

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DIOGO ANDERSON NEVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO
PRODUZIDAS VIA *ELECTROSPINNING***

**CURITIBA
2014**

DIOGO ANDERSON NEVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO
PRODUZIDAS VIA *ELECTROSPINNING***

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul

**CURITIBA
2014**

N513s

Neves, Diogo Anderson

Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas via electrospinning / Diogo Anderson Neves. – Curitiba, 2014.

1164f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais -PIPE, 2014.

Orientador: Cyro Ketzer Saul.

Bibliografia: p. 111-116.

1. Nanotecnologia. 2. Óxidos. 3. Zinco. 4. Polímeros. I. Universidade Federal do Paraná. II. Saul, Cyro Ketzer. III. Título.

CDD: 677.4744



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

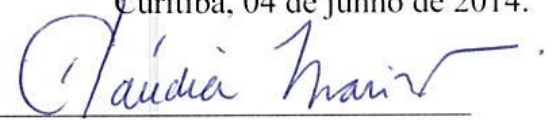
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quatro dias do mês de junho de 2014, na Sala de Aula do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima octogésima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul (UFPR), Cláudia Eliana B. Marino (UFPR), Ricardo Diego Torres (PUC-PR). Às 14:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **DIOGO ANDERSON NEVES** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE OXIDO DE ZINCO PRODUZIDAS VIA ELECTROSPINNING**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).


Curitiba, 04 de junho de 2014.




Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul
Orientador



Prof.ª Dr.ª Cláudia Eliana B. Marino
Examinador



Prof. Dr. Ricardo Diego Torres
Examinador



Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Cyro Ketzer Saul, pela paciência e conhecimento que transmitiu ao longo dos anos que trabalhamos juntos.

Ao prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho, pela grande contribuição neste trabalho, sem esta ajuda a tese não teria sido finalizada.

À prof. Dr. Neide Kazue Kuromoto, pela utilização dos equipamentos do seu laboratório.

Ao professor Ricardo Diego Torres, pela contribuição das correções neste trabalho.

À prof. Dr. Cláudia Eliana B. Marino, pelo apoio e contribuições a este trabalho.

Aos técnicos do Centro de Microscopia da UFPR (Universidade Federal do Paraná). Todos foram importantes para a realização deste trabalho, desde a metalização de amostras à obtenção de imagens.

A todos os colegas do Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores (LITS), pelas opiniões e contribuições para este trabalho.

Ao Leonardo Berlim Schneider, grande amigo que sempre me ajudou dentro e fora do LITS.

Ao Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação (LORXI), pelo uso de seu difratômetro de raios-x.

Aos meus pais, Alcione e Rosangela, e irmãos, Guilherme e Henrique, por estarem sempre ao meu lado e me apoiarem por todos esses anos.

Em especial para Rafaela Ogata, por ter me apoiado tanto mesmo nos momentos mais difíceis e pela correção da dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pelo suporte ao projeto.

*“Grandes coisas não se fazem por impulso, mas pela
junção de uma série de pequenas coisas.”*

(Vincent Van Gogh)

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
Resumo	10
Abstract	11
1 Introdução	12
1.1 Nanotecnologia	12
1.2 Nanoestruturas de Óxido de Zinco	13
1.3 Métodos de síntese de nanoestruturas de ZnO.....	16
1.3.1 Síntese por transporte de vapor.....	16
1.3.2 Eletrodeposição.	17
1.3.3 Deposição química em fase vapor (CVD).	17
1.3.4 Electrospinning.	18
1.3.5 Histórico do electrospinning	19
1.4 Influência dos parâmetros no <i>electrospinning</i>	22
1.4.1 Cone de Taylor	26
1.5 Motivação e metodologia	27
2 Objetivos Geral e Específicos	30
2.1 Objetivo Geral	30
2.2 Objetivos específicos	30
3 Materiais e métodos	31
3.1 Montagem experimental	31
3.1.1 Seringa e agulha.....	31
3.1.2 Bomba de seringa.....	32
3.2 Álcool Polivinílico.....	32
3.3 Preparação das amostras	33
3.3.1 Preparação da solução precursora para uso no electrospinning.....	33

3.3.2	Preparação das amostras para análise em microscópio eletrônico de varredura	34
3.3.3	Preparação das amostras para calcinação.	34
3.3.4	Preparação das amostras para análise em difração de raios-x.	35
3.4	Técnicas de Caracterização.	35
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	36
3.4.2	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).	39
3.4.3	Catodoluminescência (CL)	39
3.4.4	Difração de raios-x (DRX).	40
3.4.5	Espectroscopia Raman	42
4	Resultados e discussão	45
4.1	Determinação de concentrações de PVA/AcZn viáveis para produção de nanoestruturas por <i>electrospinning</i> .	45
4.2	Fabricação de nanofios mistos de Álcool Polivinílico (PVA) e acetato de Zinco. ...	49
4.3	Determinação de condições ideais para produção de nanoestruturas de ZnO (“prospecção”).	59
4.4	Análises morfológicas das amostras da “ <i>prospecção</i> ”.	73
4.5	Mecanismo de formação do Óxido de Zinco	80
4.6	Análises das fases cristalinas das amostras da “ <i>prospecção</i> ”	83
4.7	Amostras definitivas e caracterizações complementares	91
5	Conclusão	109
5.1	Produção de nanofios de PVA e acetato de zinco.	109
5.2	Produção de nanofios de PVA e acetato de zinco sem agregados.	109
5.3	Produção de nanoestruturas de Óxido de Zinco.	109
5.4	Amostras definitivas e caracterizações.	110
6	Referências bibliográficas	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Crescimento de nanomateriais no mercado global, os valores estão descritos em milhões de dólares.....	13
Tabela 2 - Símbolos das propriedades usadas.	24
Tabela 3 - Parâmetros do equipamento de DRX.....	41
Tabela 4 - Concentrações de PVA, acetato de Zinco e LSS nas soluções precursoras. O restante do porcentual é representado pelo solvente (água bidestilada). Magnificação das imagens: 5000x.	51
Tabela 5 - Parâmetros do <i>electrospinning</i> para as deposições. Magnificação das imagens: 5000x.....	53
Tabela 6 - Diâmetros correspondentes a cada figura apresentada. O diâmetro médio total é uma média entre todos os valores obtidos.....	55
Tabela 7 - Concentrações mássicas finais para os nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS. Valores obtidos via balanço de massa sem o solvente (água bidestilada). Magnificação das imagens: 5000x.	57
Tabela 8 - Concentrações utilizadas nas soluções precursoras da “prospecção”.	60
Tabela 9 - Valores referentes aos parâmetros de deposição das amostras da “prospecção”.	60
Tabela 10 - Porcentagens mássicas dos nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS. Valores obtidos via balanço de massa sem o solvente (água bidestilada).Magnificação das imagens: 10000x.....	66
Tabela 11 - Valores de diâmetro mínimo, máximo e diâmetro médio de todas as amostras analisadas. Magnificação das imagens: 10000x.	69
Tabela 12 – Tabela comparativa entre os nanofios precursores e nanoestruturas de Óxido de Zinco. Magnificação das imagens: 10000x.....	72
Tabela 13 - Tabela com as dimensões das nanoestruturas.	80
Tabela 14- Valores obtidos a partir da análise dos difratogramas referenciados com as soluções precursoras.....	90
Tabela 15 - Valor referente a solução Pzn-24, base para as amostras definitivas.	91
Tabela 16 - Valores dos parâmetros do equipamento de <i>electrospinning</i> para a amostra PZ-DEF.	91
Tabela 17 - Valores referentes as dimensões dos nanofios e das nanoestruturas.....	95
Tabela 18- Valores obtidos a partir da análise dos difratogramas referenciados com cada amostra. Magnificação das imagens: 5000x.	102
Tabela 19 - Resultados da análise por Catodoluminescência.	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Investimento previsto em nanotecnologia para os anos de 2004 a 2014.	13
Figura 2 - Estrutura de wurtzita para o Óxido de Zinco cristalino.	15
Figura 3 - Curva TGA (e sua derivada) para uma membrana de na de nanofios de PVA e acetato de Zinco, aquecidos a uma taxa de 5°C/min em atmosfera de nitrogênio.	16
Figura 4 – Montagem experimental para o <i>electrospinning</i>	18
Figura 5 - Primeiro desenho esquemático para o <i>electrospinning</i>	20
Figura 6 - Número de publicações por ano (Fonte: Google Acadêmico – outubro 2013)	21
Figura 7 - Equipamentos para produção de nanofios em escala industrial.	22
Figura 8 - Forma do cone Taylor.	26
Figura 9 - Montagem experimental para o <i>electrospinning</i>	31
Figura 10 - Seringa Hamilton (Modelo #1002) com agulha de 0,5 mm.	31
Figura 11 - Relação entre voltagem aplicada ao motor de baixa rotação e vazão.	32
Figura 12 - Cadeia carbônica referente ao PVA.	33
Figura 13 – Recipientes de cerâmica como porta amostras.	35
Figura 14 - Figura esquemática do funcionamento de	36
Figura 15 - Interações entre os elétrons acelerados e a superfície da amostra.	37
Figura 16 - FEI Quanta 450 FEG (Centro de microscopia eletrônica da UFPR)	38
Figura 17 - MEV JEOL JSM 6360-LV (Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR)	38
Figura 18 – MEV de bancada Phenom (LITS)	39
Figura 19 - Funcionamento básico da técnica de difração de raios-x.	40
Figura 20 - Equipamento de difração de raios-x (LORXI)	41
Figura 21- Largura meia altura (FWHM) de um pico.	42
Figura 22 - Funcionamento da técnica de microscopia Raman.	43
Figura 23 - Diagrama simplificado de energia. Demonstrando várias	44
Figura 24 - Nanofios de PVA.	46
Figura 25 - Processo gradual de precipitação em misturas de água, PVA e acetato de Zinco.	47
Figura 26 - Imagem de MEV referente à amostra fibra017, nanofios mistos com PVA e acetato de Zinco.	48
Figura 27 - Imagem de MEV referente à amostra fibra018, nanofios mistos com PVA e acetato de Zinco.	48
Figura 28 - Fórmula estrutural do Lauril Sulfato de Sódio.	49
Figura 29 - Início da formação de uma membrana.	52
Figura 30 - Gráficos referentes à dispersão de tamanho dos nanofios. Amostras analisadas: fibra019, fibra020, fibra022 e fibra024.	54

Figura 31 - Nanofios sendo depositados sob o anteparo.	58
Figura 32 - Fim de uma deposição de <i>electrospinning</i> . Devido a grande resistência do PVA nanofios longos eram formados e se espalhavam por toda a bancada do experimento.....	58
Figura 33- Imagens de microscopia eletrônica da Amostra PZ-07 e PZ-11 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2 LSS). Aumento: 1000x.....	61
Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-08 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,3% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.	61
Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-09 (solução precursora: 7,0% PVA, 20,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.	62
Figura 36 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-10 (solução precursora: 7,0% PVA, 0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.	62
Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-12 (solução precursora: 7,0% PVA 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.	63
Figura 38 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-13 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.	63
Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-14 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x, (C) 1000x.	64
Figura 40 - Gráficos referentes a dispersão de diâmetro para as nanofios da "prospecção". Amostras analisadas: PZ-07 ,PZ-08, PZ-09, PZ-10, PZ-11, PZ-12, PZ-13, PZ-14.	67
Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-05 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.	73
Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-06 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,3% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	73
Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-07 (solução precursora: 7,0% PVA, 20,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	74
Figura 44 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-09 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.	74
Figura 45 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-10 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	75

Figura 46 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-11 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	75
Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-12 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.	76
Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-13 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	76
Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-14 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	77
Figura 50 - Gráficos com a dispersão de tamanho para cada amostra da "prospecção". Contagem de 30 nanoestruturas de Óxido de Zinco.	78
Figura 51 - Ilustração esquemática das reações para formação do Óxido de Zinco.....	82
Figura 52 - Preparação das amostras para análise via difração de raios-x. Devido a baixa quantidade de amostra, nenhuma delas cobriu o porta-amostra por completo.	84
Figura 53 - Difratoograma referente ao porta-amostra (Alumínio).....	84
Figura 54 - Difratoograma referente à amostra PT-05.....	85
Figura 55 - Difratoograma referente à amostra PT-06.....	85
Figura 56 - Difratoograma referente à amostra PT-07.....	86
Figura 57 - Difratoograma referente à amostra PT-09.....	86
Figura 58 - Difratoograma referente à amostra PT-10.....	87
Figura 59 - Difratoograma referente à amostra PT-11.....	87
Figura 60 - Difratoograma referente à amostra PT-12.....	88
Figura 61 - Difratoograma referente à amostra PT-13.....	88
Figura 62 - Difratoograma referente à amostra PT-14.....	89
Figura 63 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-DEF - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.	92
Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 600 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	93
Figura 65 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 800 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	93

Figura 66 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 1000 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.....	94
Figura 67 - Gráficos com a dispersão de tamanho para cada amostra. Contagem de 30 nanoestruturas de Óxido de Zinco.	96
Figura 68 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 800°C, PT-DEF 800. Aumento: (A) 50000x, (B) 150000x.....	97
Figura 69 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 1000°C, PT-DEF 1000. Aumento: (A) 50000x, (B) 150000x.	97
Figura 70 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 600°C, PT-DEF 600. Aumento: (A) 50000x, (B) 100000x.....	98
Figura 71 - Espectros Raman alinhados.	98
Figura 72 - Espectro Raman de nanoestruturas de Óxido de Zinco.	99
Figura 73 - Difratoograma referente à amostra PZ-DEF.	99
Figura 74 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 600.....	100
Figura 75 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 800.....	100
Figura 76 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 1000.....	101
Figura 77 - Espectro de EDS referente à amostra “PZ-DEF”.	103
Figura 78 - Espectro de EDS referente à amostra PT-DEF 1000.....	103
Figura 79 – Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PZ-DEF, coloração determinada pelo espectro de CL.	104
Figura 80 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 600, coloração determinada pelo espectro de CL.	104
Figura 81 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 800, coloração determinada pelo espectro de CL.	105
Figura 82 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 1000, coloração determinada pelo espectro de CL.....	105
Figura 83 - Processo de formação dos nanocristais de Óxido de Zinco através da calcinação dos nanofios.	107

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ZnO	Óxido de Zinco
Sn	Estanho
Cd	Cádmio
As	Arsênio
S	Enxofre
Cu	Cobre
Al	Alumínio
W	Tungstênio
PVA	Álcool Polivinílico
°C	Grau Celsius
nm	nanômetros
μm	Micrometro
CL	Catodo Luminescência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-x
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
Z	Número atômico
FWHM	Largura meia altura (“ <i>Full width at half maximum</i> ”)
eV	Elétron-Volt
meV	Mili Elétron-Volt
keV	Kilo elétron-volt
Q	Taxa de vazão
I	Corrente Elétrica
E_{∞}	Campo elétrico aplicado
ϵ	Constante dielétrica do fluido
$\bar{\epsilon}$	Constante dielétrica do ar
K	Condutividade do líquido

ρ	Densidade do líquido
γ	Tensão superficial
h	Raio do jato
σ	Densidade superficial de carga
E	Campo elétrico paralelo ao eixo axial do jato
u	Velocidade do fluido paralela ao eixo axial do jato
β	(ϵ/ϵ^{-1})
σ_0	Densidade adimensional de carga livre de fundo
V	Voltagem
$\mu\text{l/s}$	microlitros por segundo
M_w	Massa molar ("Molecular weight")
g/mol	Gramas por mol
LSS	Lauril Sulfato de Sódio
h	Hora
m	Minuto
Å	Ångström
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
d	Medida de distância
θ	Medida de ângulo
λ	Comprimento de onda
(OH^-)	Hidroxila
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Zinco
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	Íon zincato
O	Oxigênio
kV	Kilo-Volt

Resumo

Óxido de Zinco é considerado um material semicondutor muito versátil, pois possui gap de energia de 3,37 eV e alta energia de ligação de éxciton (60 meV) a temperatura ambiente, assim como elevada temperatura de fusão (1974,85°C). Estas propriedades são muito atraentes para ambos os meios científico e industrial e permitem sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, células fotovoltaicas e sensores.

Patenteada na década de 1930 a técnica de *electrospinning* é considerada na atualidade como uma das ferramentas da nanotecnologia, pois permite a produção direta de filamentos nanométricos a partir de soluções poliméricas. Esta técnica está baseada na ejeção de um filamento de uma solução polimérica da extremidade de um capilar metálico conectado ao terminal positivo de uma fonte de alta tensão. A ejeção do filamento ocorre devido ao campo elétrico existente entre a extremidade do capilar e um anteparo aterrado que contém o substrato onde o material será depositado.

Neste trabalho a técnica de *electrospinning* foi empregada para ejetar uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) e acetato de Zinco (AcZn) em diferentes concentrações. A calcinação posterior dos nanofios obtidos em diferentes temperaturas permitiu a obtenção de diferentes tipos de nanoestruturas de ZnO. Foram estudadas as morfologias dos nanofios obtidos com diferentes concentrações da solução precursora, assim como das nanoestruturas obtidas após a calcinação.

Verificou-se que a adição de Lauril Sulfato de Sódio na composição das soluções precursoras permitiu a obtenção de nanofios com até 73% de concentração mássica de acetato de Zinco, um resultado ainda não reportado na literatura.

Determinada a concentração ideal dos componentes da solução precursora, foram repetidas as deposições e calcinações para verificar repetitividade do processo. As nanoestruturas obtidas foram caracterizadas empregando Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEVAR), Difração de raios-x (DRX), Espectroscopia de raios X por Dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman e Catodoluminescência (CL).

Palavras chave: nanotecnologia, Óxido de Zinco, *electrospinning*, álcool polivinílico, nanofios.

Abstract

Zinc Oxide is considered as a highly versatile semiconductor material due to its 3.37 eV band gap, its high exciton binding energy (60 meV) at room temperature, as well as its high fusion temperature (1974.85 °C). Such properties are quite attractive to both scientific and industrial realms and allow its application in optoelectronic devices, photovoltaic cells and sensors.

Patented in the 1930's, the *electrospinning* technique is considered nowadays as one of the nanotechnology tools, because it allows the direct fabrication of nanometric filaments starting from polymeric solutions. This technique is based on the ejection of a polymeric solution filament from the tip of a metallic capillary electrically connected to the positive terminal of a high voltage power source. The filament ejection occurs due to the electric field between the capillary extremity and the grounded sample holder, where the material will be deposited.

In this work, the *electrospinning* technique was used to eject an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) and Zinc acetate (AcZn) with different concentrations. The posterior calcination of the obtained nanowires led to different kind of ZnO nanostructures. Morphological characterizations were performed in the nanowires obtained after deposition and in the nanostructures obtained after calcination.

It was verified that the Lauril Sodium Sulfate addition to the precursor solution allowed the production of nanowires with up to 73 wt% of Zinc acetate, a fact that was never reported in the literature.

After determining the precursor solution ideal composition, all depositions and calcinations were repeated to verify the process repeatability. The obtained nanostructures were characterized using High Resolution Scanning Electron Microscopy (HRSEM), X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy and Cathodeluminescence (CL).

Key words: nanotechnology, Zinc oxide, *electrospinning*, polyvinyl alcohol, nanowires.

1 Introdução

1.1 Nanotecnologia

Nanotecnologia engloba a aplicação e produção física, química, e biológica de sistemas que variam de tamanhos sub-micrométricos a escalas atômicas (BHUSHAN, 2004), assim como a junção e exploração de propriedades de nanocompósitos em arranjos maiores. A nanotecnologia teve grande impacto na sociedade e na economia global a partir do ano 2000, onde as publicações envolvendo aplicações começaram a aumentar em número. As primeiras áreas exploradas foram: semicondutores, biologia molecular e celular, e tecnologia de informação.

Desde a sua criação foi uma área promissora, apresentando grandes descobertas nas áreas de materiais, produção, biotecnologia, medicina e entre outras. Muitos acreditam que nanotecnologia é um marco para próxima revolução industrial.

Como motivação, sabe-se que certas propriedades de materiais só se manifestam na escala nanométrica, quando o tamanho de um nanocompósito é menor que 100 nm, é possível observar fenômenos nunca vistos em escala macroscópica. Um famoso exemplo são os poços quânticos (BERNEVIG, HUGHES e ZHANG, 2006), compósitos que possuem todas as suas dimensões em escala nanométrica, e reproduzem efeitos previstos pela mecânica quântica. O superparamagnetismo é uma forma de magnetismo exclusiva de partículas ferromagnéticas nanométricas, as quais apresentam magnetização somente na presença de um campo magnético externo. Com o desligamento do campo magnético, as nanopartículas superparamagnéticas não possuem magnetização residual (BEAN e LIVINGSTON, 1959).

Em uma pesquisa realizada pela Lux Research© (LUX RESEARCH INC., 2004), nota-se um grande crescimento no mercado relacionado à nanotecnologia. Esta empresa impôs algumas definições para entender melhor a distribuição no mercado. Na visão da empresa, nanomateriais são nanotubos, nanopartículas naturais e poços quânticos. Nano-intermediários compreendem semicondutores, ferrofluidos, metais nano-estruturados e portadores de fármacos nano-estruturados. Por fim, produtos nano-ativados são produtos já introduzidos e

consolidados no mercado. Vale ressaltar que a pesquisa feita é um modelo evolucionário do mercado, contendo a opinião de 100 pesquisadores, executivos e acadêmicos que trabalham e desenvolvem produtos ligados a nanotecnologia. Os resultados desta pesquisa são ilustrados na Tabela 1 e na Figura 1.

	2004	2006	2008	2010	2012	2014
Nanomateriais	\$134	\$288	\$1.304	\$2.784	\$5.947	\$12.892
Nanointermediários	\$851	\$7.888	\$37.890	\$160.750	\$442.020	\$741.864
Produtos nanoativados	\$12.001	\$43.455	\$110.944	\$344.204	\$962.511	\$1.818.126
Total	\$12.986	\$51.631	\$150.138	\$507.738	\$1.410.479	\$2.572.883

Tabela 1 - Crescimento de nanomateriais no mercado global, os valores estão descritos em milhões de dólares.

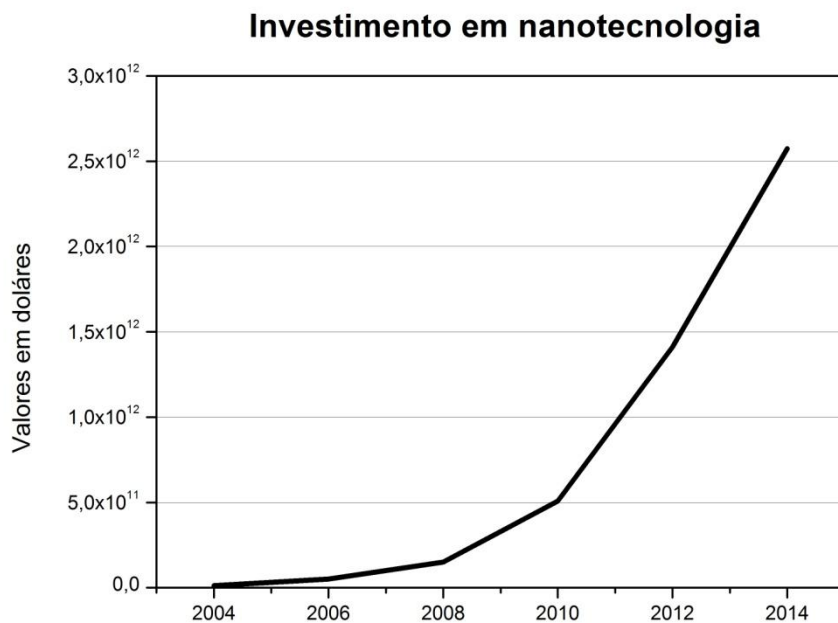


Figura 1 – Investimento previsto em nanotecnologia para os anos de 2004 a 2014.

1.2 Nanoestruturas de Óxido de Zinco

As nanoestruturas de Óxido de Zinco mais exploradas na literatura são nanofios, filmes finos, nano-hastes e nanopartículas. Porém este trabalho foi focado nas nanoestruturas produzidas pelo método de *electrospinning*: nanopartículas e nanofios.

Há vários tipos de nanopartículas conhecidas na literatura, entre elas temos nanopartículas de óxidos de metal, polímeros e metais. As nanopartículas de óxido de metal estão entre um dos mais versáteis materiais, devido as suas funcionalidades e propriedades. As nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO) têm uma vasta área de aplicações, como sensores de gases (BARUWATI, KUMAR e MANORAMA, 2006), biosensores (SHARMA, SHUKLA, *et al.*, 2009), células solares (BEEK, WIENK e JANSSEN, 2004), entre outras aplicações.

Assim como as nanopartículas, os nanofios de ZnO concentram a maior parte de suas aplicações em sensores (DING, WANG, *et al.*, 2009) (WU, TING e HUANG, 2009), sistemas fotovoltaicos (OLSON, PIRIS, *et al.*, 2006) e de cicatrização de feridas (LI, CHEN e JIANG, 2007).

O Óxido de Zinco é considerado um material muito versátil, pois em temperatura ambiente possui uma banda de GAP direto de 3,37 eV, tornando o ZnO um material apropriado para uso em dispositivos optoeletrônicos. Além disso, é termicamente e quimicamente estável (WEINTRAUB, ZHOU, *et al.*, 2010) devido a sua alta temperatura de fusão (1974,85°C). Assim como, possui alta energia de ligação de éxciton (60 meV), garantindo uma emissão excitônica eficiente em temperatura ambiente, uma característica muito importante para as propriedades ópticas do material, ampliando a gama de aplicações para sistemas fotovoltaicos e fotodetectores de radiação ultravioleta (LIU, SAKURAI e AONO, 2010). O Óxido de Zinco ainda possui as vantagens de ser um material barato, abundante e não tóxico.

Em alguns casos, dependendo da sua estrutura cristalina, o Óxido de Zinco pode apresentar propriedades piezelétricas, o que expande as suas aplicações para a área de atuadores (WANG e SONG, 2006). Devido à alta sensibilidade ao ambiente químico, nanoestruturas de Óxido de Zinco têm sido usadas amplamente na área de sensores, sendo esta propriedade realçada em nível nanométrico devido à grande área de superfície (WANG e SONG, 2004). Ainda há a possibilidade de dopar as nanoestruturas de ZnO, melhorando ou ajustando suas propriedades elétricas, óticas, e magnéticas, aumentando o leque de aplicações (SCHMIDT-MENDE e MACMANUS-DRISCOLL, 2007). Possíveis dopantes conhecidos são: Sn, Cd, As, S, Cu, Al e etc.

Em condições ambientes o Óxido de Zinco cristalino possui a estrutura de wurtzita (B4) (EDN NETWORK), como mostra a Figura 2.

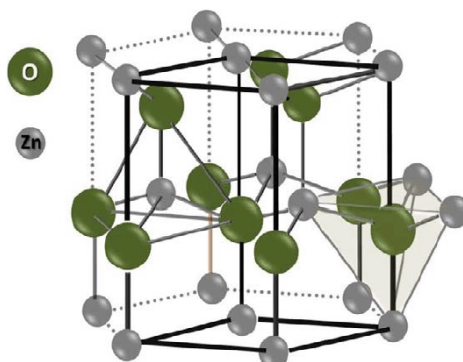


Figura 2 - Estrutura de wurtzita para o Óxido de Zinco cristalino.

Uma maneira de se obter Óxido de Zinco é através da calcinação de acetato de zinco di-hidratado. Tomando como referência a análise Termogravimétrica (TGA) feita por S. Anitha (ANITHA e THIRUVADIGAL, 2013), a calcinação de acetato de zinco embebidos em uma matriz de nanofios de PVA em nanoestruturas de Óxido de Zinco inicia em temperatura superior a 500°C. Precisamente, a curva TGA indica a perda de massa na primeira região devido à desidratação das moléculas de água em 120°C. A segunda região é definida pela decomposição da porção orgânica do acetato de Zinco, aproximadamente em 240°C. A terceira região de perda de massa é caracterizada pela decomposição do PVA em 420°C. Como não há perda de massa acima de 500°C, pode haver a formação de nanoestruturas de Óxido de Zinco a partir deste ponto.

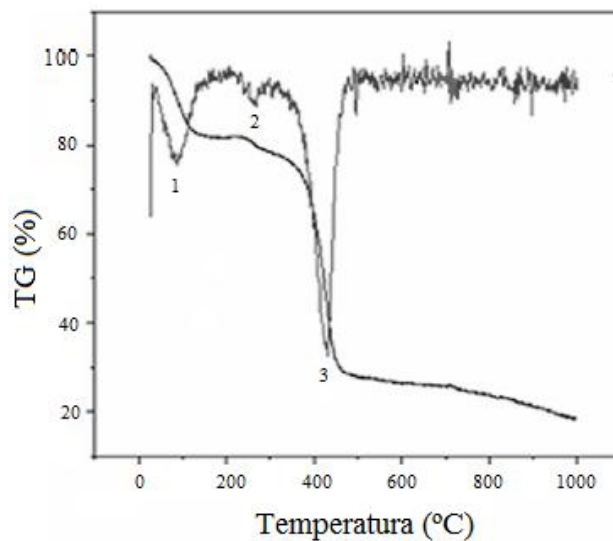


Figura 3 - Curva TGA (e sua derivada) para uma membrana de na de nanofios de PVA e acetato de Zinco, aquecidos a uma taxa de 5°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Neste trabalho, foram estudadas e quantificadas as alterações morfológicas causadas por tratamentos térmicos longos (4 horas) em temperaturas elevadas (600°C, 800°C e 1000°C). Partindo deste estudo e das caracterizações realizadas, foi possível propor um modelo para explicar formação das nanoestruturas de Óxido de Zinco.

1.3 Métodos de síntese de nanoestruturas de ZnO.

Existem muitos métodos para produção de nanoestruturas de Óxido de Zinco, dentre eles:

- Síntese por transporte de vapor.
- Eletrodeposição.
- Deposição química em fase vapor (CVD).
- *Electrospinning*.

1.3.1 Síntese por transporte de vapor.

A síntese por transporte de vapor é um dos métodos mais comuns para produção e síntese de nanoestruturas de ZnO. Este processo é caracterizado pelo transporte e reação de uma mistura de vapores de Zinco e Oxigênio. Há várias maneiras para promover esta reação, sendo elas: decomposição direta do ZnO em temperaturas altas (~1400°C) (GAO, DING e WANG, 2003),

aquecimento do pó de Zn (500~700°C) sob fluxo contínuo de Oxigênio (DANG, WANG e FAN, 2003). É possível utilizar catalisadores para reduzir ZnO para vapores de Zn e CO/CO₂ em temperaturas menos elevadas (800-1100°C), desta forma os vapores de Zn e CO/CO₂ reagiriam na sequência do processo, formando nanocristais de ZnO.

Este processo pode ser dividido em duas categorias dependendo dos reagentes utilizados e das nanoestruturas obtidas, sendo eles: processo vapor-sólido (VS) sem catalisadores (HU, LIU, *et al.*, 2004) e processo vapor-líquido-sólido assistido por catalisadores (VLS) (LIU, ZHANG, *et al.*, 2012).

1.3.2 Eletrodeposição.

Eletrodeposição, também conhecida por galvanoplastia, é um processo onde íons de metais em uma solução são levados a partir de uma corrente elétrica para deposição em um substrato condutivo. Esta técnica possui parâmetros facilmente controláveis, como concentração de precursores na solução, corrente elétrica e tempo de deposição. É possível produzir nanoestruturas de dimensões e tamanhos bem definidos apenas tendo um bom controle dos parâmetros (NIKOLIĆA, VAŠTAGB, *et al.*, 2013).

Em muitos trabalhos, nanoestruturas de Óxido de Zinco foram produzidas sobre substratos variados (Si, ITO, Au, TCO), as nanoestruturas comumente obtidas por este método são: filmes finos (MANZANO, ALEGRE, *et al.*, 2011), *nano-bastões* (KIM, MOON e LEE, 2009), nanotubos (TANGA, LUOA, *et al.*, 2007) e nanopartículas (MOGHADDAM, NAZARI, *et al.*, 2009).

1.3.3 Deposição química em fase vapor (CVD).

Deposição química em fase vapor (CVD) é um método químico usado para produzir filmes finos mono ou policristalinos, revestimentos e nanofibras. Esta técnica pode ser definida como a formação de camadas finas, oriunda da reação de precursores em fase de vapor, produzidas via deposição atômica ou molecular em uma superfície aquecida (PARK e SUDARSHAN, 2001). Em um processo CVD, comumente um substrato é exposto a um ou mais precursores em forma de vapor, que reagem ou se decompõem sobre a superfície, formando ao depósito desejado. Uma das grandes vantagens deste processo é

a produção de camadas com tamanhos bem controlados e de alta pureza (QINGWEN, HAO, *et al.*, 2002).

Existem variações da técnica de CVD, tais como: CVD à baixa e alta pressão, sob vácuo ultra elevado, assistido por aerossóis, entre outras. Cada técnica possui uma determinada aplicação, possibilitando a produção de nanoestruturas variadas de Óxido de Zinco (ZHU, LEE, *et al.*, 2007) (WAN e RUDA, 2010).

1.3.4 *Electrospinning*.

A técnica de *electrospinning* (Figura 4) é baseada na ejeção de uma solução polimérica usando um intenso campo eletrostático (SALATA, 2005). No momento em que a solução sai da ponta de um capilar conectado a uma fonte de alta tensão, o elevado campo elétrico promove a formação de um jato muito fino que é lançado contra um anteparo aterrado. Devido às instabilidades hidrodinâmicas resultantes da interação entre as cargas elétricas injetadas, o intenso campo elétrico e as propriedades da solução, o jato que sai do capilar possui a forma um fio e realiza um movimento do tipo chicote até chegar ao anteparo. O jato resultante é torcido devido à falta de homogeneidade do campo elétrico e as instabilidades hidrodinâmicas causadas pelas cargas injetadas na solução. O solvente é então evaporado durante o trajeto, resultando na deposição de um fio nanométrico sólido sob o anteparo aterrado (ZIABICKI, 1976).

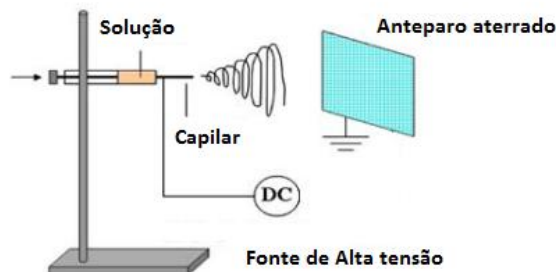


Figura 4 – Montagem experimental para o *electrospinning*.

Da figura acima temos um esquema de um arranjo básico para deposição por *electrospinning*. Do lado esquerdo temos uma seringa sob pressão constante e conectada a um capilar, que por sua vez é alimentado por uma fonte de alta

tensão contínua. Do lado direito está o anteparo aterrado. Para que a solução consiga secar enquanto estiver indo em direção ao anteparo, os dois conjuntos devem manter certa distância de separação, esta distância depende do quão rápido o solvente pode evaporar. Quanto menores forem a quantidade e temperatura de evaporação do solvente, menor poderá ser a distância entre o anteparo e o capilar.

Neste trabalho, o processo escolhido para produção de nanoestruturas foi o *electrospinning*. Em comparação as técnicas citadas, o *electrospinning* normalmente não produz nanoestruturas de Óxido de Zinco diretamente. Neste trabalho, por exemplo, foram produzidos nanofios em proporções variadas de acetato de Zinco e PVA, até mesmo em concentrações não obtidas na literatura. Com a calcinação dos nanofios, foi possível sintetizar nanoestruturas de Óxido de Zinco.

1.3.5 Histórico do *electrospinning*

Lorde Rayleigh, em 1882, foi o primeiro a estudar e descrever a interação com líquidos e campos elétricos. Em seus experimentos, Rayleigh notou que a interação de cargas induzidas ou injetadas nos líquidos com um campo elétrico externo pode fazer com que os líquidos se movam, ou quebrem-se em pequenas gotas formando um “spray” ou fio (RAYLEIGH, 1882).

Se um campo eletrostático for forte o suficiente para romper a tensão superficial do líquido, o filamento se rompe formando gotículas. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por John Zeleny em 1914 (ZELENY, 1914) e 1917 (ZELENY, 1917), e cinquenta anos mais tarde, Taylor descreveu as interações físicas que ocorrem entre líquidos em capilares e campos elétricos (TAYLOR, 1969). Em função da grande contribuição de Taylor, um dos parâmetros mais importantes do *electrospinning* recebeu seu nome, o cone de Taylor, a partir da análise deste parâmetro é possível obter informações importantes sobre a formação dos nanofios.

A simplicidade da técnica de electrospray, precursora do *electrospinning*, é mostrada na Figura 5 em uma das suas primeiras versões.

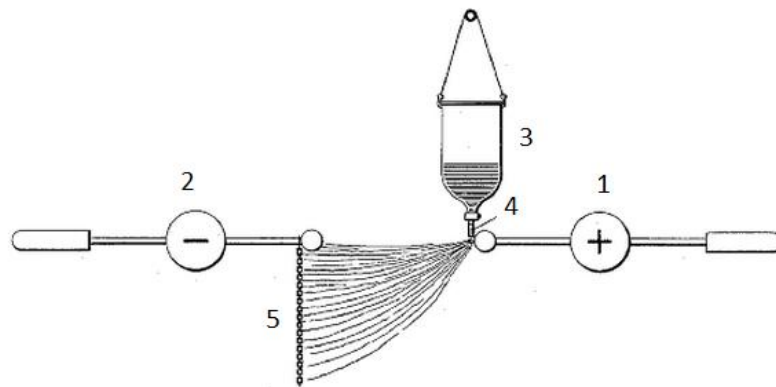


Figura 5 - Primeiro desenho esquemático para o *electrospinning*

A imagem provém da patente de Willian J. Morton (1902), uma das primeiras patentes relacionadas à técnica de *electrospinning*. Na época a técnica era chamada de “Método para dispersar fluídos” (MORTON, 1902). Onde: (1) Eletrodo positivo, (2) Eletrodo negativo, (3) Compartimento para o líquido, (4) Capilar, (5) Anteparo aterrado.

Formahals, 30 anos mais tarde, publicou uma série de patentes descrevendo a produção de filamentos poliméricos usando um campo eletrostático (FORMHALS, 1934) (FORMHALS, 1940) (FORMHALS, 1939). Esta solução polimérica de acetato de celulose foi sujeita a um campo eletrostático. Formahals notou que fios do polímero eram formados quando a solução estava entre os dois eletrodos de cargas opostas. Sendo um dos eletrodos posicionado sobre o detector e o outro posicionado sobre o compartimento que ejetava a solução. Os primeiros experimentos mostravam que as características da fibra dependiam diretamente das propriedades do polímero e da solução precursora, tais como peso molecular e viscosidade.

Porém, somente por volta de 1970, os primeiros relatos de fibras nanométricas começaram a aparecer com Baumgarten (BAUMGARTEN, 1971). Este trabalho é o marco da entrada do *electrospinning* para o campo da nanotecnologia.

A diferença básica entre *electrospinning* e *electrospray* está na solução precursora e no seu resultado. No *electrospinning* são utilizadas soluções mais viscosas, conseqüentemente e no caso deste trabalho, com uma quantidade maior de polímero. O resultado direto do *electrospinning* varia entre nanofios,

nano-bastões e etc. Em contrapartida, o electrospray forma diretamente nanopartículas, nana-aglomerados e suas variações. Durante o desenvolvimento deste trabalho, notou-se que deve haver um balanço entre alguns parâmetros para que os nanofios sejam formados.



Figura 6 - Número de publicações por ano (Fonte: Google Acadêmico – outubro 2013)

Como podemos ver acima a técnica de *electrospinning* possui uma popularidade crescente no meio científico, resultando numa maior quantidade e variação de aplicações nas últimas duas décadas.

Atualmente os materiais produzidos por *electrospinning* possuem as mais variadas aplicações, tais como: “drug delivery” (SILL e RECUM, 2008); engenharia de tecidos vivos (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2006) (LIU, LIN, *et al.*, 2010); sensores (DING, WANG, *et al.*, 2009); entre outras (HUANG, ZHANGB, *et al.*, 2003).

Devido a sua grande difusão no meio científico, é possível encontrar o *electrospinning* até mesmo em ambientes industriais. A empresa Elmarco (ELMARCO, 2004), detentora da marca Nanospider™, produz equipamentos que podem confeccionar de nanofios em uma escala industrial (Figura 7).

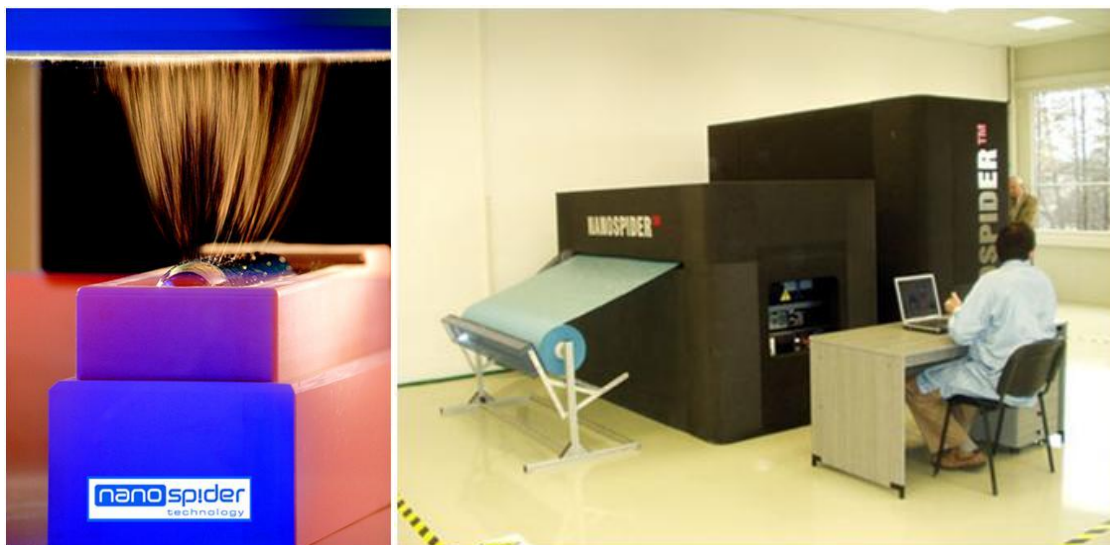


Figura 7 - Equipamentos para produção de nanofios em escala industrial.

1.4 Influência dos parâmetros no *electrospinning*

O estudo em mecânica de fluídos carregados tem como objetivo entender como os parâmetros podem influenciar qualitativamente o resultado final do *electrospinning*, desta maneira foi possível prever uma diminuição do tamanho das fibras e uma melhora na estabilidade no cone de Taylor. A teoria usada por Homan *et al.* (HOHMAN, SHIN, *et al.*, 2001) consiste em dois componentes: análise de estabilidade de um fluido em forma de cilindro com densidade de carga estática sujeito a um campo elétrico, e a teoria de como as propriedades variam ao longo na região do de afinamento do jato, região conhecida como cone de Taylor. Esta é a forma matemática aproximada para a situação onde um líquido carregado eletricamente é bombeado para fora de um capilar e sujeito a um intenso campo elétrico externo.

A teoria completa não será demonstrada, pois não há necessidade de aprofundamento teórico tão denso para a análise qualitativa dos parâmetros. De qualquer maneira, foi possível extrair informações valiosas da equação de movimento do jato carregado obtida por Hohman *et al.* (HOHMAN, SHIN, *et al.*, 2001). Partindo da equação de movimento (Equação (1)) e utilizando o artigo de Fridrikh *et al.* (FRIDRIKH, YU, *et al.*, 2003) como referência, podem ser feitas algumas considerações para determinar o raio do jato.

$$\rho\pi h^2 \dot{\chi} = 2\pi h \sigma_0 E_\infty \cdot \hat{\xi} + \left(\pi\gamma + \frac{h\bar{\varepsilon}}{2} \beta (E_\infty \cdot \hat{t})^2 + \frac{2\pi^2 h \sigma_0^2}{\bar{\varepsilon}} (3 - 2 \ln \chi) \right) \frac{h}{R} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde \hat{t} e $\hat{\xi}$ são, respectivamente, vetores unitário tangencial e unitário normal à linha de centro do jato e $\beta = (\varepsilon/\bar{\varepsilon} - 1)$. O parâmetro χ é aproximadamente igual ao raio de curvatura dividido pelo diâmetro do jato e corresponde ao comprimento de onda adimensional responsável pelos deslocamentos do jato, basicamente este parâmetro define o cone de Taylor.

O primeiro termo do lado direito da Equação (1) vem da interação entre o campo elétrico externo atuando sobre a superfície carregada. O segundo termo é o deformação (“*strain*”) do fluido devido a sua curvatura, o que resulta num movimento instável do tipo “chicote”, se este termo for negativo o jato tende a ficar instável. O terceiro termo é a repulsão de cargas e tem caráter desestabilizador. Para uma primeira aproximação, a frequência com que o jato chicoteia é um balanço entre a tensão superficial e a repulsão de cargas:

$$\pi\gamma \geq 2\pi h(z) \sigma_0^2(z) \frac{(2 \ln \chi - 3)}{\bar{\varepsilon}} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde a direção z é axial ao jato, com o sentido apontado para a saída do jato da agulha.

Quando a tensão superficial é maior, a desigualdade da Equação(2) é satisfeita e o jato tende a forma de uma linha reta; e quando o termo da repulsão de cargas domina, as perturbações aumentam, o jato é curvado de tal forma a dar origem ao cone de Taylor. A conservação de carga implica que a corrente é constante, e formada por cargas de condução e cargas de advecção (correntes de convecção na direção horizontal) (HOHMAN, SHIN, *et al.*, 2001):

$$I = 2\pi\sigma_0 h v + \pi E K h^2 \quad \text{Equação (3)}$$

Para que o jato entre em um movimento do tipo chicote, a segunda porção da equação acima deve ser dominada pela primeira, ou seja, a porção que representa a densidade de carga de superfície deve ser muito maior que a porção representada pela corrente injetada.

Q	Taxa de vazão
I	Corrente Elétrica
E_{∞}	Campo elétrico aplicado
ε	Constante dielétrica do fluido
$\bar{\varepsilon}$	Constante dielétrica do ar
K	Condutividade do líquido
ρ	Densidade do líquido
γ	Tensão superficial
h	Raio do jato
σ	Densidade superficial de carga
E	Campo elétrico paralelo ao eixo axial do jato
v	Velocidade do fluido paralela ao eixo axial do jato
β	$(\varepsilon/\bar{\varepsilon} - 1)$
σ_0	Densidade adimensional de carga livre de fundo

Tabela 2 - Símbolos das propriedades usadas.

Quando o jato estiver devidamente curvado, a carga pode ser descrita da seguinte forma:

$$Q = \pi h^2 v_z \frac{ds}{dz} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde ds/dz é uma pequena parcela horizontal do jato. E $v_z(z)$ representa a velocidade no eixo z.

A corrente no sentido do maior para o menor eletrodo pode ser representada por:

$$I = 2\pi\sigma_0 \frac{ds}{dz} h v_z + \pi E_t K h^2 \quad \text{Equação (5)}$$

Substituindo a equação (4) em (5):

$$I = 2\sigma_0 \frac{Q}{h} + \pi E_t K h^2 \quad \text{Equação (6)}$$

Como dito acima, a tendência é que segunda porção desta corrente seja dominada pela primeira, resultando em:

$$\sigma_0 = \frac{Ih}{2Q} \quad \text{Equação (7)}$$

Relacionando a equação (7) com a desigualdade (2), o raio do jato (h) deve diminuir para balancear o lado esquerdo da desigualdade, a tensão superficial. Portanto se a tensão superficial for baixa, o diâmetro do jato pode assumir um valor menor. Finalmente, substituímos a equação (7) na equação (2) e podemos descrever o diâmetro terminal do jato como:

$$h_t = \left(\gamma \bar{\epsilon} \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi(2 \ln \chi - 3)} \right)^{1/3} \quad \text{Equação (8)}$$

A equação (8) prevê o tamanho do diâmetro final dos nanofios produzidos via *electrospinning* é controlado pelo taxa de vazão (Q), corrente elétrica (I), e a tensão superficial do fluido (γ).

Vale ressaltar que para a determinação desta equação foram usadas condições ideais eletrodinâmicas, mecânicas e termodinâmicas. Portanto há a possibilidade de outros parâmetros influenciarem no resultado final do *electrospinning*, porém, segundo Taylor (TAYLOR, 1969) (TAYLOR, 1964) (TAYLOR, 1966) (MELCHER e TAYLOR, 1969), seria matematicamente impossível de agregar todas as informações em uma equação.

Outro ponto importante é o fato de que alguns parâmetros são ocultados entre os parâmetros principais. Por exemplo, à primeira vista a equação (8) não possui o termo referente à viscosidade, valor este que influência nitidamente a formação do cone de Taylor. Porém, há o termo ligado a taxa de vazão (Q), que é diretamente ligado a velocidade que o fluido deixa a agulha (v_z), como mostrado na equação (4). A velocidade com que o fluido sai da agulha (v_z) é, intuitivamente, um balanço entre a viscosidade e a pressão exercida sobre o fluido. Portanto, pode-se dizer que a viscosidade também é um parâmetro que influencia no resultado final do *electrospinning*. Para complementar, o peso molecular do polímero é um dos principais parâmetros que influenciam diretamente a viscosidade, e conseqüentemente a taxa de vazão.

Na literatura, há registros de adição de sais nas soluções (BARAKAT, KANJWAL, *et al.*, 2009) para aumentar sua condutividade, desta maneira é

possível diminuir a resistividade e aumentar a corrente elétrica (I) que passa pela fluído.

Entendendo a maneira com que os parâmetros influenciam no *electrospinning*, foi possível resolver alguns problemas que ocorreram durante o desenvolvimento deste trabalho, sendo eles: dificuldade em produzir nanofios com precursores que utilizam água, e a discrepância na uniformidade do diâmetro dos nanofios. Estes problemas foram solucionados adicionando surfactantes à solução precursora, desta maneira alguns dos parâmetros foram controlados e melhores resultados foram obtidos.

1.4.1 Cone de Taylor

Gotas suspensas de solução polimérica mudam suas formas quando são eletricamente carregadas e sujeitas a interação com um campo elétrico, se o campo elétrico gerado não é tão intenso as gotas tomam formas estáveis. As formas estáveis resultam do equilíbrio da tensão superficial do líquido e das cargas elétricas induzidas, sendo mantidas até alcançar um potencial crítico, porém qualquer aumento no valor do potencial elétrico aplicado pode destruir o equilíbrio. O cone de Taylor é caracterizado exatamente a partir deste desequilíbrio, a sua forma característica é cônica (Figura 8) e possui um meio ângulo de $49,3^\circ$ (YARIN, KOOMBHONGSE e RENEKER, 2001).

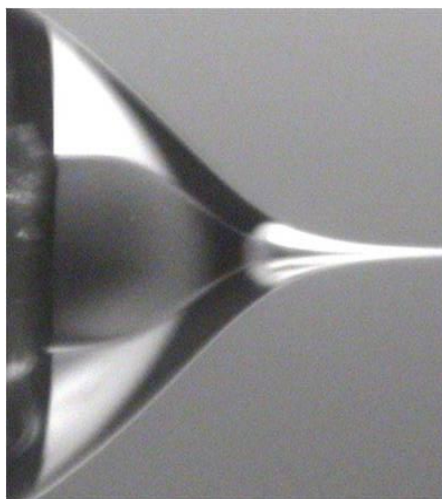


Figura 8 - Forma do cone Taylor.

Notou-se, durante o desenvolvimento deste trabalho, que é imprescindível que os parâmetros ligados ao *electrospinning* sejam favoráveis para manter o cone de Taylor estável. O fato de que algumas das soluções falhavam neste quesito, refletia diretamente na morfologia dos nanofios. Portanto, sempre quando as soluções eram submetidas ao *electrospinning*, os parâmetros dos equipamentos eram ajustados de tal forma a manter o cone de Taylor estável. Estes parâmetros são: a tensão nominal das fontes e a distância entre o anteparo e o capilar. Mesmo ajustando os valores, notava-se que somente estes parâmetros não eram suficientes para manter cone de Taylor. A partir deste momento mudanças foram feitas nas soluções precursoras para satisfazer esta condição. Os resultados das mudanças serão discutidos na sessão de discussão de resultados.

1.5 Motivação e metodologia

O Óxido de Zinco foi escolhido como material principal de estudo devido as suas propriedades e variadas aplicações, tais como sensores, sistemas fotovoltaicos, tratamento de feridas, entre outros. Dominando o método de produção de nanoestruturas de ZnO, via calcinação de nanofios de acetato de zinco e PVA produzidos via *electrospinning*. Acredita-se que é possível sintetizar morfologias específicas para qualquer aplicação desejada. O diferencial deste trabalho foi estudar as mudanças morfológicas em nanoestruturas de Óxido de Zinco que ocorrem com nanofios, de PVA e acetato de Zinco, tratados termicamente por um longo tempo (4 horas) em altas temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C).

O projeto foi dividido em quatro fases:

- i. Determinação de concentrações de PVA/AcZn viáveis para produção de nanoestruturas por *electrospinning*
- ii. Fabricação de nanofios mistos de Álcool Polivinílico (PVA) e acetato de Zinco
- iii. Determinação de condições ideais para produção de nanoestruturas de ZnO (“prospecção”)
- iv. Fabricação de Nanoestruturas de ZnO empregando as condições ideais
Caracterização das nanoestruturas de ZnO.

Para entender e dominar a técnica de *electrospinning*, as primeiras amostras produzidas e caracterizadas morfológicamente foram nanofios somente de PVA. Com os valores de concentrações de precursores, água e PVA, referentes à formação de nanofios obtidos através deste aprendizado foi possível adicionar outro componente a mistura, acetato de Zinco.

Durante o desenvolvimento da primeira fase foram testadas concentrações variadas de PVA e acetato de Zinco em solução aquosa, com o objetivo de produzir nanofios sem imperfeições morfológicas. Os resultados preliminares não foram satisfatórios, pois com a adição de acetato de Zinco, os parâmetros das soluções mudaram e não foi possível produzir nanofios sem imperfeições. A partir destes resultados, foi feita uma busca bibliográfica de como os parâmetros das soluções podem afetar no resultado do *electrospinning*. Usando como referência o trabalho de Fridrikh (FRIDRIKH, YU, *et al.*, 2003), foi constatado que parâmetros como a condutibilidade elétrica e tensão superficial do líquido atuam como determinantes da morfologia e resultado dos produtos do *electrospinning*. Com isto, passou-se adicionar outro componente a solução, algo que poderia aumentar a condutibilidade e diminuir a alta tensão superficial das soluções. O componente escolhido foi o surfactante aniônico Lauril Sulfato de Sódio (LSS). Seu funcionamento será discutido detalhadamente na seção de resultados, porém é possível afirmar que as soluções de PVA, acetato de Zinco e LSS foram promissoras na estabilidade da morfologia, produzindo amostras sem agregados (*beads*).

A terceira fase do projeto consistiu na produção das nanoestruturas de Óxido de Zinco a partir do tratamento térmico dos nanofios. Esta fase foi nomeada de “prospecção”, pois servirá como pesquisa para a fase final, onde será escolhida somente uma das concentrações analisadas para mais testes. A “prospecção” basicamente consiste em produzir amostras de três concentrações diferentes e tratá-las termicamente em três temperaturas diferentes com um tempo fixo de exposição. Todas as amostras passaram por análise morfológica em MEV, mas somente as amostras calcinadas passaram por uma análise das fases cristalinas, concluindo a terceira fase deste projeto.

Finalmente para a última etapa foi escolhida uma concentração dentre as três, sendo esta reproduzida e tratada novamente nas três temperaturas escolhidas

anteriormente. As amostras passaram pelas mesmas caracterizações feitas com as amostras da “prospecção”, incluindo mais análises: microscopia Raman, EDS e catodoluminescência. O intuito de reproduzir os resultados anteriores é comprovar a reprodutibilidade e precisão da técnica, assim como explicar o mecanismo de formação das nanoestruturas.

Vale citar que o projeto tinha como meta produzir nanofios de Óxido de Zinco, e este é um dos motivos pelo qual a técnica de *electrospinning* foi escolhida. Porém como será discutido e mostrado na sessão de resultados, obtivemos outras nanoestruturas além dos nanofios.

2 Objetivos Geral e Específicos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar nanoestruturas de Óxido de Zinco via calcinação de nanofios de acetato de Zinco e PVA produzidos por *electrospinning*.

2.2 Objetivos específicos

- Determinação de concentrações ideais para as soluções precursoras.
- Produção e caracterização morfológica de nanofios mistos de Álcool Polivinílico (PVA) e acetato de Zinco de diâmetros uniformes.
- Síntese de nanoestruturas de ZnO via calcinação dos nanofios produzidos.
- Caracterizações morfológica, de fases cristalinas, química e de catodoluminescência para determinar e diferenciar as nanoestruturas de ZnO produzidas.

3 Materiais e métodos

Neste capítulo serão discutidos e apresentados os materiais, os métodos e critérios utilizados para preparação e caracterização das amostras.

3.1 Montagem experimental

A montagem experimental foi feita de acordo com a Figura 9 onde estão identificados elementos: [A] anteparo aterrado, [B] amostra, [C] fonte de alta tensão, [D] multímetro e fonte de baixa tensão (controle do motor de baixa rotação), [E] Motor de baixa rotação (controle da vazão), [F] seringa e capilar (agulha).



Figura 9 - Montagem experimental para o *electrospinning*.

3.1.1 Seringa e agulha

A seringa utilizada para todas as deposições é da marca Hamilton, modelo #1002 e possui capacidade para 2,5 mL (Figura 10). A agulha de aço utilizada possuía 0,5 mm de diâmetro. A ponta da seringa foi retirada, por questão de segurança, e pois a ponta poderia causar efeitos eletrodinâmicos indesejáveis durante a deposição, tais como o efeito de campo, que dificulta a formação e a estabilidade do cone de Taylor.



Figura 10 - Seringa Hamilton (Modelo #1002) com agulha de 0,5 mm.

3.1.2 Bomba de seringa

O motor de baixa rotação é diretamente ligado a uma fonte de 12 V e um voltímetro, onde era medida a voltagem exata utilizada para mover o conjunto de engrenagens, que por sua vez empurrava o embolo da seringa para expelir a solução da seringa, fazendo assim o papel de uma bomba de seringa. A bomba de seringa é calibrada para prever exatamente a velocidade de bombeamento em $\mu\text{l/s}$ em função da voltagem (V) aplicada no motor de baixa rotação.

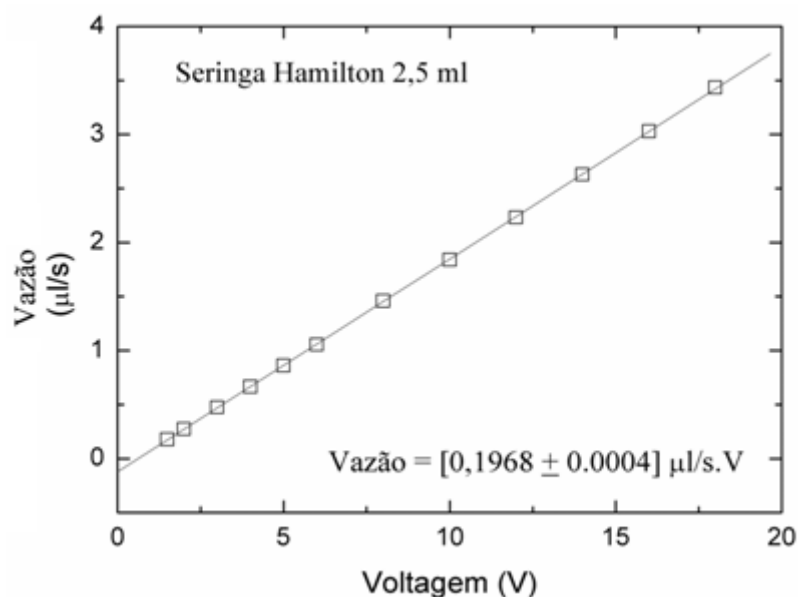


Figura 11 - Relação entre voltagem aplicada ao motor de baixa rotação e vazão.

3.2 Álcool Polivinílico

O Álcool Polivinílico representado na Figura 12, é um polímero solúvel em água, semicristalino, não tóxico, biocompatível e totalmente biodegradável. Desta maneira, possui várias aplicações. Este material pode ser encontrado em filmes solúveis em água, adesivos industriais, reforço para estruturas em construção civil e até mesmo em alimentos.

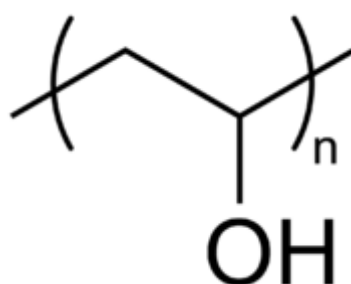


Figura 12 - Cadeia carbônica referente ao PVA.

Este polímero de alta resistência mecânica, quando comparado com outros polímeros (SCHELLEKENS e BASTIAANSEN, 1991) (SAKURADA, NUKUSHINA e ITO, 2003), é precursor de soluções viscosas quando dissolvido em água (LĂMĂTIC, BERCEA e MORARIU, 2009), o que facilita a produção dos nano fios usando a técnica de *electrospinning*. Devido a estas características, o PVA é muito promissor para ser utilizado na técnica de *electrospinning*. É possível formar membranas constituídas de nanofios que possuem esta mesma característica. Dependendo da aplicação, há a possibilidade da produção de compósitos de nanofios de PVA, isso pode ser feito com o uso de aditivos na solução precursora.

3.3 Preparação das amostras

Em cada subseção desta seção serão mostradas as formas que as amostras foram preparadas para cada uma das etapas.

3.3.1 Preparação da solução precursora para uso no *electrospinning*

Durante primeira fase do projeto foram preparadas amostras com água bi destilada e álcool polivinílico. A água foi bi destilada por uma bidestiladora do modelo: TE-17823 (TECNAL). O Álcool Polivinílico provém da empresa Sigma-Aldrich®, e possui peso molecular (M_w) igual a 85000 g/mol.

Na segunda fase foi adicionado acetato de zinco às soluções (VETEC - $M_w = 219,50$ g/mol). Por fim, para a produção de nanofios mistos de PVA e acetato de zinco com diâmetros uniformes, passou-se a utilizar um surfactante nas soluções precursoras, Lauril Sulfato de Sódio (LSS) produzido pela Sigma Aldrich, e de massa molar (M_w) igual a 288,38 g/mol. As soluções finais consistiam de PVA, água, acetato de zinco e LSS. O motivo do uso do surfactante será mostrado na seção de resultados e discussão.

As misturas de todas as soluções foram feitas da seguinte maneira:

- Pesagem dos componentes em uma balança de precisão.
- Mistura de todos os componentes em um béquer.
- Aquecimento e agitação mecânica dos componentes por meio de um eletroímã e um misturador magnético com controle de temperatura. A temperatura utilizada para todas as amostras foi em torno de 80°C.
- Numeração da amostra.

Com as misturas homogeneizadas, era possível depositar as soluções via técnica de *electrospinning*. Os nanofios produzidos para cada amostra possuíam uma nova numeração, referente às fases do projeto e aos parâmetros utilizados:

- Fases iniciais (Nanofios de PVA; Nanofios de PVA e acetato de Zinco; Nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS): fibra(número de referência)
- Amostras da “prospecção” (PVA, acetato de Zinco e LSS): PZ-(número de referência).
- Amostra definitiva (PVA, acetato de Zinco e LSS): PZ-DEF.

O tempo de deposição escolhido para cada uma das amostras foi de caráter arbitrário e estava relacionado à quantidade de amostra depositada sob o anteparo aterrado.

3.3.2 Preparação das amostras para análise em microscópio eletrônico de varredura

Os nanofios produzidos foram colocadas em um porta amostra de microscopia eletrônica (“stub”) e conseqüentemente submetidos a técnica de pulverização catódica para caracterização morfológica em microscópio eletrônico de varredura.

3.3.3 Preparação das amostras para calcinação.

As amostras que passaram por um tratamento térmico com temperatura pré-determinada, para a transformação dos nanofios em nanoestruturas de Óxido de Zinco, receberam a seguinte numeração:

- Amostras das nanoestruturas de Óxido de Zinco: PT-(Número).

Para que as amostras passassem por tratamento térmico em um forno elétrico, foi necessário um porta amostra termicamente estável, e que resistisse a altas temperaturas sem interagir com os nanofios. Devido a este motivo, foram escolhidos recipientes de cerâmica (Figura 13).



Figura 13 – Recipientes de cerâmica como porta amostras nos tratamentos térmicos.

A calcinação dos nanofios mistos de PVA, LSS e acetato de zinco foi feita em um forno mufla da marca GP Científica, onde foram estabelecidas as temperaturas de 600° C, 800° C e 1000° C, com o intuito de estudar os efeitos causados na morfologia das nanoestruturas de Óxido de Zinco nestas temperaturas. O tempo de exposição na temperatura máxima foi fixado em 4 horas. A taxa de aquecimento para todas as amostras foi de 20°C/min. Ressaltando que os parâmetros, referentes ao tratamento térmico, foram escolhidos para explorar as mudanças que ocorrem na morfologia das nanoestruturas de Óxido de Zinco.

3.3.4 Preparação das amostras para análise em difração de raios-x.

Após a calcinação, as nanoestruturas de Óxido de Zinco foram colocadas sobre uma lâmina de vidro recoberta com graxa de vácuo para análise das fases cristalinas. O suporte usado para segurar a lâmina de vidro foi um porta amostra de alumínio específico para o equipamento DRX.

3.4 Técnicas de Caracterização.

Nesta seção serão discutidas as técnicas e teorias utilizadas para a obtenção e caracterização dos nanofios e nanopartículas, assim como suas aplicações encontradas na literatura.

A morfologia dos nanofios e das nanopartículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para análise morfológica preliminar foi utilizado um microscópio de bancada. Para imagens com mais detalhes da morfologia e com uma maior magnificação foram utilizados outros dois microscópios de maior resolução.

A estrutura cristalina das nanopartículas de Óxido de Zinco foi determinada pela técnica de difração de raios-x (DRX).

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura provêm dos sinais das interações entre um feixe de elétrons e os átomos da amostra (MCMULLAN, 1995), estas imagens podem trazer informações valiosas sobre a topografia e composição das amostras. Os principais componentes de microscópio eletrônico de varredura são: coluna de elétrons, sistema de varredura, detectores, display, sistema de vácuo e controles eletrônicos (Figura 14).

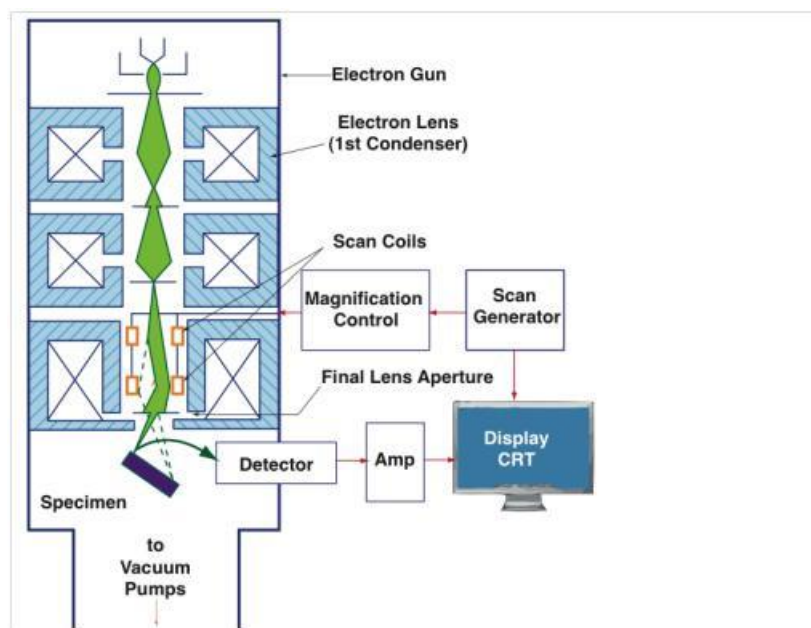


Figura 14 - Figura esquemática do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

A coluna de elétrons consiste em um canhão de elétrons (filamento) e algumas lentes eletromagnéticas. O canhão de elétrons gera e acelera elétrons a energias que variam de 1-30 keV, este componente também é diretamente

responsável pela magnificação e qualidade da imagem que o MEV pode produzir. O filamento mais comum é constituído de Tungstênio (W), porém o filamento que consegue produzir imagens de alta resolução é o FEG (do inglês: *Field Emission Gun*). O feixe de elétrons gerado é colimado pelas lentes eletromagnéticas. O sistema de vácuo tem como objetivo evitar colisões indesejáveis do feixe de elétrons com partículas do ambiente interno do microscópio, evitando a perda desnecessária de energia.

O feixe de elétrons pode ser redirecionado para atingir uma região específica da amostra utilizando as bobinas de varredura. Cada ponto da amostra que é atingido pelo feixe de elétrons emite um sinal. O sinal gerado é coletado por um detector e seu sinal é amplificado e mostrado em um monitor, usualmente são detectados elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados para a produção das imagens. Um detalhe importante é o aterramento da amostra quando bombardeada pelo feixe de elétrons, isto evita o acúmulo de carga eletrostática, e como consequência deixa a imagem final com uma qualidade melhor.

Outros tipos de sinais podem ser analisados após a colisão dos elétrons com a amostra, tais como raios-x, catodo luminescência (CL), estes sinais podem conter informações sobre a composição química e propriedades elétricas. (Figura 15).

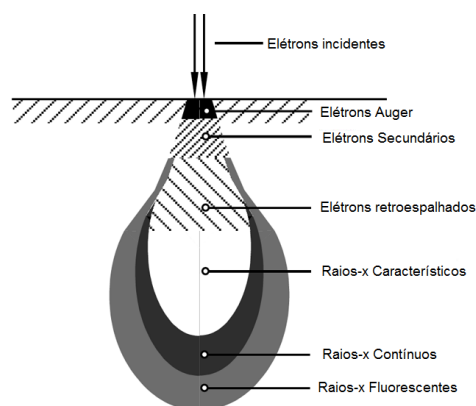


Figura 15 - Interações entre os elétrons acelerados e a superfície da amostra.

Para que uma amostra seja visível no MEV, esta deve ser condutora elétrica ao menos na superfície. Caso as amostras não sejam condutoras, há necessidade de utilizar a técnica de pulverização catódica, que recobre a

superfície do material com uma camada muito fina de partículas condutoras. Isto foi exceção para o microscópio de alta resolução, FEI Quanta 450 FEG (Figura 16), o qual pode fazer imagens de alta resolução de algumas amostras sem metalização.



Figura 16 - FEI Quanta 450 FEG (Centro de microscopia eletrônica da UFPR)

Os outros microscópios utilizados para este trabalho foram: MEV JEOL JSM 6360-LV (Figura 17), e o MEV de bancada Phenom (Figura 18).



Figura 17 - MEV JEOL JSM 6360-LV (Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR)



Figura 18 – MEV de bancada Phenom (LITS)

3.4.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

A técnica de EDS faz uso do espectro de raios-x emitido por uma amostra sólida bombardeada por um feixe de elétrons focalizado para obter uma análise química local. A princípio, todos os elementos com o número atômico entre 4 (Be) e 92 (U) podem ser detectados, porém nem todos os equipamentos de EDS são sensíveis o bastante para detectar elementos mais “leves” ($Z < 10$). A análise qualitativa envolve a identificação dos picos no espectro gerado pelos raios-x emitidos pela amostra. Na análise quantitativa é possível medir as intensidades dos picos e determinar a quantidade de elementos presentes na amostra. Utilizando um microscópio eletrônico é possível produzir um mapa químico de várias regiões da amostra.

3.4.3 Catodoluminescência (CL)

Catodoluminescência é um efeito ótico e eletromagnético onde elétrons atingem um material luminescente, causando a emissão de fótons que podem possuir comprimentos de onda na faixa do visível. Acoplada a técnica de MEV e detectores óticos especializados, é possível obter informações sobre a composição, crescimento e qualidade do material. Além disso, podem ser obtidas informações sobre o gap de energia e a banda de defeitos de materiais semicondutores, como o Óxido de Zinco (FAN, DUTTA, *et al.*, 2006).

3.4.4 Difração de raios-x (DRX).

A difração de raios-x (DRX) é uma poderosa técnica utilizada para determinar informações sobre a estrutura cristalina de um material, esta técnica pode medir e estimar parâmetros como orientação preferencial de cristalização, tamanho médio de grão, defeitos cristalinos e deformação de rede (LAUE, 1915) (CULLITY, 1956).

Basicamente, a técnica parte do princípio relacionado ao espalhamento de ondas que incidem em um cristal, conhecido como Lei de Bragg. Quando um átomo é atingido por uma onda de raios-x, a sua nuvem eletrônica começa a oscilar com a mesma frequência do raio incidente, resultando na produção de ondas secundárias. Em quase todas as direções as ondas resultantes entrarão em ressonância destrutiva, porém para átomos num arranjo cristalino em algumas direções específicas os raios resultantes sofrerão interferência construtiva, determinando um padrão de difração, descrito pela Lei de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação (9)}$$

Onde d é o espaçamento entre os planos cristalinos, n um número inteiro, θ é o ângulo incidente e λ o comprimento de onda. A equação diz que as ondas esféricas resultantes entrarão em ressonância construtiva somente quando a diferença entre caminhos dado por $2d\sin\theta$ for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. As distâncias interatômicas variam de 0.15-0.4 nm as quais correspondem ao comprimento de onda das ondas de raios-x com energias de fóton entre 3 a 8 keV, possibilitando desta forma o uso de raios-x para análise de estruturas atômicas.

Um esquema simples de um equipamento de difração de raios-x este descrito na Figura 19.

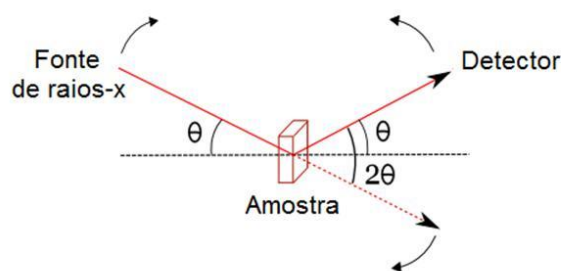


Figura 19 - Funcionamento básico da técnica de difração de raios-x.

Os raios-x normalmente são produzidos por tubos de raios-x ou radiação sincrotron. Em um tubo de raios-x, a geração de raios-x ocorre quando um feixe de elétrons acelerados por campo eletrostático de alta voltagem é freado por um alvo sólido. A desaceleração brusca dos elétrons gera um pulso de radiação eletromagnética, esta radiação é conhecida como radiação de Bremsstrahlung. Elétrons de alta energia também podem ejetar elétrons das camadas mais internas dos átomos do alvo, e assim que um elétron preencher um estado vago um fóton de raios-x é emitido, conhecido como espectro de raios-x característico, pois a energia do fóton emitido é característica para cada material. Para a análise das amostras foi usado um alvo de Cu, que possui comprimento de onda de 1.54 Å raios-x de energia de 8 keV.

O difratômetro de raios-x (Figura 20) utilizado neste trabalho é da marca Shimadzu (modelo MAXIMA_X XRD-7000).



Figura 20 - Equipamento de difração de raios-x (LORXI)

A Tabela 3 mostra os parâmetros de DRX utilizados para todas as amostras.

Parâmetro	Valor
Alvo	Cu
Voltagem	40 kV
Corrente	20 mA
Eixo de análise	$\theta - 2\theta$
Região de varredura	20° – 80°
Velocidade de varredura	1 grau/min

Tabela 3 - Parâmetros do equipamento de DRX.

3.4.4.1 Cálculo do tamanho de coerência.

Uma informação muito importante que podemos obter a partir do difratograma das amostras é o tamanho de coerência (PATTERSON, 1939). O programa utilizado para este cálculo foi o Origin 8.5. Para calcular o valor do tamanho de coerência de cada amostra era necessário determinar o maior pico do difratograma para a amostra correspondente, este então era aproximado a uma gaussiana, e a partir da nova curva ajustada era extraído o valor conhecido como largura à meia altura (Figura 21), referida muitas vezes como FWHM (do inglês: “full width at half maximum”). O valor corresponde à largura do pico que fica exatamente na metade da altura deste. Este valor pode ser usado como o parâmetro β na equação de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde D é o tamanho médio de coerência, que pode ser aproximado ao tamanho de cristalito. O parâmetro κ é um valor adimensional chamado fator de forma, o valor muda conforme o formato do cristalito, porém possui um valor característico: 0,9. O valor λ representa o comprimento de onda dos raios-X. Por fim, a quantidade θ é o ângulo de Bragg.

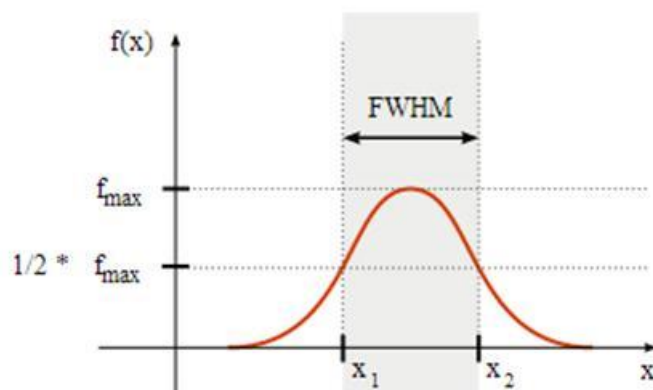


Figura 21- Largura meia altura (FWHM) de um pico.

3.4.5 Espectroscopia Raman

Desde a descoberta do efeito Raman pelo Dr. C. V. Raman em 1928 (RAMAN, 1930), a espectroscopia Raman tem sido uma técnica muito

reconhecida e valorizada no meio científico. Recentemente a microscopia Raman surgiu como uma importante ferramenta analítica entre o meio industrial e o meio acadêmico (GARDINER, 1989).

Devido a sua sensibilidade, coleta de várias informações, e natureza não destrutiva, a microscopia Raman é usada em campos como a química, biologia, geologia, farmácia, forense, ciência dos materiais, e análises de falha. A biblioteca de espectros da microscopia Raman, possui mais de 16.000 compostos que podem ser identificados diretamente.

3.4.5.1 O efeito Raman

Quando uma amostra é irradiada por uma fonte de luz monocromática intensa (normalmente um laser), grande parte da radiação é espalhada pela amostra e possui o mesmo comprimento de onda da radiação provinda do laser, este processo é conhecido como espalhamento de Rayleigh. Porém, uma porção pequena da luz incidente (aproximadamente um fóton em um milhão), é espalhada em uma onda com uma mudança em relação a onda original, o termo referente a esta mudança vem do inglês e é chamado de “shift” (RAMAN, 1928).

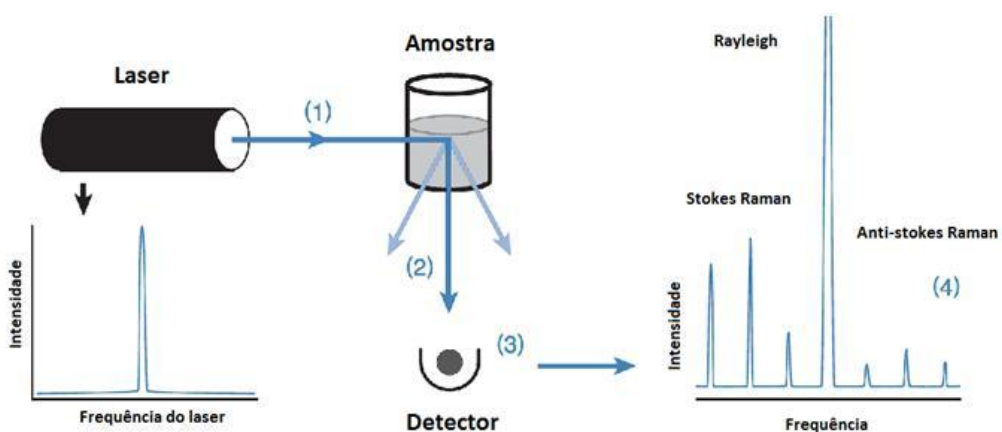


Figura 22 - Funcionamento da técnica de microscopia Raman.

Da figura temos: (1) Laser incidindo na amostra. (2) Espalhamento da luz em várias direções. (3) Parte da luz é direcionada para o detector, o qual identifica o espectro Raman. (4) Este espectro mostra a luz na frequência

original do laser (espalhamento de Rayleigh) e o espectro Raman, contendo informação química e estrutural da amostra.

Como simplificado na Figura 23, temos um diagrama de energia. Quando o laser atinge uma molécula em repouso, ou seja, no estado fundamental, o laser induz uma polarização devido ao seu campo elétrico, promovendo os componentes do sistema para um nível de energia não verdadeiro, chamado de “estado virtual”. O relaxamento dos elétrons a partir do estado virtual ocorre praticamente instantaneamente e predominantemente para o estado fundamental. Este processo resulta no espalhamento de Rayleigh, o que é caracterizado por ondas de mesmo comprimento de onda do laser. O relaxamento para o primeiro estado vibracional excitado resulta em um “shift” nomeado de Stokes-Raman, característico de ondas com menor energia, conseqüentemente maior comprimento de onda, do que a fonte original de luz. Alguns sistemas possuem uma pequena população de moléculas que estão inicialmente no estado vibracional excitado. Quando o processo Raman é iniciado a partir de um nível excitado, o relaxamento ao estado fundamental é possível e produz um espalhamento de onda de maior energia, e menor comprimento de onda. Este tipo de fenômeno é conhecido como espalhamento anti-Stokes Raman.

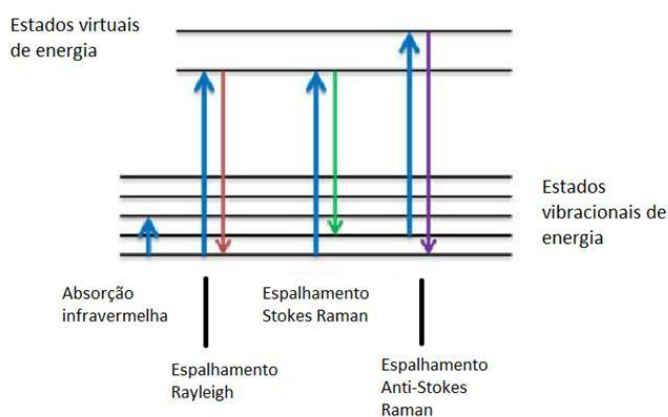


Figura 23 - Diagrama simplificado de energia. Demonstrando várias formas possíveis de espalhamento.

4 Resultados e discussão

A produção de nanoestruturas de Óxido de Zinco via calcinação de nanofios de PVA e acetato de Zinco já é conhecida, porém neste trabalho foram usadas altas concentrações de PVA e Acetato de Zinco nas soluções precursoras, chegando a concentrações mássicas de até 20% de acetato de Zinco, algo que ainda não tinha sido explorado. Concentrações elevadas dificultaram a obtenção de alguns resultados, pois a solução tornava-se mais difícil de manusear quanto maior era a concentração de PVA e acetato de Zinco nas soluções aquosas.

Vale ressaltar que foram testadas várias concentrações antes de determinar os valores escolhidos para esta dissertação, sendo estes valores discutidos na primeira subseção deste capítulo. Mesmo não tendo controle total dos parâmetros ambientais (temperatura e umidade relativa), devido à estrutura do equipamento de *electrospinning*, a grande maioria dos parâmetros foi modificada para compreender o funcionamento da técnica, desta forma foi possível alcançar melhores resultados. Dentre estes parâmetros estão: distância ao anteparo, taxa de vazão, aumento da condutibilidade e diminuição da tensão superficial da solução precursora.

Durante e após as deposições via *electrospinning* notou-se que havia uma variação dos resultados que dependia diretamente das concentrações e componentes utilizados nas soluções, tais resultados consistem em: formação do cone de Taylor, morfologia e dispersão de tamanho dos nanofios. As concentrações com os melhores resultados quanto à morfologia dos nanofios, eram aquelas que formavam e mantinham o cone de Taylor estável. Notou-se que toda solução que pudesse formar e manter o cone de Taylor com um potencial eletrostático constante possuía melhores resultados com relação à morfologia dos nanofios. O caminho até determinar as melhores concentrações para a produção de nanofios foi longo, porém mostrou resultados satisfatórios.

4.1 Determinação de concentrações de PVA/AcZn viáveis para produção de nanoestruturas por *electrospinning*.

Nesta seção serão mostrados os resultados mais relevantes, referentes a primeira fase, obtidos via *electrospinning*. As primeiras amostras utilizadas nesta etapa consistiam somente de PVA e água, e posteriormente foi adicionado acetato de zinco à mistura.

Nas amostras de PVA e água, a concentração mássica utilizada de PVA foi de 7,0%. Esta proporção produzia uma quantidade elevada de nanofios e de morfologia constante, ou seja, não possuíam agregados ao longo do nanofio, como mostrado na Figura 24. Esta amostra foi usada como referência para o estudo da calcinação dos nanofios. Outras concentrações inferiores foram testadas, porém não demonstravam uma quantidade elevada de nanofios, devido às baixas concentrações de polímero. Isto poderia ser um problema, pois com poucos nanofios não era possível produzir uma membrana, que por sua vez facilitava no manuseio e armazenamento dos nanofios. A membrana citada provém da sobreposição de vários nanofios durante a deposição.

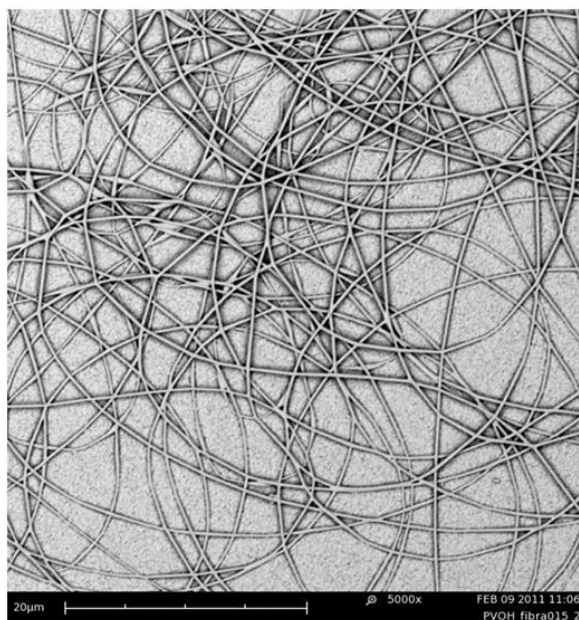


Figura 24 - Nanofios de PVA.

Concentrações superiores a 7% de PVA não foram testadas, pois a viscosidade elevada dificulta o manuseio e provoca entupimento da agulha. Tais dificuldades consistem em transferir a solução polimérica do béquer para a seringa, e da bomba de seringa expelir o líquido pela ponta da agulha durante a deposição via *electrospinning*.

Para a continuidade do processo foi adicionado acetato de Zinco di-hidratado à composição da solução precursora. A adição deste componente tem como intuito produzir estruturas de Óxido de Zinco utilizando o processo de calcinação, aquecendo o material a uma faixa de temperatura de 600° C à 1000° C.

As soluções com 10% ou acima de concentração mássica de acetato de Zinco deviam ser depositadas via *electrospinning* em até 12 horas após a homogeneização, pois as soluções começavam a precipitar, como mostrado na Figura 25. Da direita para esquerda temos uma solução perfeitamente homogênea (Pzn-08), no centro uma solução no início da fase de precipitação (Pzn-13), e por último uma solução com o soluto totalmente precipitado (Pzn-11).

Após a homogeneização, a solução era colocada na seringa e submetida a técnica de *electrospinning*. Notava-se que durante a deposição, as amostras de água, PVA e acetato de Zinco não conseguiam manter o cone de Taylor, ou seja, o cone era formado, porém perdia a sua forma eventualmente. Duas amostras que demonstram este efeito são apresentadas nas Figura 26 e Figura 27.

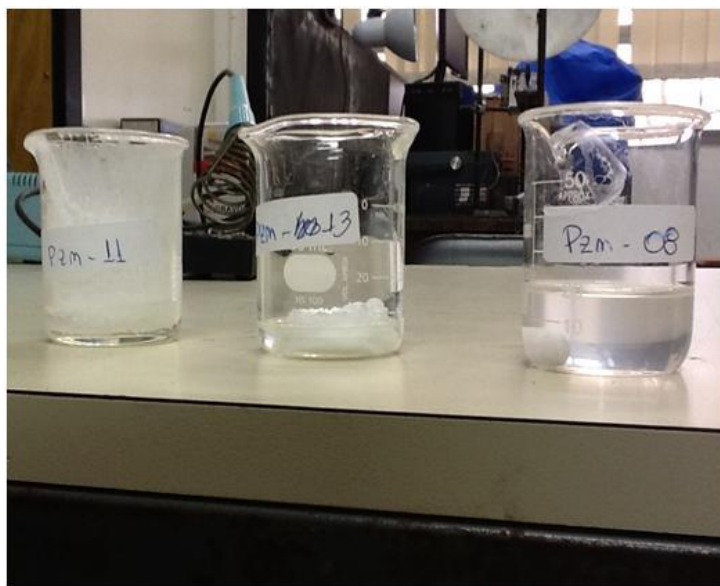


Figura 25 - Processo gradual de precipitação em misturas de água, PVA e acetato de Zinco.

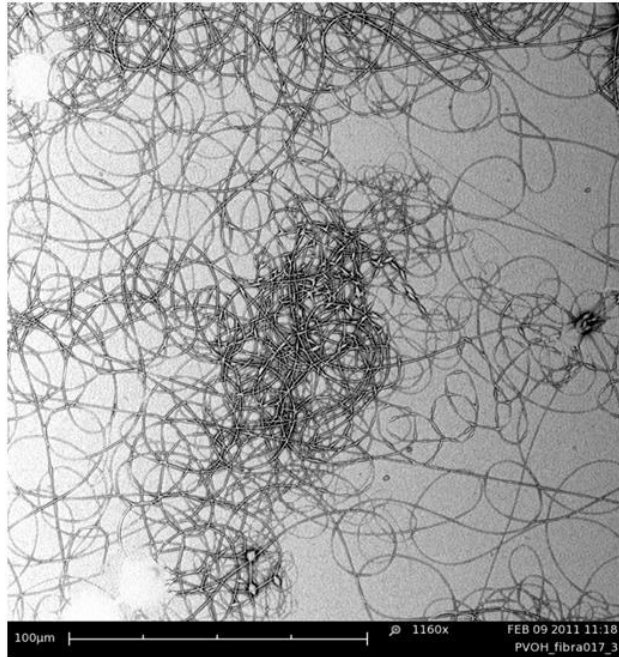


Figura 26 - Imagem de MEV referente à amostra fibra017, nanofios mistos com PVA e acetato de Zinco.

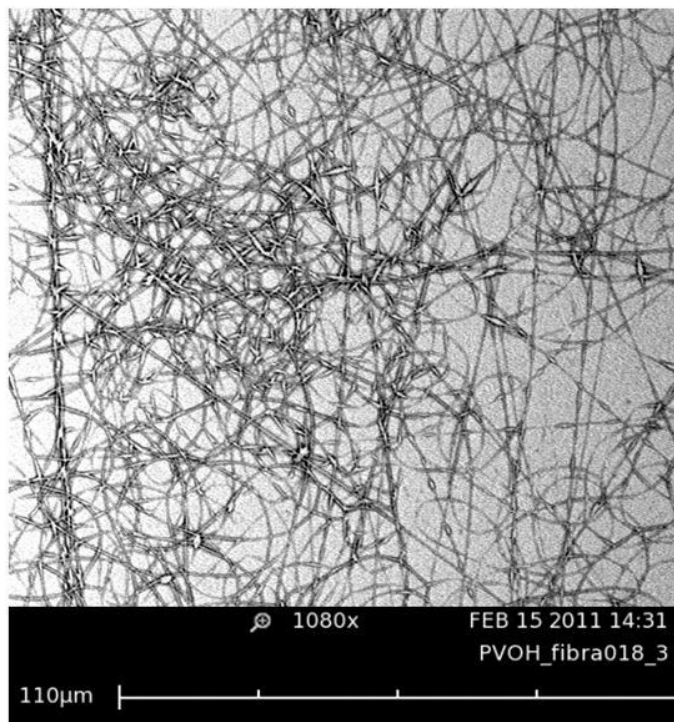


Figura 27 - Imagem de MEV referente à amostra fibra018, nanofios mistos com PVA e acetato de Zinco.

As amostras das Figura 26 e Figura 27 possuem, respectivamente, concentrações mássicas na solução precursora de: 7% de PVA e 10% de acetato de Zinco, 7% de PVA e 5% de acetato de Zinco.

Nota-se claramente que há agregados ao longo do fio. Isto ocorre devido à má formação do cone de Taylor durante a deposição via *electrospinning*. Caso o cone seja desestabilizado gradualmente, a solução não formará nanofios com diâmetros constantes, isto caracteriza a adição do acetato de Zinco na solução. Como um novo componente foi adicionado à solução, as suas propriedades são alteradas e conseqüentemente isto afetou no resultado final do *electrospinning*. Na seção seguinte será demonstrado como foi possível eliminar estas imperfeições (agregados) e fabricar nanofios de PVA e acetato de Zinco.

4.2 Fabricação de nanofios mistos de Álcool Polivinílico (PVA) e acetato de Zinco.

Como apresentado na seção de introdução, o *electrospinning* possui vários parâmetros que caso modificados podem alterar o resultado final da deposição. Dentre eles há dois parâmetros que influenciam diretamente na formação do cone de Taylor e no resultado final: condutibilidade elétrica e tensão superficial do líquido. Como descrito previamente, a formação do cone de Taylor depende de um balanço entre tensão superficial e repulsão de cargas. Na equação (4), caso o termo da repulsão de cargas interna seja maior que a tensão superficial do líquido, o jato é curvado e a forma do cone Taylor é mantida. Era de conhecimento que a água bi-destilada, componente mais abundante nas soluções precursoras, seria uma possível dificuldade, pois possui alta tensão superficial e baixa condutibilidade elétrica, assim como as elevadas concentrações de precursores. Para balancear a solução, com o intuito de produzir nanofios sem imperfeições morfológicas, um surfactante aniônico foi adicionado às soluções.

O surfactante utilizado é conhecido como Lauril Sulfato de Sódio (Sigma Aldrich), cuja fórmula estrutural está mostrada na Figura 28, e é usado industrialmente como um detergente, fazendo parte da composição de xampus e sabonetes.

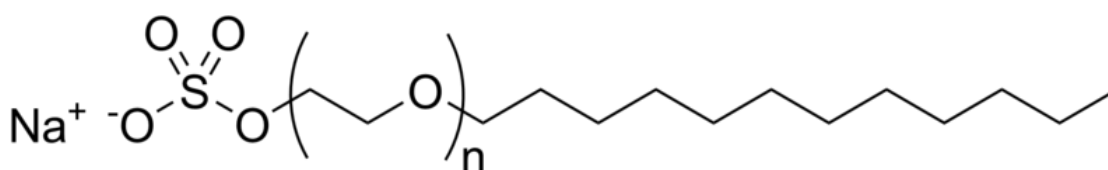


Figura 28 - Fórmula estrutural do Lauril Sulfato de Sódio.

Sabe-se que um surfactante tem a propriedade de reduzir a tensão superficial da água devido a sua estrutura molecular, que contém uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica. Além disso, o LSS possui Sódio na sua formulação, que em solução aquosa libera íons de Sódio que podem aumentar a condutibilidade da solução. Devido a estas duas características, este surfactante foi escolhido para entrar na formulação da solução precursora, sendo adicionado juntamente com o PVA, acetato de zinco e água bi destilada na mistura.

Os resultados dos efeitos do surfactante aniônico nas deposições via *electrospinning* estão na Tabela 4. Cada uma das figuras representa uma concentração específica de acetato de Zinco, PVA e LSS.

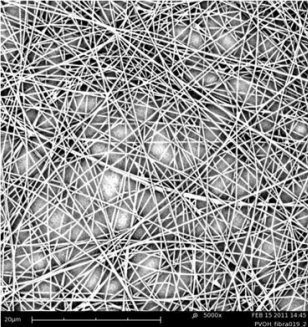
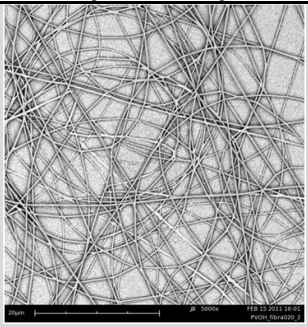
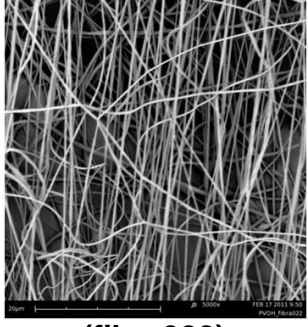
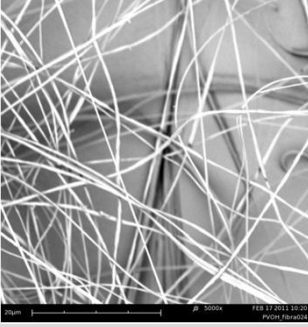
Amostra	PVA (% massa)	Acetato de Zinco (% massa)	LSS(% massa)
 <p>(fibra019)</p>	6,9%	9,6%	1%
 <p>(fibra020)</p>	7,3%	9,9%	0,12%
 <p>(fibra022)</p>	7,2%	15,3%	0,2%
 <p>(fibra024)</p>	7,5%	15,6%	1,2%

Tabela 4 - Concentrações de PVA, acetato de Zinco e LSS nas soluções precursoras. O restante do porcentual é representado pelo solvente (água bidestilada). Magnificação das imagens: 5000x.

Durante a deposição de todas as amostras com LSS, o cone de Taylor permanecia mais estável, mantendo sua forma cônica, e o jato não era

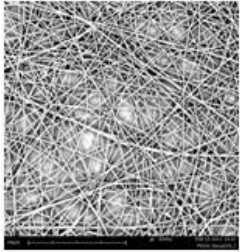
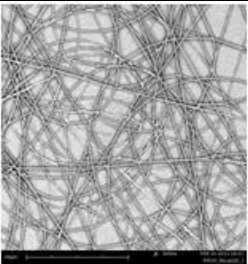
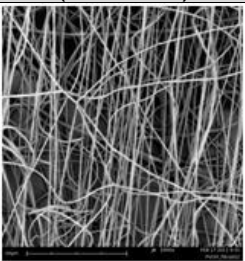
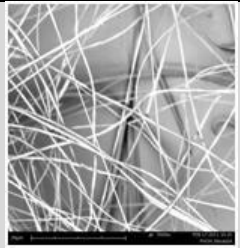
interrompido, isto indicou um melhor balanço entre a tensão superficial e os parâmetros relacionados à condutibilidade da solução.

Na análise por microscopia eletrônica de varredura, notou-se um grande aumento na quantidade de fibras. Também foi possível aumentar as concentrações de acetato de Zinco sem que a morfologia dos fios fosse alterada. Com a sobreposição de vários nanofios, foi possível formar uma membrana como mostrado na Figura 29.



Figura 29 - Início da formação de uma membrana.

Os parâmetros de cada deposição via *electrospinning* referentes as figuras se encontram na Tabela 5.

Amostra	Tensão (kV)	Vazão ($\mu\text{l/s}$)	Distânc. (cm)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Umid. Rel. (%)	Tempo de depos. (h:m)
 (fibra019)	16,3	0,26	20	20	60	00:40
 (fibra020)	18,9	0,23	20	22,1	62	00:50
 (fibra022)	19,5	0,39	20	23,6	69	00:35
 (fibra024)	20,2	0,31	20	21,2	67	00:45

**Tabela 5 - Parâmetros do *electrospinning* para as deposições.
Magnificação das imagens: 5000x**

Os valores acima têm como referência:

- Alta tensão: Tensão aplicada no capilar conectado à seringa.
- Vazão: Taxa de vazão da solução pelo capilar.
- Distância: Distância do ponto do capilar ao anteparo aterrado.
- Temperatura e umidade relativa: Temperatura e umidade relativa local.

- Tempo de deposição: Duração em horas e minutos da formação do primeiro fio até o desligamento completo dos equipamentos.

O surfactante aniônico foi adicionado em baixas proporções e visivelmente provocou mudanças na morfologia dos nanofios. É importante observar que mesmo em baixas concentrações, como as de 0,2% e 0,1% de LSS, foi possível formar os nanofios sem grandes imperfeições.

A medição do diâmetro dos nanofios foi feita analisando as imagens de microscopia eletrônica obtidas usando o programa ImageJ, convertendo a escala da imagem para quantidade de pixels, era possível medir o diâmetro da imagem dos nanofios em pixels e posteriormente convertê-lo em nanômetros. Para cada amostra foram analisados, em média, 30 nanofios. A partir dos valores encontrados, os seguintes gráficos e tabela foram montados:

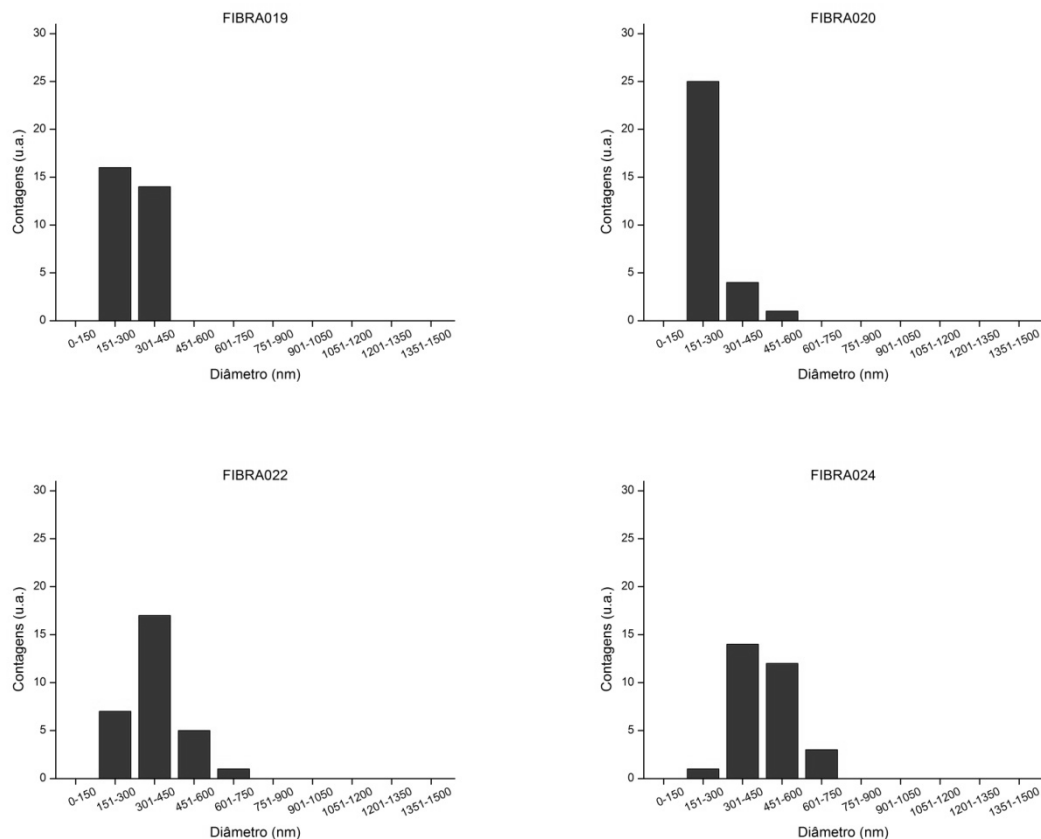


Figura 30 - Gráficos referentes à dispersão de tamanho dos nanofios. Amostras analisadas: fibra019, fibra020, fibra022 e fibra024.

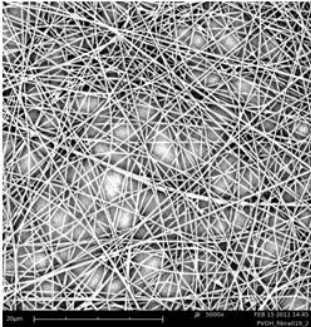
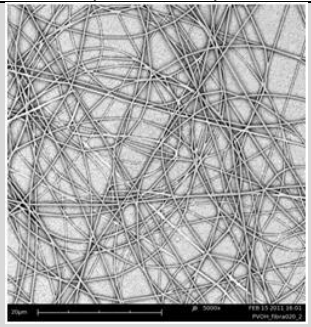
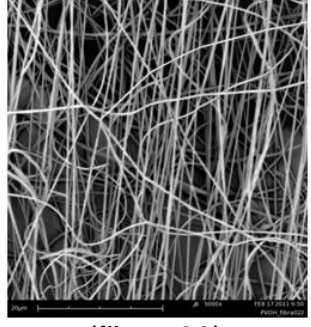
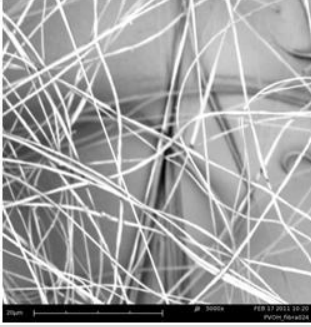
Número da Figura	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)	Diâmetro médio total (nm)
 (fibra_19)	188	441	286
 (fibra_20)	176	573	259
 (fibra_22)	204	707	364
 (fibra_24)	287	640	472

Tabela 6 - Diâmetros correspondentes a cada figura apresentada. O diâmetro médio total é uma média entre todos os valores obtidos.

O diâmetro dos nanofios aumentou à medida que mais acetato de Zinco era adicionado à solução. Foram testadas concentrações variadas de LSS para teste, determinando se havia a necessidade de utilizar concentrações relevantes (1% e

1,2%) de LSS na composição da solução precursora, o que era desnecessário, pois concentrações baixas (0,12% e 0,2%) foram suficientes para eliminar as imperfeições nas amostras sem a presença do surfactante.

É importante ressaltar que não foi utilizado um processo para o alinhamento dos nanofios, em todas as fases deste trabalho os nanofios possuíam orientação espacial aleatória.

À medida que a solução era expelida do capilar, toda a água era evaporada, restando somente a porção sólida, que consiste em PVA, acetato de Zinco e LSS. Pelas proporções utilizadas na solução precursora, os nanofios ao fim da deposição via *electrospinning* devem possuir na sua estrutura somente acetato de zinco, PVA e LSS. A Tabela 7 foi construída para ilustrar as concentrações finais.

Foi possível obter concentrações superiores a 50% de produto precursor do Óxido de Zinco sem a formação de imperfeições, até mesmo para as amostra que possuíam uma razão 1:2 entre PVA e acetato de Zinco, o que torna este trabalho diferenciado em relação à literatura (ANITHA e THIRUVADIGAL, 2013) (WU e PAN, 2005) (WANG, HUANG, *et al.*, 2008) (WU, LIN, *et al.*, 2008) (DING, WANG, *et al.*, 2009).

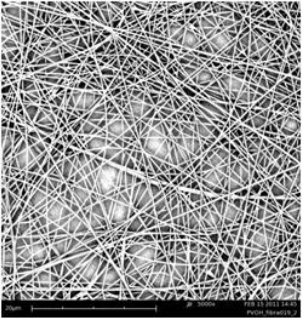
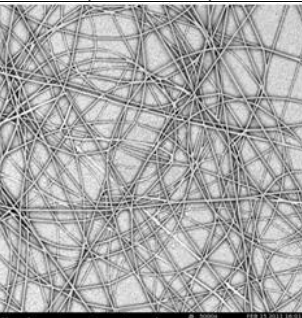
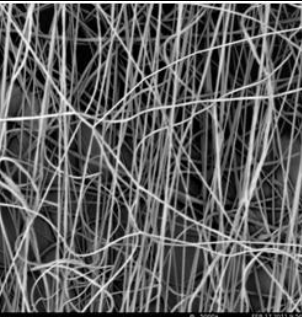

Número da Figura	PVA (% mássica)	Acetato de Zinco (% mássica)	LSS (% mássica)
 (fibra_19)	39,4%	54,9%	5,7%
 (fibra_20)	42,1%	57,1%	0,7%
 (fibra_22)	31,7%	67,4%	0,9%
 (fibra_24)	30,8%	64,2%	4,9%

Tabela 7 - Concentrações mássicas finais para os nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS. Valores obtidos via balanço de massa sem o solvente (água bidestilada). Magnificação das imagens: 5000x.

As membranas formadas pela deposição via *electrospinning* podiam ser puxadas por completo do anteparo. Uma característica notável das membranas era a sua área superficial, que em média possuía aproximadamente 30 cm².

As figuras a seguir mostram algumas imagens adicionais como ilustração do método de *electrospinning*.



Figura 31 - Nanofios sendo depositados sob o anteparo.

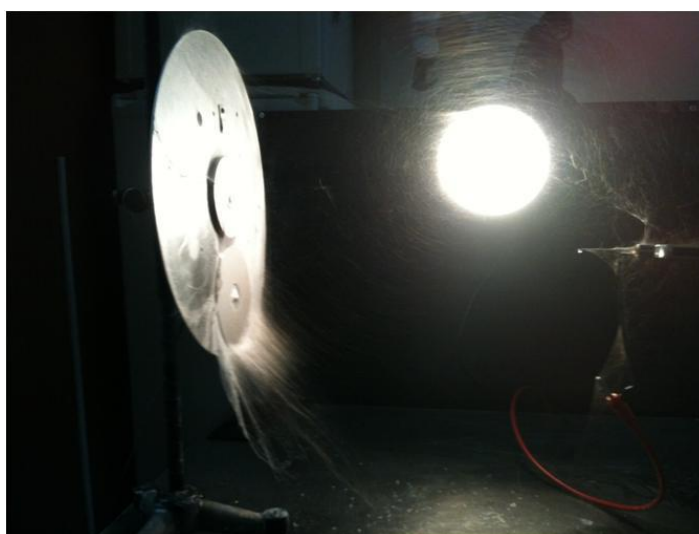


Figura 32 - Fim de uma deposição de *electrospinning*. Devido a grande resistência do PVA nanofios longos eram formados e se espalhavam por toda a bancada do experimento.

O próximo passo para os nanofios foi o tratamento térmico, para transformar os nanofios de PVA e acetato de Zinco em nanoestruturas de Óxido de Zinco.

4.3 Determinação de condições ideais para produção de nanoestruturas de ZnO (“prospecção”).

Para esta etapa foram escolhidas algumas concentrações e temperaturas para realizar uma espécie de “prospecção”. Desta forma poderíamos entender melhor como as concentrações se comportam após o tratamento térmico em temperaturas variadas. A etapa de prospecção consiste em produzir materiais de três concentrações diferentes de acetato de Zinco, mantendo as concentrações de PVA e LSS fixas em aproximadamente 7% e 0,2%, respectivamente. Após a mistura dos componentes, cada uma das soluções foi submetida à técnica de *electrospinning*, possuindo seus parâmetros controlados para se adequar ao funcionamento padrão do *electrospinning* e mantendo sempre o cone de Taylor estável, os padrões aqui citados são: taxa de vazão, tensão aplicada pela fonte de alta tensão, distância e tempo de deposição. Posteriormente as membranas produzidas pelas soluções eram submetidas à técnica de microscopia eletrônica para a caracterização da morfologia. Caso a amostra não possuísse agregados ao longo do nanofio, passavam para a fase de tratamento térmico, ou seja, calcinação. A calcinação era feita ao ar atmosférico e cada amostra era exposta a três temperaturas: 600° C, 800° C e 1000° C. O tempo de calcinação à temperatura máxima foi fixado em quatro horas. Em seguida, as amostras provenientes do tratamento térmico, os nanofios de Óxido de Zinco, foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura e a técnica de difração de raios-x. Por fim, analisando as imagens e difratogramas, uma das amostras foi escolhida para ser refeita e submetida a outras técnicas de caracterização.

As concentrações escolhidas para as soluções precursoras desta etapa foram baseadas nos resultados obtidos anteriormente, resultados que consistem na formação e estabilidade do cone de Taylor, quantidade de produção e morfologia dos nanofios produzidos. Os valores das concentrações estão descritos na tabela a seguir:

Solução	H2O (% massa)	PVA (% massa)	Ac. Zn (% massa)	LSS (% massa)
Pzn-15	87,4	7,0	5,0	0,2
Pzn-16	82,4	7,0	10,3	0,2
Pzn-17	72,7	7,0	20,0	0,2
Pzn-18	92,7	7,0	0	0,2
Pzn-19	87,7	7,0	5,0	0,2
Pzn-20	82,7	7,0	10,0	0,2
Pzn-21	77,7	7,0	15,0	0,2

Tabela 8 - Concentrações utilizadas nas soluções precursoras da “prospecção”.

A amostra que possui 20% de acetato de Zinco (Pzn-17) foi escolhida para teste, porém não foi repetida, devido ao difícil manuseio, pois o soluto precipitava rapidamente e a solução não podia ser usada em deposições longas. A amostra Pzn-18 foi escolhida como referência e não possui acetato de zinco em sua composição.

Com a mistura e homogeneização de cada solução, cada uma delas foi submetida à técnica de *electrospinning*. A tabela seguinte mostra a renomeação das amostras de acordo com os parâmetros de deposição.

Solução	Amostra	Alta tensão (kV)	Vazão ($\mu\text{l/s}$)	Dist. (cm)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Umid. (%)	Tempo (h:m)
Pzn-15	PZ-07	14,7	0,37	20	25,4	49	3:10
Pzn-16	PZ-08	18	0,37	20	24,9	58	2:30
Pzn-17	PZ-09	14,7	0,35	20	24,6	59	3:20
Pzn-18	PZ-10	17,7	0,47	20	25,6	59	3:00
Pzn-15	PZ-11	15,6	0,39	20	25,9	49	3:00
Pzn-19	PZ-12	16	0,35	20	25,2	54	6:30
Pzn-20	PZ-13	17,5	0,39	20	20,5	35	6:50
Pzn-21	PZ-14	19	0,49	20	21,5	32	8:00

Tabela 9 - Valores referentes aos parâmetros de deposição das amostras da “prospecção”.

Lembrando que os valores de temperatura e umidade são valores ambientes e não puderam ser alterados.

O próximo passo consiste na verificação da morfologia de todas as amostras usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Cada uma das imagens está referenciada com a nomenclatura pós *electrospinning* e concentração da solução precursora. As amostras PZ-07 e PZ-11 possuem as mesmas concentrações da solução precursora e condições muito próximas de deposição, e devido a estes fatores suas imagens serão consideradas as mesmas.

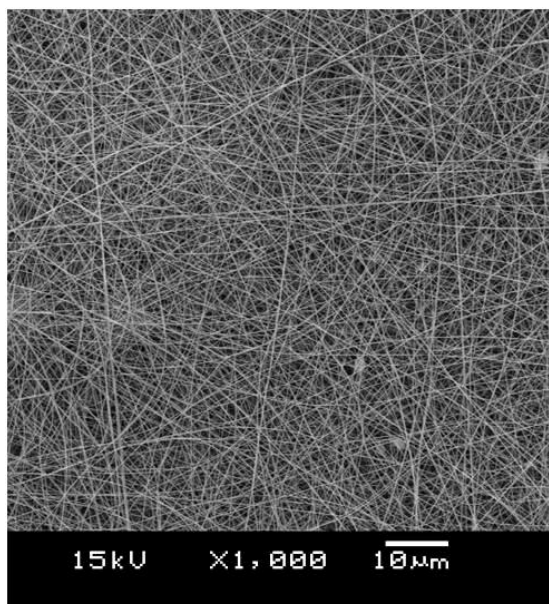


Figura 33- Imagens de microscopia eletrônica da Amostra PZ-07 e PZ-11 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2 LSS). Aumento: 1000x.

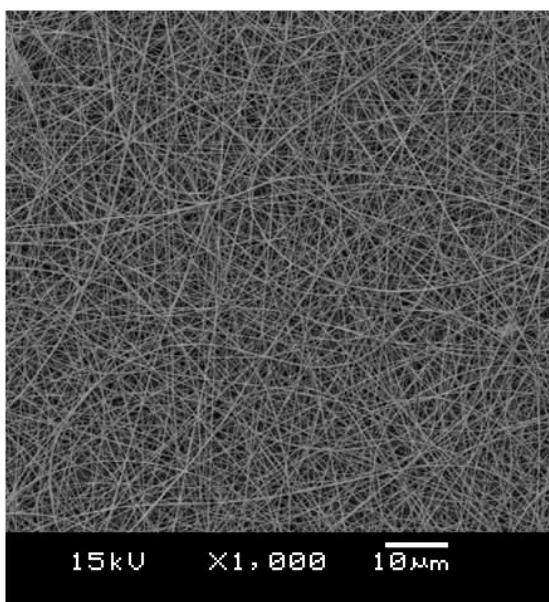


Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-08 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,3% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.

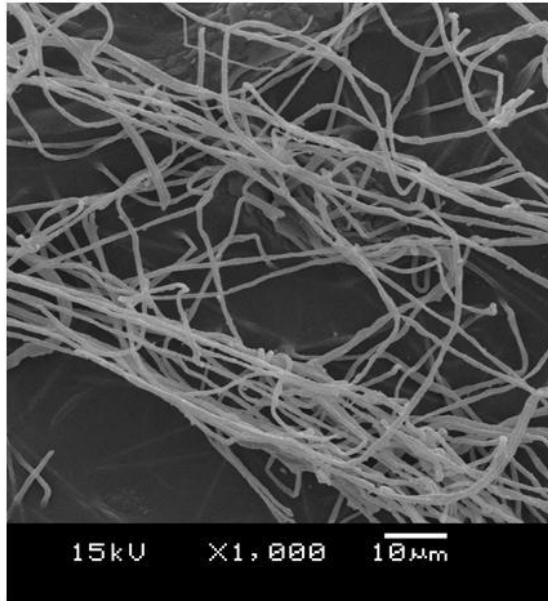


Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-09 (solução precursora: 7,0% PVA, 20,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.

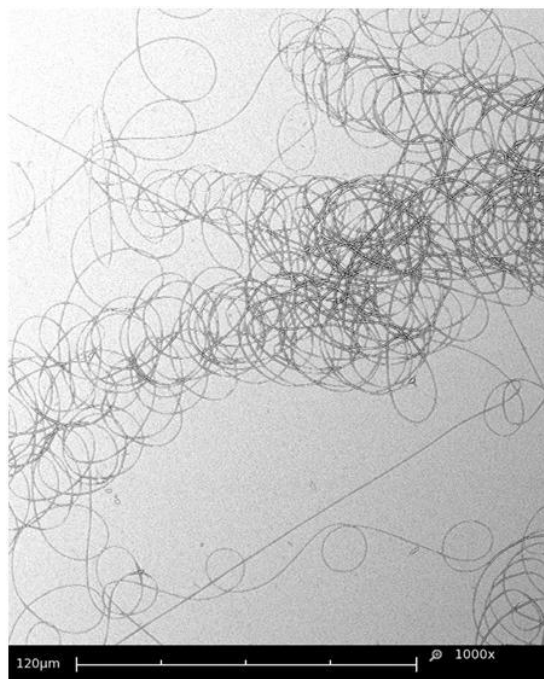


Figura 36 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-10 (solução precursora: 7,0% PVA, 0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.

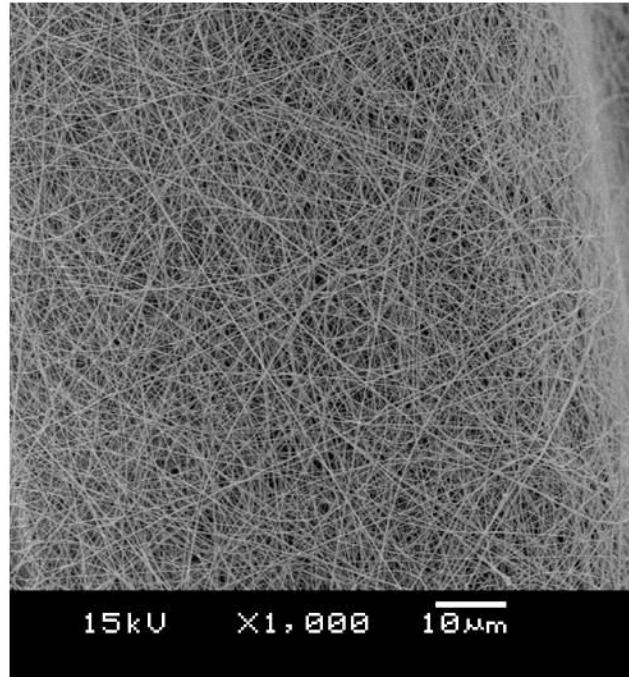


Figura 37 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-12 (solução precursora: 7,0% PVA 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.

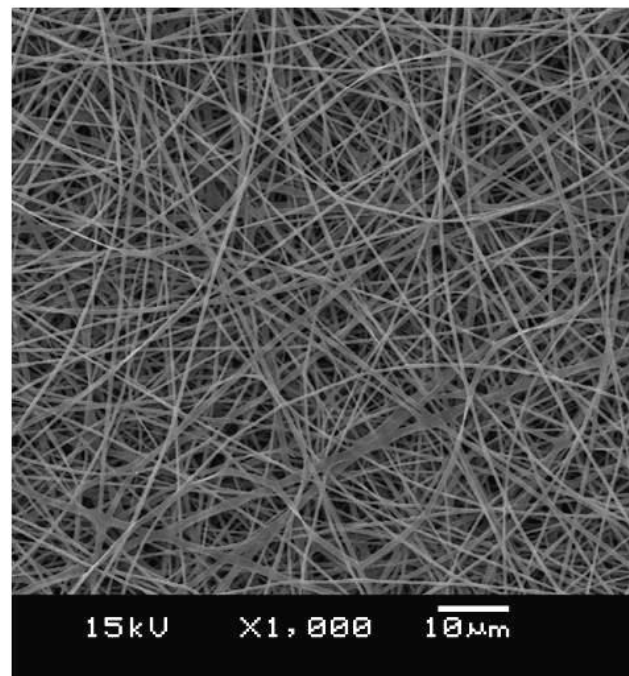


Figura 38 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-13 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: 1000x.

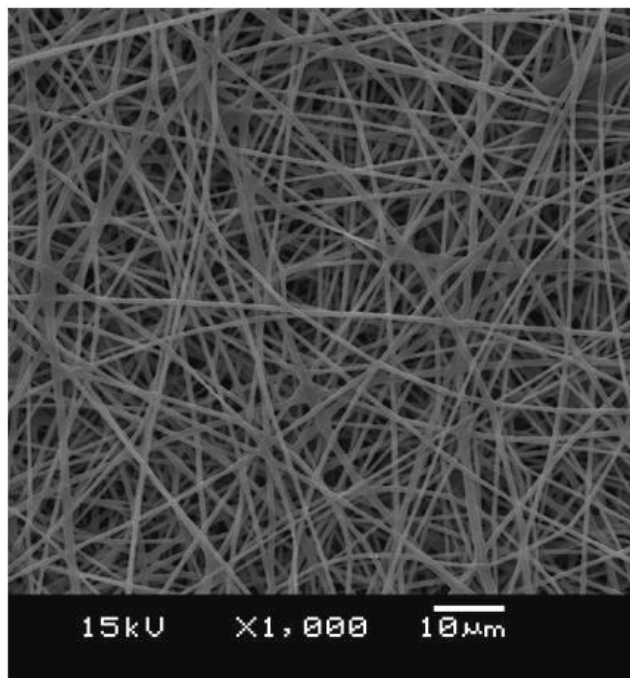
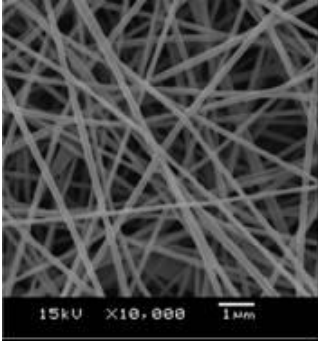
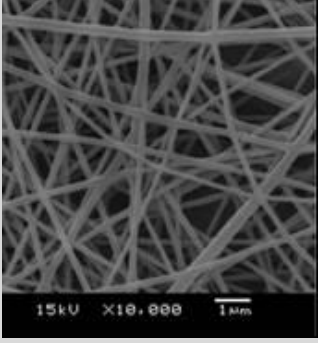
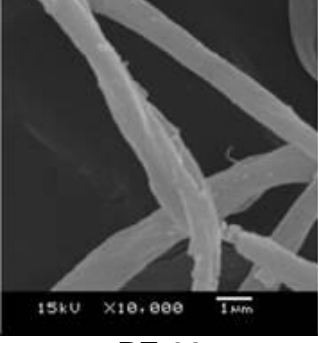
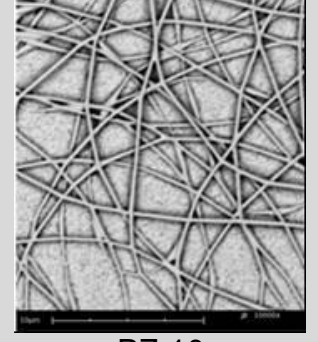


Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-14 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x, (C) 1000x.

A única amostra que não possui uma morfologia adequada aos padrões aqui apresentados é a amostra PZ-09, as suas deformações se dão ao excesso de acetato de Zinco na solução precursora (20,0% de acetato de Zinco), que é quase o triplo do valor de PVA (7,1%). É seguro dizer que a quantidade de PVA não foi suficiente para ligar a massa de acetato de zinco de forma coesa e uniforme, resultando em nanofios com imperfeições. Independente do resultado obtido para esta amostra, ela foi levada ao tratamento térmico.

A tabela a seguir mostra os valores finais de concentração nos nanofios de acetato de Zinco, PVA e LSS.

Amostra	PVA (% massa)	Acetato de Zinco (% massa)	LSS (% massa)
 <p data-bbox="405 734 494 770">PZ-07</p>	57,4%	40,7%	1,9%
 <p data-bbox="405 1151 494 1187">PZ-08</p>	39,9%	58,8%	1,2%
 <p data-bbox="405 1568 494 1603">PZ-09</p>	25,7%	73,4%	0,8%
 <p data-bbox="405 1984 494 2020">PZ-10</p>	96,8%	0,00%	3,1%

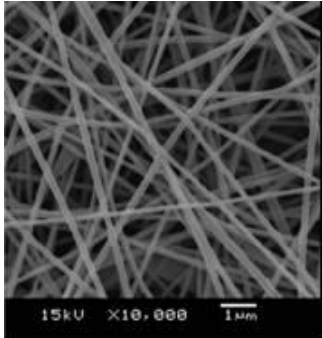
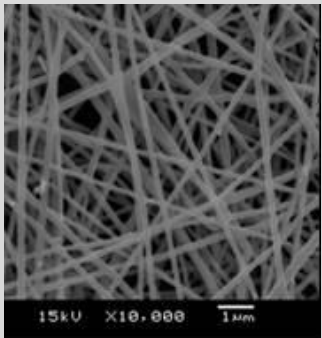
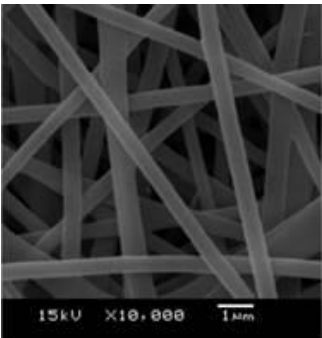
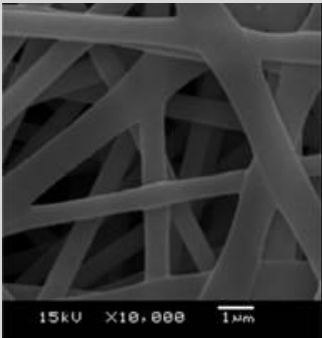
 <p>PZ-11</p>	57,3%	40,8%	1,9%
 <p>PZ-12</p>	57,4%	40,7%	1,9%
 <p>PZ-13</p>	40,7%	58,1%	1,2%
 <p>PZ-14</p>	31,5%	67,5%	1%

Tabela 10 - Porcentagens mássicas dos nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS. Valores obtidos via balanço de massa sem o solvente (água bidestilada). Magnificação das imagens: 10000x

Um estudo sobre a dispersão de tamanho do diâmetro dos nanofios também foi realizado, aproximadamente 30 nanofios foram analisados e seus resultados podem ser vistos conforme os gráficos e tabela apresentados a seguir:

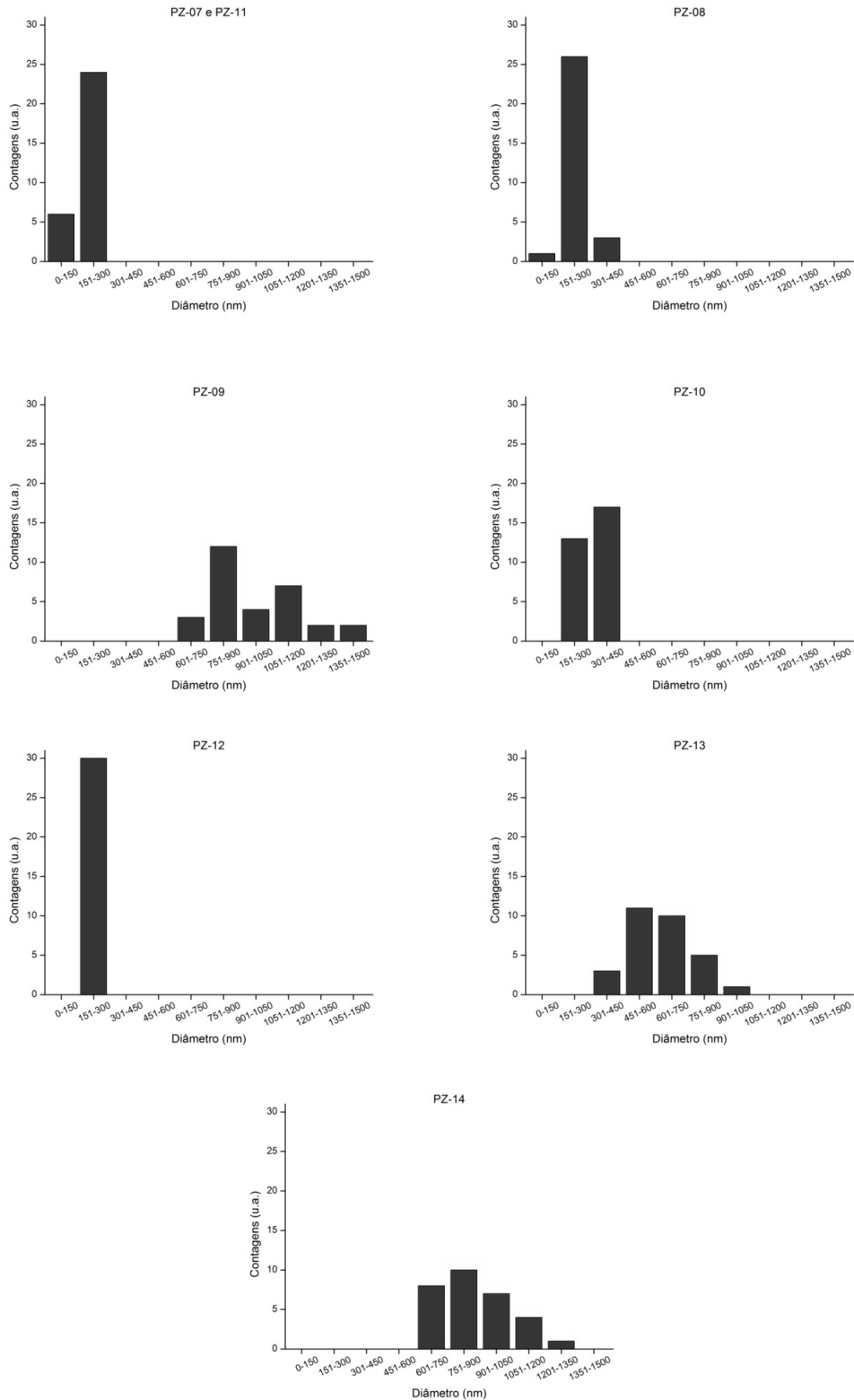
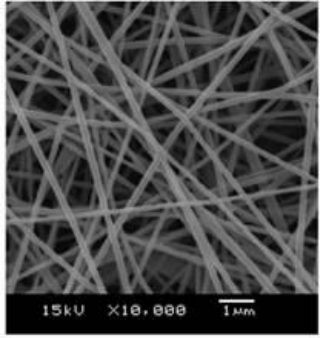
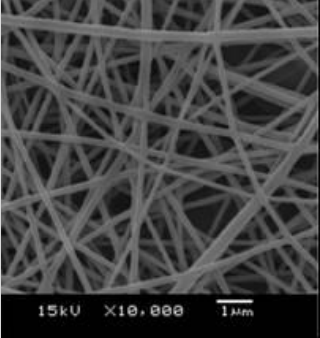
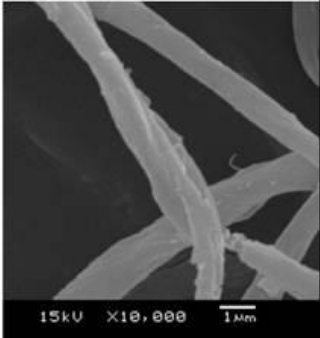
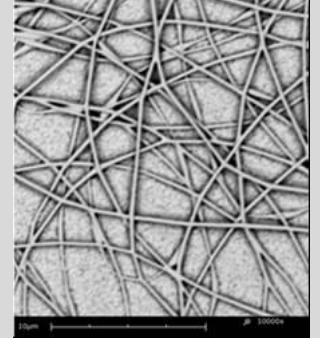


Figura 40 - Gráficos referentes a dispersão de diâmetro para as nanofios da "prospecção". Amostras analisadas: PZ-07 ,PZ-08, PZ-09, PZ-10, PZ-11, PZ-12, PZ-13, PZ-14.

Amostra	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)	Diâmetro médio total (nm)
 <p>PZ-07 e PZ-11</p>	117	300	177
 <p>PZ-08</p>	144	408	224
 <p>PZ-09</p>	602	1449	968
 <p>PZ-10</p>	216	396	307

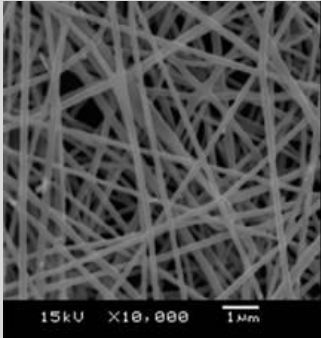
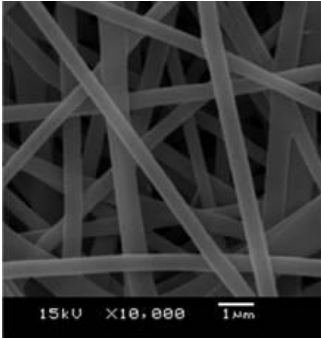
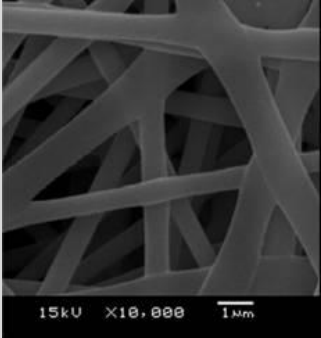
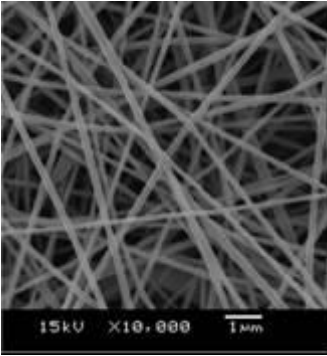
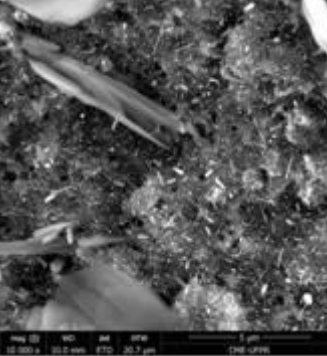
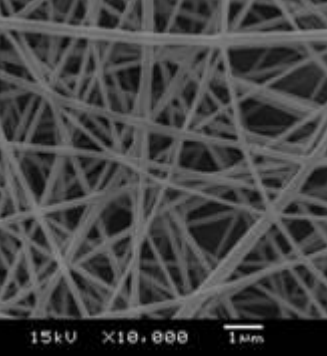
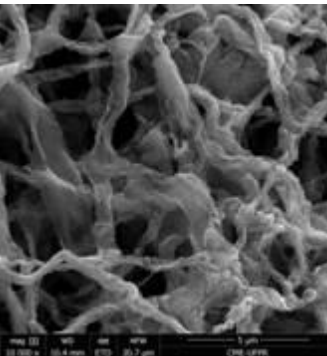
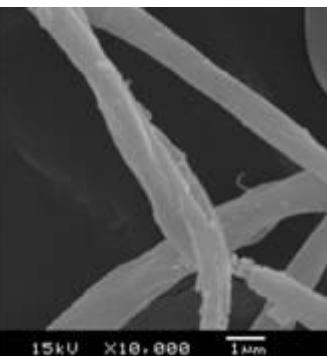
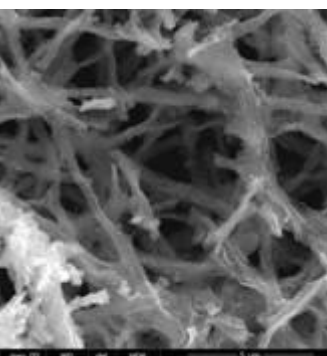
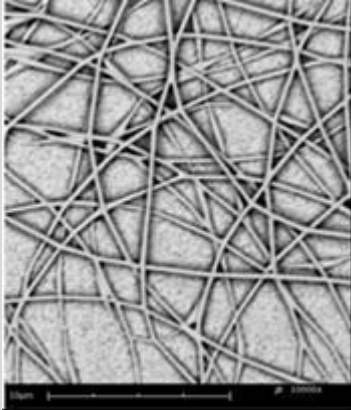
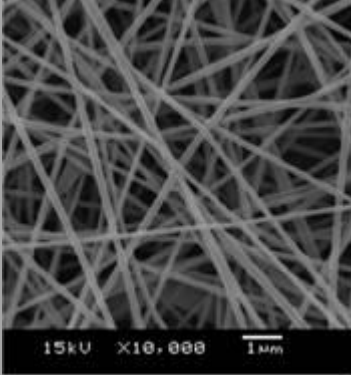
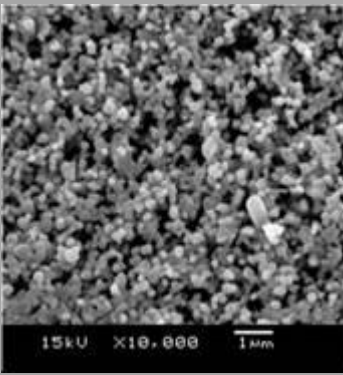
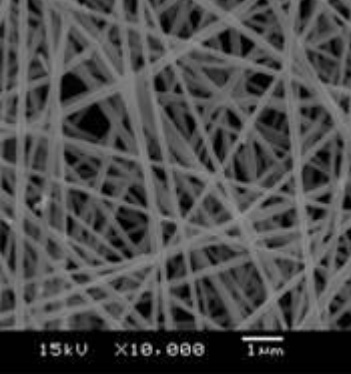
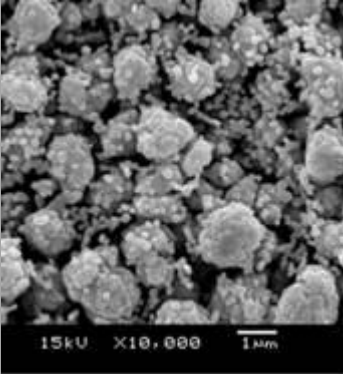
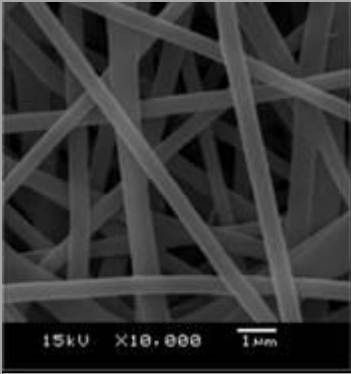

 <p>PZ-12</p>	152	277	200
 <p>PZ-13</p>	364	973	624
 <p>PZ-14</p>	656	1296	890

Tabela 11 - Valores de diâmetro mínimo, máximo e diâmetro médio de todas as amostras analisadas. Magnificação das imagens: 10000x.

Nota-se claramente a relação entre a concentração de acetato de Zinco com o diâmetro dos nanofios, as amostras mais concentradas atingiram a casa dos micrometros, ou seja, possuíam um tamanho médio de diâmetro maior em relação as amostras com baixa concentração de acetato de Zinco. Tendo em vista que o PVA age como agente ligante e formador dos nanofios, era de se esperar que dispersão de tamanho fosse maior nas amostras que possuísem uma grande quantidade de acetato de Zinco.

Por fim, a próxima fase resume-se a calcinação nos nanofios de acetato de Zinco e PVA, e a caracterização dos nanofios de Óxido de Zinco obtidos. Os nanofios serão calcinados ao ar atmosférico em um forno. Foram usadas três temperaturas: 600 °C, 800 °C e 1000 °C. O tempo de exposição na temperatura máxima foi de quatro horas. A tabela a seguir ilustra os parâmetros utilizados e a renomeação das amostras pós-tratamento térmico.

Amostra ES	Amostra pós-tratamento	Tem p. Máx. (°C)	Proporções em % mássica na solução Precursora (PVA / Ac.Zn / LSS)		
 <p>PZ-07</p>	 <p>PT-05</p>	600	7,0	5,0	0,2
 <p>PZ-08</p>	 <p>PT-06</p>	600	7,0	10,3	0,2
 <p>PZ-09</p>	 <p>PT-07</p>	600	7,0	20,0	0,2

 <p>PZ-10</p>	<p>Nanofios totalmente consumidos.</p>	600	7,0	0	0,2
 <p>PZ-11</p>	 <p>PT-09</p>	800	7,0	5,0	0,2
 <p>PZ-12</p>	 <p>PT-10</p>	800	7,0	10,0	0,2
 <p>PZ-13</p>	 <p>PT-11</p>	800	7,0	15,0	0,2

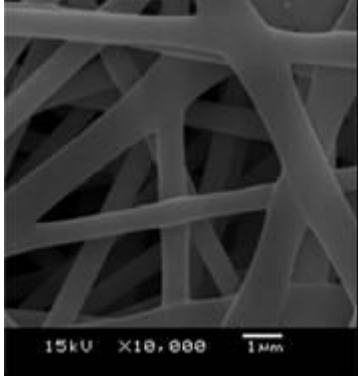
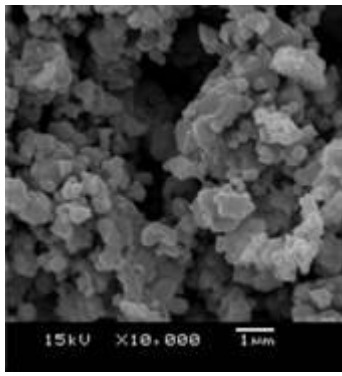
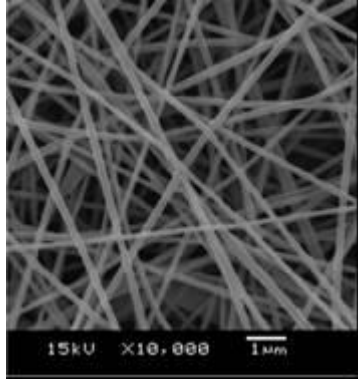
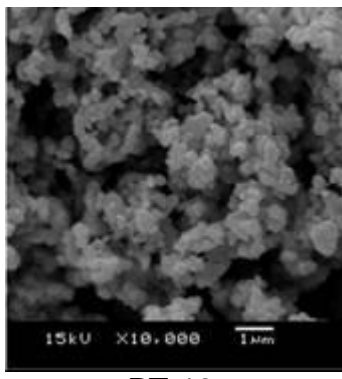
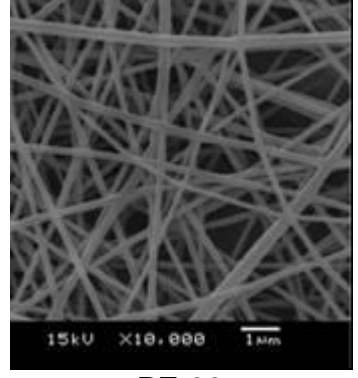
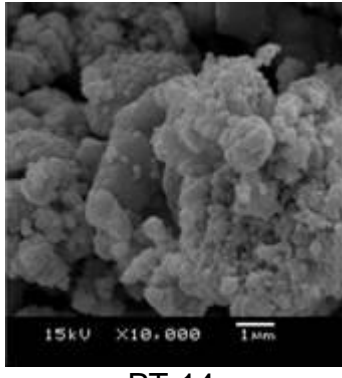
 <p>15kV X10,000 1mm</p>	 <p>15kV X10,000 1mm</p>	1000	7,0	5,0	0,2
 <p>15kV X10,000 1mm</p>	 <p>15kV X10,000 1mm</p>	1000	7,0	10,0	0,2
 <p>15kV X10,000 1mm</p>	 <p>15kV X10,000 1mm</p>	1000	7,0	15,0	0,2

Tabela 12 – Tabela comparativa entre os nanofios precursores e nanoestruturas de Óxido de Zinco. Magnificação das imagens: 10000x.

Mais imagens referentes aos tratamentos térmicos serão apresentadas do capítulo seguinte.

A amostra PZ-10, a amostra de referência, que não possui acetato de zinco na sua composição, não obteve resultados após a calcinação. Pois todo o material da amostra, quase 100% PVA, colocado dentro do forno, foi consumido como esperado.

Após a calcinação, todas as amostras perdiam a resistência mecânica que o PVA oferecia, desta forma as amostras calcinadas eram frágeis, podendo virar pó com um simples toque.

4.4 Análises morfológicas das amostras da “prospecção”.

Os resultados referentes à morfologia das nanoestruturas de Óxido de Zinco são encontrados a seguir, nas imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura.

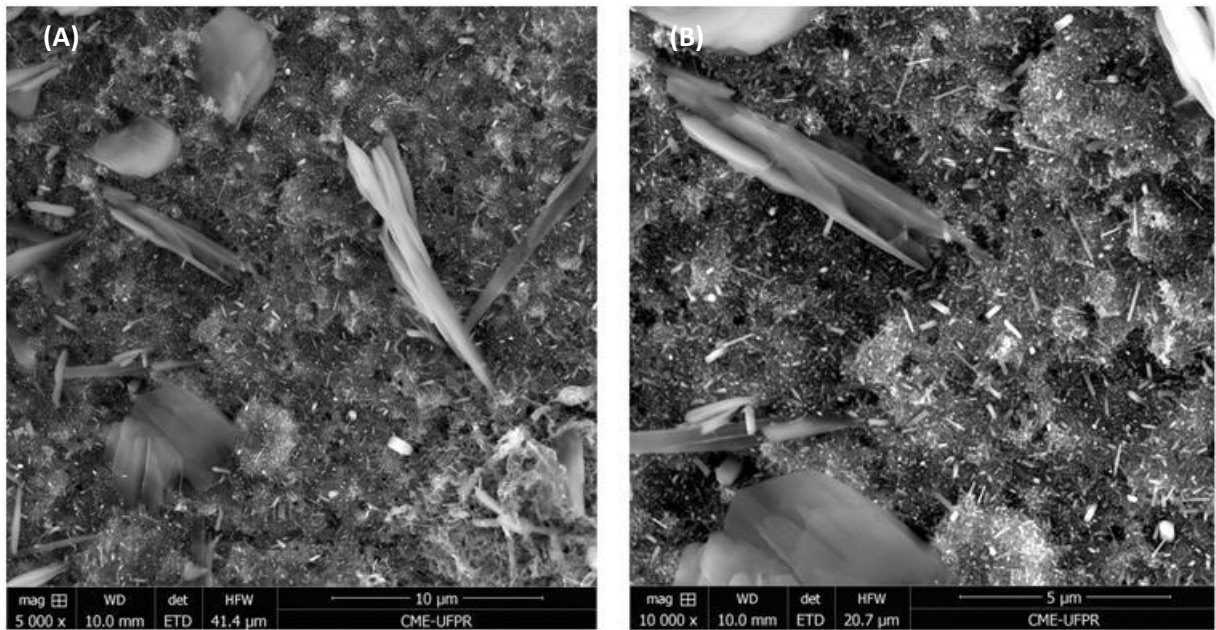


Figura 41 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-05 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

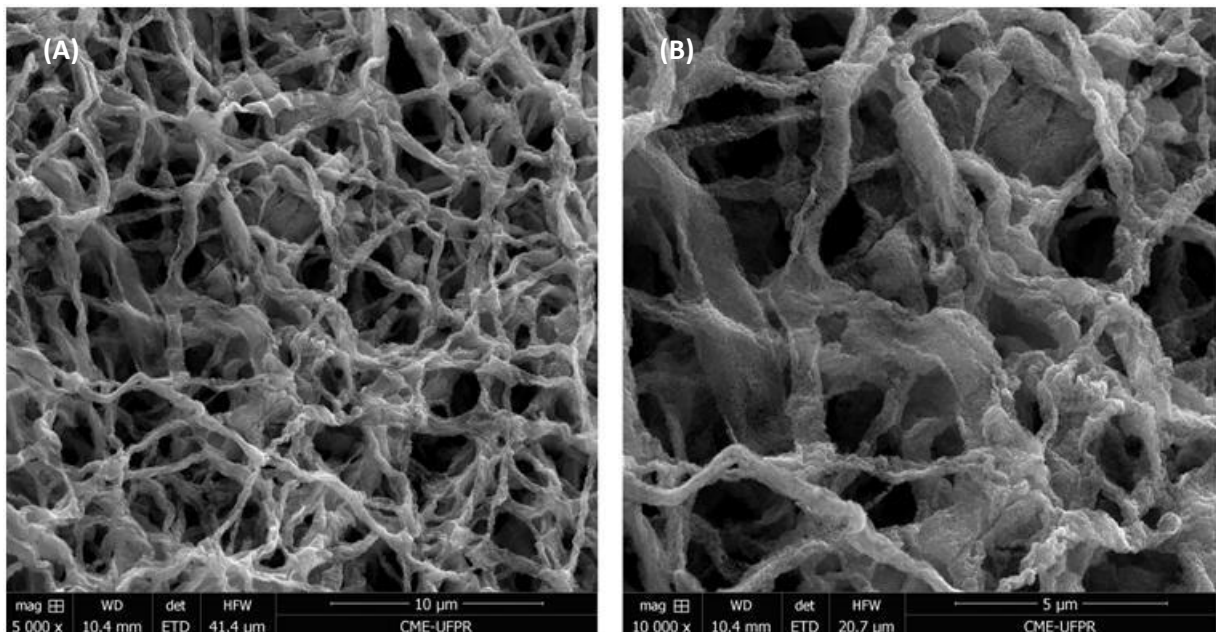


Figura 42 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-06 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,3% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

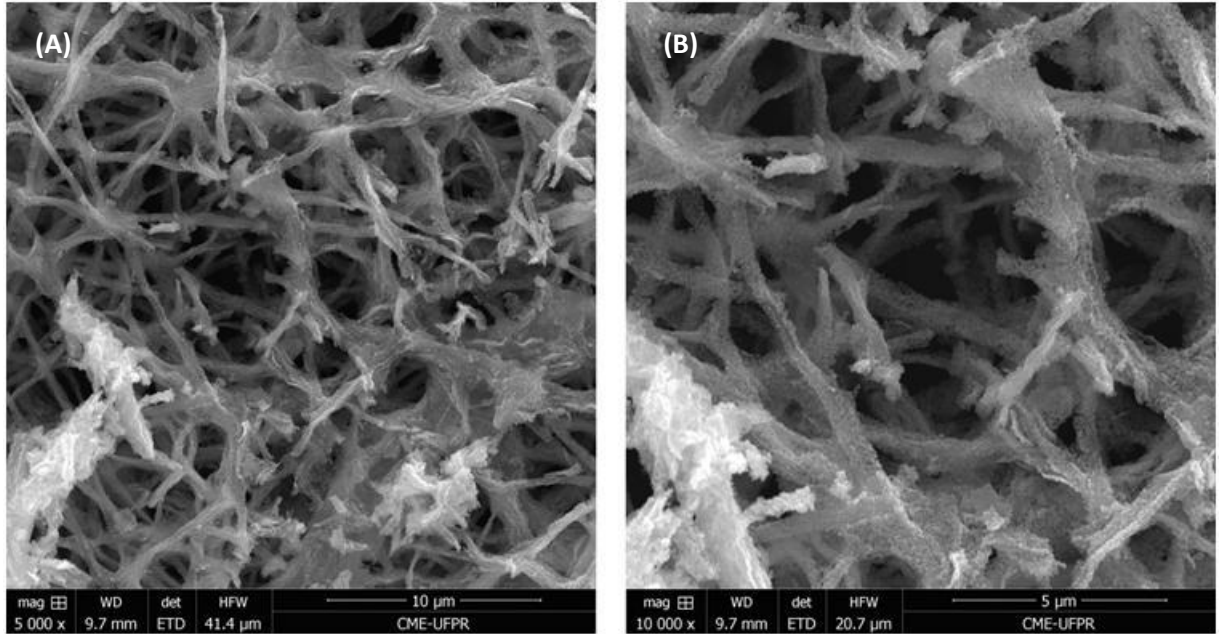


Figura 43 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-07 (solução precursora: 7,0% PVA, 20,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

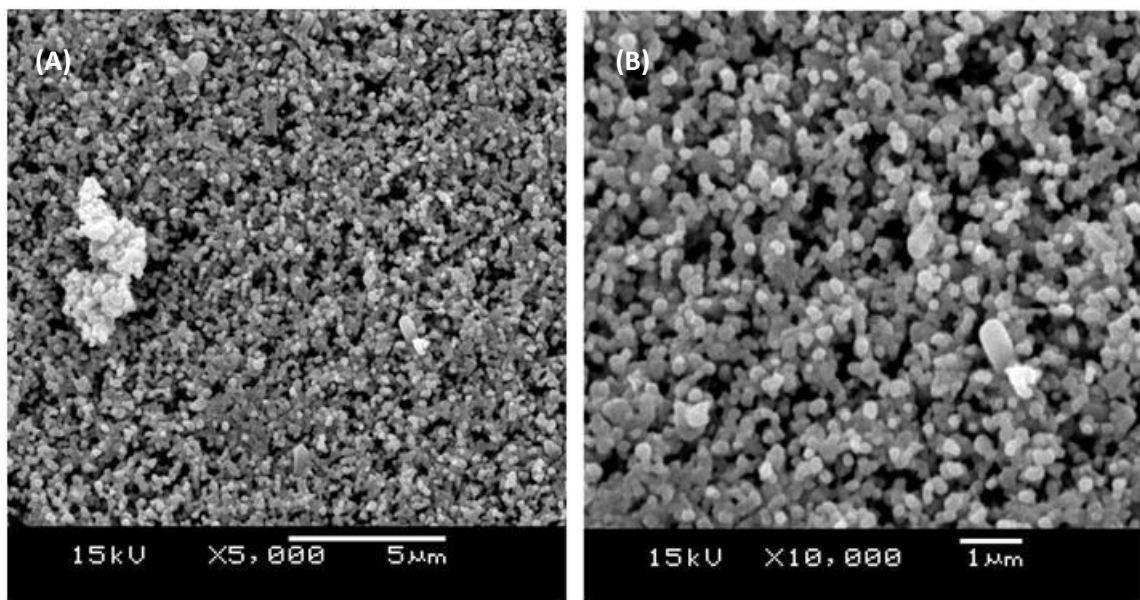


Figura 44 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-09 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

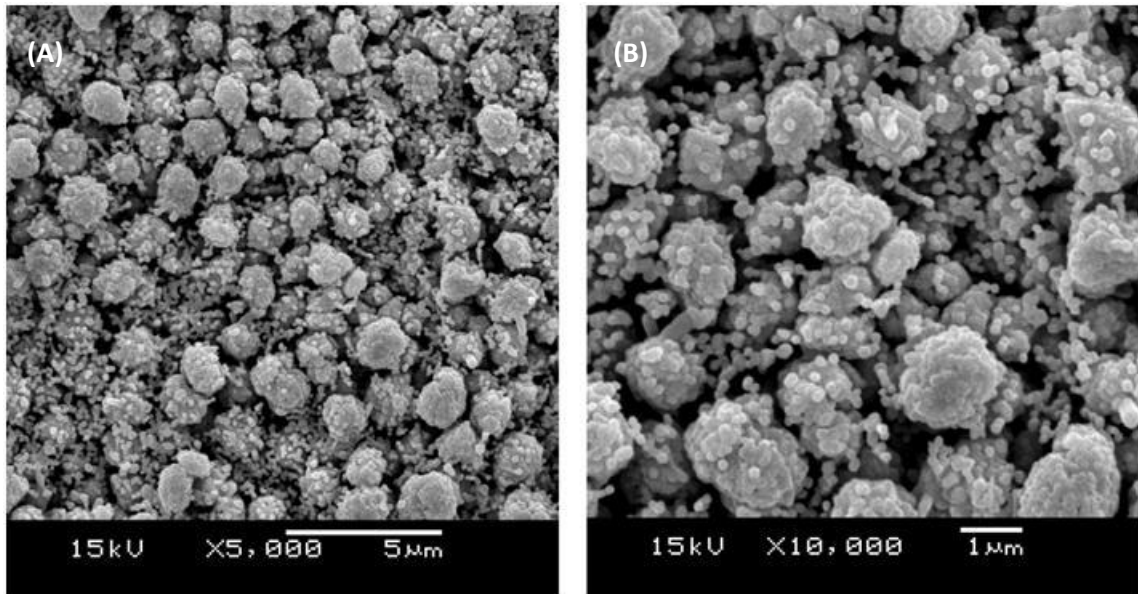


Figura 45 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-10 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

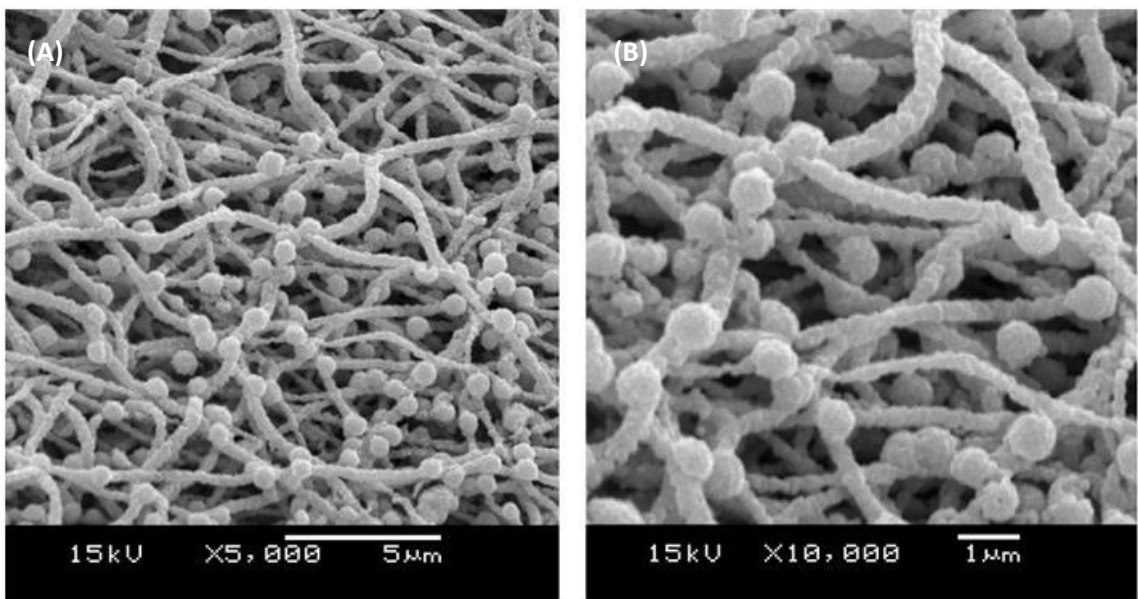


Figura 46 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-11 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

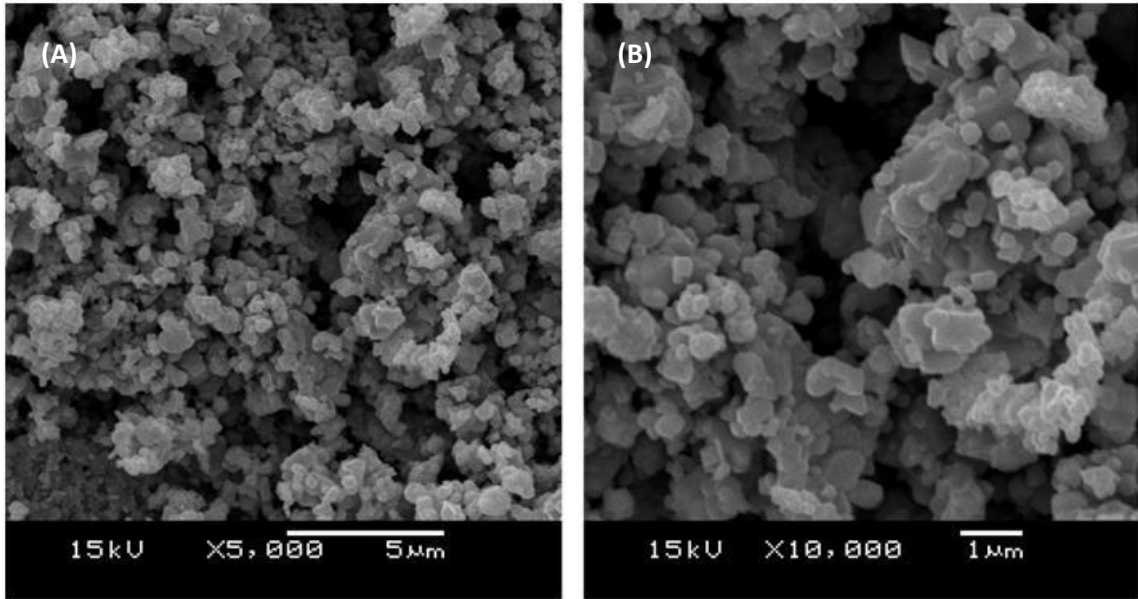


Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-12 (solução precursora: 7,0% PVA, 5,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

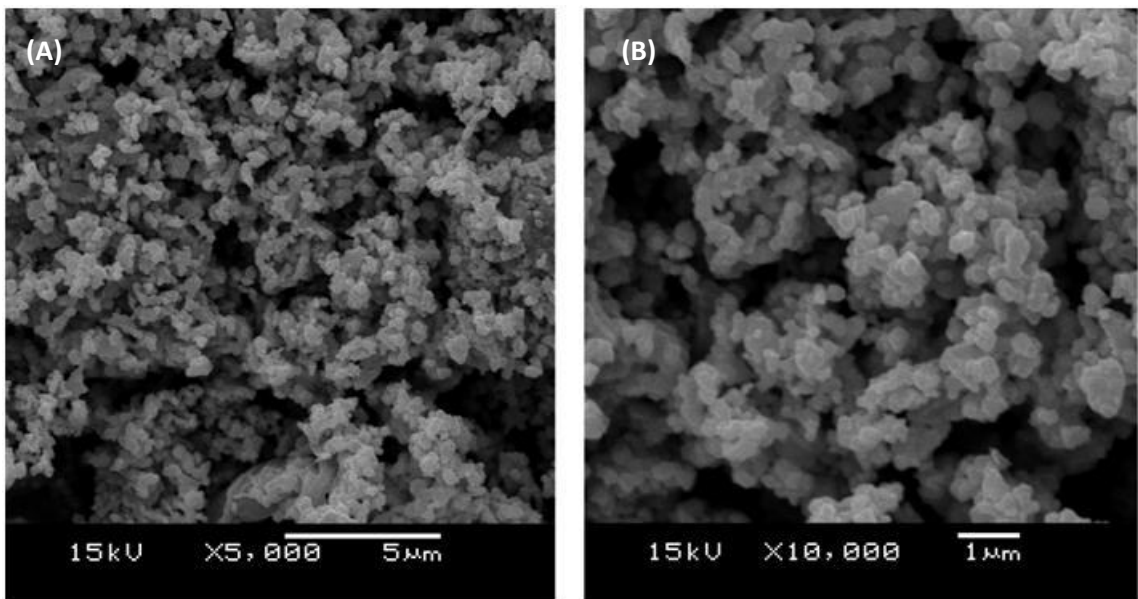


Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-13 (solução precursora: 7,0% PVA, 10,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

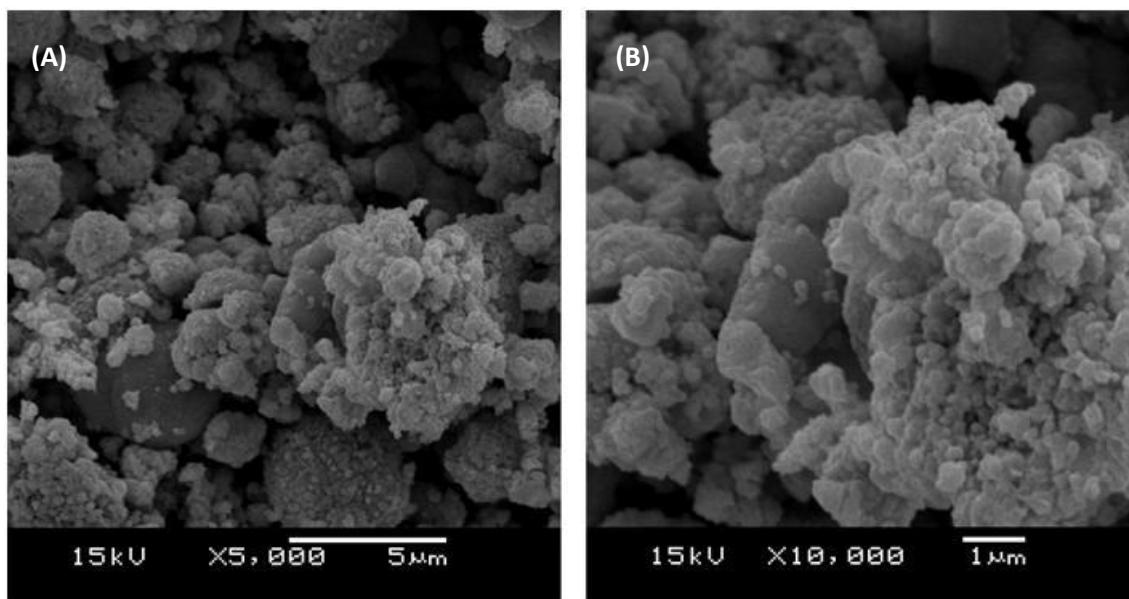


Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada PT-14 (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

Foram obtidos resultados variados de nanoestruturas de Óxido de Zinco, como nanopartículas, nano-aglomerados, nanofios e nano-bastões.

Claramente as amostras que produziram nanofios foram: PT-06, PT-07 e PT-11. Com respectivas concentrações de acetato de zinco na solução precursora de: 10,3%, 15,0% e 20,0%. Sendo as duas menos concentradas tratadas a 600°C e a mais concentrada a 800°C.

Analisando as imagens de microscopia eletrônica, foi feito um estudo em relação ao diâmetro e tamanho de nanopartículas nas amostras que visualmente não possuíam grande discrepância de tamanho entre as nanoestruturas produzidas. As amostras analisadas foram: PT-06, PT-07, PT-09 e PT-11. Partindo das análises feitas foram montados os seguintes gráficos e tabela.

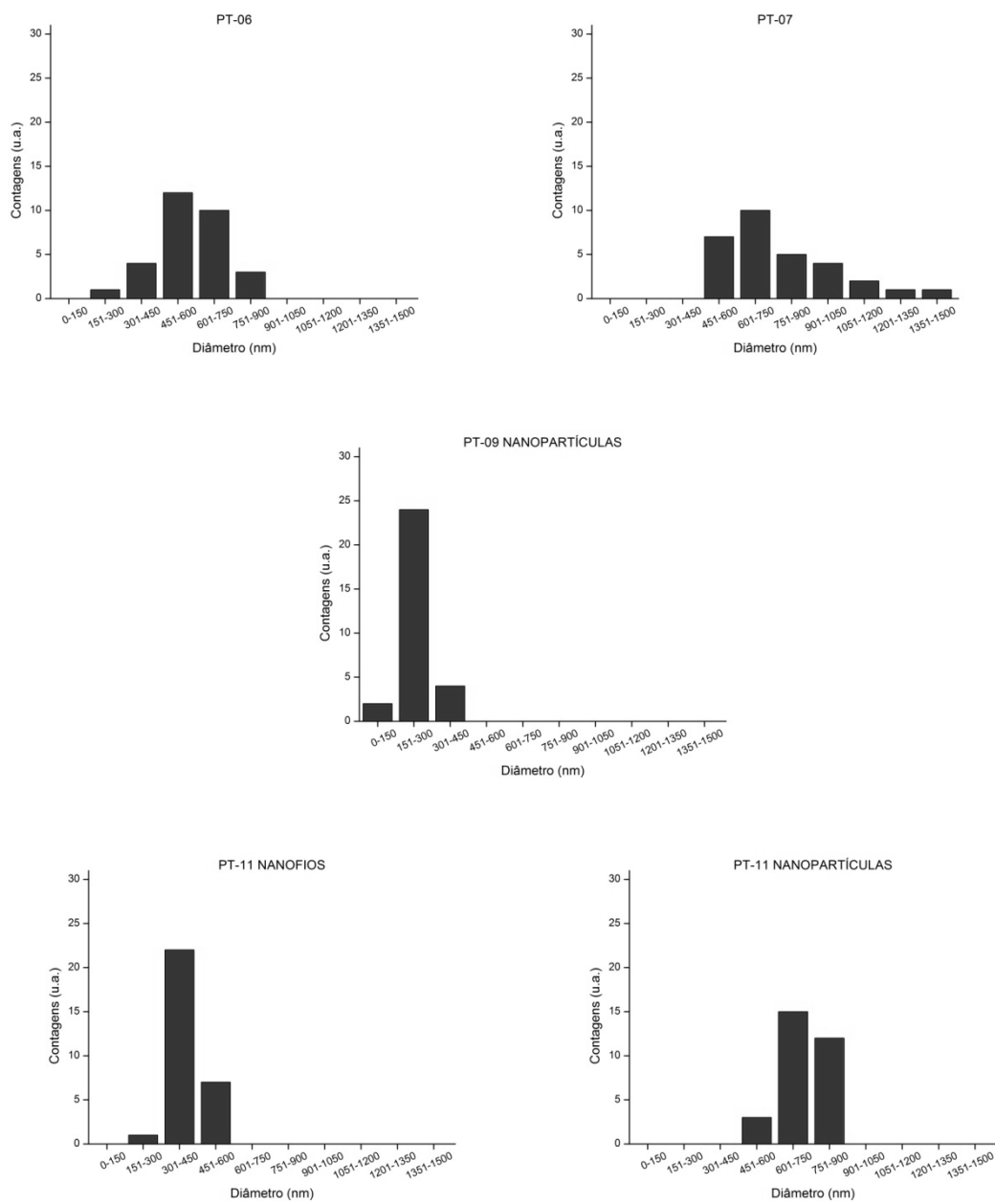
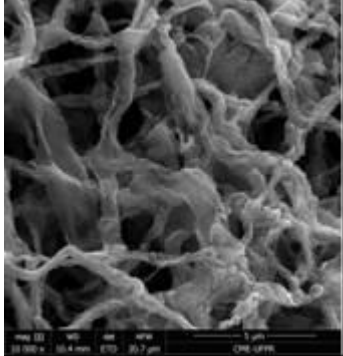
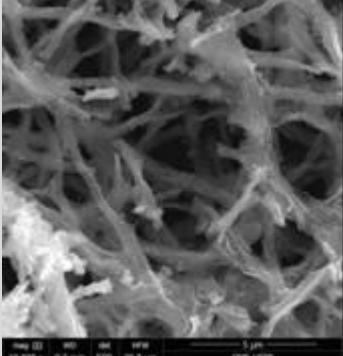
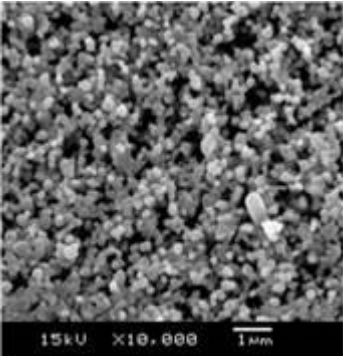


Figura 50 - Gráficos com a dispersão de tamanho para cada amostra da "prospecção". Contagem de 30 nanoestruturas de Óxido de Zinco.

Amostra	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)	Diâmetro médio total (nm)	Diâmetro médio na amostra de origem (nm)
 <p data-bbox="357 804 448 837">PT-06</p>	259	900	562	224
 <p data-bbox="357 1234 448 1267">PT-07</p>	458	1494	767	968
 <p data-bbox="256 1671 552 1753">PT-09 NANOPARTÍCULAS</p>	125	352	214	177



 <p>PT-11 NANOFIOS</p>	297	486	403	624
 <p>PT-11 NANOPARTÍCULAS</p>	517	850	711	624

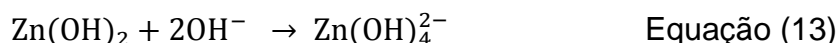
Tabela 13 - Tabela com as dimensões das nanoestruturas.

Na próxima sessão será proposto o mecanismo de como o Óxido de Zinco é formado na calcinação dos nanofios, assim como ele pode manter a forma dos nanofios.

4.5 Mecanismo de formação do Óxido de Zinco

O processo de formação das nanopartículas de Óxido de Zinco, que irão se transformar em nanofios, depende da combinação de três processos: Sol-Gel, *electrospinning* e calcinação. A possível reação (ANITHA e THIRUVADIGAL, 2013) para a produção e encapsulamento das nanopartículas de Óxido de Zinco encontra-se na Figura 51. Primeiramente, deve-se analisar a reação entre acetato de zinco di-hidratado e água. Conforme a Equação (11) a dissociação do acetato na água resulta em íons Zn^{2+} e hidroxilas (OH^{-}). Logo em seguida os íons formados pela dissociação são ligados formando agregados insolúveis de $Zn(OH)_2$, de acordo com a equação (12). Porém, devido a grande quantidade de

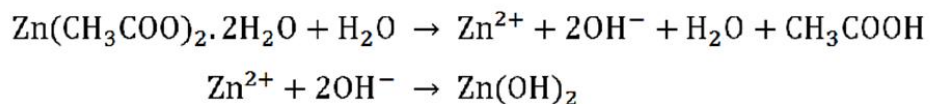
hidroxilas na água, o hidróxido de Zinco transforma-se em um novo composto chamado Zincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$), que é solúvel em água.



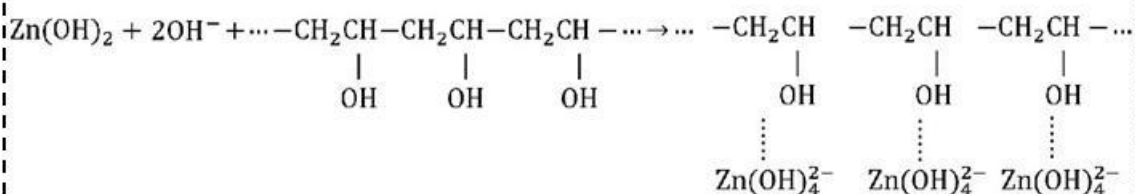
Com a formação do $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ o PVA imediatamente impõe o seu papel na solução, encapsulando o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Acredita-se que micelas foram formadas nas soluções, com o íon Zincato ocupando a posição central, de acordo com a Figura 51, enquanto isso o PVA formava uma matriz ao seu redor. Este fenômeno pode ter sido facilitado devido a presença do Lauril Sulfato de Sódio, uma vez que uma das propriedades mais conhecidas dos surfactantes é a formação de micelas para a limpeza. Esta estrutura era formada e mantida devido à agitação e aquecimento da solução (aproximadamente 80°C), pois a precipitação começava a ocorrer poucas horas depois da retirada da solução do misturador magnético, como visto anteriormente na Figura 25. Supõe-se que a precipitação remete a regressão da solução, resultando em $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

O próximo passo analisado foi a deposição via *electrospinning* da solução. Com a remoção total da água, devido à secagem durante o voo da solução até o anteparo, resta somente o produto sólido. O PVA tem outro papel muito importante, este componente funciona como liga para o Zincato, pois forma os nanofios que são resistentes e elásticos o bastante para com que o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ continue encapsulado no seu interior. Fazendo uma simples extrapolação, há a formação de vários vizinhos de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, que mais tarde serão ligados pelo processo de calcinação, que consiste na queima da porção orgânica, remoção de hidroxila do $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, e o crescimento de grão do ZnO resultante.

1ª Etapa: Dissociação do acetato de Zinco em água.



2ª Etapa: Ligação com o PVA e dissolução do Hidróxido de Zinco em íons Zincato.



3ª Etapa: Nucleação do íon Zincato devido a agitação e calor cedido pelo misturador

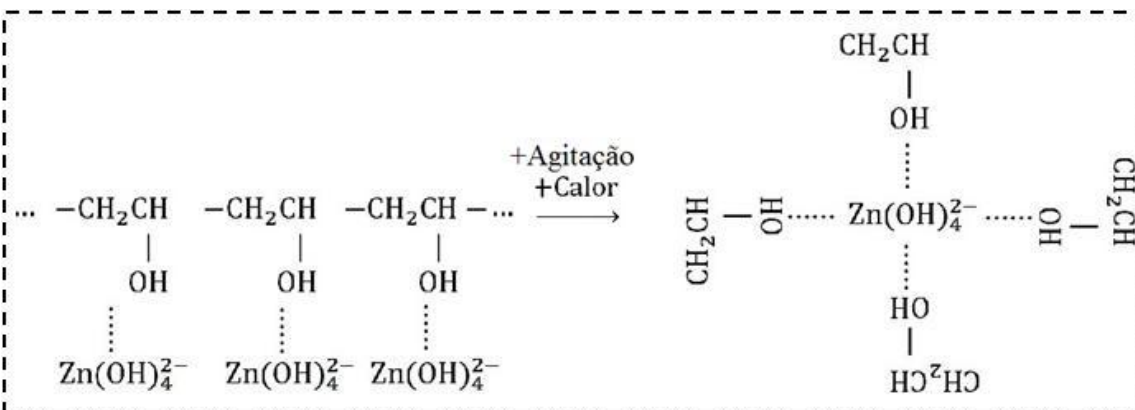


Figura 51 - Ilustração esquemática das reações para formação do Óxido de Zinco.

Para ilustrar melhor este processo, partiremos para a calcinação dos nanofios obtidos até então. Sabe-se que o PVA começa a se decompor rapidamente a partir de 200°C, portanto como foram usadas temperaturas acima deste valor, todo PVA será eliminado durante o tratamento térmico. Porém antes do PVA ser

decomposto, ele mantém o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ encapsulado. Com a elevação da temperatura e o ar atmosférico, a porção de $(\text{OH})_4^{2-}$ dos íons Zincato é transformada em água e em pouco tempo evaporada, os íons Zn^{2+} ligam-se com o O^{2-} (oxigênio referente ao ar atmosférico), resultando em Óxido de Zinco, como pode ser visto na 3ª etapa da Figura 51.

Os cristais de Óxido de Zinco aumentam seus tamanhos conforme a temperatura e do tempo de exposição. Se houver um balanço exato entre a temperatura utilizada, tempo de exposição e a concentração de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, os cristais de ZnO crescem gradativamente, resultando na forma original dos nanofios, o que pode ser observado somente em algumas amostras (PT-07 e PT-11). Caso este balanço não seja satisfeito, os cristais de Óxido de Zinco vão colidir ou ficarão separados, caracterizando a formação das nanopartículas, nano-aglomerados ou nano-bastões.

Ainda há uma etapa da “*prospecção*” para ser concluída, as caracterizações por difração de raios-x. Os difratogramas obtidos e a análise de tamanho de coerência serão feitas no próximo capítulo. Com os resultados obtidos mostraremos que a temperatura tem uma ligação com o tamanho de coerência do Óxido de Zinco.

4.6 Análises das fases cristalinas das amostras da “*prospecção*”.

Para finalizar a “*prospecção*”, as amostras tratadas termicamente foram submetidas a técnica de difração de raios-x, sua preparação foi feita conforme a descrição no capítulo de materiais e métodos. É importante ressaltar que havia pouca quantidade de amostras, pois com a queima do PVA e a redução da parte orgânica do acetato de Zinco, pouca massa havia sobrado (Figura 52), portanto o sinal do *background*, ou seja, do porta amostra, apareceu em todos os difratogramas. Para eliminar qualquer dúvida em relação composição dos nanofios, também foi feito um difratograma somente do porta amostra.

As imagens referenciadas ao difratograma de cada amostra e do porta amostra podem ser encontradas a seguir.

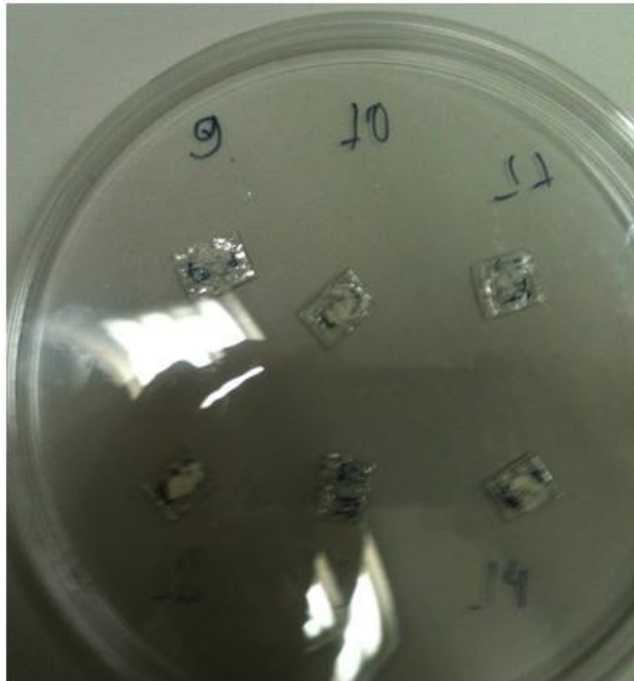


Figura 52 - Preparação das amostras para análise via difração de raios-x. Devido a baixa quantidade de amostra, nenhuma delas cobriu o porta-amostra por completo.

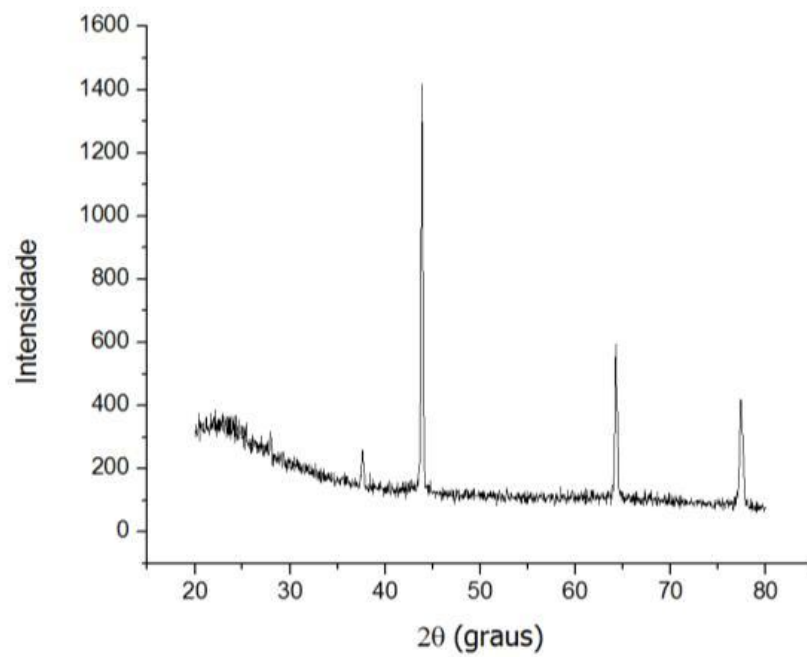


Figura 53 - Difratoograma referente ao porta-amostra (Alumínio).

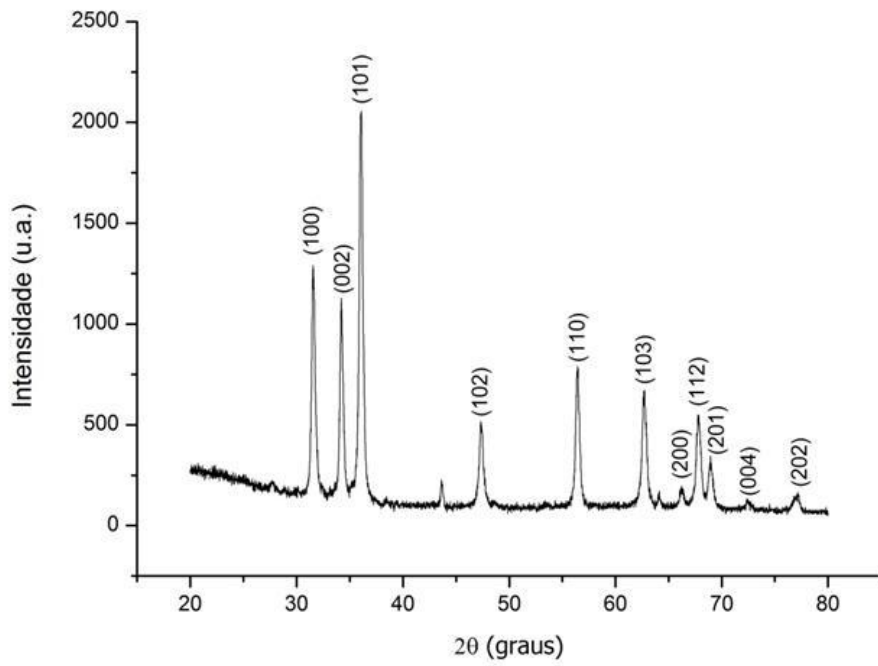


Figura 54 - Difratoograma referente à amostra PT-05.

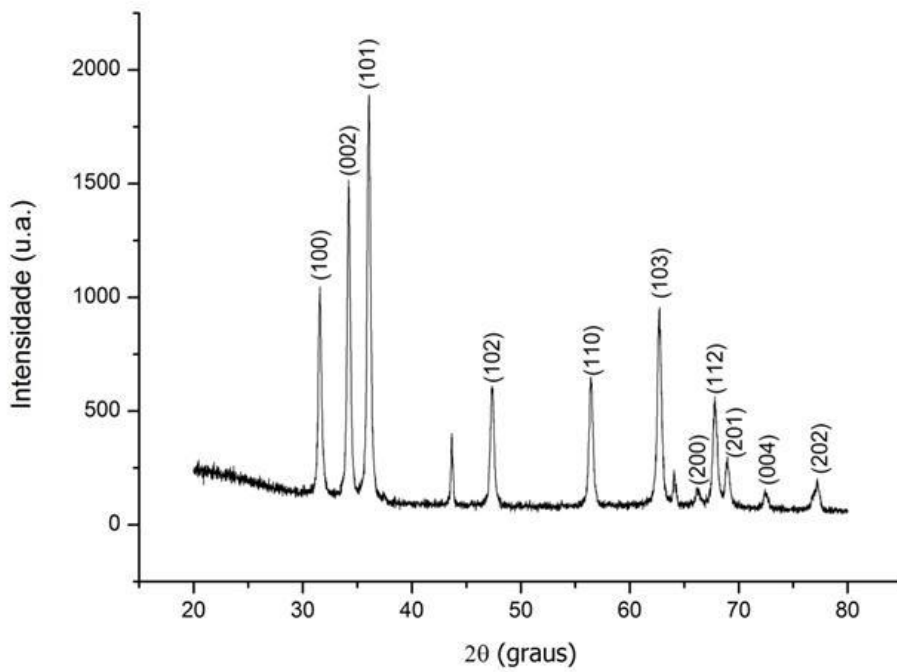


Figura 55 - Difratoograma referente à amostra PT-06.

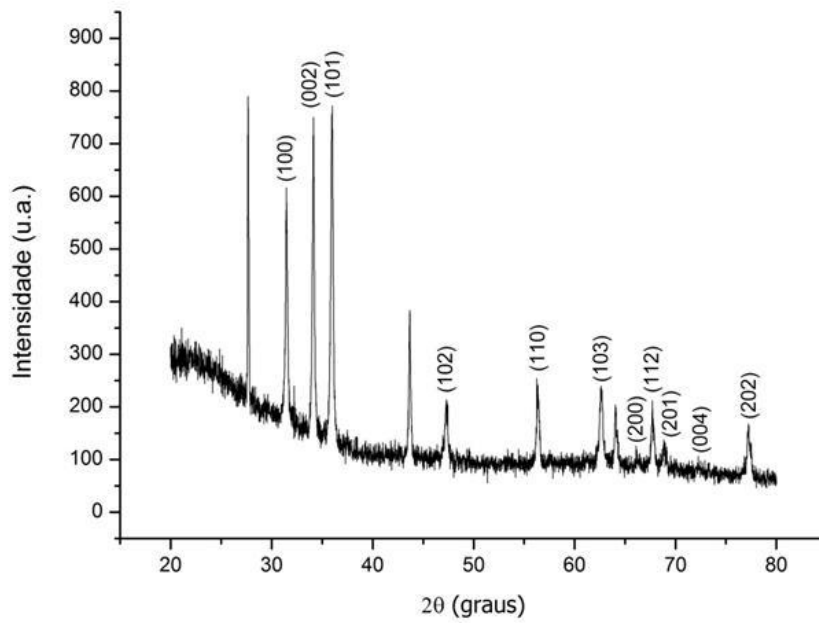


Figura 56 - Difratoograma referente à amostra PT-07.

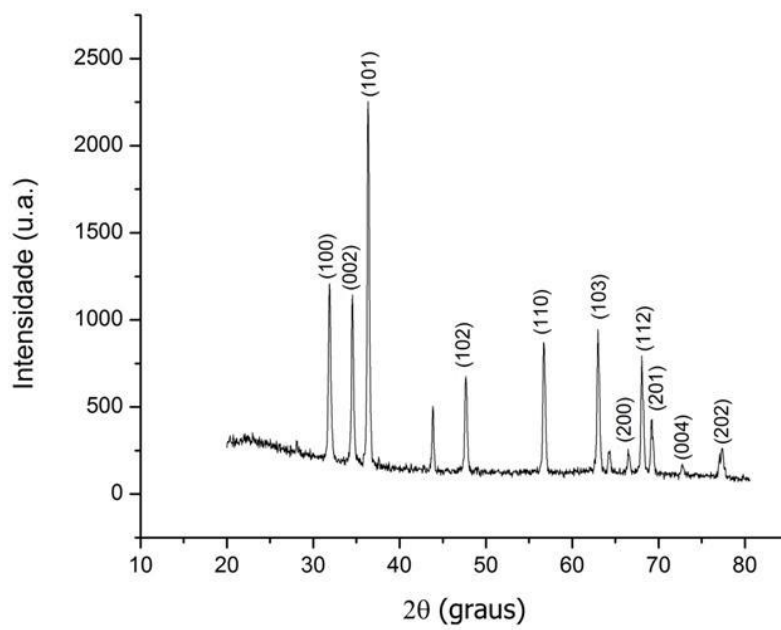


Figura 57 - Difratoograma referente à amostra PT-09.

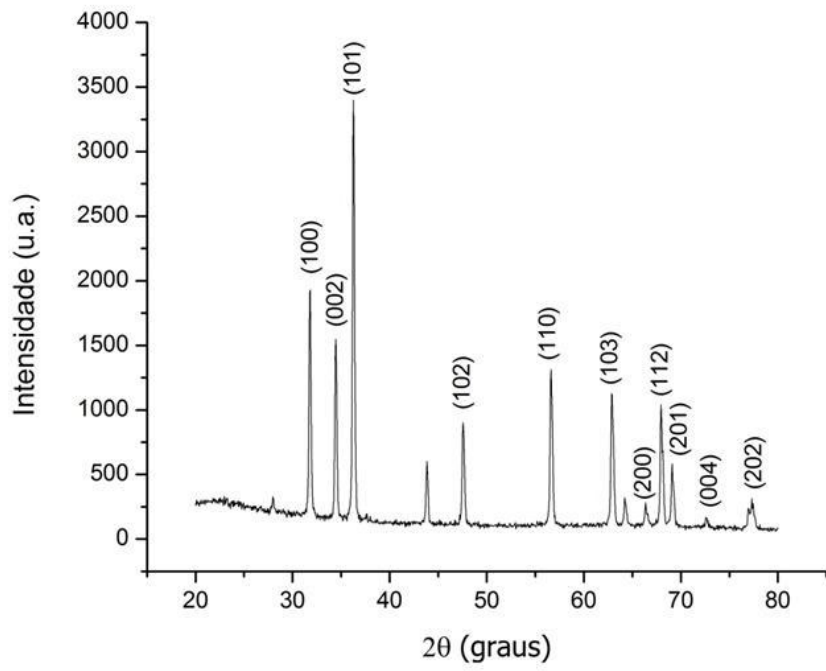


Figura 58 - Difratoograma referente à amostra PT-10.

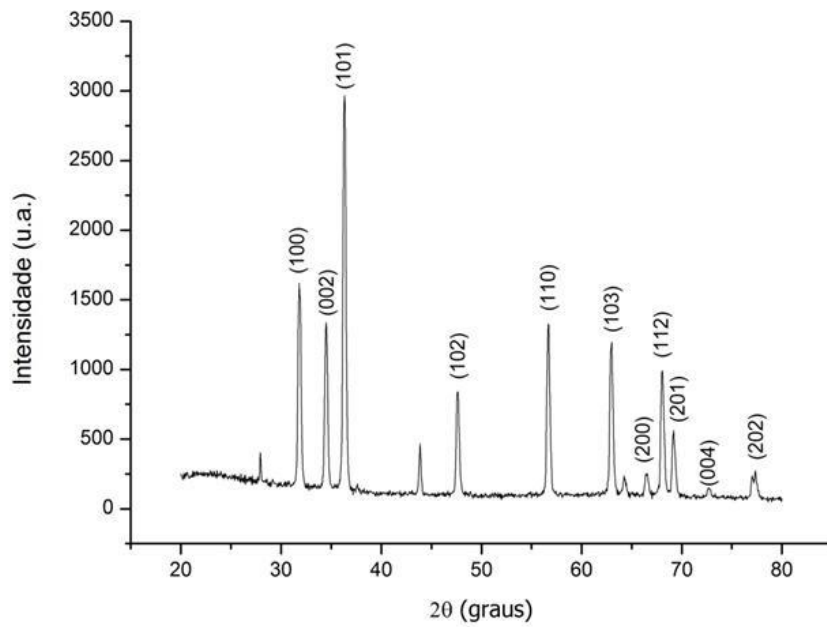


Figura 59 - Difratoograma referente à amostra PT-11.

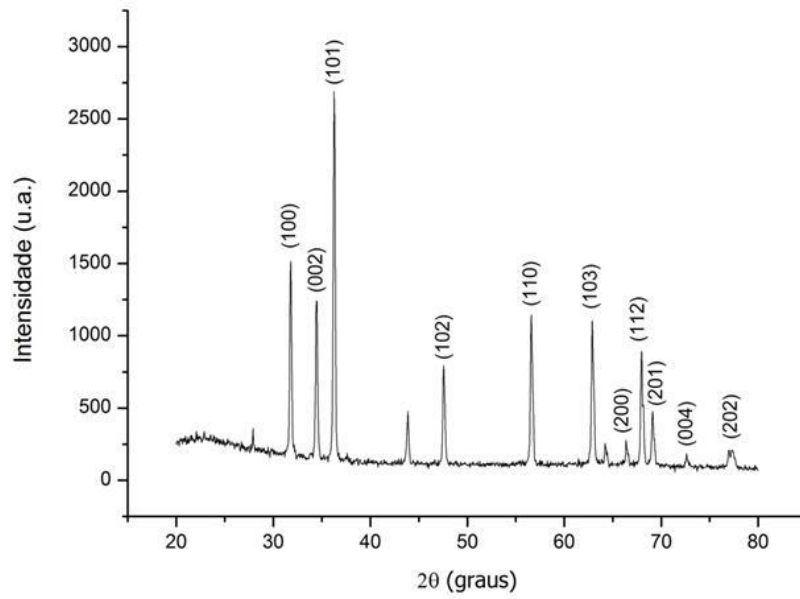


Figura 60 - Difratoograma referente à amostra PT-12.

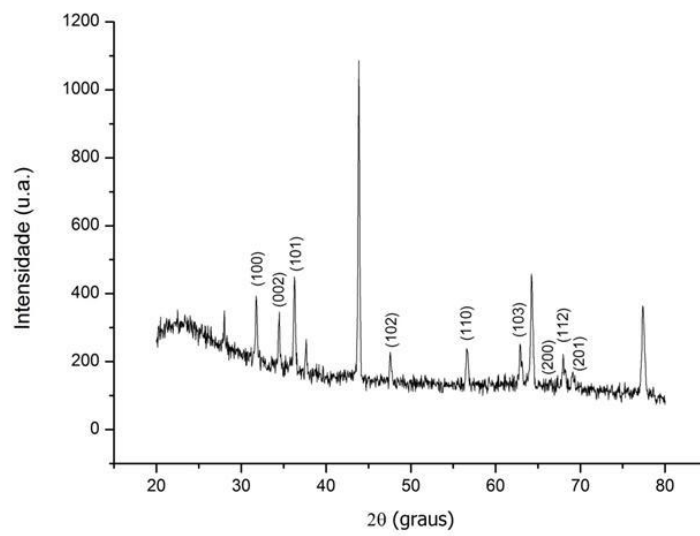


Figura 61 - Difratoograma referente à amostra PT-13.

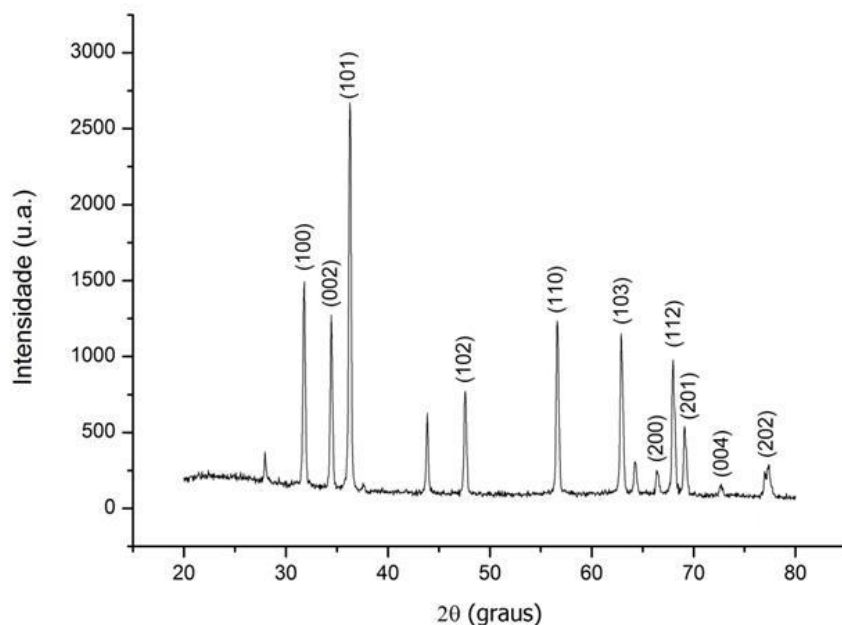


Figura 62 - Difratograma referente à amostra PT-14.

Os picos correspondentes ao substrato são todos os picos não referenciados nas amostras. Em contrapartida, picos marcados no difratograma correspondem à estrutura cristalina da wurtzita referente ao Óxido de Zinco (Figura 2).

O difratograma referente à amostra PT-13 não está nítido o suficiente devido a baixa quantidade de amostra produzida. Os picos com sinais mais fracos são sobrepostos pelo sinal do background.

O pico referente ao plano (202) está muito próximo ao pico do porta amostra que encontra-se em $77,36^\circ$, devido a este fator é possível visualizar um pico mais largo com dois picos.

A partir dos difratogramas obtidos, foram extraídos os valores que correspondem ao tamanho de coerência das amostras, que em muitos casos pode ser aproximado ao tamanho de grão. Para o cálculo do tamanho de coerência foi utilizada a fórmula de Scherrer (Equação (10)) e o valor de largura meia altura (FWHM) do pico mais intenso de cada amostra, referente ao plano cristalino (101). Os valores de tamanho de coerência e figuras com o FWHM estão apresentados a seguir:

Amostra pós-tratamento	Temp. Máx. (°C)	FWHM (graus)	2θ (graus)	Tam. De coerência (nm)	Proporções em % mássica na sol. Precursora (PVA / Ac.Zn / Lauril)		
PT-05	600	0,3783	36,05	22,10	7,02	4,98	0,23
PT-06	600	0,3634	36,07	23,15	7,00	10,30	0,22
PT-07	600	0,2694	36,0	31,04	7,01	20,02	0,23
PT-08	600	-	-	-	7,04	0	0,23
PT-09	800	0,2871	36,36	29,17	7,00	4,99	0,23
PT-10	800	0,2375	36,27	35,24	7,01	10,05	0,22
PT-11	800	0,3311	36,32	25,59	7,04	15,04	0,22
PT-12	1000	0,23	36,27	36,47	7,00	4,99	0,23
PT-13	1000	0,2385	36,27	35,70	7,01	10,05	0,22
PT-14	1000	0,2619	36,27	32,42	7,04	15,04	0,22

Tabela 14- Valores obtidos a partir da análise dos difratogramas referenciados com as soluções precursoras.

Notou-se que a temperatura possui uma relação direta com o tamanho de coerência, as amostras tratadas a temperatura de 1000°C tem um tamanho maior tamanho de coerência em relação às amostras tratadas a temperaturas inferiores. Salientando que as amostra PT-07 e PT-11 não podem ser comparadas, pois não possuem as mesmas concentrações na solução precursora.

Outra análise que pode ser efetuada é a média do tamanho de coerência por temperatura:

- ❖ Média do tamanho de coerência das amostras tratadas a 600°C: 25 nm.
- ❖ Média do tamanho de coerência das amostras tratadas a 800°C: 30 nm.
- ❖ Média do tamanho de coerência das amostras tratadas a 1000°C: 34 nm.

A cada 200°C o valor médio de coerência das amostras tratadas varia em torno de 5 nm.

Estes resultados caracterizam o término da “*prospecção*”. Como pré-determinado o próximo capítulo será destinado a uma única amostra de nanofios de PVA e acetato de Zinco, sendo a concentração de seus componentes e parâmetros de produção determinados via a pesquisa feita na “*prospecção*”. A

amostra será tratada nas três temperaturas utilizadas até o momento, originando três novas amostras que serão caracterizadas e discutidas ao decorrer desta última sessão.

4.7 Amostras definitivas e caracterizações complementares

As análises e produção das amostras definitivas têm como intuito demonstrar a reprodutibilidade da técnica apresentada, assim como explorar outras propriedades dos nanofios de Óxido de Zinco. Para a amostra definitiva foram usadas as seguintes concentrações:

Solução	H2O (% m.*)	PVA (% m.*)	Ac. Zn (% m.*)	LSS (% m.*)
Pzn-24	77,7	7,0	15,0	0,2

Tabela 15 - Valor referente a solução Pzn-24, base para as amostras definitivas.

A amostra, depois de misturada e homogeneizada, foi depositada via *electrospinning*, resultando assim em nanofios de PVA, acetato de Zinco e LSS. Lembrando que o surfactante possui concentrações ínfimas nos nanofios. Segue a tabela com os valores referentes aos parâmetros de deposição:

Solução	Amostra	Alta tensão (kV)	Vazão (μ l/s)	Distância (cm)	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Tempo (h:m)
Pzn-24	PZ-DEF	17,4	0,35	20	23	51	14:00

Tabela 16 - Valores dos parâmetros do equipamento de *electrospinning* para a amostra PZ-DEF.

A partir da membrana de nanofios obtidas foram registradas as seguintes imagens utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução:

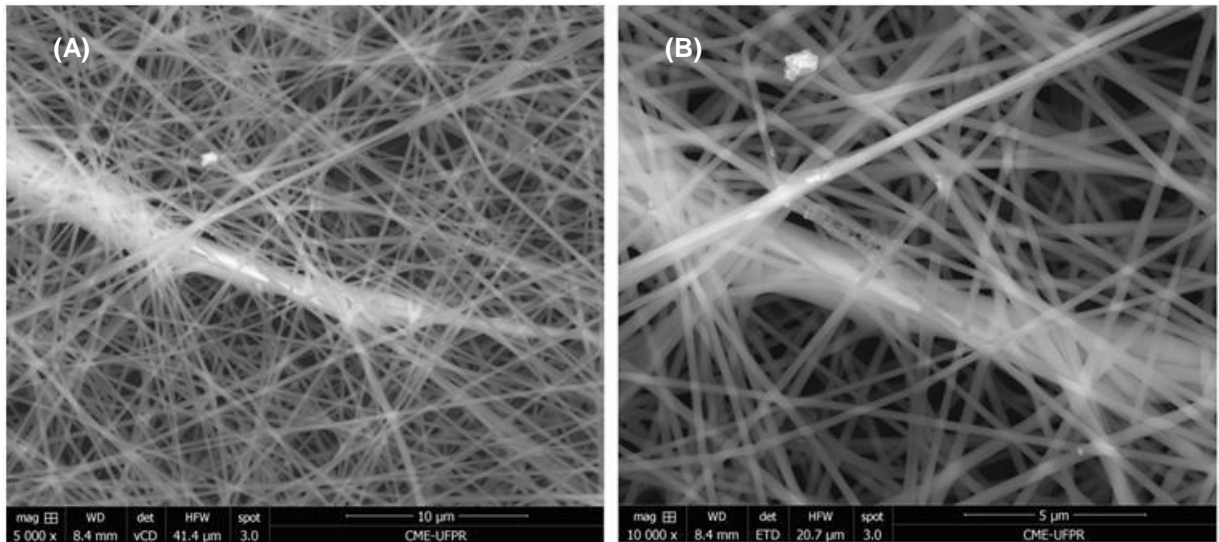


Figura 63 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PZ-DEF - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

O próximo passo é o tratamento térmico, como pré-determinado as temperaturas usadas serão de: 600°C, 800°C e 1000°C. Respeitando o tempo de exposição de 4 horas na temperatura máxima.

Uma série de novas caracterizações foi feita com as nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas:

- I. Caracterização morfológica por microscópio eletrônico de varredura
- II. Caracterização por microscopia RAMAN.
- III. Caracterização das fases cristalinas por difração de raios-x.
- IV. Caracterização comparativa por EDS na amostra “PZ-DEF” e “PT-DEF 1000”.
- V. Caracterização por catodoluminescência

Seguindo a ordem das caracterizações propostas, as imagens feitas por MEV de alta resolução serão apresentadas a seguir:

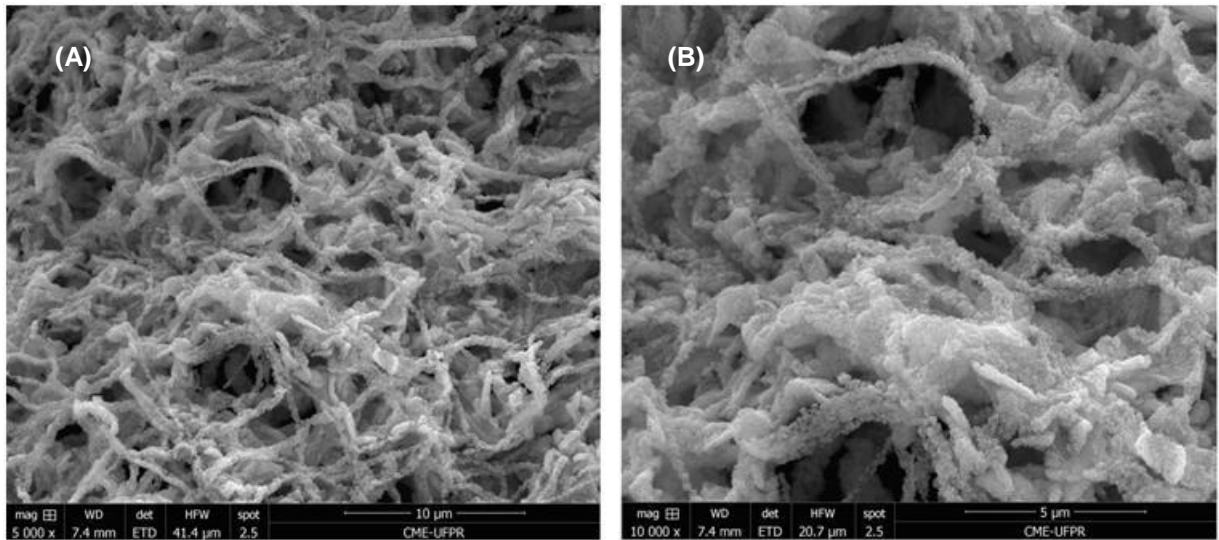


Figura 64 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 600 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

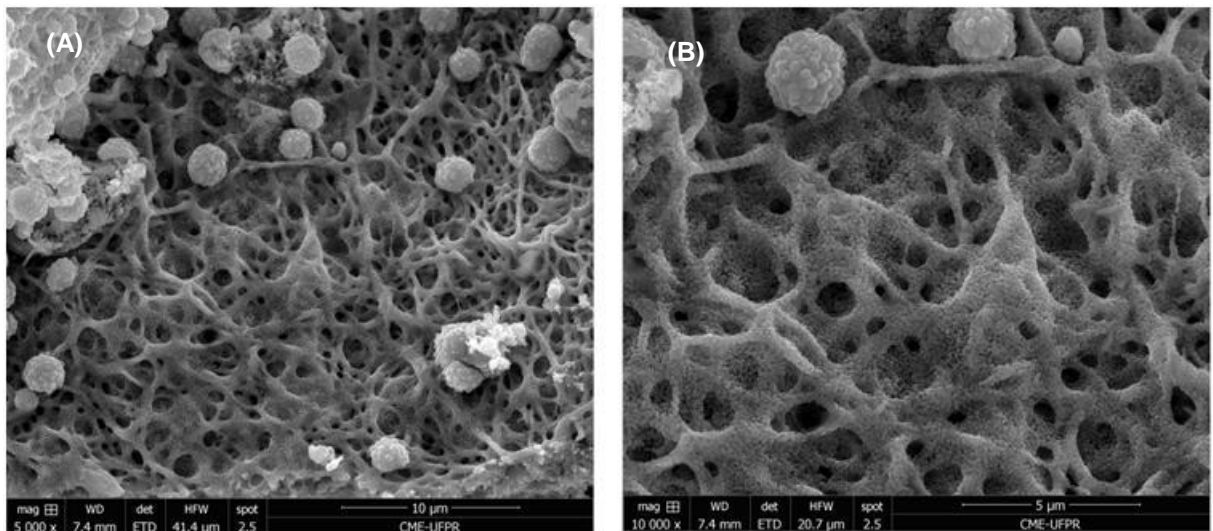


Figura 65 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 800 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

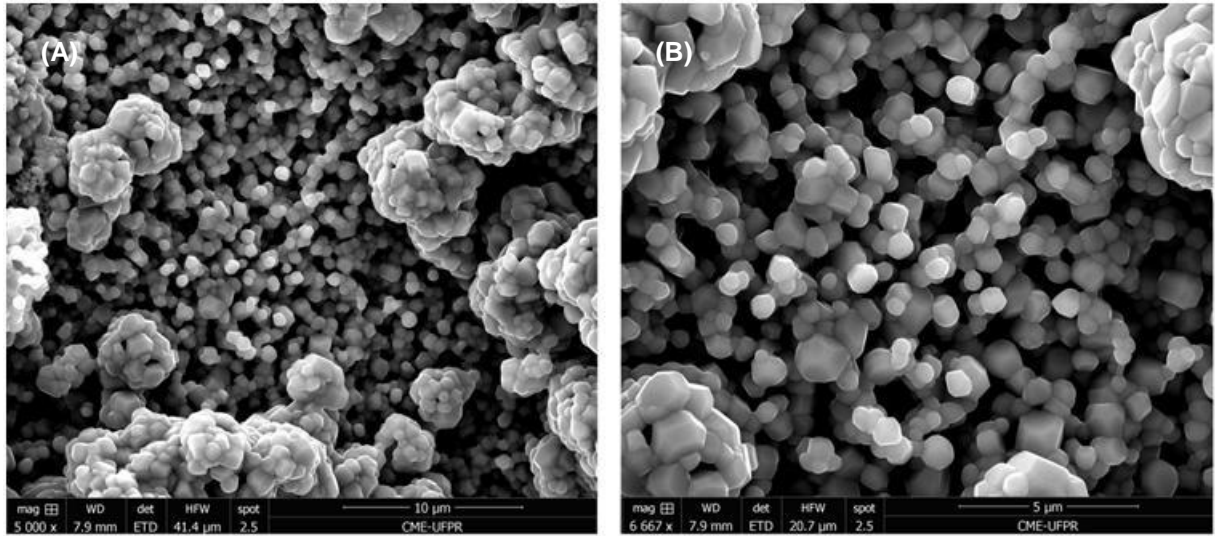


Figura 66 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra PT-DEF 1000 - (solução precursora: 7,0% PVA, 15,0% Acetato de Zinco, 0,2% LSS). Aumento: (A) 5000x, (B) 10000x.

Usando o software Image J, foram determinadas as dimensões das nanoestruturas obtidas:

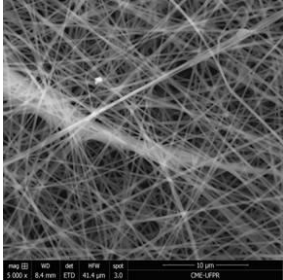
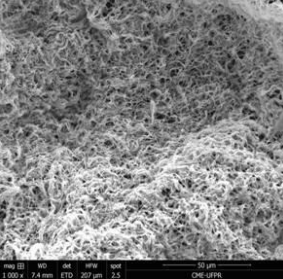
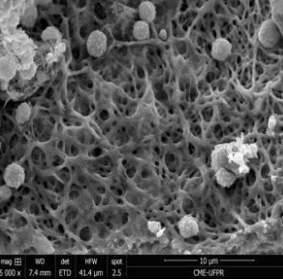
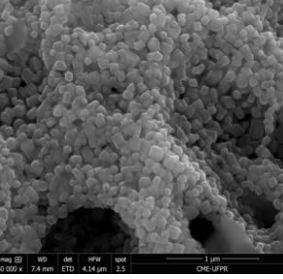
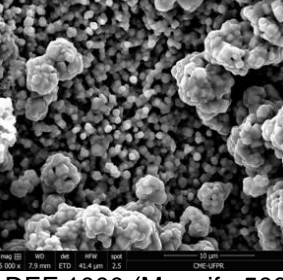
Amostra pós-tratamento	Diâm. Mín.(nm)	Diâm. Máx.(nm)	Diâm. Médio (nm)
 <p>PZ-DEF (Magnif.: 5000x)</p>	212	442	319
 <p>PT-DEF 600 (Magnif.: 1000x)</p>	307	820	513
 <p>PT-DEF 800 NANOFIOS (Magnif.: 5000x)</p>	164	822	430
 <p>PT-DEF 800 – NANOPART. (Magnif.: 50000x)</p>	59	155	104
 <p>PT-DEF 1000 (Magnif.: 5000x)</p>	431	1322	810

Tabela 17 - Valores referentes as dimensões dos nanofios e das nanoestruturas.

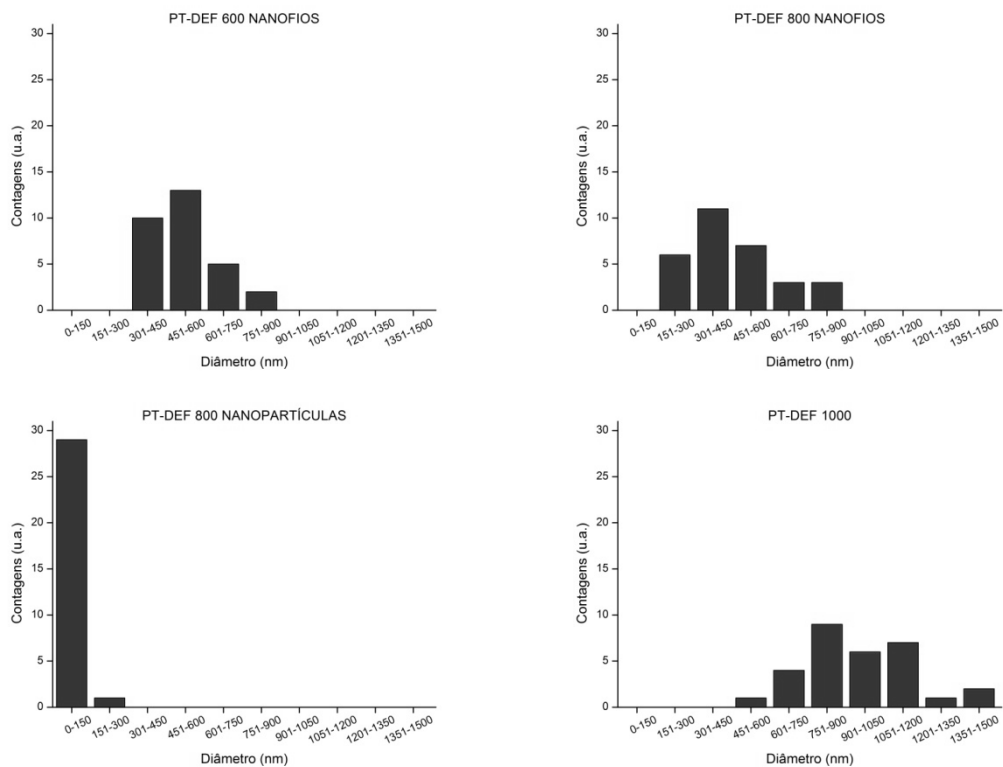


Figura 67 - Gráficos com a dispersão de tamanho para cada amostra. Contagem de 30 nanoestruturas de Óxido de Zinco.

Analisando as imagens de alta magnificação obtidas usando o microscópio eletrônico de alta resolução notou-se um padrão de formação, relacionado à morfologia das nanoestruturas produzidas. Na Figura 68, da amostra PT-DEF 800, é possível ver que os grãos de ZnO estão conectados uns aos outros, formando a estrutura dos nanofios. Em contrapartida, na amostra PT-DEF 1000 (Figura 69), não houve formação de nanofios, analisando as imagens de alta magnificação desta amostra foi possível visualizar as regiões onde provavelmente as nanopartículas se encaixavam mecanicamente umas as outras (Figura 69-B). Acredita-se que devido a alta temperatura utilizada na amostra PT-DEF 1000, as nanopartículas de ZnO expandiram muito e como as nanopartículas vizinhas estavam muito coladas, a estrutura original do nanofio colapsou, formando apenas nanopartículas de ZnO separadas espacialmente ou coladas formando *clusters* Figura 69.

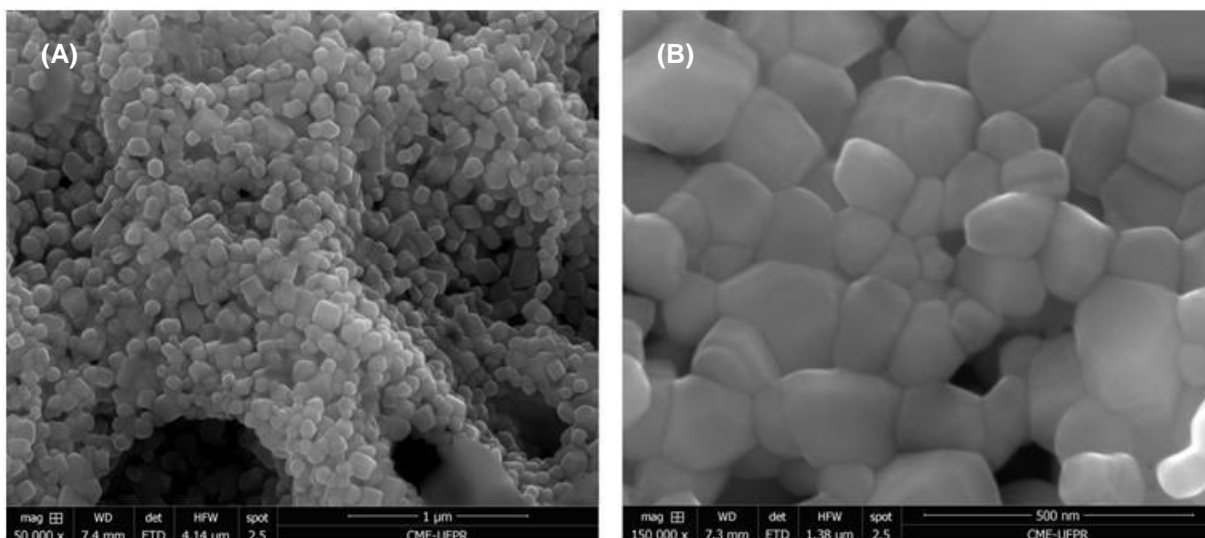


Figura 68 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 800°C, PT-DEF 800. Aumento: (A) 50000x, (B) 150000x.

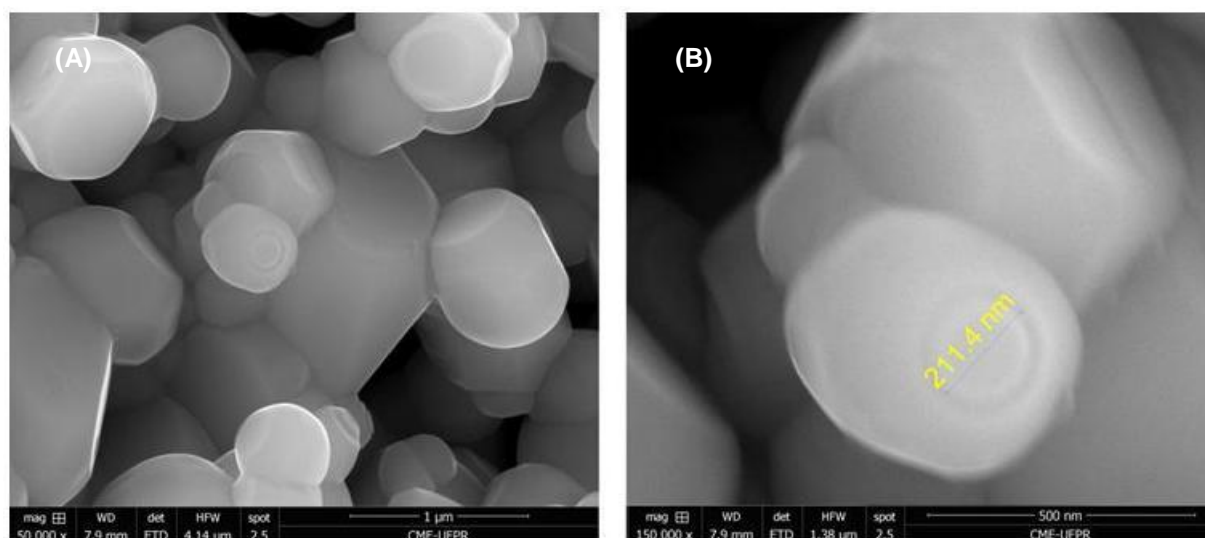


Figura 69 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 1000°C, PT-DEF 1000. Aumento: (A) 50000x, (B) 150000x.

Analisando a imagem de alta magnificação da amostra PT-DEF 600 é possível notar que a temperatura também influencia na forma das nanopartículas de ZnO. As nanopartículas da Figura 70 aparentam ter uma forma menos definida em relação às outras amostras.

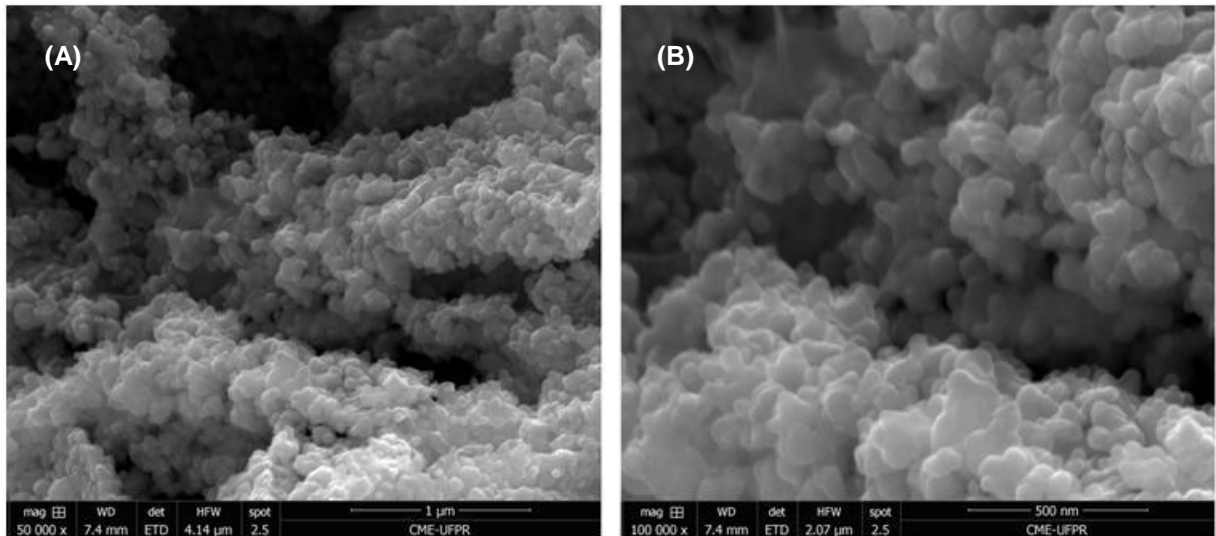


Figura 70 - Imagens de microscopia eletrônica da amostra tratada em 600°C, PT-DEF 600. Aumento: (A) 50000x, (B) 100000x.

Isto é ainda mais evidenciado analisando os espectros obtidos via microscopia Raman. De acordo com A. Khan (KHAN, 2010), é possível obter um espectro Raman diferente para cada nanoestrutura de ZnO. E isto é evidenciado sobrepondo os espectros obtidos para cada amostra. A forma do sinal obtido nas amostras PT-DEF 800 E PT-DEF 1000 é praticamente o mesmo, enquanto para PT-DEF 600 apresenta outro espectro.

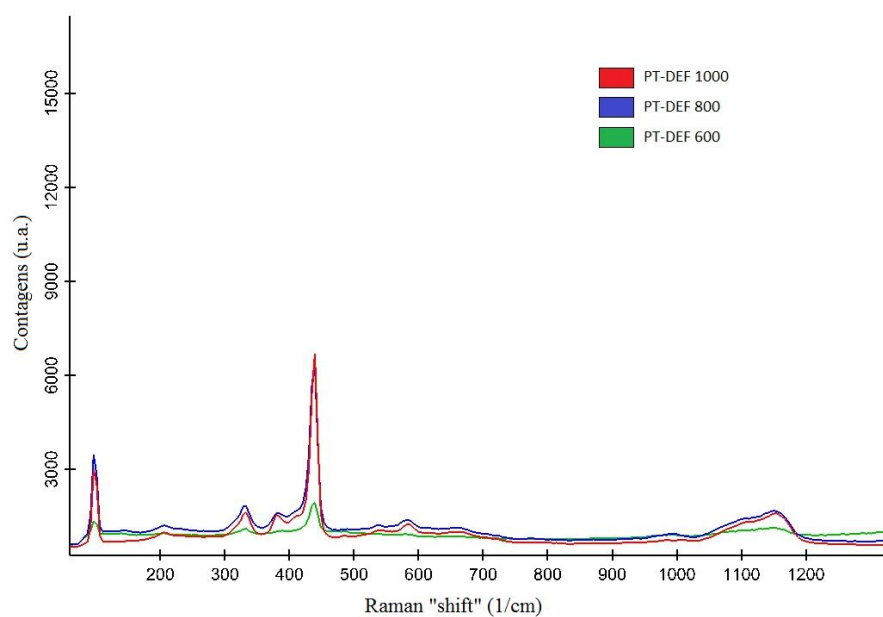


Figura 71 - Espectros Raman alinhados.

Estes resultados são próximos aos obtidos por A. Khan (KHAN, 2010), para a amostra PT-DEF 600 o espectro referente os nanofios. Em contrapartida as amostras PT-DEF 800 e PT-DEF 1000 não possuem um espectro característico, porém são próximos aos espectros de tetrapods e nanoflores.

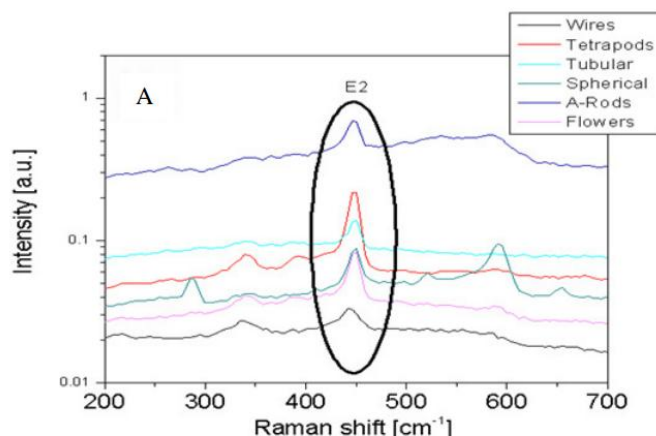


Figura 72 - Espectro Raman de nanoestruturas de Óxido de Zinco.

A próxima etapa consiste a apresentação dos resultados obtidos via difração de raios-x. Como referência, um difratograma da amostra PZ-DEF também foi obtido. Os resultados das medidas por difração de raios-x e os dados referentes às amostras definitivas podem ser encontrados a seguir:

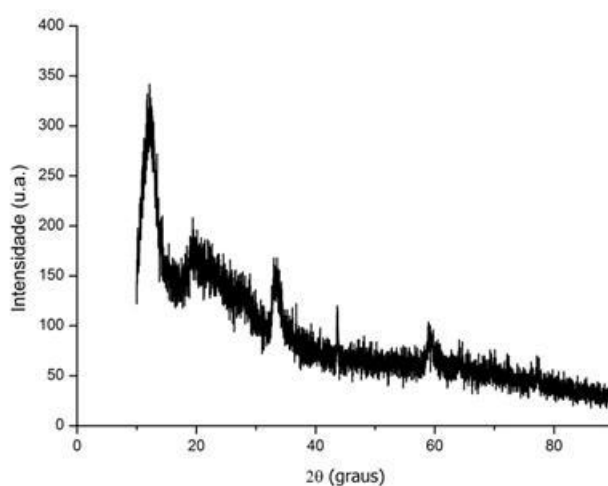


Figura 73 - Difratograma referente à amostra PZ-DEF.

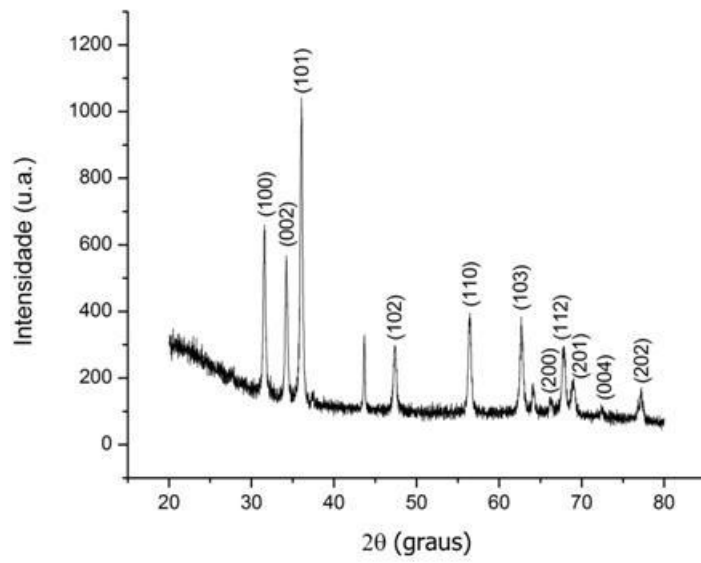


Figura 74 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 600.

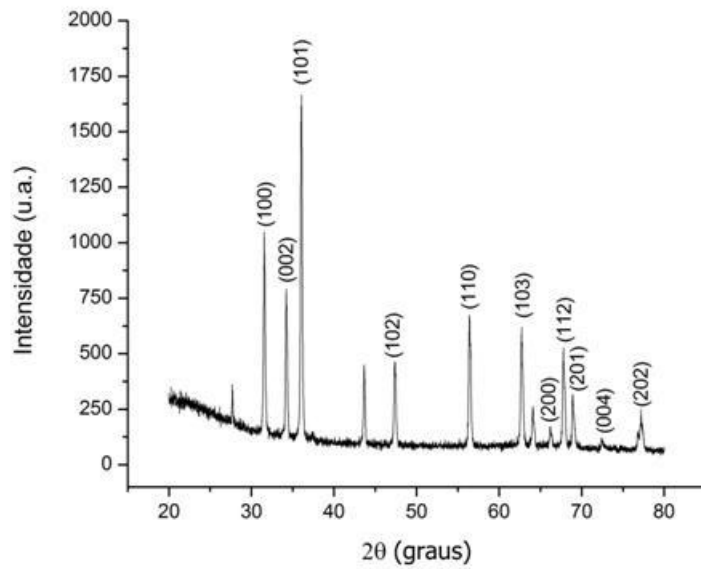


Figura 75 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 800.

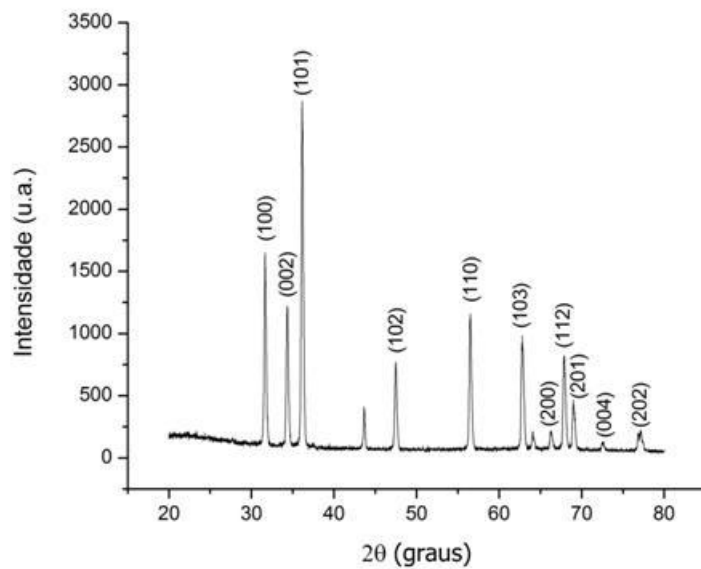


Figura 76 - Difratoograma referente à amostra PT-DEF 1000.

Extraindo a informação necessária dos difratogramas para calcular o tamanho de coerência, utilizando o pico referente ao plano cristalino (101), foi possível montar a tabela que relaciona as amostras com seus respectivos tamanhos de coerência:

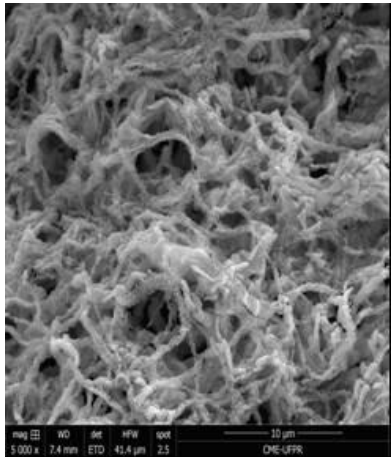
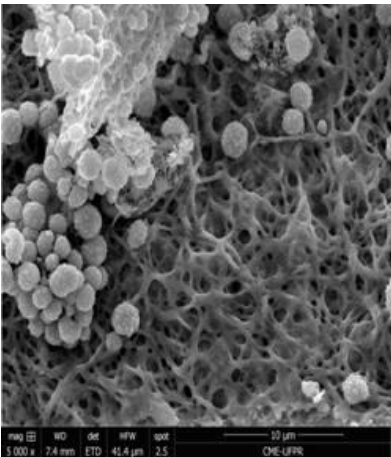
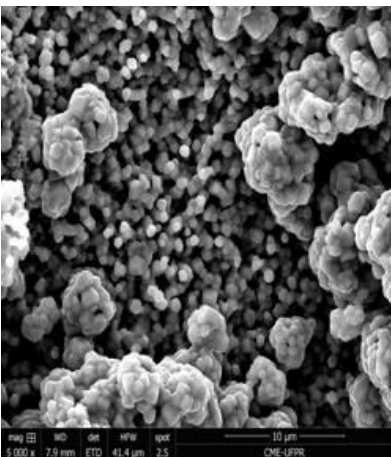
Amostra pós-tratamento	Temp. Máx. (°C)	FWHM (graus)	2θ (graus)	Tam. De coerência (nm)	Proporções em % mássica na sol. Precursora (PVA / Ac.Zn / LSS)		
 <p data-bbox="405 808 555 835">PT-DEF 600</p>	600	0,3385	36,05	24			
 <p data-bbox="405 1310 555 1337">PT-DEF 800</p>	800	0,2439	36,05	34	7,0	15,0	0,2
 <p data-bbox="405 1812 555 1839">PT-DEF 1000</p>	1000	0,2871	36,14	29			

Tabela 18- Valores obtidos a partir da análise dos difratogramas referenciados com cada amostra. Magnificação das imagens: 5000x.

Foram feitas medidas de EDS (BEARDEN, 1967) entre a amostra PZ-DEF e PT-DEF 1000, com o intuito de demonstrar a redução do carbono referente ao PVA e a parte orgânica do acetato de Zinco.

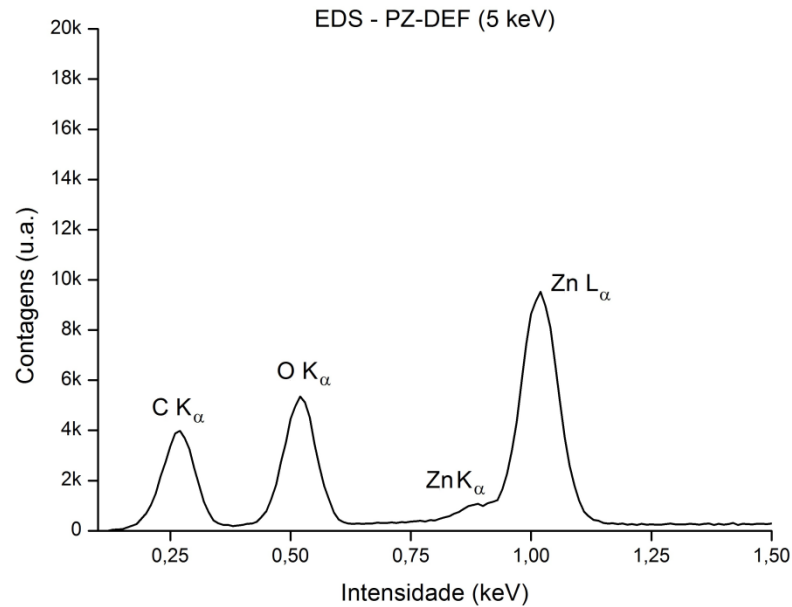


Figura 77 - Espectro de EDS referente à amostra "PZ-DEF".

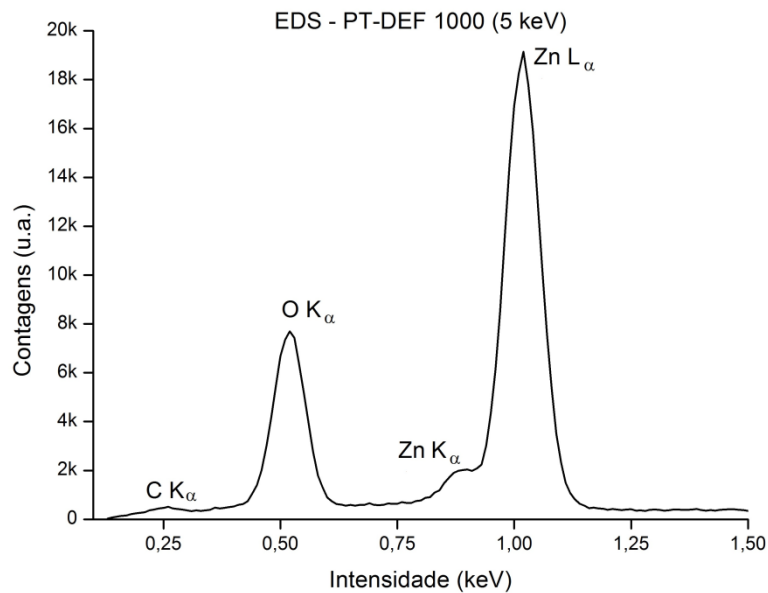


Figura 78 - Espectro de EDS referente à amostra PT-DEF 1000.

Claramente a amostra com tratamento térmico possui majoritariamente Óxido de Zinco em sua formulação, o baixo pico de Carbono encontrado pode estar

relacionado com a fita adesiva usada para colar as nanoestruturas ao suporte, ou até mesmo aos resquícios de carbono da parte orgânica.

Por fim, foram feitas medidas e imagens pela técnica de catodoluminescência acoplada ao MEV, e seus resultados estão apresentados na Tabela 19.

Sobrepondo as imagens obtidas por MEV, o sinal e o espectro de CL, foram montadas as imagens a seguir:

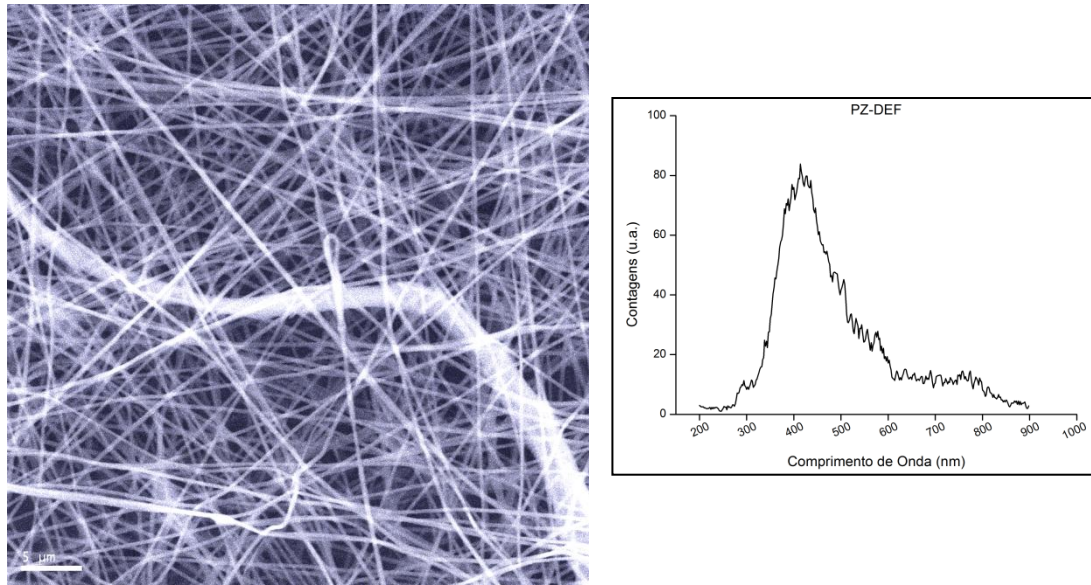


Figura 79 – Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PZ-DEF, coloração determinada pelo espectro de CL.

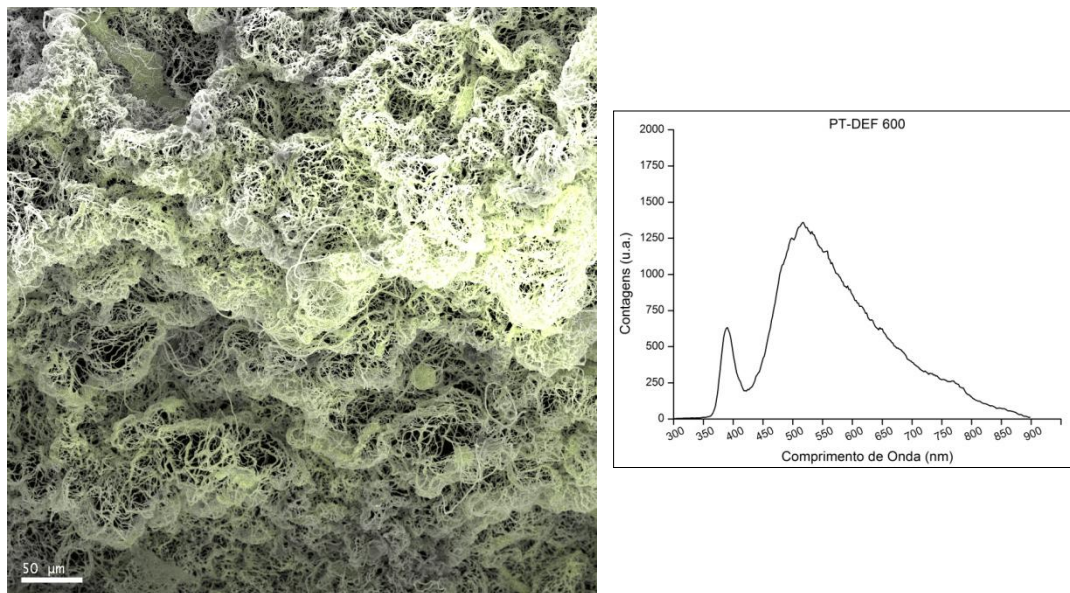


Figura 80 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 600, coloração determinada pelo espectro de CL.

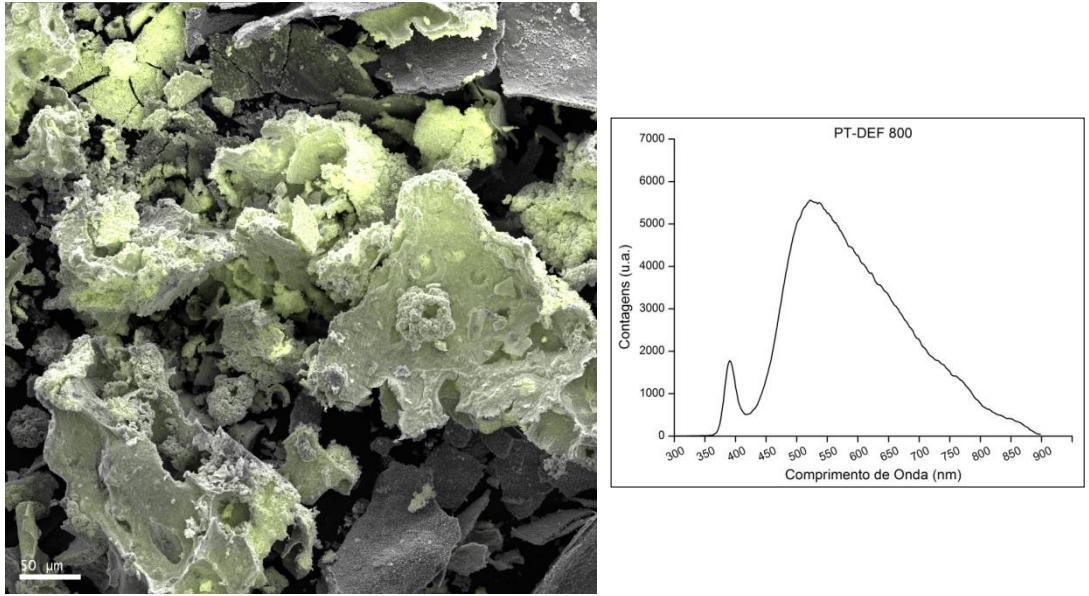


Figura 81 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 800, coloração determinada pelo espectro de CL.

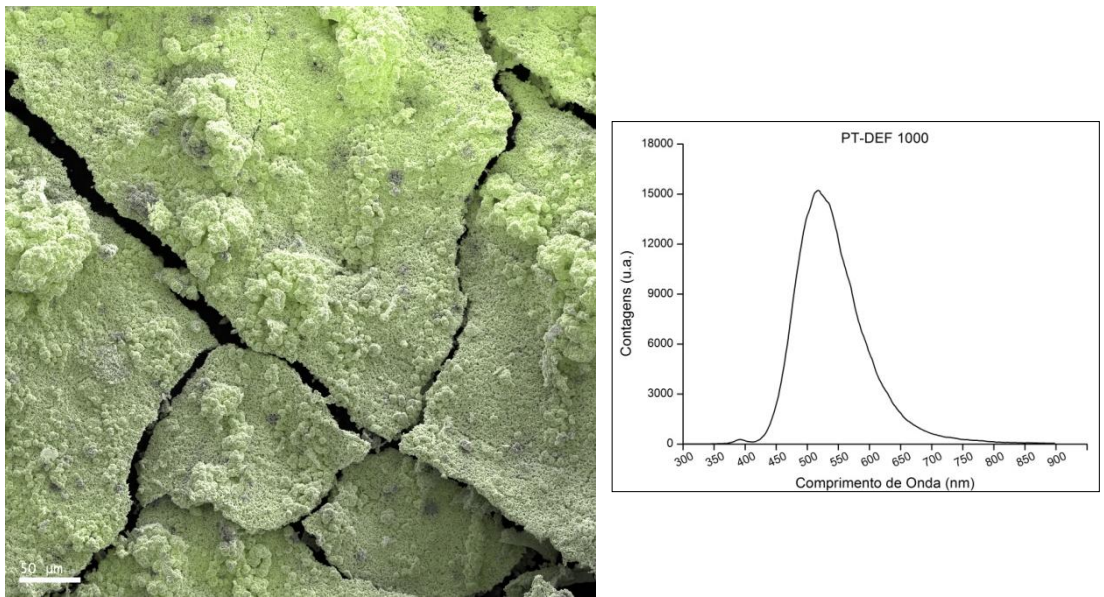


Figura 82 - Sobreposição da imagem de MEV e sinal CL da amostra PT-DEF 1000, coloração determinada pelo espectro de CL.

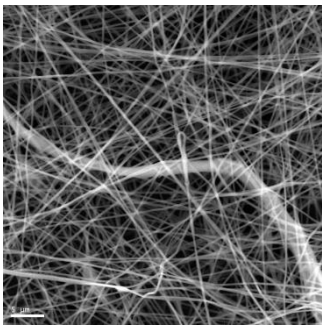
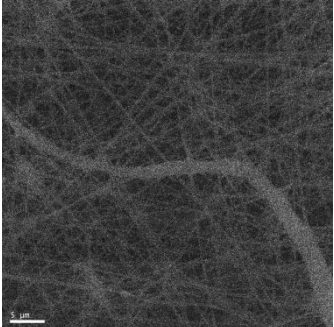
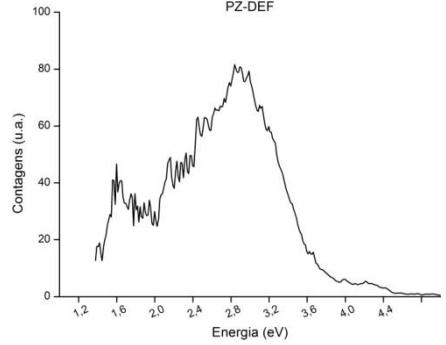
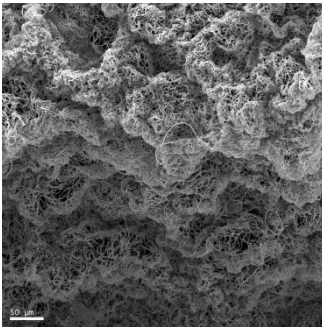
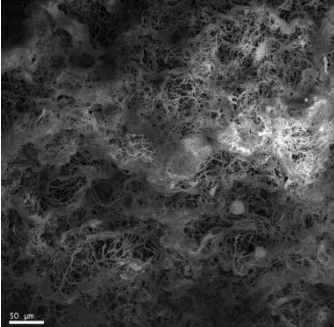
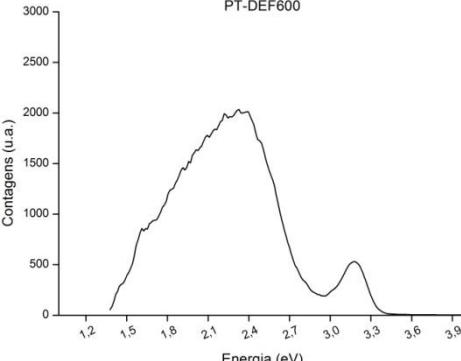
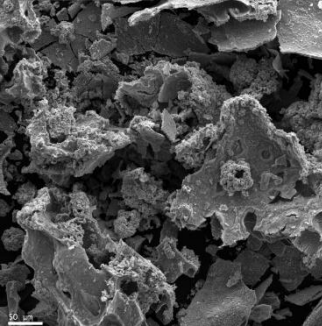
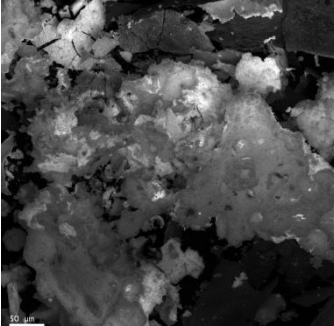
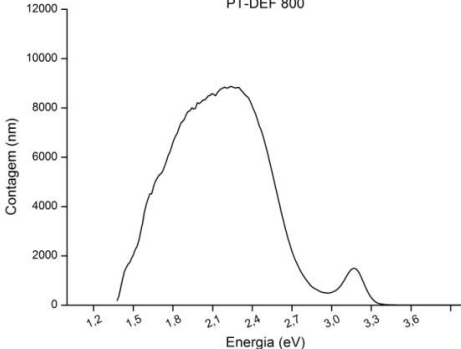
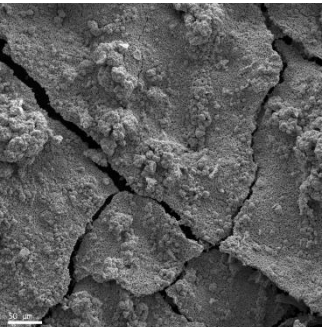
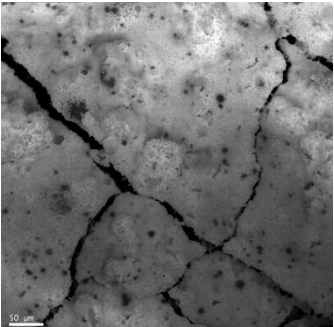
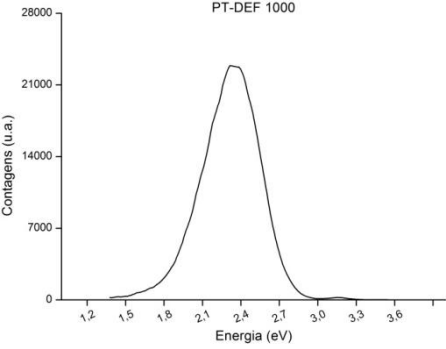
Imagem MEV	Sinal CL	Espectro de Energia + GAP de energia
		 <p>PZ-DEF</p>
		 <p>PT-DEF600</p> <p>Gap: 3,18 eV</p>
		 <p>PT-DEF 800</p> <p>Gap: 3,16 eV</p>
		 <p>PT-DEF 1000</p> <p>Gap: 3,16 eV</p>

Tabela 19 - Resultados da análise por Catodoluminescência.

Comparando os espectros de energia obtidos por CL, notou-se que a banda de defeitos, localizada entre 1,5 eV e 2,9 eV, crescia em numero de contagens e tornava-se mais estreita quanto maior era a temperatura de tratamento térmico. Assim como o sinal referente ao gap de energia, representado pelo pico de valor máximo igual 3,16 eV, o qual decresceu em contagens conforme o aumento de temperatura. Estas mudanças são atribuídas a várias causas diferentes: vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e vacâncias de Zinco (FAN, DUTTA, *et al.*, 2006). Sendo todas ligadas diretamente à temperatura de tratamento das nanoestruturas. Este resultado refletiu diretamente no sinal de CL, o qual esta relacionada à qualidade óptica das nanoestruturas. A imagem de CL da amostra PT-DEF 1000 (Figura 82) possui um sinal luminescente mais homogêneo em relação ao sinal das amostras PT-DEF 600 (Figura 80) e PT-DEF 800 (Figura 81), isto ocorre pela grande quantidade de defeitos, evidenciado na quantidade de contagens feitas no espectro de energia apresentado na Tabela 19.

Retomando ao mecanismo proposto para formação dos nanofios, discutido na Figura 51, foi feita uma extrapolação do processo. De acordo com a Figura 83, a equação demonstra o processo de calcinação dos nanofios em sua estrutura química final, resultando na formação de nanocristais de Óxido de Zinco, que por sua vez formavam as nanopartículas de Zinco. Acredita-se que a preservação da morfologia dos nanofios está ligada com a temperatura de tratamento térmico e a quantidade de Acetato de Zinco na solução precursora.

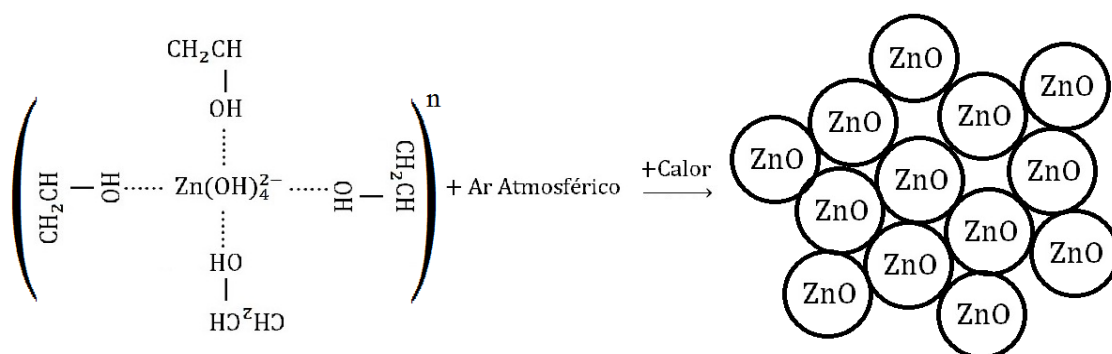


Figura 83 - Processo de formação dos nanocristais de Óxido de Zinco através da calcinação dos nanofios.

Reunindo todos os resultados obtidos até então, é possível afirmar que não há formação de nanofios em 1000°C, pois os nanocristais que se formam nesta temperatura são grandes o suficiente para colapsar a estrutura original dos nanofios, quebrando-o ou formando agregados de nanocristais (nanopartículas e nano-aglomerados). Esta suposição é reforçada pela Figura 69, a qual evidencia regiões onde as nanopartículas eram conectadas originalmente.

Em contrapartida, as amostras que possuíam baixa concentração mássica de acetato de Zinco (5%) na solução precursora (amostras da fase de “prospecção”), não foram capazes de manter a estrutura dos nanofios, pois havia uma grande diferença de espaço entre os nanocristais, ou seja, não houve a ligação entre nanocristais vizinhos para formação dos nanofios.

No próximo capítulo, foram resumidos e apresentados todos os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

5 Conclusão

Os resultados de cada etapa estão sumarizados para uma melhor compreensão dos objetivos cumpridos.

5.1 Produção de nanofios de PVA e acetato de zinco.

- ✓ Foram produzidos e caracterizados morfologicamente nanofios de acetato de zinco e PVA, porém possuíam vários agregados ao longo de sua morfologia.
- ✓ À partir do estudo teórico feito, com referencias nos trabalhos de Hohman e Fridrikh (HOHMAN, SHIN, *et al.*, 2001) (FRIDRIKH, YU, *et al.*, 2003) foi possível entender melhor a o funcionamento da técnica, adicionando um novo componente a mistura, o surfactante LSS. Acarretando em mudanças significantes na morfologia das amostras produzidas, eliminando os agregados (*beads*) da estrutura dos nanofios.

5.2 Produção de nanofios de PVA e acetato de zinco sem agregados.

- ✓ Com a adição de LSS nas soluções, foram produzidos nanofios de altas concentrações de acetato de Zinco com morfologia uniforme (sem agregados), isto pode ser confirmado nas imagens e informações obtidas pelas análises de microscopia eletrônica de varredura. Notou-se que mesmo em baixas concentrações, o LSS, demonstrava resultados surpreendentes.
- ✓ Foram escolhidas diversas concentrações para um de estudo preliminar, chamado neste trabalho de “*prospecção*”. Com este estudo esperou-se determinar parâmetros para produção de uma amostra definitiva, que seria tratada termicamente em três temperaturas diferentes, originando três novas amostras. As quais passariam por novas caracterizações.

5.3 Produção de nanoestruturas de Óxido de Zinco.

- ✓ As amostras da “*prospecção*” foram calcinadas por 4 horas em diferentes temperaturas (600°C, 800 °C e 1000°C).
- ✓ As nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas passaram por análises morfológicas por MEV e das fases cristalinas por difração de raios-x.
- ✓ Notou-se que a concentração de precursores e a temperatura utilizada para calcinação estava intimamente ligada com a morfologia final das

nanoestruturas de Óxido de Zinco. Partindo das reações químicas na solução precursora, foi possível demonstrar as origens do encapsulamento do precursor do Óxido de Zinco na matriz de PVA.

5.4 Amostras definitivas e caracterizações.

- ✓ A partir das amostras usadas na “*prospecção*”, uma concentração definitiva foi escolhida para a solução precursora, sendo os valores: 7% PVA, 15% acetato de Zinco, e 0,2% LSS. O tratamento térmico da amostra definitiva foi feito nas temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C por 4 horas, originando três novas amostras.
- ✓ As amostras passaram pelas seguintes caracterizações: MEV de alta resolução, Difração de raios-x, Espectroscopia Raman e EDS.
- ✓ Nas análises de MEV e DRX, o electrospinning reproduziu os resultados esperados. Foi possível reproduzir os nanofios e nanoestruturas apresentados na etapa de “*prospecção*”, assim como os resultados nas caracterizações foram próximos aos obtidos anteriormente.
- ✓ Na análise por espectroscopia Raman, foi possível obter um resultado próximo ao de A. Khan (KHAN, 2010), o qual relaciona as nanoestruturas de Óxido de Zinco com o espectro Raman.
- ✓ A técnica de EDS demonstrou a grande redução no pico de Carbono, referente à porção orgânica dos nanofios, na amostra tratada termicamente a 1000°C. Assim como, o aumento nas contagens dos picos de Oxigênio e Zinco.
- ✓ Em catodoluminescência foi constatado que as amostras com temperaturas elevadas de tratamento térmico possuem uma banda de defeitos mais expressiva, acarretando em uma melhor qualidade no sinal luminescente das amostras.
- ✓ Com as análises das caracterizações morfológicas, foi possível explicar as diferentes morfologias obtidas pela variação de temperatura e concentração de precursores.

6 Referências bibliográficas

- ANITHA, S.; THIRUVADIGAL, D. J. **Systematic investigation on electrospun nanofibrous composite membrane of ZnO/polymer for UV sensor superhydrophobic and antibacterial application**. Chennai: SRM UNIVERSITY, 2013.
- BARAKAT, N. A. M. et al. Spider-net within the N6, PVA and PU electrospun nanofiber mats using salt addition: Novel strategy in the electrospinning process. **Polymer**, 18, 2009. 4389-4396.
- BARUWATI, B.; KUMAR, D. K.; MANORAMA, S. V. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 119, Dezembro 2006. 676-682.
- BAUMGARTEN, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. **J. Colloid Interface Sci.**, 36, 1971. 71-79.
- BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, 30, 1959. 120-129.
- BEARDEN, J. A. X-ray Wavelengths. **Reviews of Modern Physics**, 39, n. 1, 1967. 78-124.
- BEEK, W. J. E.; WIENK, M. M.; JANSSEN, R. A. J. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer. **Advanced Materials**, 16, Junho 2004. 1009-1013.
- BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S. C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. **Science**, 314, 2006. 1757-1761.
- BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology, Volume 1**. [S.l.]: Springer, 2004.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1st Edition. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- DANG, H. Y.; WANG, J.; FAN, S. S. The synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmospheres. **Nanotechnology**, 14, 2003. 738.
- DING, B. et al. Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers. **Sensors**, 9, Março 2009. 1609-1624.
- EDN NETWORK. White LEDs Printed on Paper—A Doctoral Thesis—Part I. **EDN Network**. Disponível em: <<http://www.edn.com/design/led/4391796/2/White-LEDs-Printed-on-Paper-A-Doctoral-Thesis-Part-I>>. Acesso em: Novembro 2013.

ELMARCO. Elmarco Nanospider™ equipment. **Elmarco NANO FOR LIFE**, 2004. Disponivel em: <<http://www.elmarco.com>>. Acesso em: Novembro 2013.

ELMARCO. Elmarco Nanospider™ equipment. **Elmarco NANO FOR LIFE**. Disponivel em: <<http://img.radio.cz/pictures/r/veda/nanospider.jpg>>. Acesso em: Novembro 2013.

ELMARCO. Elmarco Nanospider™ equipment. **Elmarco NANO FOR LIFE**. Disponivel em: <<http://www.ft.tul.cz/depart/knt/web/images/obr/nanospider.jpg>>.

FAN, Z. et al. Electrical and photoconductive properties of vertical ZnO nanowires in high density arrays. **Applied Physics Letters**, 89, 2006. 213110- 213112.

FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. 1975504, 1934.

FORMHALS, A. **Method and apparatus for spinning**. 2349950, 1939.

FORMHALS, A. **Artificial thread and method of producing same**. 2187306, 1940.

FRIDRIKH, S. V. et al. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. **Physical Review Letters**, 90, n. 14, 2003.

GAO, P. X.; DING, Y.; WANG, Z. L. Crystallographic-Orientation Aligned ZnO Nanorods Grown by Tin Catalyst. **Nano Letters**, 2003. 1315-1320.

GARDINER, D. J. **Practical Raman Spectroscopy**. 1st Ed. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin And Heidelberg Gmbh & Co., 1989.

HOHMAN, M. M. et al. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. **Physics of Fluids**, 13, n. 2201, 2001. 2201-2220.

HOHMAN, M. M. et al. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. **Physics of Fluids**, 13, 2001. 2221-2236.

HU, P. A. et al. Creation of novel ZnO nanostructures: self-assembled nanoribbon/nanoneedle junction networks and faceted nanoneedles on hexagonal microcrystals. **Applied Physics A**, 78, 2004. 15-19.

HUANG, Z.-M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, 63, n. 15, 2003. 2223–2253.

KHAN, A. Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures. **J. Pak. Mater. Soc.**, 1, 2010. 5-9.

KIM, H.; MOON, J. Y.; LEE, H. S. Growth of ZnO Nanorods on Various Substrates by Electrodeposition. **Electronic Materials Letters**, 5, 2009. 135-138.

LĂMĂȚIC, I.-E.; BERCEA, M.; MORARIU, S. INTRINSIC VISCOSITY OF AQUEOUS POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS. **Revue Roumaine de Chimie**, 54, n. 11-12, 2009. 981–986.

LAUE, M. V. Concerning the detection of X-ray interferences. **Nobel Lectures, Physics**, 1915. 1901–1921.

LI, Q.; CHEN, S.-L.; JIANG, W.-C. Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat. **Journal of Applied Polymer Science**, 103, Janeiro 2007. 412-416.

LIU, K.; SAKURAI, M.; AONO, M. ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors. **Sensors**, 10, 2010. 8604-8634.

LIU, X. et al. In vivo wound healing and antibacterial performances of electrospun nanofibre membranes. **J. Biomed. Mater. Res. A.**, 94, n. 2, 2010. 499-508.

LIU, Y. et al. Growth of well-arrayed ZnO nanorods on thinned silica fiber and application for humidity sensing. **Optics Express**, 20, 2012. 19404-19411.

LUX RESEARCH INC. **Statement of Findings: Sizing Nanotechnology's Value Chain**. [S.I.]. 2004.

MANZANO, C. V. et al. Synthesis and luminescence properties of electrodeposited ZnO films. **Journal of Applied Physics**, 110, 2011.

MCMULLAN, D. D. Scanning electron microscopy 1928–1965. **Scanning**, 17, n. 3, 1995. 175–185.

MELCHER, J. R.; TAYLOR, G. I. Electrohydrodynamics: A review of the role of interfacial shear stresses. **Annual Review of Fluid Mechanics**, 1, 1969. 111-146.

MOGHADDAM, A. B. et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles and Electrodeposition of Polypyrrole/ZnO Nanocomposite Film. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 4, 2009. 247-257.

MORTON, W. J. **Method of dispersing fluids**. 705,691 , Julho 1902.

NIKOLIĆA, N. D. et al. Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes. **Advanced Powder Technology**, 24, 2013. 674-682.

OLSON, D. C. et al. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites. **Thin Solid Films**, 496, Fevereiro 2006. 26-29.

- PARK, J.-H.; SUDARSHAN, T. S. **Surface Engineering Series Volume 2: Chemical Vapor Deposition**. [S.I.]: ASM International, 2001.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, 56, n. 10, 1939. 978-982.
- PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. **Tissue Engineering**, 12, n. 5, Maio 2006. 1197-1211.
- QINGWEN, L. et al. A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material. **J. Mater. Chem**, 12, 2002. 1179-1183.
- RAMAN, C. V. A new radiation. **Indian Journal of Physics**, 2, 1928. 387-398.
- RAMAN, C. V. The molecular scattering of light. **Nobel Lectures, Physics**, 1930. 1922-1941.
- RAYLEIGH, L. On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses charged with Electricity. **Philosophical Magazine**, 14, 1882. 184-186.
- SAKURADA, I.; NUKUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, 57, n. 165, 2003. 651–660.
- SALATA, O. V. Tools of nanotechnology: Electrospray. **Current Nanoscience**, 1, n. 1, 2005. 25-33.
- SHELLEKENS, R.; BASTIAANSEN, C. The drawing behavior of polyvinylalcohol fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, 43, n. 12, 1991. 2311–2315.
- SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, 10, n. 5, Maio 2007. 40-48.
- SHAIKA, U. P. et al. Facile synthesis of superhydrophobic surface of ZnO nanoflakes: chemical coating and UV-induced wettability conversion. **Materials Letters**, 75, 2012. 51-53.
- SHARMA, V. et al. DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells. **Toxicology Letters**, Março 2009. 211-218.
- SILL, T. V.; RECUM, H. A. V. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, 29, n. 13, 2008. 1989-2006.
- TANGA, Y. et al. Electrodeposition of ZnO nanotube arrays on TCO glass substrates. **Electrochemistry Communications**, 9, 2007. 289-292.

TAYLOR, G. I. Disintegration of water drops in an electric field. **Proceedings of the Royal Society A**, 280, n. 1382, 1964.

TAYLOR, G. I. The Circulation Produced in a Drop by an Electric Field. **Proc. R. Soc. London Ser A**, 291, 1966. 159–166.

TAYLOR, G. I. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences**, 313, 1969. 453-475.

WAN, H.; RUDA, H. E. A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 21, 2010. 1014-1019.

WANG, W. et al. Zinc Oxide Nanofiber Gas Sensors Via Electrospinning. **Journal of the American Ceramic Society**, 91, 2008. 3817–3819.

WANG, Z. L.; SONG, J. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, n. 25, 2004. 829-858.

WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, 312, n. 5771, 2006. 242-246.

WEINTRAUB, B. et al. Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their Applications. **Nanoscale**, 2, 2010. 1573–1587.

WU, H. et al. ZnO Nanofiber Field-Effect Transistor Assembled by Electrospinning. **Journal of the American Ceramic Society**, 91, 2008. 656–659.

WU, H.; PAN, W. Preparation of Zinc Oxide Nanofibers by Electrospinning. **Journal of the American Ceramic Society**, 89, 2005. 699-701.

WU, W.; TING, J.; HUANG, P. Electrospun ZnO Nanowires as Gas Sensors for Ethanol Detection. **Nanoscale Res Letters**, Março 2009. 513-517.

YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning nanofibers. **Journal of applied physics**, 90, n. 9, 2001. 4836-4846.

ZELNY, J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. **Physical Review** 3 (2), 1914. 69.

ZELNY, J. Instability of electrified liquid surfaces. **Physical Review** 10 (1), 1917. 1-6.

ZHU, J. et al. Metalorganic Chemical Vapor Deposition of ZnO Films on Si (111) Substrates Using 3C-SiC Buffer Layers. **Journal of the Korean Physical Society**, 50, 2007. 598-601.

ZIABICKI, A. **Fundamentals of fiber formation**: the science of fibre spinning and drawing. London: John Wiley and Sons, 1976.