UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA

Aplicação da técnica de fiação por sopro de solução e a síntese de nanofios de CuO pela rota dos acetatos

Ilha Solteira

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Aplicação da técnica de fiação por sopro de solução e a síntese de nanofios de CuO pela rota dos acetatos"

ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Rafael Zadorosny
Coorientadora: Márcia Regina de Moura Aouada

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586a

Silva, Alex Nascimento Bitencourt da.
Aplicação da técnica de fiação por sopro de solução e a síntese de nanofios de CuO pela rota dos acetatos / Alex Nascimento Bitencourt da Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019
85 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2019

Orientador: Rafael Zadorosny
Coorientadora: Márcia Regina de Moura Aouada
Inclui bibliografia

1. Nanofibras. 2. Fiação por sopro. 3. Óxido de cobre II. 4. Polivinilpirrolidona - PVP.

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atencimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Aplicação da técnica de fiação por sopro de solução e a síntese de nanofios de CuO pela rota dos acetatos

AUTOR: ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA
ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

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

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Ilha Solteira, 02 de setembro de 2019

Dedico a minha querida mãe Irene Batista Nascimento (In memoriam), ao meu pai, Jose Bitencourt da Silva, que nunca me deixaram faltar a oportunidade dos estudos.

As minhas irmãs Aline Nascimento Bitencourt da Silva e Agatha Nascimento Bitencourt da Silva, por sempre estarem comigo nesta longa caminhada que é a vida.

"A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e daí? Nós devemos ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada.

Marie Curie

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Rafael Zadorosny por ter me escolhido e incumbido a tarefa árdua de implementação de um caráter químico ao grupo de desenvolvimento e aplicações de novos materiais – GDAM, tenho certeza que jamais esquecerei de suas orientações e ensinamentos.

À minha coorientadora, Márcia Regina de Moura Aouada, por todas as informações e ensinamentos perante ao rumo da química passados.

A todos os amigos que passaram ou estiveram presente no grupo GDAM durante meus estudos: Alexsander Lourenço Pessoa, Ana Maria Caffer, Gisele Aparecida de Souza e Maycon Rotta. Pode ter certeza que todos os momentos vividos serão eternizados em minha memória, e todos eles foram cruciais para o término deste trabalho.

A todos os professores e técnicos do DFQ, que sempre me ajudaram quando houve a necessidade. Em especial ao técnico Élton Jose de Souza, que não mediu esforços ao fazer as medições de MEV para este trabalho.

Em especial a todos de minha família. Meu pai, Jose Bitencourt da Silva e sua companheira Jaqueline Oliveira, que em minhas idas e voltas tinham de escutar todos meus relatos referentes à pesquisa. Minhas irmãs, Aline Nascimento Bitencourt da Silva e Agatha Nascimento Bitencourt da Silva, que me apoiaram desde o primeiro momento que decidi dar o próximo passo da graduação.

Aos meus amigos e irmãos de Votuporanga, Felipe, Joyce, Lucas, Miriã, Pablo, Lyandra e Paulo, por sempre me apoiarem nas minhas decisões e escutarem meus desabafos.

À minha amiga desde minha infância, Marlene Gomes Celestino, por estar sempre comigo, me apoiando e corrigindo. Sempre me lembrarei de nossas conversas intermináveis ao telefone, isso também me ajudou, e muito, a terminar esse trabalho.

A todos os amigos que compareciam no momento do cafezinho de manhã ou pela tarde, todos os dias.

Jamais esquecei o passeio Niterói, 326 e todos os participantes desta incrível casa, Bruno, Leonardo, Luís Henrique e Matheus. Levarei todos os momentos aqui passados para sempre em minha memória.

Não posso me esquecer do Colégio Atenas de Chapadão do Sul – MS, e todos seus colaboradores, por ter me apoiado nessa etapa de minha vida. Em especial aos professores de viagem da terça feira, Prof. Roberto, eterno “Postin” e Prof. Tadeu, por sempre estarem me dando dicas e ensinamentos sobre os estudos e sobre a vida. E claro, não posso me esquecer do Prof. Adriano Mendes dos Santos, o eterno “Frajola”, que foi o primeiro a saber de meu aceite no programa de pós-graduação e me apoiou desde então.

Aos professores, Fauze Ahmad Aouada, Fernando Rogério de Paula e Marcelo Ornaghi Orlandi por terem aceito o convite e terem participado em meu exame geral de qualificação e exame de defesa, passando diversas dicas e instruções para uma excelente finalização desse trabalho.

Por fim, à FAPESP por financiar o projeto 2016/12390-6 do grupo GDAM e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Obrigado.

RESUMO

A classe de materiais constituída pelos óxidos nanoestruturados têm ganhado visibilidade pelo fato de terem grande importância na fabricação de novos materiais funcionais e inteligentes. Dentre os diversos óxidos, o óxido de cobre II (CuO) se destaca devido às suas excelentes características, tal como possuir um alto valor de condutividade térmica e capacidade de absorver radiações solares, além de ser um semicondutor do tipo p e servir de base para diversos tipos de supercondutores de alta temperatura. Neste trabalho é apresentado um novo método para a obtenção de nanofibras de CuO através da metodologia “one-pot” conciliada à técnica de Solution *Blow Spinning* (SBS). Essa recente técnica tem ganhado destaque por se apresentar de fácil manejo, versátil e de baixo custo. Primeiramente, nanofibras de CuO foram obtidas pelo método proposto após o tratamento térmico a 500 e 600 ºC. As amostras foram, então, caracterizadas pelas técnicas de MEV, DRX e TG/DTG, sendo possível a confirmação da fase cristalina de CuO. Embasado nessas análises para o restante dos estudos foram escolhidas as amostras tratadas a de 600ºC. Um estudo sobre a solução precursora foi feito, fazendo a variação da razão Ac:PVP (acetato:PVP), onde foi verificado o aumento da viscosidade ao aumentar essa razão. As soluções precursoras foram analisadas por FTIR, onde foi possível verificar a formação do complexo Cu/PVP, um intermediário para a obtenção do CuO cerâmico. As mantas obtidas por este estudo foram estudadas por MEV para verificar a formação da morfologia da fibra e para obter a distribuição de diâmetros das mesmas. Foi constatado que, ao aumentar a razão Ac:PVP, o diâmetro médio das fibras também aumentou.

Palavras-Chave: Nanofibras, CuO, Solution Blow-Spinning, PVP.

ABSTRACT

The class of materials constituted by nanostructured oxides has gained visibility due to their great importance in the production of new functional and smart materials. Among the variety of oxide materials, the copper oxide II (CuO) pays attention due to its excellent characteristics, such as presenting high thermal conductivity and the capacity to absorb solar radiation. In addition, CuO is a p-type semiconductor, and also it is the base for several types of high temperature superconductors. In this work, a new method for obtaining CuO nanofibers was applied following the one-pot methodology allied with the Solution Blow Spinning technique (SBS). This recent technique has gained attention for being easy to handle, versatile and of low cost. First, CuO nanofibers were obtained by the proposed method after heat treatments at 500 and 600 °C. Those samples were characterized by SEM, DRX and TG/DTG techniques. It was possible to confirm the CuO crystalline phase, and then, the sample treated at 600 °C was chosen to complete the proposed studies. It was also carried out a study focusing on the precursor solution, where the mass rate Ac:PVP (acetate:PVP) was changed. As a consequence of to that increasing of ratio, it was verified that the viscosity also increases. The precursor solutions were analyzed by FTIR, and the formation of the Cu/PVP complex was verified, which is a intermediate step to obtain the CuO ceramic. Thus, the samples were analyzed by SEM to verify the fibers morphology and to obtain the diameter distribution. It was found that, by increasing the mass ration Ac:PVP, the average diameter of the fibers is also increased.

Keywords: Nanofibers, CuO, Solution Blow-Spinning, PVP.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura cristalina para o óxido de cobre II. 22
Figura 2 - Abordagem Top-down e Bottom-up para fabricação de novos materiais. 23
Figura 3 - Diagrama reacional para o método Pechini. 28
Figura 4 - Aparato experimental para a técnica de eletrofiação. 30
Figura 5 - Número de publicações feitas utilizando a técnica SBS nos anos entre 2009 e 2019. 33
Figura 6 - Aparato experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS). 34
Figura 7 - Manta polimérica de nanofibras de CuO obtida através da técnica de SBS. 36
Figura 8 - (a) Representação da estrutura do vinilpirrolidona juntamente com o mero poli(vinilpirrolidona); (b) Esquema de ressonância e representação da ligação por meio do oxigênio entre o PVP e um metal. 38
Figura 9 - Viscosímetro tipo capilar Cannon-Fenske para líquidos transparentes. 49
Figura 10 - Solução polimérica precursora referente a uma amostra CuO com 5% de PVP em solução e razão Ac:PVP = 5:1. A solução tem coloração azulada típica do cobre II e se apresenta de forma translúcida. 51
Figura 11 - Manta no estado verde obtida com a solução da Figura 10 a qual foi injetada a uma taxa de 50µL/min. 51
Figura 12 - Análise térmica TG/DTG da amostra de CuO em seu estado verde. As perdas de massa estão associadas à eliminação de solventes e decomposição do PVP. A temperatura de máxima decomposição do PVP é de 427ºC. 52
Figura 13 - (a): curva TG para amostra CuO calcinada a 450 ºC, ampliação (A1) região dos 100 º aos 700 ºC da curva TG. 12(b): curva TG/DTG para a amostra de CuO calcinada a 450 ºC. 53
Figura 14 - Manta de CuO em seu estado final após a última etapa do tratamento térmico a 600 °C. 55
Figura 15 - MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico a 500ºC/2h da amostra de CuO em duas diferentes ampliações. Nota-se fios com aspectos multigranulares e aleatoriamente distribuídos. 55
Figura 16 - Histograma dos fios cerâmicos obtidos após tratamento térmico a 500 ºC da amostra de CuO. O diâmetro médio é de (382±100) nm, e 24% das fibras apresentam diâmetros entre 200 e 300 nm; 28% entre 300 e 400 e 15% acima de 500nm. 56
Figura 17 - MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico a 600 ºC da amostra de CuO em duas diferentes ampliações. As micrografias deixam evidente a formação de nanofios multigranulares. 57
Figura 18 - Histograma dos fios cerâmicos obtidos após tratamento térmico a 600 ºC da amostra de CuO. Onde 37% das fibras estão entre 200 e 300nm; 32% entre 300 e 400nm e 6% estão acima de 500nm. 57

Figura 19 – (A): Difratogramas de Raios-x dos nanofios cerâmicos de CuO: (i) Ficha cristalográfica JCPDS – 80-1268 referente ao composto CuO,(ii) amostra da manta com tratamento térmico a 450 ºC, (iii) amostra de CuO produzida com tratamento térmico de 500 ºC, (iv) amostra de CuO produzida com tratamento térmico de 600 ºC/2h (B): Difratogramas de Raios-X da manta polimérica antes do tratamento térmico: (i) Ficha cristalográfica JCPDS – 80-1262 referente ao composto cristalino CuO, (ii) DRX referente ao polímero PVP puro obtido da Ref.[67] e amostra da manta polimérica antes do tratamento térmico. 58
Figura 20 - Solução de amostra com razão 7:1 com 24 horas de agitação apresentando precipitados. 60
Figura 21 - Mantas poliméricas obtidas para as sete amostras variando-se a proporção Ac:PVP em 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1. 61
Figura 22 - Variação da viscosidade (cSt) pela razão acetato:PVP a 25 ºC para as amostras de solução produzidas. Curva em preto é referente ao primeiro estudo da razão acetato:PVP e curva em vermelho refere-se ao segundo estudo. Foi utilizado para o erro o cálculo de desvio padrão médio. 63
Figura 23 - Imagens de MEV para amostra 1:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC. 65
Figura 24 - Imagens de MEV para amostra 2:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC. 66
Figura 25 - Imagem de MEV em (A) estado verde da amostra 3:1, (B) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, (C) fibras verdes da amostra 4:1, (D) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, juntamente com os seus respectivos histogramas. 68
Figura 26 - Imagem de MEV em (A) estado verde da amostra 5:1, (B) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, (C) fibras verdes da amostra 6:1, (D) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, juntamente com os seus respectivos histogramas. 70
Figura 27 - Imagens de MEV para amostra 7:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC. 72
Figura 28 - Espectros de infravermelho dos reagentes, (A) acetato de cobre II, (B) ácido acético, (C) ácido propiônico, (D) metanol e (E) PVP. 73
Figura 29 - Espectros de infravermelho para as sete soluções poliméricas precursoras. 75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Descrições dos reagentes utilizados para o preparo das soluções poliméricas precursoras. 42
Tabela 2 - Quantidades de reagentes para a fabricação de 1g de CuO com razão 5:1 44
Tabela 3 - Quantidade de reagentes utilizados para a fabricação da solução precursora do primeiro estudo (1:1, 2:1. 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1)..... 45
Tabela 4 - Tamanho médio do diâmetro das fibras em estado verde e fibras obtidas após o tratamento térmico para as amostras 3:1 e 4:1..... 69

Lista de Quadros

Quadro 1 - Picos característicos e possíveis atribuições encontrados nos espectros dos reagentes utilizados para a preparação da solução precursora.74

Lista de Abreviações

Ac – ácido cítrico

Ac:PVP – razão acetato por PVP

Beads – gotas

Co – cobalto

Cu – cobre

CuO – óxido de cobre II

DRX – difratometria de raio-x

DTG – termogravimetria derivada

EG – etileno glicol

Eu – európio

Fe – ferro

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HTSC – supercondutores de alta temperatura crítica

$M(OR)_n$ – formula geral para um alcóxido

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – óxidos de metais de transição

MPPM – método dos precursores poliméricos modificados

N – nitrogênio

Ni – níquel

O – oxigênio

PVP – poli(vinilpirrolidona)

SBS – fiação por sopro (Solution Blow Spinning)

TG – analise termogravimétrica

YBCO – óxido cerâmico supercondutor ($YCa_2Cu_3O_{7-x}$)

Zn – zinco

ω – velocidade de rotação do coletor

Sumário

INTRODUÇÃO 18
Capítulo 2 20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
2.1 ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS 20
2.1.1 ÓXIDO DE COBRE 22
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS 23
2.2.1 – PRODUÇÃO VIA SOL-GEL 24
2.2.1.1 - Método Pechini: 27
2.2.1.2 - Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM) 29
2.2.2 - PRODUÇÃO POR ELETROFIAÇÃO 30
2.2.3 – PRODUÇÃO VIA FIAÇÃO POR SOPRO DE SOLUÇÃO – “Solution Blow-Spinning” (SBS) 33
2.2.3.1 - FIBRAS POLIMÉRICAS: POLI(VINILPIRROLIDONA) – PVP 36
2.2.3.2 -FIBRAS CERÂMICAS 39
Capítulo 3 42
MATERIAIS E MÉTODOS 42
3.1 – Materiais 42
3.2 – Preparo das Soluções 43
3.2.1 – Solução CuO (5:1) 44
3.2.2 – Soluções CuO (1:1, 2:1. 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1) 45
3.3 – Obtenção das nanofibras pela técnica de fiação por sopro (SBS) 46
3.4 – Tratamento térmico 46
3.5 – Métodos de Caracterizações 47
3.5.1 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 47
3.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 47
3.5.3 - Difratometria de Raios-X (DRX) 48
3.5.4 - Analise térmica (TG / DTG) 48
3.5.5 - Viscosidade 49
Capítulo 4 50
RESULTADOS E DISCUSSÃO 50
4.1 – Nanofibras de CuO obtidas via SBS. 50

4.1.1 – Analise térmica da amostra de CuO. 52
4.1.2 – Morfologia dos nanofios cerâmicos de CuO..... 54
4.1.3 – Difratometria de Raios X dos fios cerâmicos de CuO 58
4.2 – Estudo da solução polimérica precursora 60
4.2.1 – Viscosidade das soluções precursoras 62
4.2.2 – Morfologia das nanofibras produzidas 65
4.2.3 – Análise dos espectros de infravermelho (FTIR) das soluções precursoras. 72
4.2.4 – Possíveis reações químicas atribuídas ao processo de preparação de CuO pelo método “one-pot”. 76
Capítulo 5..... 78
CONCLUSÃO 78
5.1 - Perspectivas de trabalhos futuros..... 79
REFERÊNCIAS..... 80

INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados tem sido intensamente estudados nos últimos anos devido às suas diversas aplicações no ramo industrial e tecnológico, tais como em dispositivos sensores de gás[1], materiais fotocatalisadores[2], supercapacitores[3], dentre outros. Dentre tais materiais, destacam-se os óxidos metálicos e seu estudo é de fundamental importância para o avanço da nanociência. As diversas aplicações desses materiais focam em suas características morfológicas, cristalinas e de tamanho do material. Dessa forma, deve se ter controle destas propriedades no momento da síntese do óxido metálico desejado.

Há uma diversidade de sínteses empregadas na obtenção de óxidos metálicos, a exemplo tem-se, o método químico de precipitação[4], o método em solução sol-gel[5] ou deposição química a vapor[6], dentre outros.

Dentre os vários tipos de óxidos metálicos, neste trabalho foi escolhido o óxido de cobre II (CuO), um material que está sendo muito estudado por conta de suas várias características e aplicações, tais como apresentar diferentes morfologias (dependendo do método de síntese utilizado), e poder ser aplicado como removedor de poluentes inorgânicos[7]. Uma motivação para o trabalho com esse óxido, em especial, foi o fato de que este vem sendo pouco estudado na literatura na forma de nanofios e é um material de baixo custo e, adicionando a isso, há o interesse do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados (GSMA) em conhecer as reações químicas envolvidas na síntese de nanofios através da rota dos acetatos.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo a produção de nanofibras de CuO utilizando a síntese da solução precursora por uma metodologia do tipo “one-pot” seguindo o modelo da rota dos acetatos. Posteriormente, aplicar a técnica de fiação por sopro de solução (Solution Blow Spinning, SBS) na produção das nanofibras. Adicionalmente entender as possíveis reações que ocorrem no processo de produção de tal material.

Dessa forma, este trabalho se encontra divido em 5 capítulos, onde na Introdução é feita uma pequena apresentação ao trabalho desenvolvido. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre estrutura e síntese de óxidos metálicos de transição, incluindo o óxido de cobre II. No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados para o preparo da solução polimérica precursora e os procedimentos feitos para a fiação por SBS. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos pela caracterização das amostras por técnicas de Análises térmicas (TG/DTG), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Por fim, no capítulo 5, são descritas as conclusões deste trabalho juntamente com algumas perspectivas de trabalhos posteriores.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS

Os óxidos de metais de transição (MO) nanoestruturados é uma classe muito importante dos nanomateriais por serem pré-requisitos para a fabricação de outros materiais funcionais e inteligentes. Esses óxidos têm atraído muita atenção não somente no campo da investigação cientifica, mas também no campo das aplicações devido suas excelentes propriedades químicas e físicas, como uma alta relação superfície-volume, o que poderia aumentar as taxas de reações na superfície, aumentado os centros de adsorção da nanoestrutura [1]. Essas propriedades garantem aplicações desses óxidos como sensores e dispositivos eletrônicos[1], fotocatalisadores[2], dispositivos de conversão de energia[8] e também em supercapacitores[3].

Diversos são os MOs estudados tais como o Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO, MnO, entre outros, que vêm sendo aplicados em anodos para bateria de íons de lítio[9]. A substituição de grafite, material normalmente utilizado como anodo em baterias, por esses óxidos se dá por alguns fatores como uma economia no custo de fabricação e uma melhor resistência à corrosão [9]. Já o TiO_2 é um atraente semicondutor por apresentar diversas propriedades como estabilidade química e física, biocompatibilidade, propriedades ópticas (aplicações em fotocatálise) além de ser de baixo custo[10,11].

Perante os diversos tipos de óxidos metálicos de transição, o óxido de cobre II (CuO) tem sido muito estudado devido às suas interessantes propriedades tais como ser um semicondutor do tipo p, apresentando um "band gap" estreito, na região do infravermelho, de 1,2 eV[12] e, também, por ser componente em diversos tipos de supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC).

Portanto, o estudo de novos materiais constituídos de óxidos metálicos nanoestruturados são importantes para o avanço da nanociência. Adicionalmente, a forma e a estrutura dos nanocristais podem ser trabalhados e ajustados durante o processo de síntese do material.

Várias são as técnicas experimentais utilizadas na síntese de óxidos metálicos, tais como precipitação[4], electronspinning[13], sol-gel[5], deposição por vapor químico[6] dentre outras. Diante de esses vários métodos de síntese, se destacam aqueles de baixo custo e alto rendimento.

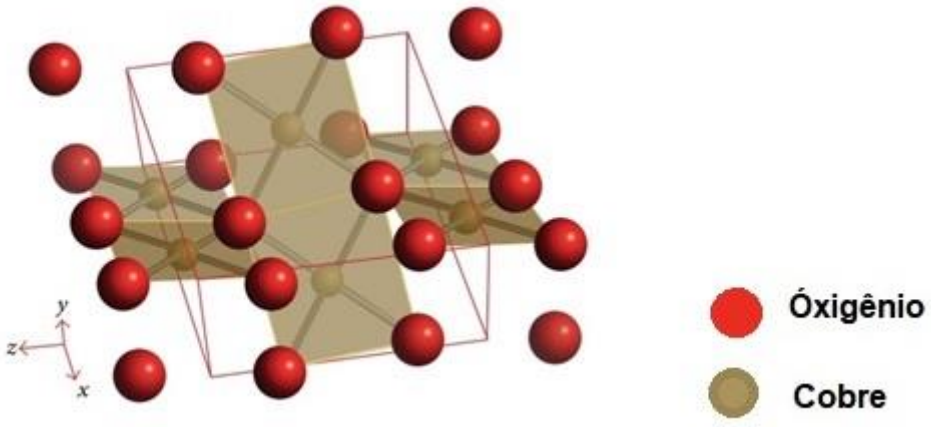
2.1.1 ÓXIDO DE COBRE II

O CuO é um óxido de metal de transição com característica de ser um semicondutor do tipo p de “band gap” estreito de cerca de 1,2 eV[12], alta capacidade de absorver radiações solares[14], e alto valor de condutividade térmica (33 W/mK)[15]. Além de servir como base para alguns HTSC’s, é também um material promissor para a fabricação de células fotodetectoras[16], sensores de gás[17], materiais energéticos capazes de armazenar energia química[18] e removedor de poluentes inorgânicos[7, 19].

Em nanoescala, o CuO pode se apresentar com diferentes tamanhos e formatos de forma a ser classificado como nanopontos (0D), nanopartículas e nanofios unidimensionais (1D), bastões bidimensionais (2D) e estruturas do tipo nanoflores tridimensionais (3D). Estas morfologias podem ser controladas durante o processo de síntese do material[20, 21, 22, 23].

Na estrutura monoclínica do CuO (Figura 1), o número de coordenação do átomo de cobre é 4, significando que ele está ligado a outros quatro átomos de oxigênio vizinhos formando uma geometria quadrado planar. Esta estrutura possui os parâmetros de rede a = 4,684 Å, b = 3,425 Å, c = 5,129 Å.

Figura 1 - Estrutura cristalina para o óxido de cobre II.



Fonte: Ref. [24]

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS

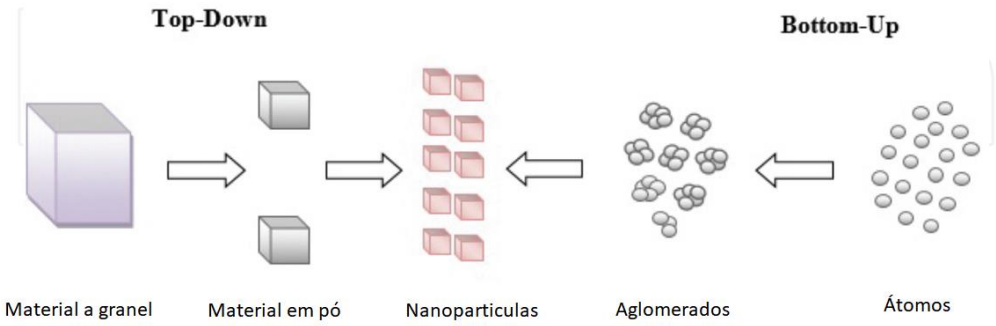
O desenvolvimento de novos métodos para a síntese de materiais em nanoescala vem sendo amplamente estudados, principalmente no que concerne ao controle da morfologia, tamanho de partícula, distribuição de tamanhos e composição.

As técnicas para fabricar novos materiais nanoestruturados podem ser divididas em duas classes, sendo elas “top-down” e “bottom-up” (Figura 2):

- Top-down – Esta abordagem está relacionada ao corte sucessivo de um material a granel, ou seja, de grandes dimensões passando por vários processamentos físicos, como a moagem para obter partículas nanodimensionais ao fim do processo. Alguns exemplos dessa classe são as técnicas de atrito ou fresamento.

- Bottom-up – Esta abordagem está atribuída à junção de partículas menores, tal como átomo a átomo, que formarão uma molécula as quais posteriormente, se unirão para formar partículas de tamanhos nanométricos. Um bom exemplo desse tipo de síntese é a técnica de dispersão coloidal.

Figura 2 - Abordagem Top-down e Bottom-up para fabricação de novos materiais.



Fonte: Adap Ref. [25]

Como uma das características deste trabalho é a investigação das reações que ocorrem na síntese por rota dos acetatos, aqui trabalharemos apenas com processamentos químicos onde se concentra a abordagem “bottom-up”, pois é nesta metodologia que se tem mais chances de atingir materiais nanométricos com menos defeitos e uma composição química mais uniforme.

Nesse trabalho serão descritos três métodos para a síntese de óxidos nanoestruturados que são as rotas via sol-gel, eletrofiação e fiação por sopro em solução.

2.2.1 – PRODUÇÃO VIA SOL-GEL

Atualmente, o método de síntese via sol-gel vem sendo muito utilizado para obter nanoestruturas de óxidos, porém esse método ganhou grande desenvolvimento a partir da década de 1990 quando Satoshi e colaboradores prepararam um compósito formado por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas entre cadeias inorgânicas e orgânicas[26].

O termo “sol-gel” acomoda vários tipos de síntese que podem ser caracterizadas por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Esta definição é frequentemente associada ao processo hidrolítico onde ocorre a reação de um precursor anidro em meio aquoso. Esta reação hidrolítica envolve a ligação do íon OH^- com o metal proveniente do precursor orgânico/haleto[27]. Já em uma rota não hidrolítica, a reação se dá por um haleto metálico com um doador de oxigênio, como um álcool ou éter, para formar um alcóxido na ausência de umidade para formação posterior do óxido inorgânico[28].

A síntese por sol-gel é baseada na hidrólise e condensação/desidratação do alcóxido $M(OR)_n$ onde M é o metal, O é o oxigênio, R representa o grupamento orgânico e n é o número de unidades repetidas. Essas reações podem ser descritas como:

- Hidrólise:

O início da reação se dá com a formação de grupos hidroxila (OH^-) em substituição aos radicais alcóxi (-OR), formando os precursores hidratados do metal (M-OH), (reação 1). Apenas a primeira etapa da hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes do término da hidrólise e, assim, grupamentos alcóxi podem persistir devido à hidrólise incompleta, tornando o mecanismo muito complexo. As reações de hidrólise e condensação ocorrem por meio de mecanismos nucleofílicos, ou seja, ataques a centros positivos. A reação de hidrólise dos percursores podem ocorrer em água ou álcoois e para os precursores que possuem baixa reatividade ainda podem ser utilizados ácidos, bases ou até mesmo nucleófilos como catalisadores para aumentar a velocidade de reação de hidrólise e condensação[29].

A eletronegatividade, fatores estéricos e o tamanho do grupo alcóxido podem interferir na velocidade das reações indicadas.

$$\text{M-(OR)}_x + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{OR})_{x-1}\text{-M-OH} + \text{ROH} \quad (1)$$

Esta reação descreve o equilíbrio entre a hidrólise de grupos alcóxi e a reação inversa que é a esterificação.

- Condensação:

Como dito antes, a reação de condensação se inicia antes do término da reação de hidrólise, consequentemente se tem a formação de ligações M-O-M, com liberação de moléculas de água ou álcool (reações 2 e 3 respectivamente)

$$(\text{OR})_{x-1}\text{-M-OH} + \text{OH-M-(OR)}_{x-1} \leftrightarrow (\text{OR})_{x-1}\text{-M-O-M-(OR)}_{x-1} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$(\text{OR})_{x-1}\text{-M-OH} + \text{OR-M-(OR)}_{x-1} \leftrightarrow (\text{OR})_{x-1}\text{-M-O-M-(OR)}_{x-1} + \text{ROH} \quad (3)$$

Geralmente a reação (2) irá prevalecer para sois com grande teor de água, enquanto a reação (3) prevalecerá para sois com pouca água, porém, para os dois casos, é a quantidade de grupos $(OR)_{x-1}$-M-OH formados na reação (1) que induzem a reação de condensação.

Como dito anteriormente, na síntese via sol-gel as reações se baseiam na hidrólise e condensação dos alcóxidos, porém existem outras etapas durante a reação que são a policondensação, secagem e calcinação.

- Policondensação:

Este também é chamado de gelatinização, pois nessa etapa ocorrem as formações de estruturas tridimensionais e suas propriedades serão determinadas pelo tamanho da partícula. As condições deste processo influenciam na estrutura da cadeia (comprimento e grau de reticulação) e também a estrutura e tamanho do poro do gel, o que torna essa etapa muito importante para a obtenção da morfologia do óxido. A relação estequiométrica dos percursores, temperatura, o pH e a homogeneização influencia todo o processo até esse estágio. Em particular, a concentração dos precursores influencia a probabilidade de espécies reativas entrarem em contato com as outras e reagirem por policondensação. A reação (4) mostra a etapa de policondensação que ocorre com a reação (2), uma reação similar poderá ocorrer com a reação (3), mas neste caso teria a liberação de um álcool e não água.

$$(OR)_{x-1}\text{-M-O-M-}(OR)_{x-2}\text{-OH} + \text{OH-}(OR)_{x-2}\text{-M-O-M-}(OR)_{x-1} \leftrightarrow (OR)_{x-1}\text{-M-O-M}(OR)_{x-2}\text{-O-}(RO)_{x-2}\text{M-O-M-}(OR)_{x-1} + H_2O \quad (4)$$

- Secagem:

Com a completa formação do gel, devido à sua estrutura porosa tridimensional, vários subprodutos das reações anteriores são adsorvidos em seus poros. A total remoção dos produtos mais voláteis utilizados deve resultar, ainda, em um óxido hidratado. Esta etapa deve ser muito bem controlada para

que nada influencie na porosidade e morfologia final do produto. Porém, essa etapa ainda leva à obtenção de fases metaestáveis incluindo fases amorfas, e neste último caso, que é o mais comum, se for desejado a obtenção de um material cristalino, será necessário o acréscimo de uma fase de cristalização dos óxidos sintetizados na fase de calcinação ou por tratamento hidrotermal[27].

- Calcinação:

Esta é a última etapa para a obtenção do material. Nela o óxido hidratado, resíduos orgânicos e a água da estrutura polimérica são removidos para a obtenção do óxido. É extremamente importante utilizar as rampas de aquecimento adequadamente e, também, um patamar intermediário de temperatura para que a cristalização da fase comece após a completa remoção dos produtos indesejados. A temperatura de calcinação e o controle da atmosfera gasosa utilizada tem papel essencial na morfologia final do material e na relação das fases[30].

Segundo os estudos de Kakihana (1996)[31], existem três tipos de processos sol-gel, sendo eles: o sol-gel coloidal, onde há em solução uma dispersão coloidal (sol) que será convertida em um gel através do controle das interações eletroestáticas do sol até a formação do gel. A segunda se baseia na dissolução de sais organometálicos em solventes seguindo de reação de hidrólise, condensação e polimerização até a formação do gel. Já a terceira espécie, íons metálicos são distribuídos em monômeros orgânicos que serão posteriormente polimerizados para a formação do gel.

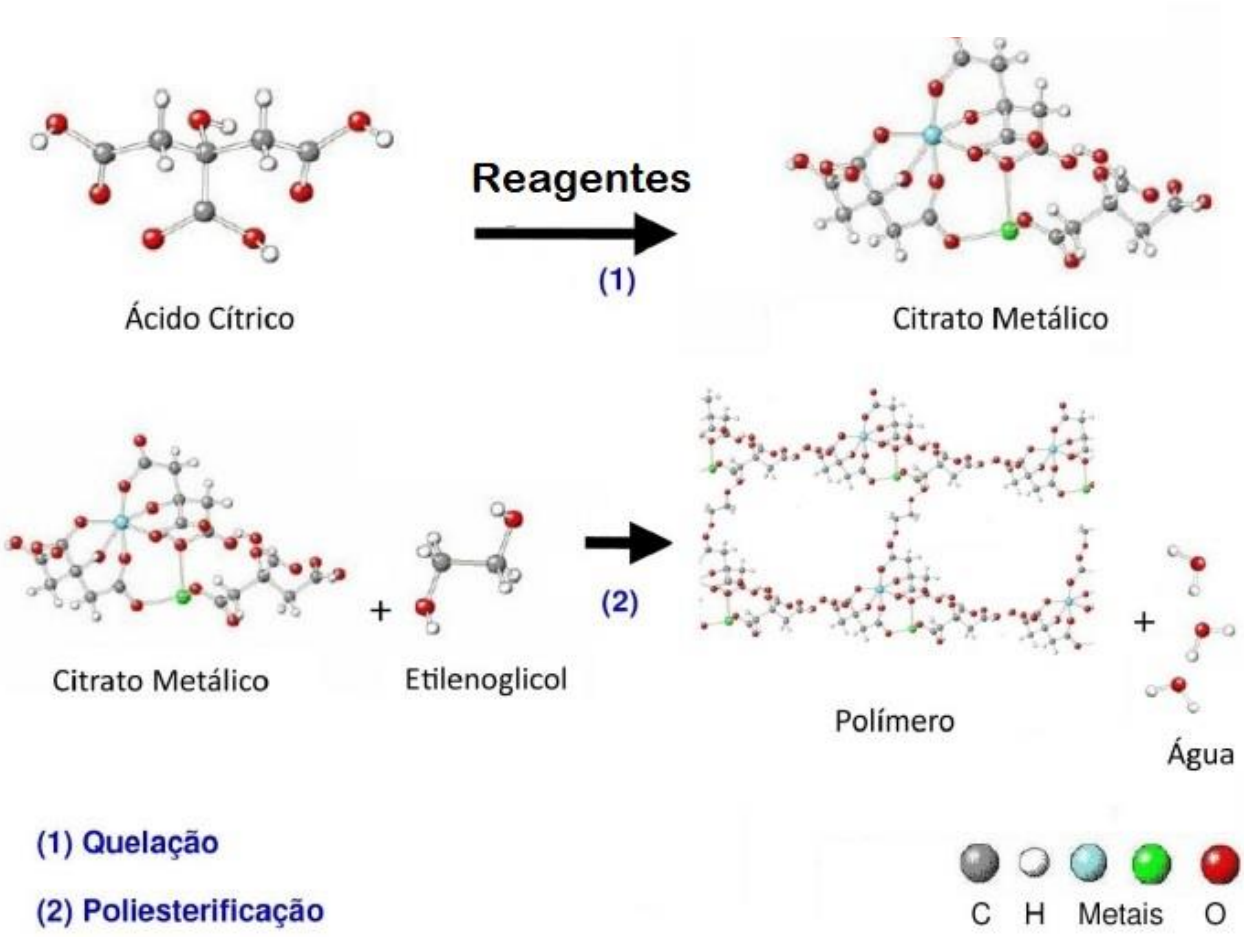
2.2.1.1 - Método Pechini:

Dentro da terceira espécie de sol-gel, se encontra uma técnica proposta e pateteada por Pechini e conhecida como “Método Pechini” (Figura 3). Essa técnica se baseia na formação de uma resina polimérica que é produto de uma reação de quelação de cátions metálicos (provenientes de sais dissolvidos em solução aquosa) com um ácido α-hidroxicarboxílico (representado na Figura 3 pelo ácido cítrico (AC)), seguido de uma reação de poliesterificação entre os complexos metálicos (citrato metálico) e um álcool polihídrico (etileno glicol (EG))

que é adicionado à solução para a formação de um polímero. No final do processo, a resina formada é tratada termicamente e, com o pó obtido, passa por um processo de calcinação com várias moagens intermediarias com a finalidade de se obter um material sem resquícios de matéria orgânica e com suas fases cristalográficas bem definidas[32].

A variedade de aplicações para o método Pechini é muito grande, por isso essa técnica vem sendo aplicada para sintetizar vários tipos de materiais. Com o passar dos anos é mais do que natural aparecer variações para esse método, fazendo-se variar os agentes de reação e suas proporções com a finalidade de aprimoração da técnica. Uma das variações para esse método é chamado de Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM)[33].

Figura 3 - Diagrama reacional para o método Pechini.



Fonte: Adap Ref.[32].

2.2.1.2 - Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM)

Essa técnica é uma variação do método Pechini e são sínteses resultantes dos estudos realizados por Tai e Lessing (1992)[33] que descreveram a importância da razão entre o ácido cítrico/etileno glicol durante a síntese da resina polimérica para posterior obtenção de pós cerâmicos. Em tal trabalho, foram apresentados resultados teóricos que mostraram que uma melhora na poliesterificação se daria se o sistema AC/EG estivesse entre 40 e 57% em mol de ácido cítrico e 43 a 60% de etileno glicol.

O método MPPM se baseia em duas etapas. A primeira consiste na formação de um quelato como produto da reação entre os cátions metálicos (provenientes de sais hidrossolúveis) com um ácido policarboxílico. A segunda etapa se dá com a reação de poliesterificação entre o quelato formado e um poliálcool[34]. Nesta reação, o ácido cítrico é o agente quelante enquanto o etileno glicol se apresenta como agente polimerizante. O produto final formado será uma resina polimérica (poliéster) onde os cátions metálicos estarão fracamente ligados à matriz orgânica. Por fim, essa resina passará por um tratamento térmico para que ocorra reações de pirólise para a total remoção de materiais orgânicos ou água que ainda esteja presente no material. A obtenção da fase cerâmica será possível com a utilização do tratamento térmico correto que já deverá ter sido estudado.

O sucesso deste método modificado, de acordo com os trabalhos relatados por Motta[35] e Pathack e colaboradores[36] está em se apresentar com menor custo pois a utilização de reagentes mais simples como óxidos, nitratos ou carbonatos que apresentam boa solubilidade em água, acarreta em uma simplificação da síntese, tornando-a mais barata. Essa rota química permite a formação de um material cerâmico mais homogêneo, bastante fino e reativo em temperaturas 30% menores que aquelas de materiais cerâmicos convencionais.

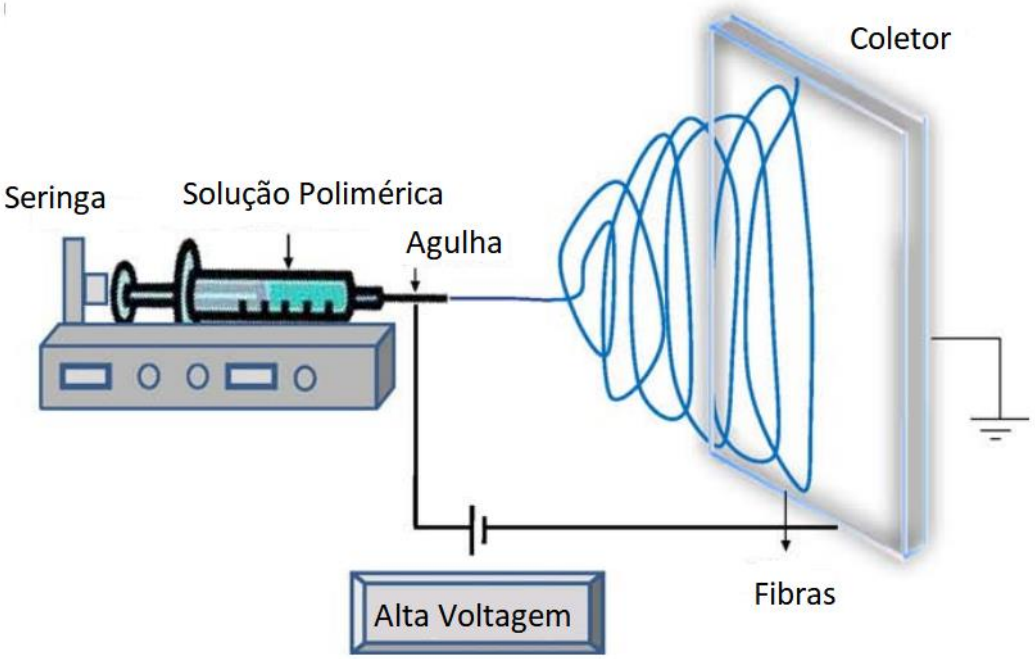
2.2.2 - PRODUÇÃO POR ELETROFIAÇÃO

A síntese de nanofios e nanofibras relaciona-se inteiramente com a nanotecnologia, promovendo, assim o seu desenvolvimento nas mais diversas áreas de pesquisa, como em eletrônica, física, química, biologia, medicina e em engenharia de materiais. Inspirada pelas aplicações nessas áreas, a comunidade científica tem se interessado cada vez mais na fabricação desses materiais[37].

Um dos métodos mais versáteis para a fabricação de estruturas nanofibrosas é a eletrofiação, que teve sua primeira patente em 1934[38]. Essa técnica permite a fabricação de nanofibras através de soluções poliméricas com diâmetros nanométricos utilizando a ação de campos elétricos.

O termo “eletrofiação” é derivado de “fiação eletrostática”[39], e essa técnica é dependente de três fatores, sendo eles uma fonte de alta tensão, uma seringa com bico metálico contendo a solução polimérica e uma placa coletora, dispostos como na Figura 4.

Figura 4 - Aparato experimental para a técnica de eletrofiação.



Fonte: Adap Ref.[40]

Durante o processo da fabricação, a solução polimérica é injetada a uma taxa constante, geralmente essa injeção é controlada por uma bomba de seringa que expele a solução por uma agulha metálica (bico extremamente fino). A fonte de alta tensão juntamente com a bomba de seringa são responsáveis pela força motriz do processo, a alta tensão tem o papel de gerar forças elétricas suficientes para superar a tensão superficial da gota formada na agulha. A diferença de potencial criado é a única fonte e exerce a força responsável pelo transporte do jato de solução polimérica até o coletor[41]. O coletor pode se apresentar de várias formas, sendo a mais comum constituído de uma chapa fixa, mas também pode aparecer como um cilindro metálico integrado com um controlador de rotação, e estes ficam dispostos a uma distância fixa da agulha metálica, conhecida como distância de trabalho. É nesse coletor que as fibras serão coletadas, por isso o mesmo deve ser aterrado para que possa compensar a quantidade de cargas elétricas formadas devido à alta tensão. De maneira geral, durante o deslocamento da solução polimérica até o coletor, o solvente é evaporado diminuindo, assim, gradativamente os diâmetros das fibras produzidas. Um dos requisitos mais importantes para a eletrofiação é que essa alta tensão consiga distorcer a gota de uma certa maneira a se formar um cone, conhecido como cone de Taylor[39]. A má formação desse cone, ou oscilações do mesmo, resultam em mudanças significativas nas fibras obtidas como por exemplo a formação de “beads” (gotas)[39].

Materiais produzidos por eletrofiação estão sujeitos a diversos fatores que influenciam diretamente na morfologia final das fibras. Esses fatores consistem de maneira geral, dos parâmetros da solução polimérica que incluem: viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica. Outro parâmetro é o do processo no qual se incluem a tensão aplicada, vazão da solução e a distância de trabalho e, por fim, os parâmetros ambientais que englobam a umidade e a temperatura do ambiente onde será feita a produção das amostras. Os parâmetros de solução têm grande relevância para esse processo pois a massa molecular do polímero utilizado determinará a viscosidade final da solução. De maneira geral, quanto maior for a massa molecular do polímero, maior será a concentração da solução. O sucesso do processo de eletrofiação está interligado à constante dielétrica do solvente utilizado, caso este não seja dielétrico, a

solução precursora não sofrerá ação do campo elétrico, impossibilitando a formação do cone de Taylor e, consequentemente, inviabilizando a fiação.

Apesar da eletrofiação ser uma técnica simples, dependendo da sua aplicação, ela pode apresentar alguns obstáculos[40] por conta dos fatores descritos na sequência.

- O processo necessita de altas tensões e de um coletor aterrado, impossibilitando a utilização de novos materiais de alvo de coleta como, por exemplo, tecidos vivos, já que as diferenças de potencial atingidas estão na ordem de 20 kV;
- Baixa taxa de produtividade e eficiência na fiação, deixando alguns processamentos mais caros, inviabilizando-o para algumas aplicações industriais
- Uso de soluções com constante dielétrica alta (acima de 5) limitando, assim, o uso de alguns tipos de solventes.

Como destacado, um grande obstáculo para essa técnica está em sua baixa taxa de produção, fator que a limita para possíveis aplicações em larga escala. Na literatura encontram-se diversos arranjos para tentar superar este obstáculo, porém, todos os apresentados são variações daquele descrito anteriormente, contendo pequenas alterações apenas, tais como o uso de várias agulhas, injeções dentro de câmeras aquecidas, dentre outros[42].

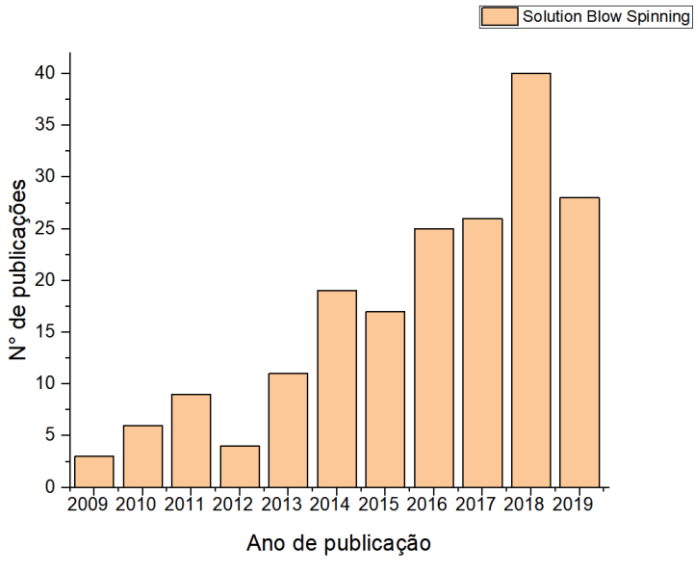
Perante as limitações apresentadas para a técnica de eletrofiação, uma nova técnica vem se destacando na área de síntese de estruturas nanofibrosas. Esta é denominada de “Fiação por sobro de solução”, do inglês “Solution Blow Spinning” (SBS)[43]. Essa técnica vem apresentando diversas vantagens frente à técnica de eletrofiação, e ela foi escolhida para a realização do presente trabalho com o objetivo de se produzir nanofibras de óxido de cobre II.

2.2.3 – PRODUÇÃO VIA FIAÇÃO POR SOPRO DE SOLUÇÃO – “Solution Blow-Spinning” (SBS)

A técnica SBS foi desenvolvida e reportada por Medeiros e colaboradores em 2009[43]. Ela é uma alternativa à técnica de eletrofiação para a fabricação de nanofibras poliméricas. Com diversas vantagens frente à eletrofiação, é notável um aumento significativo no número de publicações utilizando desta técnica. A Figura 5 mostra a quantidade de publicações entre 2009 e 2019[44] feita no site Web of Science usando as palavras chave, “solution”, “blow” e “spinning”. Com esses números, é possível ver o crescente interesse e importância desta técnica.

A principal diferença entre a técnica de eletrofiação e a SBS está na forma de arraste da solução percursora. Na primeira, o arraste é por meio das forças elétricas e, na segunda, a força motriz do processo é gerada por um gás pressurizado. A junção entre a simplicidade dos materiais a serem utilizados na síntese e o baixo custo de produção, torna a técnica SBS uma excelente alternativa, pois, além de apresentar uma alta taxa de produção, utiliza forças aerodinâmicas para a produção de nanofibras, o que reduz consideravelmente o consumo de energia[43] e aumenta a taxa de produção[43 45].

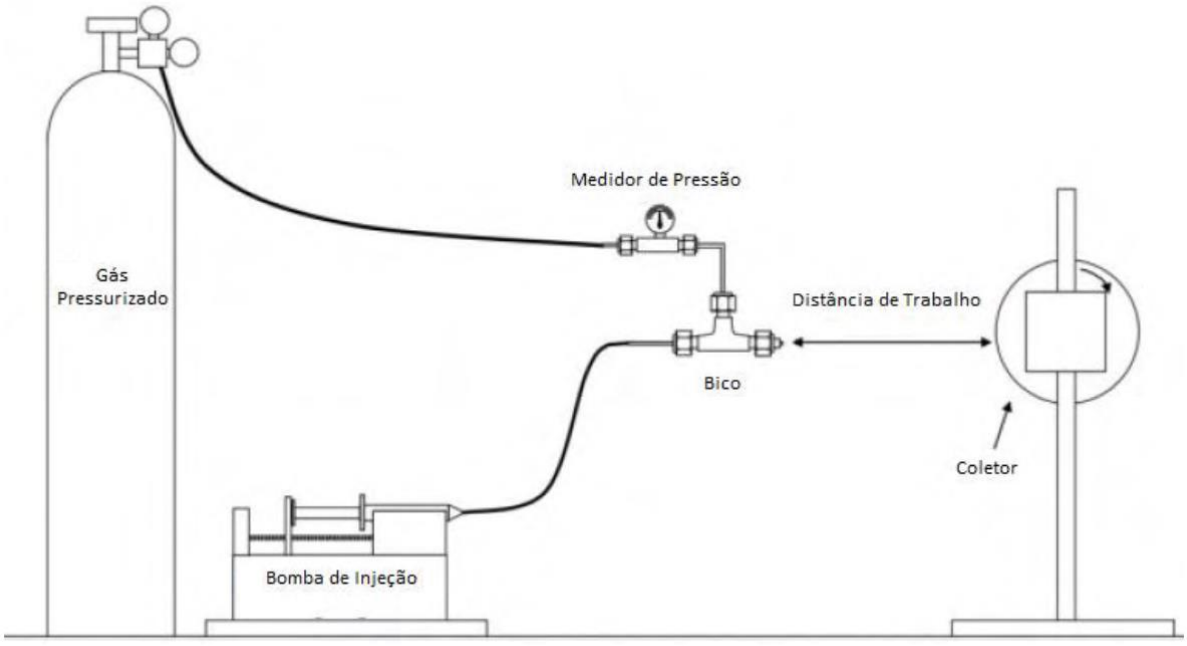
Figura 5 - Número de publicações feitas utilizando a técnica SBS nos anos entre 2009 e 2019.



Fonte: Ref. [44]

Contudo, os cuidados que se deve tomar ao usar a técnica de eletrofiação tais como a utilização de um solvente dielétrico ou até mesmo um coletor aterrado, não se faz presente na SBS, visto que a única força de arraste nesta técnica será gerada pelo gás pressurizado. A Figura 6 mostra um esquema experimental básico da técnica SBS[43]. Nota-se que a técnica utiliza-se de uma fonte de gás pressurizado (nitrogênio, argônio ou ar), que substitui a alta tensão utilizada na eletrofiação, um controlador de pressão acoplado à saída do gás, uma bomba de seringa utilizada para manter constante a injeção de solução polimérica e esta, por sua vez, é acoplada a um bico com agulhas concêntricas onde a interna está interligada à seringa e é responsável pela injeção da solução enquanto que, na agulha externa, é expelido o gás em alta pressão. Para a deposição das fibras, geralmente se utiliza de um coletor giratório acoplado a um controlador de velocidade. Porém, pode-se utilizar outros materiais para a deposição e, não necessariamente, o coletor deve estar em rotação.

Figura 6 - Aparato experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS).



Fonte: Adaptado Ref. [43]

Com o modo de funcionamento muito parecido com o usado na eletrofiação, no SBS, a solução polimérica percursora é injetada a uma taxa constante através da agulha interna do bico concêntrico, formando então, uma gota em sua ponta. Esta gota, por sua vez, é estirada pela corrente de gás em alta velocidade fluindo a partir do bico externo. Resumidamente, na ponta da agulha onde está a gota, o gás que estava com alta pressão passa a ter pressão atmosférica, essa diminuição de pressão acarreta no aumento da velocidade, fenômeno que dá origem à força de estiramento sobre a solução polimérica[43]. Com a taxa de injeção da solução polimérica selecionada, ajusta-se a pressão do gás pressurizado de forma que a gota forme um cone, semelhante ao cone de Taylor existente na técnica de eletrofiação. De maneira ideal, esse cone deve ser acelerado em direção ao coletor e, durante o tempo que esse jato percorre a distância até o coletor, o solvente utilizado é evaporado para que formem as fibras poliméricas. Para que essa última etapa ocorra, utiliza-se entre a agulha injetora e o coletor, lâmpadas ou aquecedores para acelerar o processo de evaporação do solvente[43,46].

A partir daí, a solução polimérica começa a ser estirada pelo jato de ar formando pequenos fios e, ao mesmo tempo, o restante do solvente evapora. Percorrida a distância de trabalho, o fluxo de ar diminui, deixando assim, as fibras poliméricas se formarem e se espalharem no coletor. Conforme esse processo vai sendo executado, as fibras se depositam umas sobre as outras de modo que, no final do processo, o resultado é uma manta fibrosa como apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Manta polimérica de nanofibras de CuO obtida através da técnica de SBS.

Fonte: Próprio autor

Na técnica SBS, os parâmetros que podem ser variados são: a distância de trabalho, pressão do gás, taxa de injeção, rotação do coletor, a solução polimérica precursora e sua viscosidade. Contudo, todos esses parâmetros estão interligados, e a variação de um influenciará nos outros acarretando, assim, a necessidade de ajustes.[43]. Não obstante, o início do processo se dá pela síntese da solução precursora e o estudo de suas propriedades como solubilidade dos sais precursores, viscosidade e volatilidade dos solventes a serem utilizados.

2.2.3.1 - FIBRAS POLIMÉRICAS: POLI(VINILPIRROLIDONA) – PVP

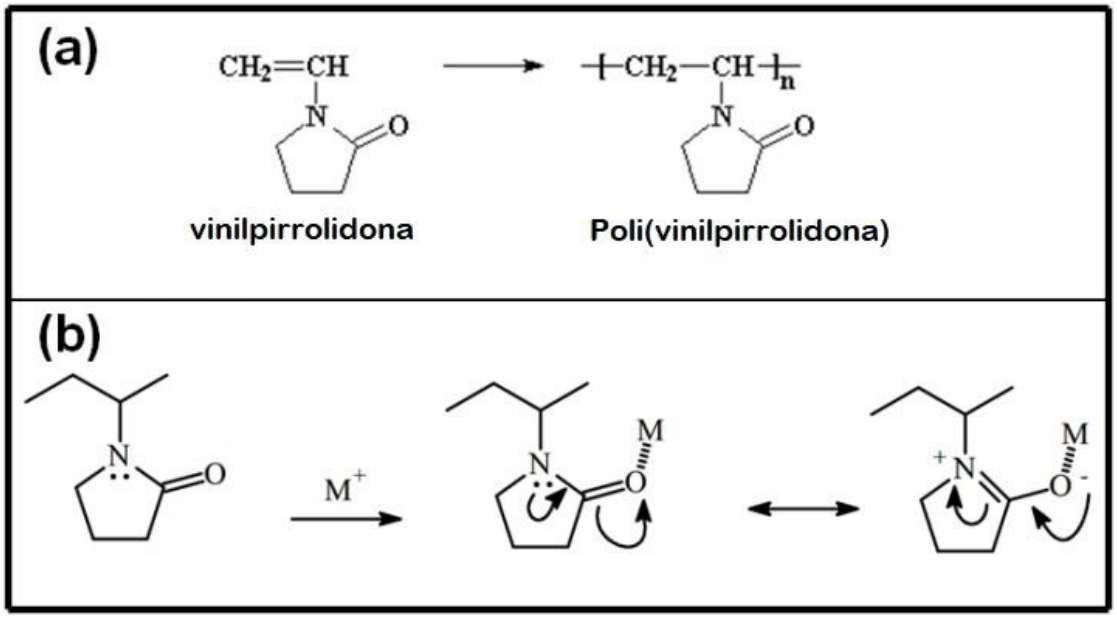
Na literatura há diversos tipos de polímeros capazes de formar fibras nanométricas por meio das técnicas de eletrofiação e SBS. A escolha do polímero a ser utilizado é muito importante, pois esse dependerá da combinação entre suas características e o tipo de aplicação final esperada para o material[43,47]. Os polímeros que podem ser utilizados no SBS consistem daqueles

sintéticos, naturais ou mesmo uma mistura dos dois. Adicionalmente, também podem ser utilizados proteínas, ácidos nucleicos, e polissacarídeos[40].

Em 1930, o professor Walter Reppe descobriu e patenteou o polímero poli(vinilpirrolidona) (PVP) de fórmula molecular $(C_6H_9NO)_n$. Por este apresentar um baixo grau de toxicidade, foi utilizado, inicialmente, na Segunda Guerra Mundial como substituto do plasma sanguíneo[48]. O PVP é um polímero biodegradável, biocompatível, solúvel em água e possui caráter anfifílico, pois seus grupamentos amida são altamente polares e lhe conferem propriedades hidrofílicas. Já os grupamentos metino e metileno conferem propriedades hidrofóbicas, explicando sua vasta solubilidade em diversos solventes. Este, por sua vez, pode ser sintetizado por polimerização de solução via radicais em água ou solventes orgânicos[48]. O PVP é formado pela repetição do mero N-vinilpirrolidona e tem em sua estrutura polimérica um anel lactama “pendurado” (Figura 8 (a))[49]. A alta polaridade do composto pode ser atribuída à forte estabilização de ressonância facilitada pela geometria quase planar do anel, como indicado na Figura 8(b), na qual também mostra as possibilidades de ligações entre o PVP com um metal por meio da ligação com oxigênio[50]. O PVP, assim como diversos polímeros, pode apresentar diversos números de meros em repetição, isso irá depender do processo de polimerização utilizado em sua síntese, isso faz com que ele apresente massa molar entre 2.500 g/mol até 2.500.000 g/mol, por isso são também classificados perante suas viscosidades intrínseca, os chamados valores de K, e estes podem variar de K-12 até K115[48].

O PVP é um polímero amorfo, portanto não apresenta temperatura de fusão e, devido ao seu rígido grupamento pirrolidona, apresenta um alto valor de transição vítrea (T_g), que é dependente do grau de polimerização adotado na síntese, estando entre 110 °C e 180 °C[48].

Figura 8 - (a) Representação da estrutura do vinilpirrolidona juntamente com o mero poli(vinilpirrolidona); (b) Esquema de ressonância e representação da ligação por meio do oxigênio entre o PVP e um metal.



Fonte: Adaptado Ref. [49]

Perante as várias aplicações para esse polímero, o PVP ainda pode ser utilizado como um ótimo estabilizante quando utilizado em sínteses de nanopartículas metálicas. Xiong et al.[51] em seu estudo, demonstrou que os grupamentos finais de hidroxila (OH^-) podem atuar como redutores de sais metálicos a uma taxa bem baixa, fator que leva a um crescimento controlado, acarretando na formação de placas finas, atuando, assim, como um estabilizante. Ainda, a adsorção do PVP pelas superfícies das nanoestruturas metálicas podem ser facilitadas pela presença dos átomos de oxigênio e nitrogênio, presentes no grupamento pirrolidona, tornando-o um bom estabilizador, protegendo e evitando a aglomeração das nanopartículas sintetizadas[49].

Este efeito estabilizante presente no PVP é atribuído à interação do par de elétrons isolados presentes nos átomos de oxigênio e nitrogênio da unidade do monômero. Estes podem ser transferidos aos orbitais híbridos sp dos metais, para formarem complexos[52]. O PVP é muito utilizado como estabilizante para nanopartículas pois é conhecido por gerar complexos com grande parte dos

metais dos blocos *f*, *s* e *d,* como Eu(III), Zn(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Co(II), dentre outros[49].

2.2.3.2 -FIBRAS CERÂMICAS

As fibras cerâmicas nanoestruturadas vêm sendo muito estudadas devido à diversas aplicações na área tecnológica e industrial. Portanto, tem-se a exigência de que a sua produção seja contínua, com tamanhos controlados e de custo favorável[53]. Nos últimos anos vêm sendo desenvolvidos vários métodos para a obtenção de fibras cerâmicas micro e nanoestruturadas. Esses métodos se enquadram em duas categorias, i.e., “top-down” e “bottom-up”, como já apresentado no item 2.2. Embora as técnicas “top-down” apresentem vantagens, para a síntese de fibras cerâmicas, há a necessidade de um controle maior de seu crescimento, função melhor desempenhada pela técnica “bottom-up”.

Com base nessas informações, aplicando-se a técnica de SBS como uma primeira etapa e, em seguida, fazendo o tratamento térmico correto nas fibras obtidas, as reações químicas decorrentes disso levam à formação de fibras cerâmicas. Assim pode-se classificar a técnica como um novo método “bottom-up”. Com o controle das dimensões e das propriedades químicas apresentado pela técnica SBS, o método leva à formação de fibras cerâmicas diferenciadas tornando-as adequadas para determinadas aplicações especificas, tais como em fibras cerâmicas supercondutoras[46].

Contudo, a técnica SBS ainda é relativamente nova e pouco explorada no ramo da síntese de fibras cerâmicas, porém, já existem trabalhos relatando excelentes resultados nas sínteses de nanofibras supercondutoras de $YBa_2Cu_3O_7$[46], e de materiais óxidos como TiO_2 e ZnO[54]. Em todos estes, o processo de síntese das nanofibras é relatado como possuindo três partes:

1) *Solução polimérica precursora:* Pode ser considerada a fase principal para a obtenção de nanofibras cerâmicas pela técnica SBS. Sua elaboração deve ser muito bem estudada pois a escolha dos sais precursores, solventes e o polímero a serem utilizados devem ser combinados para o êxito final. Existem diversas variações que podem ser seguidas para a elaboração desta solução, contudo, por conter vários componentes, ela deve ser minuciosamente planejada visando

a não segregação de qualquer um dos precursores utilizados. Com o uso de vários reagentes claramente acarretará em diversas solubilidades e, por isso, às vezes se fará necessária a utilização de mais de um tipo de solvente em solução. É de essencial importância o controle entre a interação do solvente com o polímero para que isso leve a uma viscosidade favorável à técnica SBS, como já visto antes. Esse fator influencia diretamente na produção contínua de fibras com tamanhos controlados e com um menor número de beads. Para esse tipo de síntese não há restrições, porém evita-se a utilização de água visando uma melhor volatilidade da solução, facilitando a evaporação do solvente no percurso do bico injetor até o coletor[46,55].

No geral, são utilizadas variações da rota sol-gel para a síntese das soluções poliméricas. Como já foi dito, essa rota se baseia em reações de hidrólise e condensação de um alcóxido metálico que neste caso, deverá ser dos metais que constituirão a fibra cerâmica. Esses sais, por sua vez, deverão ser colocados em álcool, os mais utilizados são o metanol e o etanol. Em seguida, é adicionado o polímero escolhido, deixando a solução em agitação até a obtenção de um gel sem a presença de sais precipitados. Nos casos em que se faz necessário o aumento da velocidade da reação, e, também, para se obter uma solução mais estável, são adicionados ao sistema reacional algumas bases como a amônia ou ácidos, como o ácido acético. Contudo, os ácidos minerais são mais efetivos quando comparados ás bases em mesma concentração[56, 57].

Porém, a razão entre a quantidade estequiométrica dos sais metálicos e o polímero ([Sais metálicos:Polímero]) que formarão a fibra cerâmica desejada, será a responsável por dar formato a estas micro ou nano estruturas. Sabe-se que quanto maior for essa razão, maior será a produtividade das fibras, mas deve-se levar em consideração que, ao aumentar a quantidade dos sais, a viscosidade da solução também aumentará, portanto deve-se estudar muito bem os parâmetros a serem utilizados.

2) *Aplicação da técnica SBS:* Nessa parte do processo, a aplicação da técnica SBS para a obtenção de nanofibras cerâmicas não se difere do método já apresentado. As mesmas variáveis de processo deverão ser ajustadas com o intuído de se obter as fibras finais com suas estruturas e morfologias bem definidas e desejadas[46,55].

3) *Tratamento térmico:* Este é o último processo a ser executado para a obtenção das fibras cerâmicas. O tratamento térmico, basicamente, tem duas funções. A primeira, é a retirada do polímero utilizado na síntese, assim, deve-se utilizar a temperatura correta para esse procedimento e aplicar uma baixa taxa de aquecimento e resfriamento para que a morfologia desejada seja mantida. A segunda etapa é onde será aplicado o tratamento térmico convencional que se baseiam nas reações de calcinação e sinterização, os quais serão responsáveis por remover todos os materiais indesejáveis e formar as nanofibras cerâmicas com as fases desejadas. As duas etapas descritas poderão ser utilizadas em um único ciclo, dependendo do material final desejado[46,54,55].

Esta fase de tratamento térmico deve ser, também, muito bem estudada, pois estas reações acontecerão em temperaturas bem definidas e em um tempo correto. A utilização de temperatura ou tempo errados, levarão à formação de fases ou materiais indesejados.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos adotados para a produção e investigação da síntese de nanofibras de CuO através do método SBS. Este trabalho foi realizado em duas etapas, sendo elas: (1) produção de nanofibras cerâmica de CuO e (2) investigação das possíveis reações envoltas em sua produção através de suas variáveis de síntese.

3.1 – Materiais

Na Tabela 1 estão apresentados os reagentes utilizados para a produção das nanofibras de óxido de cobre II.

Tabela 1 - Descrições dos reagentes utilizados para o preparo das soluções poliméricas precursoras.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza
Acetato de cobre monohidratado	$Cu(CH_3COO)_2.\ H_2O$	Sigma-Aldrich	99%
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Cinética Química	99,7%
Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$	Sigma-Aldrich	99,5%
Metanol	CH_4O	Sigma-Aldrich	99,9%
Poli(vinilpirrolidona) (Mm = 1.300.000 g/mol)	$(C_6H_9NO)_n$	Sigma-Aldrich	100%

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A escolha desses materiais para a produção das nanofibras foram baseadas no método proposto no trabalho de doutoramento de Rotta (2018)[58], onde foi produzida, pela primeira vez, nanofibras cerâmicas supercondutoras de YBCO pela técnica SBS[46]. O uso de solventes tais como o ácido acético, ácido propiônico e o metanol são de total importância para o processo, pois estes garantem uma total solubilidade do acetato metálico e do polímero utilizado. A baixa presença de água durante o processo é o que garante uma maior volatilidade para a solução, fato que influencia diretamente quando da aplicação da técnica SBS, como já foi dito anteriormente. Já o uso do polímero PVP é de grande importância, pois como também já foi dito, este pode atuar como um estabilizante e redutor, visto que o seu grupamento final (OH) é considerado um redutor ideal para síntese de nanoestruturas metálicas[51].

3.2 – Preparo das Soluções

A preparação da solução polimérica precursora foi feito pela síntese do tipo “One-pot”[59,60]. Esta se baseia em um procedimento mais simplificado de reação em uma única etapa de processamento. Primeiramente se faz necessário quantificar, por cálculos estequiométricos, os reagentes a serem utilizados com o intuito de se obter a melhor composição para as fibras que serão produzidas.

O processo se inicia com a pesagem do acetato metálico escolhido diretamente no recipiente onde será feita a solução. Em seguida são adicionados os solventes, ácido acético, ácido propiônico e o metanol e, por fim, lentamente o PVP. Esta ordem reacional foi elaborada levando em consideração a solubilidade dos reagentes da reação e para que não houvesse nenhuma segregação do acetato ou do polímero utilizado. Ao final do processo, o recipiente é hermeticamente fechado e a solução é deixada sob agitação constante por 24 horas.

Com os estudos realizados por Rotta (2018)[58] para nanofibras puramente poliméricas fazendo-se a variação da porcentagem de PVP em solução de 1% a 10% e analisando sua viscosidade foi possível a verificação dos três regimes mencionados por Oliveira et al[61], sendo eles o regime diluído que ficou de 0% a 2% de PVP, regime semi-diluído entre 3% e 6% de PVP e regime concentrado de 7% a 10% de PVP. Com base nesse estudo, onde foi relatado que a produção de nanofibras poliméricas pela técnica SBS é satisfatória quando se utiliza a razão de Ac:PVP de 5:1 e com 5% de PVP em solução na razão g/mL, pois estas quantidades garantem maior fiabilidade e estabilidade do jato, formando fibras mais finas e definidas e com um menor número de beads. Todas as amostras preparadas neste trabalho foram obtidas seguindo esta mesma razão, a diferença entre elas estará em suas proporções (Ac:PVP).

3.2.1 – Solução CuO (5:1)

Na preparação da solução precursora para obtenção de nanofibras de CuO com razão 5:1 (Ac:PVP), foram utilizadas as proporções em solução de 5% de ácido acético, 30% de ácido propiônico e 65% de metanol. Estas proporções foram escolhidas pois são as que mais facilitam e se adequam à solubilidade do acetato de cobre e do PVP. Na Tabela 2 estão apresentadas as quantidades utilizadas dos reagentes para a fabricação de 1g de CuO com razão Ac:PVP = 5:1.

Tabela 2 - Quantidades de reagentes para a fabricação de 1g de CuO com razão 5:1

Reagente	Massa Molar (g/mol)	Quantidade
$Cu(CH_3COO)_2 . H_2O$	199,65	(2,5351 ± 0,0001)g
$C_2H_4O_2$	60,052	(0,51 ± 0,01)mL
$C_3H_6O_2$	74,08	(2,53 ± 0,01)mL
CH_4O	32,04	(6,59 ± 0,01)mL
$(C_6H_9NO)_n$	1.300.000	(0,5071 ± 0,0001)g

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.2 – Soluções CuO (1:1, 2:1. 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1)

Com o intuito de se verificar variações nas reações do sistema, dois estudos da variação da proporção Ac:PVP foi realizado e, na Tabela 3 estão apresentadas as quantidades de reagentes utilizados para a obtenção da solução polimérica precursora para o primeiro estudo. Neste estudo, a razão 5% de PVP em solução foi mantida, porém as proporções dos solventes tiveram que ser alteradas para que houvesse total solubilidade do acetato de cobre e PVP para razões maiores de Ac:PVP. As proporções em solução desse estudo foram de 5% de ácido acético, 50% ácido propiônico e 45% de metanol. A redução da porcentagem de metanol e o aumento do ácido propiônico foi feita pelo fato de que o ácido propiônico é quem garante uma maior solubilidade para o acetato de cobre.

No primeiro estudo tem-se a variação da razão Ac:PVP juntamente com a variação da quantidade de acetato de cobre, PVP e volume dos solventes utilizado na síntese da solução, já no segundo estudo foi feito a variação da razão Ac:PVP, porém fazendo a variação somente da quantidade de acetato de cobre utilizado, mantendo assim as quantidades de PVP e solventes utilizados no preparo da solução fixas.

Tabela 3 - Quantidade de reagentes utilizados para a fabricação da solução precursora do primeiro estudo (1:1, 2:1. 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1).

	$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ (g)	$C_2H_4O_2$ (mL)	$C_3H_6O_2$ (mL)	CH_4O (mL)	$(C_6H_9NO)_n$ (g)
1:1	1,27	1,30	12,70	11,40	1,27
2:1	1,90	0,90	9,50	8,60	0,95
3:1	2,54	0,80	8,50	7,60	0,85
4:1	3,80	0,90	9,50	8,60	0,95
5:1	5,07	1,00	10,10	9,10	1,01
6:1	5,07	0,80	8,50	7,60	0,85
7:1	6,34	0,90	9,10	8,10	0,91

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3 – Obtenção das nanofibras pela técnica de fiação por sopro (SBS)

Com base nos resultados obtidos por Rotta (2018)[58] para fibras puramente poliméricas e com o intuito de se fabricar nanofios cerâmicos, foram selecionados os seguintes parâmetros para o processamento SBS: (i) taxa de injeção da solução de 50 µL/min, (ii) diâmetro da agulha utilizada de 0,50 mm (25G), (iii) distância de trabalho de 35 cm e (iv) velocidade de rotação do cilindro coletor ω = 40 rpm. A pressão do ar foi controlada em cada processo com a finalidade de obter um jato contínuo, fator crucial para obter mantas com um menor número de “beads”. Todas as amostras produzidas neste presente trabalho foram obtidas por deste mesmo processamento.

3.4 – Tratamento térmico

O tratamento térmico escolhido para as amostras foi baseado nas temperaturas de degradação do PVP e obtenção da fase cerâmica do CuO. Todas as amostras produzidas neste trabalho foram obtidas por tratamento térmico dividido em três etapas as quais seguem:

1ª etapa – Imediatamente após o processo de fiação da amostra, a manta polimérica foi levada para um forno elétrico convencional e aquecida até 200 ºC com a finalidade de eliminar todo o excesso de solvente que ainda estivesse presente na mesma, evitando, assim, a fusão dos nanofios que a compõe. Após essa etapa, as mantas podem ser acondicionadas em estufa a 80 ºC para posteriores tratamentos.

2ª etapa – Com a finalidade da retirada total do polímero (PVP) utilizado na síntese das nanofibras, as mantas foram submetidas, em forno do tipo mufla, à uma temperatura de 450 ºC por 2 horas sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 0,5 ºC/min. A temperatura utilizada se baseia na temperatura de degradação do polímero utilizado, já a baixa taxa de aquecimento e resfriamento é aplicada para manter a morfologia desejada das nanofibras.

3ª etapa – Esta etapa tem a finalidade da formação do CuO. Com base em estudos prévios e relatados em um artigo de revisão publicado por Zhuang e colaboradores[62], no presente trabalho foram feitos dois testes de patamares de

temperatura, sendo um deles a 500 ºC e o outro a 600 ºC, ambos com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento, i.e., 0,5 ºC/min. A temperatura escolhida para as amostras finais foi a de 600 ºC, visto que nesta temperatura as fibras apresentaram os menores diâmetros.

3.5 – Métodos de Caracterizações

3.5.1 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, no modo de transmitância, foi utilizada para a investigação das possíveis interações atômicas e da formação do complexo entre o Cu e o PVP. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR da Nicolet Instrument. Um mínimo de 256 varreduras foi empregado para a análise de cada amostra em uma resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1}. Para a análise foi preparada uma pastilha de KBr utilizando-se 10 mg deste sal. Nesta pastilha foi colocada uma gota da solução precursora preparada anteriormente e o conjunto foi levado ao espectrofotômetro. Essa técnica permite discernir diferentes tipos de compostos através da energia dos níveis vibracionais de suas ligações. Ao absorver alguma radiação eletromagnética na região do infravermelho, uma ligação química recebe energia correspondente a algum dos possíveis modos vibracionais de estiramento, tesoura, torção, balanço ou rotação[63].

3.5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras obtidas em seu estado “verde” (antes do tratamento térmico) e após o tratamento térmico foram submetidas à investigação por MEV com a finalidade de se obter a morfologia do material. As imagens de micrografia foram efetuadas em um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO LS15, do DFQ-UNESP de Ilha Solteira operando com voltagem de 15 kV. As amostras, em sua forma de manta, foram primeiramente fixadas em um porta amostra com o auxílio de uma fita condutora de carbono. Por serem isolantes elétricos, foram depositadas uma fina camada de ouro usando um *Sputter Coater*, nas amostras

para facilitar o escoamento dos elétrons do MEV. Os diâmetros mensurados nesse trabalho foram obtidos através do software livre ImajeJ e os histogramas foram construídos contando-se o diâmetro de 100 fibras.

3.5.3 - Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raio-x para as nanofibras de CuO foram empregadas com a finalidade de observarmos a formação do material desejado e a constatação de não presença de fases indesejadas. As medições foram obtidas por de um difratômetro da Shimadzu, modelo XDR-6000, acondicionado no Grupo de Polímeros (GPOL) da Unesp de Ilha Solteira. Os parâmetros foram radiação Cu – Kα (λ = 1,54056Å), com velocidade de varredura de 1º/min e passo de 0,02º na faixa angular de 20º≤2θº≤80º. As amostras foram previamente maceradas e colocadas sobre um suporte de alumínio. Com os difratogramas, e com o emprego da fórmula de Scherrer (equação 1), foi possível estimar o tamanho médio do cristalito presente nas amostras.

$$d = \frac{k.\lambda}{\mathrm{B}cos\theta} \qquad (1)$$

Onde d é o tamanho médio do cristalito a ser calculado, k é a constante de proporcionalidade, λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg.

3.5.4 - Analise térmica (TG / DTG)

Na produção de nanofibras cerâmicas é de fundamental importância o conhecimento do comportamento térmico das amostras a serem obtidas, desde o estado “verde” até a temperatura de formação do material desejado. Com esses dados é possível determinar as três etapas do tratamento térmico citado no item 3.4. As análises de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTG), foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q600 do Departamento de Física e Química (DFQ) da UNESP de Ilha Solteira. Para essas análises foram utilizados, aproximadamente, 10 mg de amostra e estas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min na faixa de temperaturas entre 35 ºC e 1000 ºC sob atmosfera de nitrogênio.

3.5.5 - Viscosidade

Como já foi dito, a viscosidade é uma propriedade extremamente importante para a obtenção de nanofibras pela técnica SBS, pois soluções com viscosidade baixa dificulta o processo de fiação, porém garantem a formação de fibras mais finas. Já para soluções mais viscosas, o processo de fiação pode ser facilitado, porém as fibras serão mais grossas. Contudo, para se obter informações sobre o comportamento reológico, a viscosidade das soluções obtidas nesse trabalho foram investigadas usando-se um viscosímetro do tipo capilar Cannon-Fenske para líquidos transparentes, mostrado na Figura 9. A temperatura ambiente em todas as análises foi mantida em (25 ± 1 ºC) e, em um segundo estudo essa temperatura foi controlada através de um banho térmico. Para a análise neste tipo de equipamento, um fluido deverá, obrigatoriamente, passar por um capilar devido à força da gravidade, com isso mede-se o tempo de escoamento de todo o fluido utilizado. Este tempo será proporcional à viscosidade do mesmo, de acordo com a equação (2)[64].

$$V = C.t \qquad (2)$$

Onde, V é a viscosidade cinemática em cSt, C representa a constante de calibração do viscosímetro utilizado em cSt/s e t é referente ao tempo de fluxo do fluido em segundos.

Figura 9 - Viscosímetro tipo capilar Cannon-Fenske para líquidos transparentes.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Nanofibras de CuO obtidas via SBS.

Com a finalidade de se obter nanofibras de CuO, com diâmetros nanométricos e sem “beads”, a solução polimérica precursora foi preparada seguindo o procedimento descrito no item 3.2.1, ou seja, 5% de PVP em solução e com uma razão Ac:PVP de 5:1. Com a solução pronta, foi colocado em prática a técnica SBS, seguindo os seguintes parâmetros: diâmetro da agulha 0,5 mm, velocidade de rotação do cilindro coletor ω = 40 rpm e distância de trabalho de 35 cm. Foi empregada uma taxa de injeção da solução precursora de 50 µL/min e a pressão do ar externo foi ajudada para 0,6 bar, com a qual foi possível obter um jato com maior estabilidade na hora do sopro.

Na Figura 10, pode-se observar o aspeto translúcido da solução precursora. O teste de viscosidade foi feito para a solução mostrada e o resultado encontrado foi de 42,1 cSt, valor este, considerado no grupo[58], como adequado para que, a técnica SBS seja de fácil fiação.

Com essa solução foi possível obter duas mantas após o processamento SBS e, com isso, fizemos dois tratamentos térmicos diferentes para estudar essa variação de temperatura nas nanofibras, os resultados serão apresentados a seguir.

Figura 10 - Solução polimérica precursora referente a uma amostra CuO com 5% de PVP em solução e razão Ac:PVP = 5:1. A solução tem coloração azulada típica do cobre II e se apresenta de forma translúcida.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A terminologia “estado verde” aqui citado, se refere às amostras que acabaram de ser obtidas pela técnica SBS e ainda não passaram por um tratamento térmico, ou seja, tais como coletadas. Na Figura 11 é mostrada uma manta fibrosa no seu estado verde obtida pela solução polimérica da Figura 10.

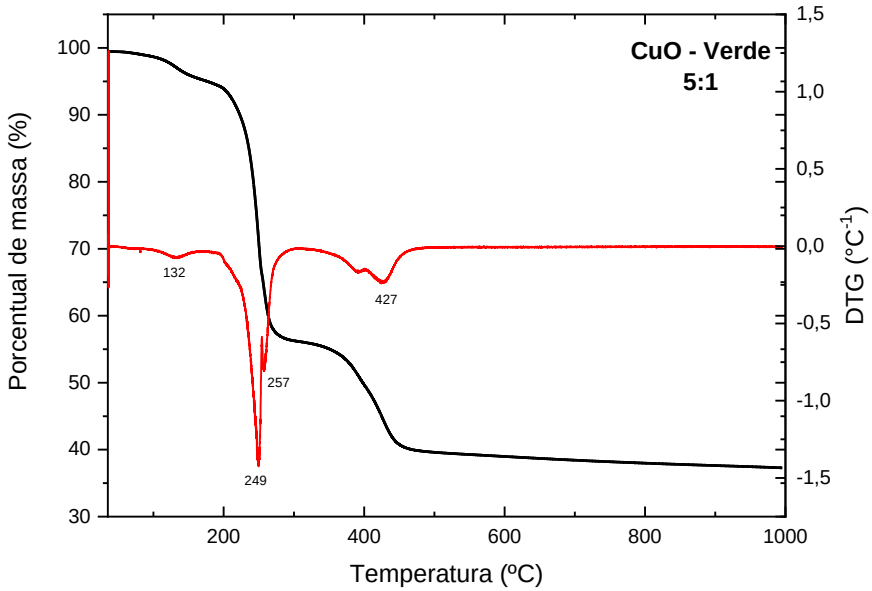
Figura 11 - Manta no estado verde obtida com a solução da Figura 10 a qual foi injetada a uma taxa de 50µL/min.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.1.1 – Analise térmica da amostra de CuO.

Na Figura 12 é mostrado o TG/DTG para a amostra de CuO a partir de seu estado verde. Houve aproximadamente 3% de perda de massa até os 100 ºC associada à evaporação de moléculas de água e metanol presentes na amostra. Na faixa entre 100 ºC e 250 ºC houve uma perda de aproximadamente 44% de massa que está relacionada à desidratação e eliminação de todos os solventes utilizados no prepara da solução. Entre as temperaturas de 250ºC e 450ºC houve uma perda de aproximadamente 35% sendo referente à eliminação total do PVP e à decomposição dos segmentos orgânicos presentes no acetato de cobre. Para temperaturas acima de 460ºC não houve perda acentuada de massa. A perda total de massa da amostra foi de aproximadamente 60%. Na curva de DTG pode-se observar que os picos indicados nas regiões de 132, 249 e 257ºC são referentes à fusões de moléculas orgânicas dos solventes e ou precursores utilizados no preparo da solução precursora, já o pico endotérmico em 427ºC está relacionado à temperatura máxima de decomposição do PVP[65].

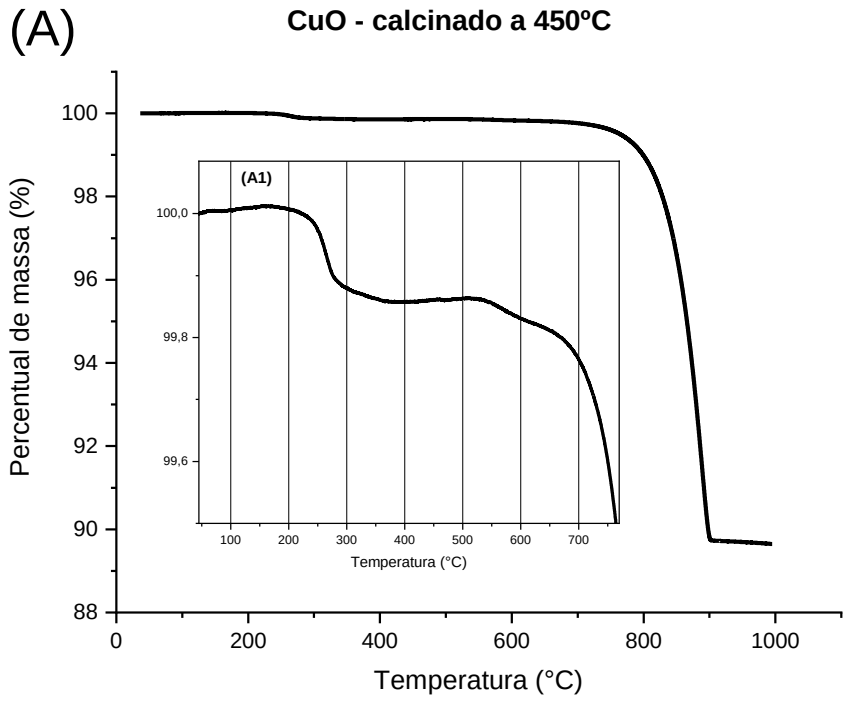
Figura 12 - Análise térmica TG/DTG da amostra de CuO em seu estado verde. As perdas de massa estão associadas à eliminação de solventes e decomposição do PVP. A temperatura de máxima decomposição do PVP é de 427ºC.

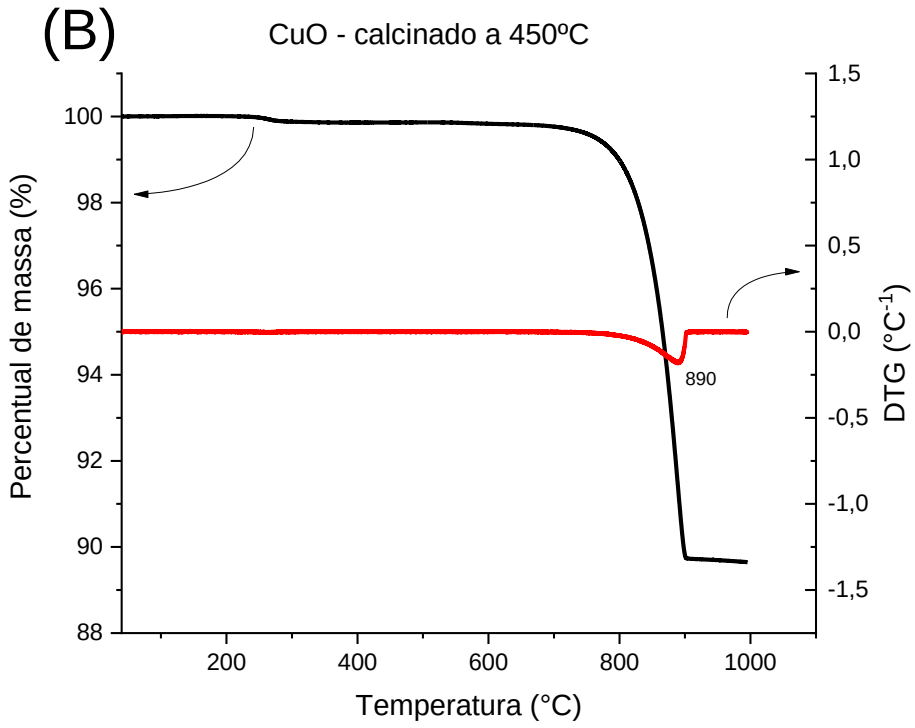


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Figura 13a está mostrado o DTG para a amostra de CuO após tratamento térmico a 450 ºC por 2 horas em uma taxa de aquecimento e resfriamento de 0,5 ºC/min. Tal processo foi realizado a fim de se obter informações sobre a formação do CuO. Pode-se observar na ampliação (A1) que há sucessivas perdas de massa após os 200 ºC. Essas perdas podem estar relacionadas à cisões das ligações N-C=O de moléculas de PVP residual presente na amostra[65]. A porcentagem de perda até os 700 ºC é de aproximadamente 0,2%. O pequeno aumento de massa até 150 ºC pode ser devido à hidratação do material ou mesmo flutuações da medição, já que tal variação é de 0,01%. Na Figura 13b está mostrado, novamente, a TG com a curva DTG. Pode-se observar que a amostra é termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 750 ºC, a partir desta, tem-se uma perda de massa de aproximadamente 10%. Na curva DTG verifica-se apenas um pico endotérmico na região de 890 ºC, isso se deve a conversão de óxido de cobre II (CuO) em óxido de cobre I (Cu_2O), que segundo Patnaik (2003)[66] ocorre para temperaturas acima de 800 ºC.

Figura 13 - (a): curva TG para amostra CuO calcinada a 450 ºC, ampliação (A1) região dos 100 º aos 700 ºC da curva TG. 12(b): curva TG/DTG para a amostra de CuO calcinada a 450 ºC.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Das análises térmicas, não foi conclusiva a obtenção de informações sobre a formação de fase CuO. Apenas que não se pode passar de T = 750 ºC. Assim, nos embasamos em um "review" previamente publicado[62] sobre nanoestruturas de CuO onde são descritos métodos de sínteses, caracterizações, mecanismos de crescimento, propriedades fundamentais e aplicações para esse óxido . Com isso foram escolhidas duas temperaturas para a primeira preparação das nanofibras de CuO, sendo elas de 500 ºC e 600 ºC, e os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

4.1.2 – Morfologia dos nanofios cerâmicos de CuO

Como descrito anteriormente, foram escolhidas duas temperaturas para se fazer o tratamento térmico, i.e., de 500 ºC e 600 ºC. Lembrando que esta é a terceira etapa do tratamento, como apresentado no item 3.4. A Figura 14 mostra

como é o estado final da manta ao sair do último tratamento térmico. As amostras nesse estado foram, então, caracterizadas por DRX e MEV.

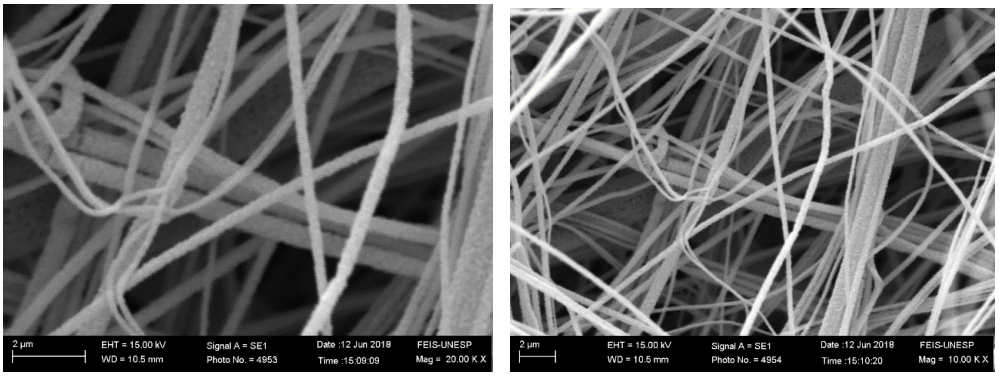
Figura 14 - Manta de CuO em seu estado final após a última etapa do tratamento térmico a 600 °C.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 15 são mostradas as micrografias da amostra tratada a 500 ºC por 2 horas. Na Figura 16 é mostrado seu histograma.

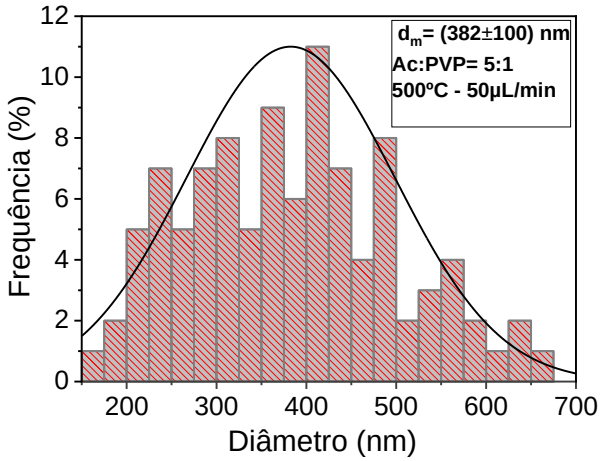
Nos histogramas apresentados durante os resultados estarão presentes os diâmetros médios obtidos para os nanofios juntamente com o desvio padrão dos mesmos.

Figura 15 - MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico a 500ºC/2h da amostra de CuO em duas diferentes ampliações. Nota-se fios com aspectos multigranulares e aleatoriamente distribuídos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 16 - Histograma dos fios cerâmicos obtidos após tratamento térmico a 500 ºC da amostra de CuO. O diâmetro médio é de (382±100) nm, e 24% das fibras apresentam diâmetros entre 200 e 300 nm; 28% entre 300 e 400 e 15% acima de 500nm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

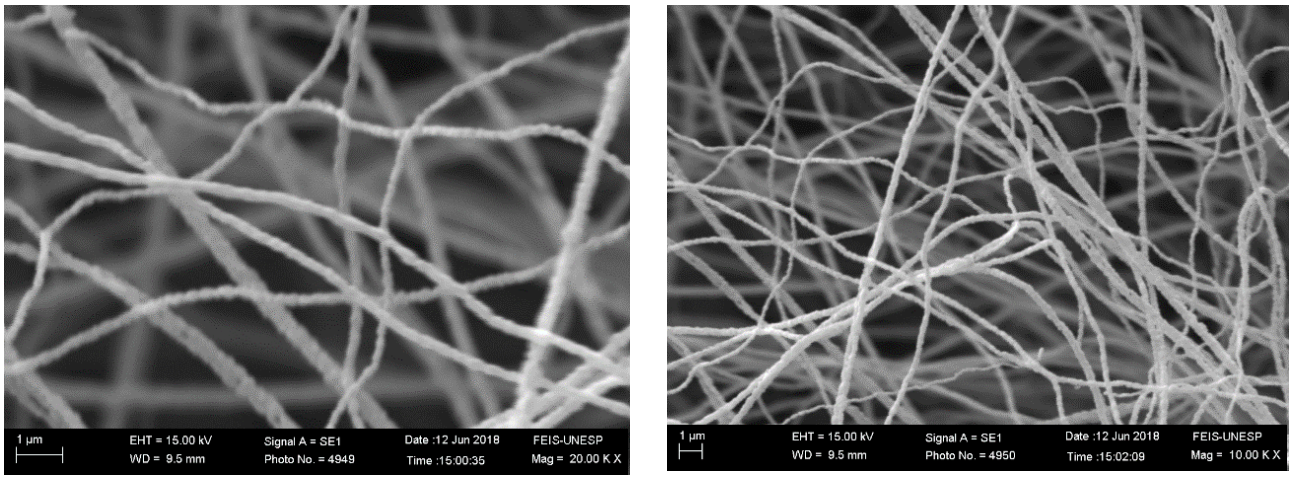
As duas diferentes ampliações revelam que fios cerâmicos foram obtidos com sucesso sem a presença de beads em sua extensão e estes apresentando leve rugosidade e aparentemente sendo formadas por partículas menores, característica normalmente presente em fibras obtidas pela técnica SBS e, com o auxílio do histograma, pode-se observar que os nanofios apresentam o comportamento monomodal com diâmetro médio dos fios que compõem a amostra de (382±100) nm. Outra importante constatação é a presença de fios longos, porém, aleatoriamente dispostos pela amostra. Pode se observar que 24% das fibras apresentam diâmetros entre 200 e 300nm, 28% entre 300 e 400nm e 15% das fibras acima de 500nm.

Na Figura 17 são mostradas as imagens com duas ampliações diferentes obtidas por MEV para a amostra de CuO com o tratamento térmico em 600 ºC/2h e, na Figura 18, é mostrado seu histograma. Pode-se observar que as duas micrografias apresentadas deixam claro que foram obtidos fios cerâmicos multigranulares, com sucesso, e seu histograma mostra que o diâmetro médio dos fios é de (316±100) nm.

Os histogramas apresentados evidenciam que ao utilizar a temperatura de 600 ºC, os nanofios formados apresentam diâmetros aproximadamente 17 %

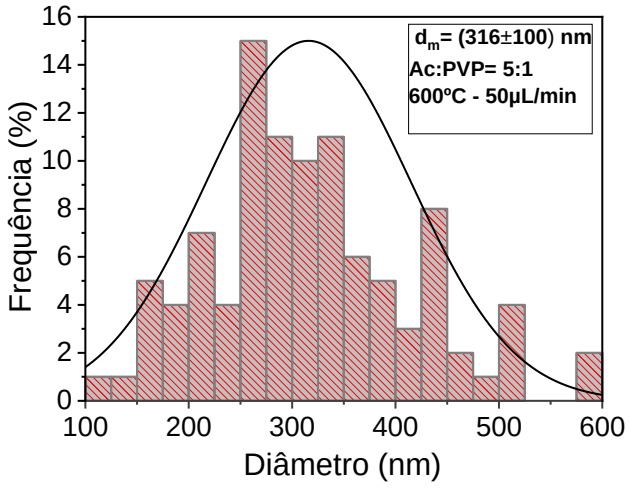
menores que os obtidos por 500 ºC. Adicionalmente, 37% das fibras possuem diâmetros entre 200 e 300nm, 32% entre 300 e 400nm e 6% acima de 500nm. Como buscamos, também, amostras com diâmetros menores, decidimos por utilizar no restante de nossas análises, amostras preparadas a 600 ºC/2h. Este acabou sendo nosso principal ponto para a escolha do procedimento térmico, já que, como será visto, nas análises de DRX não houve diferenças significantes.

Figura 17 - MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico a 600 ºC da amostra de CuO em duas diferentes ampliações. As micrografias deixam evidente a formação de nanofios multigranulares.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 18 - Histograma dos fios cerâmicos obtidos após tratamento térmico a 600 ºC da amostra de CuO. Onde 37% das fibras estão entre 200 e 300nm; 32% entre 300 e 400nm e 6% estão acima de 500nm.

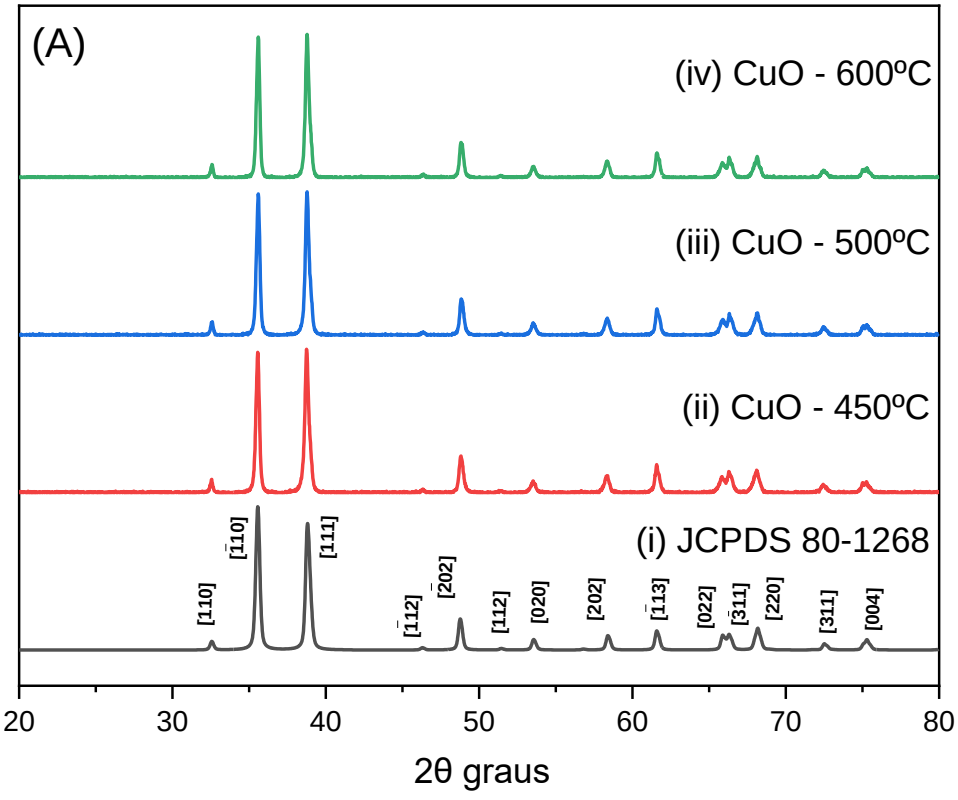


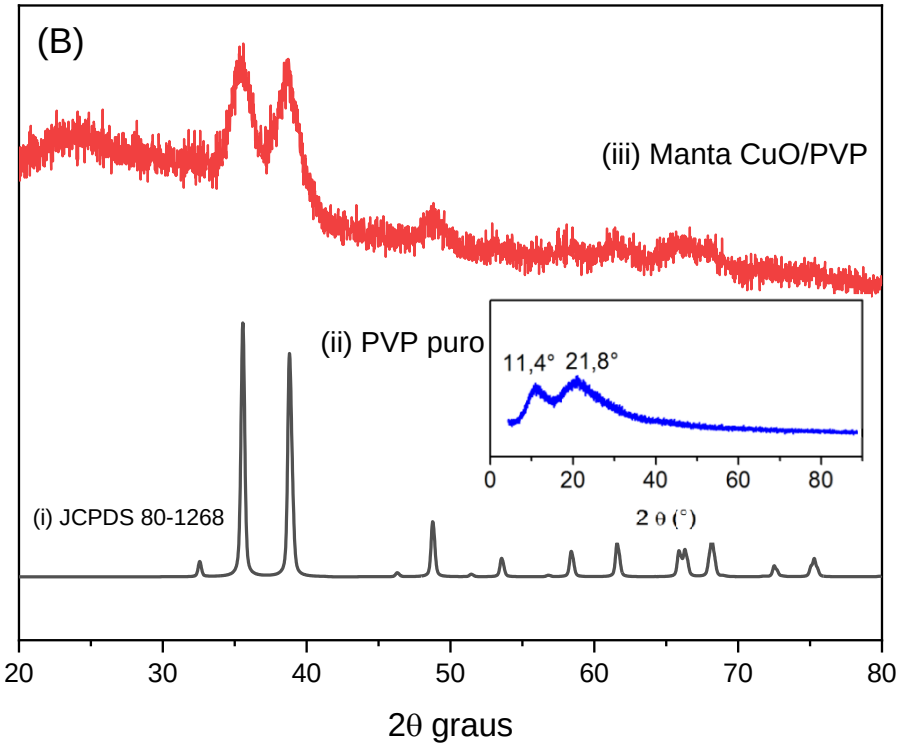
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.3 – Difratometria de Raios-X dos fios cerâmicos de CuO

Na Figura 19A, estão mostrados os difratogramas obtidos por DRX das amostras da seção anterior. Na curva 19(i) está a ficha cristalográfica JCPDS 80-1268 utilizada para a identificação da fase CuO. A curva 19(ii) refere-se a amostra da manta com o tratamento térmico a 450 ºC/2h. A curva 19(iii) é a curva referente a amostra com tratamento térmico a 500 ºC/2h. A curva 19(iv) refere-se a amostra com o tratamento térmico a 600 ºC/2h. Nota-se grande similaridade das amostras com a referência, não possuindo fases secundárias evidentes.

Figura 19 – (A): Difratogramas de Raios-x dos nanofios cerâmicos de CuO: (i) Ficha cristalográfica JCPDS – 80-1268 referente ao composto CuO,(ii) amostra da manta com tratamento térmico a 450 ºC, (iii) amostra de CuO produzida com tratamento térmico de 500 ºC, (iv) amostra de CuO produzida com tratamento térmico de 600 ºC/2h (B): Difratogramas de Raios-X da manta polimérica antes do tratamento térmico: (i) Ficha cristalográfica JCPDS – 80-1262 referente ao composto cristalino CuO, (ii) DRX referente ao polímero PVP puro obtido da Ref.[67] e amostra da manta polimérica antes do tratamento térmico.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor. Insert obtido da Ref.[27]

Na Figura 19(B) está mostrado o difratograma de raios-X obtido para a manta polimérica antes do tratamento térmico juntamente com a carta JCPDS utilizada para a constatação da formação do CuO e o DRX para o polímero PVP puro[67]. Com base no difratograma é possível verificar a presença significante de picos característicos da fase CuO como em 35,5 e 38,8° deixando evidente a sua formação já nesta etapa do processo.

Como já foi dito, aplicando-se a equação de Debye-Scherrer equação (1) para os picos de maior intensidade, é possível estimar o tamanho médio do cristalito. Para a amostra obtida em 500 ºC/2h o tamanho médio foi de (42±20) nm enquanto que para a amostra obtida a 600 ºC/2h o tamanho médio foi de (45±20) nm, aumento já esperado pelo fato de que, com o aumento de temperatura, há maior transporte de massas fazendo com que os contornos de grão desaparecem, aumentando o mesmo. Isto deixa claro que para as amostras estudas o diâmetro médio das fibras não está diretamente relacionado com o tamanho médio do cristalito.

4.2 – Estudo da solução polimérica precursora

Com os resultados apresentados no item 4.1 pode-se confirmar a produção de nanofibras de óxido de cobre II pela técnica SBS utilizando o método “one-pot” para síntese da solução polimérica precursora. Contudo, para um estudo sistemático sobre a solução precursora foi desenvolvida uma nova etapa do trabalho que será descrito nessa seção.

Com o intuito de se verificar a influência da razão Ac:PVP na síntese da solução precursora, foi feito um estudo variando essa razão para sete diferentes valores, sendo eles as razões 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1. As soluções precursoras foram obtidas utilizando o mesmo método apresentado no item 3.2.2 sendo utilizadas as quantidades de reagente apresentados na Tabela 3 do mesmo item. Fez-se necessário a mudança nas proporções dos solventes utilizados uma vez que foi testada a proporção apresentada no item 3.2.1, mas não se obteve sucesso na dissolução do acetato para as amostras com maiores proporções. Nessas amostras, verificou-se a presença de sais precipitados, como pode-se observar na Figura 20.

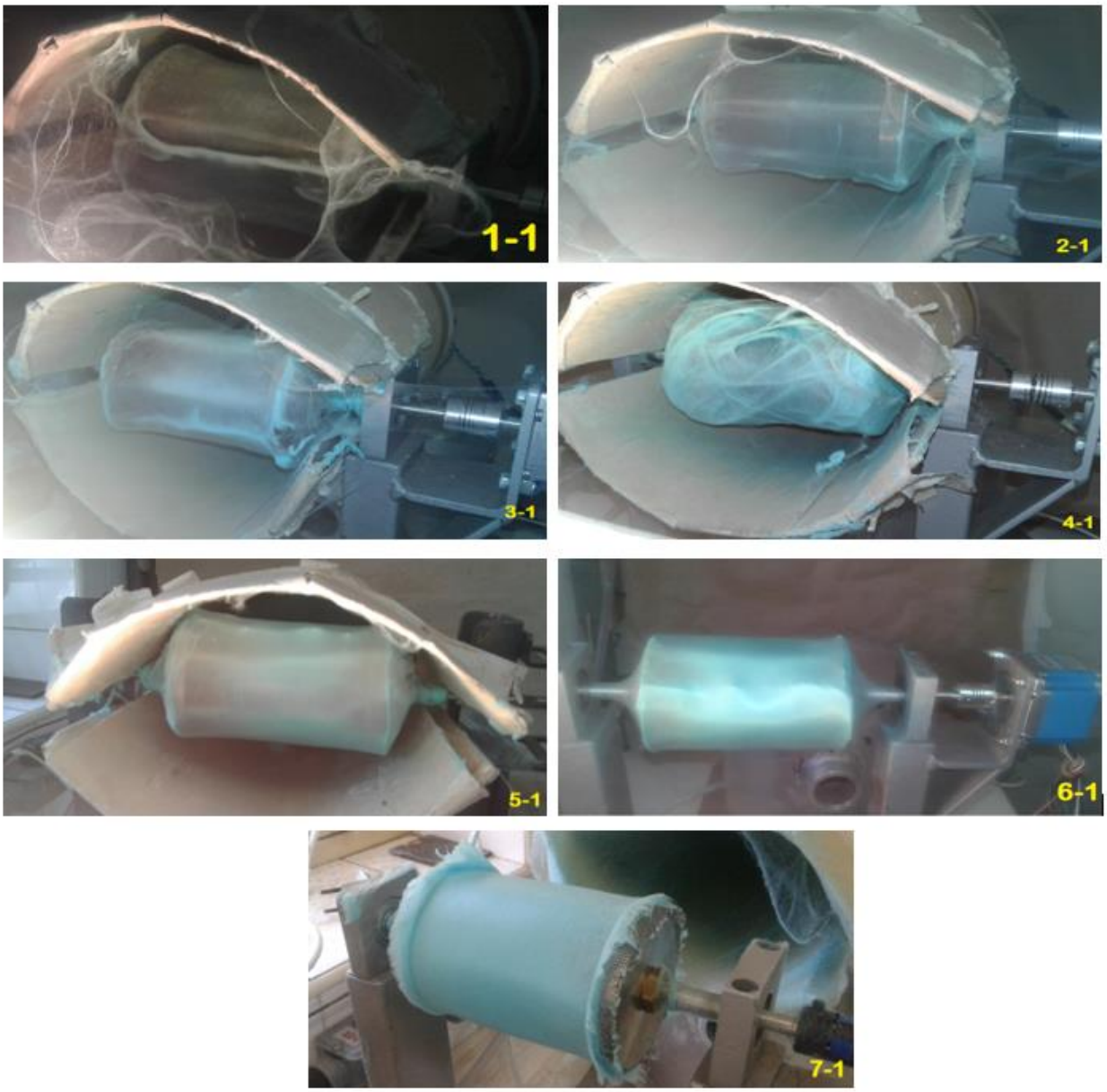
Figura 20 - Solução de amostra com razão 7:1 com 24 horas de agitação apresentando precipitados.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Todas as soluções deste estudo foram preparadas utilizando-se os mesmos parâmetros, ou seja, 5% de ácido acético, 50% de ácido propiônico e 45% de metanol e estes foram fixados para que não houvesse alterações na fabricação das amostras.

A técnica de obtenção das mantas por SBS foi empregada novamente para a fabricação destas amostras. Todas seguindo os mesmos parâmetros apresentados no item 3.3. Na Figura 21 estão apresentadas as mantas obtidas para todas as amostras.

Figura 21 - Mantas poliméricas obtidas para as sete amostras variando-se a proporção Ac:PVP em 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para proporções Ac:PVP baixas, como em 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1, o processo SBS foi dificultado, resultando em mantas poliméricas não tão uniformes e homogêneas como para aquelas obtidas por proporções maiores tais como em 5:1, 6:1 e 7:1. Esse fato ficará evidente quando das análises de MEV. Para as amostras de proporções baixas, foram necessários diversos ajustes na pressão do ar externo para que se obtivesse um jato mais estável e com menos beads possível. Já para as amostras com maiores proporções isso não foi um problema, visto que estas apresentaram uma estabilidade muito maior na hora da fiação. É importante frisar que a estabilidade do jato é um parâmetro empírico, não quantitativo, e que seu ajuste ocorre no momento da fiação, não podendo ser previamente estabelecido. Contudo, há sempre um intervalo de valores de pressão que estabilizam o jato e, com isso, pode-se controlar o diâmetro das fibras[45]. No presente trabalho, sempre ajustamos na menor pressão de estabilização de jato, que ocorreu em torno de 0,6 a 1,0 bar.

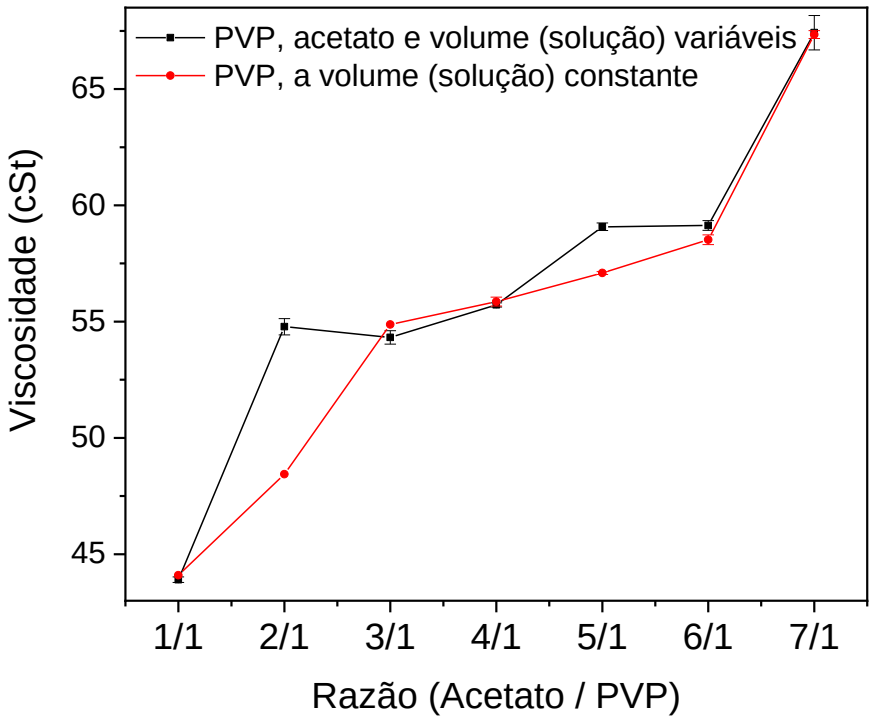
Um segundo estudo da razão Ac:PVP foi proposto, neste a quantidade em massa de PVP e sua porcentagem em solução foi mantida em 1g e 5% para as 7 amostras, o volume dos solventes utilizados também foram mantidos sendo eles, 1mL de ácido acético, 10mL de ácido propiônico e 9mL de metanol, fazendo apenas a alteração na quantidade de acetato de cobre a ser utilizado, e este por sua vez foi calculado com base nas proporções, em massa, Ac:PVP de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1. Estas sete amostras não foram submetidas a fiação pois o intuito do estudo era apenas a confirmação da ação do acetato de cobre II em relação ao PVP e o resultado dessa ação sobre a viscosidade. Tais resultados serão apresentados na seção posterior onde é relatado sobre a viscosidade das soluções.

4.2.1 – Viscosidade das soluções precursoras

Como já foi dito, o parâmetro da viscosidade da solução precursora é de fundamental importância no momento da aplicação da técnica SBS. Assim, todas as amostras foram analisadas por este parâmetro antes da fiação usando-se de um viscosímetro do tipo capilar Cannon-Fenske (Figura 9) e os resultados podem ser observados na Figura 22. A curva em preto é referente ao primeiro estudo da razão Ac:PVP onde se fez a variação em massa tanto do acetato quanto do

PVP em solução, já a curva em vermelho é referente ao segundo estudo da razão onde a quantidade em massa de PVP e o volume dos solventes foram mantidos constantes.

Figura 22 - Variação da viscosidade (cSt) pela razão acetato:PVP a 25 ºC para as amostras de solução produzidas. Curva em preto é referente ao primeiro estudo da razão acetato:PVP e curva em vermelho refere-se ao segundo estudo. Foi utilizado para o erro o cálculo de desvio padrão médio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Geralmente a viscosidade está relacionada com o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas do material na solução. Quando a viscosidade da solução é muito baixa, como na curva em preto em 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1 que apresentam valores de 43,9, 54,7, 54,3 e 55,7 cSt, respectivamente, a fiação é muito dificultada pois cria-se um jato instável e tem-se a formação de muitos beads nas mantas produzidas. Fato que será possível de ser observado nas micrografias que serão apresentadas na seção 4.2.2. Além do mais, soluções com baixas viscosidades, onde as ligações das cadeias poliméricas geralmente são de menor intensidade, há a possibilidade de obter fibras onduladas ao invés de fibras lisas[68]. Quando se aumenta a razão Ac:PVP,

necessariamente aumenta-se a concentração da solução, aumentando, assim, a sua viscosidade. No caso de 5:1, 6:1 e 7:1 da curva em preto tem-se respectivamente, 59, 59,1 e 67,4 cSt. Nesses casos, o processo de fiação ocorreu muito bem, não apresentando instabilidade no jato da solução, resultando em fibras mais lisas e sem beads.

Será possível verificar nos resultados de morfologia que, para as soluções menos concentradas, ou seja, com viscosidade baixa, as nanofibras formadas apresentam-se com diâmetro menor. Porém, há uma densidade grande de beads ao longo das amostras, pelo fato de que, no processo de fiação, não é formado um jato contínuo. Para soluções mais viscosas (ou mais concentradas), o diâmetro das fibras é aumentado, contudo a estabilidade da fiação traz como resultado fibras mais uniformes e sem beads.

Para o segundo estudo da razão Ac:PVP, as amostras também foram analisadas por viscosímetro do tipo capilar, porém agora para o controle de temperatura da análise foi utilizado um banho térmico, mantendo as soluções em temperatura constante de 25 °C. O que se pode constatar com as análises apresentadas na curva em vermelho é que, com o aumento da quantidade de acetato de cobre na solução, tem-se também um aumento de sua viscosidade, fator este que pode estar relacionado ao entrelaçamento da rede polimérica do PVP e o cátion Cu^{+2}. Verifica-se, também, que esse aumento é constante, não apresentando quedas na viscosidade, como pode ser visto na curva em preto nas proporções de 3:1 e 6:1. Fica evidente que se essas soluções fossem fibradas não ocorreriam problemas pois os valores das viscosidades destas estão muito próximos aos das soluções do primeiro estudo que passaram por esse processo.

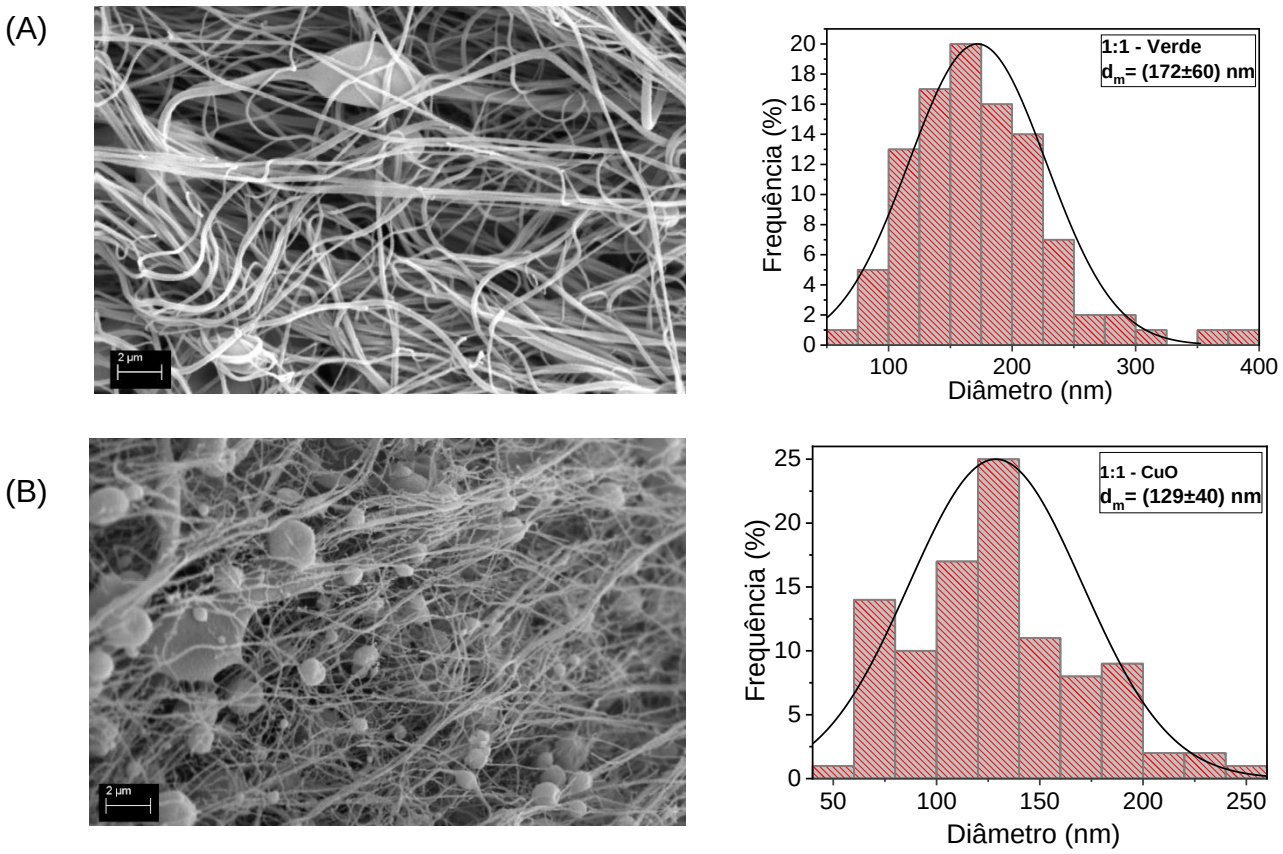
Com esse segundo estudo foi possível também uma melhor constatação das três regiões relatados por Oliveira et al.[61], sendo elas de 1:1 a 3:1 o regime diluído de 3:1 a 6:1 o regime semi-diluído e acima de 6:1 está o regime concentrado.

Apenas frisando que desta seção em diante, estudaremos a amostra tratada termicamente em 600 ºC/2h.

4.2.2 – Morfologia das nanofibras produzidas

As sete amostras produzidas passaram pelo mesmo tratamento térmico apresentado no item 3.4. Na Figura 23 estão apresentados os resultados de MEV para a amostra 1:1 no painel (A), são mostradas as nanofibras no estado verde, juntamente com seu histograma e, em (B), as nanofibras após o tratamento térmico juntamente com seu histograma.

Figura 23 - Imagens de MEV para amostra 1:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC.



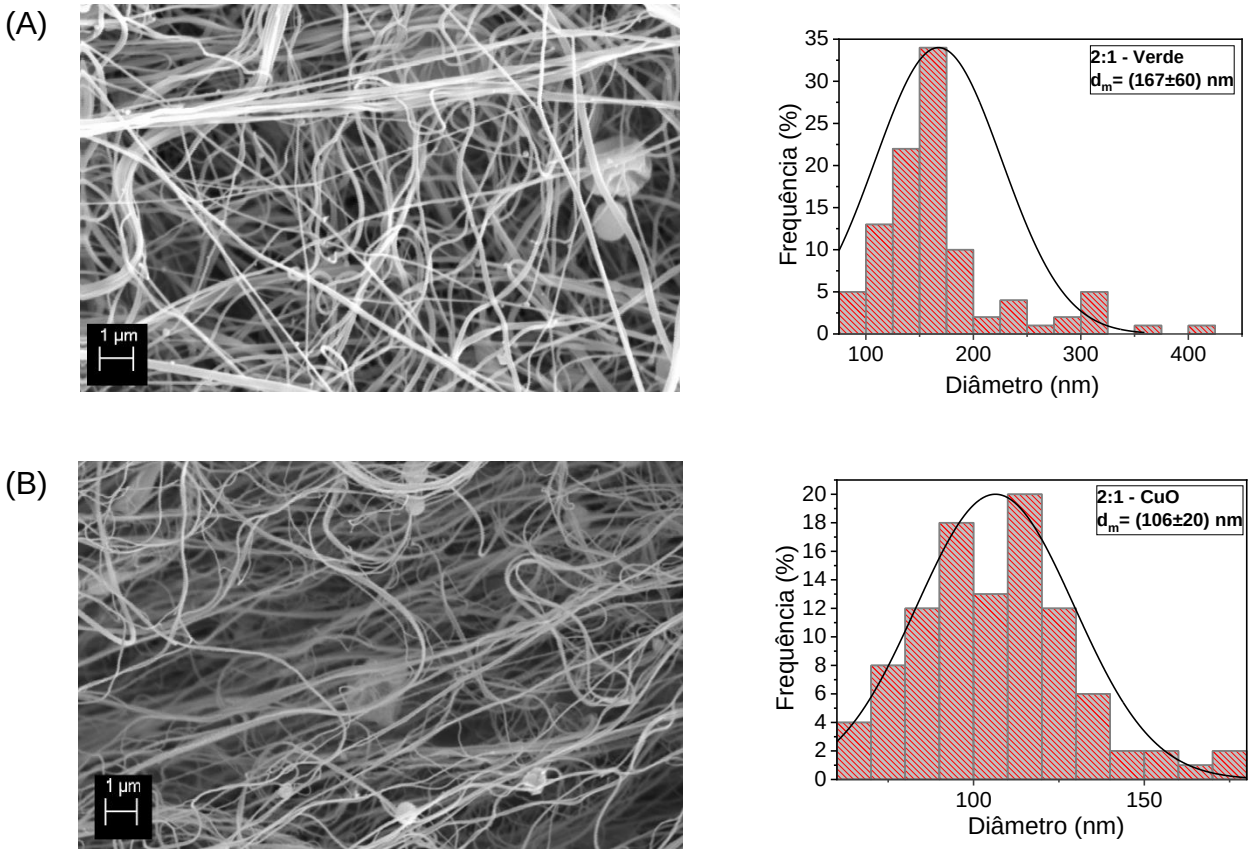
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Com base na Figura 23 (A) e (B), pode-se destacar que foram obtidas nanofibras pela técnica utilizada, porém como antecipado no item 4.2.1, as fibras formadas apresentaram muitos beads em suas extensões. Pelo histograma é

possível fazer a verificação do diâmetro médio (d_m) dessas fibras. No estado verde as fibras apresentaram d_m=172 nm, enquanto que após o tratamento térmico, essas passaram a ter d_m=129 nm, ocorrendo 25% de diminuição em seu diâmetro.

Na Figura 24 estão os resultados obtidos para a amostra 2:1. No painel (A) é mostrada a micrografia da amostra no seu estado verde enquanto que, em (B), estão as fibras após o tratamento térmico, juntamente com os seus respectivos histogramas.

Figura 24 - Imagens de MEV para amostra 2:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC.



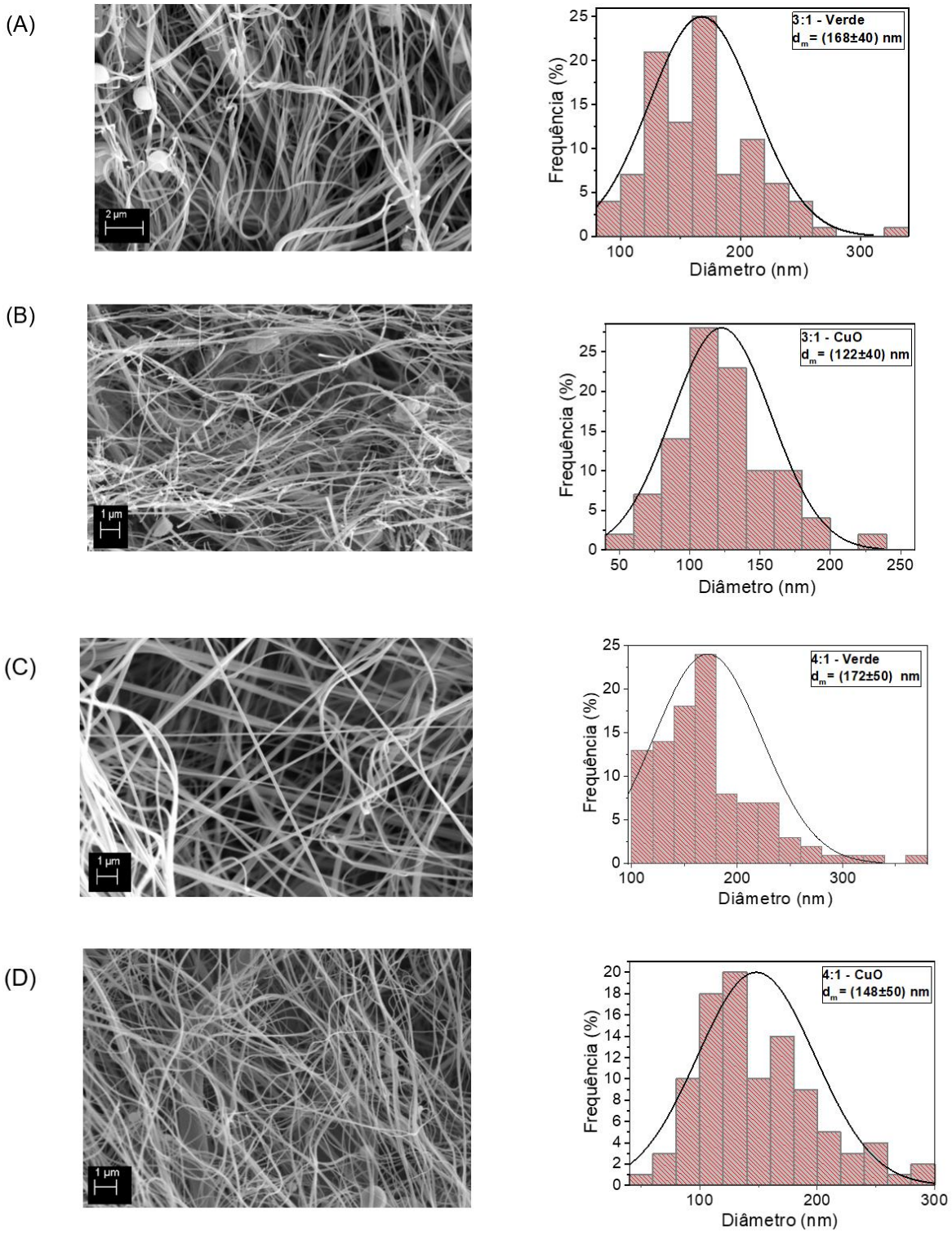
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Observa-se na Figura 24 (A) e (B) a formação das nanofibras com a proporção 2:1, ainda com a presença das beads, mas em menor quantidade. Os histogramas indicam que, quando em estado verde, estas tinham d_m=167 nm enquanto que, depois do tratamento térmico, passaram a ter d_m=106 nm, diminuindo 36% no seu diâmetro.

Os resultados pertencentes às amostras 3:1 e 4:1 estão mostrados na Figura 25, onde em (A) estão as fibras no estado verde, em (B) fibras após o tratamento térmico para a amostra 3:1. Já em (C) tem-se as fibras verde, e em (D) fibras após o tratamento térmico para amostra 4:1. Os painéis à direita mostram os respectivos histogramas.

Pelas imagens de MEV, fica evidente a formação das nanofibras para as proporções de 3:1 e 4:1. Na Tabela 4 estão os valores dos d_m obtidos pelos histogramas de todas as fibras obtidas. Pelas imagens, ainda é possível verificar a presença de beads nas nanofibras, característica já aguardada devido à dificuldade no momento da fiação. Verifica-se que, para a amostra 3:1, houve uma diminuição de 27% no seu diâmetro médio enquanto que, na amostra 4:1, essa diminuição foi de 14% após o tratamento térmico.

Figura 25 - Imagem de MEV em (A) estado verde da amostra 3:1, (B) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, (C) fibras verdes da amostra 4:1, (D) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, juntamente com os seus respectivos histogramas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4 - Tamanho médio do diâmetro das fibras em estado verde e fibras obtidas após o tratamento térmico para as 7 amostras juntamente com a variação de seus diâmetros em porcentagem após a calcinação.

Amostra	*Fibras verdes (nm)*	*Fibras calcinadas (nm)*	*ΔD após calcinação (%)*
1:1	172 ± 60	129 ± 40	25
2:1	167 ± 60	106 ± 20	36
3:1	168 ± 40	122 ± 40	27
4:1	172 ± 50	148 ± 50	14
5:1	181 ± 50	142 ± 50	21
6:1	254 ± 80	225 ± 80	11
7:1	341 ± 70	251 ± 60	27

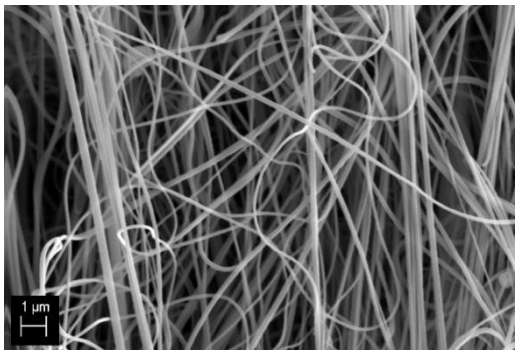
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

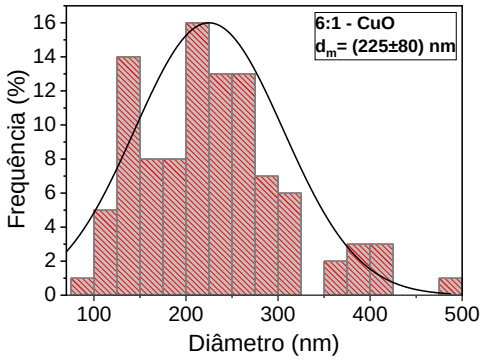
Todas as amostras apresentadas neste estudo, i.e., 1:1, 2:1, 3:1 e 4:1, foram obtidas por SBS, porém com bastante dificuldade devido às baixas viscosidades das soluções precursoras. Fator este que influenciou diretamente na obtenção das fibras mostradas nas imagens de MEV. Verifica-se empiricamente que, ao aumentar a razão Ac:PVP, o processo de fiação vai melhorando gradativamente, fato que poderá ser observado nas micrografias que serão apresentadas a seguir para as amostras 5:1, 6:1 e 7:1.

As micrografias para as amostras 5:1 e 6:1 são apresentadas na Figura 26, onde em (A) e em (B) estão as imagens para a amostra 5:1 em seu estado verde e logo após o tratamento térmico. Em (C) e em (D) estão as imagens para a amostra 6:1 também em seu estado verde e após o tratamento térmico respectivamente. Todas as micrografias estão acompanhadas de seus respectivos histogramas.

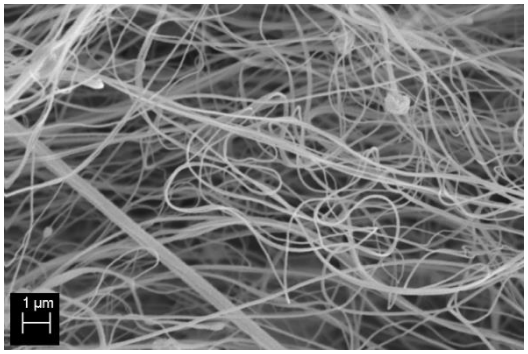
Figura 26 - Imagem de MEV em (A) estado verde da amostra 5:1, (B) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, (C) fibras verdes da amostra 6:1, (D) fibras após o tratamento térmico em 600ºC, juntamente com os seus respectivos histogramas.

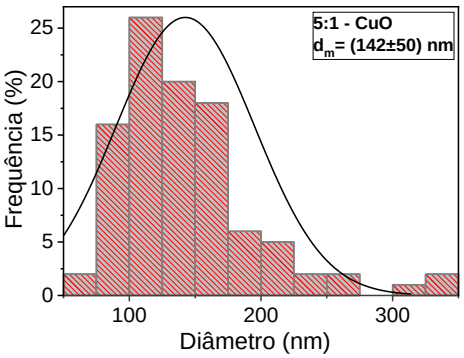
(A)



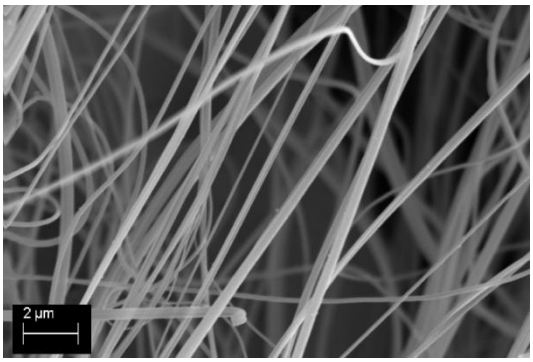


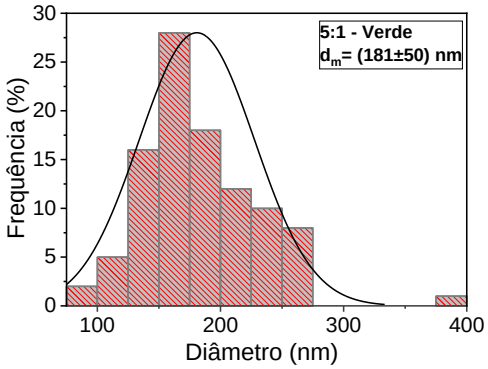
(B)



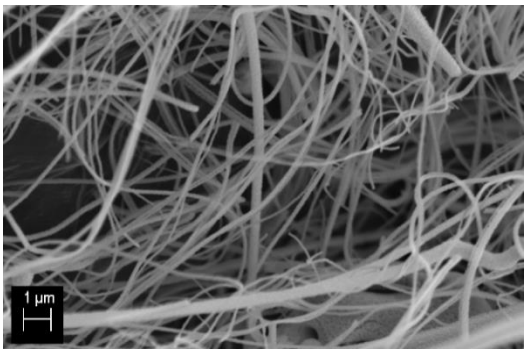


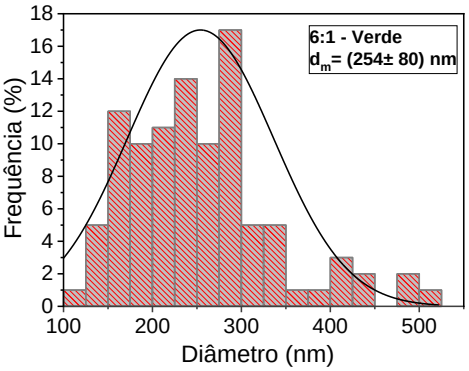
(C)





(D)





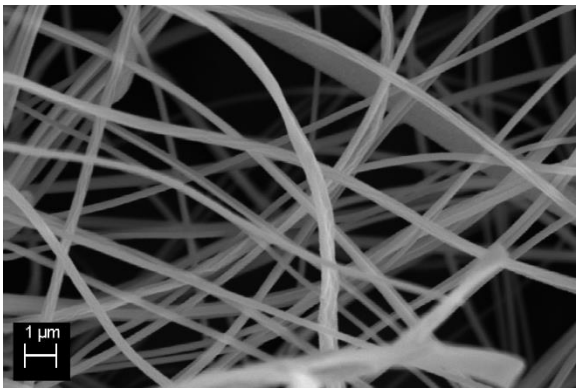
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

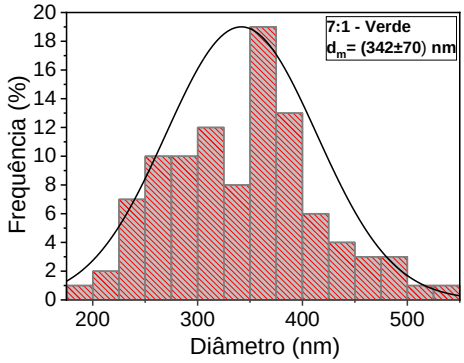
Nas micrografias apresentadas na Figura 26, estão evidenciadas as formações de nanofibras para as amostras com proporções 5:1 e 6:1 e, na Tabela 4 estão os respectivos diâmetros médios obtidos pelos histogramas de cada amostra. Com base nesses dados, verifica-se que para as fibras formadas com proporção 5:1 houve 21% de diminuição no seu diâmetro médio enquanto que, para as fibras formadas na proporção de 6:1, a diminuição foi de 11%.

Para essas proporções maiores, foi possível a obtenção das nanofibras com muito mais facilidade, por apresentarem viscosidades maiores, fator que afeta diretamente a estabilidade do jato quando da fiação. Verifica-se nas amostras 5:1 e 6:1 que as fibras formadas são bem uniformes e sem beads aparentes, o mesmo acontece para as fibras obtidas na proporção 7:1. Nas imagens de MEV da Figura 27 (A) e (B), estão evidenciadas a produção das nanofibras para a amostra feita com proporção 7:1, com seus histogramas. (vide Tabela 4) Foi possível verificar que houve uma diminuição de 27% no diâmetro médio das fibras. É importante dizer que para as amostras com proporções de 5:1, 6:1 e 7:1 não houve contratempos no momento da fiação, o que permitiu a produção de mantas uniformes e homogêneas, como pode ser observado na Figura 21.

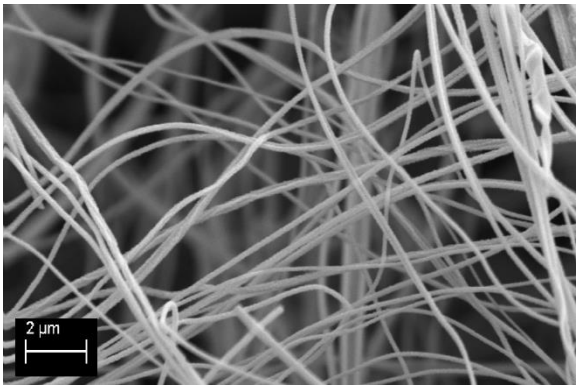
Figura 27 - Imagens de MEV para amostra 7:1 (A) em seu estado verde juntamente com seu histograma a frente, (B) fibras após o tratamento térmico a 600ºC.

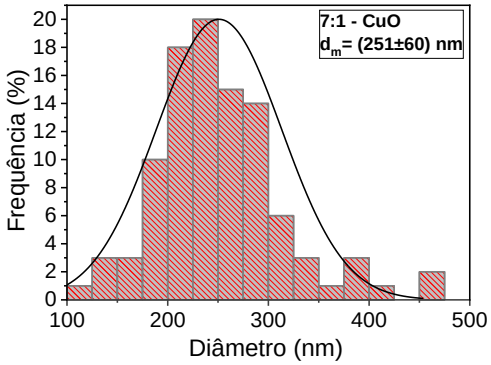
(A)





(B)





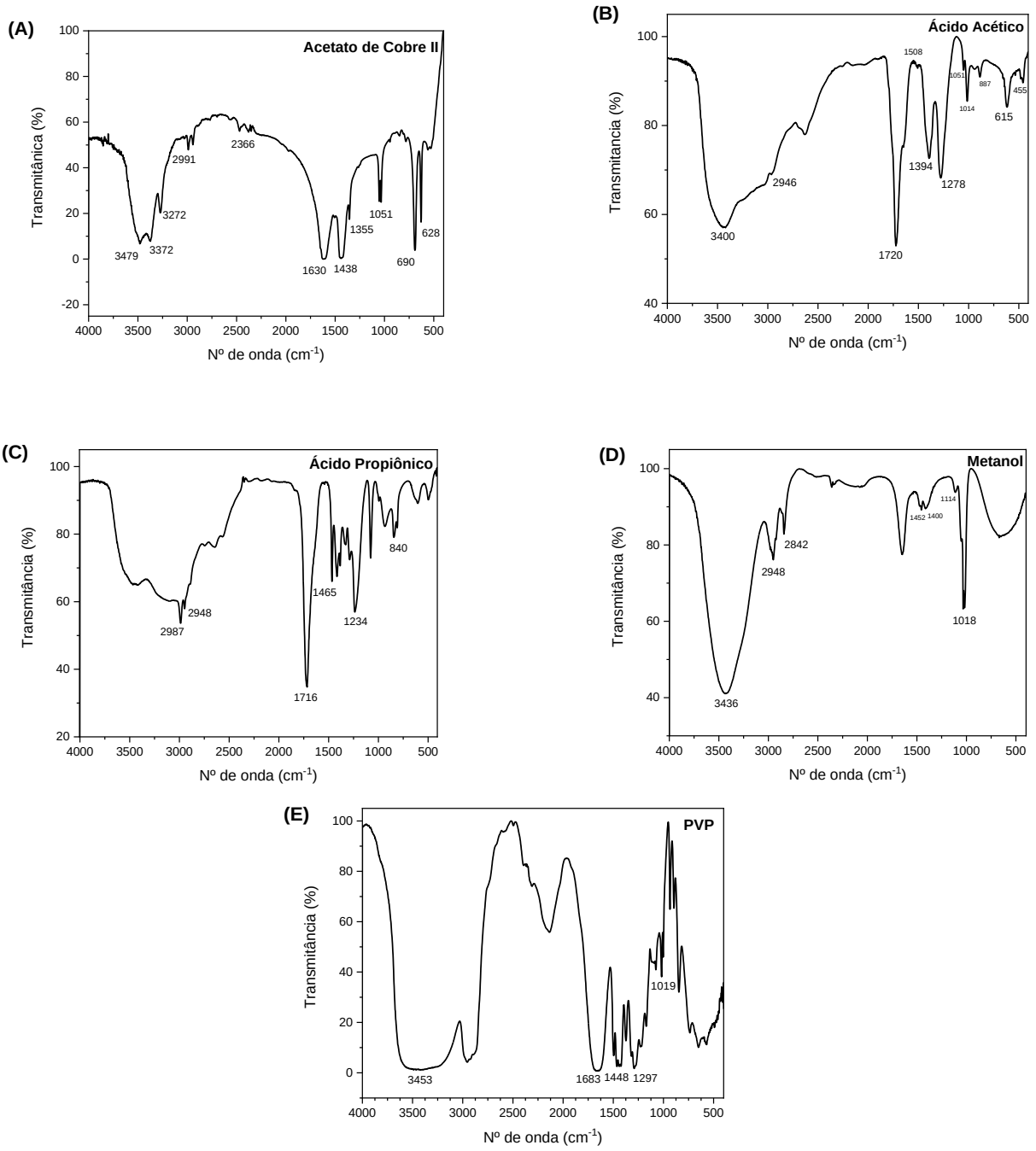
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.3 – Análise dos espectros de infravermelho (FTIR) das soluções precursoras.

A técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) foi aplicada com a finalidade de se estudar os possíveis mecanismos de reação que acontecem no momento da preparação da solução polimérica precursora. Na Figura 28 estão apresentados os espectros obtidos para os reagentes utilizados na elaboração da solução precursora sendo que em (A) tem-se o acetato de cobre, utilizado como provedor dos íons Cu^{+2} para a solução, em (B) o ácido acético, em (C) o ácido propiônico, que atua como solvente principal do acetato de cobre, em (D) o metanol, utilizado como solvente na solução precursora por possuir uma baixa temperatura de ebulição, facilitando assim o processo de fiação e, em (E), o

polímero PVP, utilizado como estabilizador e controlador das nanofibras formadas.

Figura 28 - Espectros de infravermelho dos reagentes, (A) acetato de cobre II, (B) ácido acético, (C) ácido propiônico, (D) metanol e (E) PVP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No quadro 1 estão dispostos os principais picos encontrados para esses solventes utilizados, com suas respectivas tentativas de atribuições de vibração.

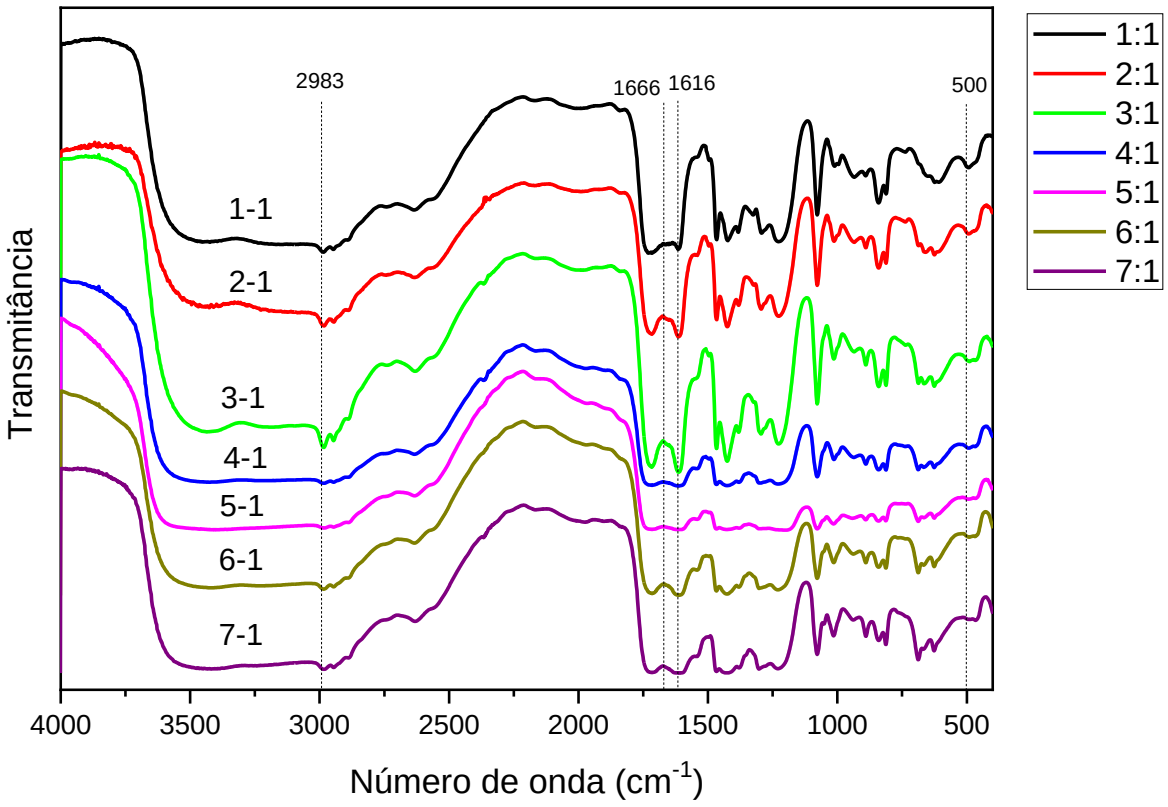
Quadro 1 - Picos característicos e possíveis atribuições encontrados nos espectros dos reagentes utilizados para a preparação da solução precursora.

Solvente	Nº de onda (cm^{-1})	Tentativa de atribuição
Acetato de cobre II	3479, 3372	Desdobramento de OH da molécula de água [69]
	1630, 690, 628	Estiramento e distorção angular do grupamento COO^- [70,71]
	1438, 1355, 1051	Estiramento simétrico e assimétrico e distorção angular do CH_3 [71, 72]
Ácido acético	3400	Estiramento da ligação O-H [73]
	1720	Estiramento C=O[73]
	1394	Deformação simétrica do CH_3 e ligação C-O-H[73]
Ácido propiônico	2987, 840	Estiramento da ligação O-H[74]
	2948	Estiramento da ligação C-H[74]
	1716	Estiramento C=O[74]
	1465	Deformação angular C-O-H[74]
	1234	Estiramento da ligação C-O[74]
Metanol	3436	Estiramento da ligação O-H[75, 76]
	2948, 2842	Estiramento da ligação C-H[75, 76]
	1452, 1400	Estiramento assimétrico de CH[75, 76]
	1018	Alongamento da ligação C-O[75, 76]
PVP	3453	Ligação N-C[77]
	1683	Grupamento amida (N-C=O)[77]
	1448, 1297, 1019	Alongamento das ligações C-N e C-N-C[77]

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As sete soluções poliméricas precursoras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, e os resultados estão apresentados na Figura 29. O que se evidencia é que estão presentes os picos característicos dos solventes utilizados, tal como na região de 2983 cm^{-1}, pico referente ao ácido propiônico. Para as soluções menos concentradas, 1:1, 2:1 e 3:1, tal pico está bem evidenciado, porém, quando se aumenta a razão Ac:PVP na solução, o pico tende a diminuir, como é visto para as soluções, 4:1, 5:1, 6:1 e 7:1. Esta relação pode estar ligada ao fato de que, com o aumento da quantidade de precursor metálico, necessita-se de uma quantidade maior deste ácido para que ocorra a liberação desses íons em solução, ou seja, as soluções de menor concentração não devem estar num regime saturado.

Figura 29 - Espectros de infravermelho para as sete soluções poliméricas precursoras.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para todas as soluções, o pico em 1683 cm^{-1}, referente ao grupamento amida do PVP, foi deslocado para 1616 cm^{-1}. Esse deslocamento ocorre quando o polímero está complexado a íons metálicos indicando, assim, que no PVP a coordenação do cátion Cu^{+2} ocorre através da formação de uma ligação entre o oxigênio do grupamento carbonila (C=O) e os íons de cobre, podendo explicar assim, os resultados obtidos e mostrados na Figura 22 onde o aumento da viscosidade se dá com o aumento da quantidade de acetato de cobre utilizado. Essa ligação M-O pelo grupamento carbonílico ocorre através da doação de um par de elétrons livres do oxigênio. O ombro aparente na região de 1666 cm^{-1} está relacionado aos grupamentos C=O ainda não complexados. Somente as soluções 4:1 e 5:1 não apresentam tal ombro, indicando que, para essas, a grande parte das moléculas de PVP estão complexadas com os íons Cu^{+2} [78]. As interações químicas entre o oxigênio e o cobre (Cu-O), estão evidenciadas pelo pico na região de 500 cm^{-1} [79,80]. Os outros picos que não foram aqui citados, são referentes às vibrações de outros grupamentos pertencentes aos reagentes utilizados.

4.2.4 – Possíveis reações químicas atribuídas ao processo de preparação de CuO pelo método “one-pot”.

Neste trabalho, como já foi dito, utilizou-se como método o mesmo seguimento de reação “one-pot” mostrado por Rotta (2018)[58]. Nesta seção serão demonstradas as possíveis reações que acontecem durante esse método. Cita-se “possíveis reações”, pois na literatura ainda não se encontram os mecanismos adequados para esse tipo de metodologia utilizada. Com isso nesse trabalho, junto com a literatura já existente para métodos parecidos, tentou-se descrever essas reações.

De início foi utilizado o acetato de cobre II $(CH_3COO)_2Cu$) como fornecedor de íons cobre (Cu^{+2}) para a solução. Esse sal, além de ser bem solúvel nos solventes utilizados, é de baixo custo comercial. Para solubilizar e dissociá-lo foi utilizado o ácido propiônico (CH_3CH_2COOH) que, através de testes

executados com vários solventes, é capaz de dissolver muito bem o sal utilizado. Foi também adicionado a este sistema o ácido acético (CH_3COOH). Este por sua vez, teve a função de inibir a hidrólise do acetato de cobre em solução[81]. O metanol (CH_3OH) entrou no processo com a finalidade de ser o solvente mais volátil, fator que é indispensável para o momento da fiação por sopro de solução. Já a utilização do polímero PVP foi de fundamental importância para o método, pois este atuou como estabilizante e seus grupamentos finais OH atuaram como redutores durante o processo de síntese do complexo CuO/PVP[51]. A estabilização do PVP em sais metálicos dissolvidos acontece através de sistemas estéricos e eletrostáticos que é denominado de estabilidade eletroestérica. O efeito de proteção do PVP se dá através da interação do par de elétrons isolados dos átomos de oxigênio e nitrogênio da unidade de pirrolidona. Estes elétrons podem ser transferidos para o metal, para formar os íons complexos[82].

As reações 5, 6 e 7, descritas na sequência, estão relacionadas à parte da obtenção da solução polimérica precursora onde em (5) é mostrada a interação dos íons cobre com as moléculas de PVP. Em (6) está representada a hidroxilação pelos grupamentos OH terminais do PVP, formando um complexo de hidróxido de cobre com o polímero e, em (7), está a obtenção do complexo de óxido de cobre com PVP, esta etapa do mecanismo pode ser confirmada ao analisar o difratograma de DRX mostrado na (Figura 19B) onde está evidenciado a formação do CuO na manta polimérica antes do tratamento térmico. Este, por sua vez, será o material depositado nas mantas após a aplicação da técnica SBS e, após o tratamento térmico destas mantas, o óxido de cobre cerâmico será obtido, como indica a reação (8).

$$Cu(CH_3COO)_2.H_2O + PVP \rightarrow Cu(PVP)^{+2} + 2\,CH_3COO^- \quad (5)$$

$$Cu(PVP)^{+2} + 2\,OH^- \rightarrow Cu(OH_2)/PVP \quad (6)$$

$$Cu(OH_2)/PVP \rightarrow CuO/PVP + H_2O \quad (7)$$

$$CuO/PVP \xrightarrow{\Delta} CuO \quad (8)$$

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Nanofibras cerâmicas de óxido de cobre II foram produzidas com sucesso utilizando-se a técnica de fiação por sopro em solução (SBS).

Verificou-se que as amostras produzidas nas razões em massa acetato:PVP (Ac:PVP) de 1:1, 2:1 e 3:1, são menos viscosas e de fiação mais difícil, com muita perda de material e mantas com muitas beads. Contudo, são as que apresentam os menores diâmetros dos nanofios, i.e., as amostras com razões Ac:PVP de 1:1, 2:1 e 3:1 formaram fibras de CuO de diâmetro médio de 129 nm, 106 nm e 122 nm, respectivamente. Nas amostras com proporções maiores de Ac:PVP (4:1, 5:1, 6:1 e 7:1) o processo para fiação transcorreu sem maiores problemas, apenas a amostra 4:1 apresentou certa dificuldade de estabilização do jato, porém menos que as três primeiras amostras. Os diâmetros médios encontrados para essas amostras após o tratamento térmico foram de 148 nm, 142 nm, 225 nm e 251 nm, respectivamente. A porcentagem de diminuição no diâmetro médio das nanofibras foi de, em média, 18%. Essa facilidade de fiação está associada com a viscosidade da solução precursora onde as que produzem jatos mais estáveis estão na região concentrada.

No estudo das possíveis reações que ocorrem na solução precursora, análises de FTIR das soluções indicaram, pelos picos na região 1616 cm^{-1}, que houve a formação do complexo Cu/PVP, e essa formação, se deu através da interação do átomo de oxigênio do grupamento carbonila do PVP com o cátion Cu^{+2}. Essa interação também foi vista na região 500 cm^{-1} do espectro.

Assim, é possível concluir que mantas homogêneas e uniformes são obtidas para viscosidades acima de 59 cSt. Portanto, a utilização da técnica SBS é de fundamental importância para o avanço da nanociência, visto que com esta pode-se produzir vários tipos de materiais nanoestruturados e para diversas aplicações em larga escala. Estabeleceu-se, ainda, os possíveis mecanismos de reações entre os solventes e os sais metálicos utilizados o que pode ampliar a gama de aplicações de soluções precursoras ao SBS.

5.1 - Perspectivas de trabalhos futuros

- Estender o estudo do mecanismo de reação, para supercondutores cerâmicos, e.g., YBCO e BSCCO (por ser de interesse do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados).
- Possível aplicação dos nanofios de CuO como sensores de gases inorgânicos, tais como CO_2, CO, entre outros.
- Caracterizações quanto ao seu comportamento elétrico visto que o CuO é um semicondutor do tipo p;
- Estudos sistemáticos para comprovar o mecanismo reacional proposto, inclusive com a alteração do polímero a ser utilizado.

REFERÊNCIAS

1. Atanasova G, Og. Dikovska A, Dilova T, et al. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications. *Appl Surf Sci*. 2018;470(8):861-869. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.178

2. Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde MS, Madras G. Solar photocatalytic degradation of dyes: High activity of combustion synthesized nano TiO_2. *Appl Catal B Environ*. 2004;48(2):83-93. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.013

3. Zhang X, Shi W, Zhu J, Kharistal DJ, Zhao W, Lalia BS. High-Power and High-Energy-Density Flexible Pseudocapacitor Electrodes Made from Porous CuO Nanobelts and Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 2011;5(2):2013-2019. doi:10.1021/nn1030719

4. Oliveira APA, Hochepied JF, Grillon F, Berger MH. Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature. *Chem Mater*. 2003;15(16):3202-3207. doi:10.1021/cm0213725

5. Hench LL, West JK. The sol-gel process. *Chem Rev*. 1990;90(1):33-72. doi:10.1021/cr00099a003

6. Chang PC, Fan Z, Wang D, et al. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. *Chem Mater*. 2004;16(24):5133-5137. doi:10.1021/cm049182c

7. Ali I. New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev*. 2012;112(10):5073-5091. doi:10.1021/cr300133d

8. Grazel M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg Chem*. 2005;44(20):6841-6851. doi:10.1021/ic0508371

9. Zhang J, Yu A. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Sci Bull*. 2015;60(9):823-838. doi:10.1007/s11434-015-0771-6

10. Challagulla S, Nagarjuna R, Ganesan R, Roy S. TiO_2´synthesized by various routes and its role on environmental remediation and alternate energy production. *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2017;12(10):147-156. doi:10.1016/j.nanoso.2017.10.002

11. S. A. P. V. T. de Carvalho, E. A. Pereira, M. A. Montanhera & Y. J. Dias FR de P. Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO_2/Ag. *J Nanoelectron Optoelectron*. 2018;12(5):33-38. doi:10.1166/jno.2018.2226

12. Singh DP, Ali N. Synthesis of TiO_2 and CuO Nanotubes and Nanowires. *Sci Adv Mater*. 2010;2(3):295-335. doi:10.1166/sam.2010.1095

13. Li D, Xia Y. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Lett*. 2003;3(4):555-560. doi:10.1021/nl034039o

14. Vidyasagar C, Naik Y, Venkatesh T. Solid-state synthesis and effect of temperature on optical properties of Cu–ZnO, Cu–CdO and CuO nanoparticles. *Powder Technol*. 2011;4(5):73-77. doi:10.3786/nml.v4i2.p73-77

15. Liu MS, Lin MCC, Wang CC. Enhancements of thermal conductivities with cu, CuO, and carbon nanotube nanofluids and application of MWNT/water nanofluid on a water chiller system. *Nanoscale Res Lett*. 2011;6(1):1-13. doi:10.1186/1556-276X-6-297

16. Wang SB, Hsiao CH, Chang SJ, et al. A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensors Actuators, A Phys*. 2011;171(2):207-211. doi:10.1016/j.sna.2011.09.011

17. Choi KJ, Jang HW. One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues. *Sensors*. 2010;10(4):4083-4099. doi:10.3390/s100404083

18. Rossi C. Nanoenergetic Materials for MEMS. *J Microelectromechanical Syst*. 2007;16(4):919-931 ST-Nanoenergetic Materials for MEMS. doi: 10.1109/JMEMS.2007.893519

19. Yu XY, Xu RX, Gao C, et al. Novel 3D hierarchical cotton-candy-like CuO: Surfactant-free solvothermal synthesis and application in As(III) removal. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2012;4(4):1954-1962. doi:10.1021/am201663d

20. Zhang L, Yu B, Ying P, et al. Studies on formation mechanism of 3D Cu_2O nanospheres through self-assembly of 0D nanodots. *Superlattices Microstruct*. 2015;84(8):181-191. doi:10.1016/j.spmi.2015.04.021

21. Zúñiga A, Fonseca L, Souza JA, Rivaldo-Gomez C, Pomar CD, Criado D. Anomalous ferromagnetic behavior and size effects in CuO nanowires. *J Magn Magn Mater*. 2019;471(4):77-81. doi:10.1016/j.jmmm.2018.09.048

22. Bhattacharjee A, Ahmaruzzaman M. Green synthesis of 2D CuO nanoleaves (NLs) and its application for the reduction of p-nitrophenol. *Mater Lett*. 2015;161(12):79-82. doi:10.1016/j.matlet.2015.08.061

23. Umadevi M, Jegatha Christy A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2013;109(5):133-137. doi:10.1016/j.saa.2013.02.028

24. Tran TH, Nguyen VT. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. *Int Sch Res Not*. 2014;2014(3):1-14. doi:10.1155/2014/856592

25. Gabriel de Oliveira ECM, Gabriel de Oliveira, Elisabete C. Moraes, Nathaniel A. Brunsell YES, Nathaniel A. Brunsell YES, et al. Aspects of Nanoelectronics in Materials Development. *Intech open*. 2016;2(7):64. doi:10.5772/64414

26. Solids N, Box PO, Sno BT. FORMATION OF SnO_2 GELS FROM DISPERSED SOLS IN AQUEOUS COLLOIDAL SOLUTIONS. 1990;121:76-83. doi:10.1016/0022-3093(90)90109-Y

27. Mourão, H.A.J.L MV. NANOESTRUTURAS EM FOTOCATÁLISE: UMA REVISÃO SOBRE ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES EM ESCALA NANOMÉTRICA. *Quim Nova*. 2009;32(10):2181-2190. doi:10.1590/S0100-40422009000800032

28. Hay JN, Raval HM. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. *Chem Mater*. 2001;13(10):3396-3403. doi:10.1021/cm011024n

29. Resende SF. SÍNTESE DE MATERIAIS COMPÓSITOS TiO_2-SiO_2 VIA SOL-GEL PARA ADSORÇÃO DE ÁGUA. *Diss Mestr*. 2014;(1):203.

30. Danks AE, Hall SR, Schnepp Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horizons*. 2016;3(2):91-112. doi:10.1039/c5mh00260e

31. Kakihana M. Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *J Sol-Gel Sci Technol*. 1996;6(1):7-55.

doi:10.1007/BF00402588

32. Motta M. Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica. *Tese Doutorado*. 2009;(3):124.

33. TAi, Lone-Wen; Lessing PA. Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *J Mater Res*. 1992;7(2):502-510. doi:10.1557/JMR.1992.0502

34. Câmara MSC, Lisboa-Filho PN, Cabrelon MD, et al. Synthesis and characterization of $Li_2ZnTi_3O_8$ spinel using the modified polymeric precursor method. *Mater Chem Phys*. 2003;82(1):68-72. doi:10.1016/S0254-0584(03)00144-5

35. Deimling C V., Motta M, Lisboa-Filho PN, Ortiz WA. Magnetic response of superconducting mesoscopic-size YBCO powder. *J Magn Magn Mater*. 2008;320(14):507-509. doi:10.1016/j.jmmm.2008.02.137

36. Pathak LC, Mishra SK. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. *Supercond Sci Technol*. 2005;18(9). doi:10.1088/0953-2048/18/9/R01

37. Song JH, Kim HE, Kim HW. Production of electrospun gelatin nanofiber by water-based co-solvent approach. *J Mater Sci Mater Med*. 2008;19(1):95-102. doi:10.1007/s10856-007-3169-4

38. Formhals A. PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING ARTIFICIAL THREADS. 1934:7.

39. Garg K, Bowlin GL. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics*. 2011;5(1):013403-1-013403-013419. doi:10.1063/1.3567097

40. Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv*. 2010;28(3):325-347. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004

41. Chun I, Reneker DH. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*. 1996;7(11):216-223. doi:10.1088/0957-4484/7/3/009

42. Nayak R, Padhye R, Kyratzis IL, Truong YB, Arnold L. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Text Res J*. 2012;82(2):129-147. doi:10.1177/0040517511424524

43. Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *J Appl Polym Sci*. 2009;113(4):2322-2330. doi:10.1002/app.30275

44. Knowledge W of. Consulta numero de artigos publicados de 2009 até 2019. http://apps-webofknowledge.ez87.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=6BqstoeDEGi9vKtp7Nk&page=1&cr_pqid=3&viewType=summary&colName=WOS. Published 2019. Accessed August 1, 2019.

45. Rotta M, Namburi DK, Shi Y, et al. Synthesis of Y_2BaCuO_5 nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, YBCO bulk superconductors. *Ceram Int*. 2019;45(3):3948-3953. doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.068

46. Rotta M, Zadorosny L, Carvalho CL, Malmonge JA, Malmonge LF, Zadorosny R. YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow

spinning. *Ceram Int*. 2016;42(14):16230-16234. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.152

47. Oliveira JE, Mattoso LHC, Orts WJ, Medeiros ES. Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. *Adv Mater Sci Eng*. 2013;2013(4):14. doi:10.1155/2013/409572

48. FRANKFISCHER;, STEPHANBAUE. Ein Tausendsassa in der Chemie: Polyvinylpyrrolidon. *Chem Unserer Zeit*. 2009;43(12):376-383. doi:10.1002/ciuz.200900492

49. Amorim AM de. *Estudo Das Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e Eletroquímicas de Complexos Formados Entre o Polímero Polivinilpirrolidona [PVP] e Sais de Cobre(II).* Florianópolis; 2010.

50. Tokman N, Akman S, Ozeroglu C. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. *Talanta*. 2004;63(3):699-703. doi:10.1016/j.talanta.2003.12.018

51. Xiong Y, Washio I, Chen J, Cai H, Li ZY, Xia Y. Poly (vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions. *Langmuir*. 2006;22(20):8563-8570. doi:10.1021/la061323x

52. Jiang P, Li SY, Xie SS, Gao Y, Song L. Machinable long PVP-stabilized silver nanowires. *Chem - A Eur J*. 2004;10(19):4817-4821. doi:10.1002/chem.200400318

53. Ramaseshan R, Sundarrajan S, Jose R, Ramakrishna S. Nanostructured ceramics by electrospinning. *J Appl Phys*. 2007;102(11). doi:10.1063/1.2815499

54. Neves GA, Costa DL, Santana LN de L, Medeiros ES, Menezes RR, Leite RS. Synthesis of TiO_2 and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. *Mater Lett*. 2016;183(6):109-113. doi:10.1016/j.matlet.2016.07.073

55. Farias RMDC, Menezes RR, Oliveira JE, De Medeiros ES. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). *Mater Lett*. 2015;149(3):47-49. doi:10.1016/j.matlet.2015.02.111

56. Airoldi; CRF de F. ALCÓXIDOS COMO PRECURSORES NA SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL. *Quim Nova*. 2004;27(1):84-88. doi:10.1590/S0100-40422004000100018

57. Mehrotra RC. Synthesis and reactions of metal alkoxides. *J Non Cryst Solids*. 1988;100(1-3):1-15. doi:10.1016/0022-3093(88)90003-8

58. Rotta M. Aplicação Da Nova Técnica De Solution Blow-Spinning (SBS) Na Produção De Fios Cerâmicos Supercondutores Nanométricos Dos Sistemas (TR) BCO E BSCCO. *Tese Doutorado*. 2018;2:137.

59. Ishikawa H, Suzuki T, Orita H, Uchimaru T, Hayashi Y. High-yielding synthesis of the anti-influenza neuraminidase inhibitor (-)-oseltamivir by two “one-pot” sequences. *Chem - A Eur J*. 2010;16(42):12616-12626. doi:10.1002/chem.201001108

60. Yasim-Anuar TAT, Ariffin H, Norrrahim MNF, Hassan MA, Tsukegi T, Nishida H. Sustainable one-pot process for the production of cellulose nanofiber and polyethylene / cellulose nanofiber composites. *J Clean Prod*. 2019;207(1):590-

599. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.266

61. Oliveira JE, Moraes EA, Costa RGF, et al. Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables. *J Appl Polym Sci*. 2011;122(5):3396-3405. doi:10.1002/app.34410

62. Zhang Q, Zhang K, Xu D, et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Prog Mater Sci*. 2014;60(1):208-337. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.09.003

63. Skoog DA, Holler FJ, Nieman A. T. *Principios de Análise Instrumental*. 5ª. Porto Alegre: Bookman; 2002.

64. *Comision Venezolana de Normas Industriales Ministerio de Fomento. Especificaciones e Instrucciones de Operación Para Viscosímetros Cinemáticos Capilares de Vidro.*; 1991.

65. Zhao T, Sun R, Yu S, et al. Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2010;366(1):197-202. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.06.005

66. Patnaik P, York N, San C, et al. *Handbook of Inorganic Chemicals McGraw-Hill Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*.; 2003.

67. ANDRADE PF. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ANTIMICROBIANOS. *Tese Doutorado*. 2013:147.

68. Kulkarni A, Bambole VA, Mahanwar PA. Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications. *Polym - Plast Technol Eng*. 2010;49(5):427-441. doi:10.1080/03602550903414019

69. Liu X, Geng B, Du Q, Ma J, Liu X. Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu2O and Cu nanoparticles through a single-precursor route. *Mater Sci Eng A*. 2007;448(1-2):7-14. doi:10.1016/j.msea.2006.08.104

70. Mathey Y, Greig DR, Shriver DF, Mathey Y, Greig DR. Variable-Temperature Raman and Infrared Spectra of the Copper Acetate Dimer $Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$ and Its Derivatives. *Inorg Chem*. 1982;21(9):3409-3413. doi:10.1021/ic00139a028

71. Phoohinkong W, Foophow T, Pecharapa W. Synthesis and characterization of copper zinc oxide nanoparticles obtained via metathesis process. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol*. 2017;8(3). doi:10.1088/2043-6254/aa7223

72. Jasiewicz B, Warzajtis B, Rychlewska U. Probing the metal complexing ability of bis-quinolizidine N-oxides: Synthesis, spectroscopy and crystal structures. *Polyhedron*. 2011;30(12):2007-2015. doi:10.1016/j.poly.2011.05.005

73. Colomer MT. Straightforward synthesis of Ti-doped YSZ gels by chemical modification of the precursors alkoxides. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2013;67(1):135-144. doi:10.1007/s10971-013-3059-9

74. Química Orgânica vol.1 - Solomons & Fryhle 10ª edição.

75. Wu X, Chen Y, Yamaguchi T. Hydrogen bonding in methanol studied by infrared spectroscopy. *J Mol Spectrosc*. 2007;246(2):187-191. doi:10.1016/j.jms.2007.09.012

76. Kannan PP, Karthick NK, Mahendraprabu A, Kumbharkhane AC, Joshi YS, Arivazhagan G. FTIR spectroscopy, quantum chemical calculations and time

domain reflectometry studies on the behavior of methanol molecules in the environment of dibutyl ether. *J Mol Struct*. 2019;1183:60-69. doi:10.1016/j.molstruc.2019.01.062

77. Wang H, Qiao X, Chen J, Wang X, Ding S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Mater Chem Phys*. 2005;94(2-3):449-453. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.05.005

78. RODRIGUES JRDS. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE BLENDAS DE PA6/PPE COMPATIBILIZADAS COM SEBSEDE COMPLEXO DE PVP COM Cu (II). *Tese Doutorado*. 2000;(4):93.

79. Chen C, Qu J, Cao C, Niu F, Song W. CuO nanoclusters coated with mesoporous SiO_2 as highly active and stable catalysts for olefin epoxidation. *J Mater Chem*. 2011;21(15):5774-5779. doi:10.1039/c0jm04568c

80. Zheng L, Liu X. Solution-phase synthesis of CuO hierarchical nanosheets at near-neutral pH and near-room temperature. *Mater Lett*. 2007;61(11):2222-2226. doi:10.1016/j.matlet.2006.08.063

81. Zhu J, Li D, Chen H, Yang X, Lu L, Wang X. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Mater Lett*. 2004;58(26):3324-3327. doi:10.1016/j.matlet.2004.06.031

82. Shahmiri M, Ibrahim NA, Shayesteh F, Asim N, Motallebi N. Preparation of PVP-coated copper oxide nanosheets as antibacterial and antifungal agents. *J Mater Res*. 2013;28(22):3109-3118. doi:10.1557/jmr.2013.316