



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FEIS - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Campus Ilha Solteira

Obtenção da solução precursora, produção e
caracterização de fibras cerâmicas de YBCO +
Ag pela técnica de fiação por sopro de solução

Alexsander Lourenço Pessoa

Ilha Solteira
2021

Alexsander Lourenço Pessoa

Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de YBCO + Ag pela técnica de fiação por sopro de solução

Tese apresentada ao programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Ilha Solteira, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rafael Zadorosny

Coorientador:

Prof. Dr. Maycon Motta

**Ilha Solteira
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P475o Pessoa, Alexsander Lourenço.
Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de YBCO + Ag pela técnica de fiação por sopro de solução / Alexsander Lourenço Pessoa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
161 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2021

Orientador: Rafael Zadorosny

Coorientador: Maycon Motta

Inclui bibliografia

1. Supercondutividade. 2. Nanofios. 3. YBCO+Ag. 4. Solution-Blow Spinning (SBS). 5. Síntese. 6. One-Pot.


Raiane da Silva Santos

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

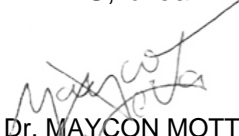
TÍTULO DA TESE: Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de YBCO+Ag pela técnica de fiação por sopro de solução

AUTOR: ALEXSANDER LOURENÇO PESSOA

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

COORIENTADOR: MAYCON MOTTA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MAYCON MOTTA (Participação Virtual)
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. ANTONIO EDUARDO MARTINELLI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Dr. WESCLEY TIAGO BATISTA DE SOUSA (Participação Virtual)
Institute for Technical Physics / Karlsruhe Institute of Technology

Prof. Dr. MAYCON ROTTA (Participação Virtual)
Coordenação de Engenharia da Computação / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul - IFMS

Ilha Solteira, 05 de março de 2021

À minha mãe Aparecida de Fátima Lourenço Pessoa

Ao meu pai Marco Antonio Pessoa

À minha irmã Kethelyn Yara Pessoa

À minha mulher Vivian Delmute Rodrigues

"Não desistir é o que te faz conquistar tudo o que sempre sonhou!."

-AUTOR DESCONHECIDO.

Agradecimentos

Primeiramente ao meu Deus, sem ele nada era possível..

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Rafael Zadorosny, pela oportunidade da realização desse trabalho com meu ingresso no doutorado e, ainda, por seu acompanhamento desde minha iniciação científica, passando pelo mestrado e agora o doutorado. Por meio de seus conhecimentos pude adquirir conhecimento e competência ao longo desses anos de trabalho, além da grande ajuda que ele me deu me oferecendo sua própria residência em momento de transição na minha vida.

Ao Prof. Dr. Cláudio Luiz Carvalho, por toda a ajuda e conhecimento transmitido, principalmente nas questões referente ao laboratório e teoria. Os meus profundos agradecimentos.

Ao meu coorientador o Prof. Dr. Maycon Motta, pela oportunidade de aprender e crescer com seus conhecimentos ao longo dos anos de mestrado e doutorado.

Aos professores Fernando Rogério de Paula, João Carlos Silos Moraes, João Antonio Malmonge, Keizo Yukimitu, Luiz Francisco Malmonge, José Antonio Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Fauze Ahmad Aouada, Márcia Regina de Moura Aouada, Renato Grillo e Rosangela da Silva de Laurentiz, que me ajudaram de diversas maneiras ao longo dos anos, seja pelo conhecimento transmitido em sala de aula e seja pela ajuda no uso de equipamentos como DRX e outros. Sem isso, não seria possível a realização desse trabalho.

Aos professores Ágda Eunice de Souza Albas e Silvio Rainho Teixeira e aos técnicos da Unesp de Presidente Prudente pelas caracterizações termogravimétricas.

Ao Departamento de Física e Química de Ilha Solteira (Unesp), ao Departamento de Física de São Carlos (UFSCar), ao Departamento de Física de Presidente Prudente (Unesp) e ao Departamento de Física da Universidade de Durham, no Reino Unido.

Aos técnicos um grande agradecimento ao Ms. Élton J. de Souza, Levi Jacinto Vieira Júnior, Mario Pinto Carneiro Júnior e Gilberto Antonio de Brito, meus mais sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório GDAM, Dr. Maycon Rotta, Dra. Gisele A. de Souza, André Cunha de Paula, Ms. Milton Batista Ferreira Junior, Edimar, Ms. Ana Caffer e Alex Nascimento Bitencourt da Silva.

Aos amigos e colegas da supercondutividade GSMA, Elwis Carlos, Danilo Okimoto, Alice e Adriana Presotto, Vinicius Suzuki Souto, Rodolfo Carvalho e Guilherme Bombardi.

Aos alunos que me ajudaram com a aplicação de técnicas e uso de equipamentos, Ms. Josiane Alexandrino, Dr. Alex Otávio Sanches, Dr. Francine Bettio Costa Zadorosny

e Uilian Gabaldi Yonezawa.

Aos alunos que no momento leciono que, mesmo sem saber, estão me ajudando a ser um professor cada vez melhor.

Aos amigos, Tiago Cesar Gimenes (eterno Enéias), Willian Ferreira, Alex Dourado Sanches, Lucas Tobias, Vitor Martins Gonçalves e outros que me ajudaram em boa parte da minha vida (não dá pra colocar todos).

Agora um agradecimento especial à minha família. À minha mãe Aparecida de Fátima Lourenço Pessoa, ao meu pai, Marco Antonio Pessoa, a minha irmã Kethelyn Yara Pessoa de Almeida, ao meu cunhado Dinael Carlos de Almeida e o meu sobrinho Brayan Pessoa de Almeida, que me ajudaram de forma única e que me apoiaram sempre.

À minha mulher e Prof. Dra. Vivian Delmude Rodrigues que vive comigo já há mais de 1 ano que durante todos esses anos de namoro e convivência me ajudou de maneira única a passar por todos os desafios, aguentou todos os maus humores que passei e que sempre me apoiou, além de tudo isso, foi amiga, companheira de laboratório e até me ajudou com dicas e conhecimento para a obtenção desta Tese.

Aos meus parentes tios, tias, primos, primas, amigos de parentes em geral, A Família da minha mulher ao meu sogro Jair, a minha sogra Fátima e a mãe da minha sogra Dona Conceição que considero como minha própria avó que me acolheram sempre da melhor forma possível.

Aos meus Finados Avôs e Avós Jose Ferreira Pessoa, Dorival Lourenço, Therezinha Bremilda Pessoa e Maria Vitoria Tofanelli Lourenço que sempre levo no meu coração.

Aos membros da banca examinadora pelo aceite e contribuição dada a este trabalho.

Por fim, às agências de fomento CAPES (código de financiamento 001) pela bolsa e acesso à periódicos, ao CNPQ, processo 302564/2018-7 e à FAPESP, processos 2016/12390-6 e 2017/50382-8, pelo financiamento à pesquisa coordenada pelo Prof. Rafael.

RESUMO

Um dos grandes desafios para a aplicação de nanofibras cerâmicas produzidas pela técnica de *solution-blow spinning* (SBS) está relacionado com a sua fragilidade. Mantas supercondutoras de YBCO compostas por essas nanofibras são tão frágeis que acabam se rompendo pela intensidade da força de Lorentz produzidas por supercorrentes de blindagem. Por outro lado, vários estudos com amostras *bulk* mostraram-se que ao inserir prata na matriz YBCO, que acaba reforçando a amostra supercondutora, evitando o aparecimento de rachaduras, deixando-a mais compacta e com maior elasticidade. A prata ainda atua como centro de ancoramento de fluxo magnético e na melhoria das conexões entre os grãos. Consequentemente, as propriedades mecânicas e supercondutoras (J_C , por exemplo) são aprimoradas. Contudo, a dissolução da prata em uma solução contendo íons de Y, Ba e Cu que fosse adequada ao uso do SBS mostrou-se de extrema complexidade. Assim, este trabalho teve por objetivo desenvolver uma solução precursora de YBCO+Ag adequada para a produção de amostras cerâmicas fibrosas usando a técnica de SBS e sua consequente caracterização, principalmente com relação à morfologia e formação da fase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. A solução consistiu da dissolução dos acetatos metálicos de ítrio, bário, cobre e prata e do polímero polivinilpirrolidona (PVP) (em uma proporção de 5:1 em peso [PVP:acetatos]) em 61,5wt% de metanol, 12wt% de ácido propiônico, e 26,5wt% de hidróxido de amônio, juntamente com 6wt% de PVP em solução. Sete quantidades diferentes de prata (0, 0.5, 2, 5, 10, 20 e 30% em peso da cerâmica final YBCO) foram usadas na produção de 2g de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As caracterizações de TG e DTA mostram que as temperaturas de cristalização e fusão parcial decrescem em cerca de $40^\circ C$ nas amostras com Ag. Imagens de MEV mostram que, após a queima do polímero em $600^\circ C$, é produzida uma manta composta por nanofios de diâmetros médios de até 233 nm. No entanto, após o processo de sinterização a $925^\circ C$ por 1 h, os nanofios das amostras com Ag encolhem seu diâmetro de tal forma a produzir exemplares tipicamente porosos com área superficial final muito menor, em torno de 56%, do que aquela apresentada por uma amostra sem Ag.

Palavras-chave: Supercondutividade, nanofio, Y123, Y123+Ag, SBS, fiação por sopro de solução, Síntese, one-pot.

ABSTRACT

One of the great challenges for the application of ceramic nanofibers produced by the solution-blow spinning (SBS) technique is related to its fragility. YBCO superconductive blankets composed of these nanofibers are so fragile that they break up due to the intensity of the Lorentz force produced by shielding supercurrents. On the other hand, several investigations with bulk samples doped with Ag show that the introduction of in YBCO matrix increase its strength. Then, this dopant avoid cracks in the superconducting ceramics, improving them diversification and elasticity. Silver also acts as pinning centers which anchor magnetic flux and enhance the connection between grains. Consequently, the mechanical and superconducting properties (J_C , for example) are improved. However, the dissolution of silver in a solution containing Y, Ba and Cu ions that was suitable for the use of SBS proved to be extremely complex. Thus, this work aimed to develop a precursor solution of YBCO + Ag suitable for the production of fibrous ceramic samples using the SBS technique and its consequent characterization, mainly with respect to the morphology and formation of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ phase. The solution consisted of dissolving the metallic yttrium, barium, copper and silver acetates and the polyvinylpyrrolidone polymer (PVP) (in a ratio of 5: 1 by weight [PVP: acetates]) in 61.5wt% methanol, 12wt% propionic acid, and 26.5wt% ammonium hydroxide, together with 6wt% PVP in solution. Seven different amounts of silver (0, 0.5, 2, 5, 10, 20 and 30wt% of the final YBCO ceramic) were used to produce 2g of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The characterizations of TG and DTA show that the temperatures of crystallization and partial melting decrease by about $40^\circ C$ in Ag-doped samples. SEM images show that, after burning the polymer by $600^\circ C$, a blanket is made up of nanowires with average diameters up to 233 nm. However, after the $925^\circ C$ sintering process for 1 h, the nanowires of the samples with Ag shrink their diameter in such a way as to produce typically porous specimens with a much smaller final surface area, around 56%, than that presented by a now doped sample.

Keywords: Superconductivity, nanowire, Y123, Y123+Ag, SBS, Solution Blow-Spinning, Síntesis, one-pot.

Lista de Figuras

1	Modelo de uma única fibra cerâmica pela técnica SBS.	23
1.1	Célula unitária de uma estrutura do tipo perovskita (ABX_3).	28
1.2	Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores. Adicionalmente, o acrônimo CNT significa nanotubos de carbono.	29
1.3	Medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de YBCO.	30
1.4	Diagrama de fase ternária de $Y_2O_3 - BaO - CuO_x$ a 950 °C.	31
1.5	a) Estrutura Perovskita ABX_3 ; b) Estrutura ortorrômbica ($a_0 = 3.823\text{Å}$, $b_0 = 3.885\text{Å}$, $c_0 = 11.7\text{Å}$); c) Planos; d) Estrutura tetragonal ($a_0 = b_0 = 3.86\text{Å}$, $c_0 = 11.7\text{Å}$).	31
1.6	Influência da estequiometria de oxigênio no YBCO: a) resistividade em função da temperatura e b) temperatura crítica em função do teor de oxigênio.	32
1.7	Resistividade ao longo dos planos ab e na direção c em função da temperatura para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, na legenda, A, B e C representa amostras distintas de acordo com Poole (2007).	33
1.8	Em preto: Diagrama de H_{c2} , em vermelho: H_{irr} , em função da temperatura.	35
1.9	Medidas $R \times T$ (a) Y123 puro e (b) Y123 com adição de 20% em massa de prata.	36
1.10	Densidade de corrente no plano ab do Y123 puro (\circ) e Y123 dopado com 20% de Ag (\bullet). O inset também mostra a densidade de corrente no plano ab mas como função quantidade de Ag em porcentagem em peso, o gráfico é uma dependência da temperatura com a densidade de corrente crítica de auto campo.	37
1.11	J_C dependente do campo magnético de amostras Y123 e Y123/20%Ag.	38
1.12	Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	39
1.13	Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	39
1.14	(a) Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado para um SC-II. (b) Diagrama de fases esquemático dos SC-II.	41

1.15	(a) Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado para um SC-II. (b) Diagrama de fases esquemático dos SC-II.	43
1.16	A curva de magnetização e o fluxo correspondente e distribuição de densidade de corrente no modelo Bean.	44
1.17	Imagens de microscopia de varredura (MEV): representações de materiais em escalas reduzidas. a) nonoagulhas de <i>ZnO</i> , b) nanofolhas de <i>CuO</i> , c) nanotubos de carbono e d) nanofibras de <i>YBCO</i>	46
2.1	Imagens retiradas do tecido produzido pela aplicação da solução diretamente na pele humana e uma inserção de uma imagem MEV do tecido soprado e do processo de deposição da solução sobre o braço.	48
2.2	Arranjo experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS).	49
2.3	Representação experimental da técnica de fiação por sopro (SBS).	50
2.4	Representação da agulha concêntrica referente a técnica de fiação por sopro (SBS).	50
2.5	(a) Coletor secundário feito com papel Paraná com dimensões de $60 \times 60 \text{ cm}^2$ com 1 metro de profundidade e (b) Imagem de um equipamento SBS em pleno funcionamento, 1) coletor secundário, 2) coletor primário, 3) agulha injetora, 4) lâmpada halogêneo, 5) aquecedor, 6) conector entre a a agulha injetora e a seringa produzida no laboratório GDAM.	51
2.6	Análise de desenvolvimento de formação de fibras cerâmicas em relação a concentração de íons metálicos a) baixa concentração b) alta concentração.	53
2.7	Curva de viscosidade versus concentração polimérica da solução mostrando os regimes diluído, semi-diluído e concentrado.	54
2.8	Forno do tipo mufla da EDG modelo 3000.	56
2.9	Primeira rota térmica usada para evaporação de solventes remanescentes após a coleta das fibras. em 50°C , 100°C e 600°C servem para a eliminação da umidade, da água e dos solventes respectivamente.	57
2.10	Segunda rota térmica para eliminação dos compostos orgânicos. Patamares em 150°C , 600°C e 200°C servem para eliminação de solventes caso ainda existam, eliminação da parte organiza e estabilizar a temperatura do forno antes da finalização do procedimento, respectivamente.	57
2.11	Forno tubular com fluxo de gases.	58
2.12	Terceira rota térmica para formação da fase desejada (Y123). Patamares em 820°C , 925°C , 725°C e 450°C . servem para formação da fase, sinterização, estabilidade da estrutura e oxigenação respectivamente. O fluxo de oxigênio é ligado em 450°C na subida e desligado na final da rampa em 450°C na descida.	58

3.1	Variação da solubilidade de uma solução relacionada em diversos fatores, como concentração de solventes, temperaturas e outros. Figura a) e b) uma solução não solubilizada devido a quantidades incorretas de solventes. c) solução solubilizada depois de corrigir a quantidade dos solventes.	60
3.2	Viscosímetro capilar Cannon-Fenske, número 300.	63
3.3	Viscosímetro rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital utilizado também para obter a viscosidade da solução precursora.	64
3.4	Manta polimérica retirada do coletor primário.	66
3.5	Manta polimérica retirada do coletor secundário.	66
3.6	Solução solubilizada de Y123 com 10% de prata.	69
3.7	Foto mostrando a obtenção das fibras poliméricas da YAg10.	69
3.8	Distância da lâmpada pela técnica SBS.	72
3.9	Exemplo de fiação quando a solução e/ou temperatura não são ideais para fiação da solução de Y123 com ou sem a prata.	73
4.1	Análise térmica TGA e DTA da amostra Y51. (a) gráfico de 50 até 1100°C (b) Ampliação do gráfico a partir de 700°C.	75
4.2	MEV das mantas verdes para a amostra Y51_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	76
4.3	Histograma da amostra Y51 (manta verde).	77
4.4	Exemplo de Fibras aglomeradas.	77
4.5	Uso do software ImageJ para a análise dos tamanhos das fibras poliméricas e cerâmicas.	78
4.6	MEV das mantas com tratamento térmico a 600°C para a amostra Y51. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	78
4.7	Histograma da amostra Y51_600°C, com diâmetro médio de (207 ± 48) nm.	79
4.8	MEV das mantas com tratamento térmico a 925°C para a amostra Y51. Ampliação a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	80
4.9	Características das mantas Y51 após o tratamento térmico de 925°C.	80
4.10	Histograma da amostra Y51_925°C, com diâmetro médio de (331 ± 91) nm.	81
4.11	Difratograma da amostra Y51, de cima para baixo: a amostra produzida, a carta de Y123 e a carta do BaCuO ₂ para a análise a fase secundária na amostra.	83
4.12	Laços de histerese para a montagem Pura, onde pode-se verificar o rompimento das fibras, já que não há sentido físico nas da caracterização magnética. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 Oe.	85

- 4.13 MEV das mantas das amostras pulverizadas pela ação da Força de Lorentz. Essas amostras foram extraídas dos canudos usados nas medições. Uma parte do pó ficou aderido às paredes dos canudos que foram retirados ao inseri-los em um Becker com álcool e levados a um ultrassom. As aglomerações de material se devem à evaporação do álcool, aglutinando partículas em determinadas regiões do porta-amostra. 86
- 4.14 Laços de histerese para a amostra com resina, onde pode-se verificar a não reprodutibilidade da caracterização magnética. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 *Oe*. 87
- 4.15 Curvas $M(H)$ para uma amostra submersa em acetona. Duas corridas foram efetuadas, a primeira à esquerda e a segunda à direita, para se verificar a reprodutibilidade das medidas. Ao retirar a amostra do equipamento, notou-se que a mesma estava destruída, tendo se transformado em pó. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 *Oe*. 87
- 4.16 Curvas $M(H)$ para uma amostra submersa em graxa. Duas corridas foram efetuadas, a primeira à esquerda e a segunda à direita para se verificar a reprodutibilidade das medidas. Ao retirar a amostra do equipamento, notou-se que a mesma estava destruída, tendo se transformado em pó. . . . 88
- 4.17 Magnetização FCC para a amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ao longo do plano *ab*. 88
- 4.18 Loops de magnetização ($M(H)$) medidos em (a) $T = 4,2$ K, (b) 10 K e (c) 60 K. Observe o forte caráter granular (forma assimétrica) e a presença de um momento paramagnético, que é sobreposto ao sinal supercondutor. . . 89
- 4.19 Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo. 90
- 4.20 Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo. 91
- 4.21 Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo. 91
- 4.22 Diferença após o tratamento térmico $600^\circ C$ (superior) e $925^\circ C$ (inferior) das mantas de Y123 com prata. 93
- 4.23 Características das mantas YAg0 após o tratamento térmico de $925^\circ C$. . . 94

4.24	Observação da solução sem qualquer presença de flocos. À esquerda, vista superior e á direita, vista inferior	96
4.25	Medidas de viscosidades no equipamento de viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital para as amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30, mostrando um comportamento semelhante para todas as amostras.	96
4.26	Isoterma das amostras em função da viscosidade e sua relação com a razão de íons metálicos por monômeros de PVP.	97
4.27	a) Análise TG normalizado de todas amostras (b) ampliação de 900 a 1100°C, na qual podemos verificar que a adição de prata diminui a temperatura de degradação dos materiais com prata comparada com o material puro. . . .	99
4.28	Análise do DTA para as amostras puras até 10% de Ag. Com relação à identificação dos picos, a letra A representa o <i>melting</i> do YBCO, a letra B representa o <i>melting</i> da prata, a letra C representa a fase formada do Y123 e a letra D representa a formação da segunda fase <i>BaCuO₂</i>	100
4.29	MEV das mantas verdes para YAg0_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	102
4.30	Histograma da amostra YAg0_V.	103
4.31	MEV das mantas verdes para YAg0.5_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	104
4.32	Histograma da amostra YAg0.5_V.	105
4.33	MEV das mantas verdes para YAg2_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	105
4.34	Histograma da amostra YAg2_V.	106
4.35	MEV das mantas verdes para YAg5_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	107
4.36	Histograma da amostra YAg5_V.	108
4.37	MEV das mantas verdes para YAg10_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	109
4.38	Histograma da amostra YAg10_V.	109
4.39	MEV das mantas verdes para YAg20_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	110
4.40	Histograma da amostra YAg20_V.	111
4.41	MEV das mantas verdes para YAg30_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	112
4.42	Histograma da amostra YAg30_V.	112
4.43	MEV das mantas verdes para YAg0_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	114
4.44	Histograma da amostra YAg0_600.	115

4.45	MEV das mantas verdes para YAg0.5_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	116
4.46	Histograma da amostra YAg0.5_600.	116
4.47	MEV das mantas verdes para YAg2_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	117
4.48	Histograma da amostra YAg2_600.	118
4.49	MEV das mantas verdes para YAg5_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	119
4.50	Histograma da amostra YAg5_600.	119
4.51	MEV das mantas verdes para YAg10_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	120
4.52	Histograma da amostra YAg10_600.	121
4.53	MEV das mantas verdes para YAg20_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k.	122
4.54	Histograma da amostra YAg20_600.	123
4.55	MEV das mantas verdes para YAg30_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	124
4.56	Histograma da amostra YAg30_600.	125
4.57	MEV das mantas verdes para YAg0_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	126
4.58	Histograma da amostra YAg0_925.	127
4.59	MEV das mantas verdes para YAg0.5_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	128
4.60	Histograma da amostra YAg0.5_925.	128
4.61	MEV das mantas verdes para YAg2_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	129
4.62	Manta YAg2 com grãos unidos após o último tratamento térmico.	130
4.63	Histograma da amostra YAg2_925.	131
4.64	MEV das mantas verdes para YAg5_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	131
4.65	MEV das mantas verdes para YAg10_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	132
4.66	MEV das mantas verdes para YAg20_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	132
4.67	MEV das mantas verdes para YAg30_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.	133

- 4.68 Difratoograma das amostras YAgX, de baixo para cima temos as amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30 tratadas em 925 °C. Na legenda, as cartas referentes as amostras: a carta de Y123, a carta do $BaCuO_2$ para a análise de fase secundária surgida na amostra e, por fim, a carta referente a prata metálica. 136
- 4.69 Deslocamento do pico principal (de maior intensidade) das amostras YAg0 a YAg30. 138

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros de alguns supercondutores.	34
3.1	Informações dos reagentes utilizados na produção da amostra Y51.	61
3.2	Cálculo estequiométrico da amostra Y51.	61
3.3	Razão em peso (wt%) de Ac:PVP [5:1] da amostra Y51.	62
3.4	Cálculos dos solventes da amostra Y51.	62
3.5	Informações dos reagentes utilizados na produção da amostra Y51.	67
3.6	Cálculo estequiométrico com reagentes de acetatos para a produção de uma amostra de Y123 pura.	70
3.7	Cálculo da quantidade de Ag para 2 g de Y123 para a fabricação das amostras Y123 + %Ag.	70
3.8	Razão em peso (wt%) e em volume (ml) da razão de Acetatos:PVP [Ac:PVP → 5:1] em 6% de polímero em solução.	70
3.9	Cálculos dos solventes de todas as amostras Y123 + %Ag	71
4.1	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra Y51_600.	79
4.2	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra Y51_925.	81
4.3	Tamanho do cristalito para a amostra Y51.	83
4.4	Valores de pH das soluções de Y123+Ag.	95
4.5	Valor do monômero do PVP.	97
4.6	Razão dos íons metálicos por monômero de PVP.	97
4.7	Relação dos materiais utilizados na determinação da molaridade e da quantidade de íons metálicos utilizados e também da relação do polímero utilizado em cada uma das amostras.	98
4.8	Tabela da perda de massa pela análise térmica TG.	99
4.9	Leitura das temperaturas em °C dos picos endotérmicos para cada amostra.	100
4.10	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_V.	103
4.11	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_V.	104
4.12	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg2_V.	106
4.13	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg5_V.	108
4.14	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg10_V.	110

4.15	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg20_V.	111
4.16	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg30_V.	113
4.17	Valores dos tamanhos diâmetros médios das fibras poliméricas de YAgX_V.	113
4.18	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_600.	115
4.19	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_600.	117
4.20	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg2_600.	118
4.21	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg5_600.	120
4.22	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg10_600.	121
4.23	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg20_600.	123
4.24	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg30_600.	124
4.25	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAgX_600.	125
4.26	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_925.	127
4.27	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_925.	129
4.28	Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAgX_925.	133
4.29	Valores de todos os tamanhos médios das fibras de Y123 e Y123 com inserção da prata.	134
4.30	Cálculos dos solventes de todas as amostras Y123 + %Ag	137

Sumário

Introdução	22
1 O estado da arte	26
1.1 Supercondutores de alta temperatura crítica	26
1.1.1 Perspectiva histórica - Cupratos - HTSC	26
1.1.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	30
1.1.3 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}+Ag$	36
1.1.4 Breve abordagem de algumas propriedades dos supercondutores . .	40
1.1.4.1 Modelo de estado crítico	42
1.1.4.1.1 Modelo de Bean	43
1.1.5 Produção de materiais HTSC em escalas reduzidas	46
2 Procedimento experimental	48
2.1 Fiação por sopro (Solution Blow-Spinning - SBS)	48
2.1.1 Montagem experimental do solution blowspinning utilizado	50
2.1.2 Produção e formação das fibras cerâmicas pela rota química one-pot utilizando a técnica de fiação por sopro	52
2.2 Tratamento térmico	56
3 Produção das amostras	59
3.1 Produção de fibras poliméricas	59
3.1.1 Produção das fibras cerâmicas de Y123	59
3.1.1.1 Solução Y123	60
3.1.1.1.1 Materiais	61
3.1.1.1.2 Amostras produzidas	61
3.1.1.1.3 Síntese da solução Y123	62
3.1.1.1.4 Produção de fibras poliméricas Y51 (Y123)	63
3.1.2 Produção das fibras cerâmicas de Y123+Ag	67
3.1.2.1 Materiais	67
3.1.2.2 Preparação da solução	68
3.1.2.2.1 Amostras produzidas	70

3.1.2.3	Produção de fibras poliméricas YAgX pela técnica SBS . . .	72
4	Resultados	74
4.1	Amostra Y51 (Y123)	74
4.1.1	Viscosidade da solução Y51	74
4.1.2	Análise das características térmicas das fibras cerâmicas de Y51 . . .	75
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.1.4	Difratometria de Raios-X (DRX) dos fios cerâmicos do Y51_925 . .	82
4.1.5	Medidas magnéticas	84
4.2	Amostra YAgX (Y123 + Ag)	93
4.2.1	Tratamento térmico	93
4.2.2	Viscosidade das soluções com YAgX	95
4.2.3	Análises térmicas das fibras cerâmicas	99
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	102
4.2.4.1	Mantas verdes	102
4.2.4.2	Mantas tratadas a 600°C para Y123+(0 - 30%)Ag	114
4.2.4.3	Mantas tratadas a 925°C para Y123+(0 - 30%)Ag	126
4.2.5	Difratometria de Raios-X dos fios cerâmicos YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30	135
	Conclusão	139
	Perspectiva e trabalhos futuros	142
	Impacto científico	143
	Trabalhos publicados	144
	Referências	161

Introdução

A produção, o desenvolvimento e as aplicações de materiais em escalas reduzidas se tornaram um dos focos de trabalhos científicos e tecnológicos nos últimos anos. Atualmente, grande atenção tem sido dada às pesquisas voltadas à produção de materiais diversificados em escala nano- e sub-micrométrica seguindo rotas de baixo custo, simples e sustentáveis. No caso dos materiais supercondutores (SCs), dispositivos como os nanoSQUIDS[1] tem sido aplicados na detecção e imageamento de baixíssimos campos magnéticos (da ordem de um quantum de fluxo magnético) e pequenas variações de temperatura (da ordem de micro Kelvins), além de outros detectores nanométricos como os *single photon*[2] e *single electron*[3], tem sensibilidade de detecção de um único fóton ou elétron. Mesmo a produção de SCs cerâmicos volumétricos (*bulks*)[4] pode ser beneficiada com o uso de precursores em escalas reduzidas para melhorias de suas propriedades mecânicas (ausência de trincas ou rachaduras devidas à característica frágil da cerâmica), contorno de grãos e aprisionamento de campo magnético.

Há duas metodologias de produção de materiais em escalas reduzidas, a *top-down* e a *bottom-up*. Na primeira, amostras *bulk* são reduzidas para o tamanho desejado que, em geral, é da ordem de nanômetros. Já as técnicas *bottom-up* consistem em produzir materiais em nanoescala por controle de crescimento em nível atômico[5, 6] e que, neste caso, ocorre usualmente por um método químico.

Nesse estudo, foi utilizada a técnica do tipo *bottom-up*, a chamada fiação por sopro de solução ou *solution blowspinning* (SBS), em inglês. Criada por Medeiros[7], essa técnica é semelhante à *Electrospinning* (ES)[6, 8], contudo, sem a necessidade do uso de altíssimos potenciais (da ordem de 20 kV)[9]. Esse campo é substituído por um gás pressurizado que arrasta a solução polimérica, estirando-a e, assim, produzindo mantas composta por fios entrelaçados com diâmetros nano- ou sub-micrométricos[10]. Comparativamente, a técnica SBS pode atingir uma produtividade até 30 vezes maior do que a ES[11].

Para se ter uma ideia, mesmo sendo relatada a produção de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, também denominado Y-123, Y123 ou YBCO em vários trabalhos usando a técnica ES,

somente em 2016 que esse composto foi produzido por SBS[10, 12]. Um diagrama esquemático de um único fio, formado por uma sequência de grãos, é representado na Figura 1. Já uma manta cerâmica é composta por milhares dessas fibras uma conectada as outras, formando um grande tecido de material cerâmico.

Figura 1: Modelo de uma única fibra cerâmica pela técnica SBS.



Fonte: Próprio autor.

Outros trabalhos do grupo acabaram sendo publicados devido a produção do Y123 com a técnica SBS[11, 13, 14], mas ainda há várias frentes que precisam de estudos sistemáticos, como por exemplo o estudo da solução, da temperatura e, principalmente da rigidez mecânica das fibras cerâmicas por apresentarem uma grande fragilidade e de facilidade de rompimento.

Ao levarmos essas mantas cerâmicas para um equipamento de medições magnéticas, um magnetômetro PPMS, as mantas cerâmicas dentro do equipamento acabaram sendo pulverizadas e transformadas em pó e, com isso, apresentando resultados que não tinham qualquer sentido físico. Diversas tentativas de montagens externas foram realizadas, como, por exemplo, coloca-las dentro de uma resina para que pudesse mantê-las fixas no lugar e que não se movimentassem dentro do equipamento. No entanto todas as tentativas não foram frutíferas. Todas as caracterizações desse material (denominado como Y51) estão descritos na metodologia e nos resultados dessa tese.

Diversas hipóteses acabaram surgindo na tentativa de explicar o motivo das fibras estarem se rompendo. Entre elas, a mais provável é a fragilidade mecânica dessas fibras cerâmicas por não suportarem a força de Lorentz produzidas pelas correntes elétricas que nelas foram induzidas. Outra possível explicação para o rompimento pode ser devido ao aumento da temperatura devido o movimento dos vórtices.

Mantendo a fragilidade dessas fibras em mente, esse trabalho buscou a produção de fibras mais resistentes, que pudessem suportar tipo de forças e manter a manta cerâmica intacta para o estudo das propriedades físicas. Dessa forma, surgiu a ideia de adicionar prata na matriz Y123. É de conhecimento da literatura que tal adição em amostras cerâmicas de YBCO é muito vantajosa, pois ela acaba melhorando as propriedades mecânicas e

supercondutoras do material, aumentando a rigidez mecânica, melhorando a qualidade dos contornos de grão e, ainda, aumentando a densidade de centros de aprisionamento de fluxo magnético. Em geral a inserção de prata ocorre usando métodos de reação em estado sólido[15, 16, 17], sendo raros os trabalhos que reportam o seu acréscimo por rotas químicas[18, 19]. Adicionalmente, a produção de fios cerâmicos sub-micrométricos com prata pode melhorar suas propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, além de nos levar a um melhor entendimento da sua influência em amostras de YBCO.

A produção de materiais supercondutores nanométricos de Y123+Ag pode ser de extrema vantagem ao considerar sua escala reduzida, pois em um dos trabalhos realizados pelo grupo, verificou-se que ao produzir amostras nanométricas de Y211 também pela técnica SBS e então introduzi-las no preparo de pastilhas de Y123 verificou o aumento da densidade de corrente em comparações com outras metodologias[13]. Logo, produzir Y123+Ag em escalas nanométricas pela técnica SBS pode trazer grandes benefícios tecnológicos, principalmente em aplicações.

Nos próximos parágrafos são detalhados a estrutura desta tese.

No Capítulo 1 é realizada uma revisão bibliográfica de assuntos pertinentes ao trabalho. Primeiramente, será descrito os fenômenos da supercondutividade de materiais em altas temperaturas, depois a matriz do material YBCO, suas respectivas características e a influência da prata em suas propriedades mecânicas e supercondutoras. Também será abordada a importância da produção de materiais em escalas reduzidas, acabando por definir o objetivo deste trabalho que é a produção das fibras cerâmicas de Y123 mais prata pela técnica SBS.

No capítulo 2 são descritos o procedimento de produção das fibras poliméricas e das fibras cerâmicas e todo o tratamento térmico realizado.

No Capítulo 3 é descrito toda a metodologia, primeiramente apresento a produção do Y123 (denominada com Y51). Na sequência, todo o procedimento realizado para a obtenção da solução precursora responsável por produzir as fibras de Y123+Ag são demonstrados.

No Capítulo 4 são exploradas as caracterizações das amostras Y51 e YAgX, onde essa última refere-se as fibras de Y123 mais prata com a letra X representando uma porcentagem de prata referente ao Y123. Na amostra Y51 é feita uma abordagem mais detalhada em termos das caracterizações magnéticas, pois são elas que acabaram nos dando a motivação para a realização das dopagens de YBCO com prata.

Na sequência, são apresentadas as conclusões, as perspectivas e trabalhos futuros, o impacto científico e a produção bibliográfica realizada neste período (artigos e resumos em eventos) além das referências.

Capítulo 1

O estado da arte

1.1 Supercondutores de alta temperatura crítica

1.1.1 Perspectiva histórica - Cupratos - HTSC

A história dos supercondutores de altas temperaturas (*High Temperature Superconductor*, HTSC ou High- (T_C)) se iniciou na década de 1980, com a observação da supercondutividade em materiais do tipo óxido cerâmicos em 1986[20]. Esse evento acabou dando início a grandes descobertas nos anos seguintes, incluindo, em 1987, a descoberta do primeiro supercondutor (SC) com temperatura crítica ((T_C)) acima da temperatura de ebulição do nitrogênio (77 K). Esse feito foi um grande marco, já que esse líquido criogênico é muito mais barato e fácil de se obter do que o hélio líquido (4,2 K). Tal material foi descoberto pelos grupos de pesquisa de M. K. Wu e P. W. Chu, responsáveis pelo desenvolvimento do óxido cerâmico supercondutor $(Y_{1-X}Ba_X)_2CuO_{4-\delta}$, com $(T_C) = 93K$ [21, 22]. Posteriormente, verificou-se que essa alta (T_C) era devida ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, cujos detalhes serão apresentados nos próximos itens.

Contudo, a descoberta do Y123 somente foi possível devido ao trabalho pioneiro de Bednorz e Müller[23], em 1986, com o composto $Ba_XLa_{5-X}Cu_5O_{5(3-Y)}$. Foi verificado que a estrutura desse material continha o composto $La_{2-X}Ba_XCuO_{4-Y}$ (LBCO)[24], responsável pela $T_C \approx 35K$. Por esse trabalho, os autores foram laureados com o prêmio Nobel de 1987[25]. O marco é tal que T_C é superior àquela que se acreditava ser a maior possível segundo a teoria de primeiros princípios proposta por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer (BCS)[20], usando a aproximação de interação fonônica entre pares de elétrons. O LBCO foi o primeiro HTSC do tipo óxido cuprato de estrutura perovskita

a ser encontrado. Logo após, diferentes quantidades molares na composição do LBCO elevaram a T_c desse material para cerca de 40 K[26].

A descoberta dos $HTSC_s$ só foi possível porque, em 1908, Onnes conseguiu liquefazer o hélio[20, 27], levando-o à descoberta do fenômeno da supercondutividade três anos depois em amostras de mercúrio. As principais propriedades dos SC_s , que surgem abaixo da temperatura crítica supercondutora, são a resistividade elétrica nula e o diamagnetismo perfeito, ou seja, a exclusão do campo magnético do seu interior mesmo em condições de campos estáticos (Efeito Meissner)[20]. Inicia-se, então, uma corrida pela descoberta de materiais que exibissem tal fenômeno e com T_{C_s} mais elevadas. Com isso, a supercondutividade foi descoberta em metais como o nióbio ($T_C = 9,2K$)[20] e suas ligas, como o $Nb_3Ge(23,3K)$ [20, 28, 29]. Contudo, nem todos os metais exibem propriedades supercondutoras, mesmo aqueles bons condutores como Cu, Ag e Au. Isso é devido à forte correlação eletrônica com a rede necessária ao fenômeno da supercondutividade[30]. Outros materiais, como $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ [31], Cs_3C_{60} [32], LaH_{10} [33] e outros[34] tem suas T_{C_s} aumentadas ou mesmo se tornam supercondutores quando submetidos em altíssimas pressões[26, 35].

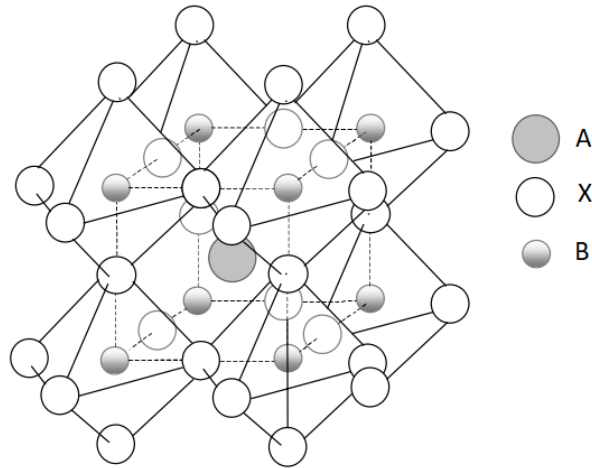
Na sequência histórica dos cupratos, o sistema Bi-Sr-Cu-O foi descoberto, em 1987[24], e apresentou T_C entre 7 e 22 K. Em 1988, Maeda *et al.*[36] adicionaram cálcio a esse sistema e conseguiram um composto cuja T_C alcançava 110 K. Esse novo composto, abreviado como BSCCO, possui quatro fases supercondutoras principais de acordo com o número de planos de CuO_2 presentes na estrutura cristalina tal como segue: $Bi_2Sr_2Cu_2O_{6+\delta}$ (Bi-2201); $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212); $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Bi-2223); $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+\delta}$ (Bi-2234) com suas T_{C_s} de, respectivamente, 7-22 K, 80-95 K e 105-120 K e ≈ 90 K[37, 38, 39, 40]. Também em 1988, C. C. Torardi e colaboradores[41] sintetizaram o composto $Tl - Ba - Ca - Cu - O$ com $T_C = 125$ K; material este, que é uma variação do composto sintetizado por Kondoh *et al.*[42], cuja $T_C = 19$ K. Muitos outros supercondutores à base de tálio foram encontrados naquele mesmo ano[38, 43]. Sua estequiometria se assemelha à do BSCCO, e foram os precedentes dos supercondutores a base de mercúrio, com T_{C_s} atingindo até 153 K[32, 38]. A vantagem do BSCCO é não conter em sua constituição elementos tóxicos, como o tálio e o mercúrio ou mesmo o arsênio no caso dos pnictídeos[44].

Atualmente são conhecidos diversos materiais que não seguem a teoria BCS[21, 32, 38, 39, 40, 41, 45] sendo chamados de supercondutores não convencionais pelo fato de não seguirem a teoria BCS e, até o momento, não há uma teoria que explique a origem da supercondutividade nesses materiais.

Com relação à estrutura cristalina dos cupratos, ela consiste de um empilha-

mento de estruturas do tipo perovskita[46] (ABX_3), como a mostrada na Figura 1.1, onde os átomos A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico, quase sempre o oxigênio. Há, ainda, uma anisotropia planar com presença de planos duplos de CuO_2 , atribuindo a esses planos a localização dos portadores de carga do material, ou seja, são os planos onde ocorre a condução de portadores de carga[20, 21, 47]. Já as cadeias de CuO são os reservatórios de cargas[21, 22, 48].

Figura 1.1: Célula unitária de uma estrutura do tipo perovskita (ABX_3).



Fonte: Ref: adaptada[49].

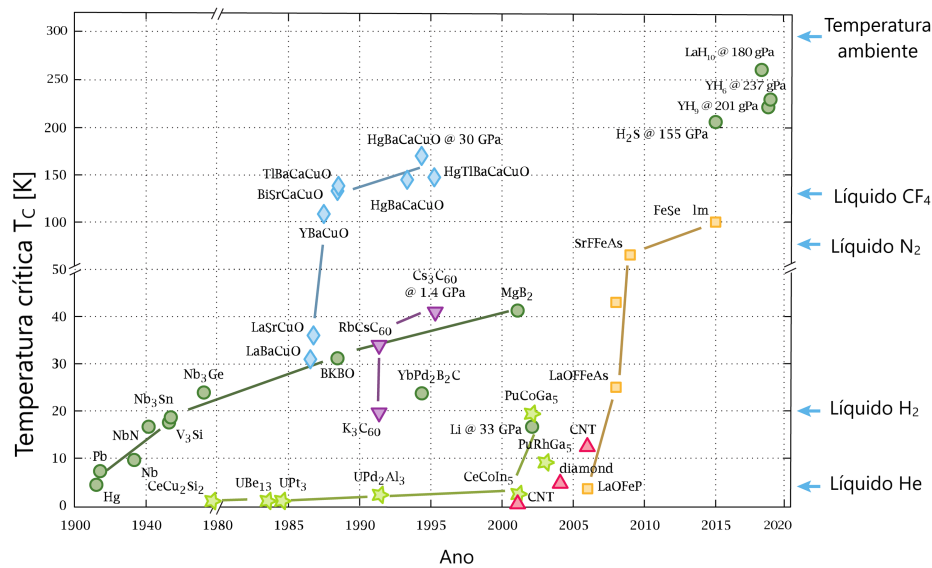
Do ponto de vista histórico e tecnológico, estruturas perovskitas são interessantes por sua estabilidade química e por serem encontradas em abundância na natureza e mesmo sinteticamente produzidas para gerar materiais isolantes, semicondutores, condutores, ferroelétricos e supercondutores. Dentre esses últimos, o $SrTiO_3$, com uma estrutura menos complexa, apresenta $T_C = 0,28K$ [48]. Essa estrutura foi encontrada pela primeira vez a partir da perovskita mineral $CaTiO_3$ e consiste em íons Ti^{4+} contidos em octaedros de íons O^{2-} , deixando um grande buraco cuboctaédrico onde fica o cátion maior Ca^{2+} (veja Figura 1.1).

Outra classe de estrutura perovskita, são os supercondutores rutenatos $SrRuO_3$, com $T_C = 15K$ [50], e os pnictídeo[44]. O primeiro é um material que não possui camadas de condução CuO_2 e CuO , como nos cupratos, contudo, ele serviu de base para a descoberta de um outro material, o $RuSr_2GdCu_2O_8$ com $T_C = 40K$, dependendo das condições de preparo[51, 52]. Já os supercondutores do tipo pnictídeos tem como base os elementos de ferro (Fe) e arsênio (As) juntamente com terras raras e oxigênio. Quando dopados com o flúor, a amostra apresenta uma estrutura do tipo perovskita[53], tendo sido descoberta em 2006 com o composto $LaOFeP$ [54] com $T_C \approx 5K$. Contudo, só em 2008 que foi sintetizado

o material $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x = 0.05-0.12$) com $T_C = 26K$ [55].

Como forma de resumir uma parte da descrição histórica acima, na Figura 1.2 são apresentados diversos materiais supercondutores, suas T_C s e os anos em que foram descobertos.

Figura 1.2: Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores. Adicionalmente, o acrônimo CNT significa nanotubos de carbono.



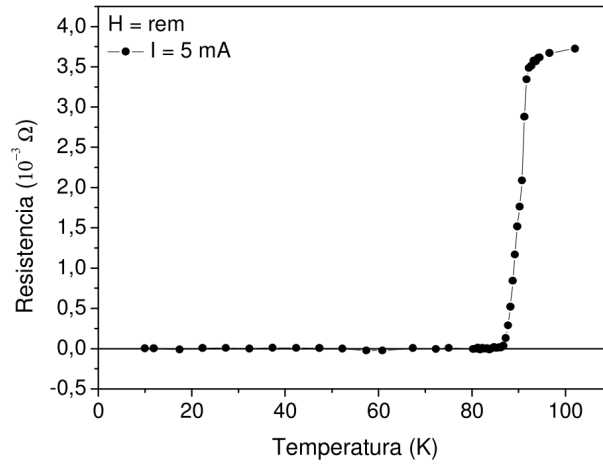
Fonte: Ref: adaptada[56].

O objeto de estudo neste trabalho é o supercondutor YBCO por ser um material com certa facilidade de obtenção de fase única, ao contrário do BSCCO, visto que temos algum conhecimento prévio da produção desse sistema usando a técnica de *solution blowspinning*, além de ser um material com possibilidades de uso em diversas aplicações[57, 58, 59].

1.1.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Como já mencionado, um dos motivos que tem levado a uma enorme quantidade de estudos do Y123 é o fato de sua transição supercondutora estar acima de 77 K (temperatura de ebulição do nitrogênio a 1 atm), em torno de 92 K. Podemos observar a transição supercondutora desse material na Figura 1.3.

Figura 1.3: Medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de YBCO.

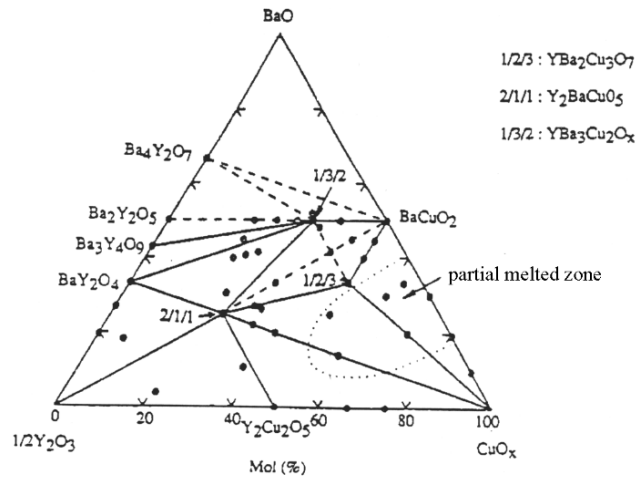


Fonte: Ref: adaptada[60].

Além da fase Y123, outras também podem ser encontradas, como $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124), $Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$ (Y247), $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y358), $Y_7Ba_{11}Cu_{18}O_Y$ (Y7-11-18), entre outros[21, 61] com T_C em torno de 80 K[62], 40 K[63], 102 K[64, 65] e 94 K[61, 66], respectivamente. Há, ainda, fases que não apresentam propriedades supercondutoras, como é o caso do $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ (Y211)[13, 67, 68]. Algumas dessas fases podem ser observadas pelo diagrama de fases proposto por Desgardin[69] apresentado na Figura 1.4.

A estequiometria do YBCO investigado nesta tese é a $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a qual pode se apresentar na forma de duas estruturas cristalinas, ortorrômbica e tetragonal, como mostrado nos painéis (b) e (d) da Figura 1.5, respectivamente. Por completeza, o painel (a) dessa mesma figura mostra um esquema da estrutura perovskita e o (c) apresenta um diagrama de planos da estrutura do YBCO. Essas duas estruturas se diferenciam pela quantidade de oxigênio que pode variar de 6 a 7 ($0 \leq \delta \leq 1$), onde δ é um fator que indica a deficiência molar de oxigênio na estrutura cristalina. Caso $0 \leq \delta \leq 0,4$, a estrutura será ortorrômbica[70], sendo essa estrutura a única a exibir propriedades supercondutoras. Já no caso do $0,4 \leq \delta \leq 1,0$ a estrutura é do tipo tetragonal[70]. A variação do oxigênio

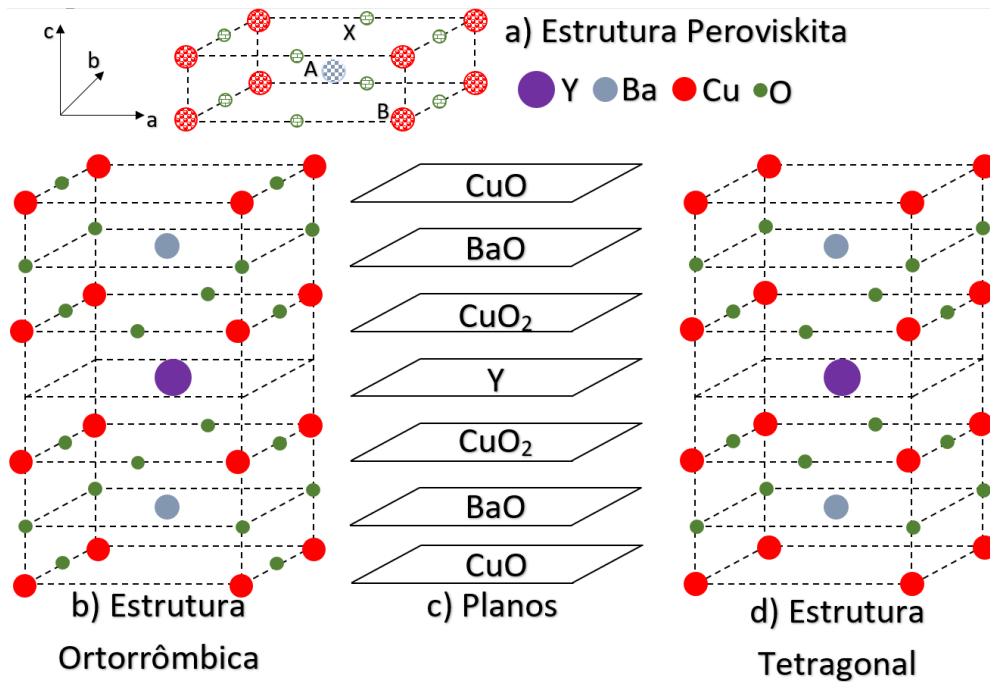
Figura 1.4: Diagrama de fase ternária de $Y_2O_3 - BaO - CuO_x$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Ref: adaptada[69].

causa um processo de distorção da rede cristalina alterando a T_C do material[70, 71], ou seja, seus parâmetros de rede cristalina dependem da estequiometria do oxigênio[72].

Figura 1.5: a) Estrutura Perovskita ABX_3 ; b) Estrutura ortorrômbica ($a_0 = 3.823\text{Å}$, $b_0 = 3.885\text{Å}$, $c_0 = 11.7\text{Å}$); c) Planos; d) Estrutura tetragonal ($a_0 = b_0 = 3.86\text{Å}$, $c_0 = 11.7\text{Å}$).



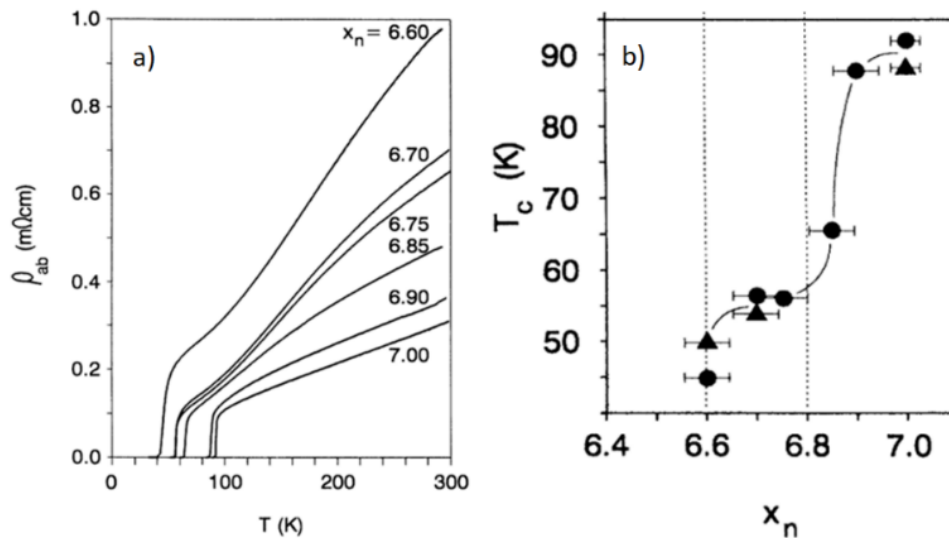
Fonte: Próprio autor.

Neste trabalho, estudamos o Y123 com a estrutura do tipo ortorrômbica. Um fato interessante é que o YBCO foi inicialmente descrito como possuindo a estequiometria $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ pois o modelo da sua estrutura perovskita possuía 9 átomos de oxigênio[73]. Contudo, um estudo mais detalhado determinou a estequiometria para o oxigênio como sendo $7 - \delta$ [21].

A estrutura cristalográfica do YBCO é um empilhamento de 3 celas do tipo perovskita ABX_3 , com as seguintes estequiometrias: $BaCuO_3$, $YCuO_2$ e $BaCuO_2$ [21]. Substituindo alguns átomos de Y por Ba, resulta na estrutura $YBa_2Cu_3O_9$ ($ABX_3 = A_3B_3X_9 \sim (YBa_2)(Cu_3)(O_7X_2)$). Contudo, o ítrio tem valência 3+, o bário 2+, o cobre 2+ e o oxigênio 2-, assim, devido ao balanceamento das cargas, não há átomos de oxigênio na camada do ítrio, sendo necessária duas vacâncias de oxigênio a serem preenchidas para que o material se torne um SC, isto é, $YBa_2Cu_3O_{9-2-\delta}$, resultando na fórmula estequiométrica anteriormente citada.

A Figura 1.6(a) mostra a influência da variação da estequiometria de oxigênio na resistividade elétrica medida paralelamente ao plano ab . Observa-se que com a diminuição da estequiometria de oxigênio, o material se torna mais resistivo e sua T_C diminui, o que fica evidente quando analisamos a Figura 1.6(b) onde a variável x_n representa o mol de oxigênio na estrutura do Y123. Dessa forma, o teor de oxigênio deve ser controlado durante o tratamento térmico das amostras de Y123, sendo necessário, por exemplo, que este seja feito sob fluxo de O_2 [70, 74].

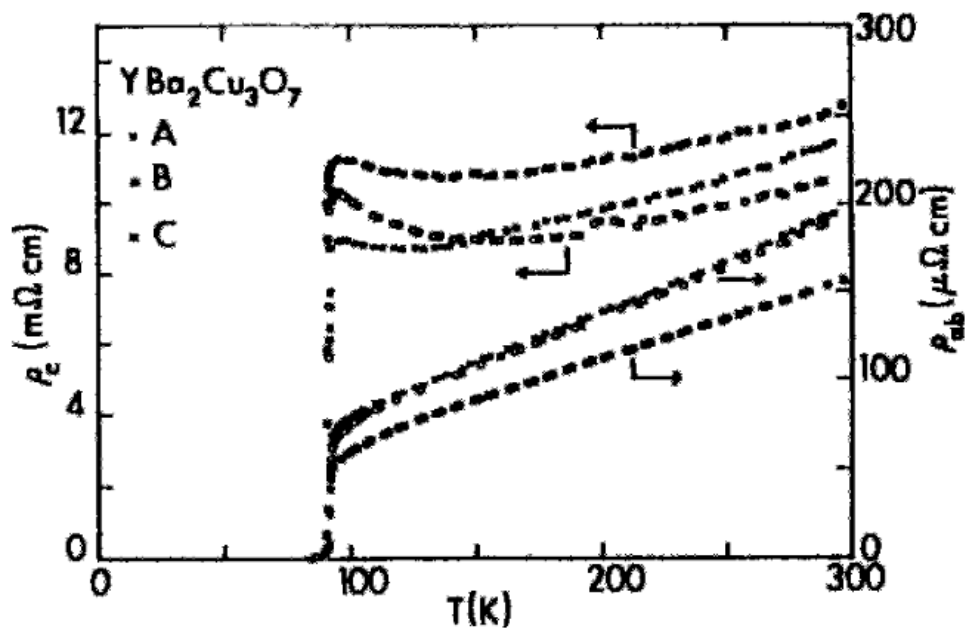
Figura 1.6: Influência da estequiometria de oxigênio no YBCO: a) resistividade em função da temperatura e b) temperatura crítica em função do teor de oxigênio.



Fonte: Ref: adaptada[70].

O sistema supercondutor YBCO é altamente anisotrópico e, por isso, suas propriedades elétricas e magnéticas podem variar em diferentes direções cristalográficas. Uma dessas propriedades é a densidade de corrente crítica (J_C), a qual podemos definir como a quantidade de corrente elétrica que um SC consegue transportar sem dissipar energia. J_C é maior quando a corrente percola os planos ab ao invés do eixo c , isto é, $J_c^{ab} \gg J_c^c$, onde J_c^c é a densidade de corrente ao longo do eixo c [75]. Outra propriedade que é influenciada pela sua anisotropia é a resistividade elétrica, que muitas vezes acaba apresentando comportamento metálico no plano ab e semicondutor na direção c , como apresentado na Figura 1.7, em que é determinada a resistividade elétrica do YBCO para diferentes direções.

Figura 1.7: Resistividade ao longo dos planos ab e na direção c em função da temperatura para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, na legenda, A, B e C representa amostras distintas de acordo com Poole (2007).



Fonte: Ref:[21].

O material cerâmico YBCO é um SC do tipo II, ou seja, diferente dos SC do tipo I, permite a penetração quantizada de fluxo magnético também conhecido como vórtice (cada vórtice contém apenas um quantum de fluxo magnético, Φ_0). O controle da penetração e do aprisionamento dos vórtices (em defeitos do material) é essencial para as aplicações dos SC_s . Isso ocorre pelo fato do movimento dos vórtices ser dissipativo e, dessa forma, tem influência direta no valor de J_C [21]. Os supercondutores podem ter a presença de defeitos em sua estrutura, como defeitos intrínsecos ou extrínsecos, e a maioria desses defeitos refere-se aos próprios elos fracos ou weak-links (WL_s) [60, 76]. Esses WL_s

consistem de diferentes materiais como óxidos, metais e até fases YBCO com deficiência de oxigênio. Assim, as correntes que fluem em um determinado grão só irão fluir para outros grãos dependendo das características dos WL_s , uma vez que isso ocorre por tunelamento. Dessa forma, pode-se também definir uma temperatura crítica de WL (T_c^{WL}) abaixo da qual estabelece-se um fluxo de corrente intergranular e, assim, seu transporte pode se dar sem aquecimento por efeito Joule a longas distâncias no material.

Quando comparado com o Bi-2223, o Y123 possui vantagens em termos de aplicações. Segundo Larbalestier[77], mesmo com uma superioridade em T_C e em H_{C2} do Bi-2223, o Y123 possui um campo de irreversibilidade (H_{irr}) de 5 a 7 T (em 77 K), enquanto para o Bi-2223 é de apenas 0,3 T (77 K). O campo de irreversibilidade tem a ver com a transição da fase da matéria de vórtices, em que na fase abaixo da linha, os vórtices ficam aprisionados nos defeitos formando um sólido ou vidro de vórtices (resistência nula) para uma fase acima da linha na qual os vórtices se movimentam como em um líquido de vórtices, tendo resistência diferente de zero, apesar de continuar no estado supercondutor. Na Figura 1.8, são relacionadas as curvas de $H_{C2}(T)$ e $H_{irr}(T)$ para vários SC_s e, na Tabela 1.11, são fornecidas algumas informações a respeito de alguns parâmetros como, por exemplo, os comprimentos fundamentais da supercondutividade, definidos como o comprimento de coerência, $\xi(T)$ e a profundidade de penetração, $\lambda(T)$, entre outras grandezas.

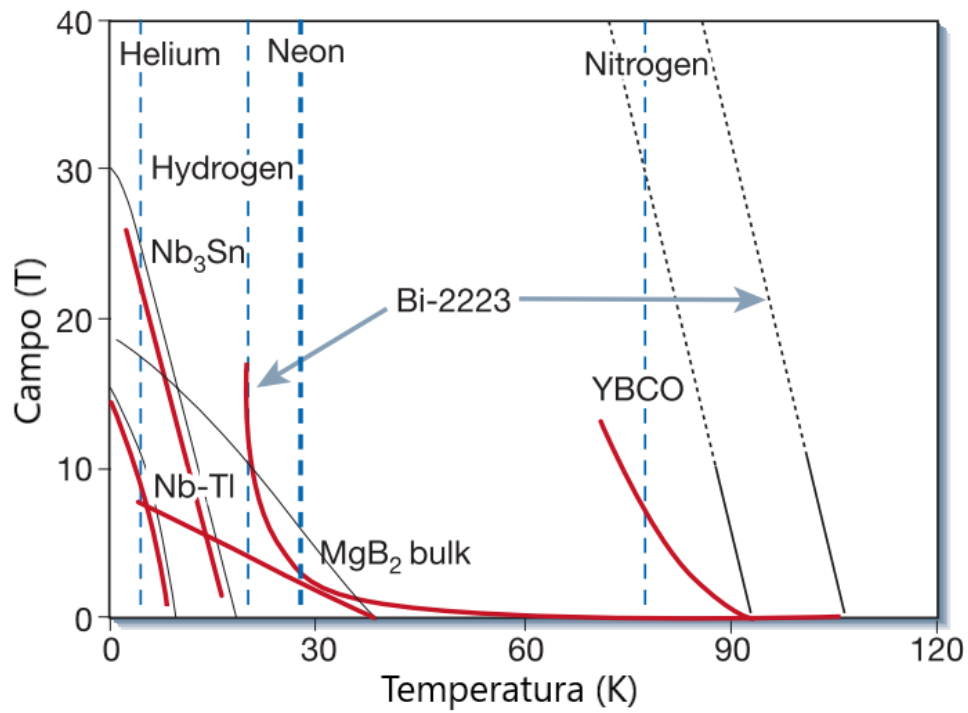
Tabela 1.1: Parâmetros de alguns supercondutores.

Material	YBCO-123	Bi-2223
Estrutura cristalina	Perovskita Ortorrômbica	Perovskita tetragonal
$T_C(K)$	92	108
H_{C2}	>100	>100 T
H_{irr}	5 – 7T(77K)	~ 0, 2T(77K)
Comprimento de coerência no plano $\xi(0)(nm)$	1,5	1,5
Profundidade de penetração no plano $\lambda(0)(nm)$	150	150
Densidade de corrente crítica ($A.cm^{-2}$)	~ 10^7	~ 10^6

Fonte: Ref:Adaptada[77].

Diversos trabalhos tem como objetivo o melhoramento das propriedades supercondutoras, i.e., o aumento de T_C , J_C , ou mesmo de H_{C2} . Na literatura encontramos um grande volume de trabalhos sobre inserções e/ou dopagens na matriz supercondutora de YBCO nos quais são mostrados que essas inserções e/ou dopagens podem aumentar significativamente J_C . Contudo, em geral, apresentam, concomitantemente, uma diminui-

Figura 1.8: Em preto: Diagrama de H_{c2} , em vermelho: H_{irr} , em função da temperatura.



Fonte: Ref: adaptada[77].

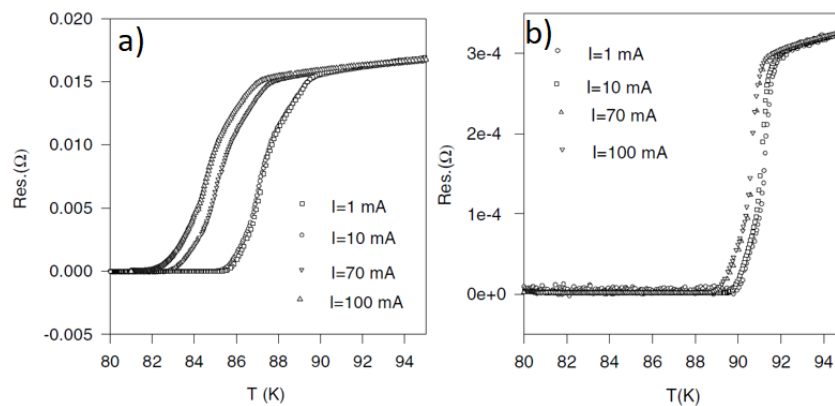
ção da T_C [78]. A seguir serão discutidos os efeitos da adição especificamente de prata nas propriedades supercondutoras e mecânicas do YBCO.

1.1.3 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + Ag$

Como já mencionado, os supercondutores cerâmicos são extremamente necessários e desejáveis em diversas aplicações. Entretanto, ainda é um grande desafio o seu emprego em alguns dispositivos na forma de *bulks* devido à sua fragilidade mecânica. De forma geral, deseja-se que sejam transportadas altas densidades de corrente elétrica sem perdas (alta J_C) e que o material suporte altos campos magnéticos (relacionado a H_{C2}). Vários trabalhos trazem a inserção ou dopagem com prata como uma forma de aumentar a rigidez mecânica e, ainda, melhorar algumas propriedades supercondutoras do Y123[79, 80, 81, 82].

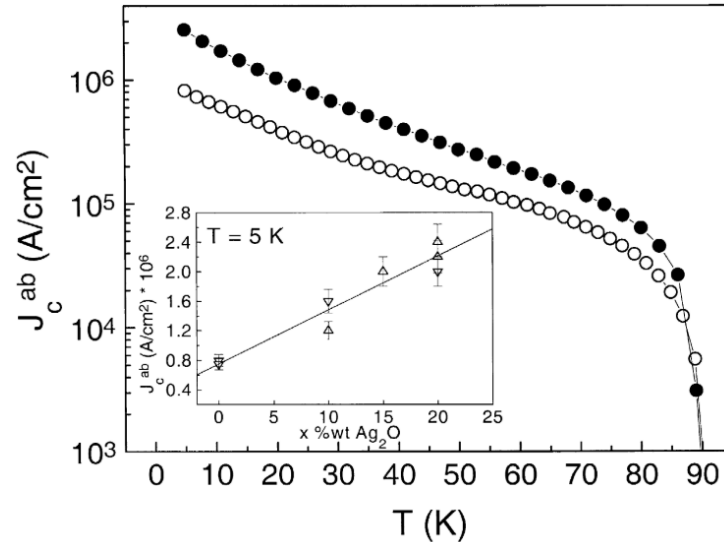
A inserção da prata no YBCO começou em 1989, estimulado por alguns trabalhos que envolviam a inserção deste elemento químico no sistema supercondutor BSCCO[83]. Nishio e colaboradores[84] mostrou que ao adicionar prata metálica em pós de Y123 e depois feitas pastilhas de 20 mm de diâmetro e 1 mm de altura, usando prensagem uniaxial de 0,4 GPa e 1GPa, houve uma melhora da resistência à fratura, tornando o material mais dúctil, além de ter apresentado um aumento de até 75% de J_C ao ser comparado com o material puro sem a presença da prata metálica. A Figura 1.9 mostra medidas da resistência elétrica em função da temperatura realizada em uma amostra pura de Y123 (painel(a)), e outra com a inserção de 20% de massa em prata (Ag) (painel(b)) preparadas com o mesmo procedimento. Podemos observar que ao adicionar a prata na matriz Y123, a transição supercondutora tornou-se mais estreita (melhora da homogeneidade da matriz e também dos $W L_s$)[15, 19, 85, 86], como apresentado na Figura 1.10.

Figura 1.9: Medidas R x T (a) Y123 puro e (b) Y123 com adição de 20% em massa de prata.



Fonte: Ref: adaptada[79].

Figura 1.10: Densidade de corrente no plano ab do Y123 puro (\circ) e Y123 dopado com 20% de Ag (\bullet). O inset também mostra a densidade de corrente no plano ab mas como função quantidade de Ag em porcentagem em peso, o gráfico é uma dependência da temperatura com a densidade de corrente crítica de auto campo.



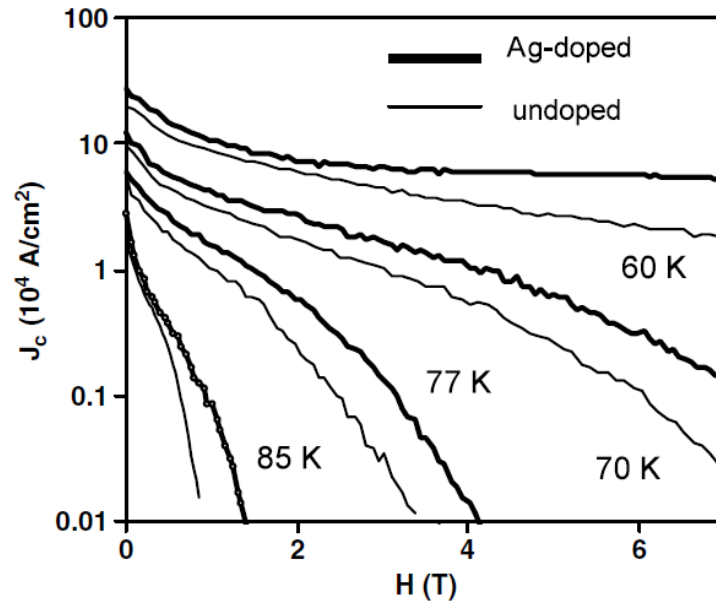
Fonte: Ref:[85].

Além da densidade de corrente do material em função da temperatura, a prata também afeta a dependência da densidade de corrente com o campo magnético aplicado, como pode ser observado na Figura 1.11. Nela, nota-se que a amostra com prata suporta campos magnéticos maiores quando comparadas com a amostra pura.

Segundo Skakle[88], não há garantias de que a prata possa substituir algum elemento químico presente no sistema supercondutor YBCO. Contudo, existem diversos trabalhos que trazem resultados contraditórios[89] e não se deixa claro, por exemplo, se é possível a substituição (ou dopagem) da prata nos sítios do cobre ou do bário. Existem diversas outras questões envolvendo a adição da prata na matriz YBCO tais como: a quantidade ideal (para o fim em questão) a ser adicionada e/ou substituída, como é a sua distribuição na matriz supercondutora e até mesmo como ocorre a difusão da prata dentro do grão[90]. Entretanto, vários trabalhos concordam que grandes quantidades de prata neste sistema podem levar a formação de fases secundárias e, com isso, suprimir suas propriedades supercondutoras[91, 92]. Com isso, algumas pesquisas trabalham com variações na quantidade desse elemento no Y123[93, 94, 95, 96]. Além disso, a prata também se mostra responsável por diminuir a temperatura de cristalização do YBCO em cerca de 40 K[97].

Existem diversas formas de se produzir $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$ (Y123+Ag), já que, a princípio, a prata não reage com o Y123[15, 98]. Entre elas podemos citar a que é feita

Figura 1.11: J_c dependente do campo magnético de amostras Y123 e Y123/20%Ag.

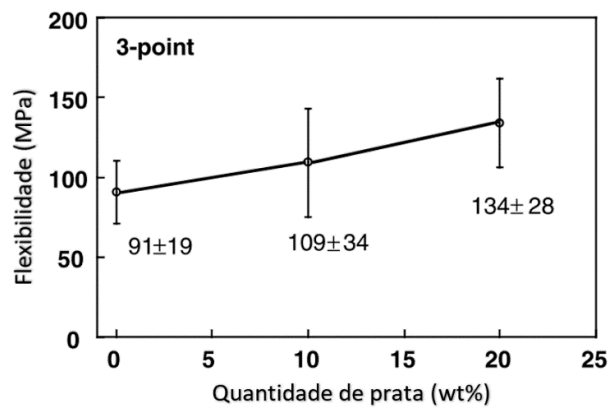


Fonte: Ref:[87].

com a inserção de prata metálica[15], óxido de prata (Ag_2O)[81, 99] e nitrato de prata ($AgNO_3$)[17, 78]. Nesses casos, os reagentes mencionados são misturados ao pó de Y123 previamente produzido. Amostras de Y123+Ag podem ser preparadas por diversas técnicas como reação de estado sólido (RES)[15, 17, 80], eletroquímica[18] e outras[81, 93, 95, 99], sendo o seu uso na produção de *bulks* por RES a mais comum na literatura. Alguns estudos indicam que o tamanho da partícula de prata inserida na matriz supercondutora pode acabar diminuindo microfissuras internas[17, 100]. Com isso, o uso de rotas químicas tende a ser o mais ideal, pois amostras por ela produzidas apresentam uma maior homogeneidade quando comparadas àquelas obtidas via RES[4].

Além disso, a prata é um elemento químico que pode aumentar a difusão de oxigênio[15, 19], diminuindo a possibilidade de surgimento de fases secundárias. Quando levamos em conta a homogeneidade da prata na matriz supercondutora, ela acaba se distribuindo sobre a superfície dos grãos[15], melhorando a sua conectividade e deixando-os mais flexíveis[16], melhorando, assim, as propriedades mecânicas do YBCO. A quantidade de prata também é um fator importante, como já mencionado, pois a dureza, a tenacidade e a elasticidade do material podem variar com a sua inserção. Para exemplificar, a Figura 1.12 mostra o comportamento da flexibilidade do Y123 com o aumento da quantidade de prata inserida, que chega até 20% em massa. Nota-se que com o aumento da quantidade de prata, a flexibilidade da amostra aumenta em $(47,2 \pm 0,3)\%$.

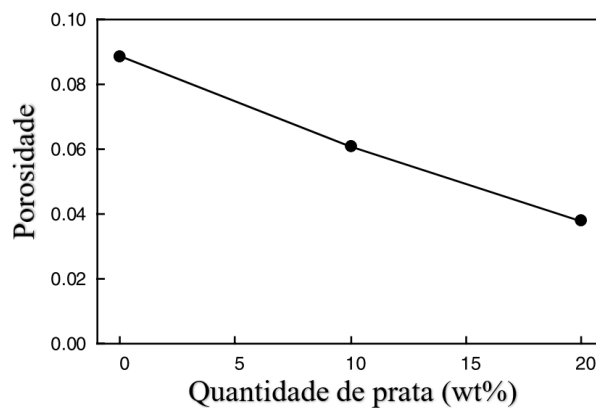
Figura 1.12: Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



Fonte: Ref: adaptada[101].

A porosidade para essas cerâmicas dopadas também foi estudada. Fujimoto[101] mostrou que a porosidade diminui com o aumento da quantidade de Ag, como mostrado na Figura 1.13, isso quer dizer que a Ag acaba preenchendo os poros do material. Também vale ressaltar aqui, que cerâmicas com alta densificação também são buscadas[102, 103]. Logo o que se observa é que existe uma correlação entre as propriedades mecânicas e as propriedades supercondutoras do Y123, de modo que algumas melhorias nas primeiras afetam as segundas. O exemplo acima mostra isso, já que a diminuição da porosidade, com a prata ocupando os vazios no intergrão, pode levar a um aumento em J_C .

Figura 1.13: Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



Fonte: Ref: adaptada[101].

1.1.4 Breve abordagem de algumas propriedades dos supercondutores

A corrente crítica de materiais supercondutores está relacionada a defeitos na estrutura cristalina, tais como vacâncias, dopagens, inserções, átomos intersticiais, discordâncias, contornos de grãos, plano de maclas, poros e inclusões de materiais, que aprisionam os vórtices impedindo o seu movimento. Por aprisionarem vórtices, esses defeitos são conhecidos como centros de aprisionamento ou centros de *pinning*. Uma das consequências desse aprisionamento é o surgimento de histerese magnética do material. Ainda com relação aos defeitos, os contornos de grão (*weak-links*) em supercondutores cerâmicos granulares possuem papel importante, já que estes limitam a percolação de correntes (por tunelamento) de um grão ao outro sem dissipação de energia. Logo, a busca por melhoria na conectividade entre os grãos é também muito importante para aplicações.

Vórtices penetram nos supercondutores como uma forma do sistema minimizar sua energia de interface. Contudo, a interação entre esses espécimes magnéticos com correntes presentes no material se dá pela força de Lorentz (F_L) (representada na Eq.(1.1) pela densidade de força, f_L) e os levam a se mover.

$$f_L = J \times \phi_0. \quad (1.1)$$

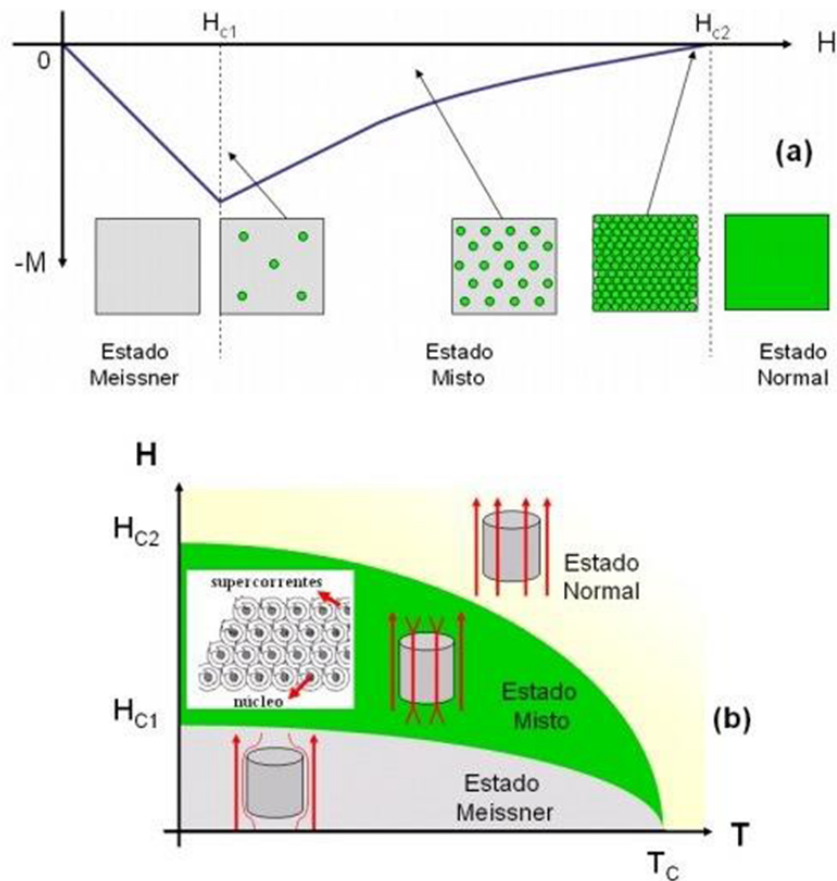
com J sendo a densidade de corrente e ϕ_0 o quantum de fluxo magnético no sentido do campo magnético aplicado $\phi_0 = h/2e = 2,067 \times 10^{-15}$ Weber, com h a constante de Plank e e a carga elétrica elementar.

Como o vórtice é constituído de um núcleo no estado normal carregando um quantum de fluxo magnético, seu movimento necessariamente destrói a supercondutividade de regiões adjacentes e, adicionado a isso, a variação temporal de fluxo magnético induz um campo elétrico local gerando, assim, um movimento dissipativo. Dessa forma, seu movimento restringe J_C do material[104]. Com a presença de centros de *pinning*, uma densidade força de *pinning*, f_P , surge em contraposição à f_L . Enquanto a força de Lorentz não atinge o valor máximo da força de *pinning*, os vórtices não se moverão e, então, a J_C do material é elevada.

Na Figura 1.14(a) é apresentada uma curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. Nela são exibidos dois campos magnéticos críticos, i.e., H_{C1} e H_{C2} . O valor H_{C1} é o campo crítico inferior que delimita o estado Meissner (não há penetração de vórtices no material). Ao aumentar o campo aplicado, vórtices começam

a penetrar no material no chamado Estado Misto, até atingir o campo crítico superior, H_{C2} , acima do qual o material deixa de apresentar propriedades supercondutoras (estado normal). O painel (b) da Figura 1.14 mostra um diagrama de fase $H(T)$ delimitando as regiões que foram descritas.

Figura 1.14: (a) Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado para um SC-II. (b) Diagrama de fases esquemático dos SC-II.



Fonte: Ref: adaptada[105].

Do ponto de vista prático, J_C do material supercondutor pode ser estimada ou determinada, dependendo do modelo usado e das características de penetração magnética no supercondutor[21], por meio da sua histerese na curva de magnetização versus campo, $M(H)$. A relação entre $M(H)$ e J_C pode ser facilmente obtida por meio dos modelos de estado crítico[106].

1.1.4.1 Modelo de estado crítico

Ao aplicar um campo H de baixa intensidade em um SC do tipo II (SC-II) para $T < T_C$, haverá uma penetração superficial deste por uma profundidade dada pelo comprimento de penetração de London, λ_L . Ao longo desse comprimento, surgem correntes na superfície (J_{sh}) do material blindando o seu interior da presença de campo. A circuitação dessas correntes de blindagem é tal que produz uma magnetização inversa ao campo externo, H[21, 106]. Contudo, para $H > H_{C1}$ há penetração de fluxo magnético no interior dos SC-II (os vórtices) como uma forma de minimizar a energia do sistema.

À medida que os vórtices penetram no material, a energia do estado superconductor diminui e, no equilíbrio térmico, estes acabam se organizando em uma rede periódica, também conhecida como rede de Abrikosov. Aumentando o campo aplicado sobre os SC-II, a densidade de vórtices aumenta e, quando começam a se sobrepor, o material passa por uma transição de fase, saindo do seu estado superconductor e indo para o estado normal em $H > H_{C2}$.

Dessa forma, os modelos de *estado crítico* descrevem o comportamento da penetração de campo magnético (vórtices ou linhas de fluxo) em um superconductor acima de H_{C1} . De forma geral, as penetrações típicas daquelas descritas pelos modelos de estado crítico, são consideradas tal como segue. À medida que H é aplicado, vórtices penetram no material interagindo com a J_{sh} em sua superfície. Como resultado, uma força de Lorentz (ou densidade de força, f_L) surge, empurrando-os para o interior do material. Ocasionalmente, o movimento do vórtice cessa ao interagir com um defeito da amostra, que age como um centro de ancoramento ou centro de aprisionamento. Os vórtices ali permanecerão aprisionados até que f_L supere essa força de aprisionamento máxima (f_P^{max}). Até f_P^{max} , a força F_L e F_P são iguais e essa é uma situação metaestável, ou seja, uma ínfima variação de H ou até da temperatura é suficiente para colocar o vórtice em movimento novamente o qual assim permanece até encontrar um outro PC entrando, novamente, em equilíbrio metaestável[21, 106, 107].

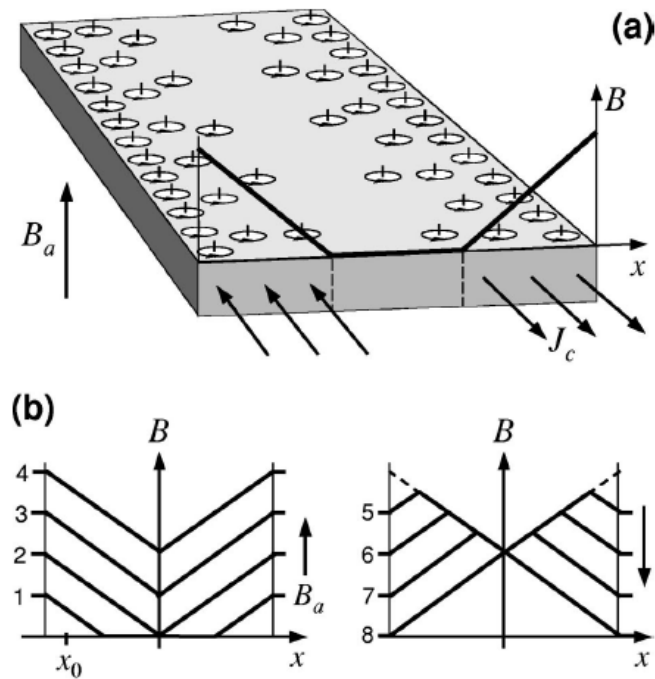
Nessa situação, a densidade de corrente crítica J_C pode ser obtida pela Lei de Ampère para uma densidade de fluxo (campo interno) $B(r)$ dependente da posição (devido à blindagem),

$$|\nabla \times B(r)| = \mu_0 J_C. \quad (1.2)$$

Dessa forma, os vórtices acabam se organizando de forma que sua densidade

diminui linearmente a partir das bordas da amostra. A Figura 1.15(a) traz uma representação da distribuição dos vórtices, isto é, do perfil do campo penetrado (que seria uma resposta média) e a densidade de corrente, que nesse caso é igual ao valor crítico J_C , onde há campo penetrado[108]. Na Figura 1.15(b) são mostrados os perfis de penetração do campo magnético à medida que o campo aplicado aumenta (à direita) e quando o campo diminui (à esquerda) em um recorte longitudinal de uma amostra cilíndrica infinita. J_C é determinado pela lei de Ampère (Eq. (1.2)) que, basicamente na simetria da Figura 1.15, é proporcional à inclinação do campo no interior da amostra.

Figura 1.15: (a) Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado para um SC-II. (b) Diagrama de fases esquemático dos SC-II.



Fonte: Ref: adaptada[108].

Um dos primeiros a propor um modelo de estado crítico foi C. P. Bean[106]. Depois, diversos outros modelos acabaram surgindo, entre eles o modelo de Kim[109], o exponencial[110] e outros[111]

1.1.4.1.1 Modelo de Bean O modelo proposto por C. P. Bean[106], é o modelo de estado crítico mais simples para se obter a magnitude e as distribuições de corrente em SC-II. Ele consiste em assumir que a densidade de corrente crítica sempre será constante e sempre responderá ao campo aplicado com a máxima densidade de corrente ($J = J_C$)

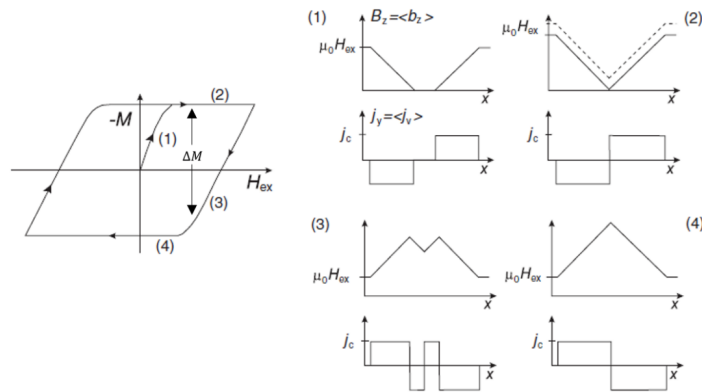
possível nas regiões onde há fluxo de campo magnético penetrado. J será, ainda, nula onde não há fluxo magnético penetrado. Isso implica que a densidade de corrente supercondutora não depende do campo aplicado para blindar o supercondutor de sua penetração.

De acordo com o modelo de Bean, a densidade de corrente crítica é uma medida da densidade da força de aprisionamento exercida pelos defeitos e inhomogeneidades do SC (considerando um campo aplicado ao longo do eixo z),

$$F_P = J_C B_Z \quad (1.3)$$

Quando o campo magnético é nulo, não há nenhum gradiente de corrente na amostra. A Figura 1.16 demonstra a resposta da magnetização em função do campo magnético aplicado (laço de histerese) e sua relação com o perfil de penetração do campo interno e da densidade de corrente supercondutora. O campo aplicado varia de zero até um valor máximo positivo, diminuindo gradativamente, inverte o sinal até o valor máximo negativo, diminuindo novamente até se tornar nulo novamente.

Figura 1.16: A curva de magnetização e o fluxo correspondente e distribuição de densidade de corrente no modelo Bean.



Fonte: Ref: adaptada[107].

Uma das características do modelo de Bean é a existência do campo H_P , menor valor de campo aplicado necessário para que haja fluxo no centro da amostra, e usando a lei de Ampère podemos encontrar uma relação de H_P e J_C . Para uma amostra cilíndrica e infinita, i.e., desprezando efeitos de desmagnetização, ela é mostrada na Equação (1.4).

$$H_P = J_C w \quad (1.4)$$

onde w é o raio da amostra. Por esse modelo, adicionalmente, J_C pode ser obtido por meio de curvas $M(H)$ e é proporcional à diferença entre os ramos crescente e decrescente da magnetização (não considerando a curva virgem) no ciclo de histerese (ΔM), como mostra a Figura 1.16, e é mostrado na Equação. (1.5).

$$J_C = \frac{\Delta M}{w} \quad (1.5)$$

Por fim, é importante ressaltar que apesar de simples, o Modelo de Bean é amplamente usado, já que é possível obter o valor da densidade de corrente crítica sem a necessidade de se realizar medidas elétricas.

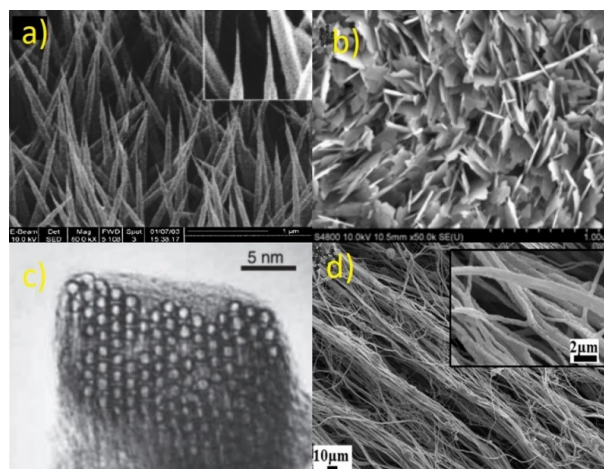
1.1.5 Produção de materiais HTSC em escalas reduzidas

Quando se fala em produção de materiais em escalas reduzidas, logo lembramos de uma época não muito distante em que uma palavra ganhou o mundo, o termo “nanometro” (10^{-9} m). A nanociência tem ganhado notoriedade nos últimos anos, possuindo, em seu âmago, características multidisciplinares que envolvem diversas áreas de pesquisa tais como física, química, computação, medicina, engenharias entre outras. Tudo isso é intrínseco e compreendido pela área de Materiais, a qual lida com o desenvolvimento, entendimento e aplicação de nanomateriais[112, 113].

A busca por nanomateriais ou materiais nanoestruturados se apoia no fato desses apresentarem comportamentos distintos de seus espécimes *bulks*[114, 115, 116], podendo nos levar a novas descobertas. Conseqüentemente, isso faz com que os equipamentos de produção desses nanomateriais acabem, também, ganhando destaque. Assim, técnicas como *electronbeam*[117], *proximal probe patterning*[118] entre outras, acabam sendo de suma importância nos estudos e até na produção desses materiais. Por outro lado, alguns equipamentos acabaram sendo criados ou aperfeiçoados.

Quando se menciona materiais em escalas reduzidas, há uma vasta diversidade de formatos e padrões em que podem ser produzidos tais como nanoagulhas[119], nanofolhas[120], nanotubos[121] e nanofibras[10]. Exemplos desses padrões são demonstrados na Figura 1.17.

Figura 1.17: Imagens de microscopia de varredura (MEV): representações de materiais em escalas reduzidas. a) nanoagulhas de ZnO , b) nanofolhas de CuO , c) nanotubos de carbono e d) nanofibras de $YBCO$.



Fonte: Ref: adaptada[10, 119, 120, 121].

A produção de materiais supercondutores em tamanhos reduzidos tem também se mostrado de grande interesse científico e tecnológico. Segundo Nawaz e outros[122] há dois interesses em trabalhar com tais materiais em pequenas escalas. A primeira é entender como as propriedades se modificam em estruturas com baixas dimensões. Já a segunda, é estabelecer um limite no tamanho desses materiais já que, abaixo de 100 nm J_C é reduzida[122] devido a um indicativo de degradação das propriedades supercondutoras.

Supercondutores no formato de nanofios tem sido utilizados para diversas aplicações, como detectores, dispositivos quânticos e outros[122, 123, 124]. No entanto, ainda é um grande desafio a produção dos cupratos cerâmicos em dimensões abaixo do comprimento de coerência e/ou da penetração de London devido a sua instabilidade química[122]. Com isso, há um grande desafio de produzir materiais com escalas de tamanho cada vez mais reduzidas e que acabem possuindo no mínimo as mesmas propriedades do formato *bulk* sem a necessidade de equipamentos caros e sofisticados.

A prata, quando utilizada em tamanhos reduzidos, apresenta grandes vantagens tecnológicas por possuir alta condutividade elétrica e térmica. O uso da prata faz com que ela seja também um material perfeito para trabalhar com interconexões em dispositivos eletrônicos[125]. Segundo Yang e outros[126], o uso da prata em uma dimensão pode absorver e dispersar a luz devido à excitação da ressonância plasmon de superfície localizada (LSPR), a qual acaba explicando o comportamento óptico desses materiais.

Em termos de produção de fibras/fios com tamanhos reduzidos, a técnica de electrospinning[8] acabou se mostrando razoável, ganhando grande destaque na produção de materiais poliméricos[127, 128, 129] e cerâmicos[130, 131, 132], dentre esses últimos o YBCO[133]. Entretanto, uma das suas limitações é não possibilitar o uso de soluções biológicas como proteínas[134], devido à necessidade de altas voltagens. Outras limitações são a baixa taxa de produção e o custo. Logo, é necessário o desenvolvimento de uma técnica que acabe suprimindo essas deficiências, buscando-se então aumentar a taxa de produção, fabricar fibras sem a necessidade de campos elétricos intensos e de soluções sem constantes dielétricas específicas.

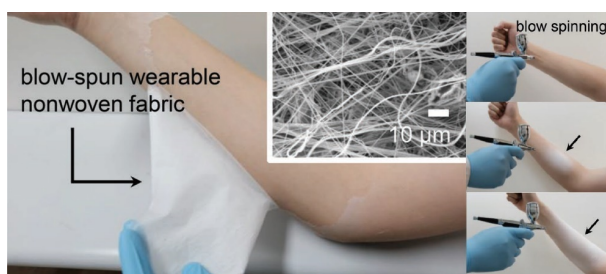
Capítulo 2

Procedimento experimental

2.1 Fiação por sopro (Solution Blow-Spinning - SBS)

Medeiros e colaboradores[7] desenvolveram uma técnica simples, barata e versátil de produção de nanofibras, essa técnica é chamada de fiação por sopro em solução (SBS). Essa técnica consiste em estirar a solução polimérica com gás comprimido, ao contrário da técnica de electrospinning na qual a solução é estirada devido ao grande potencial (de cerca de 20 kV). Assim, os anteparos/coletores podem ser quaisquer, inclusive tecidos biológicos[135, 136, 137]. A Figura 2.1 mostra imagens que exemplificam o que foi descrito.

Figura 2.1: Imagens retiradas do tecido produzido pela aplicação da solução diretamente na pele humana e uma inserção de uma imagem MEV do tecido soprado e do processo de deposição da solução sobre o braço.

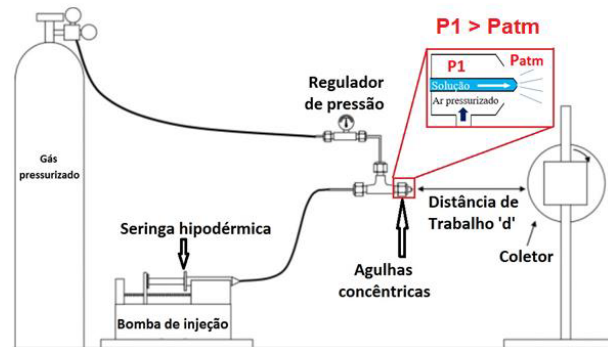


Fonte: Ref: adaptada[113].

Na Figura 2.2 está representado um esquema de um aparato para SBS. Ele consiste de duas agulhas concêntricas - destacadas em vermelho. Na agulha interna, a

solução (em azul) é injetada por uma seringa hipodérmica com fluxo controlado por uma bomba de injeção. Já a agulha externa está ligada por uma mangueira a uma saída de gás pressurizado, que é responsável pelo arraste da solução e estiramento para a formação das fibras, que são capturadas por um coletor.

Figura 2.2: Arranjo experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS).



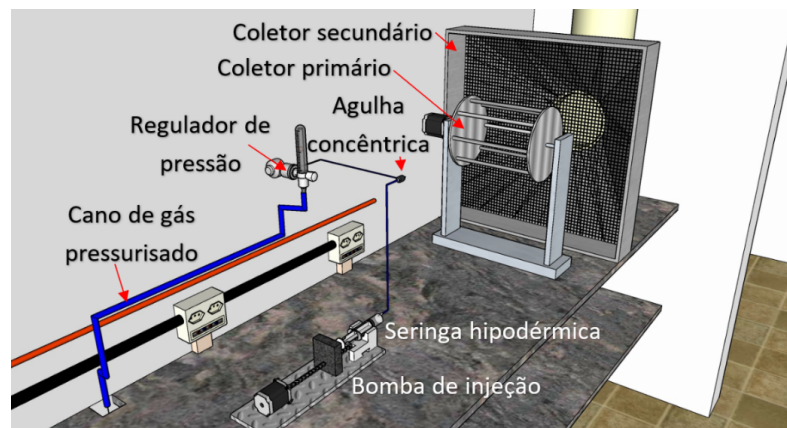
Fonte: Ref: adaptada[12].

A técnica SBS tem diversas variáveis que devem ser ajustadas dependendo do resultado que se quer obter. Entre elas está a taxa de injeção da solução na agulha, a pressão do gás, o diâmetro da agulha, a viscosidade da solução (η), a temperatura de trabalho (normalmente usa-se aquecedores ou lâmpadas para ajudar na evaporação do solvente) e a distância de trabalho (distância entre a agulha e o coletor), por exemplo.

2.1.1 Montagem experimental do solution blowspinning utilizado

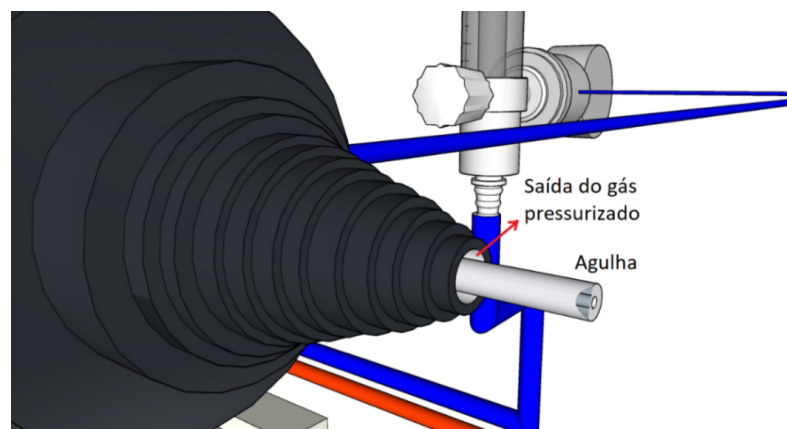
Nesta seção apresentaremos, por meio de explicações e ilustrações, a montagem utilizada para a produção das fibras pela técnica de SBS. O equipamento utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da ideia de um outro já existente utilizado no trabalho de Rotta¹⁰. Foram feitas algumas modificações em sua estrutura, inserindo um coletor secundário e o uso de Arduino para a sua automação. Um esquema é mostrado na Figura 2.3 e uma ampliação da seringa de injeção na Figura 2.4. Todo o aparato está montado no Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira.

Figura 2.3: Representação experimental da técnica de fiação por sopro (SBS).



Fonte: Ref: adaptada[12].

Figura 2.4: Representação da agulha concêntrica referente a técnica de fiação por sopro (SBS).

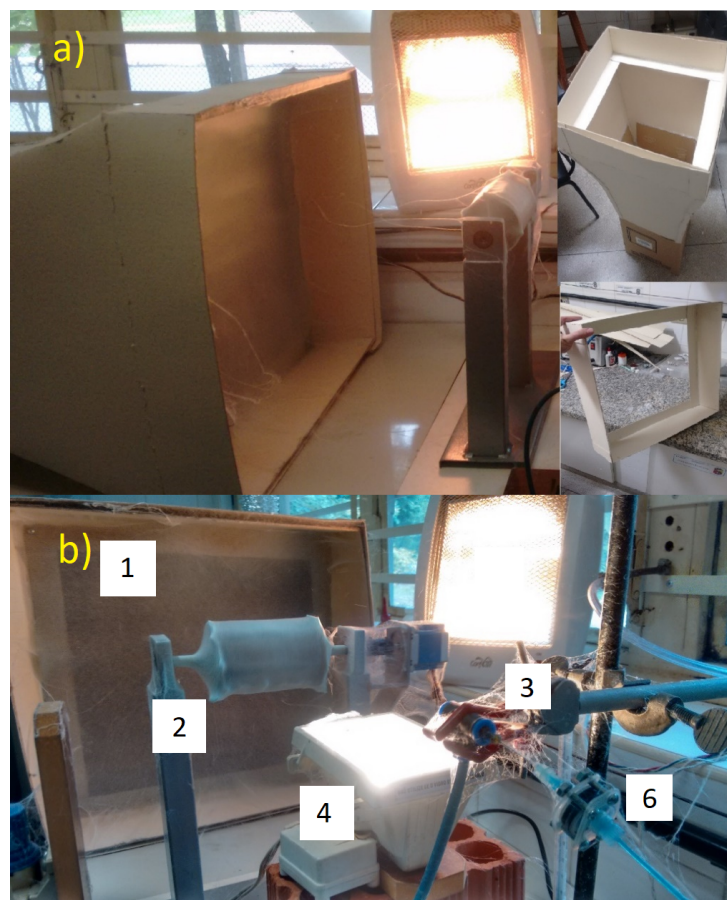


Fonte: Ref: adaptada[12].

A inserção de um coletor secundário se tornou necessária para um melhor

aproveitamento da captação das fibras, visto que muito material era desperdiçado durante o processo. Já na Figura 2.5(a) são apresentadas algumas etapas da montagem desse coletor. Suas dimensões eram de $(60 \times 60) \text{cm}^2$ e 1 m de profundidade, sendo o anteparo utilizado para barrar as fibras era uma tela de aço. Na Figura 2.5(b) é mostrada uma foto do sistema em funcionamento.

Figura 2.5: (a) Coletor secundário feito com papel Paraná com dimensões de $60 \times 60 \text{cm}^2$ com 1 metro de profundidade e (b) Imagem de um equipamento SBS em pleno funcionamento, 1) coletor secundário, 2) coletor primário, 3) agulha injetora, 4) lâmpada halôgênea, 5) aquecedor, 6) conector entre a a agulha injetora e a seringa produzida no laboratório GDAM.



Fonte: Ref: adaptada[12].

2.1.2 Produção e formação das fibras cerâmicas pela rota química one-pot utilizando a técnica de fiação por sopra

Quando nos referimos a produção e formação de fibras cerâmicas devemos nos atentar, primeiramente, à solução. De certa forma, trabalhos publicados pelo nosso próprio grupo de pesquisa nos dá uma clara vantagem em termos de produção e formação das fibras cerâmicas pela técnica de *SBS*[10, 11, 14]. Entretanto, nem esses artigos e nem a literatura foram capazes de nos dar a resposta que tanto buscávamos inicialmente que era a solubilização dos reagentes de Y123 juntamente com a prata para a produção das fibras.

Em geral, a solução com prata na literatura segue os métodos dos precursores poliméricos, que contém uma mistura de ácidos e do sal correspondente, usualmente, em água. Entretanto, quando a solução fosse soprada, os solventes não evaporariam ao longo da distância de trabalho por causa da baixa volatilidade da solução e não haveria a formação de fios[10, 138, 139]. Como resultado, haveria a junção das fibras coletadas e a formação, possivelmente, de um filme no lugar de um material fibroso. Para soluções que contenham água como um dos solventes, seria necessário um sistema de secagem mais eficiente, o que não é o caso do aparato usados nesta tese. Logo, o desafio seria obter uma solução prata com uma maior volatilidade, isto é, sem água.

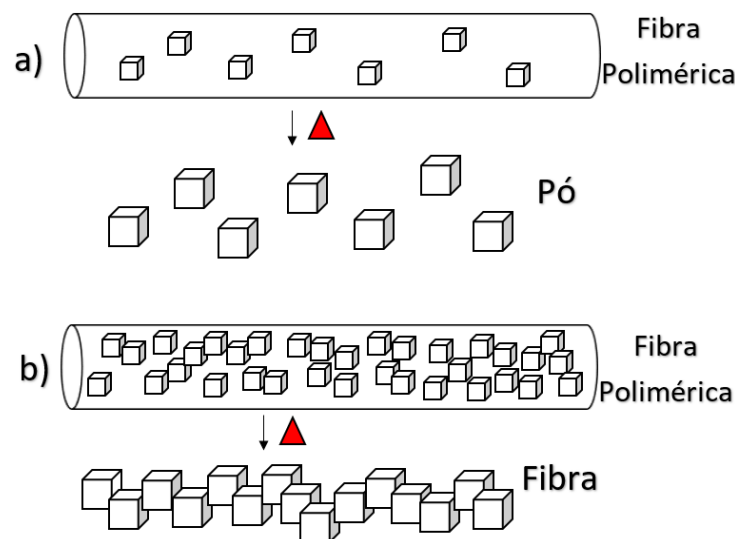
Outra ideia que deve ser levada em consideração é a utilização do que denominamos de rota química do tipo *one-pot*[14, 140, 141]. A necessidade de uma solução com alta concentração de sais é fundamental para a formação das fibras cerâmicas para essa rota ser aplicada. Assim, a técnica *one-pot* aqui e descrita nas referências[14, 140, 141] consiste em colocar todos os precursores em um único recipiente e fazer a dissolução dos elementos sólidos por agitação magnética em temperatura ambiente ($\sim 30^\circ C$). Esse método é diferente do processo de Pechini (Sol-Gel)[142], comumente utilizada para a produção de YBCO e que acaba utilizando várias etapas e procedimentos[143]. Uma comparação entre os dois métodos ora descritos foi feita por Rotta e colaboradores para pós de Y123[11]. Foi verificado que o material produzido por *one-pot* apresentou uma resposta diamagnética mais intensa do que aquele produzido sob as mesmas condições via método de Pechini. Além disso, concluem que tal metodologia consiste em uma excelente alternativa às rotas tradicionais para obtenção de supercondutores cerâmicos e também mais seguras, quando comparadas à rotas de trifluoracetatos[144].

Levando em consideração que ao dissolver os reagentes, os íons metálicos se ligarão com os radicais presentes ao longo da cadeia polimérica adicionada à solução, podemos pensar que a formação de fibras cerâmicas é sensível à concentração de íons metálicos na solução. Isso se deve ao fato de que o poli(vinilpirrolidona) (PVP) é um ótimo

estabilizante para as nanopartículas metálicas, podendo atuar como um estabilizador e um redutor devido aos grupos hidroxila (-OH) que possui[145].

A Figura 2.6 traz, de forma pictórica, o que se entende no grupo de pesquisa sobre a formação ou não de fibras cerâmicas com relação à concentração de íons na solução. O painel (a) representa uma suposta fibra obtida por uma baixa concentração de íons. Dessa forma, quando o polímero é eliminado, os grãos cerâmicos não crescerão na mesma geometria dos fios, formando, assim, pós cerâmicos dispersos. Contudo, em uma solução com alta concentração de íons metálicos por monômeros do PVP, ao queimar esse último, a proximidade fará com que a reação entre íons vizinhos forme grãos que perfilarão a morfologia de fios, como exemplificado no painel (b) da Figura 2.6.

Figura 2.6: Análise de desenvolvimento de formação de fibras cerâmicas em relação a concentração de íons metálicos a) baixa concentração b) alta concentração.

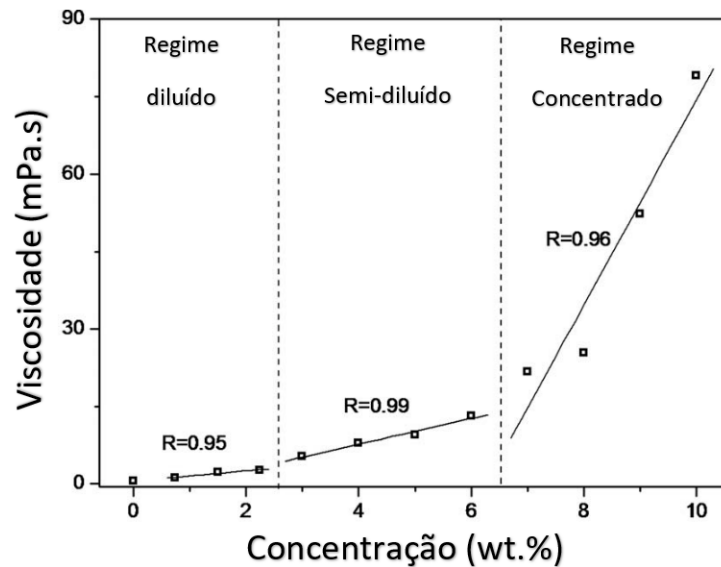


Fonte: Próprio autor.

Além dos fatores descritos anteriormente, há outros fatores que também devem ser considerados no momento da produção das fibras poliméricas, tais como a razão de acetatos metálicos e polímero e também as condições climáticas durante a fiação, como controle de temperatura ambiente, umidade e entre outros, pois são fatores essenciais para que haja uma boa formação da fibra polimérica. Para a obtenção de fibras longas e contínuas, a concentração polimérica e a massa do polímero são essenciais já que é preciso haver um emaranhamento das cadeias do polímero com as moléculas dos solventes. Estudos mais detalhados da concentração da razão polimérica com os solventes são encontrados em trabalhos como Oliveira *et al.*[134] e Rotta *et al.*[10], que apresentam um estudo detalhado da concentração do polímero na solução. Nesses trabalhos, podemos verificar

que a concentração polimérica com os solventes pode ser dividida em três etapas: o regime diluído, semidiluído e o concentrado como mostra a Figura 2.7.

Figura 2.7: Curva de viscosidade versus concentração polimérica da solução mostrando os regimes diluído, semi-diluído e concentrado.



Fonte: Ref: adaptada[134].

Devido ao interesse na produção de fibras contínuas e sem a presença de gotas ou beads, o melhor regime é o concentrado. Entretanto, uma alta concentração também tem relação direta com o diâmetro dos fios resultantes[11]. Menores viscosidades resultam em fibras mais finas, enquanto viscosidades maiores resultam em fibras mais grossas. Como queremos fibras mais finas e também mantas com menores quantidades de *beads* escolhemos uma concentração intermediária, o regime semi-diluído com uma concentração próxima ao regime concentrado[12, 134, 135].

Após a descrição das características desejadas da solução feitas anteriormente, podemos pontuar os fatores essenciais com relação ao aparato SBS para a produção das fibras de boa qualidade. Nesse sentido, quatro variáveis são extremamente importantes: o diâmetro interno da agulha, a taxa de injeção da solução, a pressão do gás comprimido e a temperatura tanto ambiente bem como da região de trabalho. Como resultado, se uma dessas variáveis não estiver configurada de maneira adequada, será praticamente impossível obter fibras poliméricas sem a presença de *beads* ou até mesmo amostras fibrosas.

Após essas variáveis serem devidamente ajustadas, é necessário que o sistema de coleta seja adequado para o fim que o pesquisador necessita. Neste trabalho, por

exemplo, apresento duas maneiras de coleta, usando-se que o que denominamos por coletor primário e coletor secundário, como mostrado anteriormente. Também deve-se ter cuidado com o material que será utilizado como anteparo, pois as fibras podem acabar aderindo a ele, apresentando dificuldades de serem retiradas e, com isso, danificando a manta. Além da forma e dos materiais dos coletores, a distância deles em relação à ponta da agulha é fundamental, pois muito perto, os solventes não evaporarão e as fibras não irão secar o suficiente para que haja a coletas de amostras fibrosas. Caso a distância de trabalho seja muito grande, muito material será perdido por haver influência externa do arraste do ar.

Após a coleta das mantas poliméricas, outro fator que dificulta a formação de fibras cerâmicas é a taxa de aquecimento usada no tratamento térmico. Ao atingir a temperatura de degradação, gases começam a ser liberados devido à queima do polímero. Se a taxa de aquecimento for muito alta (podemos dizer que da ordem de $3 - 5^{\circ}C/min$) essa liberação será massiva, de forma a romper as frágeis ligações entre os grãos cerâmicos que estão se formando. Se a manta for muito espessa (alguns milímetros), os gases liberados terão que percolar por uma região extensa, aumentando a probabilidade de rompimento das fibras. Embora não se tenha ainda, um estudo sistemático do que foi discutido anteriormente, tem-se usado taxas de aquecimento de cerca de $1^{\circ}C/min$ e mantas coletadas no rotor rotacional de cerca 2 mm.

Por fim, cabe uma ressalva sobre o termo sinterização aplicado neste trabalho. Aqui nos referimos a sinterização como um processo cinético complexo e de transferência de massa que leva à formação de um único grão maior do que aqueles que o formaram[146]. Nesta tese, o termo sinterização se referirá à união dos grãos ao longo da direção de formação das fibras[146].

2.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico das fibras foi dividido em 3 etapas, sendo elas:

1. Após o processo de fiação, as mantas foram encaminhadas para o primeiro tratamento térmico, onde foi utilizado um forno do tipo mufla (Figura 2.8). Esse processo foi denominado de cura, onde procura-se eliminar os solventes presentes na amostra. Isso faz com que a manta seja manuseada mais facilmente e diminua a possibilidade das fibras grudarem umas nas outras por estarem ainda úmidas. As rampas de tratamento térmico são ilustradas na Figura 2.9.

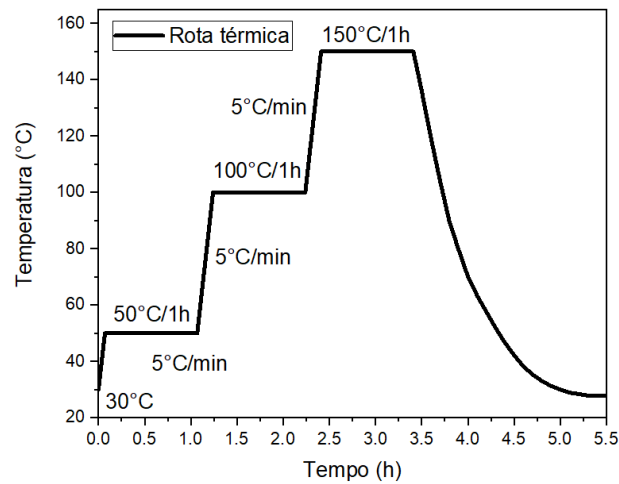
Figura 2.8: Forno do tipo mufla da EDG modelo 3000.



Fonte: Próprio autor.

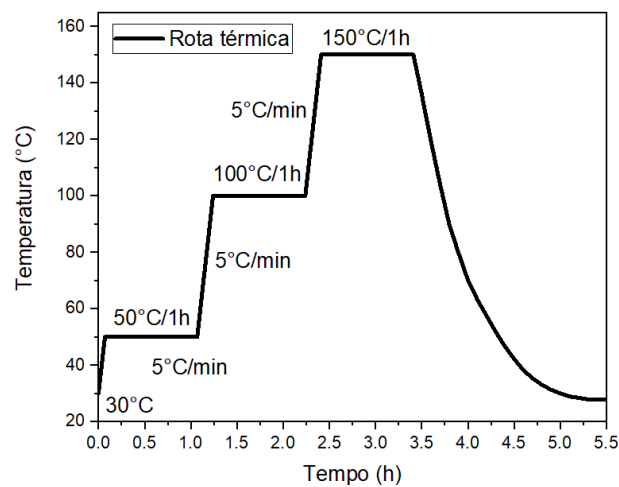
2. A segunda etapa refere-se à degradação do polímero, isto é, queima do PVP. Como nosso objetivo é obter o material cerâmico, toda parte orgânica da manta deve ser removida. Entre uma etapa e outra, o material resultante foi armazenado em uma estufa para evitar umidade. O tratamento térmico foi realizado na mesma mufla e os primeiros passos do tratamento era iguais à primeira etapa. Na sequência, aumenta-se a temperatura para até 600°C numa taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, temperatura suficiente para a eliminação do PVP[10] e de qualquer composto orgânico. Detalhes dessa rota estão representados na Figura 29. A utilização de uma rampa baixa é para prevenir que haja rompimento das fibras pela eliminação rápida de gases durante a decomposição da parte orgânica.

Figura 2.9: Primeira rota térmica usada para evaporação de solventes remanescentes após a coleta das fibras. em 50°C , 100°C e 600°C servem para a eliminação da umidade, da água e dos solventes respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2.10: Segunda rota térmica para eliminação dos compostos orgânicos. Patamares em 150°C , 600°C e 200°C servem para eliminação de solventes caso ainda existam, eliminação da parte orgânica e estabilizar a temperatura do forno antes da finalização do procedimento, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

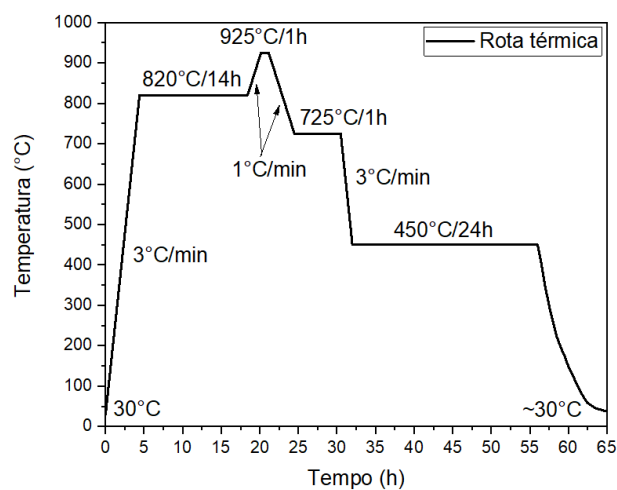
3. A terceira e última etapa foi feita em um forno tubular (Figura 2.11) uma vez que na mufla não é possível a utilização de fluxo de oxigênio. Este tratamento térmico é o de formação da fase Y123. A rota aqui usada foi estabelecida por meio de análise de DTA juntamente com rotas apresentadas na literatura[10] (Figura 2.12)

Figura 2.11: Forno tubular com fluxo de gases.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2.12: Terceira rota térmica para formação da fase desejada (Y123). Patamares em 820°C , 925°C , 725°C e 450°C servem para formação da fase, sinterização, estabilidade da estrutura e oxigenação respectivamente. O fluxo de oxigênio é ligado em 450°C na subida e desligado na final da rampa em 450°C na descida.



Fonte: Próprio autor.

Capítulo 3

Produção das amostras

3.1 Produção de fibras poliméricas

O Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados (GSMA) juntamente com o Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) são pioneiros na produção da cerâmica avançada Y123 pela técnica de SBS[10] e, pelo nosso conhecimento, ainda não há outros nesse assunto. Dessa forma, é natural que uma das motivações seja o acúmulo de conhecimento a respeito do assunto. Ao longo do trabalho de doutorado aqui apresentado, cujo objetivo inicial era o estudo da formação propriamente dita das nanofibras cerâmicas e o estudo das propriedades elétricas e magnéticas, acabou se deparando com a fragilidade das amostras preparadas. Esse capítulo é descrito totalmente para que o leitor possa entender como foi o preparo e a produção de mantas cerâmicas por meio do SBS. Os capítulos posterior é focado completamente nas caracterizações dessas mantas cerâmicas. Esses estudos foram realizados, então, em parceria com a UFSCar e as Universidades de Durham e Cambridge, no Reino Unido.

3.1.1 Produção das fibras cerâmicas de Y123

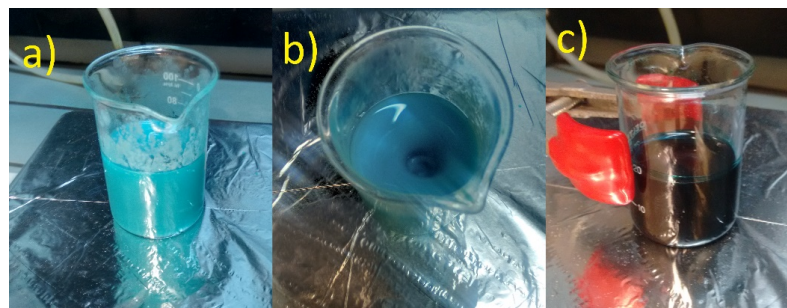
No decorrer do trabalho nos deparamos com diversos problemas. O principal foi o fato de não conseguirmos obter de fase pura de Y123. Conforme buscávamos determinar a causa do problema, novas verificações foram feitas nas amostras produzidas que, inclusive, nos permitiram conviver com a presença de uma fase secundária sem prejuízo a esse trabalho.

As verificações ora mencionadas se devem à confirmação da grande fragilidade das amostras de Y123 produzidas pelo SBS. Esse trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo de pesquisa do professor Damian Hampshire, do Departamento de Física da Universidade de Durham, no Reino Unido. Esse grupo tem trabalhado com aplicações de supercondutores em altos campos magnéticos e a colaboração foi fruto de um projeto SPRINT/FAPESP, processo 2017/50382-8. Ao tentar caracterizar magneticamente mantas cerâmicas de Y123 em um PPMS da Quantum Design em modo extração DC, constatou-se a não reprodutibilidade da resposta magnética das amostras e, ao ser retirada do equipamento, a mesma estava pulverizada. Assim, houve a necessidade de se delinear um estudo para melhorar a resistência mecânica dos nanofios.

3.1.1.1 Solução Y123

poliméricas, inicialmente esse não foi um dos principais desafios, pois o grupo já tinha know-how do assunto devido a um trabalho anterior[10]. Contudo, em uma solução que possui uma alta concentração de íons metálicos, pequenas alterações climáticas (como uma queda de temperatura durante a madrugada) podem ocasionar precipitações e inutilizar a solução para o SBS. A Figura 32(a) e (b) explicita uma solução onde não houve a dissolução total dos reagentes. Dessa forma, foi necessária uma modificação na quantidade dos solventes usados e, assim, produzir uma solução precursora tal como mostrada no painel c).

Figura 3.1: Variação da solubilidade de uma solução relacionada em diversos fatores, como concentração de solventes, temperaturas e outros. Figura a) e b) uma solução não solubilizada devido a quantidades incorretas de solventes. c) solução solubilizada depois de corrigir a quantidade dos solventes.



Fonte: Próprio autor.

3.1.1.1.1 Materiais Na Tabela 3.1 encontram-se todos os reagentes e solventes utilizados inicialmente. Nesta etapa, foi feita uma amostra identificada por Y51, como sendo amostra de Y123 produzida com uma razão em massa de acetatos:PVP = 5:1 (Ac:PVP) (e.g., a cada 5 gramas de acetatos, 1 g de PVP foi utilizado).

Tabela 3.1: Informações dos reagentes utilizados na produção da amostra Y51.

Precursor	Siglas	Fórmula	Massa molecular (g/cm ³)	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Ítrio	AcY	$C_6H_9O_6Y \cdot 5H_2O$	266,04	99,9	Sigma-Aldrich
Acetato de Bário	AcBa	$C_4H_6BaO_4$	255,42	99	Sigma-Aldrich
Acetato de Cobre	AcCu	$C_4H_6CuO_4 \cdot H_2O$	199,65	99	Sigma-Aldrich
Poli(vinilpirrolidona)	PVP	$(C_6H_9NO)_n$	1.300.000	99,99	Sigma-Aldrich
Ácido Propionico	AP	$C_3H_6O_2$	74,08	99,5	Sigma-Aldrich
Ácido Acético Glacial	AC	$C_2H_4O_2$	60,05	99,9	Sigma-Aldrich
Álcool Metílico	AM	CH_3OH	32,04	99,8	Vetec

Fonte: Ref:Adaptada[77].

3.1.1.1.2 Amostras produzidas Os resultados dos cálculos estequiométricos, Ac:PVP e quantidade de solução são apresentados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 respectivamente. Os valores finais são apresentados de acordo com a sensibilidade do dispositivo de medida usado, i.e., a incerteza da balança de $\pm 0,0001$ g (4 casas decimais) e da pipeta da $\pm 0,1$ ml (uma casa decimal)[147].

Tabela 3.2: Cálculo estequiométrico da amostra Y51.

Reagentes	Mols	Razão	Massa molecular (g/cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Total (g)
AcY	1	0,003002130086	266,04	4,472	0,7995
AcBa	2	0,003002130086	255,42	2,468	1,5491
AcCu	3	0,003002130086	199,65	1,88	1,8163
				Massa total	4,1649

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.3: Razão em peso (wt%) de Ac:PVP [5:1] da amostra Y51.

Massa de acetatos (g)	Massa de polímero (g)	Polímero em solução (%)	Total de massa (g)
4,1649	0,8330	5,57	14,4865

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.4: Cálculos dos solventes da amostra Y51.

Solventes	Porcentagem (wt%)	Quantidade (g)	Densidade (g/cm^3)	Quantidade (ml)
Acído Acético	16,8	2,4337	1,05	2,3
Acído Propionico	24	3,4768	0,99	3,5
Acído Metílico	59,2	8,5760	0,792	10,8
Total	100	14,4865		16,7

Fonte: Próprio autor.

3.1.1.1.3 Síntese da solução Y123 A preparação da solução segue sempre o mesmo padrão e a mesma técnica (one-pot), seja para as amostras puras de YBCO ou mesmo para aquelas com inserção/dopagem com outros elementos. A ressalva, conseqüentemente, é encontrar as quantidades de reagentes e as relações entre eles para cada solução. Para isso, foi necessário um longo estudo na busca de uma relação ideal entre PVP e a solução composta pelos reagentes de YBCO.

Para a produção da amostra Y51, os cálculos foram feitos considerando 2 g de Y123 e utilizando os reagentes da Tabela 2. As quantidades individuais foram determinadas pelos cálculos estequiométricos apresentados na Tabela 3. A razão Ac:PVP escolhida foi de 5:1 embasada em trabalhos prévios[12, 13, 14] e é por ela que se determina a quantidade de PVP, tendo influência na viscosidade da solução. Neste trabalho, o PVP representa 5,75wt% dos solventes utilizados, e a quantidade destes foi de 14,49 g, ambos mostrados na Tabela 4. Dessa quantidade de solventes, 16,8% é de ácido acético, 24% de ácido propiônico e 59,2% de álcool metílico, equivalendo a um volume total de 16,7 ml de solventes na solução final.

Utilizando a técnica one-pot, foram adicionados, em um único béquer, a seguinte sequência: acetato de cobre, acetato de bário, acetato de ítrio, ácido acético, ácido propiônico, álcool metílico e, por fim, vagarosamente, o PVP. Em seguida, a amostra foi fechada hermeticamente e deixada em agitação magnética por 24h. O Polímero PVP tem um papel importante no desempenho da produção das fibras, sendo fundamental no

controle da viscosidade e, assim, sendo eficiente na formação da fibra.

3.1.1.1.4 Produção de fibras poliméricas Y51 (Y123) Para a realização do trabalho é necessário que a viscosidade da solução seja adequada para a produção das fibras poliméricas. Como já mencionado, uma solução com baixa viscosidade, abaixo de 50 cP, onde testes foram realizados pelo autor, irá dificultar a formação das fibras durante o processo de produção, devido a um ineficiente estiramento da solução. Além disso, pode ocasionar o desprendimento de gotículas de solução gerando mantas quase-fibrosas com grande quantidade de *beads* ou mesmo não resultando na formação de fibras.

A viscosidade da solução foi medida em $(25 \pm 1)^\circ C$ usando um viscosímetro capilar Cannon-Fenske[148] em todas as soluções preparadas neste trabalho. A Figura 33 mostra o equipamento com uma solução de Y123.

Figura 3.2: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske, número 300.



Fonte: Próprio autor.

Além desse viscosímetro, o Viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital, disponível no parque de equipamentos do GDAM, foi usado para outras soluções preparadas e descritas nos próximos capítulos. Para a solução Y51 não usamos esse último viscosímetro já que a solução é acida e continha ácido acético que pode danificar as aletas metálicas do aparelho. O Viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO

Digital é mostrado na Figura 34. Esse equipamento mede a taxa de rotação de um fuso (spindle) no líquido em questão. O equipamento mede a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), dado pela (Equação 1), onde τ é a tensão de cisalhamento, F a força e A a área do recipiente que contém o líquido a ser medido relacionado pelo torque submetido pelo equipamento, que resulta na viscosidade dada em cP .

$$\eta = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \frac{F/A}{dv/dx} \quad (3.1)$$

Figura 3.3: Viscosímetro rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital utilizado também para obter a viscosidade da solução precursora.



Fonte: Próprio autor.

O pH de cada amostra foi obtido em um pHmetro PG1800 da GEHAKA do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) do Departamento de Física e Química de Ilha Solteira da Unesp. Todas as soluções foram analisadas em temperaturas em torno de $(30 \pm 2)^\circ C$.

Além da viscosidade, é preciso que outras variáveis que possam afetar a produção das fibras poliméricas e cerâmicas sejam analisadas. Entre elas está o diâmetro da agulha, a taxa de injeção, a pressão do gás pressurizado, a temperatura e a umidade do ar no local da fiação. As três primeiras variáveis são passivas de controle, porém, no nosso caso, a temperatura e a umidade do ar não foram possíveis controlar. Logo, a produção das fibras ficou sujeita a mudanças dessas variáveis. Vale ressaltar que quando a temperatura do laboratório diminui, a temperatura da solução também irá diminuir fazendo com que ela acabe precipitando durante a madrugada, nesse caso a solução era totalmente perdida e

uma nova solução teria que ser feita.

Para a produção das fibras, a solução é inserida em uma seringa de 10 ml e colocada em um injetor. Ajusta-se a taxa de velocidade da solução para $60\mu L/min$ em uma agulha peridural de tamanho 25G, i.e., diâmetro de 0,5 mm. Gás comprimido a 1 bar é soprado por um bico externo contendo a agulha por onde a solução é ejetada, como já mostrado na Figura 22. Uma lâmpada de 500 W é colocada ao longo da distância de trabalho para auxiliar na evaporação dos solventes contidos na solução que está sendo estirada, tal como mostrado na Figura 24. As fibras são coletadas em um cilindro de alumínio (coletor primário) envolto por uma rede de aço usada para facilitar a remoção das mantas. O cilindro foi ajustado a uma velocidade angular de 40 rpm, estando a uma distância de 40 cm do bico do injetor (distância de trabalho) e a 10 cm do coletor.

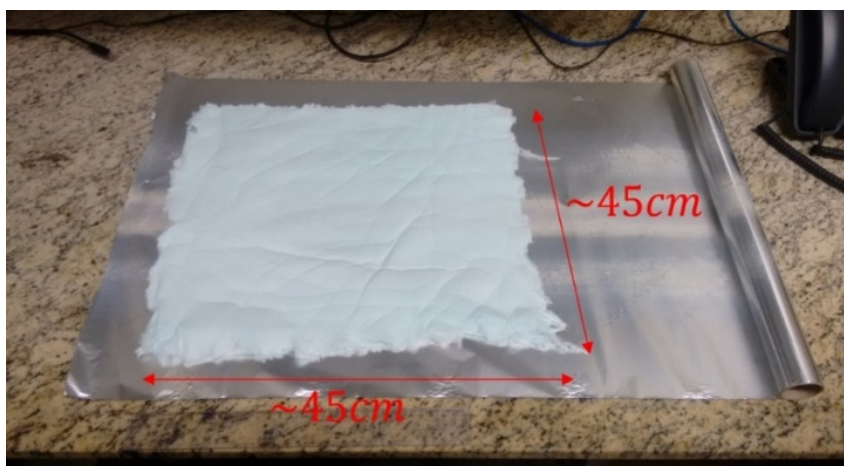
Ao estabelecer uma produção de 2 g de Y123, com a quantidade de solução obtida era possível coletar 2 mantas poliméricas (Figura 3.4), já que se costuma produzir uma manta por seringa para que a mesma não fique muito espessa. Contudo, verificamos que a quantidade de material coletado não era superior a 0,8 gramas de Y123, o que corresponde a 40% da quantidade almejada. Para minimizar esse desperdício, foi construído um coletor secundário que pudesse agregar o material que não era coletado pelo coletor primário. Com isso, foi possível a obtenção de uma outra manta polimérica (Figura 3.5), a qual foi usada para realizar caracterizações onde o diâmetro da fibra não fosse fundamental para suas propriedades físicas (elétrica ou magnética), tal como análise térmica TG. A coleta do material aumentou significativamente, passando de 40% para aproximadamente 70% do material. Os 30% perdidos caracterizam-se por fibras dispersas pela sala. Novas adequações estão sendo feitas na infraestrutura do grupo para que essa perda seja minimizada ainda mais.

Figura 3.4: Manta polimérica retirada do coletor primário.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3.5: Manta polimérica retirada do coletor secundário.



Fonte: Próprio autor.

3.1.2 Produção das fibras cerâmicas de Y123+Ag

Como ficará claro nos resultados no Capítulo 4, era necessário melhorar a resistência mecânica das fibras para que pudéssemos pelo menos tentar medir suas propriedades magnéticas. Inicialmente, a ideia estava no acréscimo da prata na solução e a formação das fibras poliméricas com a técnica SBS. Entretanto devido a diversos fatores de solubilidade, não foi possível tal realização desse composto seguindo o procedimento conhecido referente a solução Y51. Logo, será mostrado um estudo visando a produção de fibras cerâmicas de Y123+Ag, detalhando todos os passos seguidos para a obtenção de uma solução viável para a sua obtenção.

3.1.2.1 Materiais

Para produzir a amostra de Y123 dopada com prata, todos reagentes e solventes utilizados com esse objetivo estão listados na Tabela 6.

Tabela 3.5: Informações dos reagentes utilizados na produção da amostra Y51.

Precursor	Siglas	Fórmula	Massa molecular (g/cm ³)	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Ítrio	AcY	$C_6H_9O_6Y.5H_2O$	266,04	99,9	Sigma-Aldrich
Acetato de Bário	AcBa	$C_4H_6BaO_4$	255,42	99	Sigma-Aldrich
Acetato de Cobre	AcCu	$C_4h_6CuO_4.H_2O$	199,65	99	Sigma-Aldrich
Acetato de prata	AcAg	$C_2H_3AgO_2$	166,91	99	Sigma-Aldrich
Poli(vinilpirrolidona)	PVP	$(C_6H_9NO)_n$	1.300.000	99,99	Sigma-Aldrich
Ácido Propionico	AP	$C_3H_6O_2$	74,08	99,5	Sigma-Aldrich
Álcool Metílico	AM	CH_3OH	32,04	99,8	Vetec
Hidróxido de Amônio	HA	NH_4OH	35,05	PA	Dinâmica

Fonte: Ref:Adaptada[77].

3.1.2.2 Preparação da solução

Para a síntese da solução, independentemente se a amostra em questão é pura ou com inserção de prata seguiu-se o procedimento do tipo one-pot[140, 141]. A quantidade de prata inserida foi estabelecida em termos da quantidade do Y123 a ser produzido, por exemplo, para a produção de 2g de Y123 e a inserção de 10% de prata, foi utilizado 0,2 g do elemento prata e não do sal de prata (no nosso caso, acetato) utilizado. Foram produzidas amostras com 0%; 0,5%; 2%; 5%; 10%; 20% e 30% de prata, nomeadas por YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30, respectivamente.

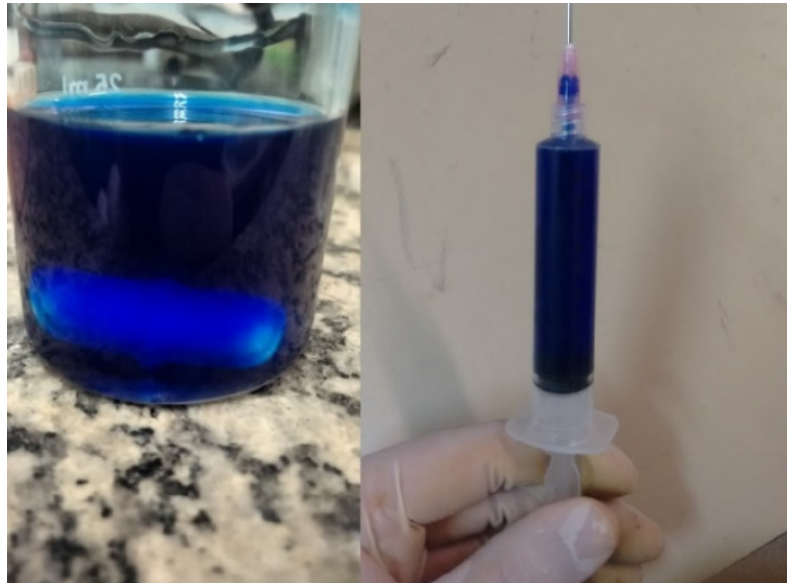
Inicialmente o objetivo de produzir uma solução de Y123+Ag era realizar com os mesmos procedimentos realizados na produção da amostra Y51, entretanto com a adição do acetato de prata, não foi possível a solubilização da solução. A princípio recorremos a literatura, no entanto não havia nenhum estudo que pudesse nos ajudar a produzir essa nova solução. Assim, testes de síntese foram realizados para que pudesse encontrar solventes capazes de produzir uma solução adequada para produzir fibras. Assim, começamos os testes com a troca de solventes, reagentes e até o polímero na busca de uma solução estável.

A combinação do ácido propionico, álcool metílico e hidróxido de amônio é essencial para a solubilização dos reagentes utilizados. Como se pode observar, há uma mistura entre ácido e base e, com isso, a formação de água na solução. Apesar disso, como será descrito na sequência, foi possível a produção de fibras usando tal solução precursora. Deve-se destacar também que, para a produção das amostras, há uma variação da quantidade de PVP em cada solução, i.e., uma vez que a razão em massa Acetato:PVP é de (5:1) e fixa, a porcentagem de PVP na solução foi alterada. Nesse caso, para a amostra Y51 a solução continha 5,75wt% e passou para 6wt% nas soluções com Y123+Ag.

Resumindo, a solução foi obtida da seguinte maneira: em um único béquer foram adicionados os acetatos de acordo com a estequiometria desejada. Em seguida foram adicionados o ácido propiônico, o álcool metílico (aqui a solução é levada ao agitador magnético) e o hidróxido de amônio. Na sequência, vagarosamente adicionou-se o PVP e, então, o béquer foi hermeticamente fechado para evitar a evaporação dos solventes e também embrulhado com papel alumínio para evitar absorção de luz UV impedindo, assim, a oxidação da prata ainda na solução[149].

A solução com prata apresentou uma coloração azul escura e transparente, após a homogeneização. A Figura 3.6 apresenta a solução com 10% de prata e as demais amostras apresentaram as mesmas características, incluindo a YAg0. Coloração essa que difere da solução Y51 já comentada na qual apresenta coloração verde escura e transparente.

Figura 3.6: Solução solubilizada de Y123 com 10% de prata.



Fonte: Próprio autor.

Após a obtenção da solução, obtivemos as fibras pela técnica SBS com um aspecto de “algodão doce” azulado, como mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7: Foto mostrando a obtenção das fibras poliméricas da YAg10.



Fonte: Próprio autor.

3.1.2.2.1 Amostras produzidas Nas tabelas 3.6 a 3.9, são mostrados detalhes para a obtenção de cada amostra.

Tabela 3.6: Cálculo estequiométrico com reagentes de acetatos para a produção de uma amostra de Y123 pura.

Reagentes	Mols	Razão	Massa molecular (g/cm^3)	Densidade (g/cm^3)	Total (g)
AcY	1	0,003002130086	266,04	4,472	0,7995
AcBa	2	0,003002130086	255,42	2,468	1,5491
AcCu	3	0,003002130086	199,65	1,88	1,8163
				Massa total	4,1649

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3.7: Cálculo da quantidade de Ag para 2 g de Y123 para a fabricação das amostras Y123 + %Ag.

Nome da amostra	Porcentagem de prata (%)	Massa molecular do acetato de prata (g/cm^3)	Quantidade de prata (g)	Quantidade de acetato de prata (g)	Quantidade total dos reagentes - Y123 + %Ag
YAg0	0	166,91	0	0	4,1649
YAg0.5	0.5	166,91	0,01	0,0155	4,1804
YAg2	2	166,91	0,04	0,0619	4,2268
YAg5	5	166,91	0,1	0,1547	4,3196
YAg10	10	166,91	0,2	0,3095	4,4743
YAg20	20	166,91	0,4	0,6190	4,4838
YAg30	30	166,91	0,6	0,9284	5,09,33

Fonte: Próprio autor

Tabela 3.8: Razão em peso (wt%) e em volume (ml) da razão de Acetatos:PVP [Ac:PVP \rightarrow 5:1] em 6% de polímero em solução.

Nome da amostra	Massa de acetatos (g)	Massa de PVP (g)	Quantidade da solução (g)	Quantidade da solução (ml)
YAg0	4,1649	0,8330	13,8829	16,6
YAg0.5	4,1804	0,8361	13,9345	16,7
YAg2	4,2268	0,8454	14,0892	16,9
YAg5	4,3196	0,8639	14,3987	17,3
YAg10	4,4743	0,8949	14,9145	17,9
YAg20	4,4838	0,9568	15,9461	19,1
YAg30	5,09,33	1,0187	16,9777	20,4

Fonte: Próprio autor

Tabela 3.9: Cálculos dos solventes de todas as amostras Y123 + %Ag

Amostra	Solventes	Porcentagem (%)	Quantidade (g)	Densidade (g/cm^3)	Quantidade (ml)
YAg0	Ácido propionico	12	1,6659	0,99	1,7
	Álcool metílico	61,5	8,5380	0,792	10,8
	Hidróxido de amônio	26,5	3,6790	0,88	4,2
	Total	100	13,8829		16,6
YAg0.5	Ácido propionico	12	1,6721	0,99	1,69
	Álcool metílico	61,5	8,5697	0,792	10,8
	Hidróxido de amônio	26,5	3,6926	0,88	4,2
	Total	100	13,9344		16,7
YAg2	Ácido propionico	12	1,6907	0,99	1,7
	Álcool metílico	61,5	8,6649	0,792	10,9
	Hidróxido de amônio	26,5	3,7336	0,88	4,2
	Total	100	14,0892		16,9
YAg5	Ácido propionico	12	1,7278	0,99	1,7
	Álcool metílico	61,5	8,8552	0,792	11,2
	Hidróxido de amônio	26,5	3,8157	0,88	4,3
	Total	100	14,3987		17,3
YAg10	Ácido propionico	12	1,7897	0,99	1,8
	Álcool metílico	61,5	9,1724	0,792	11,6
	Hidróxido de amônio	26,5	3,9523	0,88	4,5
	Total	100	15,9461		19,1
YAg20	Ácido propionico	12	1,9135	0,99	1,9
	Álcool metílico	61,5	9,8068	0,792	12,4
	Hidróxido de amônio	26,5	4,2257	0,88	4,8
	Total	100	15,9461		19,1
YAg30	Ácido propionico	12	2,0373	0,99	2,1
	Álcool metílico	61,5	10,4413	0,792	13,2
	Hidróxido de amônio	26,5	4,4991	0,88	5,1
	Total	100	16,9777		20,4

Fonte: Próprio autor

3.1.2.3 Produção de fibras poliméricas YAgX pela técnica SBS

Ao contrário da solução Y51, as soluções para obtenção de YAgX (na qual a letra X representa porcentagem de prata) não apresentavam nenhum solvente que limitasse a utilização do Viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital. Desse modo, foi verificado de maneira sistemática o pH de cada solução e sua caracterização reológica. É importante ressaltar que a temperatura do laboratório (local onde fica instalado o equipamento de SBS) ficava em torno de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. Contudo como já mencionado, o laboratório não possui controle de temperatura e variações não mensuradas não podem ser descartadas.

Assim, durante a produção das fibras, uma seringa de 10 ml era preenchida com a solução precursora e, então, conectada ao injetor do equipamento. A ejeção da solução, passando pela mesma agulha da solução Y51, isto é, uma agulha peridural de tamanho 25G (0.5 mm de diâmetro externo), também foi realizada a uma taxa padronizada de $60 \mu\text{L}/\text{min}$. A pressão do gás comprimido foi ajustada em 1 bar e uma lâmpada de 500 W foi colocada na metade da distância de trabalho (que também foi de 40 cm) para garantir a evaporação dos solventes. A coleta da manta foi feita de forma similar com um coletor primário cilíndrico com rotação em torno de 40 rpm e um coletor secundário foi inserido a 10 cm do primário (esquema do sistema está apresentado nas Figura 2.3 e 2.5).

A temperatura entre a ponta de injeção e o coletor se mostraram importantes, uma vez que foi observado que para $T < 50^\circ\text{C}$ não há formação ideal das fibras. Por isso do uso de uma lâmpada halógena, como apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Distância da lâmpada pela técnica SBS.



Fonte: Próprio autor.

Para exemplificar, na Figura 3.9 é mostrada a situação de coleta de uma manta sem o uso da lâmpada. Nesse teste, a solução apresentou características de um spray e a amostra coletada não exibiu morfologia fibrosa contínua como apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.9: Exemplo de fiação quando a solução e/ou temperatura não são ideais para fiação da solução de Y123 com ou sem a prata.



Fonte: Próprio autor.

O tratamento térmico das fibras coletadas seguiu, primeiramente, o processo de cura em 150°C por 1h, depois um procedimento de calcinação a 600°C por 3h e, finalmente, a formação da fase em 925°C por 1h. Exatamente como para a amostra anterior. Para mais detalhes reveja as Figura 2.9, 2.10 e 2.12.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Amostra Y51 (Y123)

Agora iremos verificar os resultados que foram obtidos durante esse trabalho inicial. Expressa-se de tal forma, pois este estudo serviu de base para constatação de alguns percalços e, com isso, delineamos o trabalho posterior que originou esta tese. Medidas magnéticas realizadas na Universidade de Durham, no Reino Unido, foram de extrema importância e, por elas, constatou-se a extrema fragilidade mecânica das fibras.

4.1.1 Viscosidade da solução Y51

Utilizando o viscosímetro especificado na seção 3.1.1.1.4, foram realizadas 10 medições com as quais obteve-se a viscosidade média da solução Y51 de $(56,9 \pm 0,1)$ *cP* a $(25 \pm 1)^\circ C$. Esse resultado foi estabelecido considerando a conversão de unidades do equipamento de *cSt* (centistokes) para *cP*. Para isso, a viscosidade média medida foi de $(56,43 \pm 0,1)$ *cSt*, sendo multiplicada pela densidade da solução[12], $1,00976$ *g/cm³*, que foi obtida por uma análise de massa e volume da mesma, onde utilizou-se um volume de 10 ml em uma proveta pré-estabelecida.

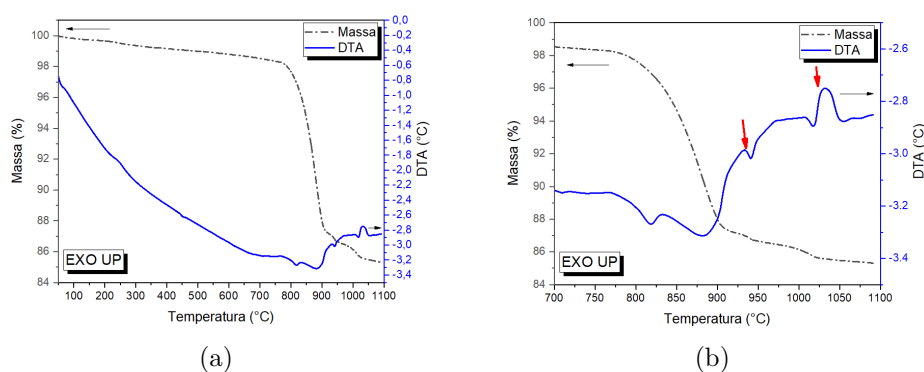
4.1.2 Análise das características térmicas das fibras cerâmicas de Y51

Após a produção das fibras a partir da solução Y51, a sua análise térmica foi realizada. Assim, é possível obter, pelo menos qualitativamente, informações sobre a formação de fases do material e, dessa forma, ser usada de apoio para a definição da rota de tratamento térmico a ser aplicada.

As análises de termogravimetria (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um TA Instruments model Q600. Foram usados 10 mg de amostras obtidas após o tratamento térmico em 600°C , objetivando uma maior massa de material cerâmico a ser analisado. Isso se deve pelo fato de que entre a temperatura ambiente e 600°C , a amostra perde em torno de 50% de sua massa inicial [9, 10, 150, 151] devido à queima de materiais orgânicos, o que pode dificultar a identificação de alguma alteração devido às mudanças de fase da cerâmica. As medidas foram feitas a uma taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de ar (atmosfera redutora) em uma faixa de 30 a 1100°C .

Primeiramente, iremos verificar a perda de massa pela análise de TGA. Pela Figura 4.1(a), nota-se uma perda total de massa de 14,7% para a amostra Y51.

Figura 4.1: Análise térmica TGA e DTA da amostra Y51. (a) gráfico de 50 até 1100°C (b) Ampliação do gráfico a partir de 700°C .



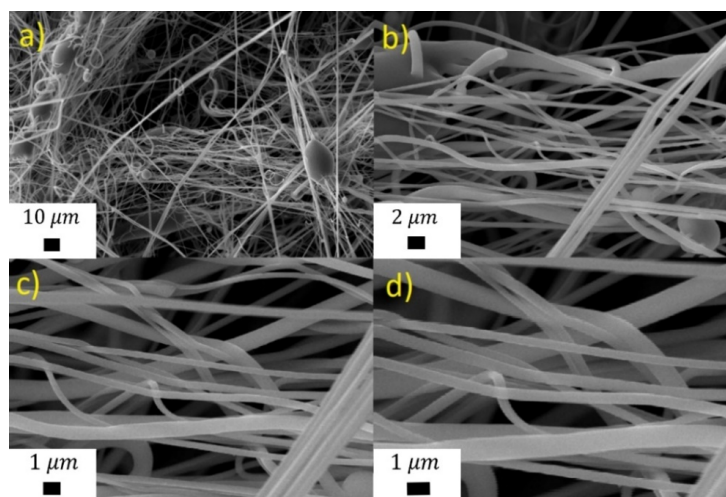
No painel (b) da Figura 4.1, que é uma ampliação da Figura(a) para altas temperaturas, os picos da análise de DTA ficam melhor definidos. Destacam-se dois picos, indicados pelas setas vermelhas indicadas. O primeiro é referente à formação da fase, iniciando em 900°C , compatível com o começo da cristalização do YBCO [10], com máximo em 930°C . Já o segundo, em 1018°C , é referente a fusão parcial do sistema YBCO [102]. Em temperaturas menores entre 800 a 850°C é referente a formação da segunda fase BaCuO_2 [152].

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a visualização das fibras cerâmicas foi necessária a análise da sua microestrutura utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO LS15, localizado na UNESP campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 20 kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostras com fita de carbono condutora. Nesse tipo de caracterização é possível produzir imagens da superfície da amostra com resolução espacial em aumentos de 10 a 3×10^5 vezes.

Na Figura 4.2 são mostradas quatro imagens de microscopia. Uma amostra de YBCO antes da calcinação, nomeadas por Y51_V, representando o estado verde (ou o processo de cura já explicado na seção sobre o tratamento térmico) com diferentes escalas, tal como destacada pela barra representativa da escala de comprimentos. Além das fibras, verifica-se também algumas gotas. Por tais imagens, a distribuição de tamanhos é obtida usando-se o software aberto ImageJ (Figura 4.2) contando-se 100 fios aleatoriamente (veja Figura 4.3). Nesse software é necessário calibrar o tamanho do pixel em unidades de medida de comprimento para se obter o diâmetro de cada uma das fibras analisadas. De acordo com o histograma podemos fazer uma distribuição normal, também conhecida como distribuição gaussiana, obtendo-se um diâmetro médio de (510 ± 228) nm.

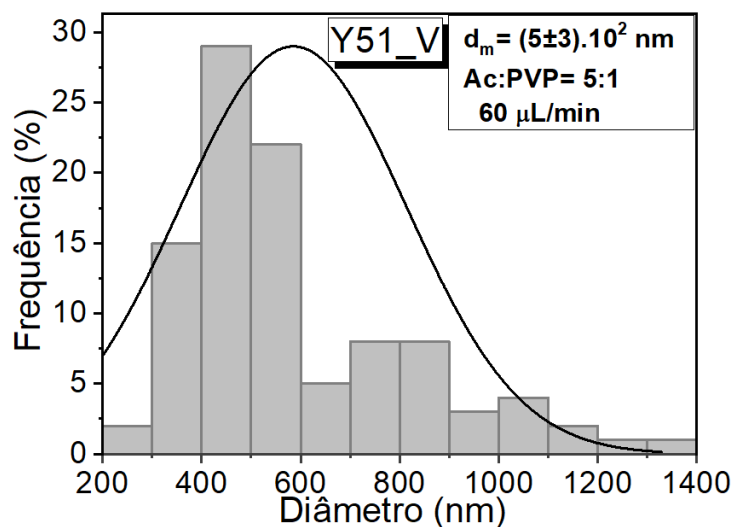
Figura 4.2: MEV das mantas verdes para a amostra Y51_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Um cuidado foi tomado na determinação do diâmetro das fibras, com relação àquelas que acabaram se fundindo, como mostrado no círculo A da Figura 4.4. Assim,

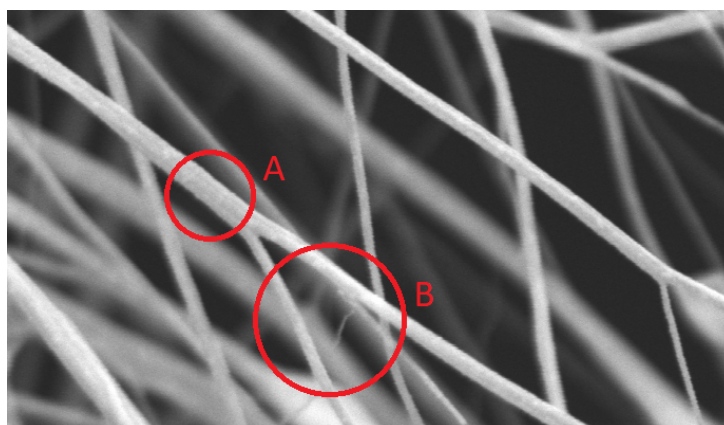
Figura 4.3: Histograma da amostra Y51 (manta verde).



Fonte: Próprio autor.

determinou-se o diâmetro das fibras apenas nas regiões onde estavam separadas, como no círculo B.

Figura 4.4: Exemplo de Fibras aglomeradas.

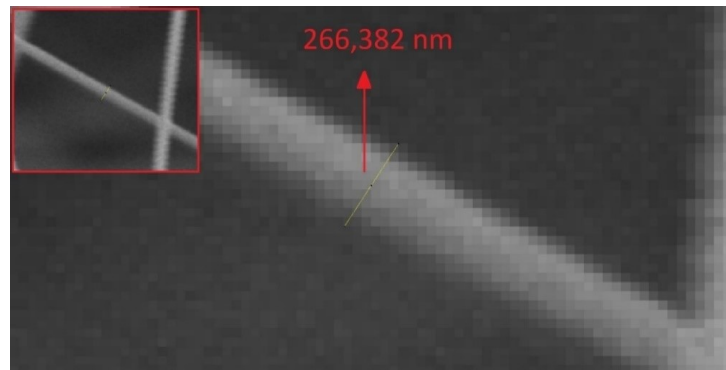


Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.5 mostra o diâmetro de um dos fios da amostra com 266 nm de diâmetro.

Para a amostra calcinada a 600°C (Y51_600), imagens de MEV são mostradas na Figura 4.6. Verificamos que, quando comparadas com seu exemplar “verde”, i.e., Y51_V mostrado na Figura 4.2, há uma mudança morfológica bem aparente. Qualitativamente, vê-se que a amostra tratada a 600°C apresenta uma maior homogeneidade de diâmetros.

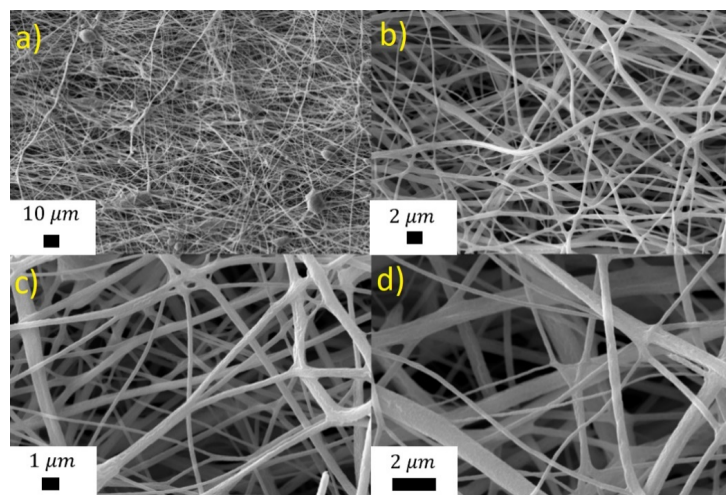
Figura 4.5: Uso do software ImageJ para a análise dos tamanhos das fibras poliméricas e cerâmicas.



Fonte: Próprio autor.

Pelo histograma da Figura 4.7, o tamanho médio é de (207 ± 48) nm, uma diminuição de $(59 \pm 2)\%$ em relação ao seu exemplar em verde. Contudo, vale ressaltar que as regiões analisadas não são as mesmas, o que de certa forma pode levar a um erro de estatística, entretanto a uma necessidade de uma análise em vários lugares diferentes para que o tamanho dessas fibras possa apresentar um tamanho médio mais confiável já que o coletor rotaciona com o tempo.

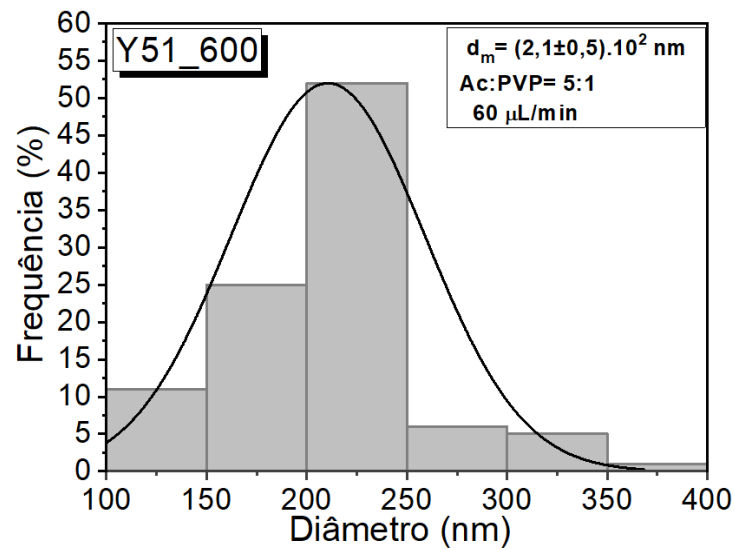
Figura 4.6: MEV das mantas com tratamento térmico a 600°C para a amostra Y51. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Em termos das distribuições de diâmetro em determinados intervalos de tamanhos, mostrados Tabela 4.1, nota-se que mais de 50% apresentam diâmetros entre 200 a 250 nm. Caso queiramos fazer uma outra abordagem em seu tamanho e considerarmos de

Figura 4.7: Histograma da amostra Y51_600°C, com diâmetro médio de (207 ± 48) nm.



Fonte: Próprio autor.

150 – 250 nm, podemos chegar a 77% de todas as fibras.

Tabela 4.1: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra Y51_600.

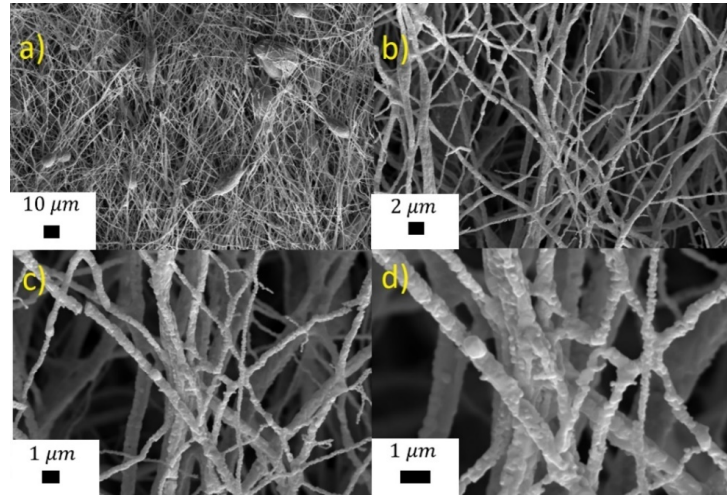
Diâmetro da fibra (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
100-150	11
150-200	25
200-250	52
250-300	6
300-350	5
350-400	1

Fonte: Próprio autor

Já a amostra tratada a 925°C tem seus fios com morfologia granular onde identificam-se várias sobreposições de grãos, como mostrado na Figura 4.8, características de grãos cerâmicos de Y123[153]. Essa morfologia difere daquela apresentada pelas amostras Y51_V e Y51_600, sugerindo que os grãos crescem durante o processo de sinterização. Uma imagem completa da manta tratada a 925°C é apresentada na Figura 4.9.

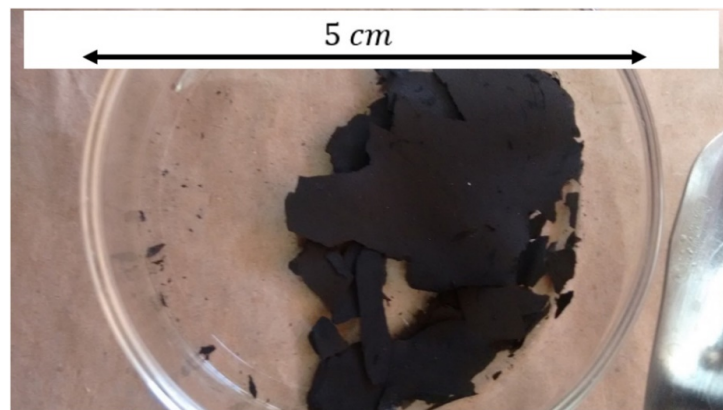
Essas fibras tratadas em alta temperatura apresentaram um diâmetro médio de (331 ± 91) nm, como mostrado no histograma da Figura 50, e ocorre uma diminuição no diâmetro médio de $(35 \pm 1)\%$ em comparação com a Y51_V. Esse aparente aumento no diâmetro comparado com o da amostra Y51_600 pode estar associado a dois fatores

Figura 4.8: MEV das mantas com tratamento térmico a 925°C para a amostra Y51. Ampliação a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

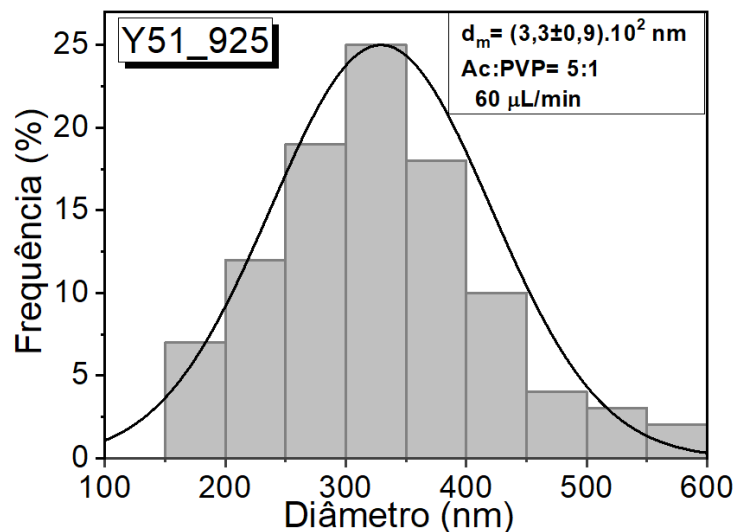
Figura 4.9: Características das mantas Y51 após o tratamento térmico de 925°C .



Fonte: Próprio autor.

principais. O primeiro, pelo fato das imagens não serem da mesma região e, segundo, pode estar associado ao crescimento dos grãos durante a sinterização onde fios vizinhos se fundem formando uma única fibra com diâmetro maior.

Figura 4.10: Histograma da amostra Y51_925°C, com diâmetro médio de (331 ± 91) nm.



Fonte: Próprio autor.

Em relação à distribuição de diâmetros, a amostra Y51_925 apresenta um perfil de maior simetria, perfazendo uma gaussiana de fato. A Tabela 4.2 mostra essa distribuição, onde se nota que 62% das fibras apresentam diâmetros entre 250 à 400 nm.

Tabela 4.2: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra Y51_925.

Diâmetro da fibra (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
150-200	7
200-250	12
250-300	19
300-350	25
350-400	18
400-450	10
450-500	4
500-550	3
550-600	2

Fonte: Próprio autor

4.1.4 Difractometria de Raios-X (DRX) dos fios cerâmicos do Y51_925

Assim, as amostras foram analisadas usando um difratômetro da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, do Grupo de Polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação Cu - K α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, passo de medição de $0,02^\circ$ e faixa angular 2θ de 20° a 60° .

As amostras, antes da devida caracterização, foram totalmente maceradas para eliminar ruídos que usualmente aparecem quando elas não as são e, na sequência, depositadas em um porta-amostras de alumínio.

Na Figura 4.11 é mostrado o difratograma da amostra Y51_925, que a partir desse ponto será simplificado para Y51. Nela observa-se a formação da fase principal Y123 e também a fase secundária $BaCuO_2$. É importante frisar que diversas tentativas ao longo dos anos para eliminar essa fase foram realizadas, como por exemplo: calibração do forno, troca de reagentes e/ou solventes, troca do tubo de alumina por um novo e mesmo a aferição da massa dos reagentes em outra balança para evitar algum erro estequiométrico. No entanto, todos os esforços foram sem sucesso, apesar que a fase $BaCuO_2$ ela ser bem desejada, pois pode indicar um comportamento supercondutor/ferromagnético nos compostos $Y123 - BaCuO_2$ [154]. Há no grupo um estudo corrente onde será testado o PVP com diferentes massas molares (1.300.000 g/mol ou 360.000 g/mol), pois no trabalho de Rotta et al.[10] obteve-se a fase desejada pura usando o polímero de menor massa molar. Apesar disso, a amostra apresenta um bom resultado na formação da fase Y123.

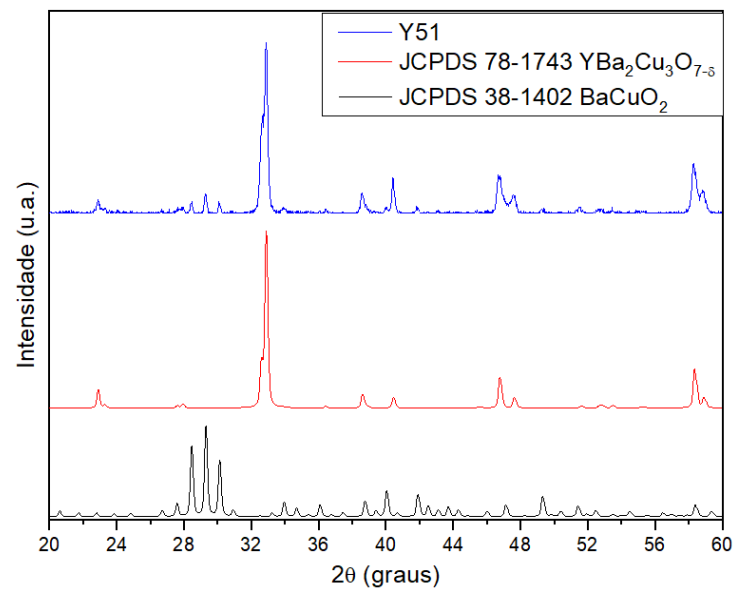
Pela posição angular dos picos do DRX, foi possível estimar o tamanho médio do cristalito por meio da equação Debye-Scherrer[155] (Equação (4.1)), onde TC refere-se ao tamanho do cristalito, κ refere-se a geometria da amostra, λ é o comprimento de onda e $\beta(2\theta)$ é a largura na metade da altura do pico de difração.

$$TC = \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Considerando cristais com formato esférico ($\kappa = 0,94$), o comprimento de onda do raio-X ($\lambda = 0,154056\text{nm}$) e os 3 maiores picos do difratograma obtém-se os tamanhos de cristalito apresentados na Tabela 4.3.

Comparando o tamanho médio do cristalito com o diâmetro médio dos fios, nota-se que esse último é maior podendo ser um indicativo da natureza policristalina dos

Figura 4.11: Difratoograma da amostra Y51, de cima para baixo: a amostra produzida, a carta de Y123 e a carta do $BaCuO_2$ para a análise a fase secundária na amostra.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.3: Tamanho do cristalito para a amostra Y51.

Pico	Intensidade relativa (%)	Posição (2θ)	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	FWHM [Rad]	Tamanho do cristalito (nm)
1	100	32,9384	0,1771	$3,0910 \times 10^{-3}$	48,85
2	22,38	58,2596	0,1440	$2,5133 \times 10^{-3}$	65,96
3	17,71	40,4424	0,1574	$2,7471 \times 10^{-3}$	56,18
				média	57 ± 9

Fonte: Próprio autor

fios cerâmicos que formam as amostras.

4.1.5 Medidas magnéticas

Com o objetivo de verificar a influência do emaranhamento dos fios nas propriedades supercondutoras da amostra, medidas magnéticas foram realizadas. Para isso, foram feitas montagens da amostra Y51 com diferentes configurações. Uma delas foi montada sem nenhum aditivo, isto é, pura, e as outras foram montadas com resina epóxi, acetona, graxa Apiezon N e epóxi térmico “stycast”, tentando, assim, aumentar a rigidez mecânica das fibras, perfazendo um total de cinco diferentes montagens.

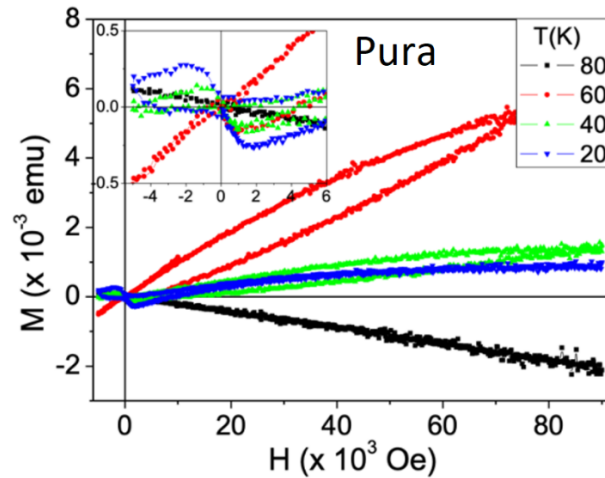
As medições do loop de magnetização foram realizadas nas cinco diferentes montagens usando um magnetômetro da Quantum Design, PPMS modelo MPMS3 no modo de extração DC da Universidade de Durham, no Reino Unido. Cada montagem foi medida em quatro temperaturas sendo elas 80K, 60K, 40K e 20K. O campo aplicado foi feito uma varredura de 0 a 9,0 T, em seguida de 9,0 a -0,5 T e, finalmente, de -0,5 a 1,0 T. Em cada montagem foram feitas duas análises para averiguar a reprodutibilidade das medidas.

Entretanto, verificou-se que a amostra era pulverizada durante as medições. Isso levou à várias interpretações, entre elas a de que a fragilidade era tal que, quando os fios no estado supercondutor eram sujeitos a um campo magnético aplicado, supercorrentes de blindagem surgiam para excluir, mesmo que parcialmente, o campo do seu interior. A interação do campo e das supercorrentes faz surgir uma força de Lorentz cuja intensidade é suficiente para romper os fios uma outra hipótese acaba se referindo a altas temperaturas devido a passagem do vórtice. A Figura 4.12 mostra uma sequência de medições. Já os painéis da Figura 4.13 apresentam imagens de MEVs da amostra Y51 nos painéis de (a) à (f) de diversas regiões do pó depois de extraído do porta-amostras ou canudo após as medições.

Para tentar sanar esse problema, montagens com diferentes aditivos da amostra Y51 foram feitas para aumentar rigidez mecânica aos fios cerâmicos. Primeiramente, os fios foram embutidos com resina epóxi. A Figura 4.14 mostra as curvas $M(H)$ para essa montagem. O motivo pensado para isso foi que a resina usada, por ser muito viscosa, não penetra no interior da manta e, dessa forma, os fios internos se quebram. Os grãos soltos passam a se mover devido ao campo magnético aplicado e à forma em que é feita a medição as respostas adquiridas acabam não apresentando mais sentido físico para uma análise detalhada.

Como próxima tentativa, mergulhou-se uma porção da amostra Y51 em uma resina. Esse solvente possui tensão superficial e viscosidade menores do que a água, o que pode facilitar sua penetração pela amostra e, ainda, nas temperaturas das medições, ela se

Figura 4.12: Laços de histerese para a montagem Pura, onde pode-se verificar o rompimento das fibras, já que não há sentido físico nas da caracterização magnética. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 Oe .



Fonte: Próprio autor.

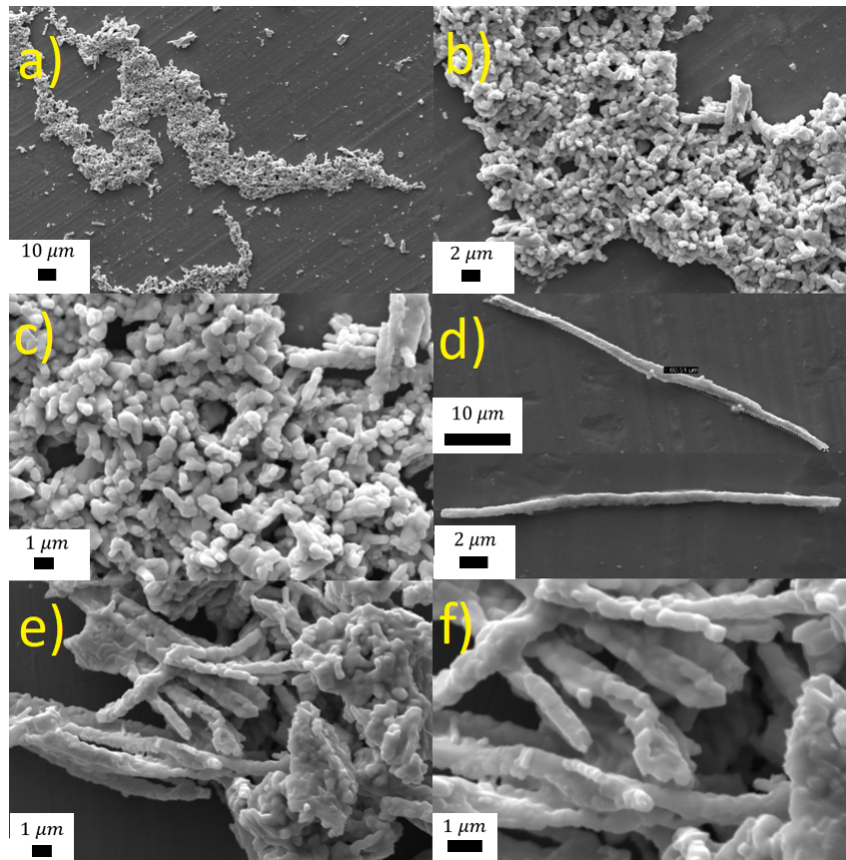
solidifica, dando a rigidez mecânica necessária. A Figura 4.15 mostra os laços de histerese de duas amostras Y51 nesse procedimento. Após retirar as amostras do equipamento, concluiu-se que, com o vácuo feito na câmara de medida, naturalmente a acetona, mesmo sólida, havia evaporado e, com isso, as fibras ficaram desprotegidas.

Outra tentativa realizada foi usar graxa Apiezon do tipo N aquecida a $100^{\circ}C$ para liquefazê-la e, então, submergir a manta cerâmica na mesma. A manta foi, então, deixada em repouso por 12h. Como nas outras medições, os resultados não foram satisfatórios, pois as curvas de duas rodadas de medidas não são idênticas, como pode ser visto na Figura 4.16.

Outra tentativa foi fazer a medição com a utilização de um epóxi térmico, “stycast”, mas também foi uma tentativa infrutífera. Apesar dos resultados não terem sido um sucesso, esses resultados foram apresentados na European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS) em 2019[156] na tentativa de se fomentar uma discussão fora dos grupos envolvidos para obter novas ideias. Contudo, não obtivemos uma conclusão das discussões do trabalho, já que medidas em mantas não puderam ser feitas em um PPMS pela extração ser realizada de forma abrupta a 100 cm/s. Isso faz com que a variação temporal do fluxo magnético seja muito grande, o que acaba resultando em uma alta corrente de blindagem e numa força de Lorentz grande o suficiente para danificar a amostra. Frisa-se que este trabalho foi apresentado em tal evento pelo Dr. Mark Raine[156].

Nos estudos buscando uma solução ao problema delineado, atenção foi dada ao

Figura 4.13: MEV das mantas das amostras pulverizadas pela ação da Força de Lorentz. Essas amostras foram extraídas dos canudos usados nas medições. Uma parte do pó ficou aderido às paredes dos canudos que foram retirados ao inseri-los em um Becker com álcool e levados a um ultrassom. As aglomerações de material se devem à evaporação do álcool, aglutinando partículas em determinadas regiões do porta-amostra.

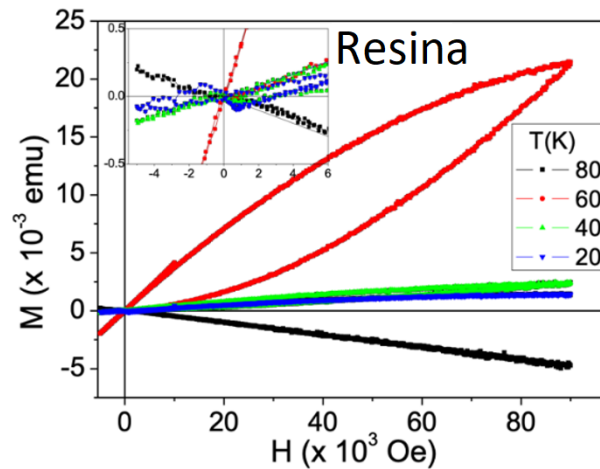


Fonte: Próprio autor.

sinal típico de material ferromagnético apresentado por quase todas as amostras. Muito embora o mesmo não seja reprodutível. De acordo com alguns trabalhos[52, 157, 158], tal comportamento parece ser intrínseco ao tamanho nanométrico (baixas dimensões) de materiais em geral e, no caso dos supercondutores, sugerem que tal sinal é proveniente do acoplamento ferromagnético dos átomos nos planos de Cu-O, e outros artigos acaba se referindo a presença do $BaCuO_2$ [154]. Esse é um assunto que o grupo pretende abordar em breve em um novo trabalho.

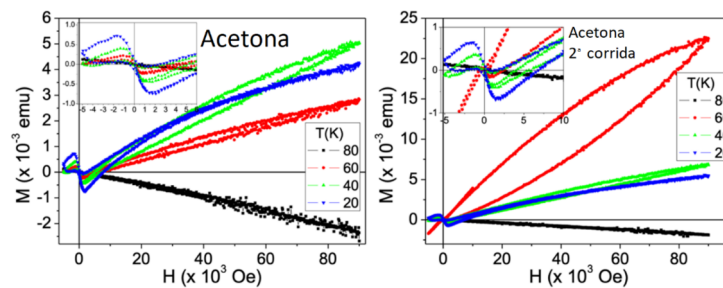
Entretanto, ao trabalharmos com outro equipamento também da Quantum Design um MPMS3 SQUID equipado com a opção VSM, as fibras de Y123 mostraram um comportamento magnético bem interessante. Elas apresentaram um efeito Meissner paramagnético (PME), cuja descrição foi publicada em colaboração com o Prof. Michael Koblishka, da Saarland University, na Alemanha[159]. Esse efeito já foi encontrado

Figura 4.14: Laços de histerese para a amostra com resina, onde pode-se verificar a não reprodutibilidade da caracterização magnética. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 Oe .



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.15: Curvas $M(H)$ para uma amostra submersa em acetona. Duas corridas foram efetuadas, a primeira à esquerda e a segunda à direita, para se verificar a reprodutibilidade das medidas. Ao retirar a amostra do equipamento, notou-se que a mesma estava destruída, tendo se transformado em pó. O inset mostra um aumento da região de campos aplicados entre -5000 e 5000 Oe .

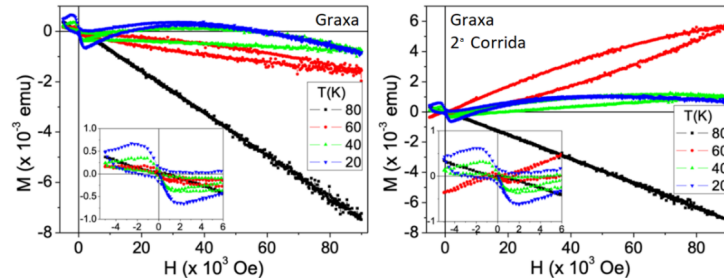


Fonte: Próprio autor.

em outros tipos de materiais supercondutores, entretanto até agora ele não havia sido observado em fibras supercondutoras de Y123, o que é muito interessante pois, um dos efeitos da ancoragem dos vórtices é o PME.

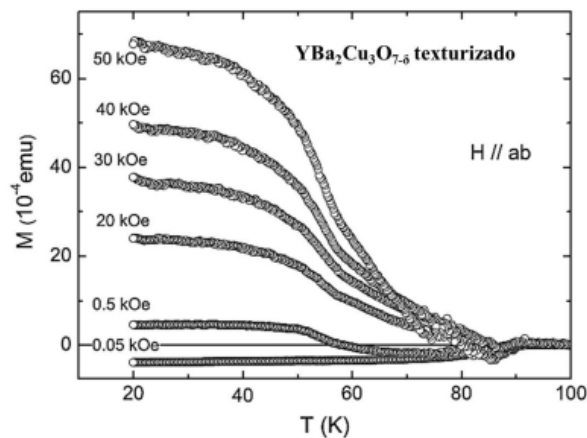
De uma forma geral, o PME é caracterizado por um sinal positivo da magnetização DC como função da temperatura - $M(T)$ - abaixo da T_C do material em um procedimento de medida field-cooled-cooling (FCC), no qual se aplica um campo magnético DC acima de T_C e a medida é realizada resfriando-se a amostra. Esse efeito pode ser visualizado na Figura 4.17 para campos variando de 0,05 a 5 T em uma amostra de Y123 texturizada ao longo do plano ab , como mostrado por Dias et al.[160]

Figura 4.16: Curvas $M(H)$ para uma amostra submersa em graxa. Duas corridas foram efetuadas, a primeira à esquerda e a segunda à direita para se verificar a reprodutibilidade das medidas. Ao retirar a amostra do equipamento, notou-se que a mesma estava destruída, tendo se transformado em pó.



Fonte: Próprio autor.

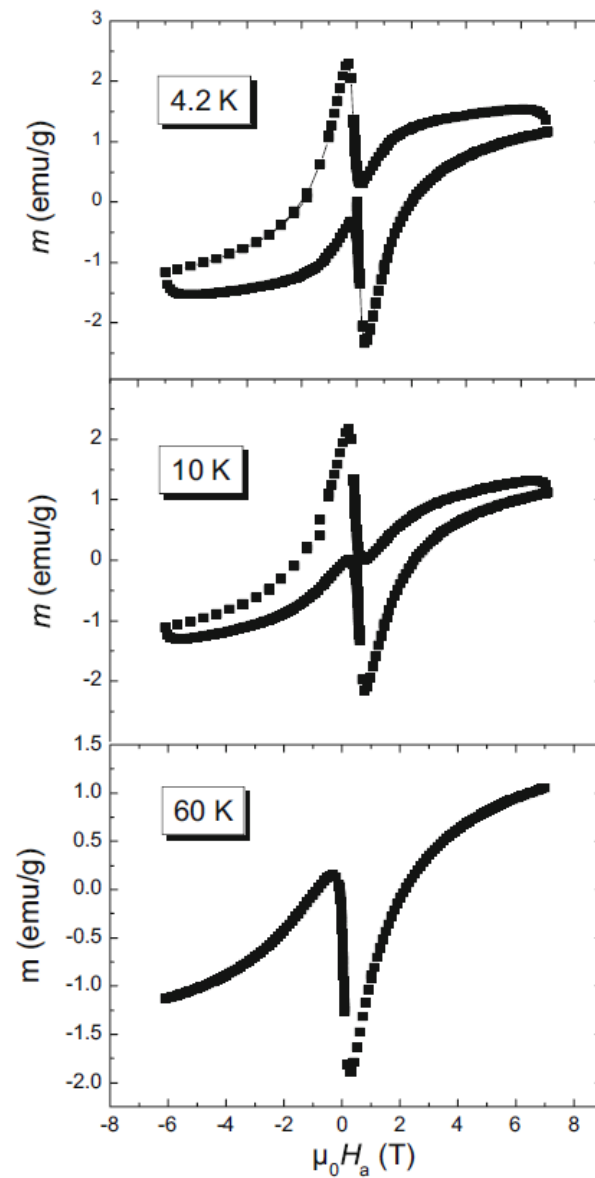
Figura 4.17: Magnetização FCC para a amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ao longo do plano ab .



Fonte: Ref: [160].

Quando aplicamos um campo de ± 7 T, com uma taxa de varredura do campo 0,36 T/min, podemos observar o comportamento diamagnético da amostra, na qual é apresentada na Figura 4.18. Podemos ver que em baixas temperaturas (4,2 K e 10 K), um sinal diamagnético supercondutor é obtido. Entretanto, todo o ciclo de magnetização apresenta um sinal paramagnético, no qual pode ser proveniente do cobre metálico no material. Ao compara-los com outros materiais como fibras de Bi-2122 produzidas pela técnica de eletrofição[161] é verificado que sua assimetria é muito mais forte. Nota-se, também, que ao aumentar a temperatura sua contribuição diamagnética é reduzida.

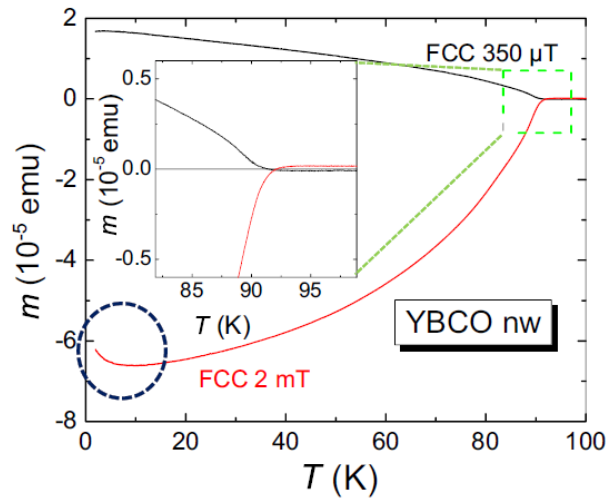
Figura 4.18: Loops de magnetização ($M(H)$) medidos em (a) $T = 4,2$ K, (b) 10 K e (c) 60 K. Observe o forte caráter granular (forma assimétrica) e a presença de um momento paramagnético, que é sobreposto ao sinal supercondutor.



Fonte: Ref: [159].

Na Figura 4.19 são apresentadas medidas de $M(T)$ usando o procedimento FCC nos campos de $350\mu T$ e $2mT$. Como observado no inset, a temperatura de transição supercondutora é de $\sim 91K$, a mesma quando comparada com pastilhas (*bulks*). Em temperaturas abaixo dos 10 K, realçado na figura por meio de um círculo pontilhado, podemos ver um aumento do valor do momento magnético (M), isso refere-se às contribuições paramagnéticas por causa do cobre metálico, que é frequentemente verificado no material[162].

Figura 4.19: Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo.

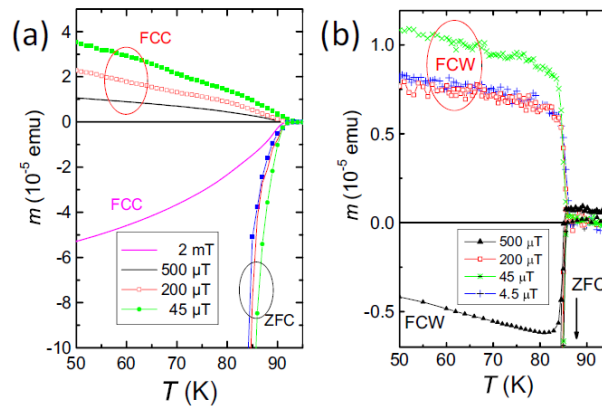


Fonte: Ref: [159].

Na Figura 4.20 são apresentados mais resultados referentes ao PME nas mantas de nanofibras cerâmicas da amostra Y51. Observa-se que ao reduzir o campo magnético de $500\mu T$ para $45\mu T$, a resposta é um momento magnético muito mais positivo, saturando em $45\mu T$. Esse resultado indica que o PME na Y51 deva ser devido ao efeito de aprisionamento de fluxo magnético[159]. A Figura 4.20(a) referente a amostra Y51, mostra um sinal $m(t)$ resfriado sem a presença do campo magnético, a Figura 4.20(b) é uma comparação com um filme fino de YBCO.

A Figura 4.21(a) mostra um esquema das correntes nas mantas de nanofibras cerâmicas de YBCO, as supercorrentes que estão percolando todo o material, acabam protegendo os nanofios de forma individual e acaba protegendo todo o perímetro da amostra, ajudando a corrente a fluir através das interconexões desses nanofios, na qual desempenha a supercondutividade. Dentro de um único nanofio, as supercorrentes podem

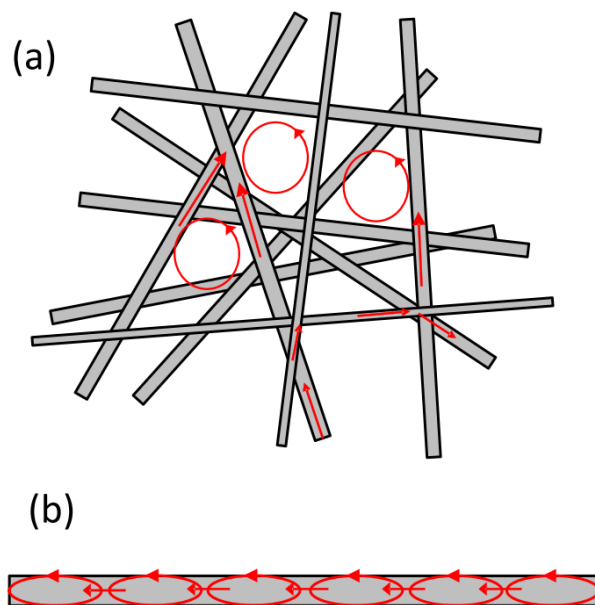
Figura 4.20: Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo.



Fonte: Ref: [159].

fluir nos grãos (correntes intragranulares, J_C , intra) e ao longo do comprimento do nanofio através dos limites dos grãos (intergranulares, J_C , inter) como mostrado na Figura 4.21(b).

Figura 4.21: Comportamento $m(T)$ da manta de nanofios de YBCO ao resfriar a amostra em campo aplicado em $2mT$ (linha vermelha) e $350\mu T$ (linha preta). A inserção dá uma ampliação em torno do T_C . Observe aqui que o PME o sinal permanece sempre positivo.



Fonte: Ref: [159].

O objetivo desse trabalho foi mostrar que a alta porosidade devido à própria natureza das mantas fibrosas de Y123 formam ancoradouros de fluxo magnético. Essa é uma característica que se busca em aplicações de supercondutores como magnetos de altos

campos magnéticos para uso em motores e geradores, por exemplo. Por outro lado, sabe-se que a fragilidade proveniente da natureza cerâmica desses supercondutores se agrava em amostras fibrosas, como demonstrado anteriormente. Assim, para uma possível aplicação (ou estudo) das cerâmicas fibrosas de Y123 em altos campos, propôs-se a síntese desse material com adição de prata, que será discutido no próximo capítulo.

4.2 Amostra YAgX (Y123 + Ag)

Nesta seção apresentados os resultados obtidos das caracterizações das amostras com a inserção de Ag.

4.2.1 Tratamento térmico

após o tratamento térmico para formação de fase Y123 em 925°C mantas contendo prata praticamente evaporavam do cadinho. A Figura 4.22 mostra uma comparação de uma manta cerâmica (tratada em 600°C) e a mesma amostra após o tratamento térmico em 925°C . Por motivos de comparação, na Figura 4.22 é apresentada uma imagem da amostra YAg0 que, visualmente, apresenta características semelhantes às da Y51 (Figura 4.9).

Figura 4.22: Diferença após o tratamento térmico 600°C (superior) e 925°C (inferior) das mantas de Y123 com prata.



Fonte: Ref: [163].

Figura 4.23: Características das mantas YAg0 após o tratamento térmico de 925°C .



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Viscosidade das soluções com YAgX

O pH de cada amostra foi medido uma única vez e os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores de pH das soluções de Y123+Ag.

Amostra	pH
YAg0	$7,06 \pm 0,01$
YAg0.5	$7,05 \pm 0,01$
YAg2	$7,04 \pm 0,01$
YAg5	$7,02 \pm 0,01$
YAg10	$7,01 \pm 0,01$
YAg20	$6,66 \pm 0,01$
YAg30	$6,64 \pm 0,01$

Fonte: Próprio autor

Em relação ao pH, devemos tomar muito cuidado quando se trata de amostras supercondutoras Y123, pois o mesmo pode modificar suas propriedades morfológicas[164]. Segundo Sakka[165], o pH ideal para uma solução pela síntese de acetatos deveria estar entre 6 e 6,1. Em soluções acima de 6,1 poderia ocorrer a floculação (formação de flocos) de hidróxido de cobre e para os caso em que o pH estivesse abaixo de 5,6, ocorreria a não solubilidade da solução pelo processo de cristalização do acetato de cobre[166]. Nota-se, entretanto, que o pH das amostras ficou em torno de 7, com exceção da YAg20 e YAg30. Contudo, todas as soluções se mantiveram estáveis, homogêneas e solubilizadas após 24 h de sua preparação e durante o processo de fibragem sem quaisquer indícios de surgimento desses flocos como mostra a Figura 4.24.

Para analisarmos a viscosidade das soluções, foi feita uma varredura em função da temperatura desde $1^{\circ}C$ até $60^{\circ}C$ das amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30, como apresentado na Figura 4.25. O comportamento comparativo dessas curvas das amostras é sistemático. A solução menos viscosa é a solução sem adição de prata, precedido pela amostra com 10%, 5%, 2%, 0,5%, 20% e 30% de prata. Imaginava-se que tal comportamento se devia ao fato da associação da quantidade de íons metálicos ligados aos radicais de PVP, contudo como mostra as Tabela 4.5, 4.6 e 4.7 essa relação não é válida. Contudo, há uma tendência de aproximação das curvas para aquela da amostra YAg0 conforme a temperatura aumenta. Acima de $45^{\circ}C$, as viscosidades voltam a aumentar. Associa-se esse comportamento a possível evaporação dos solventes voláteis,

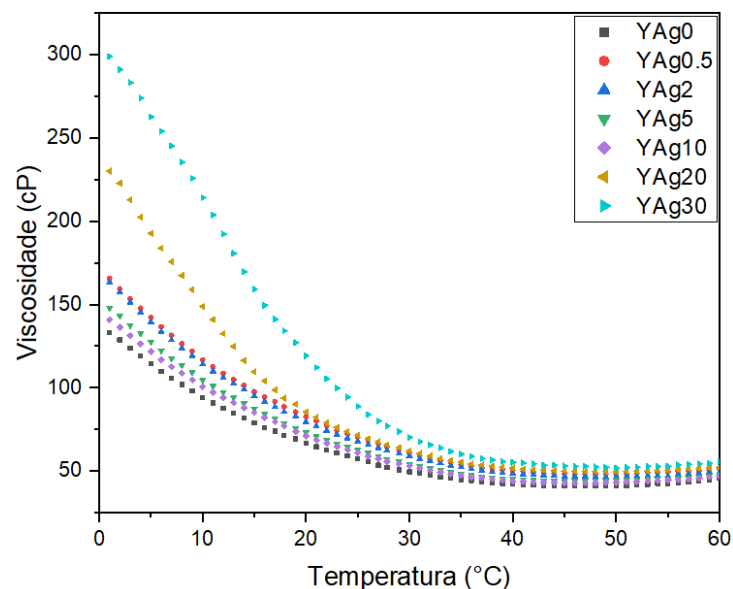
Figura 4.24: Observação da solução sem qualquer presença de flocos. À esquerda, vista superior e à direita, vista inferior



Fonte: Próprio autor.

como o metanol, cujo ponto de ebulição é de $64,7^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.25: Medidas de viscosidades no equipamento de viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital para as amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30, mostrando um comportamento semelhante para todas as amostras.



Fonte: Próprio autor.

Nas Figura 4.26 são mostradas as isotermas de todas as amostras produzidas em função da viscosidade e também sua relação com a razão de íons metálicos em função

Tabela 4.5: Valor do monômero do PVP.

Material	Monômeros (g/mol)
PVP	111,1405

Fonte: Próprio autor

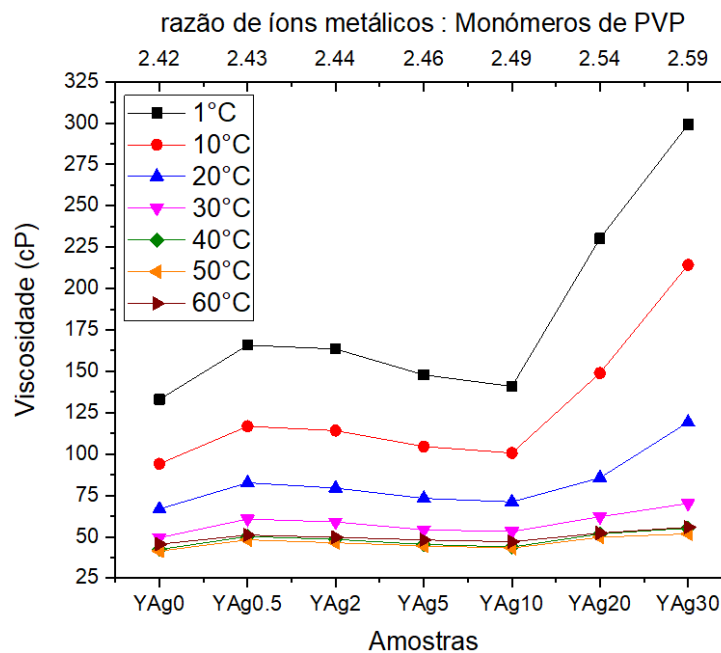
Tabela 4.6: Razão dos íons metálicos por monômero de PVP.

Amostra	Razão - íons metálicos : monômeros de PVP
YAg0	2,42
YAg0.5	2,43
YAg2	2,44
YAg5	2,46
YAg10	2,49
YAg20	2,54
YAg30	2,59

Fonte: Próprio autor

também da viscosidade, respectivamente.

Figura 4.26: Isoterma das amostras em função da viscosidade e sua relação com a razão de íons metálicos por monômeros de PVP.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.7: Relação dos materiais utilizados na determinação da molaridade e da quantidade de íons metálicos utilizados e também da relação do polímero utilizado em cada uma das amostras.

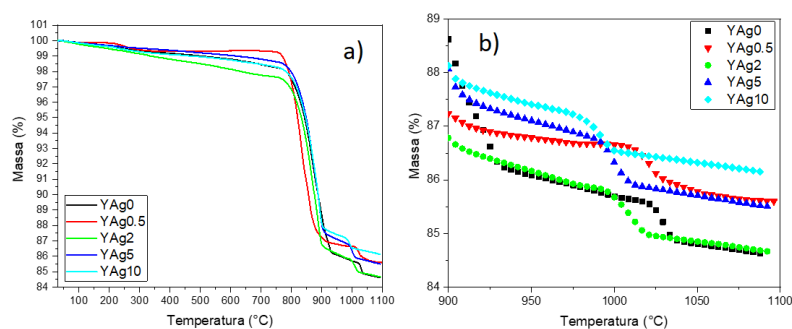
Materiais	Quantidades (g)	Quantidades (mol)	Quantidades (átomos)
Acetato de Ítrio	0,799486174	–	–
Ítrio	0,267174101	0,003005135219	$1,809734728 \times 10^{21}$
Acetato de bário	1,549099125	–	–
Bário	0,832875794	0,00606490268	$3,652369763 \times 10^{21}$
Acetato de cobre	1,816288702	–	–
Cobre	0,578101086	0,009097363894	$5,478560591 \times 10^{21}$
Prata (YAg0.5)	0,01	0,00009270572792	$5,582869428 \times 10^{19}$
Prata (YAg2)	0,04	0,0003708229117	$2,233147771 \times 10^{20}$
Prata (YAg5)	0,1	0,0009270572792	$5,582869428 \times 10^{20}$
Prata (YAg10)	0,2	0,001854114558	$0,001854114558 \times 10^{21}$
Prata (YAg20)	0,4	0,003708229117	$2,233147771 \times 10^{21}$
Prata (YAg30)	0,6	0,005562343675	$3,349721657 \times 10^{21}$
Soma de metais (Y, Ba e Cu)	1,678151127	0,018167401793	$1,094066508 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg0.5	1,688151127	0,018260107	$1,099649377 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg2	1,718151127	0,018538224	$1,116397986 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg5	1,778151127	0,019094459	$1,149895202 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg10	1,878151127	0,020021516	$1,205723897 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg20	2,078151127	0,02187563	$1,317381285 \times 10^{22}$
Soma de metais + YAg30	2,278151127	0,02187563	$1,317381285 \times 10^{22}$
PVP (YAg0)	0,8329748	0,007494790828	$4,513468533 \times 10^{21}$
PVP (YAg0.5)	0,836069553	0,00752263624	$4,530237432 \times 10^{21}$
PVP (YAg2)	0,84535381	0,007606172457	$4,580544118 \times 10^{21}$
PVP (YAg5)	0,863922325	0,007773253225	$4,681162523 \times 10^{21}$
PVP (YAg10)	0,894869849	0,008051698967	$4,848846454 \times 10^{21}$
PVP (YAg20)	0,956764899	0,008608463971	$5,184138176 \times 10^{21}$
PVP (YAg30)	1,018659948	0,009165515253	$5,519602299 \times 10^{21}$

Fonte: Próprio autor

4.2.3 Análises térmicas das fibras cerâmicas

A análise térmica das amostras YAgX foram feitas com os mesmos padrões da Y51 (ver seção 4.1.2), partindo daquelas tratadas a 600°C . Os resultados das curvas de TG para esse conjunto de amostras é apresentado na Figura 4.27. No entanto, as amostras com 20% e 30% não foram medidas.

Figura 4.27: a) Análise TG normalizado de todas amostras (b) ampliação de 900 a 1100°C , na qual podemos verificar que a adição de prata diminui a temperatura de degradação dos materiais com prata comparada com o material puro.



Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, verifica-se a perda de massa de cada amostra. Os resultados dessas perdas de massas estão resumidos na Tabela 4.8 onde a faixa de variação de temperatura foi de 25 a 1100°C . Nas curvas de TGs apresentadas, é possível verificar que todas possuem o mesmo comportamento.

Tabela 4.8: Tabela da perda de massa pela análise térmica TG.

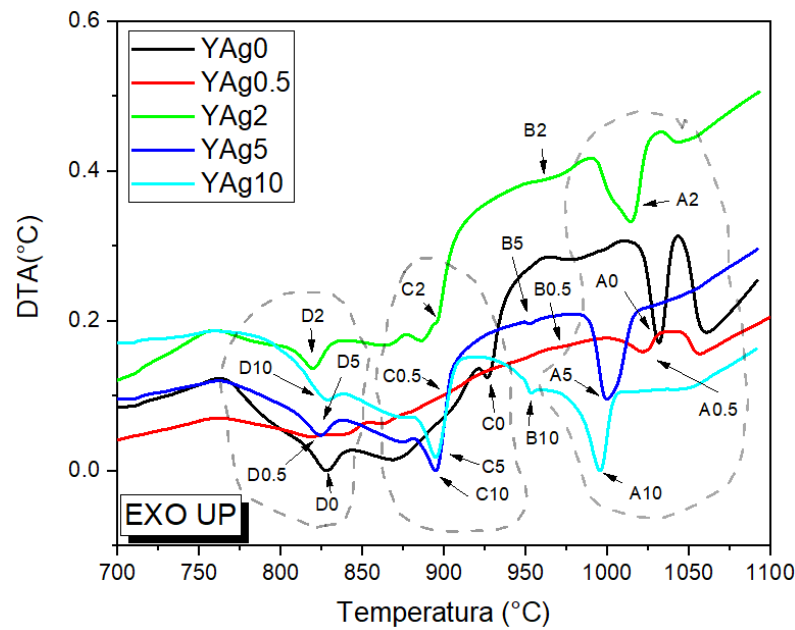
Amostra	perda de massa (%)
Yag0	15,38
YAg0.5	14,41
YAg2	15,35
YAg5	14,50
YAg10	13,86

Fonte: Próprio autor

Na Figura 4.28 são apresentados os dados de DTA normalizadas das amostras. Para cada pico endotérmico de mesma natureza nas diferentes curvas foi associada uma letra e um número, seus valores estão reunidos na Tabela 4.9. Os números representam

qual amostra está sendo analisada (Ex: A0 refere-se ao pico A da amostra YAg0). Os picos endotérmicos “A”, representam a temperatura de um *melting* parcial do sistema YBCO. Esse pico está deslocado de 1030°C para 1000°C em amostras com a inserção da prata[102].

Figura 4.28: Análise do DTA para as amostras puras até 10% de Ag. Com relação à identificação dos picos, a letra A representa o *melting* do YBCO, a letra B representa o *melting* da prata, a letra C representa a fase formada do Y123 e a letra D representa a formação da segunda fase BaCuO_2 .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.9: Leitura das temperaturas em $^{\circ}\text{C}$ dos picos endotérmicos para cada amostra.

Amostra	Temperatura A ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura B ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura C ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura D ($^{\circ}\text{C}$)
Yag0	1031,6	-	926,6	828,7
Yag0.5	1022,4	970,7	902	819,5
Yag2	1014,6	964,4	895,7	819,6
Yag5	999,9	952,7	894,6	824,3
Yag10	995,7	952,7	894,6	827,7

Fonte: Próprio autor

Os picos “B” indicam a temperatura de fusão da prata metálica ocorrendo em torno de 950°C [102, 167] para todas as amostras. Já os picos “C” indicam a temperatura de formação da fase Y123. Verifica-se que a amostra YAg0 apresenta formação de fase em 925°C enquanto as amostras com prata esta temperatura é em torno de 890°C . Para

termos tal variável fixa, escolheu-se 925°C como temperatura de formação de fase a ser aplicada em todas as amostras. Esses dados mostraram que a prata além de diminuir a temperatura de melting parcial das amostras, também propicia a formação da fase Y123 em temperaturas menores quando comparadas com a amostra pura, chegando a uma diferença de 35°C . Na prática, essa diminuição de 3,8% em tal temperatura pode levar a uma economia de energia quando da fabricação de supercondutores cerâmicos em larga escala.

Os picos endotérmicos “D” em 825°C estão relacionados à formação do BaCuO_2 [152] e, como veremos nos dados de DRX, ele está presente em todas as amostras.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

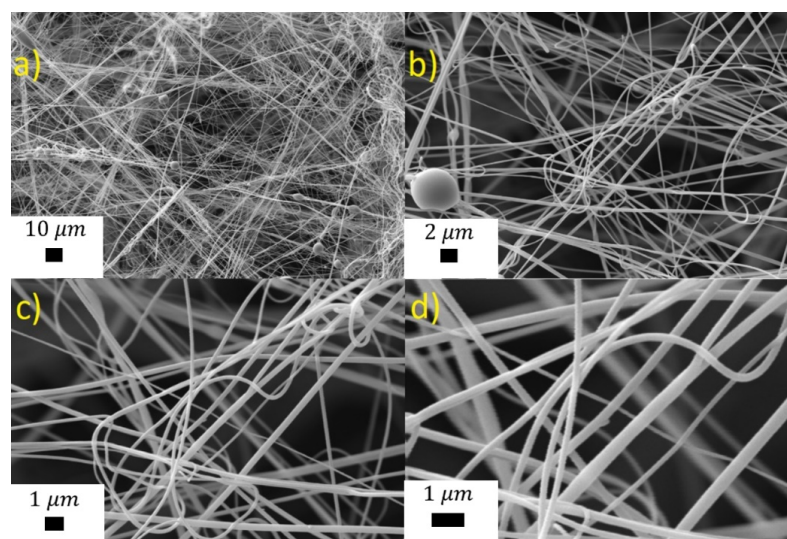
As imagens de MEV e suas análises serão apresentadas nesta seção. Inicialmente, será feita uma análise da manta polimérica (ou manta verde) e em seguida, serão apresentados os resultados obtidos para as amostras tratadas a 600°C e 925°C .

Nota-se, ainda, que a amostra YAg0.5 é a que apresenta um comportamento mais distinto com relação às outras. Como veremos nas análises de DRX, esse comportamento pode ser devido a uma não formação de prata metálica, a qual pode ser um limiar de dopagem/substituição tal como relatado nos trabalhos de Chuang, F. Y. *et al.*[92] e Shams, G. *et al.*[95].

4.2.4.1 Mantas verdes

Na Figura 4.29 é mostrado o MEV da manta verde da amostra YAg0 com diversas ampliações. Novamente, o sufixo “_V” foi adicionado para se referir a esse tipo de manta nas legendas das imagens e no texto. Nelas observa-se uma heterogeneidade nos diâmetros das fibras, comprovado pelo histograma da Figura 4.30, com a presença de pequenas gotas (*beads*).

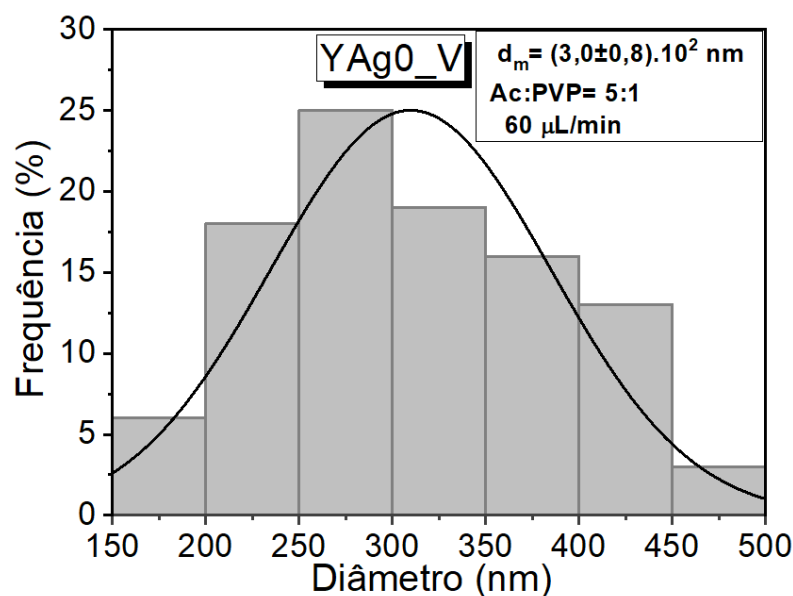
Figura 4.29: MEV das mantas verdes para YAg0_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

O histograma da Figura 4.30 mostra a distribuição dos diâmetros contados

Figura 4.30: Histograma da amostra YAg0_V.



Fonte: Próprio autor.

em 100 fibras aleatoriamente. Os diâmetros variaram entre 150 e 500 nm, com média de (302 ± 75) nm. Quando comparada com a Y51_V, apresenta um diâmetro de $(41 \pm 1)\%$ menor, uma diminuição bastante expressiva e, provavelmente, devida à diferença das soluções precursoras, onde na YAg0 há uma quantidade de água maior devido a mistura de ácido e bases com os solventes ácido propionico e hidróxido de amônio respectivamente, deixando-a menos viscosa.

Podemos verificar quantitativamente a heterogeneidade das fibras analisando a dispersão dos valores dos diâmetros no histograma como mostra a Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_V.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
150-200	6
200-250	18
250-300	25
300-350	19
350-400	16
400-450	13
450-500	3

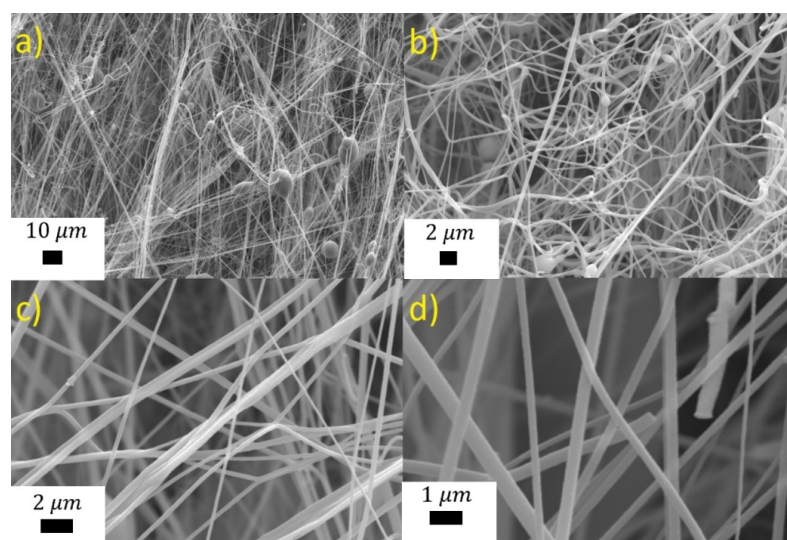
Fonte: Próprio autor

Quase semelhante as imagens dos MEVs da manta YAg0_V, a amostra

YAg0.5_V acaba apresentando algumas gotas, como pode ser visto de maneira evidente nos painéis (a) e (b) da Figura 4.31. Os painéis (c) e (d) apresentam aumentos maiores de regiões em que não é possível ver os *beads*.

O diâmetro médio das fibras de YAg0.5_V pode ser determinado por meio do histograma, tal como é demonstrado na Figura 4.32. Seu valor médio é de (291 ± 74) nm, uma diminuição de $(3,6 \pm 0,5)\%$ quando comparada com a amostra YAg0_V. Os diâmetros ficaram entre 150 a 500 nm. As distribuições de diâmetros dessa amostra estão apresentadas na Tabela 4.11.

Figura 4.31: MEV das mantas verdes para YAg0.5_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

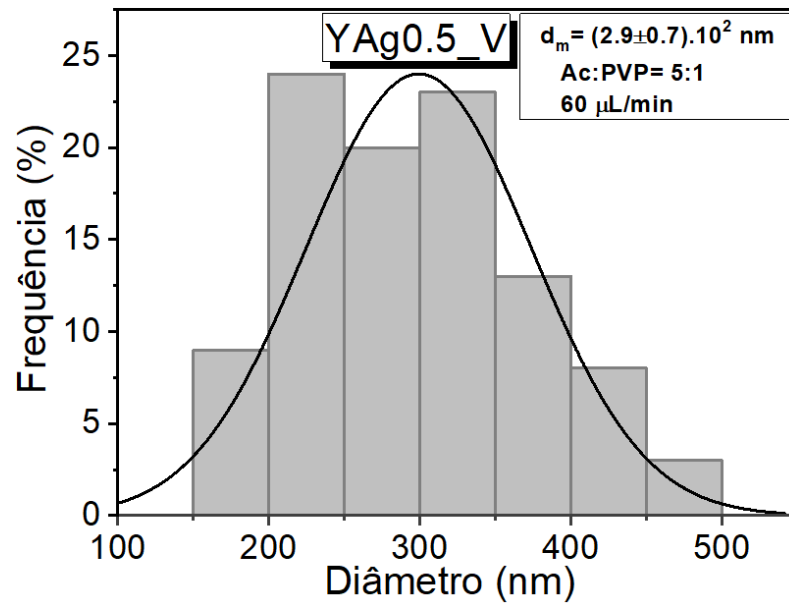
Tabela 4.11: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_V.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
150-200	9
200-250	24
250-300	20
300-350	23
350-400	13
400-450	8
450-500	3

Fonte: Próprio autor

Diferente dos MEVs da manta do YAg0_V e YAg0.5_V, a amostra YAg2_V apresentou uma quantidade superior de gotas, assim como a presença de gotas maiores.

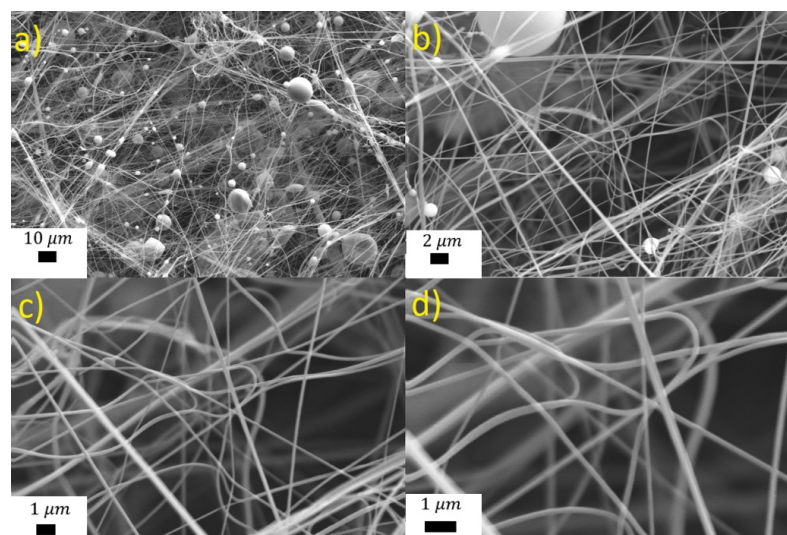
Figura 4.32: Histograma da amostra YAg0.5_V.



Fonte: Próprio autor.

Provavelmente, esse comportamento é devido a quantidade de água na solução, como pode ser visto na Figura 4.33(a) e (b) e nas amostras que serão mostradas.

Figura 4.33: MEV das mantas verdes para YAg2_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.

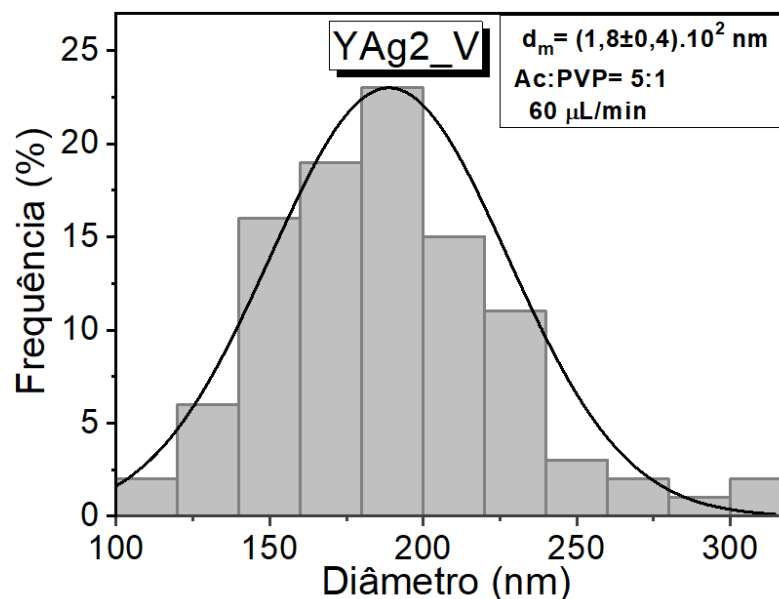


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 4.34 podemos verificar o histograma das amostras YAg2_V, com as mesmas ampliações. Os diâmetros das fibras foram menores quando comparados com

os da amostra pura (YAg0_V) e com a amostra YAg0.5_V. O seu diâmetro médio é de (184 ± 38) nm, uma diminuição de $(39 \pm 0,8)\%$ quando comparada com a YAg0_V e $(36 \pm 0,7)\%$ comparada com a amostra YAg0.5_V, tanto que os diâmetros dos fios ficaram entre 100 e 320 nm. As distribuições da amostra YAg2_V são apresentadas na Tabela 4.12.

Figura 4.34: Histograma da amostra YAg2_V.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.12: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg2_V.

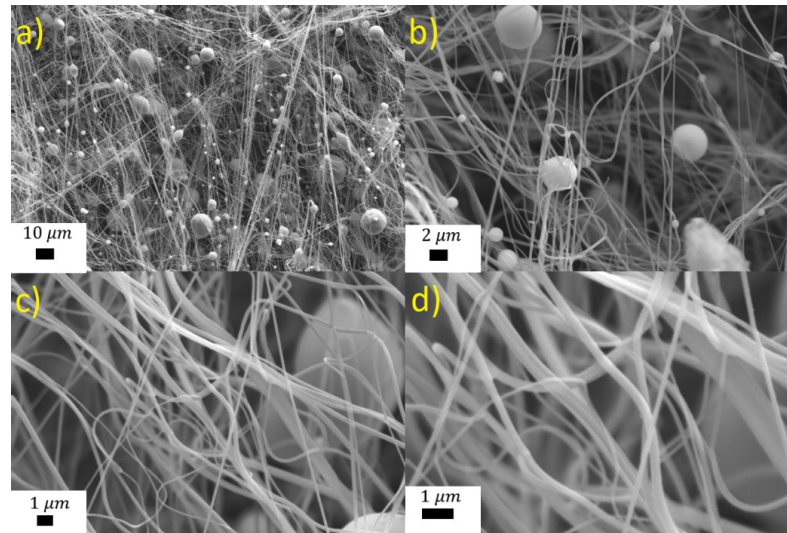
Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
100-120	2
120-140	6
140-160	16
160-180	19
180-200	23
200-220	15
220-240	11
240-260	3
260-280	2
280-300	1
300-320	2

Fonte: Próprio autor

As micrografias da amostra YAg5 são apresentadas na Figura 4.35. Pode-se observar a presença de diversas gotas ao longo da manta, apresentando um padrão

semelhante ao da amostra YAg2_V.

Figura 4.35: MEV das mantas verdes para YAg5_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



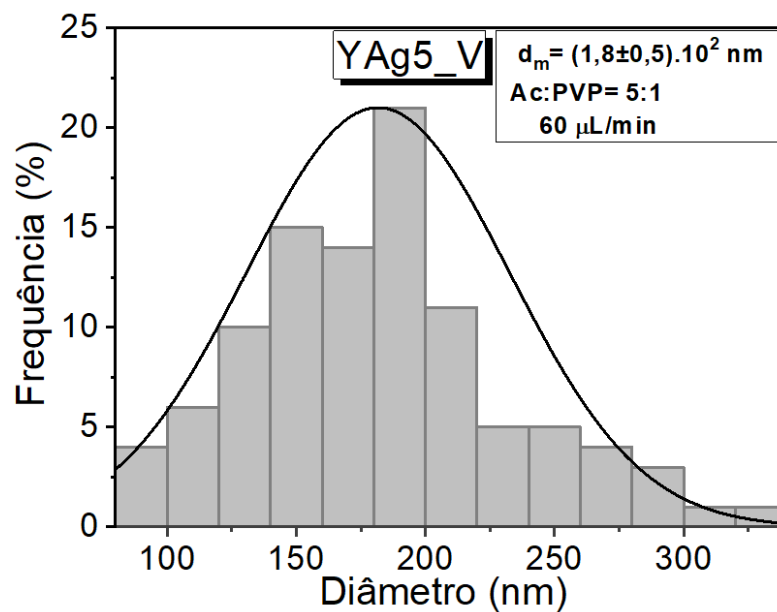
Fonte: Próprio autor.

Como podemos observar, a inserção de 5% de prata apresenta os valores de diâmetro muito próximos da amostra YAg2_V com uma diminuição de $(2,2 \pm 0,5)\%$ comparativamente. Entretanto, comparando com a amostra pura, YAg0_V, houve uma diminuição de $(40,4 \pm 0,9)\%$ e, quando comparada com a amostra YAg0.5_V, uma diminuição de $(38 \pm 0,9)\%$. O histograma da amostra YAg5_V é apresentado na Figura 4.36, na qual o diâmetro médio é de (180 ± 50) nm. Podemos analisar também a relação da distribuição das fibras as quais são apresentadas na Tabela 4.13.

O próximo conjunto de análise se refere à amostra YAg10, com 10% de prata, em que as micrografias com as devidas ampliações são apresentadas na Figura 4.37. Como podemos verificar, a quantidade de gotas foi menor quando comparada com as amostras anteriores.

Assim, o diâmetro médio dessas fibras foi de (269 ± 77) nm. Esse valor se aproxima daquele da amostra YAg0_V e mostra uma tendência de crescimento com a quantidade de prata (veja Figuras 4.31, 4.33 e 4.35 para YAg0.5_V, YAg2_V e YAg5_V respectivamente). Contudo, considerando-se os desvios, os diâmetros médios são da mesma ordem. Na Tabela 4.14 podemos ver a distribuição do diâmetro das fibras com relação a faixas de tamanho.

Figura 4.36: Histograma da amostra YAg5_V.



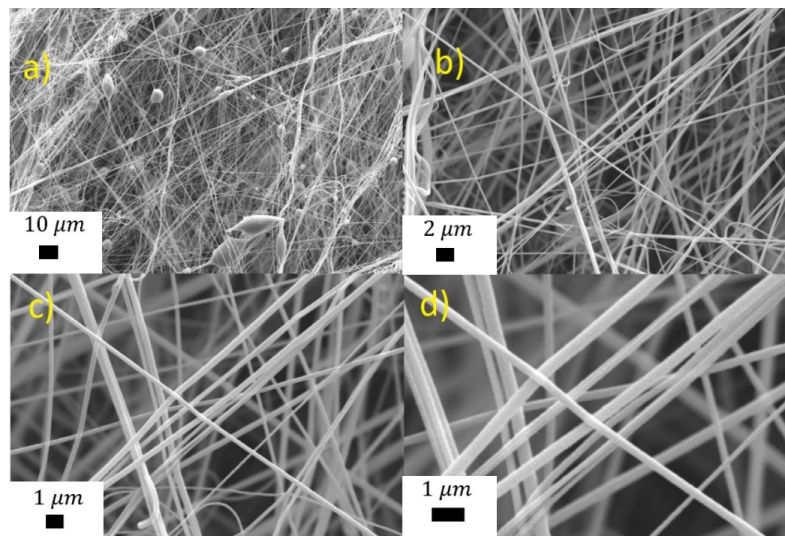
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.13: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg5_V.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
Até 100	4
100-120	6
120-140	10
140-160	15
160-180	14
180-200	21
200-220	11
220-240	5
240-260	5
260-280	4
280-300	3
300-320	1

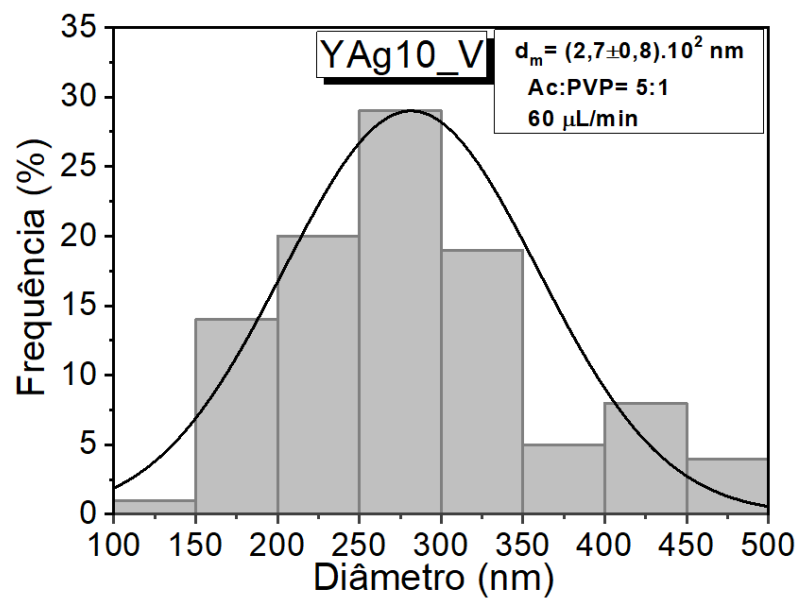
Fonte: Próprio autor

Figura 4.37: MEV das mantas verdes para YAg10_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.38: Histograma da amostra YAg10_V.



Fonte: Próprio autor.

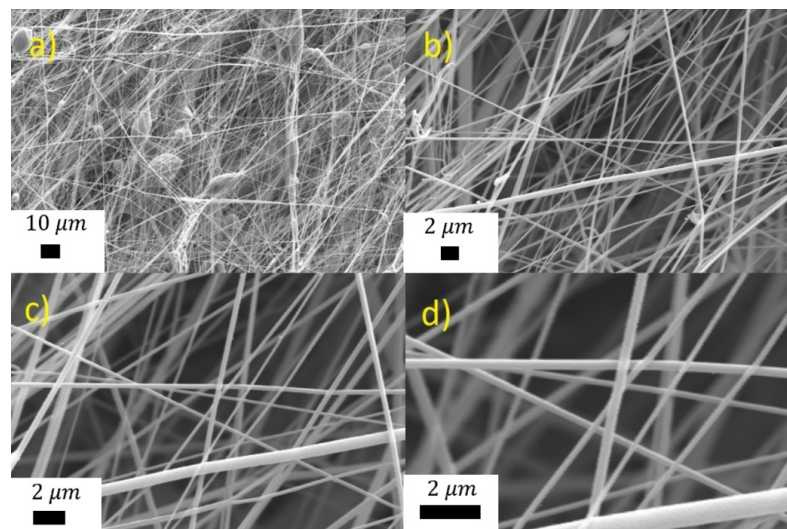
Nas amostras com 20% de prata, YAg20_V, podemos observar que as fibras são suaves e contínuas, porém com presença de gotas, como apresentado na Figura 4.39.

Tabela 4.14: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg10_V.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
Até 150	1
150-200	14
200-250	20
250-300	29
300-350	19
350-400	5
400-450	8
450-500	4

Fonte: Próprio autor

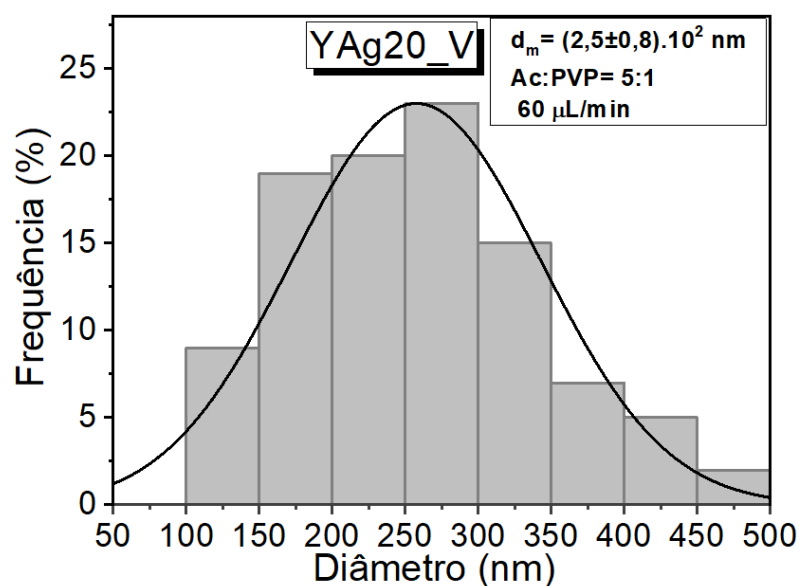
Figura 4.39: MEV das mantas verdes para YAg20_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Em relação ao histograma da amostra YAg20_V apresentado na Figura 4.40, o diâmetro médio é de (253 ± 85) nm. Nota-se que houve uma diminuição do diâmetro médio de praticamente $(5,9 \pm 0,7)\%$ com relação à amostra YAg10_V. Na Tabela 4.15 são listadas as distribuições dos diâmetros das fibras para essa amostra.

Figura 4.40: Histograma da amostra YAg20_V.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.15: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg20_V.

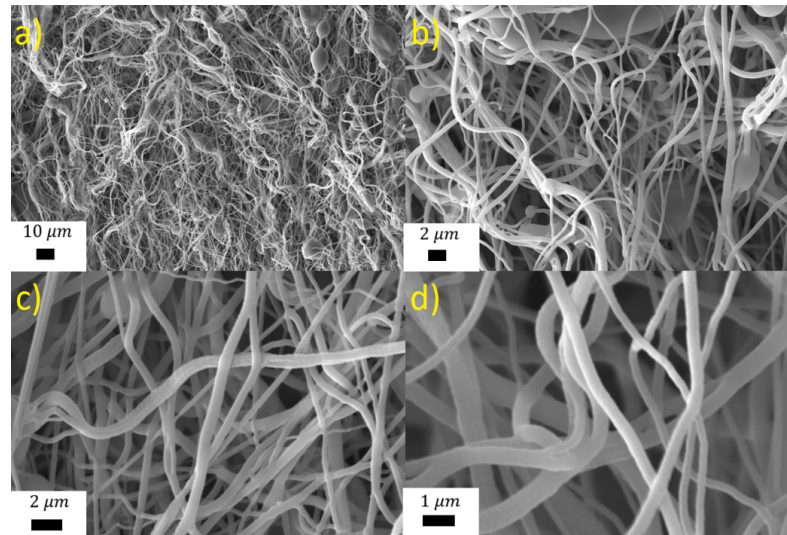
Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
100-150	9
150-200	19
200-250	20
250-300	23
300-350	15
350-400	7
400-450	5
450-500	2

Fonte: Próprio autor

Para a amostra de YAg30, verificam-se na Figura 4.41 fibras homogêneas, contínuas, entrelaçadas e sem formação de gotas. Pelo histograma da Figura 4.42, confirma-se um grande aumento do diâmetro médio quando comparada com as demais amostras. Assim, o diâmetro médio é de (400 ± 147) nm, $(58,1 \pm 0,4)\%$ maior quando comparada com a YAg20_V e $(32,4 \pm 0,5)\%$ maior quando comparada com a YAg0_V. A distribuição

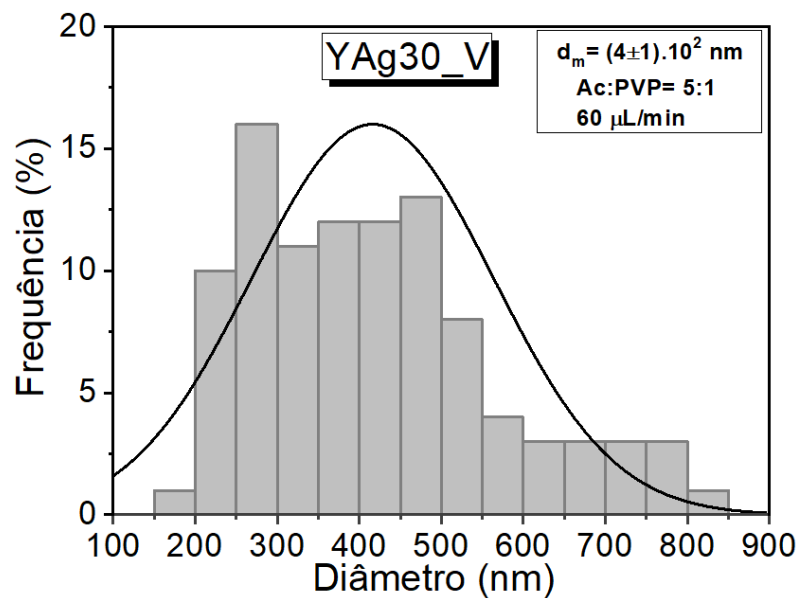
dos diâmetros dessas fibras é apresentada na Tabela 4.16.

Figura 4.41: MEV das mantas verdes para YAg30_V. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.42: Histograma da amostra YAg30_V.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 4.17 apresenta um resumo dos tamanhos médios das fibras poliméricas da fase verde. Como já discutido acima, há uma diminuição do diâmetro médio em baixas quantidades de prata em relação à amostra de YBCO pura. A partir de 10% de Ag, há

Tabela 4.16: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg30_V.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
150-200	1
200-250	10
250-300	16
300-350	11
350-400	12
400-450	12
450-500	13
500-550	8
550-600	4
600-650	3
650-700	3
700-750	3
750-800	3
800-850	1

Fonte: Próprio autor

novamente um aumento desse diâmetro. A seguir, os dados das amostras tratadas a 600°C serão discutidas.

Tabela 4.17: Valores dos tamanhos diâmetros médios das fibras poliméricas de YAgX_V.

Nome da amostra	Tamanho médio verdadeiro do diâmetro das fibras poliméricas (nm)
YAg0_V	302 ± 75
YAg0.5_V	291 ± 74
YAg2_V	184 ± 38
YAg5_V	180 ± 50
YAg10_V	296 ± 77
YAg20_V	253 ± 85
YAg30_V	400 ± 147

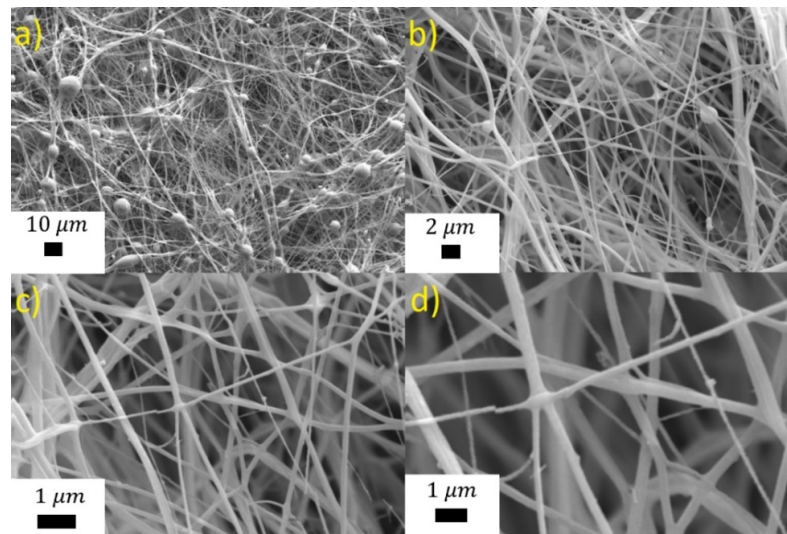
Fonte: Próprio autor

4.2.4.2 Mantas tratadas a 600°C para Y123+(0 - 30%)Ag

Agora iremos olhar com mais atenção para a formação das fibras cerâmicas após tratamento térmico em 600°C/3h. Nesse caso, o sufixo “_600” foi adicionado no nome das amostras. Nas imagens de MEV da amostra YAg0_600 (Figura 4.43), verifica-se a presença de fibras entrelaçadas, com pequenas rugosidades nas superfícies se comparadas com as fibras verdes e grande quantidade de gotas calcinadas, que formam um aglomerado granular, espalhadas por toda a extensão.

De acordo com o histograma da Figura 4.44, tem-se que o valor médio do diâmetro das fibras é de (233 ± 77) nm. Quando comparamos o diâmetro médio dessas fibras, elas apresentaram uma diminuição de $(22,8 \pm 0,8)\%$ com relação ao da amostra YAg0_V. Essa diminuição é natural já que nesse processo há a perda, principalmente, de material orgânico.

Figura 4.43: MEV das mantas verdes para YAg0_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.

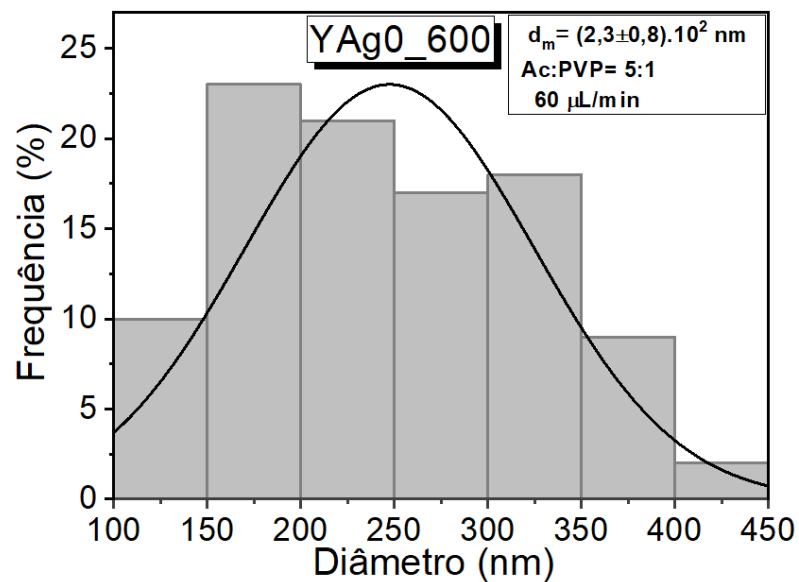


Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 4.18 encontramos as distribuições dos diâmetros das fibras da amostra YAg0_600, com maioria dos tamanhos medidos entre 150 e 300 nm.

Para a amostra YAg0.5_600, observa-se uma rugosidade maior na superfície quando comparado com o YAg0_600, como ilustrado na Figura 4.45. Na Figura 4.46 é mostrado o histograma da amostra YAg0.5_600 apresenta um diâmetro médio de (221 ± 50) nm, uma diminuição de apenas $(5,2 \pm 0,6)\%$ comparada com YAg0_600. Na Tabela 4.19

Figura 4.44: Histograma da amostra YAg0_600.



Fonte: Próprio autor.

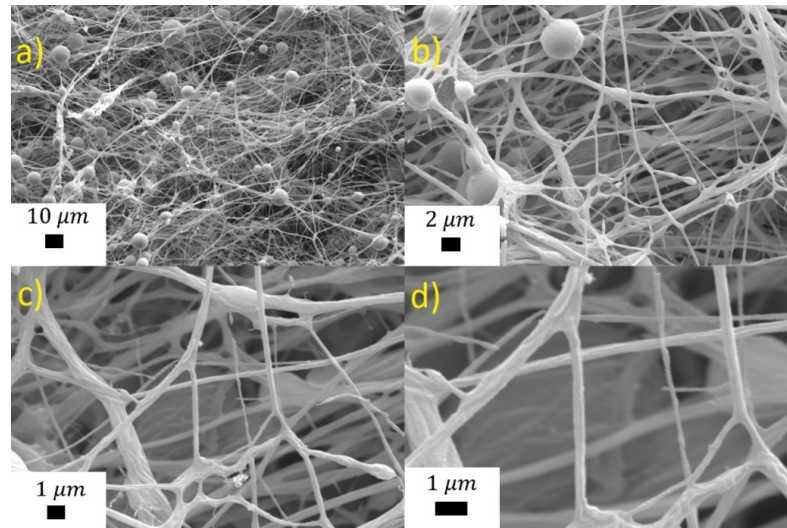
Tabela 4.18: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
Até - 150	10
150 - 200	23
200 - 250	21
250 - 300	17
300 - 350	18
350 - 400	9
400 - 450	2

Fonte: Próprio autor

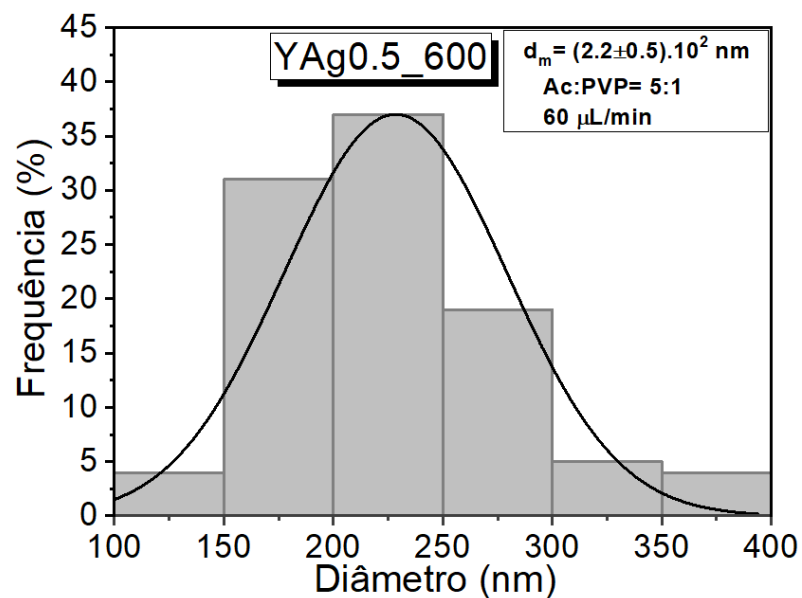
é mostrada a distribuição dos diâmetros das fibras

Figura 4.45: MEV das mantas verdes para YAg0.5_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.46: Histograma da amostra YAg0.5_600.



Fonte: Próprio autor.

Para a amostra YAg2_600, observam-se também na Figura 4.47, fibras rugosas e entrelaçadas com alguns fios rompidos. O histograma da Figura 4.48 mostra um diâmetro médio de (113 ± 32) nm, uma diminuição de $(38,6 \pm 0,8)\%$ comparado com a YAg2_V.

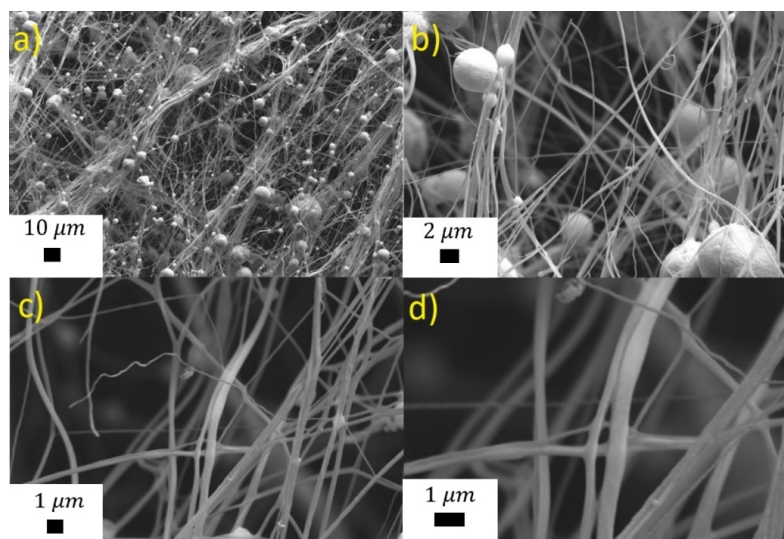
Tabela 4.19: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
100 - 150	4
150 - 200	31
200 - 250	37
250 - 300	19
300 - 350	5
350 - 400	4

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 4.20 é mostrado a distribuição dos diâmetros das fibras (nessa tabela utilizo padrões de intervalo de 20 em 20 nm já que da maneira que estávamos fazendo uma análise errada poderia ser descrita já que os tamanhos ficaram praticamente dominantes até 150 nm).

Figura 4.47: MEV das mantas verdes para YAg2_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.

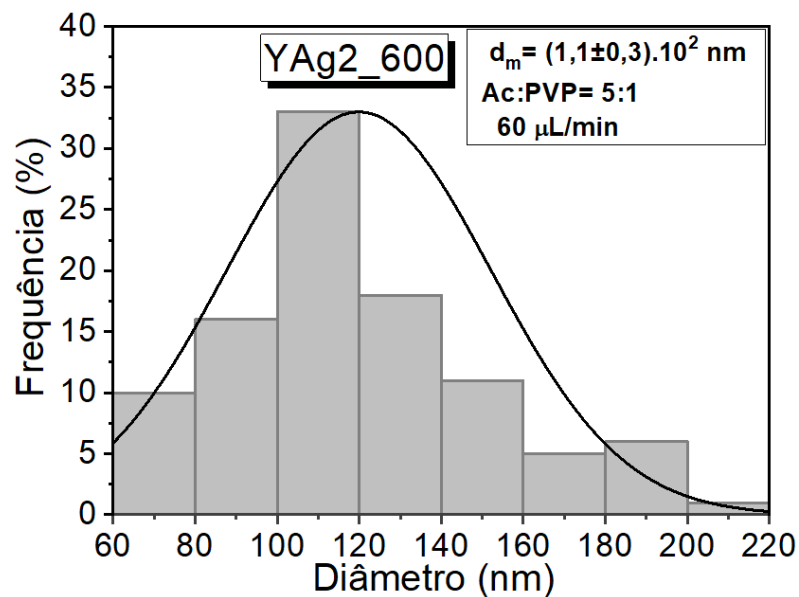


Fonte: Próprio autor.

As micrografias da Figura 4.49 mostram a morfologia da amostra YAg5_600 como sendo similar às das anteriores. Verifica-se, também, a presença de diversas gotas com variados formatos e tamanhos.

O histograma da amostra YAg5_600 é mostrada na Figura 4.50. Ela apresenta um diâmetro médio de (141 ± 65) nm e, ao comparar com a YAg5_V, houve uma diminuição de $(21,7 \pm 0,9)\%$ e, com relação às amostras YAg0_600, YAg0.5_600 e YAg2_600, houve

Figura 4.48: Histograma da amostra YAg2_600.



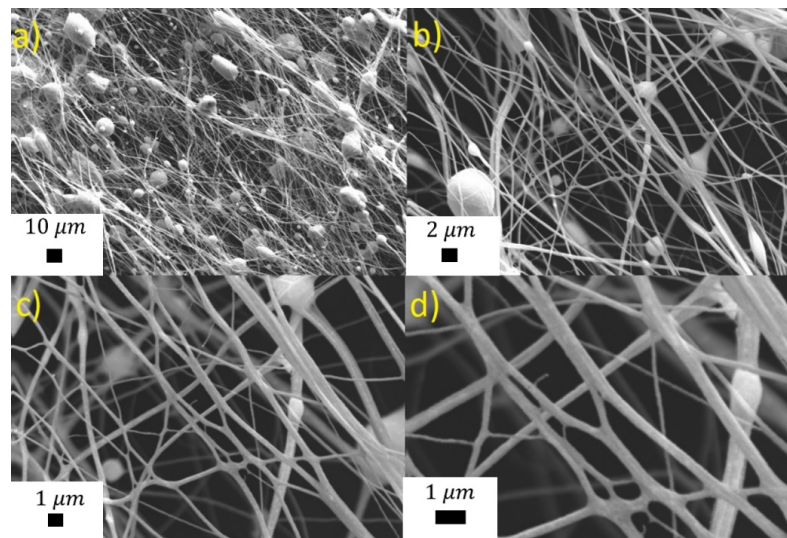
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.20: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg2_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
60 - 80	10
80 - 100	16
100 - 120	33
120 - 140	18
140 - 160	11
160 - 180	5
180 - 200	6
200 - 220	1

Fonte: Próprio autor

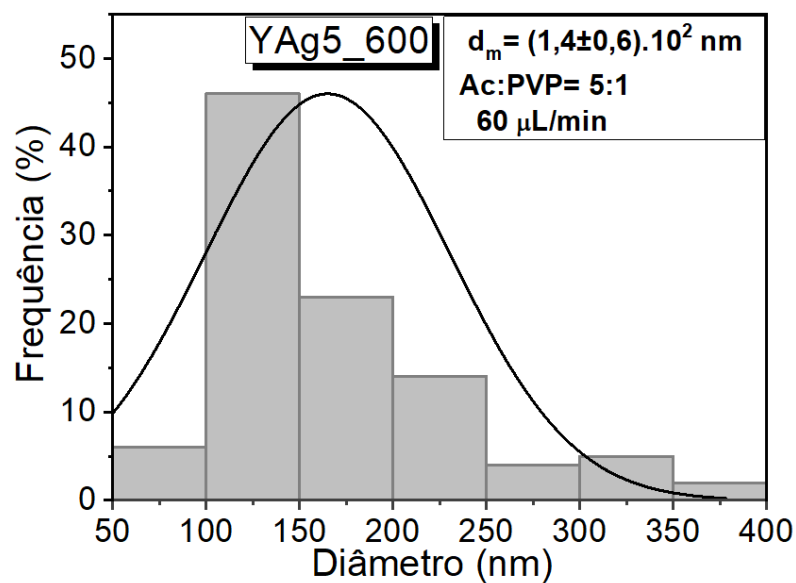
Figura 4.49: MEV das mantas verdes para YAg5_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

uma diminuição com relação à primeira de $(39,5 \pm 1,3)\%$, com a segunda uma diminuição de $(36,2 \pm 1,3)\%$ e um aumento de $(24,8 \pm 0,6)\%$ com relação à terceira, respectivamente. Podemos fazer uma análise das distribuições dos diâmetros das fibras, pelos dados da Tabela 4.21. É possível observar que a maioria das fibras tem entre 100 e 250 nm.

Figura 4.50: Histograma da amostra YAg5_600.



Fonte: Próprio autor.

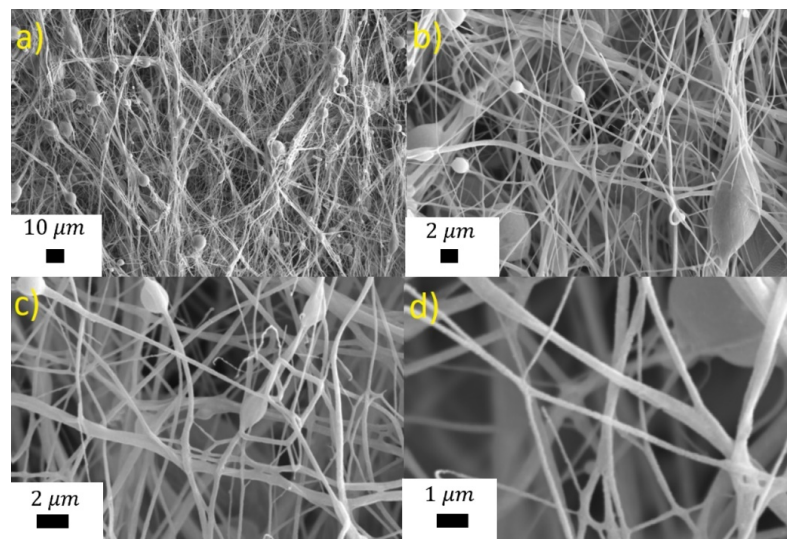
Tabela 4.21: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg5_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
50 - 100	6
100 - 150	46
150 - 200	23
200 - 250	14
250 - 300	4
300 - 350	5
350 - 400	2

Fonte: Próprio autor

O MEV da amostra YAg10 é mostrado na Figura 4.51. Novamente, tem-se uma morfologia semelhante às das amostras anteriores após o mesmo tratamento térmico.

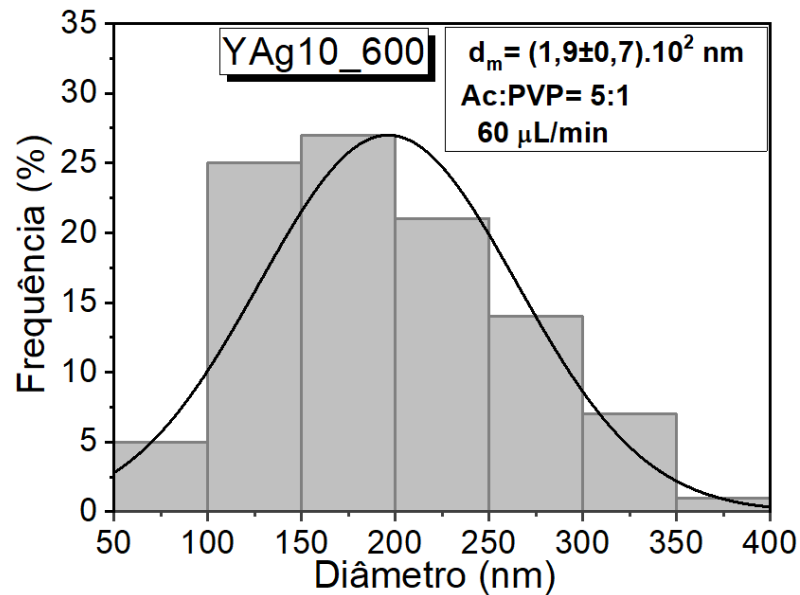
Figura 4.51: MEV das mantas verdes para YAg10_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Pelo histograma da Figura 4.52, obtém-se o diâmetro médio de (187 ± 68) nm. Em comparação com a manta verde houve uma diminuição de $(30,5 \pm 0,9)\%$. Com relação à amostra YAg0_600 houve uma diminuição de $(19,7 \pm 0,9)\%$ e para a amostra YAg0.5_600 houve uma diminuição de $(15,3 \pm 0,7)\%$. Já para a amostra YAg2_600 um aumento de $(65,5 \pm 0,4)\%$ e para a amostra YAg5_600 um aumento de $(32,6 \pm 0,6)\%$. Na Tabela 4.22 apresentamos as distribuições dos diâmetros das fibras para a amostra YAg10_600.

Figura 4.52: Histograma da amostra YAg10_600.



Fonte: Próprio autor.

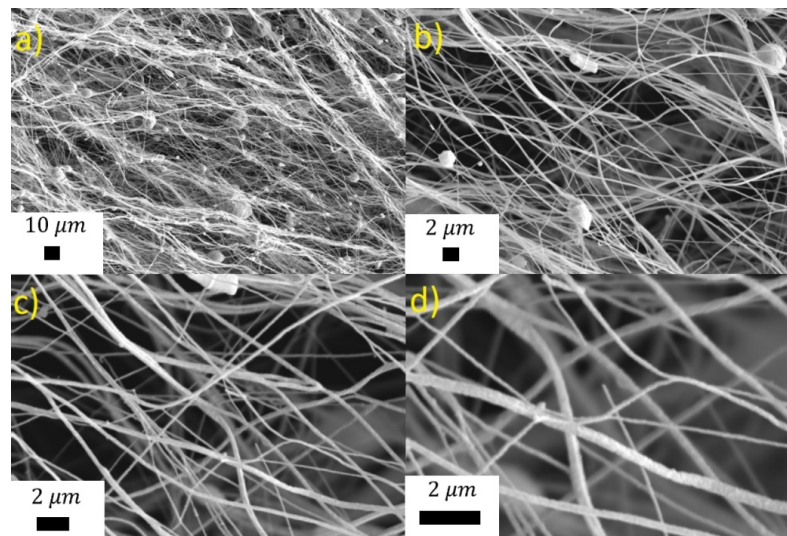
Tabela 4.22: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg10_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
50 - 100	5
100 - 150	25
150 - 200	27
200 - 250	21
250 - 300	14
300 - 350	7
350 - 400	1

Fonte: Próprio autor

Na amostra YAg20 pode ser observado uma série de *beads* distribuídas pela amostra, no entanto, essas são menores e em menor quantidade quando comparadas com outras amostras. Ao analisar a morfologia, verifica-se novamente o aspecto rugoso um pouco mais acentuado (Figura 4.53(d)), o que pode ser devido à maior quantidade de prata na amostra, auxiliando no processo de definição dos grãos do material.

Figura 4.53: MEV das mantas verdes para YAg20_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k.

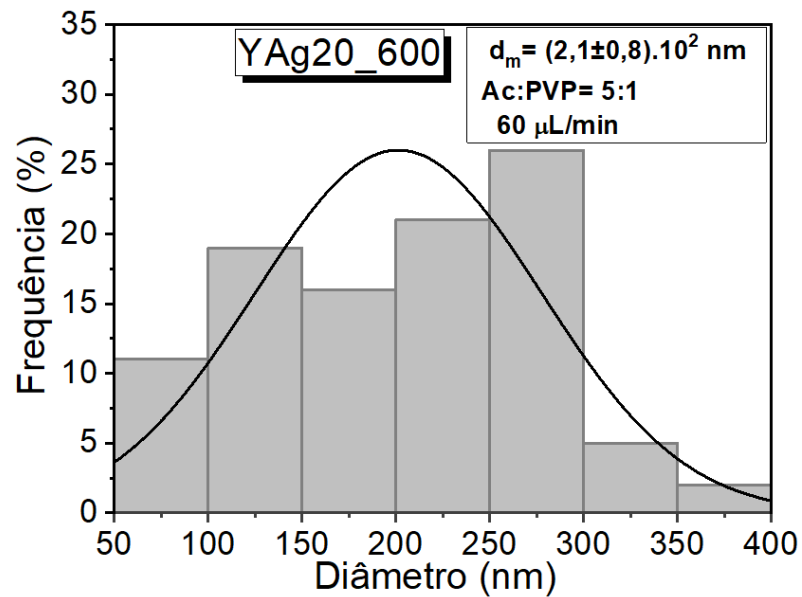


Fonte: Próprio autor.

No histograma da Figura 4.54 verificamos que o diâmetro médio foi de (206 ± 76) nm, havendo uma diminuição de $(18,6 \pm 0,9)\%$ em comparação com sua manta verde. Os diâmetros médios dessa amostra quando comparada com a YAg0_600 teve uma diminuição de $(11,6 \pm 0,8)\%$, com a amostra YAg0.5 uma diminuição de $(6,8 \pm 0,7)\%$, com a amostra YAg2_600 um aumento de $(82,3 \pm 0,4)\%$, com a amostra YAg5_600, um aumento de $(46,1 \pm 0,6)\%$ e com a amostra YAg10_600 um aumento de $(10,2 \pm 0,7)\%$. Na Tabela 4.23 podemos verificar a distribuição dos diâmetros para essa amostra.

Na Figura 95, verifica-se que a morfologia das amostras com 20% e 30% de prata são semelhantes, ou seja, na amostra YAg30_600 fibras apresentam uma superfície mais rugosa quando comparadas às outras de baixa porcentagem de prata (0.5%, 2% e 5%), indicando que a quantidade de prata inserida é, provavelmente, responsável por tal aspecto.

Figura 4.54: Histograma da amostra YAg20_600.



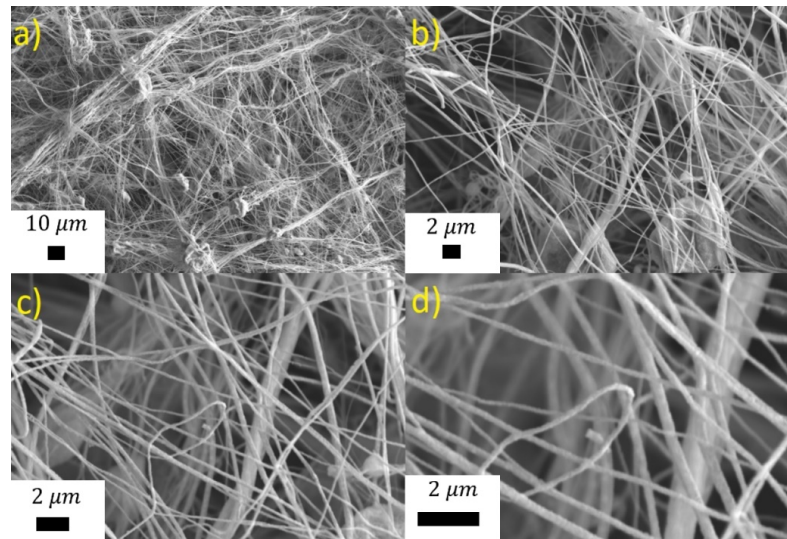
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.23: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg20_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
50 - 100	11
100 - 150	19
150 - 200	16
200 - 250	21
250 - 300	26
300 - 350	5
350 - 400	2

Fonte: Próprio autor

Figura 4.55: MEV das mantas verdes para YAg30_600. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Analisando o histograma dessa amostra, apresentado na Figura 4.56, a redução no diâmetro médio chegou a ser superior a 50% em comparação com sua manta verde, $(52 \pm 1)\%$, sendo de (191 ± 63) nm. Quando comparada com as outras amostras temos: uma diminuição de $(18 \pm 1)\%$, com relação à YAg0_600; uma diminuição de $(13,6 \pm 0,6)\%$ em relação à YAg0.5_500; um aumento de $(69 \pm 0,4)\%$ com relação à YAg2_600; um aumento de $(35,5 \pm 0,6)\%$ em comparação à YAg5_600; um aumento de $(2,1 \pm 0,7)\%$ em comparação à YAg10_600; e uma diminuição de $(7,3 \pm 0,8)\%$ comparando com YAg20_600. Em relação à distribuição de diâmetros da YAg30_600, os dados são mostrados na Tabela 4.24.

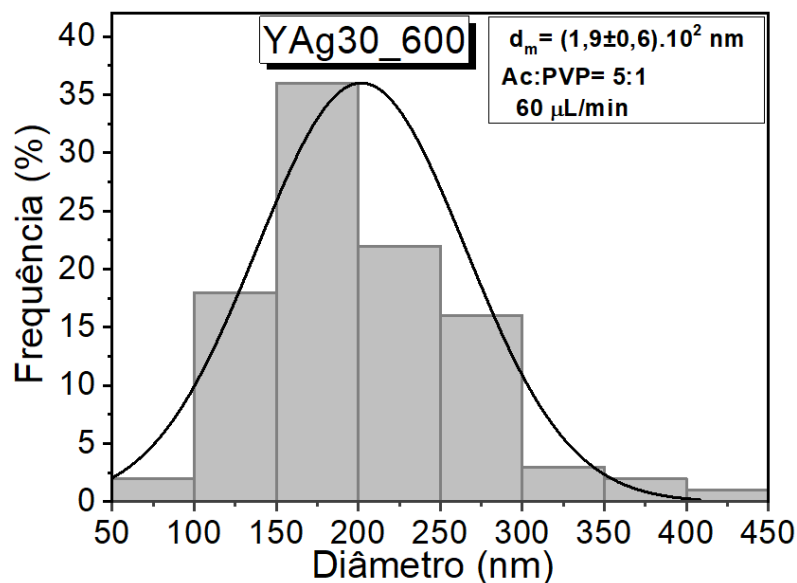
Tabela 4.24: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg30_600.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
50 - 100	2
100 - 150	18
150 - 200	36
200 - 250	22
250 - 300	16
300 - 350	3
350 - 400	2
400 - 450	1

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 4.25, apresentamos o diâmetro médio de todas as fibras após o

Figura 4.56: Histograma da amostra YAg30_600.



Fonte: Próprio autor.

segundo tratamento térmico. Considerando-se os desvios, com exceção das amostras YAg2_600 e YAg5_600, todas as fibras apresentam diâmetros semelhantes.

Tabela 4.25: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAgX_600.

Nome da amostra	Tamanho médio verdadeiro do diâmetro das fibras poliméricas (nm)
YAg0_600	233 ± 77
YAg0.5_600	221 ± 50
YAg2_600	113 ± 32
YAg5_600	141 ± 65
YAg10_600	187 ± 68
YAg20_600	206 ± 76
YAg30_600	191 ± 63

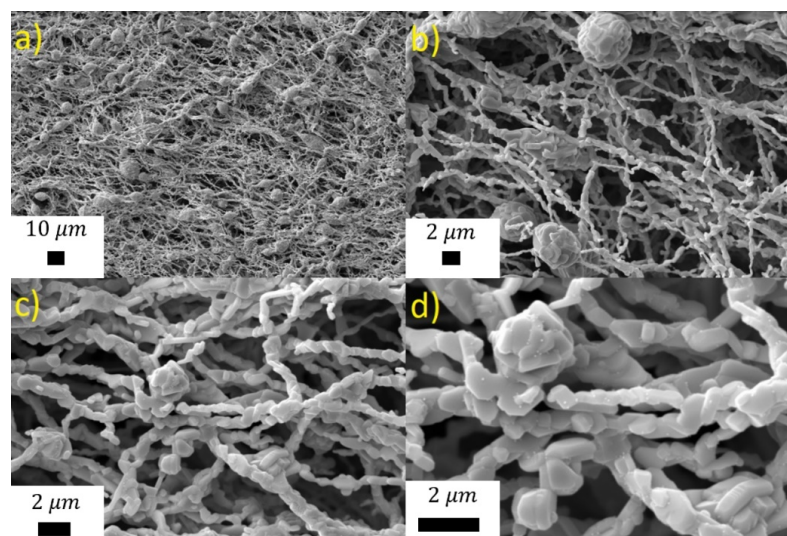
Fonte: Próprio autor

4.2.4.3 Mantas tratadas a 925°C para $\text{Y123}+(0 - 30\%)\text{Ag}$

A partir daqui iremos analisar as mantas que foram submetidas ao processo de tratamento térmico em $925^{\circ}\text{C}/1\text{h}$. Nesse caso, o sufixo “_925” foi adicionado no nome das amostras.

A micrografia da amostra YAg0 está apresentada na Figura 4.57. Percebe-se um aspecto fibroso, mais adensado do que se comparado com a mesma amostra tratada a 600°C . Os fios são granulares, resultado do processo de sinterização devido a sucessivos processos de maturação de Ostwald (successive Ostwald ripening processes), tal como ocorre com nanofios de CoFe_2O_4 [168, 169]. O aspecto granular é típico do sistema supercondutor YBCO[153]. Nas imagens, observa-se a presença de diversos grãos com tamanhos variados em formato levemente cilíndricos, resultados do processo de sinterização com os vizinhos imediatos, espalhados por toda a Figura 4.57(a). Até as gotas, mostradas na Figura 4.57(b), se apresentam como uma junção multigranular.

Figura 4.57: MEV das mantas verdes para YAg0_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



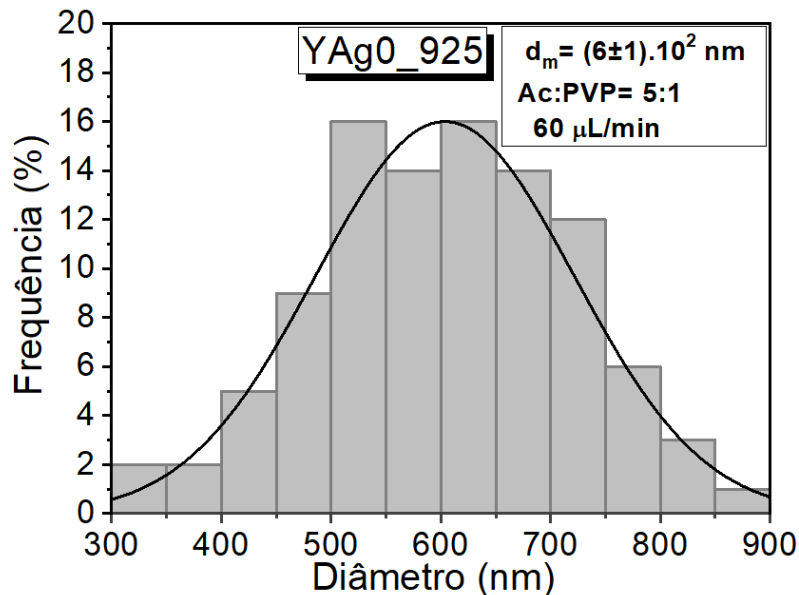
Fonte: Próprio autor.

Esses grãos são provenientes das gotas mostradas na Figura 4.57(b), uma consequência da presença de água na solução precursora.

Do histograma da Figura 4.58, obtém-se que o diâmetro médio da amostra YAg0_925 é de (613 ± 117) nm. Valor este $(163,1 \pm 0,1)\%$ maior que o do espécime YAg0_600, indicando crescimento dos grãos por sinterização, que inclui transferência de

massa entre grãos vizinhos ao longo de um único fio e, possivelmente, com fios vizinhos. A distribuição de diâmetros é apresentada na Tabela 4.26 e é possível verificar uma maior distribuição de tamanhos acima de 500 nm.

Figura 4.58: Histograma da amostra YAg0_925.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.26: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0_925.

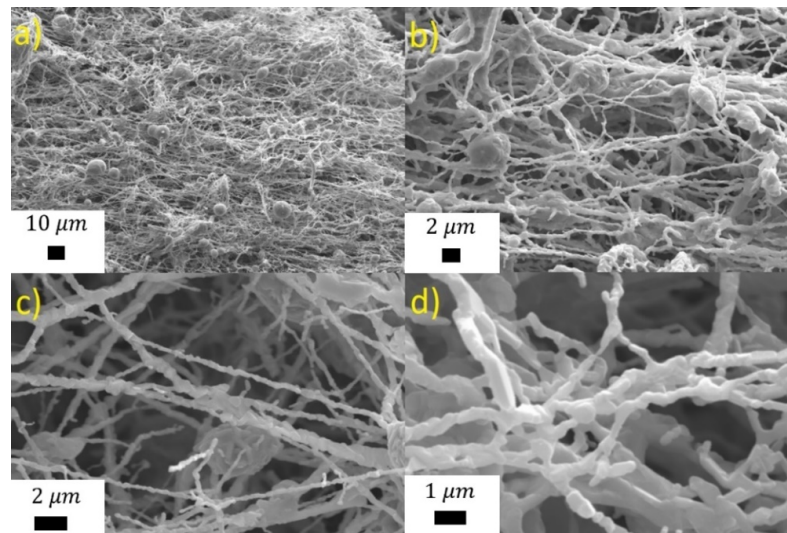
Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
300 - 350	2
350 - 400	2
400 - 450	5
450 - 500	9
500 - 550	16
550 - 600	14
600 - 650	16
650 - 700	14
700 - 750	12
750 - 800	6
800 - 850	3
850 - 900	1

Fonte: Próprio autor

Quando verificamos a amostra YAg0.5_925, apresentada na Figura 4.59, podemos ver claramente a formação das fibras após elas serem sinterizadas, o que indica o sucesso referente às primeiras amostras com inserção de prata. Seu aspecto morfológico é

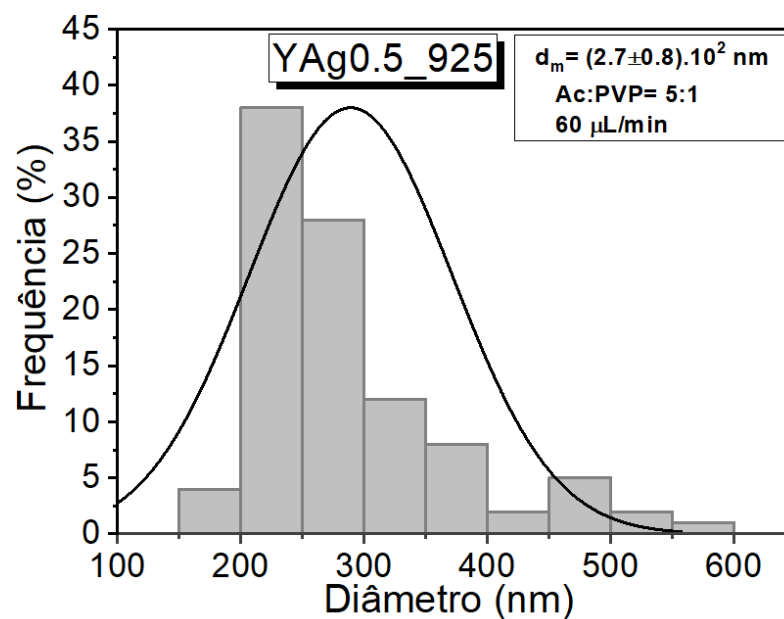
praticamente idêntico ao da amostra pura (YAg0). No entanto, com a inserção da prata houve a diminuição do diâmetro médio das fibras para (268 ± 82) nm, como pode ser verificado no histograma da Figura 4.60, diferença percentual de $(56,3 \pm 1,1)\%$ quando comparada com a YAg0_925.

Figura 4.59: MEV das mantas verdes para YAg0.5_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.60: Histograma da amostra YAg0.5_925.



Fonte: Próprio autor.

A distribuição de diâmetros é apresentada na Tabela 4.27.

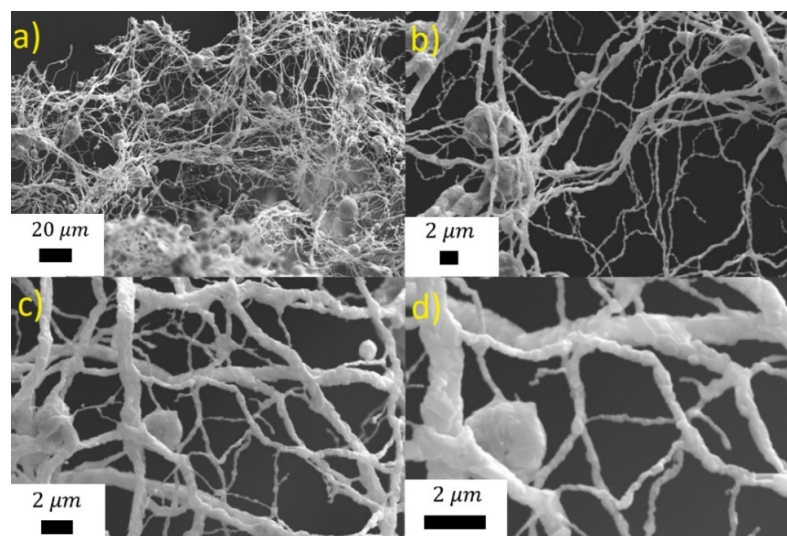
Tabela 4.27: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAg0.5_925.

Diâmetro das fibras (nm)	Porcentagem das distribuições (%)
150 - 200	4
200 - 250	38
250 - 300	28
300 - 350	12
350 - 400	8
400 - 450	2
450 - 500	5
500 - 550	2
550 - 600	1

Fonte: Próprio autor

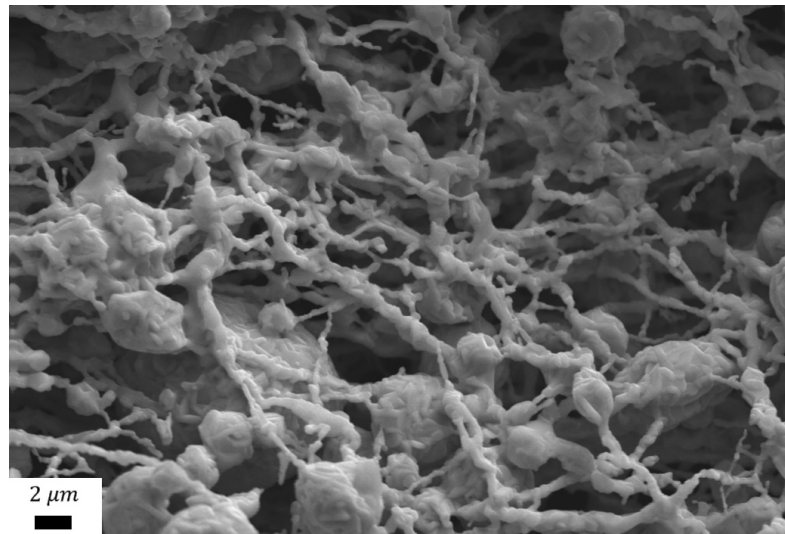
Ao analisar a amostra YAg2_925 verifica-se a presença de fibras apenas em algumas regiões da amostra, como mostrado na Figura 4.61. Em geral, como observa-se na Figura 4.62 houve um adensamento da amostra de tal forma que esta perde seu aspecto fibroso, se tornando uma amostra com alta porosidade. Devido à característica fibrosa da mesma, ela não segue o descrito por Kase[170] para amostras BSCCO, onde foi verificado que o acréscimo de prata induz um decréscimo dos grãos.

Figura 4.61: MEV das mantas verdes para YAg2_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.62: Manta YAg2 com grãos unidos após o último tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

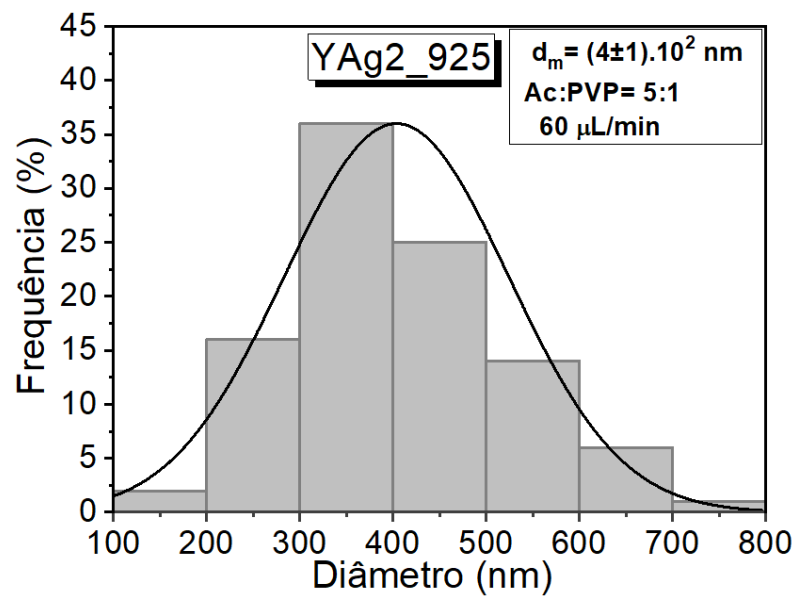
A partir daqui, foram feitos levantamentos do diâmetro dos possíveis fios presentes apenas como uma forma de mostrar o adensamento das amostras, provavelmente, devido à união de vários fios ou mesmo que aqueles encontrados provavelmente são provenientes de regiões com menor densidade de fios, naturalmente possuindo diâmetros menores. Assim, o histograma da Figura 4.63 apresenta a contagem dos 100 fios distribuídos em diversas imagens das micrografias de MEV igualmente como nas demais amostras, apesar de grande quantidade de fios acabarem se unidos uns aos outros. A amostra YAg2 possui um diâmetro médio de (389 ± 120) nm, $(36,5 \pm 0,8)\%$ menor em comparação à amostra YAg0_925.

Quanto maior a concentração de prata, mais adensadas se tornaram as amostras e, por isso, desse ponto em diante, não faz sentido expressar diâmetros de fibras. Esse adensamento pode ser acompanhado nas Figuras 4.64, 4.65, 4.66 e 4.67 para as amostras YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30, respectivamente. Essas características foram tratadas na Referência [163], um paper proveniente deste trabalho.

Supõe-se, também, que a grande quantidade de gotas presentes nas amostras auxilia no processo de adensamento do material. Indicamos que próximos trabalhos do grupo possam buscar por uma solução precursora com prata dissolvida sem o uso concomitante de ácidos e bases.

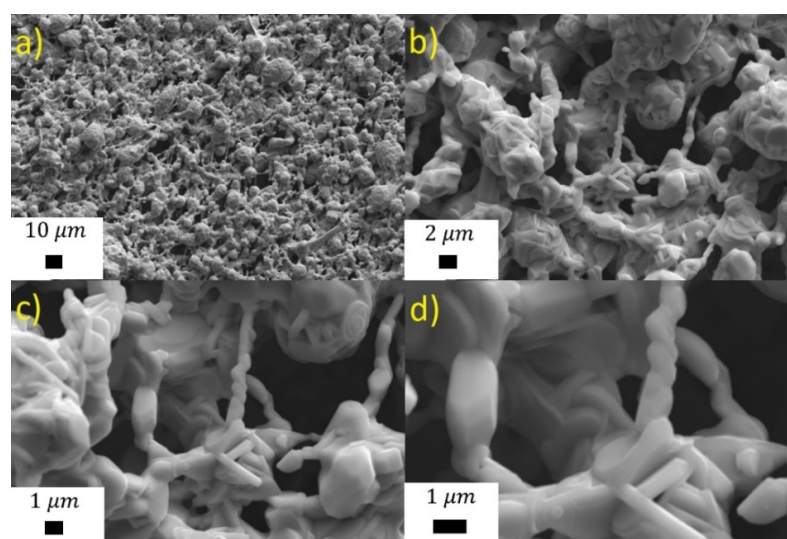
A Tabela 4.28 resume os diâmetros médio obtidos dos poucos fios encontrados nas amostras sinterizadas, em que é possível verificar um valor comum médio em torno de 500 nm, dentro das barras de erro.

Figura 4.63: Histograma da amostra YAg2_925.



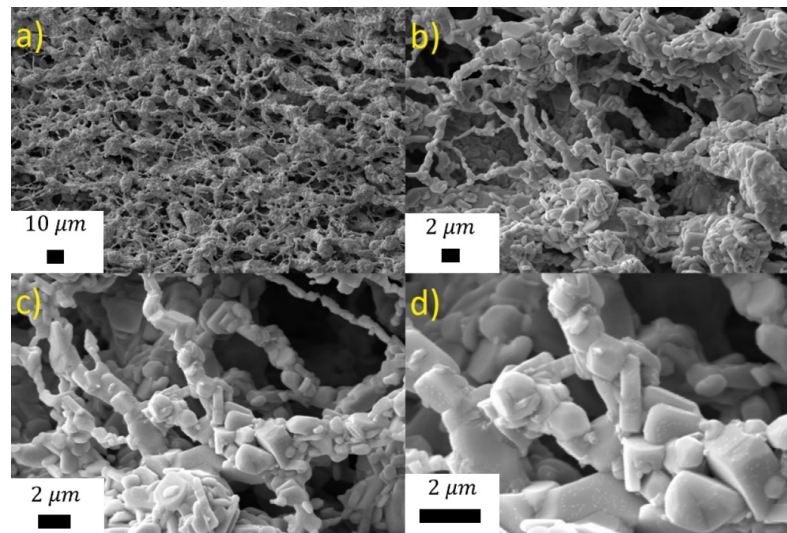
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.64: MEV das mantas verdes para YAg5_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



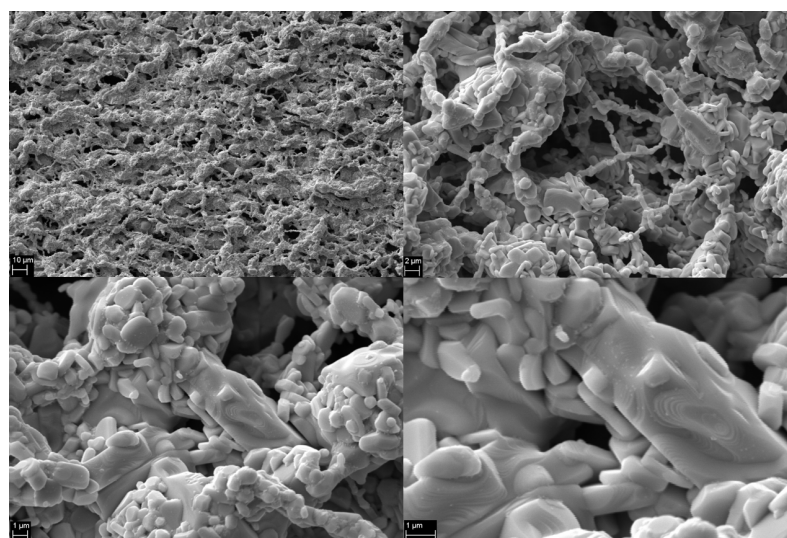
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.65: MEV das mantas verdes para YAg10_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



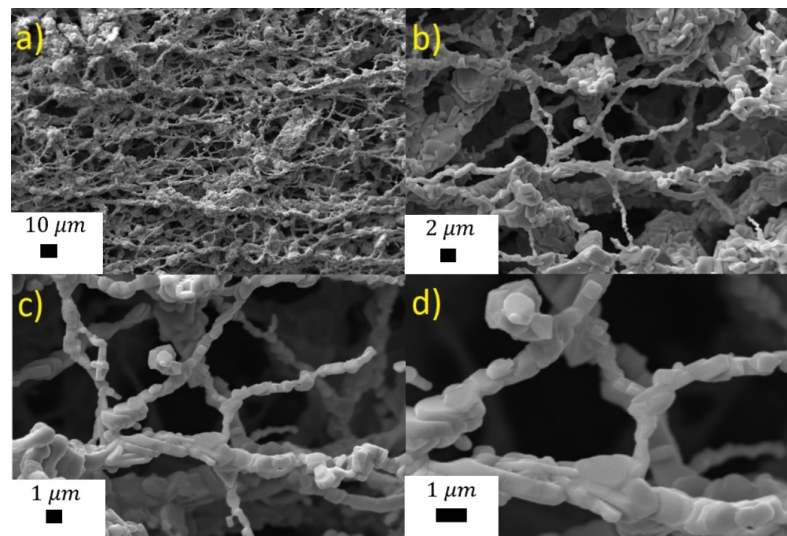
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.66: MEV das mantas verdes para YAg20_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.67: MEV das mantas verdes para YAg30_925. Ampliação de a) 1k, b) 5k, c) 10k e d) 20k vezes.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.28: Porcentagem da distribuição do tamanho das fibras da amostra YAgX_925.

Nome da amostra	Tamanho médio verdadeiro do diâmetro das fibras poliméricas (nm)
YAg0_925	302 ± 75
YAg0.5_925	291 ± 74
YAg2_925	184 ± 38
YAg5_925	180 ± 50
YAg10_925	296 ± 77
YAg20_925	253 ± 85
YAg30_925	400 ± 147

Fonte: Próprio autor

Para fazer um resumo geral dos tamanhos médios dos fios, a Tabela 4.29 apresenta os tamanhos para a fase verde, tratada a 600°C e a 925°C como função da porcentagem de prata das amostras, lembrando que as amostras a partir de 5% não foi inserida devido a não confiabilidade desses resultados como foi verificado.

Tabela 4.29: Valores de todos os tamanhos médios das fibras de Y123 e Y123 com inserção da prata.

Nome da amostra	Tamanho médio verdadeiro do diâmetro das fibras poliméricas (nm)
YAg0_V	302 ± 75
YAg0_600	233 ± 77
YAg0_925	613 ± 117
YAg0.5_V	291 ± 74
YAg0.5_600	221 ± 50
YAg0.5_925	268 ± 82
YAg2_V	184 ± 38
YAg2_600	113 ± 32
YAg2_925	398 ± 120
YAg5_V	180 ± 50
YAg5_600	141 ± 65
YAg10_V	296 ± 77
YAg10_600	187 ± 68
YAg20_V	253 ± 85
YAg20_600	206 ± 76
YAg30_V	400 ± 147
YAg30_600	191 ± 63

Fonte: Próprio autor

4.2.5 Difractometria de Raios-X dos fios cerâmicos YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30

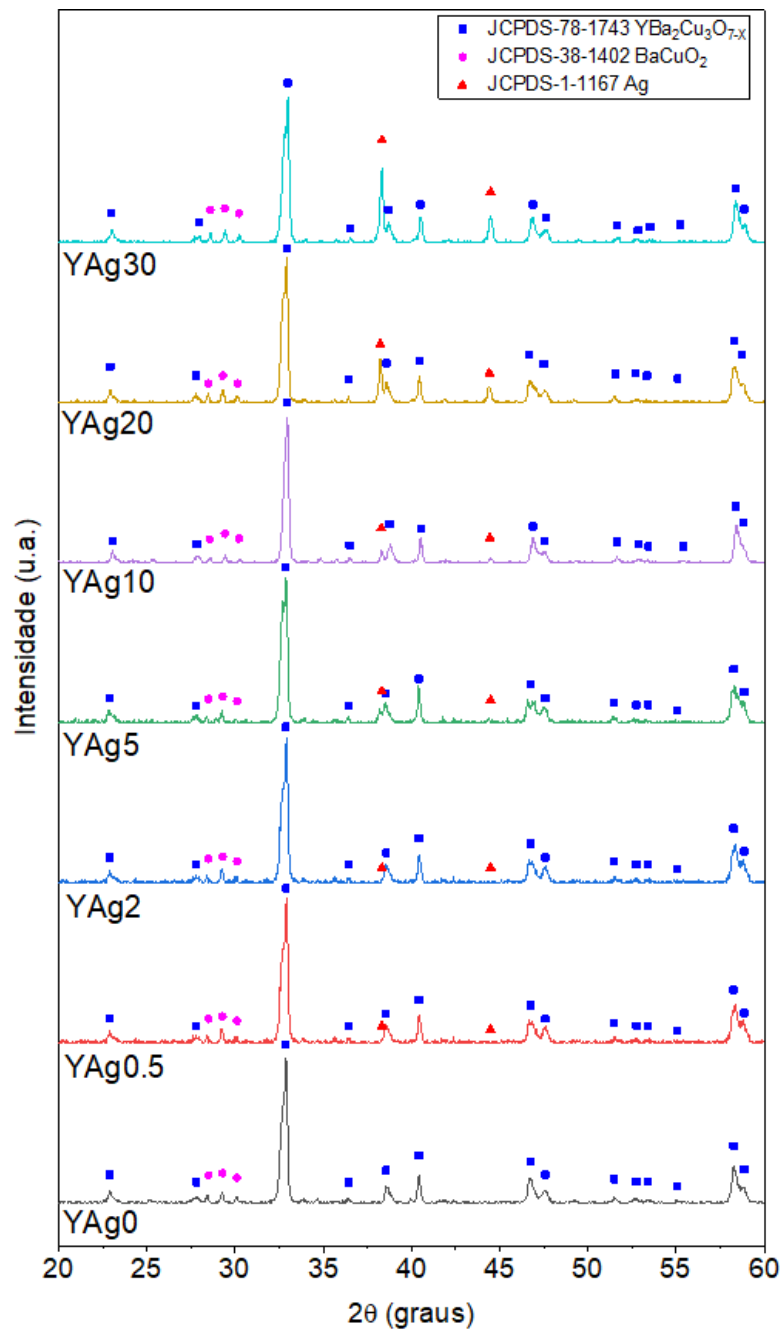
Para a realização das medidas de DRX, foi utilizado o mesmo equipamento das medições da amostra Y51. As amostras do lote com prata tratada em $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ foram completamente maceradas em almofariz com pistilo antes de serem realizadas as medidas.

Na Figura 4.68 são apresentados os difratogramas das amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30 tratadas em $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um intervalo 2θ de 20 a 60° . Nela vê-se a formação da fase principal, Y123, e também da fase secundária BaCuO_2 em todas as amostras.

A Tabela 4.30 mostra os dados usados e o tamanho de cristalito obtidos usando a Fórmula de Scherrer. Os cristalitos apresentam tamanhos que variam de 50 nm até 125 nm, variando de forma assistemática em relação a quantidade de prata.

Já na Figura 4.69 podemos ver o deslocamento da posição do pico principal em relação à quantidade de prata adicionada na amostra. É possível verificar um aumento do valor de 2θ de 0,1 grau, com exceção da amostra YAg20 a esse comportamento crescente. Nesse ponto cabe frisar a importância desse resultado, pois pode dar indícios de uma interação da Ag com a estrutura cristalina.

Figura 4.68: Difratoograma das amostras YAgX, de baixo para cima temos as amostras YAg0, YAg0.5, YAg2, YAg5, YAg10, YAg20 e YAg30 tratadas em 925 °C. Na legenda, as cartas referentes as amostras: a carta de Y123, a carta do $BaCuO_2$ para a análise de fase secundária surgida na amostra e, por fim, a carta referente a prata metálica.



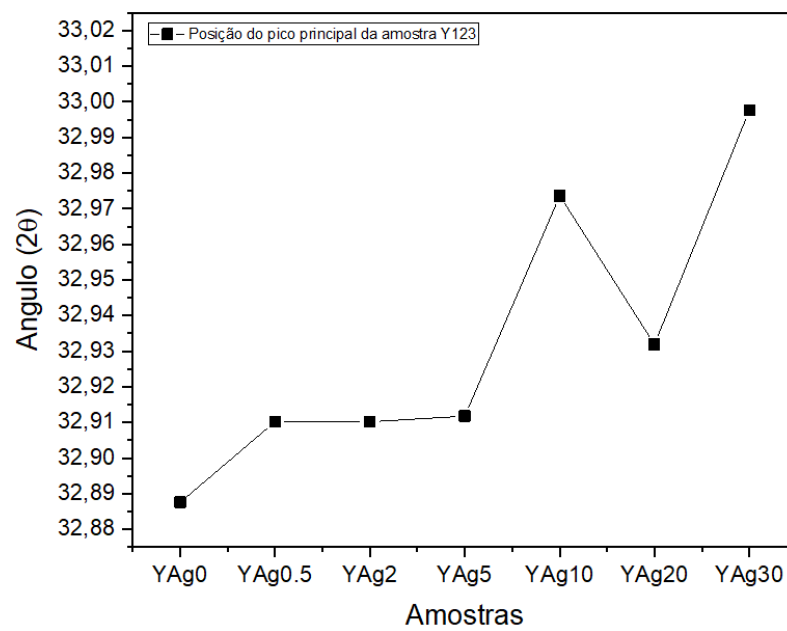
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4.30: Cálculos dos solventes de todas as amostras Y123 + %Ag

Nome	Composto	Pico	Intensidade Relativa (%)	Posição (2th)	FWHM [$^{\circ}2\theta$]	FWHM [Rad]	Tamanho do cristalito (nm)
YAg0	Y123	1	100	32,8876	0,1378	$2,4051 \times 10^{-3}$	62,78
		2	24,65	58,2305	0,2755	$4,8084 \times 10^{-3}$	34,47
		3	19,58	19,58	40,4165	$2,7471 \times 10^{-3}$	56,71
YAg0.5	Y123	1	100	32,9102	0,0984	$1,7174 \times 10^{-3}$	87,92
		2	25,99	40,4344	0,2362	$5,4960 \times 10^{-3}$	30,16
		3	19,94	40,4344	0,2362	$4,1225 \times 10^{-3}$	37,43
	Ag	1	0,02	38,0348	0,0720	$1,257 \times 10^{-3}$	121,89
2		0,01	44,3470	0,0713	$1,244 \times 10^{-3}$	125,66	
YAg2	Y123	1	100	32,9102	0,0984	$1,7174 \times 10^{-3}$	87,92
		2	25,99	40,4344	0,2362	$5,4960 \times 10^{-3}$	30,16
		3	19,94	40,4344	0,2362	$4,1225 \times 10^{-3}$	37,43
	Ag	1	0,02	38,0348	0,0720	$1,257 \times 10^{-3}$	121,89
		2	0,01	44,3470	0,0713	$1,244 \times 10^{-3}$	125,66
YAg2	Y123	1	100	32,9102	0,0984	$1,7174 \times 10^{-3}$	87,92
		2	25,99	40,4344	0,2362	$5,4960 \times 10^{-3}$	30,16
		3	19,94	40,4344	0,2362	$4,1225 \times 10^{-3}$	37,43
	Ag	1	0,02	38,0348	0,0720	$1,257 \times 10^{-3}$	121,89
		2	0,01	44,3470	0,0713	$1,244 \times 10^{-3}$	125,66
YAg2	Y123	1	100	32,9102	0,0984	$1,7174 \times 10^{-3}$	87,92
		2	25,99	40,4344	0,2362	$5,4960 \times 10^{-3}$	30,16
		3	19,94	40,4344	0,2362	$4,1225 \times 10^{-3}$	37,43
	Ag	1	0,02	38,0348	0,0720	$1,257 \times 10^{-3}$	121,89
		2	0,01	44,3470	0,0713	$1,244 \times 10^{-3}$	125,66
YAg2	Y123	1	100	32,9102	0,0984	$1,7174 \times 10^{-3}$	87,92
		2	25,99	40,4344	0,2362	$5,4960 \times 10^{-3}$	30,16
		3	19,94	40,4344	0,2362	$4,1225 \times 10^{-3}$	37,43
	Ag	1	0,02	38,0348	0,0720	$1,257 \times 10^{-3}$	121,89
		2	0,01	44,3470	0,0713	$1,244 \times 10^{-3}$	125,66

Fonte: Próprio autor

Figura 4.69: Deslocamento do pico principal (de maior intensidade) das amostras YAg0 a YAg30.



Fonte: Próprio autor.

Conclusão

Mostramos com sucesso a produção de fibras cerâmicas de Y123 com prata pela técnica SBS. Apesar da possível presença de água na solução precursora ter promovido a presença de gotas (*beads*) ao longo das mantas poliméricas.

A partir dos resultados que foram obtidos ficou claro a necessidade de um estudo mais detalhado sobre a solução, principalmente do regime de diluição do polímero e, assim, determinar a concentração mais adequada para a fiação. Assim, a atenção deve ser principalmente na viscosidade da solução de forma a ser possível produzir amostras com diâmetros mais uniformes e com menor presença de gotas nas mantas poliméricas. O estudo da solução precisa ser feito desde o princípio, de modo a entender como ela funciona sem e com as presenças dos sais metálicos (acetatos).

A análise da solução é mais complicada do que se pode supor, pois carece de informações na literatura. A rota química Sol-Gel (Pechini, por exemplo) é o que mais facilita o nosso entendimento e podemos considera-la de alta complexibilidade. No entanto, esse método não é nada eficaz para esse trabalho, já que o processo de Pechini necessita de temperaturas elevadas para a formação do gel. Nesse caso, somente queremos uma solução homogênea e concentrada sem a necessidade de aumento da temperatura durante a síntese. Para a produção de uma solução capaz de ser empregada no SBS, temos que utilizar solventes voláteis e, com isso, o aumento da temperatura nessa solução pode prejudicar a sua composição pelo fato de evaporar o solvente antes do processo de fiação. Isso aumenta a viscosidade da solução, podendo ocorrer precipitações e aumento a quantidade de gotas ou até resultar na não formação das fibras.

As amostras com baixa concentração de prata foram as que apresentaram resultados mais satisfatórios com relação à formação das fibras. Contudo, uma das grandes questões deste trabalho (e para trabalhos futuros) era usar com quantidades relativamente altas de prata (20%, 30%). Faz-se necessário estudos de tratamentos térmicos, como os de DTA apresentados na Figura 4.28, já que as amostras com 5% ou mais de prata apresentaram uma compactação após o processo de sinterização. É importante lembrar

que C. Taylor[89] comenta sobre a solubilidade da prata e, com isso, pode haver um limite para a inserção da prata nas fibras cerâmicas. Destaca-se ainda que a solução usada nesse trabalho não solubiliza quantidades acima de 30% de acetato de prata.

Com relação a massa molecular do polímero, ao que tudo indica é de extrema importância para a produção das fibras. Quando utiliza-se um polímero com maior peso molecular, a formação das fibras é facilitada, produzindo fibras mais finas[12, 171].

A viscosidade mostrada na Figura 4.25 mostra seu comportamento à medida que aumentamos a temperatura. Além disso podemos verificar por meio da Figura 4.26, as isotermas das amostras para cada um dos intervalos das temperaturas, na qual essas figuras acaba mostrando um aumento significativo da viscosidade com o aumento da temperatura, onde tal comportamento refere-se a vaporização dos solventes voláteis com temperaturas elevadas. Em termos da solução verificamos que mesmo aquela que usualmente se usa, não é suficiente para que novas adições sejam dissolvidas. No Capítulo 3 é descrita a obtenção de uma solução nova, não encontrada na literatura.

Na análise de DTA, verificou-se que o uso da prata diminui a temperatura de formação do Y123 de 925°C para temperaturas próximas a 823°C , dependendo da quantidade de prata que é utilizada, além de diminuir a temperatura de outras variáveis, como o melting. A fase BaCuO_2 esteve presente em todas as amostras produzidas e, infelizmente, ainda não foi possível a sua eliminação.

Em relação às imagens de MEV, sua análise deixa claro que estudos de tratamento térmico das amostras com prata são necessários. Com as imagens das fibras das amostras de Y51 e YAg0, pode-se verificar que quando a prata é inserida, facilita-se a fusão das fibras por um processo de compactação de toda a amostra, levando à perda das características fibrosas. Mas em relação à formação das fibras, podemos ver claramente a sua formação nas mantas verde e nas calcinadas a 600°C com tamanhos bem reduzidos como mostrado na Tabela 4.29, provavelmente tratamentos mais rápidos podem ser a solução para que as fibras não sintetizem aumentando assim o diâmetro ou aumento o tempo na temperatura máxima a fim de eliminar as fases secundárias.

Em relação ao DRX, verificamos que a solução foi sintetizada com sucesso no objetivo de produzir amostras de Y123 com e sem a inserção da prata, na qual artigos acabaram sendo produzidos desse trabalho[159, 163].

Apesar do encolhimento das amostras acima de 5% de prata, isso pode nos levar a trabalhos futuros em relação a produção de *bulks* por meio dessa nova solução, por haver esse tipo de compactação, o material pode diminuir as chances de rachaduras e

outros tipos de defeitos.

Assim, alcançando o objetivo de produzir as primeiras fibras cerâmicas de Y123 com diferentes porcentagens de prata, já que tais resultados serão extremamente importantes para o seguimento deste trabalho (discutida na seção de trabalhos futuros), como por exemplo em aplicações futuras como no transporte com os veículos de levitação (MAGLEV – Trem de levitação) e, principalmente, na área da saúde por meio de equipamentos como a ressonância magnética e produção de imagens com detectores ultrasensíveis e até em outros campos como a cosmologia, já que a Nasa e a Airbus tem investidos muito nessa área. Conhecimento esse que pode levar a população a colher esses frutos em termos da saúde, transporte seguro e, principalmente, na sustentabilidade.

Perspectiva e trabalhos futuro

Infelizmente, não foi possível caracterizar magneticamente as amostras por conta da pandemia de Covid-19 e, assim, a temperatura crítica supercondutoras não foi determinada. Em amostras sem adição de Ag, quanto mais próxima de 33 graus a posição do pico principal, melhor a estequiometria de oxigênio da fase Y123, isto é, mais próximo de 7, o que indica uma temperatura crítica mais próxima do valor de 92 – 93 K[105, 172]. Em amostras puras, isso acaba funcionando como uma figura de mérito. No entanto, como nessas amostras há a adição de prata, uma nova condição se impõe e não é possível prever o comportamento da T_C . Somado a isso, como a morfologia das amostras é diferente, pode haver um processo de oxigenação diferente nos grãos dos fios como mostrado na Figura 4.69.

Com base nisso, os próximos trabalhos devem finalmente caracterizar essas amostras por meio de medidas magnéticas a fim de verificar se elas são supercondutoras e não se romperem dentro do equipamento.

Caso seja possível, realizar medidas que pudessem comprovar uma melhora da resistência mecânica das mantas e do fio produzido. Além disso, um estudo do tratamento térmico com a adição da prata há uma diminuição da temperatura para a formação de fase discutida com os resultados da análise térmica mostrados aqui.

Impacto científico

Entendemos por impacto social não apenas produtos gerados com os quais a população possa ter acesso promovendo o seu bem estar, mas todo o conjunto de conhecimento gerado e transmitido, mesmo aqueles divulgados em meios puramente científicos. Esses conhecimentos podem gerar novos materiais e novas aplicações (produtos). No caso particular deste trabalho, a adição de prata em uma cerâmica complexa mostrou que a morfologia das amostras produzidas é afetada. Ainda, com a diminuição da temperatura de formação da fase desejada do material e de fusão parcial em cerca de $35^{\circ}C$ (redução de 3,8%) com a presença da prata, pode levar a menores gastos energéticos, principalmente, em produção em larga escala. Essa técnica pode ser usada, por exemplo, na produção de grandes pastilhas que suportem altos campos magnéticos (da ordem de alguns Teslas) com rigidez mecânica que impeça o surgimento de trincas. Com isso, sua aplicação em motores e geradores pode ser ampliada, melhorando a eficiência da produção de energia elétrica por vias sustentáveis (eólica, por exemplo). Acreditamos, ainda, que o conhecimento obtido com nossos estudos possa ser usado em outras áreas além da supercondutividade. Também destaca-se que o principal produto, com a finalização desta tese, é a formação de um recurso humano qualificado, apto a trabalhar em equipe, proativo, capacitado a exercer atividades de formação com atuação no ensino e treinado a resolver problemas que surjam em seu ambiente de trabalho.

Trabalhos publicados

Artigos:

- A.L. Pessoa, M.J. Raine, D.P. Hampshire, D.K. Namburi, J.H. Durrell, R. Zadorosny. Successful production of solution blow spun YBCO+Ag complex ceramics. *Ceramics International* 46, 24097–24101 (2020).
- Pessoa, A. L., Koblischka-Veneva, A., Carvalho, C. L., Zadorosny, R. and Koblischka, M. R. Microstructure and paramagnetic Meissner effect of $YBa_2Cu_3O_y$ nanowire networks. *Journal of Nanoparticle Research* 22, (2020).
- M. Rotta¹, M. Motta, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, W. A. Ortiz, R. Zadorosny. Solution blow spinning control of morphology and production rate of complex superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ nanowires. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019). doi:10.1007/s10854-019-01236-w.
- Maycon Rotta, Devendra K. Namburi, Yunhua Shi, Alexsander L. Pessoa, Claudio L. Carvalho, John H. Durrell, David A. Cardwell, Rafael Zadorosny. Synthesis of Y_2BaCuO_5 nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, YBCO bulk superconductors. *Ceramics International* 45, 3948–3953 (2019).
- Maycon Rotta, Maycon Motta, Alexsander Lourenço Pessoa, Claudio Luiz Carvalho, Cesar Vanderlei Deimling, Paulo Noronha Lisboa-Filho, Wilson Aires Ortiz, Rafael Zadorosny. One-pot-like facile synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting ceramic: Using PVP to obtain a precursor solution in two steps. *Materials Chemistry and Physics* 243, 122607 (2020).
- Ana M. Caffer, Davi A. D. Chaves, Alexsander L. Pessoa, Claudio L. Carvalho, Wilson A. Ortiz, Rafael Zadorosny, Maycon Motta. Optimum heat treatment to enhance the weak-link response of Y123 nanowires prepared by Solution Blow Spinning. *Superconductor Science and Technology* 1–13 (2020). doi:10.1088/1361-6668/abc8d2.

Publicações em congressos e eventos:

- Koblischka, M. R.; Koblischka-Veneva, A.; Pessoa, Alexsander Lourenço; Carvalho, Cláudio L.; Zadorosny, R. Superconducting nanowire networks and the paramagnetic Meissner effect. In: Nanotechnology 2020, 2020, Thessaloniki. NANOTECHNOLOGY 2020 Program, 2020.
- M. J. Raine, A. L. Pessoa, R. Zadorosny, J. H. Durrell, D. K. Namburi, D. P. Hampshire. Magnetic Properties of Solution Blow Spun HTS Nanowires in High Magnetic Fields. (2019). Available at: <https://www.eucas2019.org/programme/poster-sessions/materials?term=mark+raine>. (Acessado: 20o novembro 2020).
- Rotta, M.; Carvalho, C. L.; Souza, G. A.; Pessoa, A. L.; Zadorosny, R. An efficient and fast new route to obtain good quality YBCO superconductors. In: Applied Superconductivity Conference - ASC 2018, 2018, Seattle. Program Book, 2018.
- Rotta, M.; Namburi, D. K.; Pessoa, A. L.; Carvalho, C. L.; Cardwell, D. A.; Zadorosny, R. Y-211 nano wires produced by solution blow spinning (sbs) and their properties as flux pinning centers. In: applied superconductivity conference - asc 2018, 2018, seattle. Program book, 2018.
- Rotta, M.; Namburi, D. K.; Pessoa, A. L.; Carvalho, C. L.; Cardwell, D. A.; Zadorosny, R. Síntese de nanofios de Y2BaCuO5 pela técnica de Solution Blow Spinning (SBS) e sua aplicação em Supercondutores YBCO texturizados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 2018, Foz do Iguaçu. CBECIMAT 2018, 2018.
- Zadorosny, R; Pessoa, A. L.; Rotta, M.; Carvalho, C. L. Síntese inorgânica em 'One-Pot' e produção de fios cerâmicos submicrométricos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat 2018, 2018, Foz do Iguaçu. CBECIMAT 2018, 2018.
- Alexsander L. Pessoa, Ana M. Caffer, Claudio L. Carvalho, Rafael Zadorosny, Maycon Rotta, Maycon Motta, Wilson A. Ortiz, Damian P. Hampshire, Mark J. Raine, Devendra Namburi, John Durrell, Michael Koblischka. An overview of YBCO nanowires' production using the solution blow spinning technique. 10th Virtual Nanotechnology Poster Conference. The Internacional NanoScience Community. Budapest, Hungary, 2021.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Vasyukov, Y. Anahory, L. Embon, D. Halbertal, J. Cuppens, L. Neeman, A. Finkler, Y. Segev, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, *et al.*, “A scanning superconducting quantum interference device with single electron spin sensitivity,” *Nature nanotechnology*, vol. 8, no. 9, pp. 639–644, 2013.
- [2] R. Gaudio, K. Op’t Hoog, Z. Zhou, D. Sahin, and A. Fiore, “Inhomogeneous critical current in nanowire superconducting single-photon detectors,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 22, p. 222602, 2014.
- [3] T. Xiang and J. Wheatley, “Superfluid anisotropy in YBCO: Evidence for pair tunneling superconductivity,” *Physical review letters*, vol. 76, no. 1, p. 134, 1996.
- [4] L. Pathak and S. K. Mishra, “A review on the synthesis of Y–Ba–Cu-oxide powder,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 9, p. R67, 2005.
- [5] R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, R. Jose, and S. Ramakrishna, “Nanostructured ceramics by electrospinning,” *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 11, p. 7, 2007.
- [6] D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, and M. Marquez, “Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 6, pp. 1861–1869, 2006.
- [7] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, and L. H. Mattoso, “Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions,” *Journal of applied polymer science*, vol. 113, no. 4, pp. 2322–2330, 2009.
- [8] J. Yuh, L. Perez, W. M. Sigmund, and J. C. Nino, “Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers,” *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 42, no. 3, pp. 323–329, 2007.
- [9] E. A. Duarte, N. G. Rudawski, P. A. Quintero, M. W. Meisel, and J. C. Nino, “Electrospinning of superconducting YBCO nanowires,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 28, no. 1, p. 015006, 2014.

- [10] M. Rotta, L. Zadorosny, C. Carvalho, J. Malmonge, L. Malmonge, and R. Zadorosny, “YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, 2016.
- [11] M. Rotta, M. Motta, A. Pessoa, C. Carvalho, W. Ortiz, and R. Zadorosny, “Solution blow spinning control of morphology and production rate of complex superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanowires,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 9, pp. 9045–9050, 2019.
- [12] M. Rotta, *Aplicação da nova técnica de Solution Blow-Spinning (SBS) na produção de fios cerâmicos supercondutores nanométricos dos sistemas (TR)BCO e BSCCO*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2018.
- [13] M. Rotta, D. K. Namburi, Y. Shi, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, J. H. Durrell, D. A. Cardwell, and R. Zadorosny, “Synthesis of Y_2BaCuO_5 nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, ybco bulk superconductors,” *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3948–3953, 2019.
- [14] M. Rotta, M. Motta, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, C. V. Deimling, P. N. Lisboa-Filho, W. A. Ortiz, and R. Zadorosny, “One-pot-like facile synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting ceramic: Using pvp to obtain a precursor solution in two steps,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, p. 122607, 2020.
- [15] B. A. Malik, M. A. Malik, and K. Asokan, “Enhancement of the critical current density in YBCO/Ag composites,” *Chinese Journal of Physics*, vol. 55, no. 1, pp. 170–175, 2017.
- [16] J. Joo, J. Kim, and W. Nah, “Improvement of mechanical properties of YBCO-Ag composite superconductors made by mixing with metallic ag powder and solution,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 11, no. 7, p. 645, 1998.
- [17] M. Farbod and M. R. Batvandi, “Doping effect of Ag nanoparticles on critical current of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bulk superconductor,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 471, no. 3-4, pp. 112–117, 2011.
- [18] S. Reich and I. Felner, “Nonrandom ceramic superconductor-metal composites,” *Journal of applied physics*, vol. 67, no. 1, pp. 388–392, 1990.
- [19] N. D. Kumar, P. M. S. Raju, S. P. K. Naik, T. Rajasekharan, and V. Seshubai, “Effect of Ag addition on the microstructures and superconducting properties of bulk YBCO fabricated by directionally solidified preform optimized infiltration growth process,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 496, pp. 18–22, 2014.

- [20] M. Cyrot and D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. World Scientific Publishing Company, 1992.
- [21] C. Poole Jr, H. Farach, R. Creswick, and R. Prozorov, *Superconductivity*. Academic press, Amsterdam, 2007.
- [22] M.-K. Wu, J. R. Ashburn, C. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Wang, and a. Chu, “Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Physical review letters*, vol. 58, no. 9, p. 908, 1987.
- [23] P. Ching-Wu Chu, “The discovery and physics of superconductivity above 100 k,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 169, no. 1, pp. 220–240, 1988.
- [24] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, 1986.
- [25] T. N. Prize, “The nobel prize in physics.” Acessado em 16-10-2020 a [ur-lhttps://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary/](https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary/), 1987.
- [26] J. G. Bednorz, K. A. Müller, and M. Takashige, “Superconductivity in alkaline earth-substituted $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$,” *Science*, vol. 236, no. 4797, pp. 73–75, 1987.
- [27] C. Chu, P. Hor, R. Meng, L. Gao, and Z. Huang, “Evidence for superconductivity above 40 k in the La-Ba-Cu-O compound system,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 4, pp. 405–407, 1987.
- [28] P. H. Meijer, “Kamerlingh onnes and the discovery of superconductivity,” *American Journal of Physics*, vol. 62, no. 12, pp. 1105–1108, 1994.
- [29] P. Taxil and Q. Z. Yu, “Electrochemical alloying of nickel with niobium in molten fluorides,” *Journal of applied electrochemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 947–952, 1985.
- [30] J. Gavaler, “Superconductivity in Nb-Ge films above 22 k,” *Applied Physics Letters*, vol. 23, no. 8, pp. 480–482, 1973.
- [31] H. A. Boorse, “Some experimental aspects of superconductivity,” *American Journal of Physics*, vol. 27, no. 1, pp. 47–57, 1959.
- [32] C. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. Huang, R. Meng, and Y. Xue, “Superconductivity above 150 k in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures,” *Nature*, vol. 365, no. 6444, pp. 323–325, 1993.

- [33] D. R. Harshman and A. T. Fiory, “High- t_c superconductivity in Cs_3C_{60} compounds governed by local Cs – C_{60} coulomb interactions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 14, p. 145602, 2017.
- [34] H. Liu, I. I. Naumov, Z. M. Geballe, M. Somayazulu, S. T. John, and R. J. Hemley, “Dynamics and superconductivity in compressed lanthanum superhydride,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 10, p. 100102, 2018.
- [35] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, “Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity,” *Physical review letters*, vol. 119, no. 10, p. 107001, 2017.
- [36] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, “A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 2A, p. L209, 1988.
- [37] V. D. Rodrigues, *Efeitos do tratamento térmico na obtenção da fase 2223 em amostras de BSCCO com e sem substituição*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2015.
- [38] Z. Sheng and A. Hermann, “Bulk superconductivity at 120 k in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system,” *Nature*, vol. 332, no. 6160, pp. 138–139, 1988.
- [39] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo, and H. Ott, “Superconductivity above 130 k in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system,” *Nature*, vol. 363, no. 6424, pp. 56–58, 1993.
- [40] D. P. Matheis and R. L. Snyder, “The crystal structures and powder diffraction patterns of the bismuth and thallium ruddlesden-popper copper oxide superconductors,” *Powder Diffraction*, vol. 5, no. 1, pp. 8–25, 1990.
- [41] C. C. Torardi, M. Subramanian, J. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. Morrissey, T. Askew, R. Flippen, U. Chowdhry, and A. Sleight, “Crystal structure of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, a 125 k superconductor,” *Science*, vol. 240, no. 4852, pp. 631–634, 1988.
- [42] S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato, and J. Akimitsu, “Superconductivity in Tl–Ba–Cu–O system,” *Solid State Communications*, vol. 65, no. 11, pp. 1329–1331, 1988.
- [43] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, “Superconductivity in the rare-earth-free Tl – Ba – Cu – O system above liquid-nitrogen temperatures,” *Nature*, vol. 332, no. 3, pp. 55–58, 1988.
- [44] M. R. Norman, “High-temperature superconductivity in the iron pnictides,” *Pyysics*, vol. 1, no. 21, 2008.

- [45] G. Krabbes, G. Fuchs, W.-R. Canders, H. May, and R. Palka, *High temperature superconductor bulk materials: fundamentals, processing, properties control, application aspects*. John Wiley & Sons, 2006.
- [46] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation, 2004.
- [47] M. Pena and J. Fierro, “Chemical structures and performance of perovskite oxides,” *Chemical reviews*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2018, 2001.
- [48] T. P. Sheahen, *Introduction to High-Temperature Superconductivity*. Springer, 2002.
- [49] M. D. Vázquez-Navarro, *A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . PhD thesis, University of Cambridge, 1998.
- [50] P. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, and G. Santi, “Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of $SrRuO_3$,” *Physical Review B*, vol. 53, no. 8, p. 4393, 1996.
- [51] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. Bednorz, and F. Lichtenberg, “Superconductivity in a layered perovskite without copper,” *nature*, vol. 372, no. 6506, pp. 532–534, 1994.
- [52] C. Bernhard, J. Tallon, C. Niedermayer, T. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. Kremer, D. Noakes, C. Stronach, and E. Ansaldo, “Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $RuSr_2GdCu_2O_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization,” *Physical Review B*, vol. 59, no. 21, p. 14099, 1999.
- [53] Y. Ma, Z. Gao, Y. Qi, X. Zhang, L. Wang, Z. Zhang, and D. Wang, “Fabrication and characterization of iron pnictide wires and bulk materials through the powder-in-tube method,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, no. 9-12, pp. 651–656, 2009.
- [54] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor: $LaOFeP$,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 31, pp. 10012–10013, 2006.
- [55] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x= 0.05- 0.12$) with $T_c = 26k$,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, pp. 3296–3297, 2008.
- [56] E. A., “The race is on to make the first room temperature superconductor.” Acessado em 06-08-2020 a url: <https://www.chemistryworld.com/news/the-race-is-on-to-make-the-first-room-temperature-superconductor/>, 1987.

- [57] C. A. Baldan, C. Y. Shigue, and E. Ruppert Filho, “Electrical and thermal characterization of YBCO coated conductors for resistive fault current limiter applications,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 25, no. 3, pp. 1–4, 2015.
- [58] M. D. Ainslie, J. Baba, V. Salvucci, T. Nitta, T. Fukunaga, M. Shibuya, S. Torii, T. Matsumura, and T. Kumagai, “Superconducting fault current limiter design using parallel-connected YBCO thin films,” *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 19, no. 3, pp. 1918–1921, 2009.
- [59] J. Bock, M. Bludau, R. Dommerque, A. Hobl, S. Kraemer, M. Rikel, and S. Elschner, “HTS fault current limiters—first commercial devices for distribution level grids in europe,” *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 21, no. 3, pp. 1202–1205, 2011.
- [60] C. V. Deimling, *Propriedades inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; preparadas por síntese química*. Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [61] P. Udomsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon, and S. Ratreng, “The new superconductors of YBaCuO materials,” *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 23, no. 7, pp. 1377–1380, 2010.
- [62] P. Marsh, R. Fleming, M. Mandich, A. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong, and L. Martinez-Miranda, “Crystal structure of the 80 k superconductor $YBa_2Cu_4O_8$,” *Nature*, vol. 334, no. 6178, pp. 141–143, 1988.
- [63] P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski, and E. Kaldis, “Structure determination of the new high-temperature superconductor $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$,” *Nature*, vol. 334, no. 6183, pp. 596–598, 1988.
- [64] A. Aliabadi, Y. A. Farshchi, and M. Akhavan, “A new Y-based HTSC with T_c above 100 K,” *Physica C: Superconductivity and its applications*, vol. 469, no. 22, pp. 2012–2014, 2009.
- [65] A. Ekicibil, S. K. Cetin, A. O. Ayaş, A. Coşkun, T. Fırat, and K. Kıymac, “Exploration of the superconducting properties of $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ with and without Ca doping by magnetic measurements,” *Solid state sciences*, vol. 13, no. 11, pp. 1954–1959, 2011.
- [66] T. Kruaehong, S. Sujinnapram, T. Nilkamjon, S. Ratreng, and P. Udomsamuthirun, “Investigate the properties of Y211 doping effect in the new superconducting $Y_7Ba_{11}Cu_{18}O_y$ compound,” in *Advanced Materials Research*, vol. 770, pp. 26–29, Trans Tech Publ, 2013.

- [67] D. K. Namburi, Y. Shi, K. G. Palmer, A. R. Dennis, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell, "Control of Y-211 content in bulk YBC superconductors fabricated by a buffer-aided, top seeded infiltration and growth melt process," *Superconductor Science and Technology*, vol. 29, no. 3, p. 034007, 2016.
- [68] M. Thoma, Y. Shi, T. Dennis, J. Durrell, and D. Cardwell, "Effect of Y-211 particle size on the growth of single grain Y-Ba-Cu-O bulk superconductors," *Journal of Crystal Growth*, vol. 412, pp. 31–39, 2015.
- [69] G. Desgardin, I. Monot, and B. Raveau, "Texturing of high- T_c superconductors," *Superconductor Science and Technology*, vol. 12, no. 7, p. R115, 1999.
- [70] B. Wuyts, E. Osquiguil, M. Maenhoudt, S. Libbrecht, Z. Gao, and Y. Bruynseraede, "Influence of the oxygen content on the normal-state hall angle in $YBa_2Cu_3O_{x_n}$ films," *Physical Review B*, vol. 47, no. 9, p. 5512, 1993.
- [71] G. Xiao, M. Cieplak, A. Gavrin, F. Streitz, A. Bakhshai, and C. Chien, "High-temperature superconductivity in tetragonal perovskite structures: Is oxygen-vacancy order important?," *Physical review letters*, vol. 60, no. 14, p. 1446, 1988.
- [72] J. Jorgensen, B. Veal, A. P. Paulikas, L. Nowicki, G. Crabtree, H. Claus, and W. Kwok, "Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$," *Physical Review B*, vol. 41, no. 4, p. 1863, 1990.
- [73] R. Beyers, G. Lim, E. Engler, R. Savoy, T. Shaw, T. Dinger, W. Gallagher, and R. Sandstrom, "Crystallography and microstructure of $YBa_2Cu_3O_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide," *Applied physics letters*, vol. 50, no. 26, pp. 1918–1920, 1987.
- [74] A. K. Saxena, *High-Temperature Superconductors*, vol. 125. Springer Science & Business Media, 2009.
- [75] L. Fisher, A. Kalinov, S. Savel'ev, I. Voloshin, and V. Yampol'skii, "Critical current anisotropy in YBCO superconducting samples," *Physica C: Superconductivity*, vol. 309, no. 3-4, pp. 284–294, 1998.
- [76] J. D. Jorgensen, "Defects and superconductivity in the copper oxides.," *Physics Today*, vol. 44, no. 6, pp. 34–40, 1991.
- [77] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, and A. Polyanskii, "High- T_c superconducting materials for electric power applications," *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 311–320, 2001.

- [78] Y. Zhou, S. Scruggs, and K. Salama, “Effects of ionic doping on superconducting properties of melt textured $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{m}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ (m= co, ni, zn or ga) large grains,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 7, p. S556, 2006.
- [79] H. Salamati, A. A. Babaei-Brojeny, and M. Safa, “Investigation of weak links and the role of silver addition on YBCO superconductors,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, no. 10, p. 816, 2001.
- [80] E. Mogilko and Y. Schlesinger, “The route to the YBCO/Ag composite: structural and electrical properties,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 10, no. 3, p. 134, 1997.
- [81] P. Diko, G. Fuchs, and G. Krabbes, “Influence of silver addition on cracking in melt-grown YBCO,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 363, no. 1, pp. 60–66, 2001.
- [82] J. V. Congreve, Y. Shi, K. Y. Huang, A. Dennis, J. H. Durrell, and D. A. Cardwell, “Improving mechanical strength of YBCO bulk superconductors by addition of Ag,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 29, no. 5, pp. 1–5, 2019.
- [83] S. Jin, R. Sherwood, T. Tiefel, G. W. Kammlott, R. Fastnacht, M. Davis, and S. Zahurak, “Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds with noble metal additions,” *Applied physics letters*, vol. 52, no. 19, pp. 1628–1630, 1988.
- [84] T. Nishio, Y. Itoh, F. Ogasawara, M. Suganuma, Y. Yamada, and U. Mizutani, “Superconducting and mechanical properties of YBCO-Ag composite superconductors,” *Journal of materials science*, vol. 24, no. 9, pp. 3228–3234, 1989.
- [85] E. Mendoza, T. Puig, E. Varesi, A. Carrillo, J. Plain, and X. Obradors, “Critical current enhancement in YBCO-Ag melt-textured composites: influence of microcrack density,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 334, no. 1-2, pp. 7–14, 2000.
- [86] G. Bolaños, P. Prieto, D. Arias, Z. Sefrioui, and J. Santamaria, “Effect of silver doping on the transport properties of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 341, pp. 1197–1198, 2000.
- [87] Y. Zhao, C. Cheng, and J. Wang, “Roles of silver doping on joins and grain boundaries of melt-textured YBCO superconductor,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 2, p. S34, 2004.
- [88] J. Skakle, “Crystal chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 23, no. 1, pp. 1–40, 1998.
- [89] C. Taylor and C. Greaves, “The synthesis and structural characterisation of ag-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 235, pp. 853–854, 1994.

- [90] U. De, S. Natarajan, and E. Seibt, "Characterization of pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and its silver added ceramic composites by auger electron spectroscopy," *Physica C: Superconductivity*, vol. 183, no. 1-3, pp. 83–89, 1991.
- [91] F. F. Ramli, N. Abd Wahab, and A. Hashim, "Microstructure and superconducting properties of ag-substituted $\text{YBa}_2\text{Ag}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics prepared by sol-gel method," *Mal. J. Fund. Appl. Sci.*, vol. 13, pp. 82–85, 2017.
- [92] F. Chuang, D. Sue, and C. Sun, "Effects of silver doping on the superconducting YBaCu oxide," *Materials research bulletin*, vol. 30, no. 10, pp. 1309–1317, 1995.
- [93] Z. Aslanoglu, Y. Akin, M. El-Kawni, L. Arda, W. Sigmund, and Y. Hascicek, "Silver doped YBCO coated conductor development by sol-gel process," *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 13, no. 2, pp. 2755–2757, 2003.
- [94] S. Hoste, I. Van Driessche, E. Bruneel, G. Plesch, A. Cigan, and J. Manka, "Influence of silver doping on the microstructure and magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Ag}$ composites," *CERAMICS SILIKATY*, vol. 45, no. 2, pp. 76–80, 2001.
- [95] G. Shams and M. Ranjbar, "Conductivity Fluctuation and Some Parameters of High temperature Superconductor Polycrystalline $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ doped with Silver Nanoparticles," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 49, no. 6, pp. 808–819, 2019.
- [96] J. Jung, M.-K. Mohamed, S. Cheng, and J. Franck, "Flux motion, proximity effect, and critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /silver composites," *Physical Review B*, vol. 42, no. 10, p. 6181, 1990.
- [97] P. Schatzle, G. Krabbes, S. Gruss, and G. Fuchs, "Ybco/ag bulk material by melt crystallization for cryomagnetic applications," *IEEE transactions on applied superconductivity*, vol. 9, no. 2, pp. 2022–2025, 1999.
- [98] H. Azhan, F. Fariesha, S. Yusainee, K. Azman, and S. Khalida, "Superconducting Properties of Ag and Sb Substitution on Low-Density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ Superconductor," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 26, no. 4, pp. 931–935, 2013.
- [99] G. Wei, Z. Guisheng, C. Xiao, W. Aiping, H. Jiarun, B. Hailin, R. Jialie, and J. Yulei, "Joining of textured YBCO with YBCO added Ag_2O additive," *Physica C: Superconductivity*, vol. 470, no. 11-12, pp. 482–486, 2010.
- [100] F.-H. Li, Y.-N. Li, C.-C. Zhang, and Z.-G. Fan, "Recovery of valuable elements from spent $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ composite superconductor bulks," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, pp. s192–s197, 2010.

- [101] H. Fujimoto, “Flexural strength of melt-processed Y–Ba–Cu–O bulk superconductors with Ag addition measured at 77 k,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, no. 9, p. 1115, 2003.
- [102] P. d. Azambuja, P. Rodrigues Júnior, A. R. Jurelo, F. C. Serbena, C. E. Foerster, R. M. Costa, G. B. d. Souza, C. M. Lepienski, and A. L. Chinelatto, “Effects of Ag addition on some physical properties of granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 39, no. 4, pp. 638–644, 2009.
- [103] L. Wang, T. Qu, F. Feng, S. Zou, Z. Yang, Z. Ma, and P. Feng, “Improvement of bi-layered YBCO superconducting films by using Ag and Oau interlayers,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 3, pp. 3394–3399, 2020.
- [104] E. S. Sanchez, *Estudo experimental e numérico da força de levitação magnética em supercondutores de alta temperatura crítica*. Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [105] M. Motta, *Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- [106] C. P. Bean, “Magnetization of high-field superconductors,” *Reviews of modern physics*, vol. 36, no. 1, p. 31, 1964.
- [107] C. Jooss, J. Albrecht, H. Kuhn, S. Leonhardt, and H. Kronmüller, “Magneto-optical studies of current distributions in high- T_c superconductors,” *Reports on progress in Physics*, vol. 65, no. 5, p. 651, 2002.
- [108] E. Altshuler and T. Johansen, “Colloquium: Experiments in vortex avalanches,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, no. 2, p. 471, 2004.
- [109] Y. Kim, C. Hempstead, and A. Strnad, “Critical persistent currents in hard superconductors,” *Physical Review Letters*, vol. 9, no. 7, p. 306, 1962.
- [110] W. Fietz, M. Beasley, J. Silcox, and W. Webb, “Magnetization of superconducting Nb-25% Zr wire,” *Physical Review*, vol. 136, no. 2A, p. A335, 1964.
- [111] Q. Lam, Y. Kim, and C. Jeffries, “Nonlinear electrodynamics in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Measurements and models of complex permeability,” *Physical Review B*, vol. 42, no. 7, p. 4846, 1990.
- [112] S. Coyle, Y. Wu, K.-T. Lau, D. De Rossi, G. Wallace, and D. Diamond, “Smart nanotextiles: a review of materials and applications,” *MRS bulletin*, vol. 32, no. 5, pp. 434–442, 2007.

- [113] D. H. Ho, S. Cheon, P. Hong, J. H. Park, J. W. Suk, D. H. Kim, J. T. Han, and J. H. Cho, “Multifunctional smart textronics with blow-spun nonwoven fabrics,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 24, p. 1900025, 2019.
- [114] C. B. Murray, a. C. Kagan, and M. Bawendi, “Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies,” *Annual review of materials science*, vol. 30, no. 1, pp. 545–610, 2000.
- [115] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, “One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications,” *Advanced materials*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [116] D. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, “Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, no. 25, p. R433, 2001.
- [117] J. M. Gibson *et al.*, “Reading and writing with electron beams,” *Physics Today*, vol. 50, no. 10, pp. 56–61, 1997.
- [118] S. Hong, J. Zhu, and C. A. Mirkin, “Multiple ink nanolithography: toward a multiple-pen nano-plotter,” *Science*, vol. 286, no. 5439, pp. 523–525, 1999.
- [119] Y. Zhu, H. Zhang, X. Sun, S. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. Wang, and D. Yu, “Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 1, pp. 144–146, 2003.
- [120] S. Weng, Y. Zheng, C. Zhao, J. Zhou, L. Lin, Z. Zheng, and X. Lin, “Cuo nanoleaf electrode: facile preparation and nonenzymatic sensor applications,” *Microchimica Acta*, vol. 180, no. 5-6, pp. 371–378, 2013.
- [121] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. De Heer, “Carbon nanotubes—the route toward applications,” *science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.
- [122] S. Nawaz, R. Arpaia, T. Bauch, and F. Lombardi, “Approaching the theoretical depairing current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanowires,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 495, pp. 33–38, 2013.
- [123] A. Bezryadin, “Quantum suppression of superconductivity in nanowires,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 4, p. 043202, 2008.
- [124] A. Semenov, P. Haas, B. Günther, H.-W. Hübers, K. Il’in, M. Siegel, A. Kirste, J. Beyer, D. Drung, T. Schurig, *et al.*, “An energy-resolving superconducting nanowire photon counter,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 10, p. 919, 2007.

- [125] P. Karthik, S. P. Singh, *et al.*, “Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics,” *Rsc Advances*, vol. 5, no. 95, pp. 77760–77790, 2015.
- [126] Z. Yang, H. Qian, H. Chen, and J. N. Anker, “One-pot hydrothermal synthesis of silver nanowires via citrate reduction,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 352, no. 2, pp. 285–291, 2010.
- [127] A. Rogina, “Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery,” *Applied Surface Science*, vol. 296, pp. 221–230, 2014.
- [128] H. Zhou, H. Wang, H. Niu, and T. Lin, “Electrospun fibrous membranes with super-large-strain electric superhydrophobicity,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [129] N. Bhardwaj and S. C. Kundu, “Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique,” *Biotechnology advances*, vol. 28, no. 3, pp. 325–347, 2010.
- [130] J. Yuh, L. Perez, W. M. Sigmund, and J. C. Nino, “Electrospinning of complex oxide nanofibers,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 37, no. 1-2, pp. 254–259, 2007.
- [131] F. Li, Z. Kang, X. Huang, and G.-J. Zhang, “Fabrication of zirconium carbide nanofibers by electrospinning,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 10137–10141, 2014.
- [132] Y. Greenberg, Y. Lumelsky, M. Silverstein, and E. Zussman, “Ybco nanofibers synthesized by electrospinning a solution of poly (acrylic acid) and metal nitrates,” *Journal of materials science*, vol. 43, no. 5, pp. 1664–1668, 2008.
- [133] E. J. Saleh, J. Mohamad Ashry, H. Muhammad, and J. Rajan, “A review of process parameters and morphology of HTS YBCO by electrospinning technique,” *The National Conference for Postgraduate Research*, 2016.
- [134] J. E. Oliveira, E. A. Moraes, R. G. Costa, A. S. Afonso, L. H. Mattoso, W. J. Orts, and E. S. Medeiros, “Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables,” *Journal of applied polymer science*, vol. 122, no. 5, pp. 3396–3405, 2011.
- [135] J. L. Daristotle, A. M. Behrens, A. D. Sandler, and P. Kofinas, “A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 51, pp. 34951–34963, 2016.

- [136] G. C. Dadol, A. Kilic, L. D. Tijing, K. J. A. Lim, L. K. Cabatingan, N. P. B. Tan, E. Stojanovska, and Y. Polat, "Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications," *Materials Today Communications*, vol. 25, p. 101656, 2020.
- [137] R. Atif, J. Khaliq, M. Combrinck, A. H. Hassanin, N. Shehata, E. Elnabawy, and I. Shyha, "Solution Blow Spinning of Polyvinylidene Fluoride Based Fibers for Energy Harvesting Applications: A Review," *Polymers*, vol. 12, no. 6, p. 1304, 2020.
- [138] R. M. da Costa Farias, R. R. Menezes, J. E. Oliveira, and E. S. de Medeiros, "Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS)," *Materials Letters*, vol. 149, pp. 47–49, 2015.
- [139] D. L. Costa, R. S. Leite, G. A. Neves, L. N. de Lima Santana, E. S. Medeiros, and R. R. Menezes, "Synthesis of TiO_2 and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning," *Materials Letters*, vol. 183, pp. 109–113, 2016.
- [140] H. Ishikawa, T. Suzuki, H. Orita, T. Uchimaru, and Y. Hayashi, "High-yielding synthesis of the anti-influenza neuraminidase inhibitor (-)-oseltamivir by two "one-pot" sequences," *Chemistry—A European Journal*, vol. 16, no. 42, pp. 12616–12626, 2010.
- [141] H. Lebel, C. Ladjel, and L. Br ethous, "Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in one-pot multicatalytic processes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 43, pp. 13321–13326, 2007.
- [142] M. Kakihana, "Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 6, no. 1, pp. 7–55, 1996.
- [143] A. L. Pessoa, *Sintese dos supercondutores Y123 e Y358 pelo m etodo dos precursores polimericos modificado utilizando fornos convencionais e de micro-ondas*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2016.
- [144] J. Dawley, P. Clem, T. Boyle, L. Ottley, D. Overmyer, and M. Siegal, "Rapid processing method for solution deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films," *Physica C: Superconductivity*, vol. 402, no. 1-2, pp. 143–151, 2004.
- [145] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, and Y. Xia, "Poly (vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions," *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8563–8570, 2006.
- [146] N. Yahya and M. H. Zakariah, "Synthesis and Characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) via sol-gel method for Development of Superconducting Quantum

- Interference Device Magnetometer,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 12, no. 10, pp. 8147–8152, 2012.
- [147] J. R. Taylor, *Introdução à análise de erros: o estudo de incertezas em medições físicas*. Bookman Editora, 2009.
- [148] C. venezolana de normas industriales ministerio de fomento, *especificaciones e instrucciones de operación para viscosímetros cinemáticos capilares de vidrio*, 1991.
- [149] J. M. Gorham, R. I. MacCuspie, K. L. Klein, D. H. Fairbrother, and R. D. Holbrook, “Uv-induced photochemical transformations of citrate-capped silver nanoparticle suspensions,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 10, pp. 1–16, 2012.
- [150] Z. Shen, Y. Wang, W. Chen, L. Fei, K. Li, H. L. W. Chan, and L. Bing, “Electrospinning preparation and high-temperature superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanotubes,” *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 11, pp. 3985–3990, 2013.
- [151] Q. Ma, J. Wang, X. Dong, W. Yu, and G. Liu, “Electrospinning fabrication of high-performance magnetic photoluminescent bifunctional coaxial nanocables,” *Chemical engineering journal*, vol. 222, pp. 16–22, 2013.
- [152] H. Park and H. Lee, “Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors via attrition-milled intermediate oxide precursor containing $\text{BaCuO}_{2.5}$,” *Metals and Materials International*, vol. 7, no. 3, pp. 269–279, 2001.
- [153] A. Knizhnik, G. Shter, G. Grader, G. Reisner, and Y. Eckstein, “Interrelation of preparation conditions, morphology, chemical reactivity and homogeneity of ceramic YBCO,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 400, no. 1-2, pp. 25–35, 2003.
- [154] A. Stoyanova-Ivanova, S. Terzieva, S. Georgieva, B. Blagoev, D. Kovacheva, A. Zaleski, and V. Mikli, “Superconductivity and magnetic studies of bulk y123/bacuo2 composite,” *Romanian Journal of Physics*, vol. 63, no. 1-2, 2018.
- [155] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [156] M. Raine, “Magnetic properties of solution blow spun hts nanowires in high magnetic fields.” Acessado em 08-08-2020 a url <https://www.eucas2019.org/programme/poster-sessions/materials?term=mark+raine>, 2019.
- [157] S. P. K. Naik and P. M. S. Raju, “Microstructural and magnetic properties of YBCO nanorods: synthesized by template growth method,” *AIMS Materials Science*, vol. 3, no. 3, pp. 916–926, 2016.

- [158] J. Sonier, C. Kaiser, V. Pacradouni, S. Sabok-Sayr, C. Cochrane, D. MacLaughlin, S. Komiya, and N. Hussey, “Direct search for a ferromagnetic phase in a heavily overdoped nonsuperconducting copper oxide,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 40, pp. 17131–17134, 2010.
- [159] A. Pessoa, A. Koblischka-Veneva, C. Carvalho, R. Zadorosny, and M. Koblischka, “Microstructure and paramagnetic meissner effect of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ nanowire networks,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 12, pp. 1–10, 2020.
- [160] F. Dias, V. Vieira, M. De Almeida, A. Falck, P. Pureur, J. Pimentel Jr, and X. Obradors, “Paramagnetic Meissner effect at high fields in YCaBaCuO single crystal and melt-textured YBaCuO ,” *Physica C: Superconductivity and its applications*, vol. 470, pp. S111–S112, 2010.
- [161] M. R. Koblischka, X. L. Zeng, T. Karwoth, T. Hauet, and U. Hartmann, “Magnetic properties of electrospun non-woven superconducting fabrics,” *AIP Advances*, vol. 6, no. 3, p. 035115, 2016.
- [162] D. Luzhbin, A. Pan, V. Komashko, V. Flis, V. Pan, S. Dou, and P. Esquinazi, “Origin of paramagnetic magnetization in field-cooled $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 2, p. 024506, 2004.
- [163] A. Pessoa, M. Raine, D. Hampshire, D. Namburi, J. Durrell, and R. Zadorosny, “Successful production of solution blow spun $\text{YBCO}+\text{Ag}$ complex ceramics,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 15, pp. 24097–24101, 2020.
- [164] X. Tang, Y. Zhao, and J.-C. Grivel, “Influence of initial ph on the microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting thin films derived from DEA-aqueous sol-gel method,” *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 7735–7741, 2013.
- [165] S. Sakka, “Sol-gel processing of insulating, electroconducting and superconducting fibers,” *Journal of non-crystalline solids*, vol. 121, no. 1-3, pp. 417–423, 1990.
- [166] D. Amaral, *Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através do Método Pechini*. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2007.
- [167] S. Kohayashi, S. Yoshizawa, H. Miyairi, H. Nakane, and S. Nagaya, “Large domain growth of Ag-doped YBaCuO -system superconductor,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 53, no. 1-2, pp. 70–74, 1998.
- [168] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, X. Zhou, and J. Meng, “Preparation of one-dimensional CoFe_2O_4 nanostructures and their magnetic properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 39, pp. 15171–15175, 2008.

- [169] A. M. Caffer, D. A. Chaves, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, W. A. Ortiz, R. Zadorosny, and M. Motta, “Optimum heat treatment to enhance the weak-link response of Y123 nanowires prepared by Solution Blow Spinning,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 34, no. 2, p. 025009, 2021.
- [170] J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. Dietderich, and H. Maeda, “Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 27, no. 2, pp. 1254–1257, 1991.
- [171] S. Srinivasan, S. S. Chhatre, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, “Solution spraying of poly (methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces,” *Polymer*, vol. 52, no. 14, pp. 3209–3218, 2011.
- [172] M. Motta, C. Deimling, M. J. Saeki, and P. N. Lisboa-Filho, “Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, no. 2, pp. 201–207, 2008.