced Functional Materials*, v. 14, n. 10, p. 943-956, 2004.

WENG, B.; XU, F.; GARZA, G.; ALCOUTLABI, M.; SALINAS, A.; LOZANO, K. **The production of carbon nanotube reinforced poly (vinyl) butyral**

**nanofibers by the forcespinning® method.** Polymer Engineering & Science, v. 55, p. 81-87, 2015.

WILLANDER, M. **Zinc oxide nanostructures: advances and applications.** Pan Stanford. 2013

WU, C.; SHEN, L.; YU, H.; HUANG, Q.; ZHANG, Y. C. **Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties.** Materials Research Bulletin, v. 46, p. 1107-1112, 2011.

XIA, Y.; YANG, P.; SUN, Y.; WU, Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y.; KIM, F.; YAN, H. **One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications.** Advanced Materials, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.

YANG, B.; LIU, R.; HUANG, J.; SUN, H. **Reverse Dissolution as a Route in the Synthesis of Poly(vinyl butyral) with High Butyral Contents.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.52, p. 7425-7431, 2013.

YANG, B.; NI, H.; HUANG, J.; LUO, Y. **Effects of poly(vinyl butyral) as a macromolecular nucleating agent on the nonisothermal crystallization and mechanical properties of biodegradable poly(butylene succinate).** Macromolecules, v. 47, p. 284-296, 2014.

YI, G. C.; WANG, C.; PARK, W.I. **ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications.** Semiconductor Science and Technology, v. 20, p. 22–34, 2005.

YIN, J.; ZHU, H.; Y. WANG, Y.; WANG, Z.; GAO, J.; MAI, Y.; MA, Y.; WAN, M.; HUANG, Y. **A study of ZnO:B films for thin film silicon solar cells.** Applied Surface Science, v. 259, p. 758–763, 2012.

ZEHANI, E.; HASSANI, S.; LUSSON, A.; VIGNERON, J.; ETCHEBERRY, A.; GALTIER, P.; SALLET, V. **Reconstruction of perfect ZnO nanowires facets with high optical quality.** Applied Surface Science, v.3, p. 201, 2017.

ZHANG, X.; QIN, J.; XUE, Y.; YU, P.; ZHANG, B.; WANG, L.; LIU, R. **Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods.** Scientific Reports, v. 4, n. 4596, p. 1-8, 2014.

ZHANG, Y.; RAM, M. K.; STEFANAKOS, E. K.; GOSWAMI, D. Y. **Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires.** Journal of Nanomaterials, v. 2012, p. 1-22, 2012.

ZHI, C.; BANDO, Y.; TERAOKA, T.; TANG, C.; KUWAHARA, H.; GOLBERG, D. **Towards thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers.** Advanced Functional Materials, v. 19, n.12, p. 1857-1862. 2009.

## AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Renato César Tobias Porto

RG: 7.461.408

Título da Dissertação: Síntese e caracterização de nanofios de óxido de zinco para uso na produção de nanocompósitos com Poli (vinil butiral)

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 24 de Maio de 2018.



Assinatura do aluno