

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO EM
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

Ana Paula Silva Dantas

São Carlos
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
ÓXIDO DE ZINCO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO EM
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

Ana Paula Silva Dantas

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito à
obtenção do título de MESTRA EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CNPq (Número do processo: 132590/2017-4)

São Carlos
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria das Graças Silva Dantas e Paulo Herôncio Dantas, por todo o carinho e dedicação que sempre tiveram, pela educação que me deram, e por fazerem de mim o que sou hoje.

Aos anjos que perdi durante esta caminhada, Elisa Dantas e Rafael Luiz, que sempre estiveram ao meu lado e que sempre serão lembrados com muito amor e carinho.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Ciências e Tecnologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2015)

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2017)

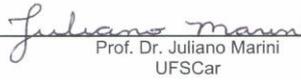


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Paula Silva Dantas, realizada em 29/03/2019:


Prof. Dr. José Manoel Marconcini
EMBRAPA


Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani
UFABC

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Gerson Luiz Mantovani e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ao) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.


Prof. Dr. José Manoel Marconcini

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por guiar meus passos e me dar forças para continuar sempre em frente.

Ao professor e orientador Dr. José Manoel Marconcini, pelo tempo dedicado à minha educação, pelas contribuições ao meu trabalho, e pelo empenho e incentivo a sempre me tornar uma boa profissional e pesquisadora.

A professora Elaine Cristina Paris por todo apoio, conhecimento e sugestões durante todo o período de pesquisa.

Aos colegas mestrandos e doutorandos, em especial Rafael Marques, Bruno Luchesi, Pedro Ivo Claro, Rafael Lazarini e Marina Azerêdo por todo o tempo dedicado aos estudos e discussões e pelo apoio em cada etapa deste trabalho.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Instrumentação (EMBRAPA Instrumentação) por toda a infraestrutura, recursos humanos e financeiros dispensados a este trabalho.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa Instrumentação: Alice Raabe, Adriana Thomazi, Paulo Lasso, Viviane Soares, Silviane Hubinger, entre outros; pelo conhecimento técnico e apoio na pesquisa.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela infraestrutura oferecida para realização desse trabalho.

Ao PPGCEM pelo programa de excelência em pós-graduação em ciência e engenharia de materiais.

Agradeço a CNPq pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um dos materiais mais utilizados na cobertura de estufas, apresentando vantagens quanto ao seu baixo custo e capacidade de transmitir a radiação solar fotossintética em até 80%. Porém, este polímero também apresenta elevada transmissão de radiação ultravioleta (UV) e infravermelha (IR), o que altera de forma indesejável na qualidade das plantas. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo da adição de nanopartículas de ZnO e Nb₂O₅ em PELBD com potencial aplicação em estufas agrícolas. Em uma primeira etapa, as nanopartículas foram sintetizadas pela metodologia de co-precipitação e hidrotermal (ZnO) e hidrotermal (Nb₂O₅), bem como avaliadas suas características óticas e estruturais. Na segunda etapa, os compósitos foram processados em um misturador interno, seguidos de prensagem a quente para obtenção de filmes, para avaliação de propriedades óticas, estruturais, térmicas e mecânicas. A caracterização estrutural mostrou que as nanopartículas sintetizadas não exibiram nenhuma fase referente a impurezas, bem como a partir das análises óticas, foi possível observar que tanto o ZnO quanto o Nb₂O₅ apresentaram absorção na faixa de radiação do UV e do IR. Analisando a morfologia dos filmes obtidos, foi possível observar que as nanopartículas se aglomeraram na matriz, sendo que o Nb₂O₅ não apresentou boa distribuição. Os filmes com ZnO apresentaram aumento nas regiões da radiação UV e IR em relação aos filmes puros. Já os filmes com Nb₂O₅ não apresentaram aumentos significativos nessas propriedades óticas. Os filmes também apresentaram uma queda na cristalinidade, porém com um aumento na estabilidade térmica. As propriedades mecânicas tenderam a aumentar para os compósitos com ZnO. Avaliando os filmes com Nb₂O₅, a presença de aglomerados reduziu de forma expressiva na resistência à tração e no alongamento na ruptura.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Pentóxido de nióbio; Polietileno linear de baixa densidade; Propriedades óticas.

ABSTRACT

STUDY OF THE INCORPORATION OF ZINC OXIDE AND NIOBIUM PENTOXIDE NANOPARTICLES IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE

Linear low-density polyethylene (LLDPE) is one of the most widely used materials in greenhouse covering, due to its low cost and transparency to photosynthetically active radiation up to 80%. However, this polymer also presents high transparency to ultraviolet (UV) and infrared radiation (IR), which is undesirable to the quality of the plants. In this context, the objective of this project was to study the addition of ZnO and Nb₂O₅ nanoparticles in LLDPE matrix aiming a potential application as greenhouse covering. Firstly, the nanoparticles were synthesized by co-precipitation and hydrothermal (ZnO) and hydrothermal (Nb₂O₅) synthesis, and their optical and structural characteristics were evaluated. Secondly, the composites were processed in an internal mixer, followed by hot pressing to obtain films, whose structure and optical, thermal and mechanical properties were characterized. The structural characterization showed no phase related to impurities of the nanoparticles, and the optical analysis reviewed that both nanoparticles absorbed UV and IR radiation. The microstructures of the composites showed that both nanoparticles agglomerated in the LLDPE matrix, but only ZnO nanoparticles presented a good distribution. Films containing ZnO had an increase in absorption of UV and IR radiation relative to LLDPE films; however, films containing Nb₂O₅ did not show a significant increase of these optical properties. The incorporation of nanoparticles also decreased crystallinity, but with an increase in thermal stability. The mechanical properties tended to increase for the composites containing ZnO; however, the addition of Nb₂O₅ significantly reduced tensile strength and elongation at break due to the presence of agglomerates.

Keywords: Zinc oxide; Niobium pentoxide; Linear low-density polyethylene; Optical properties.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 ESTUFAS.....	5
3.2 ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	10
3.2.1 Absorbância e Lei de Beer.....	10
3.2.2 Radiação na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis)	11
3.2.3 Radiação na faixa do infravermelho (IR).....	13
3.3 POLIETILENO.....	14
3.3.1 Polietileno de baixa densidade linear (PELBD).....	16
3.4 NANOPARTÍCULAS	17
3.4.1 Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO).....	18
3.4.2 Nanopartículas de pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅).....	19
3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	20
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	23
4.1 FILMES DE POLIETILENO PARA RECOBRIMENTO DE ESTUFAS.....	23
4.2 ÓXIDO DE ZINCO.....	24
4.2.1 Compósitos com nanopartículas de óxido de zinco	25
4.3 PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	26
5 MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1 MATERIAIS.....	29
5.2 MÉTODOS	29
5.2.1 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco.....	30

5.2.2	Síntese das nanopartículas de pentóxido de nióbio	31
5.2.3	Processamento dos compósitos.....	32
5.2.4	Difratometria de raios-X (DRX).....	33
5.2.5	Determinação da área superficial	34
5.2.6	Microscopia eletrônica.....	34
5.2.7	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	35
5.2.8	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	37
5.2.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
5.2.10	Termogravimetria (TG).....	38
5.2.11	Ensaio mecânico de tração.....	38
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	41
6.1.1	Difratometria de raios-X (DRX).....	41
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	43
6.1.3	Determinação da área superficial	46
6.1.4	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	46
6.1.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	48
6.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	49
6.2.1	Difratometria de raios-X (DRX).....	49
6.2.2	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	52
6.2.3	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	57
6.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .	59
6.2.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	62
6.2.6	Termogravimetria (TG).....	64
6.2.7	Ensaio mecânico de tração.....	66
7	CONCLUSÕES	69
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
9	REFERÊNCIAS.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Característica dos materiais de cobertura. Adaptado de [10].	7
Tabela 3.2 – Classificação dos tipos de polietileno segundo a ASTM D-1248. Adaptado de [30].	15
Tabela 6.1 - Área superficial das nanopartículas ZnO_C, ZnO_H e Nb ₂ O ₅	46
Tabela 6.2 - Temperaturas de fusão (T_m), de início de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) para os filmes.	63
Tabela 6.3 – Resultados obtidos a partir do ensaio de termogravimetria para a temperatura de início da degradação (T_{onset}) e o resíduo obtido a partir da troca da atmosfera inerte para atmosfera de oxigênio.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Distribuição de irradiação espectral solar padrão no topo da atmosfera terrestre e no nível do mar, de acordo com a ASTM G173-03, e as moléculas responsáveis pela diferença entre as irradiações (representadas por azul e verde, respectivamente) [14].	6
Figura 3.2 – Diferentes modelos de estufas: (a) modelo circular (ou túnel baixo); (b) modelo tipo túnel (ou em arco); (c) modelo de duas águas (ou águas planas) [10].	8
Figura 3.3 – Mecanismo geral da fotodegradação. Adaptado de [20].	12
Figura 3.4 – Unidade repetitiva do polietileno.	14
Figura 3.5 – Estruturas moleculares do (a) PEBD; (b) PELBD; e (c) PEAD [34].	16
Figura 5.1 - Fluxograma detalhando a metodologia adotada neste trabalho.	30
Figura 5.2 - Imagens dos filmes prensados (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅ .	33
Figura 6.1 - Difractogramas das nanopartículas de (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅ .	42
Figura 6.2 - Micrografias das nanopartículas de (a) ZnO_C a 20.000x (b) ZnO_C a 50.000x; (c) ZnO_H a 20.000x; (d) ZnO_H a 50.000x; (e) Nb ₂ O ₅ a 100.000x e (f) Nb ₂ O ₅ a 200.000x.	43
Figura 6.3 - Distribuição do tamanho das nanopartículas de (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅ .	45
Figura 6.4 - Espectro de absorvância para as nanopartículas ZnO_C, ZnO_H e Nb ₂ O ₅ .	47
Figura 6.5 - Representação de Wood-Tauc para as nanopartículas de (a) ZnO_C; (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅ .	48
Figura 6.6 - Espectro do FTIR para as amostras de ZnO_C, ZnO_H e Nb ₂ O ₅ .	49
Figura 6.7 - Difractogramas de Raios-X para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅ .	50

Figura 6.8 - Intensidade do plano (100) relativo às nanopartículas em função da concentração das mesmas na matriz de PELBD.....	51
Figura 6.9 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de ZnO_C em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% ZnO_C com 1.000x; (d) 1% ZnO_C com 20.000x; (e) 3% ZnO_C com 1.000x; (f) 3% ZnO_C com 20.000x; (g) 5% ZnO_C com 1.000x e (h) 5% ZnO_C com 20.000x.....	53
Figura 6.10 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de ZnO_H em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% ZnO_H com 1.000x; (d) 1% ZnO_H com 20.000x; (e) 3% ZnO_H com 1.000x; (f) 3% ZnO_H com 20.000x; (g) 5% ZnO_H com 1.000x e (h) 5% ZnO_H com 20.000x.	54
Figura 6.11 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de Nb ₂ O ₅ em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% Nb ₂ O ₅ com 1.000x; (d) 1% Nb ₂ O ₅ com 20.000x; (e) 3% Nb ₂ O ₅ com 1.000x; (f) 3% Nb ₂ O ₅ com 20.000x; (g) 5% Nb ₂ O ₅ com 1.000 x e (h) 5% Nb ₂ O ₅ com 20.000x.....	55
Figura 6.12 - Espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível para os filmes.	57
Figura 6.13 - Gráfico de absorbância (comprimento de onda em torno de 365 nm) pela concentração de nanopartículas.....	58
Figura 6.14 - Espectros de FTIR para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅	60
Figura 6.15 - Gráfico das bandas de absorção 433 e 570 cm ⁻¹ para os filmes com (a) ZnO_C e (b) ZnO_H e das bandas 470 e 550 cm ⁻¹ para os filmes com (c) Nb ₂ O ₅	61
Figura 6.16 - Gráficos de DSC referentes à primeira fusão para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅	62
Figura 6.17 - Gráficos de DSC referentes à cristalização para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅	63
Figura 6.18 – Termogravimetria dos filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb ₂ O ₅	65

Figura 6.19 - Ensaio mecânico dos filmes compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade; (c) Alongamento na Ruptura. 67

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A – Absorbância;

A_0 – Área inicial;

ASTM – *American Society for Testing and Materials*;

b – Espessura da amostra;

BET – Brunauer-Emmett-Teller;

c – Velocidade da luz;

c_0 – Concentração do material absorvedor na substância;

C_1 – Constante de proporcionalidade;

CCC – Cúbica de corpo centrado;

CuSO_4 – Sulfato de cobre;

d – Tamanho de cristalito médio;

DRX – Difractometria de raios-X;

DSC – Calorimetria exploratória diferencial;

E_g – Energia de *band gap*;

EVA – Copolímero de etileno acetato de vinila (EVA);

F – Força ou carga;

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;

$F(R)$ – Função de Kubelka-Munk;

h – Constante de Planck;

HALS – Aminas estericamente impedidas;

HNO_3 – Ácido nítrico;

I – Intensidade final;

I_0 – Intensidade inicial;

IR – Infravermelho;

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*;

K – Constante de forma da equação de Scherrer;

K_0 – Coeficiente de absorção;

KBr – Brometo de potássio;

KOH – Hidróxido de potássio;

L_0 – Comprimento inicial;

LRF – *Liquid Radiation Filter*;

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo;

NaOH – Hidróxido de sódio;

Nb₂O₅ – Pentóxido de nióbio;

NH₄OH – Hidróxido de amônio;

NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n – Oxalato amoniacal de nióbio;

PAR – Radiação fotossinteticamente ativa;

PC – Policarbonato;

PE – Polietileno;

PEAD – Polietileno de alta densidade;

PEBD – Polietileno de baixa densidade;

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade;

PELMD – Polietileno linear de média densidade;

PEMD – Polietileno de média densidade;

PMMA – Poli (metil metacrilato);

PTFE – Politetrafluoretileno;

R – Reflectância;

S – Coeficiente de dispersão;

T_c – Temperatura de início de cristalização;

TG – Termogravimetria;

T_m – Temperatura de fusão;

T_{onset} – Temperatura de início de degradação térmica;

UV – Ultravioleta;

UV-Vis – Ultravioleta-Visível;

W_{PELBD} – Fração mássica do PELBD;

X_c – Grau de cristalinidade;

ZnO – Óxido de zinco;

Zn(NO₃)₂.6H₂O – Nitrato de zinco hexahidratado;

ZnO_C – Óxido de zinco obtido por método de co-precipitação;

ZnO_H – Óxido de zinco obtido por tratamento térmico hidrotermal;

α – Coeficiente de absorção;

β – Largura na metade da altura da reflexão;

ΔH_0 – Entalpia de fusão para o polímero hipoteticamente 100% cristalino;

ΔH_m – Entalpia de fusão;

ΔL – Variação do comprimento;

ε – Absortividade molar;

θ – Metade do ângulo de Bragg da reflexão;

λ – Comprimento de onda dos raios-X;

ν – Frequência.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o cultivo protegido de hortaliças e flores é feito através da produção das mesmas no interior de casas de vegetação (estufas agrícolas), devido à necessidade de proteger o plantio, permitindo que haja um aumento da produção de tais produtos agrícolas.

Por serem materiais mais baratos em comparação ao vidro, os plásticos são amplamente usados em aplicações em que há necessidade de transparência na agricultura; estes devem apresentar algumas propriedades de acordo com a região onde será projetada a estufa, pois cada região apresenta climas diferentes. Propriedades mecânicas são de extrema importância, devido à exposição do material a diversas condições climáticas; além disso, a transparência óptica do material é exigida para permitir a passagem de radiação solar [1].

Um grande problema técnico encontrado atualmente é manter a temperatura do ar no interior das estufas favoráveis para o crescimento das plantas, principalmente em regiões de climas quentes, caracterizadas pela elevada incidência de radiação solar por longos períodos de tempo. Diversos estudos [2]–[4] são encontrados na literatura que discutem o resfriamento no interior das estufas, devido ao superaquecimento relativo à radiação infravermelha que penetra na superfície de polietileno e interage com o ambiente, aumentando a temperatura do ar. Abdel-Ghany et al. (2012) revisaram os atuais desafios de resfriamento das estufas em regiões áridas, apresentando os filmes plásticos com substâncias refletoras de radiação infravermelha como a opção mais adequada e simples para o recobrimento de estufas de forma a reduzir a temperatura no interior das mesmas [3].

Partindo desse contexto, é necessário buscar formas de incorporar ao material utilizado para recobrimento das casas de vegetação aditivos ou partículas que promovam ações de absorção e/ou reflexão, principalmente da radiação infravermelha.

A produção de nanopartículas tem gerado muito interesse tecnológico, devido às características físicas e químicas diferenciadas em relação a seus

compostos micrométricos, características estas que são atribuídas à sua elevada área superficial. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) se apresentam na literatura como agentes biocidas (substâncias ativas que exterminam, neutralizam, previnem e impedem a ação de micro-organismos vivos indesejados), devido a sua baixa toxicidade e biocompatibilidade; também apresentam absorção na faixa do UV e elevada fotoestabilidade, sendo utilizados na produção de protetores solares e cosméticos [5].

Já o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor que apresenta importantes propriedades químicas e físicas, como sua estabilidade ao ar e insolubilidade em água, que representam um material promissor para aplicações na produção de sensores de gases, células solares e em componentes eletrocromáticos. Além disso, este material apresenta grande absorção na região do UV, tornando-o um potencial candidato para aplicações em fotocatalise [6].

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é realizar a incorporação de nanopartículas de ZnO e Nb₂O₅ em matriz PELBD, obtendo-se filmes destes compósitos para potencial aplicação em estufas agrícolas. Destacam-se também os objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de ZnO pelo método de co-precipitação e hidrotermal e sintetizar nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método hidrotermal;
- Caracterizar as nanopartículas a partir de análises óticas e estruturais;
- Obter filmes de nanocompósitos a partir de um misturador interno, seguido de prensagem a quente do material;
- Observar o efeito das nanopartículas na prevenção à radiação ultravioleta e infravermelha em relação à matriz de PELBD;
- Avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas, estruturais e térmicas dos filmes propostos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESTUFAS

Com o intuito principal de controlar as variáveis ambientais sobre as produções agrícolas, o desenvolvimento de práticas de cultivo protegido se mostrou eficaz na plantação de diversas hortaliças e frutas ao longo de décadas, possibilitando o maior rendimento das produções e satisfazendo as necessidades de diferentes povos. Nesse contexto, ao longo de vários anos foram produzidos diversos modelos do que hoje é chamado de estufa, adequados às necessidades da época [7].

Estufas agrícolas, ou casas de vegetação, podem ser definidas como estruturas de proteção ao cultivo de plantas em geral, e que apresentam um elevado grau de controle de seu ambiente interno; além disso suas dimensões devem ser tais que permitam o trabalho de pessoas no interior das estufas [7]–[9].

Quando se deseja construir uma estufa, deve-se pensar nas necessidades que a mesma deve atender, levando-se em consideração, principalmente, as condições climáticas locais [8], [10]. Independentemente do tipo de planta, o seu desenvolvimento é influenciado pelo processo de fotossíntese, respiração, divisão celular, além da quantidade de nutrientes e água disponíveis, e todos esses fatores podem ser alterados por modificações climáticas [10].

A escolha do material de cobertura é o fator determinante no desempenho das estufas; a esse material devem ser atribuídos alguns parâmetros importantes, como a transmissão de luz, a resistência mecânica e estabilidade térmica. O material de recobrimento deve ser transparente para permitir a passagem de radiação solar. A radiação solar é subdividida em três tipos de radiação: a ultravioleta (UV), prejudicial às plantas e aos polímeros utilizados no recobrimento, pois aceleram sua degradação; a radiação fotossinteticamente ativa (PAR), necessária para realização da fotossíntese por parte das plantas; e a radiação infravermelha (IR), que afeta a conservação de

calor no interior das estufas [1], [10]–[12]. Na Figura 3.1 é possível visualizar o espectro eletromagnético, bem como o espectro da radiação solar, ressaltando a radiação teórica emitida por um corpo negro na temperatura da superfície do Sol (curva preta); o espectro de radiação observado no topo da atmosfera terrestre (região em azul); e o espectro de radiação observado ao nível do mar (região em verde). Há uma diferença entre a intensidade dos espectros devido à absorção da radiação por parte das moléculas presentes na atmosfera, como é observado na imagem. No espectro também é apresentado de forma ampliada a faixa de variação da radiação PAR, que está compreendida entre 400 e 700 nm [13].

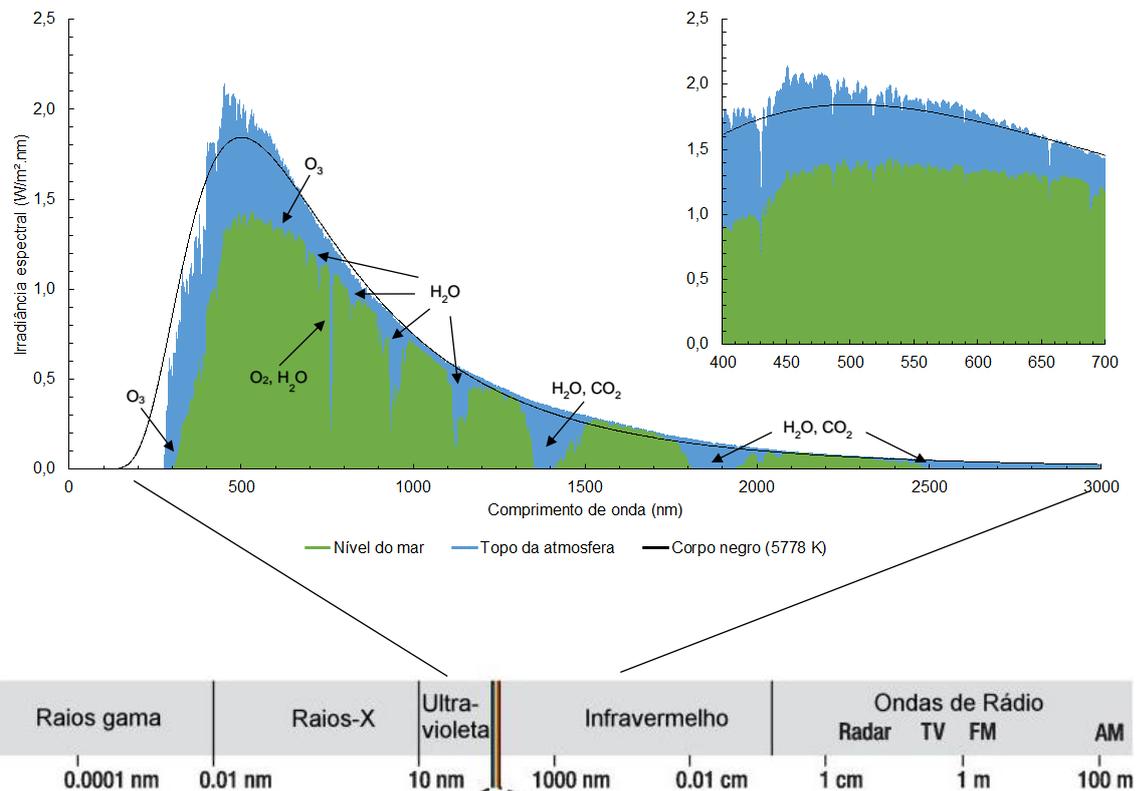


Figura 3.1 – Distribuição de irradiação espectral solar padrão no topo da atmosfera terrestre e no nível do mar, de acordo com a ASTM G173-03, e as moléculas responsáveis pela diferença entre as irradiações (representadas por azul e verde, respectivamente) [14].

Propriedades mecânicas e térmicas também são de grande importância, de acordo com a região onde se deseja construir uma estufa. As estufas, em geral, ficam expostas a diversas condições climáticas, como vento, chuvas e variações climáticas, o que pode diminuir a vida útil dos materiais utilizados para recobrimento se não forem escolhidos adequadamente [1].

Atualmente, os materiais dos quais constituem a cobertura das casas de vegetação são, em geral, o vidro, o poli (metil metacrilato) (PMMA), o polietileno (PE) e o policarbonato (PC); esses materiais são escolhidos de acordo com o clima da região onde se deseja construir a estufa e o custo agregado dos mesmos. Na Tabela 3.1 é possível visualizar características importantes associadas a materiais de cobertura dos materiais citados acima. Destaca-se a diferença na vida útil, que se mostra inferior, e na transmissão térmica do PE, que se mostra superior em relação aos outros materiais [10].

Tabela 3.1 - Característica dos materiais de cobertura. Adaptado de [10].

Material	Número de camadas	Transmissão de luz (%)	Valor de U^1 ($W/m^2\text{°C}$)	Transmissão Térmica ² (%)	Vida útil (anos)
Vidro	Simple	88 – 93	1,1	3	> 25
	Dupla camada	75 – 80	0,7	< 3	> 25
PMMA	Simple	90	1,13	< 5	> 30
	Dupla camada	84	0,49 – 0,56	< 3	> 30
PC	Simple	90	1,1	< 3	10 – 15
	Dupla camada	78 – 82	0,53 – 0,63	< 3	10 – 20
PE	Simple	87	1,2	50	3 – 4
	Dupla camada	78	0,7	50	3 – 4

¹ Coeficiente global de transmissão de calor. Quanto menor o valor de U, menores serão as perdas de calor através do material.

² Transmissão térmica se refere à quantidade de radiação infravermelha que atravessa pelo material. Quanto menor esse valor, mais o material consegue reter calor em seu interior.

Além dos materiais de recobrimento, as estufas agrícolas também diferem em sua configuração, como pode ser visto na Figura 3.2, e cada tipo está associado ao custo e, conseqüentemente, ao tipo de produção. As estufas de

modelo circular apresentam um investimento baixo, sem paredes verticais, com baixo controle de pragas e de ventilação. Em alguns países, essas estufas são utilizadas apenas para produção de hortícolas (classe em que estão inseridas as hortaliças, raízes, bulbos e frutos). Estufas de modelos tipo túneis apresentam uma relação custo/produtividade significativa, sendo muito utilizada no cultivo de flores. Podem ser encontradas em modelo com um único ou vários tuneis. Já as estufas do tipo duas águas representam o melhor modelo tecnológico, com elevado custo agregado, no qual apresentam sistemas de ventilação no telhado e aberturas ao nível das paredes laterais. Apesar do custo, são as que oferecem melhor produtividade devido ao grande controle do ambiente interno da estufa [9], [10].

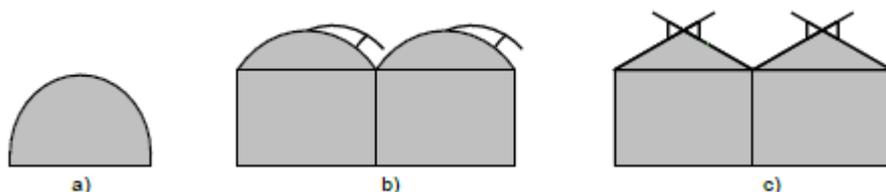


Figura 3.2 – Diferentes modelos de estufas: (a) modelo circular (ou túnel baixo); (b) modelo tipo túnel (ou em arco); (c) modelo de duas águas (ou águas planas) [10].

A construção de estufas agrícolas em regiões de climas quentes e climas frios se dá de forma diferenciada. Situações em que o inverno é rigoroso, apenas o projeto de estufa não é necessário para manter o interior aquecido. Dessa forma faz-se necessário o uso de aquecedores internos, tecnologia que já se encontra bem estabelecida no mercado. Em relação à regiões de climas quentes, como é o caso de algumas regiões do Brasil e na Arábia Saudita, existe a necessidade de tecnologias para promover o resfriamento no interior das estufas [3], [8].

De acordo com Abdel-Ghany et al. (2012), foram desenvolvidos determinados sistemas de recobrimento de estufas capazes de reduzir a temperatura do ar no interior das mesmas. Dois desses sistemas podem ser destacados com objetivo de filtrar a radiação solar que incide sobre a estufa: um

recobrimento com placas rígidas (como vidro ou policarbonato), onde há a presença de um fluido capaz de filtrar a radiação; e a utilização de filmes plásticos que apresentam aditivos que refletem a radiação infravermelha [3].

Recobrimento com fluidos: esses sistemas foram uma das primeiras estratégias desenvolvidas para diminuir temperaturas elevadas dentro das estufas. Os primeiros sistemas desse modelo foram desenvolvidos pela simples adição de uma camada de água junto do recobrimento das estufas, o que causava uma queda mínima na temperatura interna, devido ao bloqueio – tanto por absorção, como por reflexão – da radiação infravermelha, sem haver redução significativa da transmissão da radiação PAR [15]. Na tentativa de melhorar tais resultados, a utilização de uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4) em água (chamada LRF) foi sugerida, objetivando transmitir o máximo da radiação PAR, absorvendo também o máximo da radiação IR. Estudos realizados através de simulação constataram que este mecanismo pode absorver mais de 50% da radiação solar incidente; tal valor se mostra de grande eficiência na redução da temperatura interna das estufas, porém também reduz a transmissão da radiação PAR. As características de absorção da radiação vão depender da quantidade de camadas, do tipo de recobrimento utilizado e da concentração de CuSO_4 na solução, podendo apresentar valores adequados para produção de determinados tipos de plantas. Esses tipos de sistemas estão presentes em escala apenas experimental, devido à sua complexidade, elevado custo agregado e perigos quanto à toxicidade do sal de cobre utilizado [3].

Filmes com aditivos refletores de radiação infravermelha (IR): o estudo de filmes de recobrimento que fossem capazes de promover um resfriamento no interior das estufas se deu devido às desvantagens do recobrimento com fluido. Os filmes deveriam apresentar alguns requisitos principais: elevada transmissão da radiação PAR; elevada reflexão da radiação IR; dispersão adequada da luz, de forma que a radiação direta não danifique o crescimento das plantas; resistência ao acúmulo de poeira, que pode afetar na transmissão da luz; elevada resistência mecânica para resistir às intempéries; elevada durabilidade (resistência à degradação por radiação UV, térmica e química, devido a utilização de pesticidas); e baixo custo [3].

3.2 ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

3.2.1 Absorbância e Lei de Beer

A absorbância (A) pode ser definida como a capacidade de um material de absorver radiação a uma determinada frequência e comprimento de onda. Este parâmetro pode ser obtido a partir da razão entre as intensidades inicial (I_0) e final (I) de um feixe de luz incidindo em um determinado material, como pode ser observado pela Equação (3.1 [16]).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

Também é possível quantificar a absorbância de um meio através de características relativas a este, como a concentração do material absorvedor na substância (c_0), dada em mol/L, e a espessura da amostra (b). Tais parâmetros se relacionam com a absorbância a partir da Lei de Beer (Equação (3.2), na qual destaca-se também a absorvidade molar (ϵ), também chamado de coeficiente de extinção molar, que representa a absorbância de um mol de uma substância em um determinado solvente [16], [17].

$$A = \epsilon * b * c_0 \quad (3.2)$$

A absorção por parte de um material, descrita pela lei de Beer, está limitada à um feixe de luz incidente monocromático, bem como apenas o fenômeno de absorção, excluindo-se assim as interações de reflexão, refração e espalhamento [18]. Além disso, a lei de Beer, em geral, é considerada válida para concentrações baixas, menores que 0,01 M, pois acima disso, as interações entre solvente-solvente, soluto-solvente e/ou ligações de hidrogênio podem afetar na absorbância da amostra [16].

3.2.2 Radiação na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A radiação ultravioleta é uma faixa do espectro da radiação compreendido no intervalo de comprimento de onda de 100 a 400 nm, podendo ser dividido em três tipos: radiação UVA (de 320 a 400 nm), radiação UVB (de 290 a 320 nm) e radiação UVC (de 100 a 290 nm), sendo que apenas as duas primeiras chegam a superfície terrestre, pois abaixo de 290 nm a radiação solar é filtrada pela camada de ozônio, bem como outros constituintes da atmosfera [19], como observado na Figura 3.1. Já a faixa de radiação visível está compreendida entre 400 e 780 nm [3], [16].

Existem diferentes formas da radiação na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis) interagir com a matéria, que dependem, principalmente, do tipo do material. Quando a radiação solar atinge a superfície de um sólido semiconductor, por exemplo, ocorre a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, através de um *band gap*. Essa excitação de elétrons ocorre devido à absorção, por parte do elétron, da energia proveniente do fóton incidente. Dessa forma, quanto maior for o *band gap*, maior a energia necessária para excitar o elétron até a banda de condução. A energia do *band gap* está associada as diferentes energias dos espectros da radiação solar, de forma que um material semiconductor é capaz de absorver a radiação ultravioleta de acordo com a energia do *band gap* [20].

O *band gap* (ou banda proibida) presente nos materiais semicondutores representa uma região intermediária entre as bandas de valência e condução. Esse *band gap* pode ser descrito como a diferença entre o maior nível da energia da banda de valência e o menor nível de energia da banda de condução, e é dependente de fatores como composição, estrutura cristalina e tipo de ligações presentes no material [20], [21].

Em materiais poliméricos, a incidência de radiação ultravioleta pode levar a degradação dos mesmos, podendo afetar características importantes associadas as aplicações, como propriedades mecânicas e óticas. Quando a radiação entra em contato com o polímero, é absorvida por parte de agentes cromóforos, que são grupos químicos responsáveis pela absorção de luz. A

absorção da luz provoca a excitação, bem como a cisão de partes da cadeia, gerando radicais livres, altamente reativos, que vão reagir com a molécula, dando início ao processo de degradação, conhecido como fotodegradação [3], [16].

O processo de fotodegradação pode ser observado a partir das reações apresentadas na Figura 3.3. Uma vez que o processo é iniciado, o mesmo é auto catalítico, podendo se propagar rapidamente.

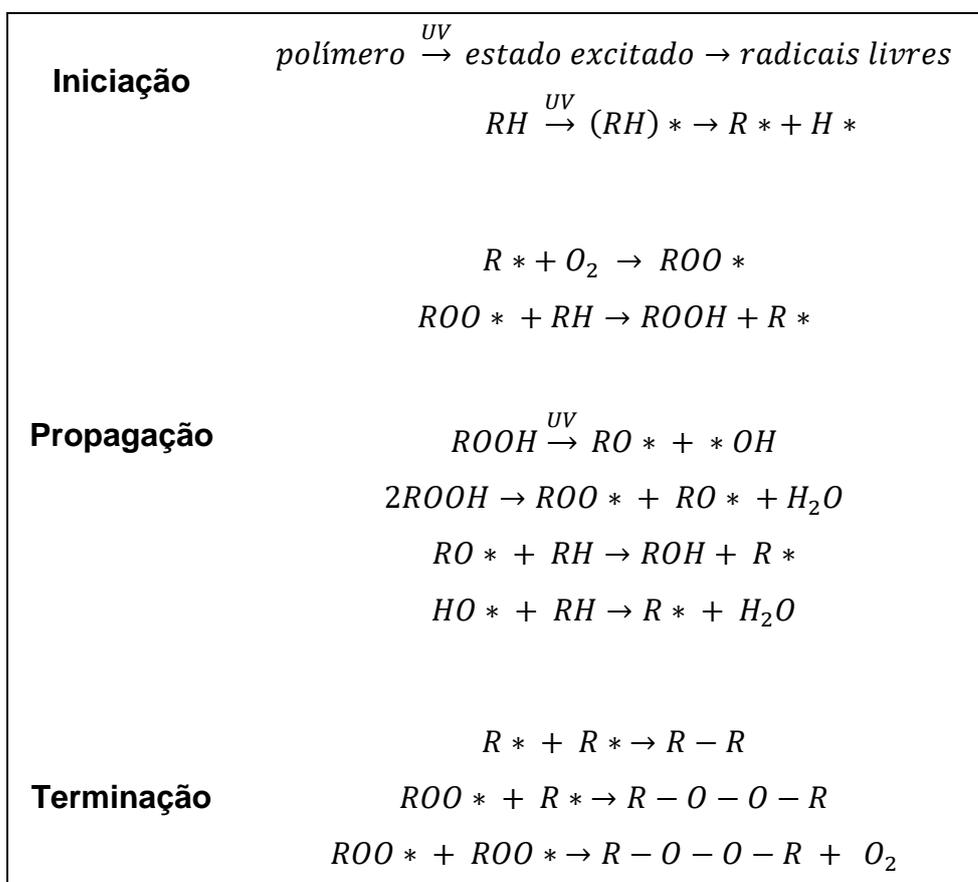


Figura 3.3 – Mecanismo geral da fotodegradação. Adaptado de [19].

Uma forma de retardar a fotodegradação nos materiais poliméricos é a utilização de aditivos, como estabilizantes de UV, os quais existem três tipos que agem de formas diferentes no material: absorvedores de UV; antioxidantes; e desativadores de estados excitados (“*quenchers*”) [3], [19]. Tais aditivos são encontrados comercialmente em diversas composições, de acordo com o tipo de

polímero a ser estabilizado. No mercado, dentre os aditivos conhecidos como estabilizantes de UV estão o Tinuvin® e o Chimassorb® [22];

Os antioxidantes atuam sobre as moléculas reagindo com os radicais livres formados ou destruindo-os, o que interrompe o ciclo de propagação da degradação ao longo da cadeia. Dentre os antioxidantes mais comuns estão os fenóis e as aminas. As aminas estericamente impedidas (HALS) são os maiores representantes desse grupo por apresentarem grande eficiência, porém seus mecanismos de atuação ainda não são completamente entendidos, podendo agir a partir de mais de um mecanismo [19].

Os absorvedores de UV atuam absorvendo a radiação ultravioleta, assim impedindo que os cromóforos presentes na estrutura do polímero o façam. Estes aditivos são utilizados de forma a absorver a faixa mais prejudicial a cada tipo de polímero, sendo comumente utilizados em conjunto para abranger uma grande faixa de radiação. Os absorvedores de UV mais comuns encontrados são as benzofenonas e as benzotriazolas [19].

Os quenchers são desativadores de estados excitados, que atuam desativando os radicais livres, fazendo a molécula voltar ao estado fundamental. Assim, o quencher libera essa energia absorvida na forma de calor ou outras radiações [19].

Estudos na literatura [3], [23]–[25] mostram a eficácia desses aditivos na estabilização de diversos tipos de polímeros, sendo que a união de mais de um tipo de estabilizante de UV é comumente utilizado para promover a máxima proteção contra a fotodegradação.

3.2.3 Radiação na faixa do infravermelho (IR)

A radiação infravermelha representa o espectro da radiação solar entre os comprimentos de onda de 780 nm a 0,1 mm, dividindo-se entre o infravermelho próximo (entre 780 nm a 2500 nm); infravermelho médio (entre 2500 a 5000 nm); e infravermelho distante (entre 5000 nm e 0,1 mm) [16].

A energia da radiação infravermelha não é suficientemente alta para promover transições eletrônicas, com a excitação dos elétrons, porém a

absorção do fóton nessa região provoca a rotação e vibração das ligações químicas presentes nas moléculas [16], [26].

A exemplo da energia necessária para excitar cada elétron de seu estado fundamental, a energia necessária para promover a vibração de cada ligação química é fixa, sendo possível caracterizar cada grupo químico presente em uma molécula de acordo com a absorção na faixa do infravermelho. Dessa forma, se um feixe de fótons atinge moléculas que apresentam energias de vibração diferentes da energia do feixe, não haverá absorção da radiação [27], [28].

De maneira geral, a energia absorvida em determinado material por parte das moléculas é liberada na forma de calor [3]. No caso da fabricação de revestimentos e coberturas produzidos a partir de materiais poliméricos, a absorção da radiação IR deve ser investigada pois pode afetar diretamente a conservação de calor do local de aplicação do produto.

3.3 POLIETILENO

O polietileno é uma poliolefina, originada a partir da polimerização por adição do monômero de etileno, que, juntamente com o polipropileno, representam pelo menos metade da quantidade de polímero produzido no mundo [29], [30]. A unidade de repetição do polietileno pode ser vista na Figura 3.4.

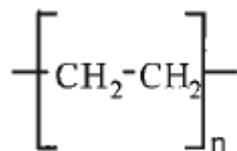


Figura 3.4 – Unidade repetitiva do polietileno.

Este polímero é um termoplástico semicristalino que apresenta elevada tenacidade e flexibilidade, excelente resistência química, propriedades isolantes térmica e elétrica, baixo coeficiente de atrito e de fácil processamento. Tais propriedades são influenciadas principalmente pela quantidade relativa das

fases amorfa e cristalina na estrutura [30], [31]. O tipo de polietileno formado depende do modo de polimerização; a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) classifica tais tipos de polietileno a partir da norma D-1238 de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Classificação dos tipos de polietileno segundo a ASTM D-1248. Adaptado de [29].

Tipo	Densidade (g/cm³)
I – Polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD)	0,910 – 0,925
II – Polietileno de média densidade (PEMD) polietileno linear de média densidade (PELMD)	0,926 – 0,940
III – Polietileno de alta densidade (PEAD)	0,941 – 0,965

Fazendo um comparativo entre o PEAD e o PEBD, tem-se que o PEAD é um polímero altamente cristalino devido à utilização de catalisadores Ziegler-Natta durante a polimerização, fazendo com que este polímero tenha um baixo teor de ramificações, e que as mesmas sejam curtas. Apresenta aplicações diversas, como a confecção de baldes e bacias, bandejas, boias para piscina, tanques, entre outros.

Já o PEBD, quando comparado ao PEAD, apresenta cristallitos menores e grande quantidade de ramificações. A presença dessas ramificações longas não permite que as cadeias se empacotem ordenadamente na rede cristalina, promovendo uma maior desordem cristalina e, conseqüentemente, uma menor cristalinidade ao polímero. Essa menor cristalinidade permite que os filmes de PEBD sejam transparentes, enquanto que os filmes de PEAD são translúcidos. Filmes para embalagens de alimentos, brinquedos, revestimentos de fios, entre outros, são apontados como algumas aplicações do PEBD. A Figura 3.5 apresenta a diferença nas cadeias do PEAD, PEBD e PELBD [30]–[32].

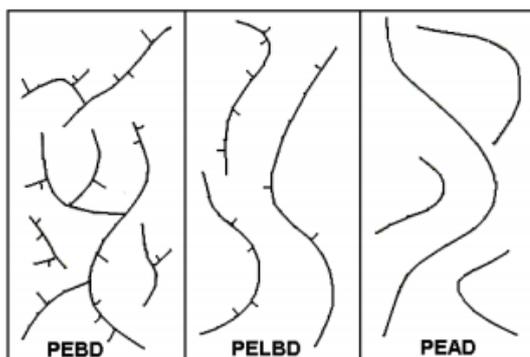


Figura 3.5 – Estruturas moleculares do (a) PEBD; (b) PELBD; e (c) PEAD [33].

3.3.1 Polietileno de baixa densidade linear (PELBD)

O PELBD é um copolímero de etileno com outros comonômeros olefínicos, os quais são mais comercialmente utilizados o buteno, hexeno e octeno, sendo estes dispostos de forma heterogênea na cadeia [32]. Em relação ao PEBD, o PELBD apresenta baixo teor de ramificações curtas, assim como ausência de ramificações longas, como é possível ver na Figura 3.5 [33], [34]. Essas ramificações curtas estão preferencialmente posicionadas nas cadeias de baixa massa molar, fazendo com que o PELBD se comporte como uma mistura de moléculas lineares de alta massa molar com moléculas ramificadas de baixa massa molar [32].

Em média, há um intervalo típico entre as ramificações ao longo da cadeia principal entre 25 e 100 átomos de carbono. Já o grau dessas ramificações está relacionado com o tipo de comonômero presente na estrutura, pois o teor do mesmo e a distribuição das ramificações vão afetar na estrutura do polímero, de forma que quanto maior o teor de comonômero, menor será a densidade [35].

Para se obter esse tipo de estrutura, a polimerização do PELBD ocorre a partir da utilização de catalisadores, sendo os mais utilizados o Ziegler-Natta e o metalloceno. Comparativamente, a utilização de catalisadores Ziegler-Natta produz polímeros e copolímeros mais heterogêneos em comparação com a utilização de sistemas metallocênicos, onde há a formação de uma estrutura de

distribuição homogênea de comonômeros e estreita distribuição de massa molar [35].

O polietileno linear de baixa densidade apresenta características intermediárias entre o PEAD e o PEBD, podendo, por exemplo, apresentar melhores propriedades óticas sem redução das propriedades mecânicas. Este polímero vem tomando grande espaço do mercado devido, principalmente, ao seu baixo custo de produção – em relação a outros polímeros convencionais –, atrelado ao ganho de propriedades em relação aos outros tipos de polietileno [35].

3.4 NANOPARTÍCULAS

A nanotecnologia pode ser definida como o ramo da ciência que estuda e manipula a matéria em sua escala nanométrica, isto é, a matéria em uma escala na faixa de 10^{-9} metro. Nesse contexto, a nanopartícula é o componente fundamental na produção de um nanomaterial ou nanoestrutura, como no caso de compósitos reforçados com nanopartículas, os chamados nanocompósitos [36].

As nanopartículas, devido ao tamanho reduzido, apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos materiais na escala macrométrica, em função da sua elevada área superficial específica (ASE), o que torna o material atrativo em diversos setores industriais. Uma das propriedades de grande interesse na indústria são as características óticas das nanopartículas, que tem aplicações relatadas na história desde muito antes do conceito de nanotecnologia ser consolidado [37].

A produção industrial de nanomateriais, que teve início no século 20, apresenta hoje diversas aplicações no cotidiano, espalhadas nos mais variados campos, como na medicina, onde se utilizam nanopartículas na produção de curativos; na área de eletrônicos, onde as nanopartículas permitiram o desenvolvimento e redução de celulares e televisores; e na área automobilística, onde nanopartículas são utilizadas na formulação de tintas que recobrem os automóveis [37].

Dada a grande importância que a nanotecnologia apresentou nas últimas décadas, também é preciso entender como tais materiais são produzidos. Nanopartículas podem ser fabricadas através de duas abordagens: top-down e bottom-up. A primeira se baseia na redução (quebra) de um material sólido, através de processos físicos, para a obtenção do mesmo na escala nanométrica; enquanto que pela abordagem do bottom-up, as nanopartículas são produzidas a partir de precursores moleculares ou iônicos, que, por meio de métodos físicos ou químicos, leva a formação da nanopartícula [36], [38]–[40].

3.4.1 Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo “n”, naturalmente encontrado no mineral zincita. Este composto apresenta polimorfismo, isto é, pode existir sob mais de um tipo de estrutura cristalina, sendo estas a estrutura da blenda de zinco e a da wurtzita [41]; esta última se mostra como sendo a estrutura termodinamicamente estável, sob condições ambientais, do ZnO. Entre suas aplicações estão na formulação de tintas e pigmentos, catalisadores, e na fabricação de sensores de gás [41], [42].

Nanopartículas de óxidos metálicos, em especial o óxido de zinco, tem recebido atenção nas últimas décadas devido a ampla variedade de aplicações nas quais tais nanopartículas podem ser utilizadas, principalmente em campos como da biotecnologia e farmacêutica [43]. Uma das aplicações mais encontradas para as nanopartículas de óxido de zinco são como agentes biocidas (ou agentes desinfetantes), devido a sua baixa toxicidade e biocompatibilidade [5].

Com particular interesse nesta pesquisa, as nanopartículas de óxido de zinco também apresentam elevada absorção da radiação ultravioleta e elevada fotoestabilidade, o que possibilita seu uso em protetores solares, e cosméticos no geral [5].

3.4.2 Nanopartículas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O nióbio é um metal que apresenta aspecto prateado e brilhante, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), e que possui maciez e ductilidade em seu estado puro. Geralmente, não é encontrado na natureza em seu estado livre, mas sim associado ao mineral tântalo [44]. As maiores reservas de nióbio encontradas no planeta estão no Brasil, que leva o título também de maior produtor, seguido de países como Canadá e Nigéria [6], [44].

Nas últimas décadas, compostos a base de nióbio vem recebendo especial atenção devido à possibilidade de aplicações únicas nas indústrias de alta tecnologia, como em setores aeroespaciais e de eletroeletrônicos. Em especial, óxidos de nióbio, bem como a combinação desses com outros óxidos, vem apresentando propriedades consideradas únicas, principalmente quando se aplicados como catalisadores em reações químicas [6].

Dentre os óxidos de nióbio, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) se apresenta como um dos mais importantes, exibindo características como estabilidade ao ar e insolubilidade em água. Este óxido possui uma elevada complexidade estrutural, pois apresenta um polimorfismo, que está associado às variáveis durante a formulação do óxido, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de reação [44]. A respeito do polimorfismo desta substância, variados estudos mostram a presença de diferentes estruturas do pentóxido de nióbio, que variam de acordo com a temperatura, pressão e impurezas [44], [45].

O Nb_2O_5 é um semicondutor considerado de grande importância tecnologia. Apresenta propriedades físicas e químicas notórias, tendo aplicações em setores como em células solares e componentes eletrocromicos. Assim como as nanopartículas de óxido de zinco, o pentóxido de nióbio possui grande absorção de energia na região do ultravioleta, o que representa um material em potencial para ser utilizado na proteção de materiais sensíveis ao ultravioleta [6], [44], [46].

3.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A fabricação de compósitos tem como objetivo obter um novo material com propriedades superiores aos materiais de origem, sendo comum o enfoque em excelentes propriedades mecânicas e baixa massa específica. Um compósito focado em resistência mecânica pode ser definido como a combinação de duas ou mais fases macroscopicamente distintas, as quais atuam como reforço ou matriz. Existem diversos fatores que interferem nas propriedades de um compósito, dentre os quais se destacam a natureza do reforço, sua fração mássica, geometria, distribuição e orientação. Quando o reforço possui escala nanométrica, o compósito pode ser denominado de nanocompósito [47].

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanocompósitos tem sido amplamente estudado com intuito de promover melhorias nas propriedades dos compósitos, algo que pode ser conquistado mesmo com baixos teores de reforço nanométrico. Quando o reforço se apresenta na escala nanométrica, o mesmo possui maior área superficial específica em relação ao mesmo reforço na escala micrométrica. Isto representa um diferencial em suas propriedades, podendo apresentar uma melhora significativa em determinadas características essenciais para a aplicação final do nanocompósito. Os reforços podem estar presentes nas mais variadas formas, como fibras, plaquetas e partículas [48].

A incorporação de reforços nanométricos a uma matriz polimérica tem como objetivo a melhoria de propriedades como resistência à tração e ao impacto, módulo de elasticidade, condutividade térmica e elétrica, estabilidade térmica e resistência a chama [49], além de propriedades de barreira a gases e vapores orgânicos [37]. Tais características tornam os nanocompósitos poliméricos industrialmente atrativos, sendo amplamente comercializados [37], [49].

Estudos encontrados na literatura mostram que as propriedades dos polímeros podem ser melhoradas com a utilização de reforços de materiais inorgânicos, com elevada razão de aspecto e dureza. Nesse contexto, as cargas inorgânicas mais utilizadas atualmente na composição de nanocompósitos

poliméricos são os silicatos lamelares, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, sílica, carbonato de cálcio, óxido de zinco, entre outros [37].

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 FILMES DE POLIETILENO PARA RECOBRIMENTO DE ESTUFAS

Como já foi dito, os polímeros sofrem fotodegradação quando expostos a radiação ultravioleta [3], [16]. Devido a essa característica, o estudo do comportamento dos polímeros quando estão submetidos a radiação solar é de grande importância, principalmente em regiões onde a exposição ao sol ocorre em longos períodos de tempo.

Muitos estudos são encontrados na literatura a respeito do comportamento do PEBD em relação a incidência de radiação, apontando resultados da utilização de misturas de estabilizadores de UV como forma de prolongar a vida útil desses materiais perante a fotodegradação [50]–[53]. Outro ponto abordado na literatura é o comportamento mecânico do material em função do intemperismo ao qual as estufas podem ser submetidas, apresentando como solução principal a adição do copolímero de etileno acetato de vinila (EVA) como forma de melhorar a resistência mecânica do polietileno [4], [54]–[56].

Basfar e Idriss Ali (2006) estudaram a estabilidade frente à radiação UV, a partir do envelhecimento natural, em filmes de PEBD e PELBD. Ambos os filmes foram preparados com aditivos HALS, absorvedores de UV comerciais e outros antioxidantes comerciais. Os testes de envelhecimento se deram a partir da preparação dos filmes e exposição dos mesmos diretamente a luz do sol pelo período de um ano. Os autores reportaram que, com uma combinação de absorvedores de UV e HALS, os filmes de PEBD e de PELBD apresentaram melhores resultados de estabilidade do filme ao ultravioleta em comparação aos filmes sem aditivos e com aditivos isolados [51].

Gulrez et al. (2013) avaliaram o desempenho de filmes de PELBD/EVA (80/20) aditivados com 0,5% de diferentes pigmentos refletivos de infravermelho – diferentes pigmentos baseados em elementos como titânio, cobalto, antimônio e níquel –, para o desenvolvimento de filmes de recobrimento de casas de vegetação para aplicação em regiões áridas [2].

Os compósitos foram preparados em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, com elementos de rosca próprios para mistura e dispersão dos aditivos na matriz; já os filmes destes compósitos foram obtidos a partir da extrusão por sopro, originando filmes com diferentes espessuras. Foram avaliadas propriedades térmicas, óticas e mecânicas [2].

Os resultados mostraram que a temperatura de fusão dos compósitos não é alterada de forma significativa, em relação ao material sem aditivos. Os ensaios de tração dos compósitos apresentaram valores ligeiramente menores de resistência à tração e alongamento na ruptura, porém não representando uma queda significativa em relação ao material sem aditivo [2].

Em relação às propriedades óticas, os compósitos apresentaram uma queda entre 2% a 20% na transmissão da radiação infravermelha, com uma considerável transmissão da radiação PAR, demonstrando a transparência dos filmes obtidos com baixos teores de pigmentos. Apesar disso, os filmes apresentaram baixa reflexão da radiação na faixa do infravermelho, denotando a necessidade de estudos a respeito do teor e do tipo de pigmento a ser utilizado para otimizar a eficiência dos filmes. Os autores também sugerem a utilização dos aditivos refletores de IR em conjunto com estabilizadores de UV para proteger os filmes em ambas as faixas de radiação [2].

4.2 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco apresenta características de band-gap ideais para a produção de fotodetectores na faixa do comprimento de onda da radiação ultravioleta. Os fotodetectores convertem a luz que incide sobre eles, dentro de uma faixa de comprimentos de onda, em uma corrente detectável, sendo essa faixa determinada pelo band-gap do material [42].

Goh e colaboradores (2014) avaliaram os efeitos do tamanho da partícula de óxido de zinco na absorção de radiação ultravioleta. As partículas foram sintetizadas por meio de reações químicas ocorrendo durante o processo de moagem – uma reação de deslocamento no estado sólido –, seguido de um tratamento térmico. Pela seleção adequada dos reagentes, bem como controle

das condições de processo, os autores obtiveram nanopartículas com uma estreita distribuição de tamanhos, sendo o tamanho das nanopartículas controlado pelo tratamento térmico. Foram feitas análises de tamanho de partícula por DRX e propriedades óticas por espectrofotometria [57].

Com o aumento do tamanho da partícula, ocorreu também um aumento na absorção na faixa do comprimento de onda da radiação ultravioleta, até determinado ponto, quando esse valor começa a cair. Os autores observaram que o tamanho ótimo de partícula para absorção se mostrou em torno de 40 nm. O tamanho da partícula é um fator de importância a ser estudado devido às aplicações envolvendo bloqueio da radiação ultravioleta estarem associadas à transparência do material, que se tornará opaco caso as partículas apresentem tamanhos excessivos [57].

4.2.1 Compósitos com nanopartículas de óxido de zinco

Espejo et al. (2012) estudou a utilização de nanopartículas de óxido de zinco, bem como óxido de silício e dióxido de titânio, em matrizes de PEBD, PELBD e EBA (copolímero de etileno-butil-acrilato), com objetivo de produzir filmes de nanocompósitos para aplicações de recobrimento. Cada uma das nanopartículas foi adicionada em uma quantidade de 2% (m/m) em cada uma das matrizes, formulando nove nanocompósitos diferentes. Em especial, as nanopartículas de óxido de zinco possuíam tamanho de 20 nm e uma morfologia quase esférica [1].

As formulações foram processadas em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, com uma configuração de rosca adequada, em um perfil de temperatura variando de 180° a 200°C. Após a extrusão, os nanocompósitos foram novamente processados por extrusão, passando por uma matriz de sopro, obtendo-se filmes com espessura de 200 µm. Foram avaliadas propriedades mecânicas, além da transmissão da luz (na faixa de radiações ultravioleta e visível) e absorção da radiação infravermelha [1].

Em relação às propriedades mecânicas, a adição das nanopartículas não provocou mudanças significativas em relação às propriedades das matrizes

individuais [1]. Nesse caso, os autores atribuem essa característica à possível incompatibilidade entre a matriz e as nanopartículas, sugerindo a adição de um compatibilizante para melhorar a adesão entre as fases, além de proporcionar uma melhor dispersão do reforço na matriz [58]. Entre os compatibilizantes que apresentaram bons resultados na compatibilização de nanocompósitos, encontrados na literatura, estão componentes com grupos silanos [59], [60] e outros modificadores de superfície inorgânicos [61], além de compatibilizantes de cadeia poliolefínica, como o anidrido maleico enxertado [1].

De forma geral, os nanocompósitos contendo ZnO se mostraram os materiais mais promissores para finalidades de recobrimento, pois apresentaram maior estabilidade à radiação ultravioleta – reduzindo a transmissão da radiação ultravioleta para quantidades menores que 8% em todas as matrizes – sem perda significativa da transmissão de luz visível, com um relativo aumento também, da absorção à radiação infravermelha.

4.3 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O pentóxido de nióbio apresenta *band gap* de aproximadamente 3,4 eV [62], [63], se mostrando um material em potencial para a produção de sensores que detectam a radiação ultravioleta, bem como circuitos optoeletrônicos [64]. Dentro desse contexto, alguns autores reportaram em seus trabalhos o uso de pentóxido de nióbio na produção de fotodetectores, obtendo-se resultados promissores quanto ao uso dessa tecnologia [63]–[66].

Fang et al. (2011) estudaram a produção de fotodetectores de radiação UV, baseado em “*nanobelts*” de pentóxido de nióbio. A partir de folhas de nióbio imersas em soluções de KOH e HNO₃, seguidas da calcinação do material resultante, os “*nanobelts*” foram produzidos, com a consequente construção de um fotodetector. Os fotodetectores foram submetidos a iluminações monocromáticas, a partir de diferentes comprimentos de onda (320, 400, 500 e 600 nm), sob condições ambientais, sendo avaliadas suas propriedades óticas [64].

Os resultados mostraram uma foto sensibilidade elevada na faixa do UVA, enquanto que não há respostas para os comprimentos de onda da faixa da radiação visível, indicando uma seletividade do espectro, relacionada ao *band gap* do Nb_2O_5 . Os autores também sugerem que o desempenho do fotodetector pode ser melhorado pelo aumento da cristalinidade do pentóxido, bem como eliminando defeitos presentes nos cristais. Este fato pode ser conquistado a partir da metodologia da síntese do material [64].

Lopes et. al (2015) realizou o processo de síntese das nanopartículas a partir do oxalato amoniacal de nióbio, utilizando uma metodologia de oxidação por peróxido de hidrogênio, seguido de um tratamento hidrotermal para promover a cristalização. Tal procedimento se mostrou de grande influência nas propriedades finais, pois o tempo e a temperatura, bem como o precursor contendo nióbio utilizado altera características como morfologia, fases, tamanho de partícula e área superficial específica [6].

O estudo de óxidos de nióbio é difundindo na literatura com o objetivo de ser aplicada principalmente na fabricação de fotodetectores. Apesar disso, há uma carência de estudos a respeito desses óxidos agindo como aditivos para a formulação de compósitos.

A partir do que foi exposto, é possível apontar o óxido de zinco e o pentóxido de nióbio como materiais que possuem características essenciais na utilização para a produção em filmes agrícolas, de forma que o estudo dessas nanopartículas formulando nanocompósitos seja significativo na compreensão de mecanismos que possam auxiliar no cultivo protegido.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Os precursores utilizados para a síntese do óxido de zinco e pentóxido de nióbio foram o nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oriundo da Synth e o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$), oriundo da CBMM, respectivamente. Como agente mineralizante, foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) para a síntese do óxido de zinco, e o hidróxido de amônio (NH_4OH) para a síntese do pentóxido de nióbio, ambos provenientes da Synth. Já o PELBD utilizado é proveniente da Braskem, utilizando um *grade* específico (LF0720/21AF) para produção de filmes por sopro. O mesmo apresenta índice de fluidez de 0,70 g/10 min (a 190 °C) e densidade de 0,921 g/cm³, seguindo as normas ASTM D1238 e D792, respectivamente. Todas as sínteses realizadas neste trabalho utilizaram água ultrapura (deionizada) e descarbonatada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida por um sistema Milli-Q (Barnstead Nanopure Diamond, Thermo Fisher Scientific Inc., Dubuque, IA, USA).

5.2 MÉTODOS

A metodologia deste trabalho pode ser vista na Figura 5.1, detalhando as etapas principais do projeto: a etapa inicial de síntese das nanopartículas; a caracterização das nanopartículas sintetizadas; a produção dos compósitos finais a partir da reometria de torque, seguido da prensagem do material para formação de filmes; e a caracterização final desses filmes.

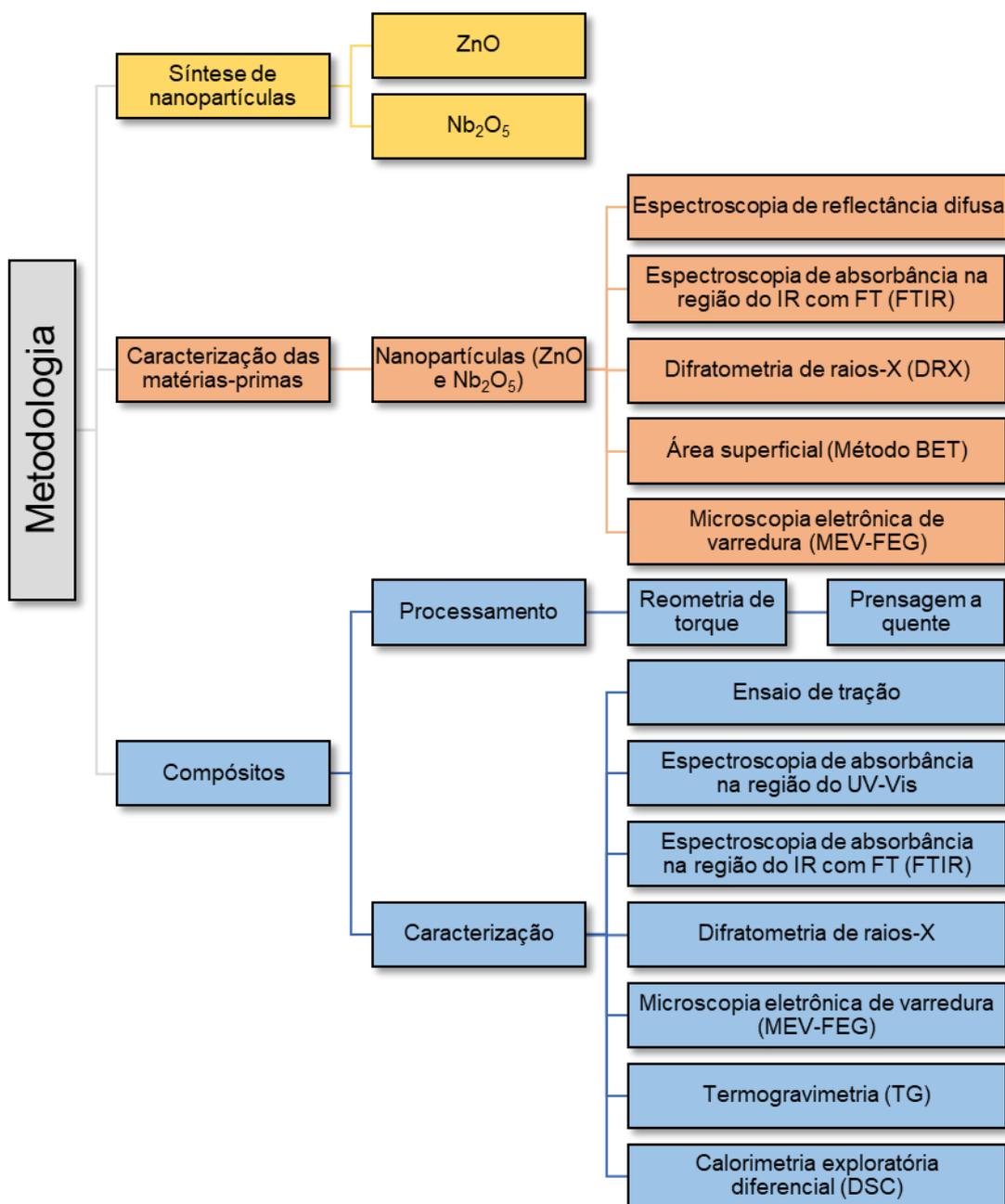


Figura 5.1 - Fluxograma detalhando a metodologia adotada neste trabalho.

5.2.1 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco

A síntese das nanopartículas de óxido de zinco foi realizada por duas rotas: co-precipitação e hidrotérmica, objetivando-se comparar a morfologia das nanopartículas com e sem tratamento térmico. Ambas as sínteses foram

escolhidas baseando-se em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa [67].

Para a realização da síntese por co-precipitação, 50 mL de água foram adicionados em um béquer de 250 mL, juntamente com 3,68 g do nitrato de zinco hexahidratado – quantidade necessária para produção de 1 g de ZnO. Esse sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, foi preparada uma solução de 2,4 g de NaOH em 10 mL de água, formulando uma solução de 6 mol L⁻¹.

A solução de NaOH foi adicionada à solução contendo nitrato, e o sistema foi mantido sob agitação por uma hora. Após esse período, foi realizada uma lavagem do produto a partir de centrifugação, utilizando-se uma centrífuga Hettich, sob condições de 4°C e 8000 rpm por 15 minutos, repetindo-se o processo lavando com água até a neutralização do pH do produto final. Ao final deste processo, o produto foi colocado em uma placa de Petri juntamente com um pouco de etanol, para fins de secagem em estufa, a uma temperatura de 50°C.

Já a síntese aplicando a metodologia hidrotermal seguiu os mesmos passos citados anteriormente, porém após agitação da solução pelo período de uma hora, a mesma foi adicionada em um tubo de Politetrafluoretileno (PTFE) e colocada no equipamento hidrotermal, sob condições de aquecimento de 1 °C/min, até atingir uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por um período de 2 horas. Após esse tempo, a solução foi retirada, novamente lavada por centrifugação e levada à estufa a uma temperatura de 50°C para secagem. Ambas as metodologias de síntese apresentaram um rendimento de 90% a 95%.

5.2.2 Síntese das nanopartículas de pentóxido de nióbio

A síntese das nanopartículas de pentóxido de nióbio foi realizada também pela metodologia hidrotermal, baseando-se na síntese realizada por Neves Junior (2014), apresentando como precursores o oxalato amoniacal de nióbio e o hidróxido de amônio [68].

Assim como no procedimento para a realização da síntese do óxido de zinco, 50 mL de água foram misturados com 3,75 g (0,01 mol) do oxalato amoniacal de nióbio, e colocados sob um sistema de agitação. A essa solução foram adicionados 10 mL de hidróxido de amônio, e este sistema foi mantido sob agitação por uma hora, em temperatura ambiente. Após este período, a solução também foi colocada em um copo de PTFE e levada ao equipamento hidrotermal, sob condições de aquecimento de 1°C, até atingir 200°C, sendo essa temperatura mantida por um período de 24 horas.

Quando retirada do equipamento, a solução foi centrifugada, sob as mesmas condições citadas para o óxido de zinco, e levada para secagem à 50°C por mais 24 horas. Após a secagem, os pós foram posicionados em um cadinho de porcelana e colocados em uma mufla por um período de 1 hora, a 600°C, realizando-se um processo de calcinação para permitir a produção do pentóxido de nióbio. Todo o processo de síntese apresentou um rendimento em torno de 85% a 90%.

5.2.3 Processamento dos compósitos

Os compósitos PELBD/nanopartículas foram preparados a partir de um misturador de câmara interna, acoplado a um reômetro de torque, da marca Haake, modelo Rheodrive 4, sob as condições de 150 °C, a 60 rpm, por um período de 60 segundos, tempo suficiente para homogeneização da massa, medida a partir do equilíbrio do torque. As nanopartículas de ZnO por ambas as rotas foram aqui denominadas ZnO_C (via co-precipitação) e ZnO_H (via hidrotermal). Foram produzidos compósitos com concentrações de nanopartículas de 0, 1, 3 e 5% (relação massa/massa), baseando essa escolha em trabalhos encontrados na literatura [1], [69].

Após o processamento pelo misturador interno, filmes dos compósitos foram produzidos a partir da prensagem do material em uma prensa de fabricação própria da Embrapa Instrumentação. As condições de prensagem foram de aquecimento a 180 °C por 5 minutos, seguido da aplicação de uma pressão de 6 ton por 1 minuto. Os filmes foram mergulhados em água com gelo

imediatamente após serem retirados da prensa, para reduzir a cristalização e manter a transparência. Foram obtidos filmes com espessura de $65 \pm 16 \mu\text{m}$ para caracterização por espectroscopia de absorvância na região do UV-Vis e $222 \pm 27 \mu\text{m}$ para as demais caracterizações. A Figura 5.2 apresenta as amostras prensadas.

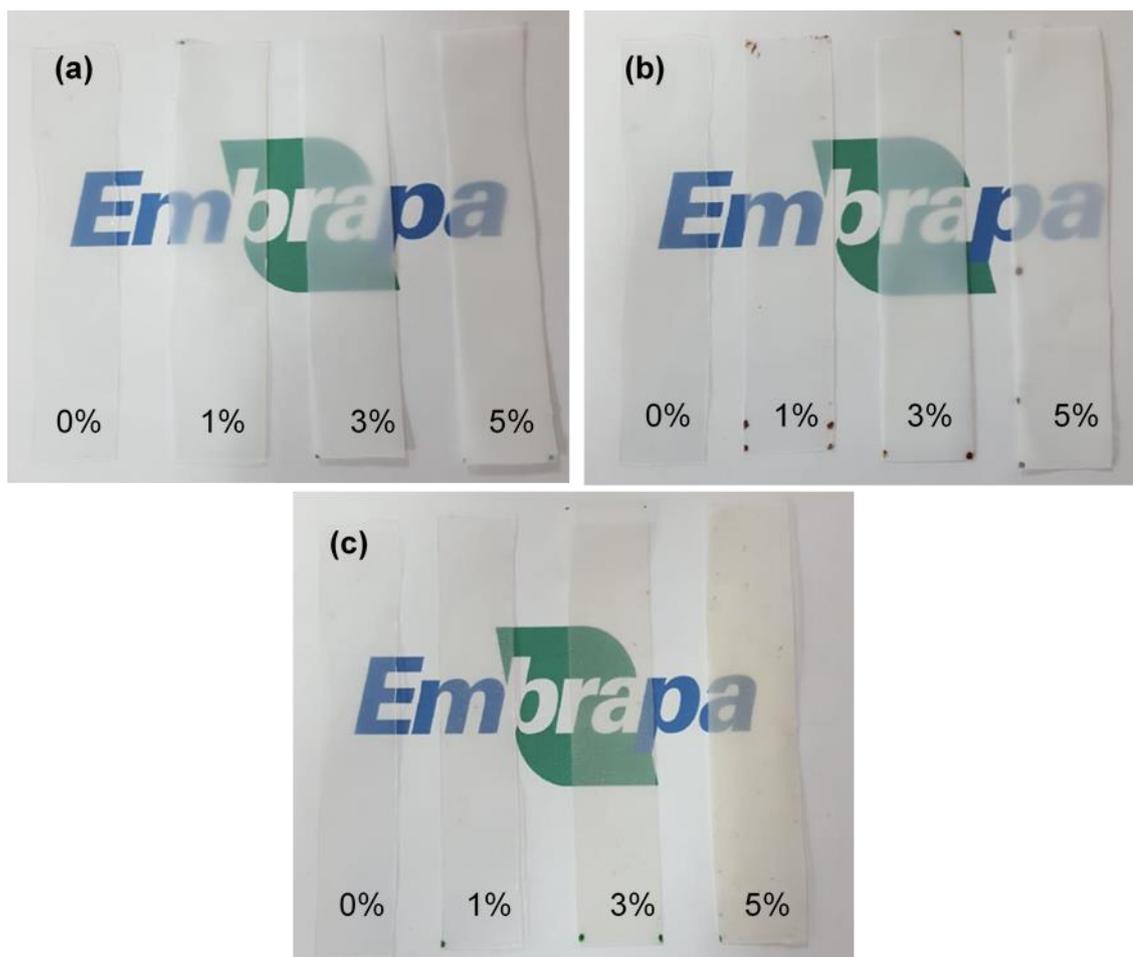


Figura 5.2 - Imagens dos filmes prensados (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

5.2.4 Difratometria de raios-X (DRX)

As nanopartículas de ZnO e Nb₂O₅ foram caracterizadas pela técnica de difratometria de Raios-X para identificar as fases presentes e possíveis impurezas ocasionadas pela síntese. Esta técnica também foi empregada para analisar a presença das nanopartículas nos filmes com matriz de PELBD.

A caracterização por DRX foi realizada utilizando-se um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000 operando com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5405$ Å) monocromatizada com Ni. Foi utilizado uma voltagem de 30 kV e 30 mA. As análises foram realizadas no intervalo de ângulos de Bragg (2θ) de 5° a 75°, em uma velocidade de varredura de 2°/min. O tamanho de cristalito médio foi avaliado empregando-se a Equação (5.1) (Scherrer's *Equation*) nas cinco reflexões mais intensas do difratograma. A constante de forma K utilizada foi de 0,94 [70], [71] para as nanopartículas de Nb₂O₅ e de 0,89 [72] para as nanopartículas de ZnO.

$$d = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (5.1)$$

Em que:

d = Tamanho de cristalito médio;

K = Constante de forma;

λ = Comprimento de onda dos raios-X;

θ = Metade do ângulo de Bragg da reflexão;

β = Largura na metade da altura da reflexão.

5.2.5 Determinação da área superficial

A área superficial específica das nanopartículas foi avaliada por adsorção isotérmica de N₂ a 77 K através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no equipamento Micrometrics ASAP 2020.

5.2.6 Microscopia eletrônica

O tamanho das nanopartículas, bem como sua morfologia, foram avaliados a partir da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) pelo microscópio eletrônico da marca JEOL JSM-6701F, sendo a

espessura (ZnO) e diâmetro (Nb₂O₅) das nanopartículas avaliado a partir de 100 medições feitas com o auxílio do software ImageJ.

Os filmes compósitos foram mantidos em banho de nitrogênio líquido pelo período de uma hora e em seguida criofaturados, tendo a superfície de fratura sido recoberta com uma camada de carbono. No caso dos filmes, os mesmos foram analisados pelos microscópios eletrônicos JEOL JSM-6701F e Philips XL30 FEG. Em ambos os casos, as imagens obtidas pelo microscópio foram realizadas no modo de elétrons secundários em diferentes ampliações.

5.2.7 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Objetivando-se avaliar o comportamento ótico na região do ultravioleta e visível foram feitas análises por espectroscopia de absorbância na região do UV-Vis para os filmes no equipamento da marca Shimadzu, modelo UV-1600, entre os comprimentos de onda de 250 a 700 nm. Já para as nanopartículas foram feitas análises por espectroscopia de reflectância difusa também no equipamento da marca Shimadzu, entre os comprimentos de onda de 220 a 700 nm. Utilizando o software UV-Probe foi aplicada a função de Kubelka-Munk ((5.6)) [73] para obtenção do espectro de absorbância *versus* comprimento de onda. A função Kubelka-Munk também foi utilizada para o cálculo do *band gap*, juntamente com a equação de Wood-Tauc (Equação (5.3)) [74].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K_0}{S} \quad (5.2)$$

Em que:

$F(R)$ = Função de Kubelka-Munk;

R = Reflectância;

S = Coeficiente de dispersão;

K_0 = Coeficiente de absorção.

Modelo de Wood-Tauc:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^{1/2} \quad (5.3)$$

Em que:

α = Coeficiente de absorção;

h = Constante de Planck ($h = 6,62607 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$)

ν = Frequência;

C_1 = Constante de proporcionalidade;

E_g = Energia de *band gap*.

Vale ressaltar que a energia do fóton ($h\nu$) é representada pela Equação (5.4).

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.4)$$

Em que c representa a velocidade da luz ($\cong 3 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{s}$) e o λ comprimento de onda. A Equação (5.4) é dada em Joule, sendo que $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Partindo da suposição de que o material dispersa de uma maneira perfeitamente difusa $K_0 = 2\alpha$, considerando S como uma constante. Dessa forma, tem-se que:

$$F(R) = \frac{2\alpha}{S} \therefore \alpha = \frac{F(R)}{2} * S$$

Dessa forma, tem-se a equação de Wood-Tauc modificada (Equação (5.5)):

$$[F(R)h\nu]^2 = C_2 * (h\nu - E_g) \quad (5.5)$$

Em que:

$$C_2 = \frac{4C_1^2}{S^2}$$

Obtendo-se um gráfico $[F(R)hv]^2 \times E_g$ é possível encontrar o valor do *band gap* das nanopartículas a partir da extrapolação da região linear decrescente da curva até o eixo da abscissa.

5.2.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar o comportamento na região da radiação infravermelha, foram realizadas análises de FTIR tanto para os filmes, quanto para as nanopartículas. Foram preparadas pastilhas de KBr na proporção de 100 mg de KBr e 1 mg de cada nanopartícula, sendo as mesmas prensadas a 6 ton por 2 minutos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Vertex 50 e os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras, com uma resolução de 2 cm^{-1} , entre 400 e 4000 cm^{-1} .

5.2.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Análises de DSC foram feitas com objetivo de observar o efeito das nanopartículas nas transições térmicas dos filmes, além de avaliar o grau de cristalinidade das amostras. Os ensaios foram realizados em um equipamento Q50 da marca TA Instruments.

Foram feitas duas corridas: a primeira, iniciando da temperatura ambiente até 200°C , objetivando apagar o histórico térmico das amostras, depois um resfriamento até -50°C , seguido novamente de um aquecimento até 200°C . As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e um fluxo de $50 \text{ mL}/\text{min}$ de nitrogênio. As massas dos filmes variaram de $4,0$ a $6,0 \text{ mg}$.

O cálculo de grau de cristalinidade foi feito pela Equação (5.6), a partir da entalpia de fusão da primeira fusão das amostras e utilizando a função sigmoide tangente do software TA *Universal Analysis 2000*.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 * W_{PELBD}} * 100 \quad (5.6)$$

Em que:

W_{PELBD} (%) = Fração mássica de PELBD.

ΔH_m (J.g⁻¹) = Entalpia de fusão;

ΔH_0 (J.g⁻¹) = Entalpia de fusão para o polímero hipoteticamente 100% cristalino = 290,6 J.g⁻¹ [75];

5.2.10 Termogravimetria (TG)

A perda de massa em função da temperatura para os filmes foi avaliada a partir da termogravimetria, realizada em um equipamento Q50 da marca TA Instruments. Os ensaios foram feitos em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), seguida de atmosfera de oxigênio (O₂) para a determinação dos resíduos, a uma vazão de 60 mL/min cada uma. As análises partiram da temperatura ambiente até 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As massas dos filmes variaram entre 10,0 e 13,0 mg.

A temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) foi determinada pela intersecção da tangente da curva de degradação térmica e com uma linha de extrapolação em relação à primeira região constante da curva (a região em que ainda não ocorreu perda de massa) [76]. A porcentagem de resíduos foi obtida após a estabilização da curva em 600°C. Tais análises foram realizadas no software Thermal Analysis 2.0.

5.2.11 Ensaios mecânicos de tração

Objetivando-se avaliar as propriedades mecânicas das amostras, foram realizados ensaios de tração em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC, modelo DL-3000. Baseando-se na norma ASTM D882-09, foram utilizados 5 corpos de prova com dimensões de 16 mm de largura e 80

mm de comprimento, sendo o comprimento útil (L_0) de 40 mm. A velocidade do ensaio foi de 12,5 mm/min e a célula de carga de 50 kgf. Antes do ensaio, as amostras foram condicionadas sob umidade controlada (50 ± 5)% por pelo menos 48 horas.

A partir da análise dos resultados, foram obtidos resultados de resistência à tração (σ), módulo de elasticidade (E) e alongamento na ruptura (ε). Tais parâmetros são obtidos a partir das (5.7), (5.8) e (5.9).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (5.7)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100 \quad (5.8)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.9)$$

Em que:

F (N) = carga máxima suportada pelo corpo de prova;

A_0 (mm²) = área inicial do corpo de prova;

L_0 (mm) = comprimento inicial do corpo de prova;

ΔL (mm) = variação do comprimento do corpo de prova na fratura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

6.1.1 Difractometria de raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X foi empregada para se avaliar a estrutura cristalina e composição tanto das nanopartículas de óxido de zinco quanto de pentóxido de nióbio (Figura 6.1). Os difratogramas apresentados na Figura 6.1 indicam a formação de nanopartículas cristalinas para ambos os materiais. As nanopartículas de óxido de zinco apresentaram picos de grande intensidade em 31° , 34° e 36° , referentes aos planos cristalinos (100), (002) e (101) da estrutura hexagonal do tipo wurtzita (cartão JCPDS nº 01-080-0074). É perceptível ainda que os difratogramas das nanopartículas de ZnO obtidas pelo tratamento térmico hidrotérmal apresentaram a formação de picos mais intensos e bem definidos em relação as nanopartículas produzidas por co-precipitação o que pode estar relacionado a uma maior cristalinidade obtida pelo processamento por hidrotérmal.

O difratograma para as nanopartículas de Nb_2O_5 apresentou picos em 22° , 28° e 36° , referentes aos planos (001), (100) e (101), respectivamente. Esses picos são indícios de uma estrutura cristalina ortorrômbica, referente à fase T- Nb_2O_5 (cartão JCPDS nº 00-030-0873). A partir das análises dos difratogramas, conclui-se que as rotas de síntese escolhidas formaram as fases esperadas para ambos os materiais sem a presença de picos referentes a fases indesejadas que poderiam estar associadas a contaminações durante a síntese.

Pela equação de Scherrer (Equação (5.1)), o tamanho de cristalito médio calculado foi de $23,9 \pm 2,9$ nm para as nanopartículas de ZnO_C, $31,6 \pm 4,0$ nm para o ZnO_H e $14,7 \pm 4,6$ nm para o Nb_2O_5 . Estes resultados estão em coerência com os apresentados pela literatura [77]–[79].

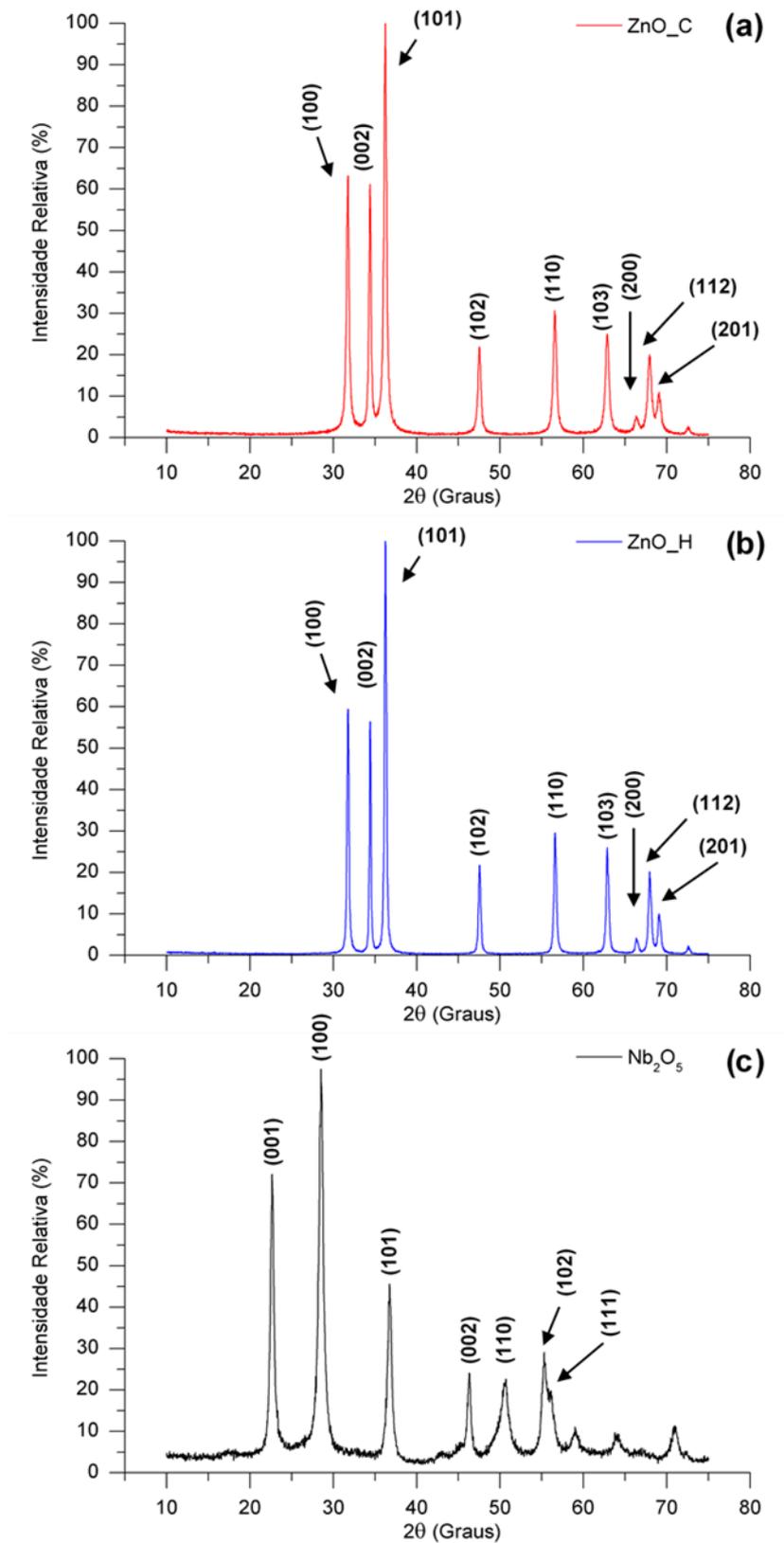


Figura 6.1 - Difractogramas das nanopartículas de (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Com intuito de analisar as morfologias e tamanho das partículas, as amostras de ZnO e Nb₂O₅ foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), cuja as imagens estão apresentadas na Figura 6.2.

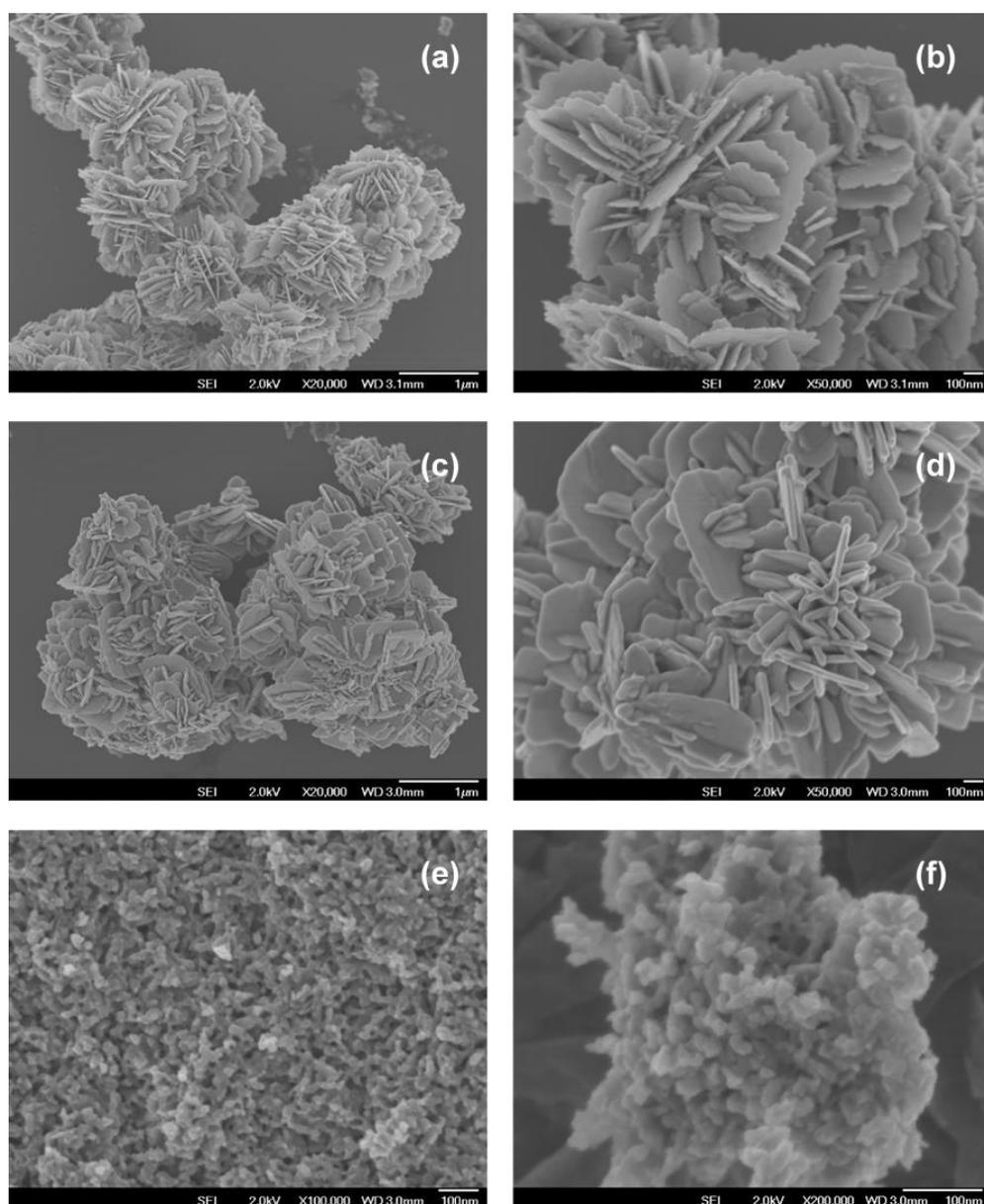


Figura 6.2 - Micrografias das nanopartículas de (a) ZnO_C a 20.000x (b) ZnO_C a 50.000x; (c) ZnO_H a 20.000x; (d) ZnO_H a 50.000x; (e) Nb₂O₅ a 100.000x e (f) Nb₂O₅ a 200.000x.

Para ambas as rotas de sintetização, é possível observar a formação de partículas de ZnO no formato de placas com espessura nanométrica, sendo que as nanopartículas que não receberam um tratamento térmico se apresentam mais disformes em relação às hidrotermalizadas. Avaliando as rotas de síntese escolhidas, não foi observado na literatura a formação de nanopartículas no formato de placas, mas sim em formatos esféricos, o que denota que os parâmetros de síntese selecionados foram cruciais para o desenvolvimento de nanopartículas em morfologias diferenciadas.

A distribuição de espessuras das nanopartículas foi avaliada e está apresentada na Figura 6.3. Observa-se que a espessura média das placas de ZnO obtidas via co-precipitação apresentaram em torno de $24,9 \pm 3,4$ nm, enquanto que as nanopartículas obtidas via hidrotermal se encontraram na faixa de $38,8 \pm 4,9$. Este resultado representa que a síntese via hidrotermal permitiu o crescimento do cristal devido à aplicação de temperatura e pressão por um determinado tempo. De acordo com a literatura, alterações nas condições de hidrotermalização, como tempo e temperatura, promovem o aumento do tamanho das partículas [80]–[82].

Vale ressaltar também que os valores de espessura de ambas as nanopartículas de ZnO se mostraram condizentes com os valores obtidos para o tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer ($23,9 \pm 2,9$ nm para o ZnO_C e $31,6 \pm 4,0$ nm para o ZnO_H).

Avaliando a morfologia das nanopartículas de Nb₂O₅, nota-se que as mesmas apresentam um formato esférico, com alto grau de aglomeração. Na Figura 6.3 é apresentada a distribuição de diâmetro dessas nanopartículas, que estão na faixa dos $23,6 \pm 5,4$ nm, valores que podem ser comparados com aqueles encontrados por Lopes (2016) [46]. Assim como foi observado para as nanopartículas de ZnO, os diâmetros médios obtidos para as nanopartículas de Nb₂O₅ se encontram de acordo com os valores observados para o tamanho médio de cristalito ($14,7 \pm 4,6$ nm).

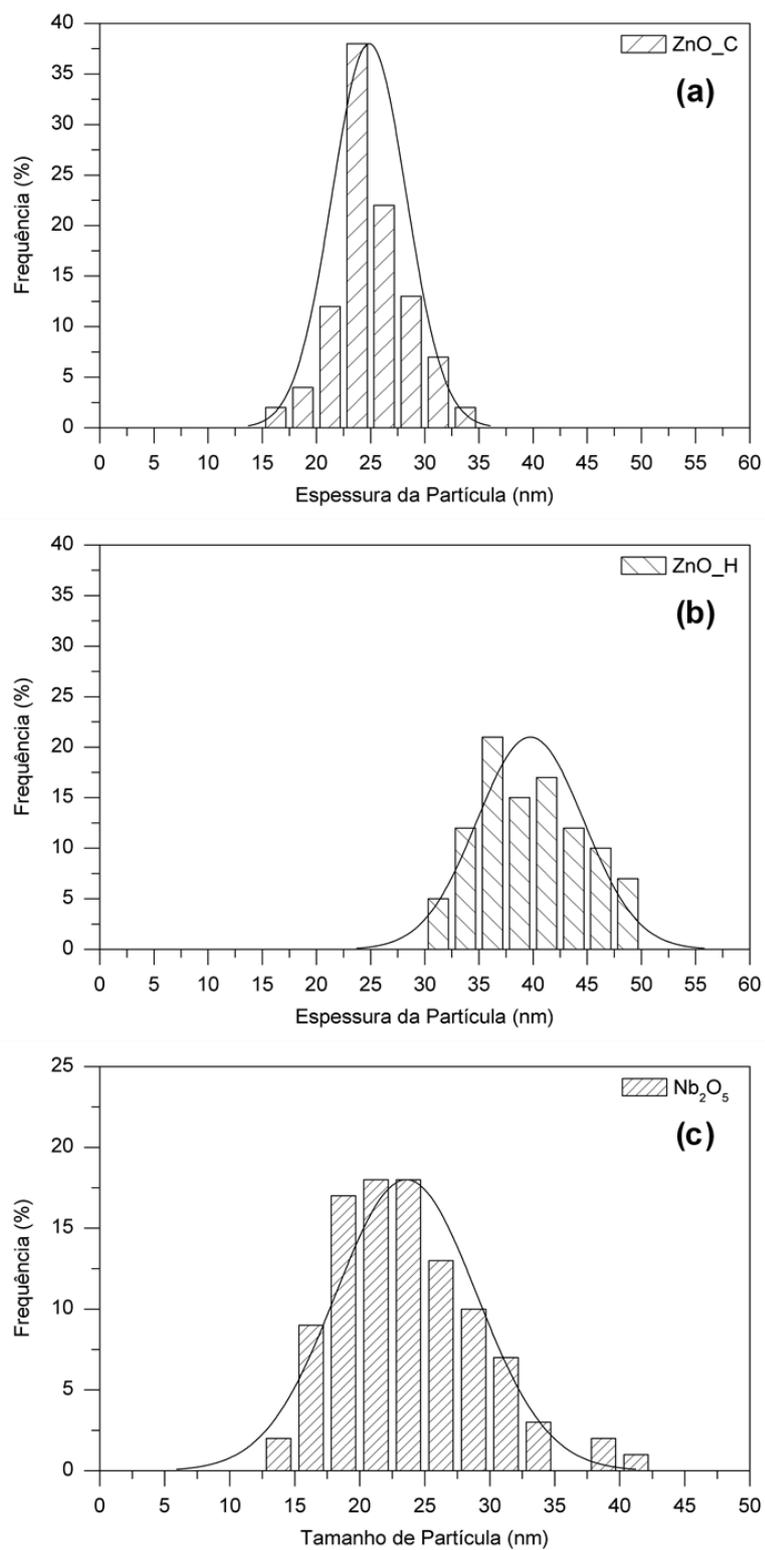


Figura 6.3 - Distribuição do tamanho das nanopartículas de (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

6.1.3 Determinação da área superficial

Os dados de área superficial obtidos a partir da técnica de BET são apresentados na Tabela 6.1. Para as nanopartículas de óxido de zinco, o método por co-precipitação apresentou nanopartículas com maior área superficial específica em relação às nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotermal. A redução da área superficial com o tratamento hidrotermal nas nanopartículas de óxido de zinco é outro indício de que os cristais cresceram com a aplicação de temperatura e pressão elevadas. Esse resultado se encontra de acordo com o aumento das espessuras dos cristais observado pelas micrografias (Figura 6.2).

Em comparação com as nanopartículas de óxido de zinco, o Nb_2O_5 apresentou o maior valor de área superficial ($22,80 \text{ m}^2/\text{g}$). Esse resultado implica em que há maior facilidade para essas nanopartículas se aglomerarem em relação às nanopartículas de ZnO .

Tabela 6.1 - Área superficial das nanopartículas ZnO_C , ZnO_H e Nb_2O_5 .

Nanopartícula	Área superficial (m^2/g)
ZnO_C	17,47
ZnO_H	6,13
Nb_2O_5	22,80

6.1.4 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os espectros de absorbância das nanopartículas obtidos a partir da função Kubelka-Munk são apresentados na Figura 6.4. As análises do espectro permitiram observar que todas as nanopartículas apresentaram absorção na região do ultravioleta (UVA, UVB e UVC), pouco abaixo de 400 nm , sendo o ZnO preparado sem tratamento térmico o que mais apresentou absorção nessa região. Dessa forma, é possível confirmar que as rotas de síntese escolhidas, bem como seus parâmetros, produziram materiais que apresentam potencial para aplicações como absorvedores de UV.

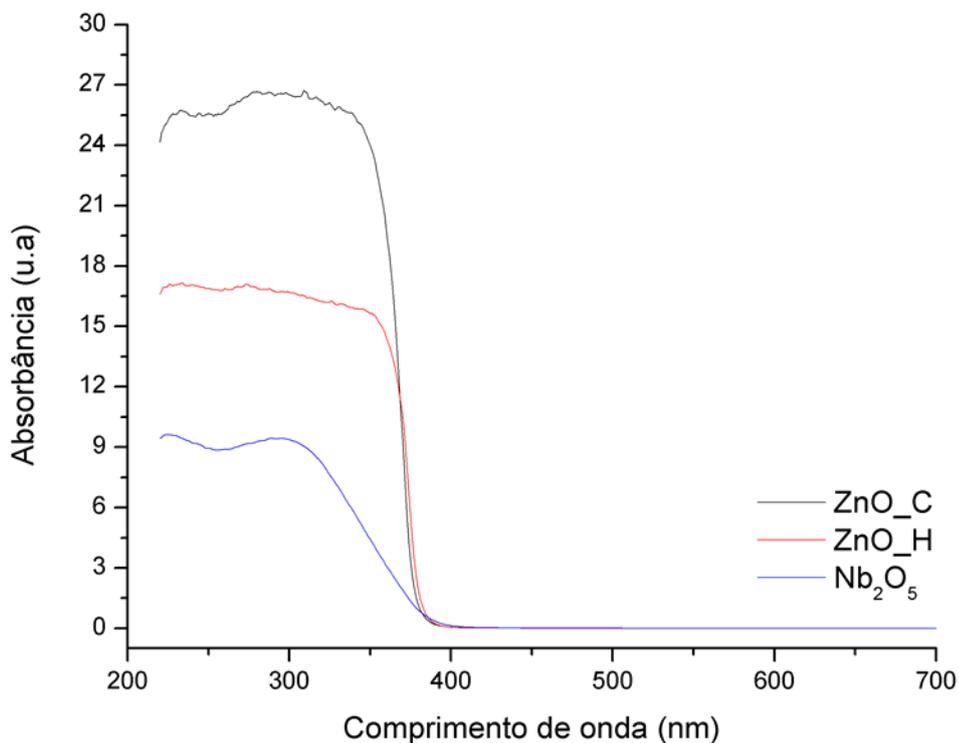


Figura 6.4 - Espectro de absorvância para as nanopartículas ZnO_C, ZnO_H e Nb₂O₅.

A representação da equação modificada de Wood-Tauc é apresentada na Figura 6.5, em que são calculados os valores de *band gap* para as nanopartículas. As energias de *band gap* das nanopartículas de ZnO (3,25 eV para o ZnO_C e 3,28 eV para o ZnO_H) se apresentaram coerentes com o valor teórico de 3,37 eV [77], [80]. O *band gap* teórico do Nb₂O₅ é dado por 3,4 eV [62], [63], [66], valor este que também se encontra de acordo com o que foi encontrado experimentalmente (3,28 eV).

Utilizando a Equação (5.4) (relação entre a energia do fóton e o comprimento de onda), foi possível calcular, a partir dos valores de *band gap* experimentais (Figura 6.5), o comprimento de onda abaixo do qual haveria absorção de energia. Para o ZnO_C, o valor calculado foi de 382 nm, enquanto para o ZnO_H e Nb₂O₅, o valor obtido foi de 378 nm. Esses valores se mostraram semelhantes ao espectro de absorvância apresentado na Figura 6.4.

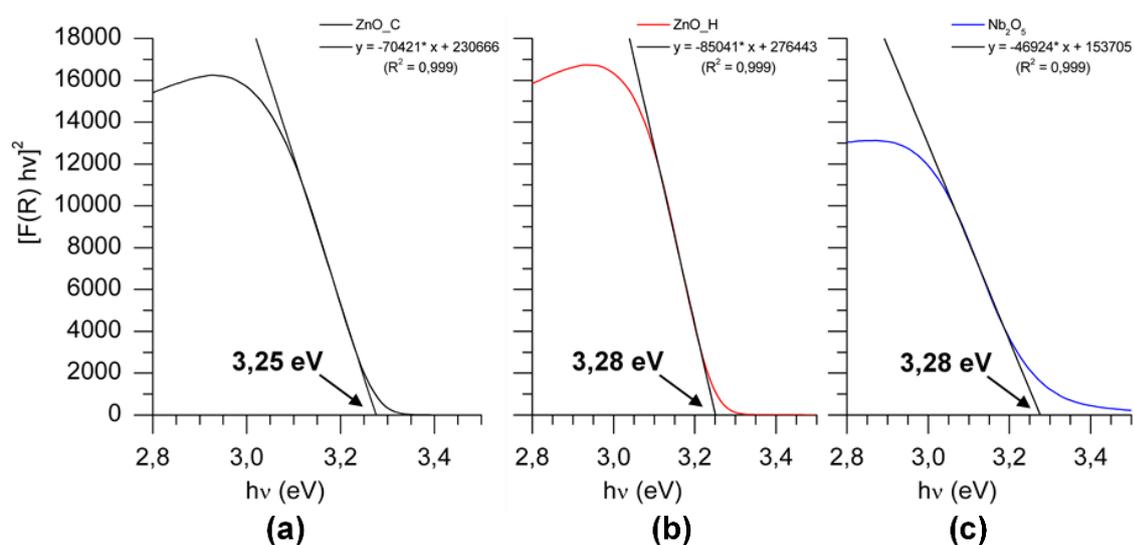


Figura 6.5 - Representação de Wood-Tauc para as nanopartículas de (a) ZnO_C; (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

6.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permitiu avaliar a absorção na faixa da radiação infravermelha para o óxido de zinco e o pentóxido de nióbio. Os espectros característicos de FTIR para as nanopartículas estão apresentados na Figura 6.6.

Em relação às nanopartículas de ZnO, são observadas bandas em 563 e 436 cm^{-1} para o ZnO_C e 573 e 430 cm^{-1} para o ZnO_H, referentes as vibrações de estiramento da ligação Zn-O. A mudança na intensidade entre as nanopartículas de ZnO se deve ao tratamento térmico, que aumentou a cristalinidade do ZnO_H. O aumento na intensidade da vibração de estiramento em torno de 573 cm^{-1} dessa nanopartícula pode estar atrelado à fase cristalina, enquanto que a banda em torno de 430 cm^{-1} pode estar associado à fase amorfa.

Em torno de 1386 e 447 cm^{-1} existem bandas referentes a vibrações de estiramento e deformação angular dos grupos hidroxila (-OH) das moléculas de água ainda presentes na estrutura do material, mesmo após secagem [83]–[85].

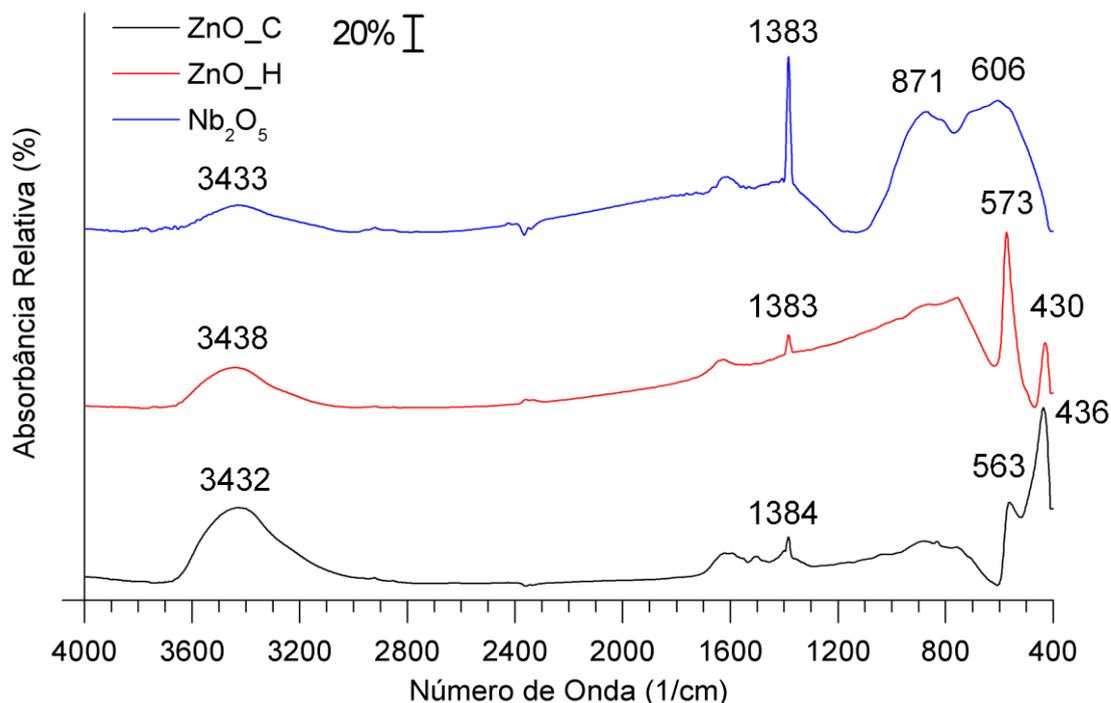


Figura 6.6 - Espectro do FTIR para as amostras de ZnO_C , ZnO_H e Nb_2O_5 .

O pentóxido de nióbio apresenta absorção no infravermelho na faixa entre 1000 e 400 cm^{-1} , como é observado pela Figura 6.6. A banda em torno de 606 cm^{-1} está relacionada à deformação angular da ligação Nb-O-Nb, enquanto que a banda em torno de 871 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico dessa ligação. Assim como para o ZnO, as bandas em torno de 3433 e 1383 cm^{-1} são referentes ao estiramento e deformação angular de moléculas de água, respectivamente [68], [86], [87].

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

6.2.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Na Figura 6.7 são apresentados os difratogramas de raios-X para todas as amostras de compósitos. É possível observar a presença de duas fases cristalinas, uma referente à matriz de PELBD, e a outra referente às nanopartículas. Também é visto um halo amorfo, representando a região amorfa

do polímero semicristalino. Este halo é sobreposto pelos picos da fase cristalina do PELBD em 21° e 23° (planos (110) e (200), respectivamente).

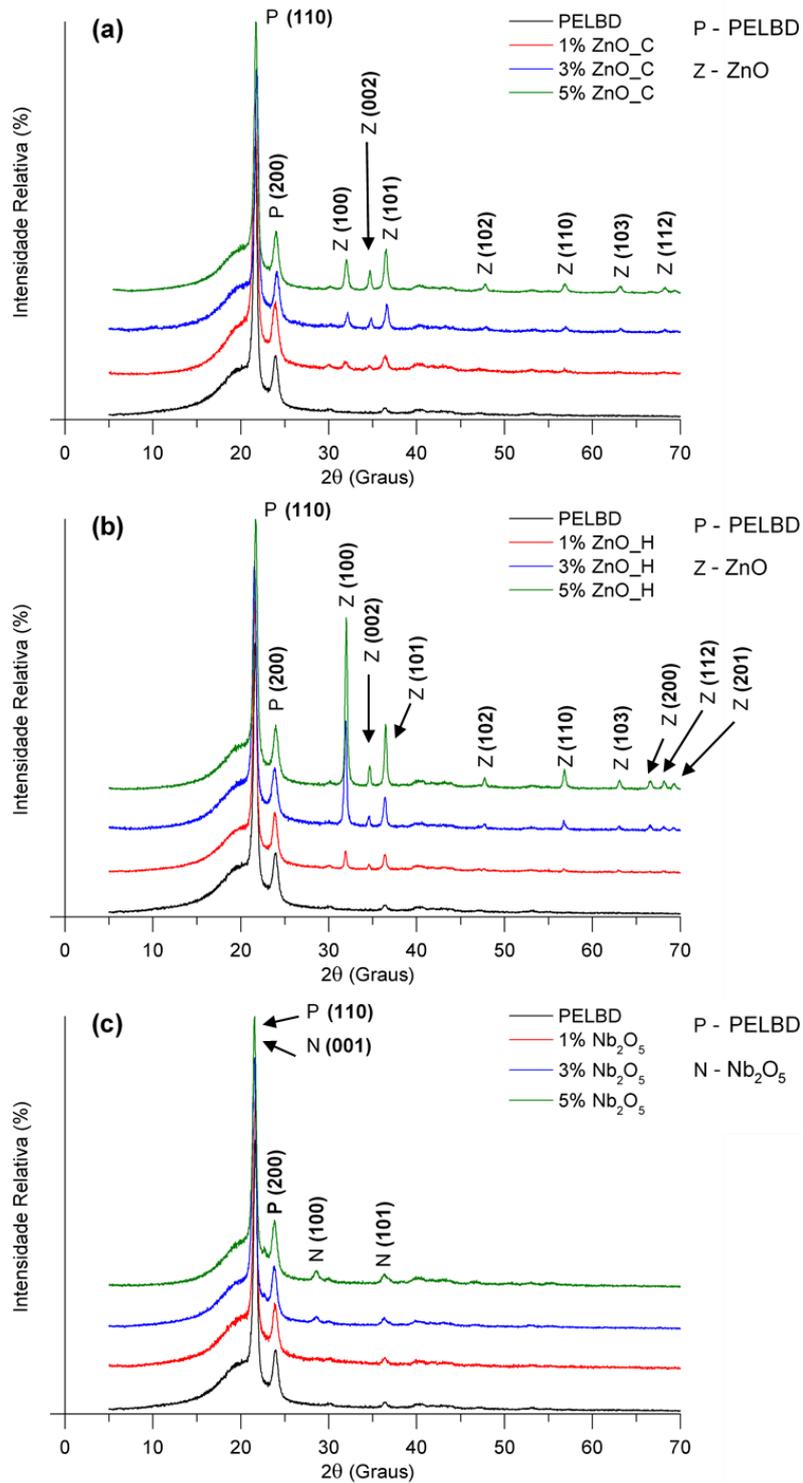


Figura 6.7 - Difractogramas de Raios-X para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

Em relação às nanopartículas de ZnO_C e ZnO_H, o aumento da concentração de nanopartículas aumentou também as intensidades dos picos referentes à fase de ZnO, com os principais em aproximadamente 31° e 36° – planos cristalinos (100) e (101), respectivamente. Esse aumento é expressivo para as nanopartículas que passaram pelo tratamento térmico. Esse fato também pode ser observado na Figura 6.8, que apresenta a intensidade do pico em 31° pela concentração de nanopartículas.

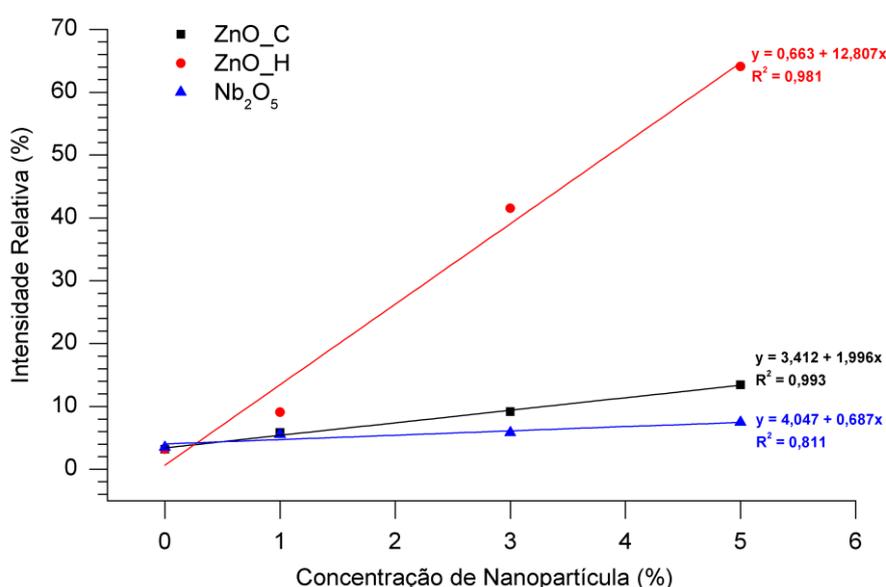


Figura 6.8 - Intensidade do plano (100) relativo às nanopartículas em função da concentração das mesmas na matriz de PELBD.

Já em relação ao Nb₂O₅, o aumento da concentração de nanopartículas aumentou de forma pouco expressiva a intensidade dos picos presentes em aproximadamente 22°, 28° e 36°, planos (001), (100) e (101), respectivamente.

Observando os difratogramas, constata-se que não há a formação de uma nova fase com a adição de nanopartícula, o que demonstra que a incorporação das partículas na matriz de PELBD não alterou a estrutura cristalina do mesmo. A intensidade do pico em 28° em função da concentração de Nb₂O₅ está apresentada na Figura 6.8.

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

As Figura 6.9, Figura 6.10 e Figura 6.11 apresentam as micrografias dos filmes, tanto puro, quanto com nanopartículas de óxido de zinco e pentóxido de nióbio. É possível observar em todas as micrografias a existência de fraturas dúcteis, mesmo com a criofatura das amostras em nitrogênio líquido. Isso se deve à elevada ductilidade do PELBD, bem como a baixa temperatura de transição vítrea desse material (em torno de -130°C), o que dificulta a obtenção de fraturas frágeis sob condições criogênicas [88].

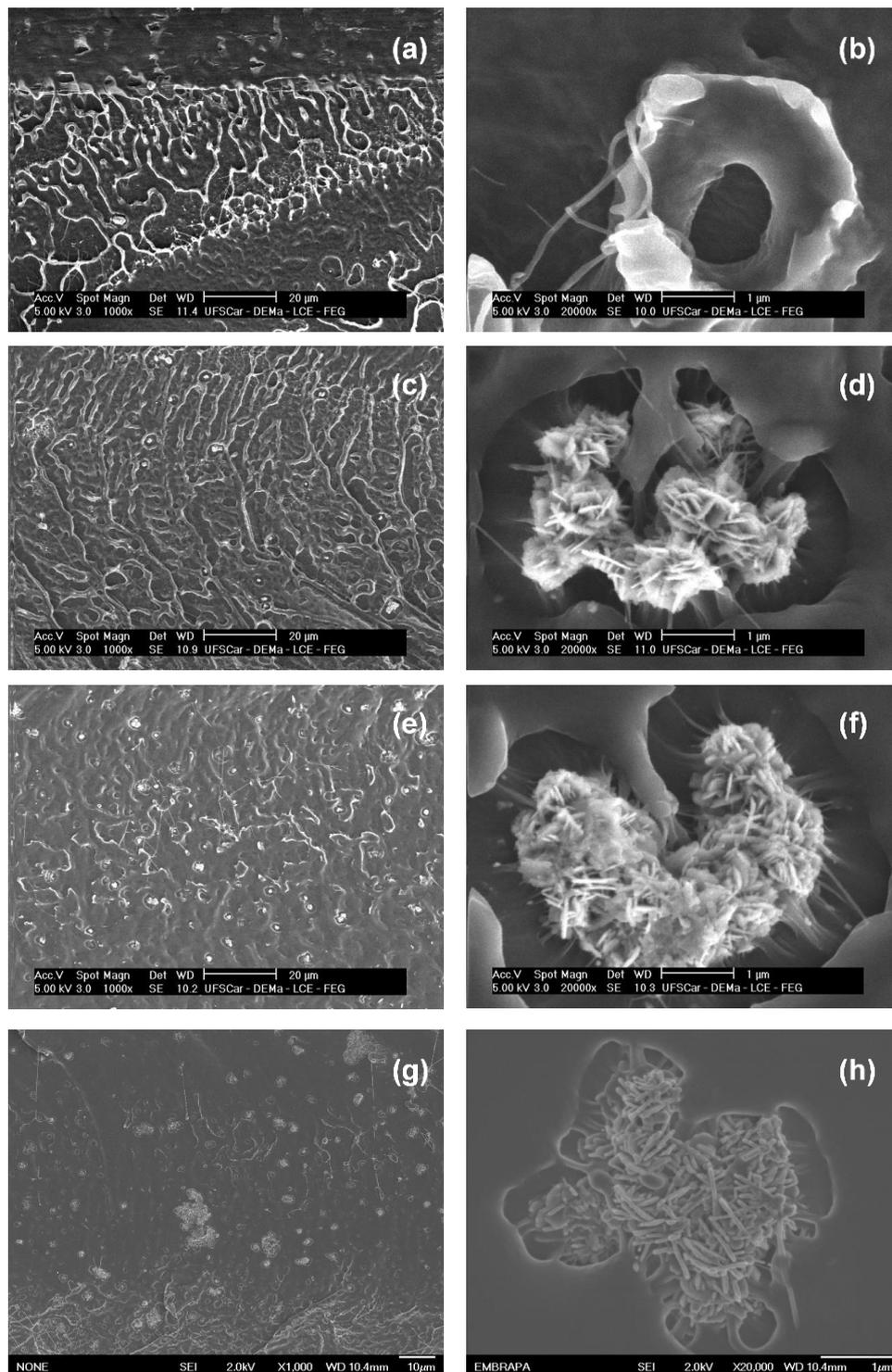


Figura 6.9 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de ZnO_C em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% ZnO_C com 1.000x; (d) 1% ZnO_C com 20.000x; (e) 3% ZnO_C com 1.000x; (f) 3% ZnO_C com 20.000x; (g) 5% ZnO_C com 1.000x e (h) 5% ZnO_C com 20.000x.

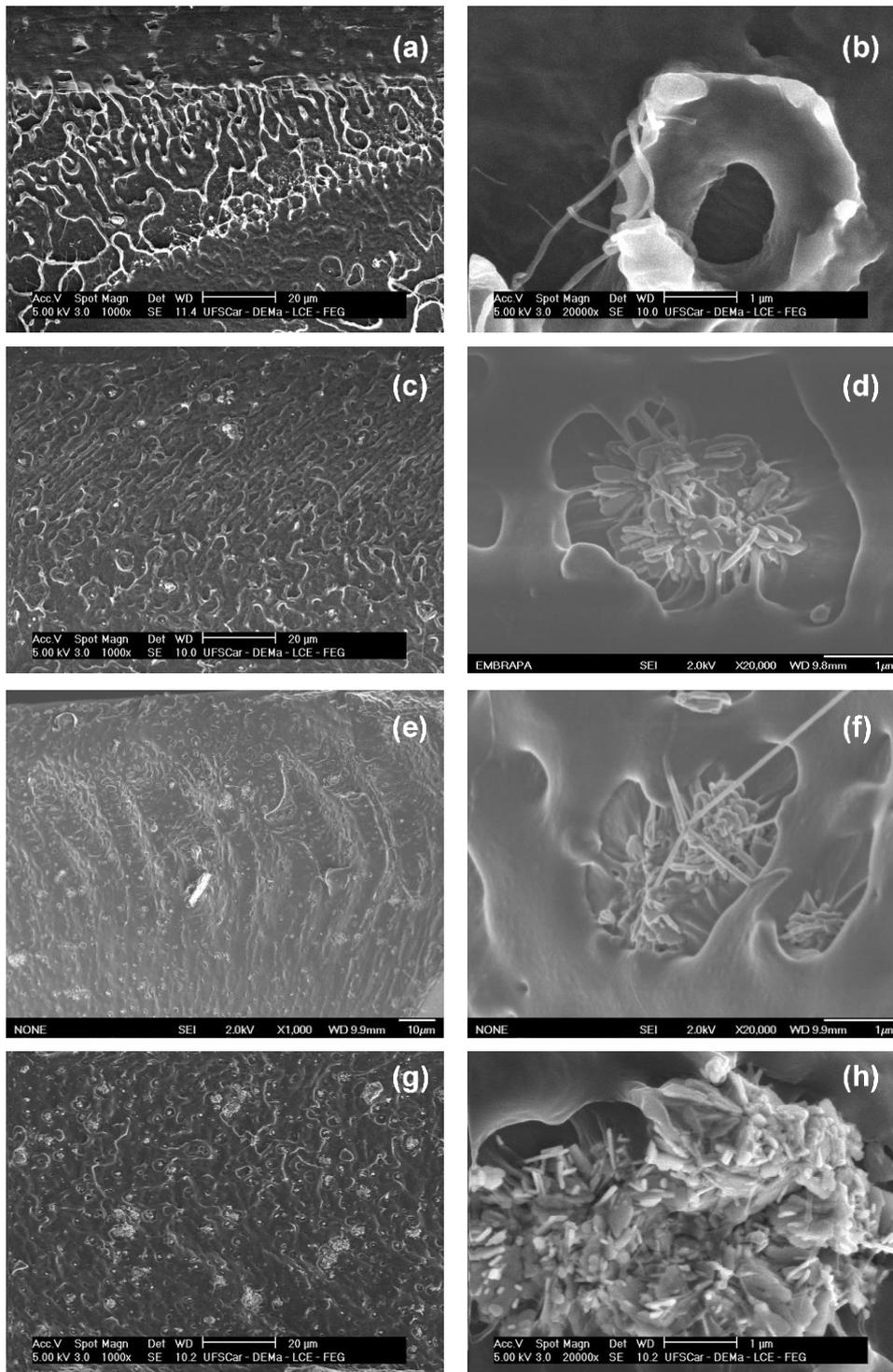


Figura 6.10 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de ZnO_H em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% ZnO_H com 1.000x; (d) 1% ZnO_H com 20.000x; (e) 3% ZnO_H com 1.000x; (f) 3% ZnO_H com 20.000x; (g) 5% ZnO_H com 1.000x e (h) 5% ZnO_H com 20.000x.

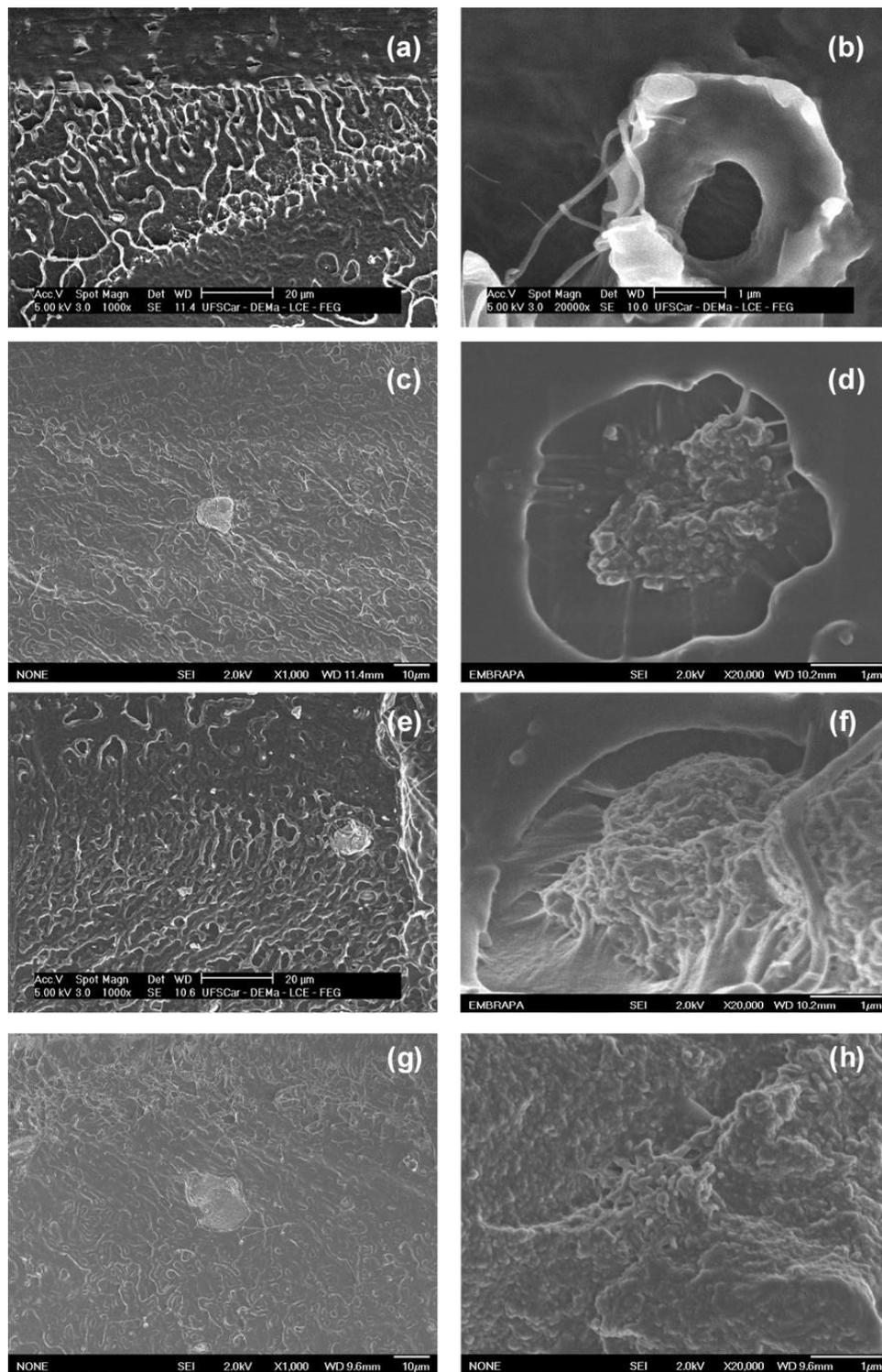


Figura 6.11 - Micrografias dos compósitos com nanopartículas de Nb_2O_5 em diferentes ampliações: (a) PELBD com 1.000x; (b) PELBD com 20.000x; (c) 1% Nb_2O_5 com 1.000x; (d) 1% Nb_2O_5 com 20.000x; (e) 3% Nb_2O_5 com 1.000x; (f) 3% Nb_2O_5 com 20.000x; (g) 5% Nb_2O_5 com 1.000 x e (h) 5% Nb_2O_5 com 20.000x.

A partir das micrografias, também é possível observar a presença de aglomerados de nanopartículas bem distribuídos para as formulações com ZnO, enquanto que os aglomerados se encontram maiores e localizados nas formulações de Nb₂O₅. Estes aglomerados podem ter sido formados durante a etapa de centrifugação das rotas de síntese por via líquida. A formação desses aglomerados se deve à elevada área superficial das nanopartículas, bem como à baixa taxa de cisalhamento e baixo tempo de mistura durante o processamento no misturador interno [88]. O comportamento de aglomeração de nanopartículas é comumente reportado na literatura [69], [77], [89].

De acordo com o método BET, as nanopartículas de Nb₂O₅ apresentaram a maior área superficial entre as nanopartículas estudadas (Tabela 6.1), o que contribui para a maior aglomeração dessas nanopartículas em relação às de óxido de zinco. A má distribuição dos aglomerados de Nb₂O₅ afeta diretamente nas propriedades mecânicas e óticas, como pode ser visto nos resultados dos ensaios de tração, espectroscopia de absorvância na região do ultravioleta-visível e FTIR.

A literatura traz algumas possíveis soluções para se obter uma melhor dispersão de nanopartículas, como aumentar o tempo de residência ou taxa de cisalhamento [88]. Entretanto, o aumento destes parâmetros de processamento pode ocasionar na degradação da matriz polimérica. Outra possibilidade é a utilização de agentes de acoplamento na superfície das nanopartículas [88], o que reduz a energia livre de superfície das nanopartículas e, conseqüentemente, mitiga a aglomeração das mesmas.

A análise das micrografias também permite observar que não há uma boa adesão entre as nanopartículas e a matriz de PELBD devido à presença de cavidades em torno dos aglomerados. Este fato pode ser explicado devido a diferença química entre a matriz hidrofóbica e a nanopartícula hidrofílica.

6.2.3 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A partir da espectroscopia de absorbância na região do ultravioleta-visível, foi possível obter os espectros de absorbância para os filmes, apresentados na Figura 6.12.

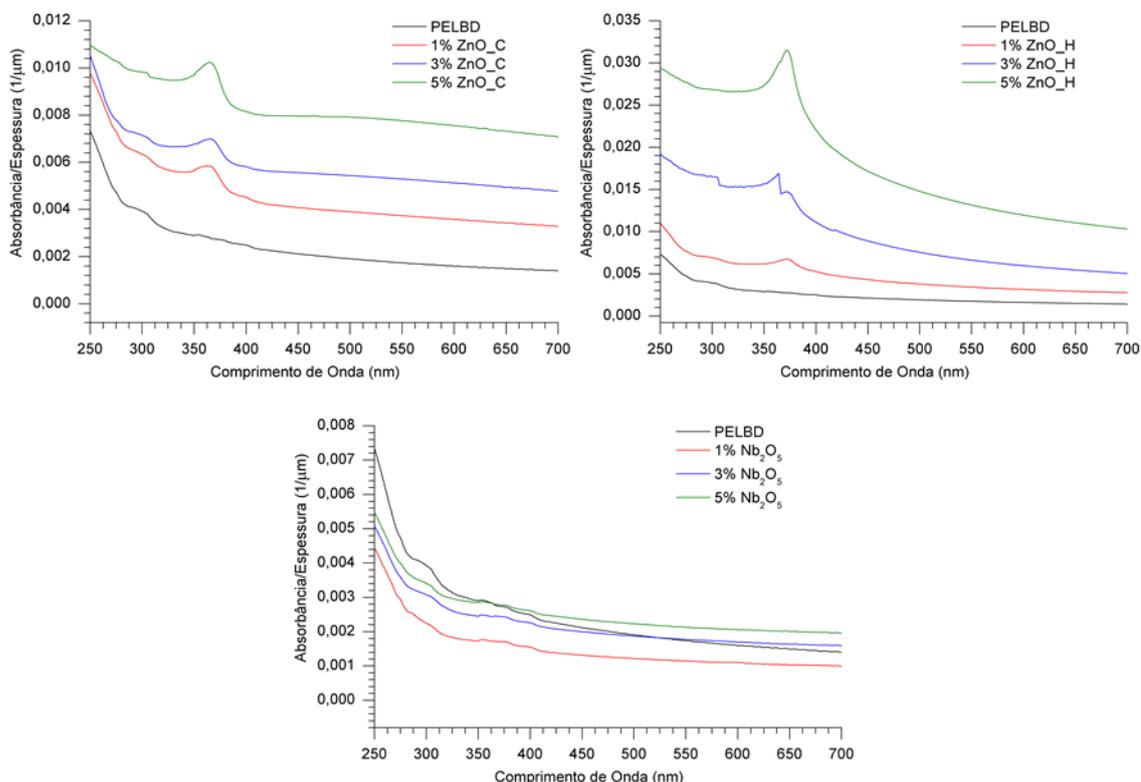


Figura 6.12 - Espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível para os filmes.

A partir dos espectros de absorbância, nota-se a existência de uma banda de absorção na faixa entre 330 e 400 nm, região do ultravioleta, para os filmes aditivados com nanopartículas de ZnO, que aumenta com o aumento do teor das nanopartículas. Essa banda não é encontrada no filme puro, o que indica que as nanopartículas de ZnO promoveram uma proteção frente à radiação ultravioleta, que não existia no filme sem aditivo. A Figura 6.13 apresenta um gráfico da intensidade relativa pela concentração das nanopartículas, denotando o aumento da intensidade da banda com o aumento do teor de ZnO. Esse aumento é mais expressivo para as nanopartículas de

ZnO_H, fato que pode ser justificado pela espessura dessa nanopartícula ter se apresentado maior em relação a nanopartícula de ZnO_C. Como pode ser observado pela Lei de Beer (Equação ((3.2)), há um aumento na absorbância com o aumento da espessura do material.

Para as nanopartículas de ZnO, esse resultado denota que mesmo com a presença de aglomerados de nanopartículas no filme, há uma absorção da radiação, de forma que o filme apresenta características de um material absorvedor de radiação ultravioleta.

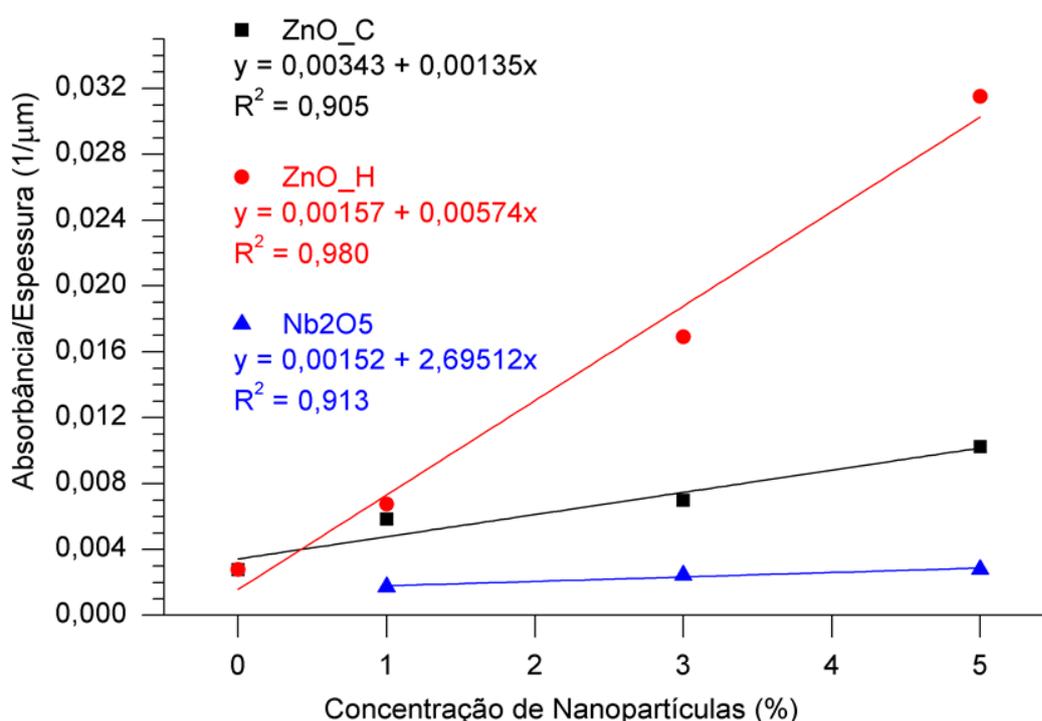


Figura 6.13 - Gráfico de absorbância (comprimento de onda em torno de 365 nm) pela concentração de nanopartículas.

Em relação às nanopartículas de Nb₂O₅, apesar do material apresentar uma absorção na região do ultravioleta, como é mostrado na Figura 6.4, as mesmas não representaram um efeito de absorção na matriz de PELBD. Nesse caso, a má dispersão e distribuição das nanopartículas no filme pode ser responsável por este resultado negativo.

6.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho, Figura 6.14, foi realizada para se avaliar o efeito da adição de nanopartículas na estrutura química, além de avaliar a absorção de radiação na região do infravermelho pelos compósitos.

Os espectros apresentam bandas típicas de polietileno referentes as vibrações da ligação C-H em 2920 cm^{-1} (estiramento assimétrico), 2850 cm^{-1} (estiramento simétrico), 2020 cm^{-1} (deformação angular assimétrica fora do plano, "Twisting"), $1473\text{-}1463\text{ cm}^{-1}$ (deformação angular simétrica no plano, "Scissoring"), 1370 cm^{-1} (deformação angular simétrica fora do plano, "Wagging") e $730\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ (deformação angular assimétrica no plano, "Rocking") [90]–[92]. A banda de absorção fraca em 1645 cm^{-1} não foi atribuída ao PELBD, mas sim a algum aditivo adicionado ao polímero [93]. A deformação angular assimétrica no plano da ligação C-H dos grupos CH_2 presentes na fase cristalina do PELBD foi identificada em 1897 cm^{-1} [93], [94].

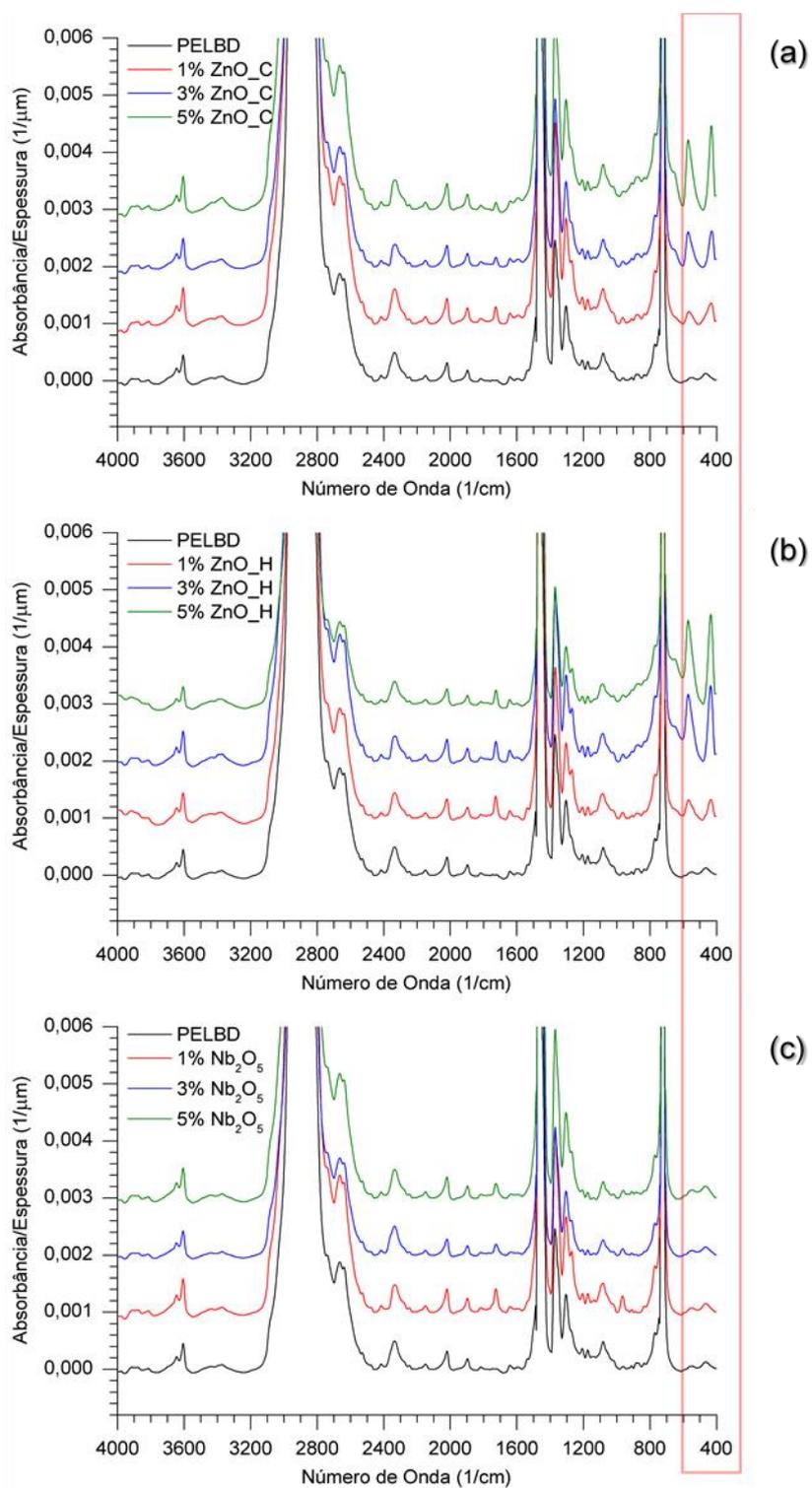


Figura 6.14 - Espectros de FTIR para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

Com a adição de ZnO, é possível observar um aumento da banda de absorção fraca em 3400 cm^{-1} referente a vibração dos grupos hidroxilas (O-H) presentes nas moléculas de água devido a umidade das nanopartículas. Este é um forte indício do carácter hidrofílico das partículas de ZnO. A adição das nanopartículas de ZnO também aumentaram expressivamente as bandas de absorção em 570 e 433 cm^{-1} , as quais se referem às vibrações de estiramento da ligação Zn-O, como é possível observar na Figura 6.15. Novamente, foi observado um aumento maior para as bandas de absorção do ZnO_H em relação ao ZnO_C, justificado pela maior espessura dessas nanopartículas. Nesse contexto, nota-se a importância da morfologia das nanopartículas, de forma que o aumento da espessura das nanopartículas no formato de placas aumentou características de absorção de radiação ultravioleta e infravermelha.

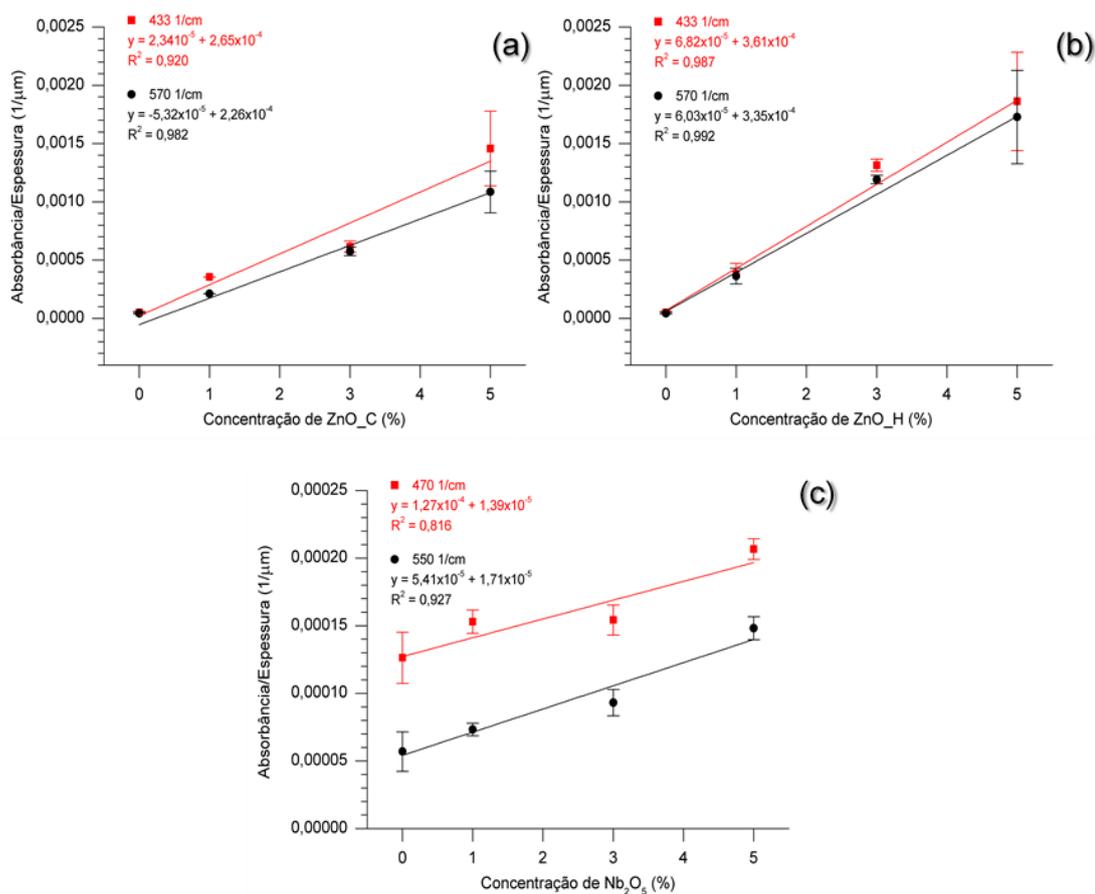


Figura 6.15 - Gráfico das bandas de absorção 433 e 570 cm^{-1} para os filmes com (a) ZnO_C e (b) ZnO_H e das bandas 470 e 550 cm^{-1} para os filmes com (c) Nb₂O₅.

Para as nanopartículas de Nb_2O_5 , foi observado o surgimento de bandas de absorção em 550 e 470 cm^{-1} , referentes à vibração da ligação Nb-O-Nb; entretanto, a intensidade destas bandas são baixas, o que sugere uma má distribuição das nanopartículas na matriz de polímero, como já identificado pelas micrografias dos compósitos com Nb_2O_5 (Figura 6.11). Na Figura 6.15 é possível observar a variação na intensidade dessas bandas com o aumento do teor de nanopartículas, mostrando que a absorção nessa região foi pouco significativa.

6.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figura 6.16 e Figura 6.17 apresentam os gráficos obtidos pelo DSC para a fusão e cristalização, respectivamente, sendo a entalpia de fusão referente à primeira fusão do material, objetivando-se avaliar as características térmicas da amostra.

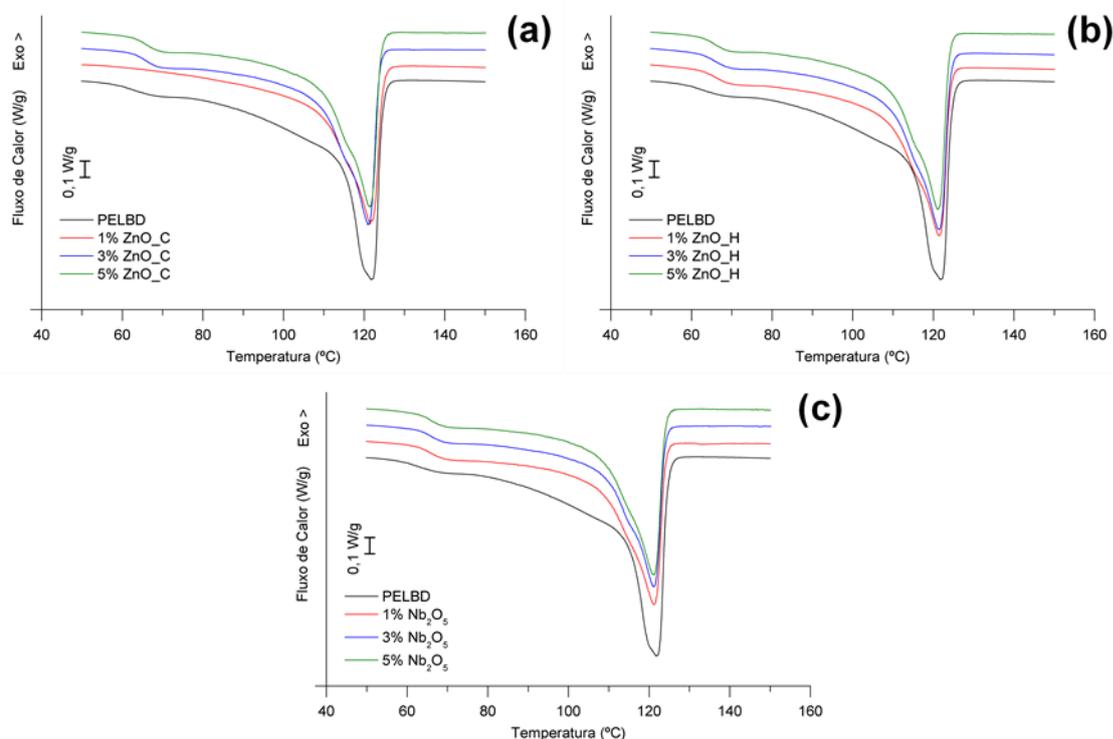


Figura 6.16 - Gráficos de DSC referentes à primeira fusão para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb_2O_5 .

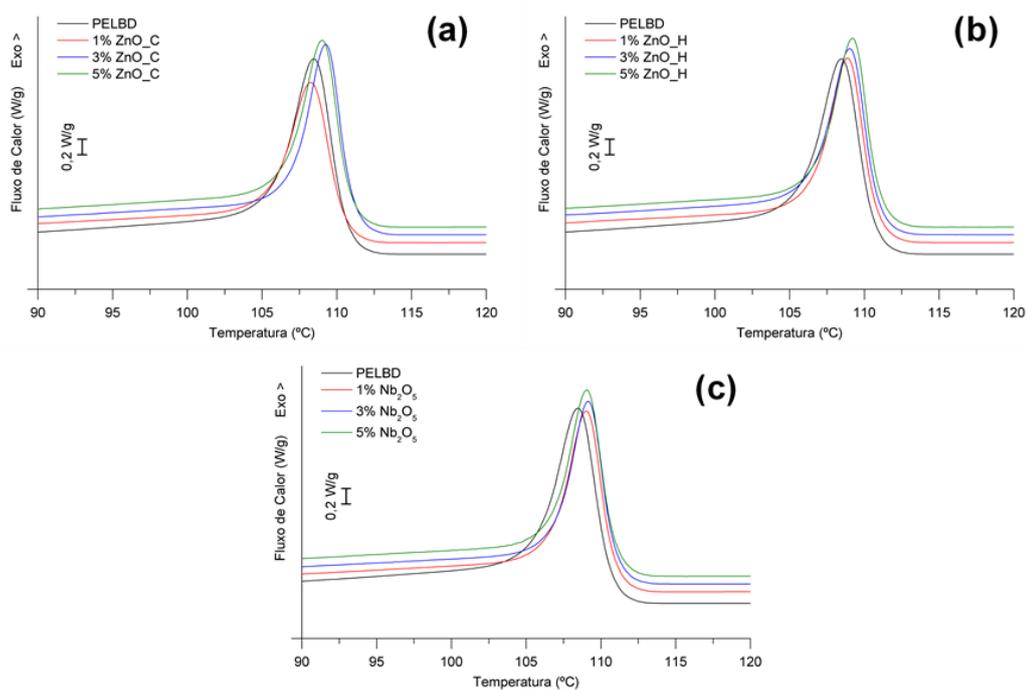


Figura 6.17 - Gráficos de DSC referentes à cristalização para os filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

Na Tabela 6.2 são apresentadas as temperaturas de fusão, de início de cristalização e grau de cristalinidade calculado pela Equação (5.6).

Tabela 6.2 - Temperaturas de fusão (T_m), de início de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) para os filmes.

Amostra	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PELDB	121	111	33,8
1% ZnO_C	122	111	29,6
3% ZnO_C	121	111	24,3
5% ZnO_C	121	111	25,7
1% ZnO_H	121	111	23,5
3% ZnO_H	121	111	25,1
5% ZnO_H	121	111	25,6
1% Nb ₂ O ₅	121	111	21,1
3% Nb ₂ O ₅	121	111	21,7
5% Nb ₂ O ₅	121	111	22,9

Pelo que é observado nos gráficos de DSC, não há variações significativas nas características de fusão dos compósitos formulados, porém a cristalinidade diminuiu para todos filmes em relação ao filme de PELBD sem ZnO e Nb₂O₅, podendo ser um indicador que as nanopartículas agiram como barreiras, ancorando as cadeias e impedindo as mesmas de se moverem para se ordenar. Esse mesmo resultado, tanto para as temperaturas de fusão e cristalização, quanto para a queda na cristalinidade, foi observado por Saharudin e colaboradores (2018) em compósitos de matriz de PELBD aditivado com um complexo de nanopartículas de ZnO/TiO₂ ([92]). Outro estudo em que foi observado esse efeito na redução da cristalinidade foi reportado por Nguyen et al. (2013) [69].

6.2.6 Termogravimetria (TG)

As curvas de perda de massa para todos os filmes, estão apresentadas na Figura 6.18. É possível perceber que em todos os casos, há uma decomposição em um único estágio. Na Tabela 6.3 são apresentados os valores para temperatura de início de degradação, onde é possível observar que, em relação ao filme puro, todos os filmes aditivados com nanopartículas apresentaram um aumento na temperatura de início de degradação (entre 3 a 16°C), indicando que as nanopartículas aumentaram a estabilidade térmica do material.

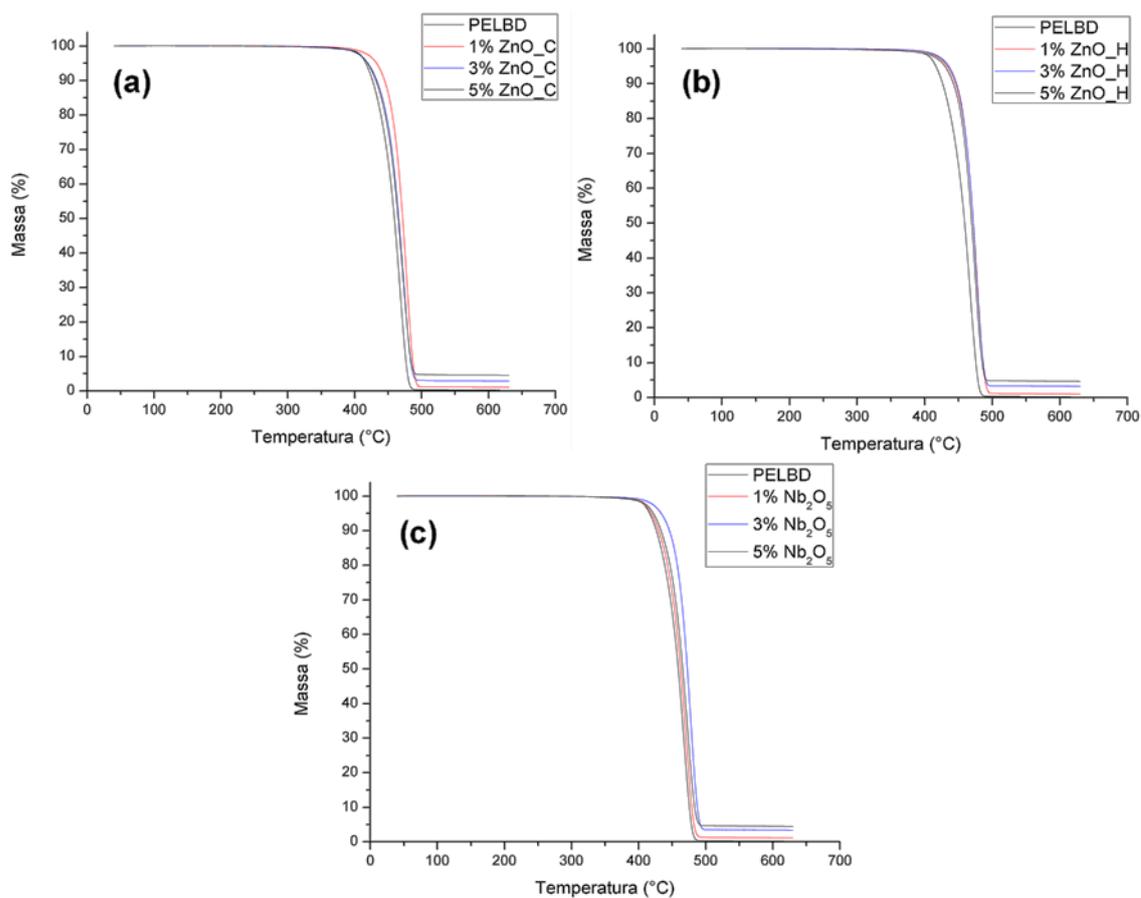


Figura 6.18 – Termogravimetria dos filmes com (a) ZnO_C, (b) ZnO_H e (c) Nb₂O₅.

Na Tabela 6.3 são também expostos os teores de cinzas a 600°C, que se apresentaram próximos às concentrações das partículas em cada um dos filmes.

Tabela 6.3 – Resultados obtidos a partir do ensaio de termogravimetria para a temperatura de início da degradação (T_{onset}) e o resíduo obtido a partir da troca da atmosfera inerte para atmosfera de oxigênio.

Amostra	T_{onset} (°C)	Resíduo (%)
PELDB	440	0,2
1% ZnO_C	455	1,0
3% ZnO_C	446	2,8
5% ZnO_C	444	4,5
1% ZnO_H	456	0,9
3% ZnO_H	456	3,2
5% ZnO_H	453	4,6
1% Nb ₂ O ₅	443	1,1
3% Nb ₂ O ₅	456	3,3
5% Nb ₂ O ₅	446	4,4

6.2.7 Ensaio mecânicos de tração

Os resultados para a resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura dos filmes são apresentados nas Figura 6.19. Os filmes com adição de nanopartículas de ZnO apresentaram uma tendência ao aumento da resistência à tração, mesmo com a existência de aglomerados. Esse fato denota que a distribuição dos aglomerados foi suficiente para promover um aumento nessa propriedade. Jafarzadeh e Yegani (2015) reportaram o mesmo comportamento na resistência à tração em filmes de PEAD com nanopartículas de ZnO [95].

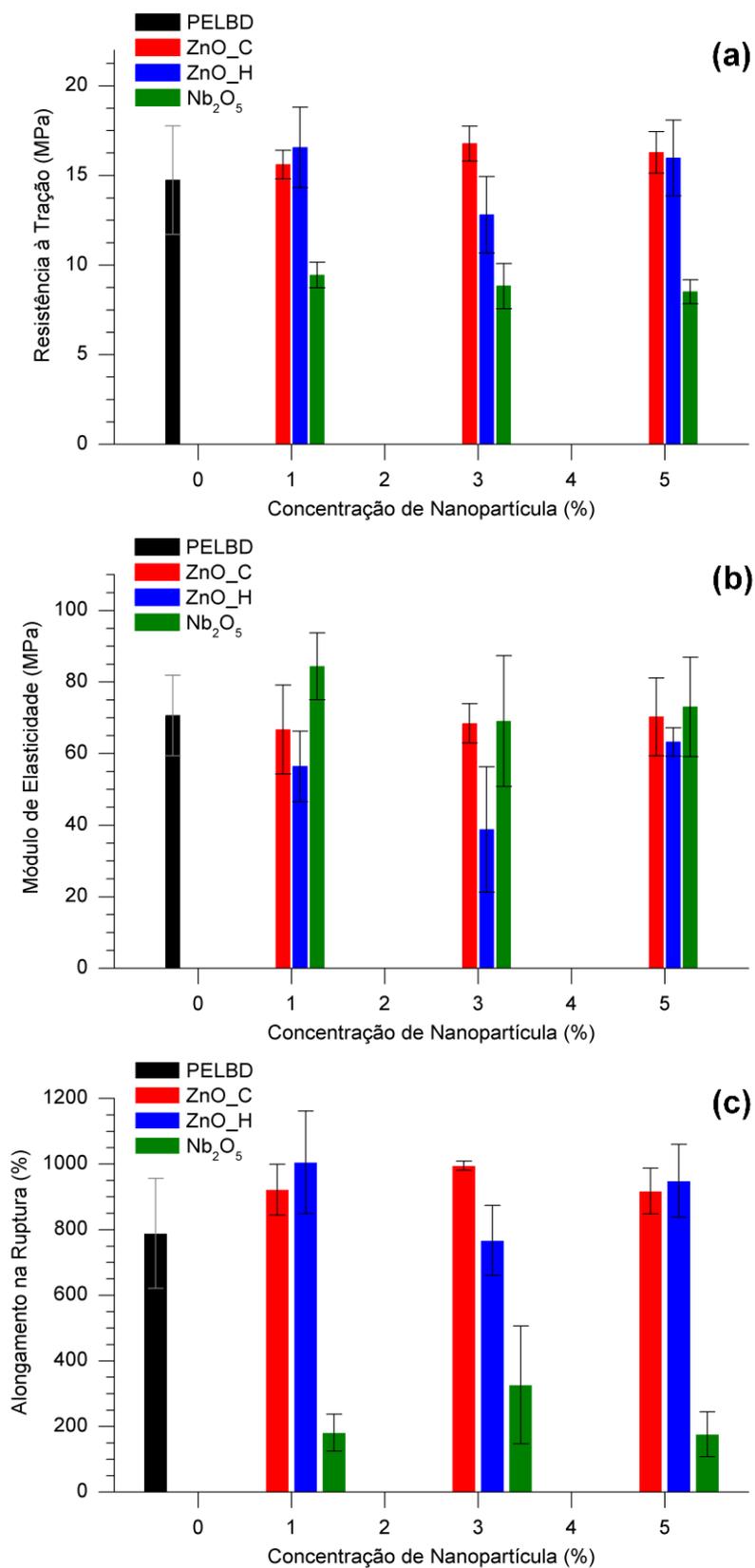


Figura 6.19 - Ensaio mecânico dos filmes compósitos: (a) Resistência à tração; (b) Módulo de elasticidade; (c) Alongamento na Ruptura.

Avaliando o módulo de elasticidade, tanto os filmes com ZnO, quanto os filmes com Nb₂O₅ se apresentaram estatisticamente iguais ao módulo do filme de PELBD puro, demonstrando que as nanopartículas não alteram a rigidez do material.

Assim como a resistência à tração, os resultados de alongamento na ruptura para os filmes com ZnO também apresentaram uma tendência a aumentar, resultado este também observado por Espejo et. al (2012) [1]. De forma geral, é notável uma tendência ao aumento das propriedades mecânicas, porém, como foi observado nas micrografias, não há uma boa adesão entre as nanopartículas e a matriz, de forma que as propriedades mecânicas dos filmes aditivados se apresentam estatisticamente semelhantes em relação ao filme sem nanopartículas.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura para os filmes com Nb₂O₅ apresentam uma queda significativa em seus valores, comparando com o filme de PELBD puro. Esse resultado é explicado pela má distribuição das nanopartículas na matriz, mas também pela presença de aglomerados que agiram como concentradores de tensão, facilitando a nucleação e a rápida propagação de trincas formadas durante o ensaio.

7 CONCLUSÕES

As rotas de síntese escolhidas para as nanopartículas se mostraram eficazes na obtenção de nanopartículas de ZnO e Nb₂O₅. As partículas de ZnO se apresentaram no formato de placas, sendo que as nanopartículas que passaram por um tratamento térmico apresentaram maior espessura ($38,8 \pm 4,9$ nm), em relação ao ZnO co-precipitado ($24,9 \pm 3,4$ nm), com uma consequente queda na área superficial específica de 17,47 para 6,13 m²/g. Já as nanopartículas de Nb₂O₅ apresentaram um formato esférico, com um tamanho em torno de $23,6 \pm 5,4$ nm e área superficial de 22,80 m²/g. As nanopartículas estudadas também exibiram absorção na região do ultravioleta e infravermelho.

O processamento pelo misturador interno não se mostrou eficaz na dispersão das nanopartículas na matriz de polietileno, porém a formação de aglomerados não afetou negativamente nas propriedades dos filmes com ZnO. Os mesmos apresentaram um aumento na absorção da radiação UV e IR se comparados com os filmes de polietileno sem aditivo. Além disso, as propriedades mecânicas tenderam a aumentar, à exceção do módulo de elasticidade que se manteve inalterado.

As micrografias dos filmes com Nb₂O₅ mostraram dispersões e distribuições ineficientes na matriz polimérica. Essa característica interferiu diretamente nas propriedades óticas, a qual não apresentou aumentos significativos de absorção das radiações UV e IR, e nas propriedades mecânicas, que apresentaram uma queda em relação aos filmes puros. Novamente, a exceção se dá no módulo de elasticidade, que, assim como os filmes contendo ZnO, se manteve igual.

A partir das análises térmicas, foi observado que para todos os filmes, houve uma diminuição na cristalinidade em até 13% em relação ao filme de PELBD, justificado pela existência dos aglomerados que diminuíram a mobilidade das cadeias poliméricas durante a cristalização. Além disso, também houve um aumento da estabilidade térmica, caracterizado pelo aumento da temperatura de início de degradação em até 16°C.

O objetivo do trabalho na formulação de filmes compósitos com matriz de PELBD aditivados com nanopartículas de ZnO e Nb₂O₅ se mostrou atingindo, de forma que os filmes com óxido de zinco nanométrico se apresentaram promissores na proteção de radiação ultravioleta e infravermelha para a utilização como filmes para recobrimento de estufas agrícolas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões de trabalhos futuros são apresentadas para dar continuidade a este trabalho de mestrado:

1. Estudar a incorporação de agentes de compatibilização para matriz de PELBD e nanopartículas;

2. Promover uma dispersão mais eficiente das nanopartículas na matriz polimérica, dando ênfase às nanopartículas de Nb_2O_5 , buscando também a sua distribuição.

3. Avaliar a adição simultânea de ambas as nanopartículas na matriz de PELBD;

4. Avaliar o efeito de outras morfologias das nanopartículas em relação às propriedades óticas.

5. Avaliar o efeito da incorporação de teores acima de 5% na matriz de PELBD.

9 REFERÊNCIAS

- [1] C. Espejo, A. Arribas, F. Monzó, e P. Pablo Díez, “Nanocomposite films with enhanced radiometric properties for greenhouse covering applications”, *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 28, p. 336–350, nov. 2012.
- [2] S. Gulrez, A. Abdel-Ghany, I. Al-Helal, S. al-zahrani, e A. Alsadon, “Evaluation of PE Films Having NIR-Reflective Additives for Greenhouse Applications in Arid Regions”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, fev. 2013.
- [3] A. Abdel-Ghany, I. Al-Helal, S. M Alzahrani, A. Alsadon, I. M Ali, e R. Elleithy, “Covering Materials Incorporating Radiation-Preventing Techniques to Meet Greenhouse Cooling Challenges in Arid Regions: A Review”, *Sci. World J.*, vol. 2012, p. 906360, maio 2012.
- [4] N. Hassini, K. Guenachi, A. Hamou, J. M. Saiter, S. Marais, e E. Beucher, “Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, nº 2, p. 247–254, jan. 2002.
- [5] R. Javed, M. Usman, S. Tabassum, e M. Zia, “Effect of capping agents: Structural, optical and biological properties of ZnO nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 386, nº Supplement C, p. 319–326, nov. 2016.
- [6] O. F. Lopes *et al.*, “Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis”, *Quím. Nova*, vol. 38, nº 1, p. 106–117, jan. 2015.
- [7] A. Bliska Junior, “Manejo de Ambientes Protegidos: Estufas e Casas de Vegetação”, *Casa da Agricultura*, vol. 2, p. 7–9, 2011.
- [8] S. G. G. de L. Martins, “Estufas agrícolas em estrutura metálica: caracterização da problemática dos danos resultantes da ação do vento”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2014.
- [9] J. G. Vieira Neto, “Influência da forma de estufas agrícolas na performance estrutural e no conforto térmico”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2015.
- [10] A. dos S. Nabais, “Análise energética e ambiental em estufas agrícolas”, Dissertação de Mestrado, Instituto politécnico de Leiria, Leiria, 2015.
- [11] V. Frisina, J. Escobedo, e G. E.N., “Estimativa da radiação fotossinteticamente ativa (PAR) em estufa de polietileno”, apresentado em Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, 2000.
- [12] J. H. Khan e S. H. Hamid, “Durability of HALS-stabilized polyethylene film in a greenhouse environment”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, nº 1, p. 137–142, jan. 1995.
- [13] J. Monteith, “Solar radiation and productivity in tropical ecosystems”, *J. Appl. Ecol.*, vol. 19, p. 747–766, 1972.
- [14] G03 Committee, “Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37 Tilted Surface”, ASTM International.
- [15] L. G. Morris, E. S. Trickett, F. H. Vanstone, e D. A. Wells, “The limitation of maximum temperature in a greenhouse by the use of a water film on the roof”, *Journal of Agricultural Engineering Research*, p. 121–130, 1958.
- [16] D. A. Skoog, S. R. Crouch, F. J. Holler, e D. M. West, *Fundamentos de Química Analítica*, Edição: 1ª. Cengage CTP, 2014.

- [17] F. M. Tsutae, "Processos ópticos e interação entre nanopartículas e sistemas moleculares", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos (IFSC), São Carlos (SP), 2011.
- [18] A. J. da Silva, "Desenvolvimento de um leitor digital de absorvância microprocessado", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto (SP), 2011.
- [19] M. Rabello, *Aditivação de Termoplásticos*, Edição: 1ª. Artliber, 2013.
- [20] M. S. B. de C. Castro, "Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica", Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro (RJ), 2003.
- [21] M. N. Silva, "Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre", Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Araraquara (SP), 2015.
- [22] "BASF Brasil - Início", *BASF*. [Online]. Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt.html>. [Acessado: 10-fev-2018].
- [23] Y. Javadi, M. S. Hosseini, e M. K. R. Aghjeh, "The effect of carbon black and HALS hybrid systems on the UV stability of high-density polyethylene (HDPE)", *Iran. Polym. J.*, vol. 23, nº 10, p. 793–799, out. 2014.
- [24] R. Yang, Y. Li, e J. Yu, "Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, nº 2, p. 168–174, maio 2005.
- [25] J. N. Hahladakis, C. A. Velis, R. Weber, E. Iacovidou, e P. Purnell, "An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling", *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, p. 179–199, fev. 2018.
- [26] D. A. Burns e E. W. Ciurczak, Orgs., *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition*, 3 edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [27] A. Lima e J. Bakker, "Near-infrared spectroscopy for monitoring peripheral tissue perfusion in critically ill patients", *Rev. Bras. Ter. Intensiva*, vol. 23, nº 3, p. 341–351, set. 2011.
- [28] L. C. Viana, "Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de Eucalyptus", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras (MG), 2008.
- [29] S. V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, Engenharia edition. São Paulo (SP): ARTLIBER, 2010.
- [30] M. Kutz, Org., *Handbook of Materials Selection*, 1 edition. New York: Wiley, 2002.
- [31] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, S. Maria, e L. C. De, "Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações", *Polímeros*, vol. 13, nº 1, p. 01–13, jan. 2003.
- [32] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, 2 edition. Oxford ; New York: Oxford University Press, 2009.
- [33] H.-J. Arpe, Org., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Plastics, Properties and Testing to Polyvinyl Compounds*, Volume A21 edition. Weinheim: Wiley-VCH, 1992.

- [34] R. C. Santos, “Caracterização vibracional e térmica de blendas de LLDPE e m-LLDPE”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo (SP), 2006.
- [35] P. M. de F. Rocha, “Estudo das propriedades do filme stretch produzido com polietileno linear de baixa densidade”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre (RS), 2013.
- [36] S. Horikoshi e N. Serpone, “Introduction to Nanoparticles”, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, S. Horikoshi e N. Serpone, Orgs. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 1–24.
- [37] M. Ferreira, O. Junior, e A. Róz, *Nanoestruturas - Volume 1. Coleção Nanociência e Nanotecnologia*, Edição: 1ª. Elsevier, 2014.
- [38] G. T. dos S. T. da Silva, “Estudo da interação entre nanopartículas de ouro, L. Triptofano e organonilcalcogênios”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados (MS), 2015.
- [39] M. Kaur, G. Singh, K. Khanna, e N. Kaur, “Nanotechnology: A Review”, 2015.
- [40] A. K. Mittal, Y. Chisti, e U. C. Banerjee, “Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts”, *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, nº 2, p. 346–356, mar. 2013.
- [41] G. V. da F. Santos, “Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos”, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE), 2010.
- [42] S. Sawyer, L. Qin, e C. Shing, “Zinc oxide nanoparticles for ultraviolet photodetection”, *Int. J. High Speed Electron. Syst.*, vol. 20, nº 01, p. 183–194, mar. 2011.
- [43] B. Ashe, “A detail investigation to observe the effect of zinc oxide and silver nanoparticles in biological system”, Dissertação de Mestrado, National Institute of Technology, Orissa, India, 2011.
- [44] O. F. Lopes, “Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos (SP), 2013.
- [45] C. Nico *et al.*, “Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, nº 11, p. 4879–4886, mar. 2011.
- [46] O. F. Lopes, E. C. Paris, e C. Ribeiro, “Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, p. 800–808, jan. 2014.
- [47] F. Levy Neto e L. C. Pardini, *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*, Edição: 1. São Paulo: Blucher, 2006.
- [48] K. Müller *et al.*, “Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields”, *Nanomaterials*, vol. 7, nº 4, mar. 2017.
- [49] R. Bogue, “Nanocomposites: a review of technology and applications”, *Assem. Autom.*, vol. 31, nº 2, p. 106–112, abr. 2011.
- [50] S. M. Al-Salem, “Influence of natural and accelerated weathering on various formulations of linear low density polyethylene (LLDPE) films”, *Mater. Des.*, vol. 30, nº 5, p. 1729–1736, maio 2009.

- [51] A. A. Basfar e K. M. Idriss Ali, "Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE)", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n° 3, p. 437–443, mar. 2006.
- [52] M. Salem, H. Farouk, e I. Kashif, "Physicochemical changes in UV exposed low- density polyethylene films", *Macromol. Res. - MACROMOL RES*, vol. 10, p. 168–173, jun. 2002.
- [53] S. Bualek-Limcharoen, "Development of Plastic Films for Outdoor Utilization in Thailand 1. Aging of Low Density Polyethylene Films for the Construction of Greenhouses", jan. 2009.
- [54] L. Fasce, G. Chiaverano, R. Lach, e P. Frontini, "Essential Work of Fracture of photo-oxidized LDPE/EVA Films", *Macromol. Symp.*, vol. 247, n° 1, p. 271–281, fev. 2007.
- [55] C. Aumnate, C. Gamonpilas, e J. Kruenate, "Effect of Ethylene Vinyl Acetate on the Rheological and Mechanical Behavior of Low-Density Polyethylene-Based Greenhouse Film", *Adv. Mater. Res.*, vol. 94, p. 475–478, jan. 2010.
- [56] A. Adam, S. A. Kouider, B. Youssef, A. Hamou, e J. M. Saiter, "Studies of polyethylene multi layer films used as greenhouse covers under Saharan climatic conditions", *Polym. Test.*, vol. 24, n° 7, p. 834–838, out. 2005.
- [57] E. G. Goh, X. Xu, e P. G. McCormick, "Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles", *Scr. Mater.*, vol. 78–79, p. 49–52, maio 2014.
- [58] S. C. Tjong, "Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 53, n° 3, p. 73–197, ago. 2006.
- [59] S.-M. Lai *et al.*, "Preparation and properties of melt-mixed metallocene polyethylene/silica nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, n° 3, p. 434–444, mar. 2011.
- [60] C.-C. M. Ma, Y.-J. Chen, e H.-C. Kuan, "Polystyrene nanocomposite materials—Preparation, mechanical, electrical and thermal properties, and morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, n° 1, p. 508–515, abr. 2006.
- [61] C. S. Reddy e C. K. Das, "HLDPE/organic functionalized SiO₂ nanocomposites with improved thermal stability and mechanical properties", *Compos. Interfaces*, vol. 11, n° 8–9, p. 687–699, jan. 2005.
- [62] K. Yoshimura, T. Miki, S. Iwama, e S. Tanemura, "Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 281–282, p. 235–238, ago. 1996.
- [63] H. Chen, K. Liu, L. Hu, A. A. Al-Ghamdi, e X. Fang, "New concept ultraviolet photodetectors", *Mater. Today*, vol. 18, n° 9, p. 493–502, nov. 2015.
- [64] X. Fang *et al.*, "New Ultraviolet Photodetector Based on Individual Nb₂O₅ Nanobelts", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 20, p. 3907–3915, out. 2011.
- [65] W. Li, R. Gao, M. Chen, S. Zhou, e L. Wu, "Facile synthesis and unique photocatalytic property of niobium pentoxide hollow spheres and the high optoelectronic performance of their nanofilm", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 411, p. 220–229, dez. 2013.
- [66] L. Sang, M. Liao, e M. Sumiya, "A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures", *Sensors*, vol. 13, n° 8, p. 10482–10518, ago. 2013.

- [67] B. A. B. Pedreira, T. Chiliti, e E. C. Paris, “Síntese de nanoestruturas de ZnO pelos métodos de precipitação e hidrotermal”, apresentado em IX Workshop de nanotecnologia aplicada ao agronegócio, São Carlos (SP), 2017.
- [68] L. F. Neves Junior, “Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb₂O₅ para degradação de pesticida”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos (SP), 2014.
- [69] V. G. Nguyen, H. Thai, D. H. Mai, H. T. Tran, D. L. Tran, e M. T. Vu, “Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, nº 1, p. 1192–1198, fev. 2013.
- [70] N. Sharma, S. Kumar, e J. Kumar, “Synthesis and structural properties of ZnO doped nanoparticles prepared by hydrothermal method”, *Integr. Ferroelectr.*, vol. 186, nº 1, p. 115–119, jan. 2018.
- [71] S. S. V. Kumar e R. K. Venkateswara, “X-Ray Peak Broadening Analysis and Optical Studies of ZnO Nanoparticles Derived by Surfactant Assisted Combustion Synthesis”, *J. Nano- Electron. Phys.*, nº 5, № 2, p. 02026-1-02026–6, 2013.
- [72] W.-T. Jiang, D. R. Peacor, P. Árkai, M. Tóth, e J. W. Kim, “TEM and XRD determination of crystallite size and lattice strain as a function of illite crystallinity in pelitic rocks”, *J. Metamorph. Geol.*, vol. 15, nº 2, p. 267–281, 1997.
- [73] P. Kubelka, “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I”, *JOSA*, vol. 38, nº 5, p. 448–457, maio 1948.
- [74] J. Tauc, “Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 5, nº 8, p. 721–729, ago. 1970.
- [75] D20 Committee, “Specification for Polyethylene Film and Sheeting”, ASTM International.
- [76] P. I. C. Claro, “Filmes de nanocristais e nanofibrilas de celulose de eucalipto e abacaxi (curauá) por continuous casting”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos (SP), 2017.
- [77] A. Katiyar, N. Kumar, e A. Srivastava, “Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH”, *Mater. Today Proc.*, vol. 5, nº 3, Part 1, p. 9144–9147, jan. 2018.
- [78] M. Farahmandjou e S. Jurablu, “Co-precipitation Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles by Zinc Nitrate Precursor”, *Int. J. Bio-Inorg. Hybrid Nanomater.*, vol. 3, p. 179–184, 2014.
- [79] C. O. Avellaneda, M. A. Aegerter, e A. Pawlicka, “Caracterização de filmes finos de Nb₂O₅ com propriedades eletrocromicas”, *Quím. Nova*, 1997.
- [80] N. Kiomarsipour e R. Shoja Razavi, “Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, nº 4, p. 704–710, out. 2012.
- [81] Y. Wang, J. Yang, J. Kong, H. Jia, e M. Yu, “ZnO microspheres: Controllable preparation and optical properties”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 86, p. 228–235, out. 2015.
- [82] M. Young, “Synthesis of zinc oxide nanoparticles with different morphologies by wet chemistry routes”, Doctoral thesis, Loughborough University, Loughborough, United Kingdom (UK), 2016.

- [83] R. SUNTAKO, "Effect of zinc oxide nanoparticles synthesized by a precipitation method on mechanical and morphological properties of the CR foam", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 4, p. 1033–1038, ago. 2015.
- [84] K. Nejati, R. Pakizevand, e Z. Rezvani, "Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape", *Int. Nano Lett.*, vol. 1, 2011.
- [85] K. Handore *et al.*, "Novel Green Route of Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Natural Biodegradable Polymer and Its Application as a Catalyst for Oxidation of Aldehydes", *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 51, n° 12, p. 941–947, dez. 2014.
- [86] H. Ullah, K. Guerin, e P. Bonnet, "Synthesis of Nb₂O₅ Nanoplates and their Conversion into NbO₂F Nanoparticles by Controlled Fluorination with Molecular Fluorine", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2019, n° 2, p. 230–236, 2019.
- [87] D. C. de Castro, "Síntese de Nb₂O₅ mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2014.
- [88] A. Dorigato e A. Pegoretti, "(Re)processing effects on linear low-density polyethylene/silica nanocomposites", *J. Polym. Res.*, vol. 20, n° 3, p. 92, fev. 2013.
- [89] Y. Andiyana, E. N. Suyatma, e Suliantari, "Physico-Mechanical Properties of Starch-Based Nanocomposite Film Incorporated with Hydrothermally Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles", *Mater. Sci. Forum*, vol. 872, p. 162–167, 2016.
- [90] K. Cristofoli, "Preparação e caracterização de filmes de PEBD aditivados com fotoestabilizantes para a proteção de espumantes rose", Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul (RS), 2012.
- [91] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, e L. Akcelrud, "Polyethylene characterization by FTIR", *Polym. Test.*, vol. 21, n° 5, p. 557–563, jan. 2002.
- [92] K. A. Saharudin *et al.*, "3ZnO/TiO₂ Coupled Oxides LLDPE Nanocomposite: Effect of Various Weight Percent of Sol-gel Synthesized Catalyst on Structural and Bacteriostatic Activity Against *S. Aureus* and *E. Coli*", *Biomed. J. Sci. Tech. Res.*, 2018.
- [93] M. R. da S. Silveira, "Funcionalização do polietileno linear de baixa densidade para promover adesão", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2012.
- [94] H. H. Suhr, "Hummel/Scholl: Atlas of Polymer and Plastics Analysis. 2. neuüberarbeitete Auflage. Vol. 1. Polymers: Structures and Spectra. Von D. O. Hummel. Verlag Chemie, Weinheim/Carl Hanser Verlag, München 1978. XXXII, 671 S., 1903 IR-Spektren, DM 475.00", *Angew. Chem.*, vol. 91, n° 9, p. 762–763, 1979.
- [95] Y. Jafarzadeh e R. Yegani, "Thermal, mechanical, and structural properties of zno/polyethylene membranes made by thermally induced phase separation method", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n° 30, 2015.