

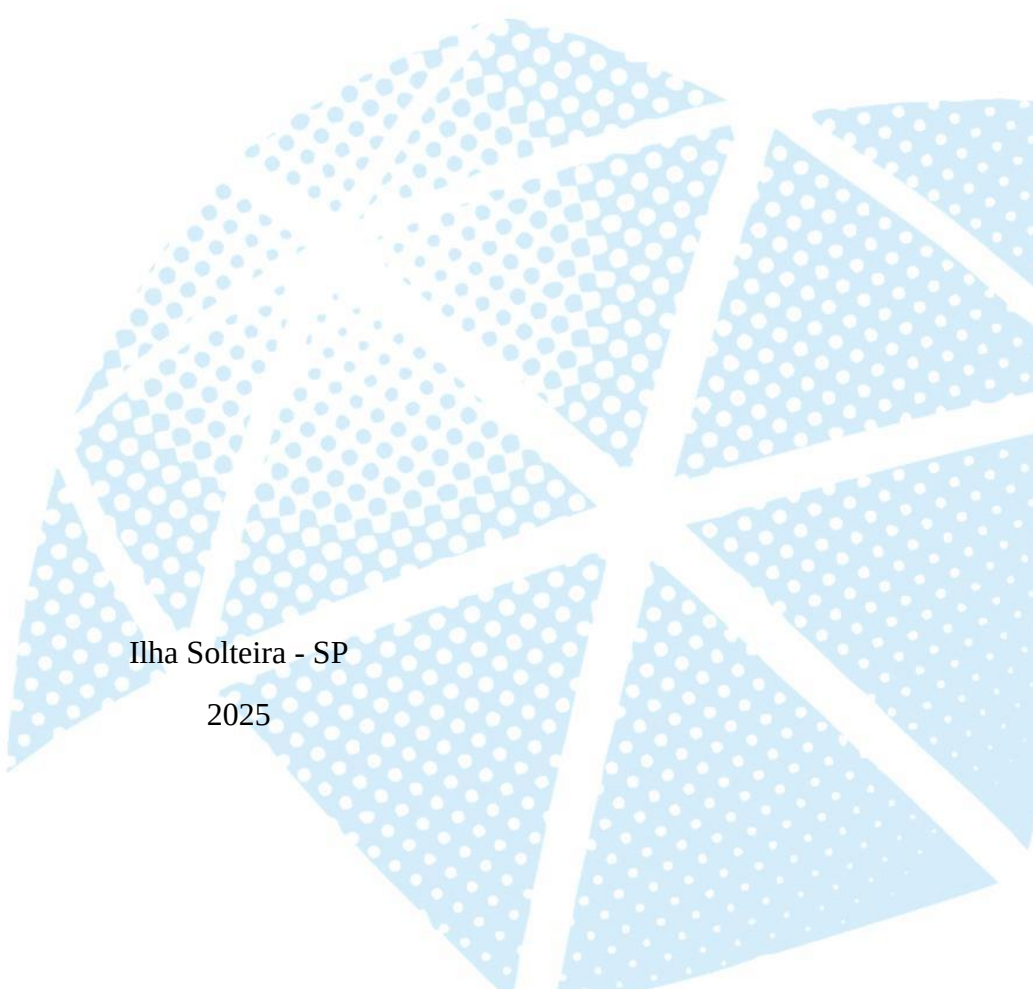
**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

ALFONSO ENRIQUE PULGAR ARRIETA

**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UV NA SÍNTESE E PROPRIEDADES DE
NANOFIBRAS CERÂMICAS DE YBCO OBTIDAS PELA TÉCNICA DE FIAÇÃO
POR SOPRO DE SOLUÇÃO**

Ilha Solteira - SP

2025



PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EN CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALFONSO ENRIQUE PULGAR ARRIETA

**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO UV NA SÍNTESE E PROPRIEDADES DE
NANOFIBRAS CERÂMICAS DE YBCO OBTIDAS PELA TÉCNICA DE FIAÇÃO
POR SOPRO DE SOLUÇÃO**

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.

Área de concentração: Química dos Materiais.

Orientador: Dr. Rafael Zadorosny

Co-orientador: Dr. Rodolfo Izquierdo

Ilha Solteira - SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

P981i Pulgar Arrieta, Alfonso Enrique.
Influência da radiação UV na síntese e propriedades de nanofibras cerâmicas de YBCO obtidas pela técnica de fiação por sopro de solução / Alfonso Enrique Pulgar Arrieta. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2025
99 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2025

Orientador: Rafael Zadorosny

Coorientador: Rodolfo Enrique Izquierdo Soto

Inclui bibliografia

1. Nanofibras. 2. Supercondutores. 3. Solution Blow Spinning.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Influência da radiação UV na síntese e propriedades de nanofibras cerâmicas de YBCO obtidas pela técnica de fiação por sopro de solução

AUTOR: ALFONSO ENRIQUE PULGAR ARRIETA

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

COORDENADOR: RODOLFO ENRIQUE IZQUIERDO SOTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:



Dr. RODOLFO ENRIQUE IZQUIERDO SOTO (Participação Presencial)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

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

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP

Ilha Solteira, 27 de fevereiro de 2025

IMPACTO SOCIO-CIENTÍFICO DO TRABALHO

Este trabalho de mestrado teve como objetivo a produção de materiais supercondutores fibrosos, que podem apresentar resistência elétrica nula e ser utilizados em aplicações de alta tecnologia. Muitas dessas aplicações estão diretamente relacionadas aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela ONU, como em aparelhos de diagnóstico médico não invasivo, como a ressonância magnética, ou em sistemas híbridos que envolvem o transporte e a condução de energia elétrica por supercondutores acoplados a sistemas de transporte de hidrogênio líquido e armazenamento de energia. Do ponto de vista científico, a melhoria das propriedades de fibras supercondutoras pode viabilizar novas aplicações para esses materiais. Com esse intuito, propôs-se a aplicação de radiação UVC em diversas etapas da produção do material, para avaliar sua influência tanto no polímero precursor quanto na cerâmica resultante após os tratamentos térmicos.

No campo da inovação e tecnologia (ODS 9), o uso dessa radiação no desenvolvimento ou aprimoramento de materiais supercondutores pode ter um impacto significativo na indústria de tecnologia e infraestrutura no Brasil, com potencial para gerar sistemas de transporte mais eficientes e redes elétricas mais robustas. Em relação à energia limpa e acessível (ODS 7), supercondutores com propriedades melhoradas podem aumentar a eficiência dos sistemas elétricos, contribuindo para a redução do desperdício de energia e incentivando o uso de fontes renováveis. A maior eficiência desses materiais também pode favorecer a criação de ambientes mais saudáveis, ao reduzir a poluição em áreas urbanas, contribuindo para a construção de cidades e comunidades mais sustentáveis (ODS 11). Além disso, a introdução de tecnologias que utilizam radiação UVC pode incentivar o uso de práticas de produção mais responsáveis e sustentáveis, com foco na gestão adequada de resíduos (ODS 12).

SOCIO-SCIENTIFIC IMPACT OF THE WORK

This master's work aimed to produce fibrous superconducting materials, which can present zero electrical resistance and be used in high-technology applications. Many of these applications are directly related to the Sustainable Development Goals (SDGs) proposed by the UN, such as in non-invasive medical diagnostic devices, such as magnetic resonance imaging, or in hybrid systems that involve the transport and conduction of electrical energy by superconductors coupled to liquid hydrogen transport and energy storage systems. From a scientific point of view, improving the properties of superconducting fibers can enable new applications for these materials. To this end, the application of UVC radiation in various stages of the material's production was proposed, to evaluate its influence on both the precursor polymer and the resulting ceramic after heat treatments.

In the field of innovation and technology (SDG 9), the use of this radiation in the development or improvement of superconducting materials can have a significant impact on the technology and infrastructure industry in Brazil, with the potential to generate more efficient transport systems and more robust electrical grids. In relation to affordable and clean energy (SDG 7), superconductors with improved properties can increase the efficiency of electrical systems, contributing to the reduction of energy waste and encouraging the use of renewable sources. The greater efficiency of these materials can also favor the creation of healthier environments, by reducing pollution in urban areas, contributing to the construction of more sustainable cities and communities (SDG 11). In addition, the introduction of technologies that use UVC radiation can encourage the use of more responsible and sustainable production practices, with a focus on adequate waste management (SDG 12).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar a força que rege meu corpo, minha mente e meu coração diante dos momentos difíceis que vivi ao chegar neste país, onde tudo era tão diferente.

*Aos meus **pais** e à minha **irmã**, que apesar da distância sempre foram fonte de apoio, luta e perseverança. Meu motor diário. Eu os amo infinitamente, estou com muitas saudades e essa conquista também é para vocês. Ao meu cunhado **Jesus** por ser peça chave para conseguir minha chegada ao Brasil. Ao meu sobrinho **Emiliano**, por ser essa força que me impulsionou nos momentos finais do meu mestrado. Sem ainda conhecer-te tio te ama.*

*À todo o grupo do Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados (GSMA), em especial ao meu orientador, professor **Rafael Zadorosny**, por me dar a oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa e por me fornecer apoio além das questões acadêmicas. Agradeço também especialmente ao meu coorientador, professor **Rodolfo Izquierdo**, por toda ajuda e apoio prestado, pelas orientações antes da minha chegada a este país.*

*Ao meu colega **Gustavo Chacón**, por me informar do maravilhoso programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais e por me impulsionar para ter uma superação profissional.*

*Aos meus amigos **Edimar Duran**, **Marcos Texeira** e **Matheus Paniago**, por toda ajuda na realização deste trabalho, confecção e interpretação de gráficos, passagem de informações e seus ensinamentos sobre o funcionamento do laboratório.*

*Aos meus colegas e turma de pós-graduação: **Rafaela Prediger**, **Erica Biscalchim**, **Edimar Duran**, **Marcos Texeira**, **Dionen Tognoli**, **Eloisa Carvalho**, **Danubia Santiago**, **Tamara Previ**, **Fernando Marim**, **Jasmine de Oliveira** e **Thais Rodriguez**, pois desde a minha chegada foram peça chave na minha adaptação e incorporação no departamento e nas disciplinas. Sem a sua ajuda não teria sido possível. Sinto-me abençoado por tê-los conhecido e fazer parte deste lindo grupo.*

*Aos meus amigos **Gabriel Menegolo**, **Higor de Souza**, **Larissa Vourlis**, **Rafaela Coutinho** e **Azeneth Borjas**, que foram se unindo no meu processo do mestrado e compartilharam um sorriso, um café e uma boa conversa nos corredores do departamento.*

*À Professora **Cibely Da Silva Martins** por todo o auxílio prestado neste trabalho de pesquisa e nas demais atividades de pós-graduação, por todos os ensinamentos no trabalho*

do PAADES e por estar sempre presente para tentar esclarecer minhas dúvidas e preocupações.

Ao meu amigo **Denis Nascimento**, por toda a ajuda prestada no meu processo de mestrado, por toda a sua boa disposição e pelos seus ensinamentos na utilização dos equipamentos de UV-vis e FTIR que precise para o meu trabalho de pesquisa.

Ao grupo de Polímeros (GPOL), especialmente aos professores **Fernando Rogério de Paula**, **José Malmonge** e **Alex Otavio Sanchez** e à minha amiga **Joseane Alexandrino** pela colaboração nas irradiações UV e nas medições de difração de raios X.

À **Elton de Souza** por sua colaboração nas medições de Análise Termogravimétrica e de MEV.

Aos professores **Márcia Regina de Moura** e **Fauze Aouada** pela ajuda, conselhos e recomendações com dúvidas apresentadas em meu trabalho de pesquisa e por me ensinarem essa área linda que são os polímeros.

Ao **Mário** e ao **Levi** pela ajuda prestada na preparação das peças necessárias para o SBS e a caixa preta para realizar as minhas irradiações UV.

À professora **Rosangela S. de Laurentiz** pela boa disposição, ajuda e colaboração necessárias em minha pesquisa.

Por fim, agradeço especialmente à **CAPES** pela bolsa concedida durante meu mestrado.

RESUMO

As nanofibras constituem um grupo especial de nanomateriais 1-D de grande interesse e utilização no mercado, devido às suas importantes aplicações médicas, ambientais, tecnológicas, entre outras. Mantas estruturadas com nanofibras destacam-se pela alta porosidade, interligação entre os fios e elevada relação superfície/volume. As nanofibras de materiais supercondutores têm atraído muita atenção em pesquisas básicas e aplicações práticas devido às suas propriedades físicas únicas, como alta temperatura de transição de fase, excelente condutividade térmica e alta densidade de corrente crítica. No presente trabalho, nanofibras cerâmicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO ou Y123) foram sintetizadas através da técnica *Solution Blow Spinning* (SBS) utilizando polivinilpirrolidona (PVP) e na presença de radiação UVC no processo, através de três experimentos, com o objetivo de avaliar a influência nas propriedades morfológicas e cristalográficas do material obtido. As nanofibras poliméricas e cerâmicas foram obtidas satisfatoriamente na presença de radiação UVC para cada um dos experimentos realizados sem alteração evidente na morfologia e no diâmetro médio. A radiação UVC causou ligeiro aumento nas temperaturas de formação das espécies intermediárias e das espécies cerâmicas de Y123 nas fases ortorrômbricas, observado através de análise térmica diferencial. Através da difratometria de raios X foi verificada a obtenção da cerâmica Y123 na fase ortorrômbrica, sem alteração significativa no tamanho médio do cristalito. Também foram realizados experimentos adicionando íons de prata ao sistema para avaliar sua interação com a radiação UVC no processo. Nas mantas poliméricas verdes foi observado a possível formação de nanopartículas de prata, com um aumento no diâmetro e a mudança da sua morfologia com o aumento no tempo de irradiação com luz UVC. Em solução foram observadas reações de fotorredução que impediram a produção de nanofibras poliméricas.

Palavras chaves: nanofibras, supercondutores, *Solution Blow Spinning*.

ABSTRACT

Nanofibers are a special group of 1-D nanomaterials of great interest and use in the market due to their important medical, environmental, technological, and other applications. Structured nanofiber mats stand out for their high porosity, interconnection between the threads, and high surface/volume ratio. Superconducting nanofibers have attracted much attention in basic research and practical applications due to their unique physical properties, such as high phase transition temperature, excellent thermal conductivity, and high critical current density. In the present work, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO or Y123) ceramic nanofibers were synthesized through the Solution Blow Spinning (SBS) technique using polyvinylpyrrolidone (PVP) and in the presence of UVC radiation in the process, through three experiments, with the aim of evaluating the influence on the morphological, crystallographic, and superconducting properties of the obtained material. The polymeric and ceramic nanofibers were satisfactorily obtained in the presence of UVC radiation for each of the experiments performed without evident changes in morphology and average diameter. UVC radiation caused a slight increase in the formation temperatures of the intermediate species and the ceramic species of Y123 in the orthorhombic and tetragonal phases, observed through differential thermal analysis. Through X-ray diffractometry, it was verified the obtaining of Y123 ceramics in the orthorhombic phase, without significant changes in the average crystallite size. Experiments were also performed by adding silver ions to the system to evaluate their interaction with UVC radiation in the process. In the green polymeric blankets, the possible formation of silver nanoparticles was observed, with an increase in diameter and a change in their morphology with the increase in the irradiation time with UVC light. In solution, photoreduction reactions were observed that prevented the production of polymeric nanofibers.

Keywords: nanofibers, superconducting, *Solution Blow Spinning*.

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático do aparelho de eletrofiação.....	19
Figura 2. Estrutura da Peroskita ABX_3	23
Figura 3. Estrutura cristalina ortorrômbica do Y123.....	24
Figura 4. Diagrama esquemático do aparelho de SBS.....	25
Figura 5. Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.....	28
Figura 6. Tipos de radiação UV e comprimentos de onda correspondentes.....	30
Figura 7. Representação esquemática dos processos de sinterização para amostras de Y123 (A) e amostras de Y123 + wt% Ag (B).....	40
Figura 8. Formação de uma mistura heterogênea no meio reacional da solução precursora de Y123.....	44
Figura 9. Solução precursora de Y123 com percentuais de ácido acrílico, hidróxido de amônio e metanol de 15, 25 e 60 wt%.....	45
Figura 10. Fibras poliméricas da solução precursora ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt%/metanol 60 wt%.....	46
Figura 11. Fibras poliméricas verdes da solução precursora ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt%/metanol 60wt%. (a) SpFUV0, (b) SpFUV1, (c) SpFUV2, (d) SsUV1F e (e) SpUV1F.....	46
Figura 12. Mantas poliméricas Y123 após o primeiro tratamento térmico a 600 °C do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%. (a) SpFUV0, (b) SpFUV1, (c) SpFUV2, (d) SsUV1F e (e) SpUV1F.....	47
Figura 13. Mantas Y123 após sinterização a 925°C do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%.....	48
Figura 14. Análise termogravimétrica TG-DTA-DTG da amostra SpFUV0.....	49
Figura 15. Comparação dos gráficos TGA da manta de referência e aqueles obtidos nos três experimentos realizados com luz UVC (SpFUV0, SpFUV1, SpUV2, SsUV1F, SpUV1F).....	50

Figura 16. Gráfico de perda de massa-DTA das amostras SpFUV0, SpFUV1 e SpFUV2.....	51
Figura 17. Difusão dos íons de oxigênio da posição O1 até a posição O5 na transição entre as estruturas ortorrômbicas I e II.....	52
Figura 18. Espectro FTIR da amostra SpFUV0 sem tratamento térmico obtida do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%.....	53
Figura 19. Comparação dos espectros de FTIR das amostras SpFUV1 e SpUV1F.....	54
Figura 20. Comportamentos observados na dissolução das mantas poliméricas de cada experimento para análise UV-visível.....	56
Figura 21. Imagens de microscopia ótica do material insolúvel obtido da dissolução das amostras SpFUV1 (a) e SpFUV2 (b).....	56
Figura 22. Comparação de espectros FTIR dos materiais insolúveis obtidos das amostras SpFUV1 e SpFUV2.....	57
Figura 23. Formação de hidrogel de rede de copolímero AAc/PVP por irradiação gama.....	58
Figura 24. Comparação dos espectros UV-visível das amostras SpFUV0, SpFUV1 e SpFUV2.....	59
Figura 25. Imagens MEV das mantas poliméricas verdes das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F.....	60
Figura 26. Imagens MEV das mantas poliméricas verdes das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o tratamento térmico à temperatura de 600°C.....	61
Figura 27. Ampliação das Imagens MEV das fibras cerâmicas após o processo de sinterização a 925°C com fluxo de oxigênio.....	62
Figura 28. Imagens MEV das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o processo de sinterização à temperatura de 925°C.....	62
Figura 29. Imagens de perfilometria óptica 2D do contorno de superfície à esquerda e 3D à direita das amostras da nanofibras poliméricas de YBCO a) SpFUV0, b) SpFUV1, c) SpFUV2, d) SsUV1F e e) SpUV1F.....	63-64
Figura 30. Difrátograma de raios X das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o processo de sinterização à temperatura de 925°C.....	66

Figura 31. Ampliação da região do difratograma entre 45 e 50°.....	67
Figura 32. Picos de difração de raios X (006), (020) e (200) em amostras de Y123 com diferentes teores de oxigênio entre 46 e 49°.....	68
Figura 33. Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF0AgUV0, SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0 calcinadas a 600°C.....	70
Figura 34. Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1.....	71
Figura 35. Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1.....	71
Figura 36. Comparação de espectros FTIR das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1..	72
Figura 37. Difratograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1 calcinadas a 600°C.....	73
Figura 38. Difratograma de raios X das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 calcinadas a 600°C.....	73
Figura 39. Difratograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0, SpF0.2AgUV1, SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 sinterizadas a 895 °C.....	74
Figura 40. Influência da radiação UVC em mantas poliméricas verdes SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0.....	75
Figura 41. Comparação da influência da radiação UVC na amostra SpF20AgUV0 em tempos de irradiação de 1, 2,4, 6, 8 e 10 horas e processo de dissolução.....	76
Figura 42. Comparação da estabilidade das soluções das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV6.....	77
Figura 43. Espectro UV-Visível da amostra SpF20Ag em diferentes tempos de irradiação UVC.....	78
Figura 44. Mudanças físicas das amostras SpFUV0 e SpF20AgUV0 após irradiação UVC por 10 horas contínuas.....	79
Figura 45. Difratograma de raios X das amostras SpFUV0, SpFUV10C, SpF20AgUV0 e SpF20AgUV10C.....	79
Figura 46. Difratograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1 sem fluxo de oxigênio.....	80

Figura 47. Difratoograma de raios X das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 sem fluxo de oxigênio.....	81
Figura 48. Interação da solução precursora com 20 wt% Ag com a radiação UVC por 1 e 2h.....	82
Figura 49. Interação da solução salina com 20 wt% Ag com a radiação UVC por 1 e 2h.....	83

Lista de Tabelas

Tabela 1. Reagentes sólidos e solventes utilizados na produção das nanofibras poliméricas...	34
Tabela 2. Cálculo estequiométrico da massa dos acetatos para a obtenção da cerâmica Y123.....	35
Tabela 3. Razão em peso (%p) de Ac:PVP [5:1]	35
Tabela 4. Cálculo dos solventes para a obtenção da solução precursora ácido acrílico 10 wt%/metanol 90 wt%.....	35
Tabela 5. Cálculo dos solventes para a obtenção da solução precursora ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt%/metanol 60 wt%.....	36
Tabela 6. Cálculo de massa total dos acetatos para a obtenção das soluções precursoras Y123 + wt% Ag.....	37
Tabela 7. Cálculo de massa de PVP e volume dos solventes para a obtenção das soluções precursoras Y123 + wt% Ag.....	37
Tabela 8. Sistemas químicos avaliados para a obtenção de soluções precursoras estáveis na produção de nanofibras poliméricas de Y123.....	44
Tabela 9. Valores de rugosidade média (S_a) e rugosidade média quadrática (S_q) da superfície das fibras poliméricas verdes dos experimentos 1, 2 e 3.....	65
Tabela 10. Picos de difração das fibras cerâmicas de cada experimento na região entre 32° e 33°	67
Tabela 11. Comparação do tamanho do cristalino em cada um dos experimentos realizados com a radiação UVC.....	69

INDICE

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	22
2.1.1 Descoberta da Supercondutividade e Supercondutores de alta temperatura crítica ou High Temperature superconductors (HTS).....	22
2.1.5.1 Supercondutores de Y123.....	23
2.2 Fiação por sopro de solução ou <i>Solution Blow Spinning</i> (SBS).....	24
2.2.1 Princípios básicos.....	24
2.3 Radiação UV.....	30
2.3.1 Radiação UV e efeitos nos materiais.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Materiais.....	34
3.2 Métodos.....	34
3.2.1 Síntese da solução precursora 1.....	34
3.2.2 Síntese da solução precursora 2.....	35
3.2.3 Síntese da solução precursora com adição de Ag.....	36
3.3 Produção de fibras poliméricas por <i>Solution Blow Spinning</i> (SBS).....	37
3.4 Avaliação do efeito da radiação UV na produção das nanofibras cerâmicas de Y123.....	37
3.4.1 Efeito da radiação UV com a solução precursora ácido acrílico/hidróxido de amônio/metanol 15 wt%/25 wt%/60 wt%.....	38
3.4.2 Efeito da radiação UV com a solução precursora ácido acrílico/hidróxido de amônio/metanol 15 wt%/25 wt%/60 wt% + wt% Ag.....	39
3.5 Tratamento térmico.....	39
3.6 Caracterizações.....	40
3.6.1 Análises Termogravimétricas e térmica diferencial (TGA/DTA)	40
3.6.2 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.6.3 Análise de espectrometria Ultravioleta-visível (UV-vis)	41
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
3.6.5 Perfilometria óptica (OP)	41
3.6.6 Difractometria de raios X (DRX)	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Viscosidade das soluções precursoras	43
4.2 Obtenção de fibras poliméricas de Y123.....	45
4.3 Tratamento térmico das mantas poliméricas de Y123.....	47
4.4 Análises termogravimétricas e térmica diferencial (TGA/DTA)	48
4.5 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.6 Análise de espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-vis)	55
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.8 Perfilometria óptica (OP)	63
4.9 Difractometria de raios X (DRX)	65
4.10 Análise da interação da prata com a irradiação UVC.....	69

5. CONCLUSÕES.....	84
REFERENCIAS.....	86
PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	95
ANEXOS.....	96

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os nanomateriais emergiram como uma classe interessante de materiais com alta demanda para uma variedade de aplicações práticas como biossensores, supercapacitores, *drug delivery*, células a combustível, sensores fluorescentes, captura e conversão de CO₂, eletrocatalise, filmes finos funcionais, terapias fototérmicas entre outros [1]. Eles são materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões (largura, altura ou espessura) na escala nanométrica, ou seja, entre 1 e 100 nanômetros (nm) [2].

Devido ao seu tamanho extremamente pequeno, esses materiais apresentam propriedades magnéticas, elétricas, ópticas, mecânicas e catalíticas únicas em comparação com materiais de maiores dimensões, mesmo que sejam compostos pelos mesmos elementos. Suas propriedades podem ser ajustadas conforme desejado por meio de controle preciso de tamanho, forma, condições de síntese e funcionalização adequada [1].

Os nanomateriais podem ser classificados com base em suas dimensões, apresentando estruturas comuns de acordo com essa categorização. Para a classificação 0-D, onde as três dimensões são menores a 100 nm, existem nanoestruturas como fulereno, pontos quânticos e nanoaglomerados; em 1-D, em que duas dimensões são menores a 100 nm, destacam-se estruturas como nanofios, nanotubos e nanofibras; já em 2-D, onde apenas uma dimensão é inferior a 100 nm, estão presentes nanocamadas, filmes poliméricos e multicamadas, e finalmente em 3-D, em que nenhuma dimensão é menor que 100 nm, incluem-se estruturas como policristais, nanobolas e nanoflores [3].

As nanofibras são de particular interesse pela sua elevada procura no mercado com diferentes aplicações biomédicas, tecnológicas, ambientais, de (bio)sensoriamento químico e de conversão e armazenamento de energia [4]. Uma clara distinção entre nanofibras e outros nanomateriais é sua alta proporção de aspecto com uma estrutura porosa e alta proporção superfície/volume [5]. Nas últimas décadas, técnicas de nanofabricação foram desenvolvidas para tornar a produção de nanofibras mais simples. As nanofibras supercondutoras têm atraído muita atenção em pesquisas básicas e aplicações práticas devido às suas propriedades físicas únicas, como temperatura de transição de fase, excelente condutividade térmica e alta densidade de corrente crítica [6]. As nanofibras supercondutoras também oferecem outras vantagens, como baixa densidade e alta tenacidade, tornando-as materiais leves e resistentes.

Além disso, tem capacidade de suportar uma corrente supercondutora elevada, que permite o aumento da densidade de corrente crítica. Outra característica relevante é sua alta taxa de resfriamento, aliada à facilidade de fabricação, o que favorece sua produção em larga escala. Essas propriedades tornam as nanofibras supercondutoras adequadas para diversas aplicações, incluindo detectores de fótons únicos e elementos de detecção não linear para a criação de qubits em tecnologias quânticas [6]. Além disso, devido às suas propriedades únicas relacionadas ao tamanho e à forma, os supercondutores de dimensões reduzidas são alternativas promissoras para a investigação do transporte elétrico em sistemas em nanoescala [7].

O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) é um dos compostos mais estudados entre os supercondutores de cuprato. O conteúdo de O_2 presente no Y123 é um fator importante no que diz respeito às suas propriedades supercondutoras como alta temperatura crítica ($T_c = 92 \text{ K}$), alta densidade de corrente crítica (J_c) e forte aprisionamento de fluxo magnético [8].

Os métodos de síntese dos óxidos supercondutores exercem importante influência sobre sua composição, homogeneidade e microestrutura, o que afeta diretamente as suas propriedades e possíveis aplicações tecnológicas. A rota mais comum para fabricar o Y123, é a reação no estado sólido. No entanto, o método de reação no estado sólido apresenta algumas desvantagens, tais como, (i) não uniformidade do tamanho das partículas, (ii) falta de reprodutibilidade e (iii) inhomogeneidade na sinterização [9]. Como alternativa para superar os problemas da química do estado sólido, surgiram uma variedade de técnicas de solução, incluindo coprecipitação, processamento hidrotérmico, métodos solvotérmicos e química sol-gel [10]. Dentre essas técnicas, os métodos sol-gel oferecem algumas vantagens particulares, centradas na capacidade de produzir um material no estado sólido a partir de um precursor quimicamente homogêneo. Um método químico muito utilizado para gerar grãos mais homogêneos e diminuir a temperatura de tratamento térmico é o método de Pechini [10,11].

A finalidade da síntese pelo método de Pechini, é a síntese de um polímero *in situ* em torno de íons metálicos, para garantir a mistura e estabilização de forma homogênea dentro de uma matriz covalente ou “gel”. Com isso, há a possibilidade de realizar a combinação direta de polímeros com sais metálicos, para formarem os precursores sol-gel. Isso ocorre porque muitos polímeros exibem fortes interações com íons metálicos e têm a capacidade de formar superestruturas ordenadas, que podem ser usadas para controlar a morfologia na síntese cerâmica [10].

Por outro lado, há interesse científico e tecnológico de se produzir materiais em escala nanométrica, principalmente pelo fato deles apresentarem propriedades físicas, químicas, elétricas, térmica, mecânicas e ópticas distintas de seus exemplares volumétricos e, com os materiais supercondutores, essa premissa também é válida. Dentre as metodologias de produção de materiais nanoestruturados (na forma de mantas fibrosas) que utilizam de rotas químicas, a eletrofiação é um dos métodos do tipo *bottom-up*. O termo "eletrofiação" é tecnicamente derivado de "fiação eletrostática", na qual a polarização da solução precursora é usada no processo para estirá-la e, assim produzir nanomembranas poliméricas. A eletrofiação representa uma abordagem atraente para o processamento de biomateriais poliméricos, com a oportunidade de controlar a morfologia, porosidade e composição usando equipamentos simples [12].

A configuração típica de um aparelho para eletrofiação é mostrada na Figura 1. Geralmente, o sistema consiste em quatro componentes principais: uma fonte de alta tensão, uma bomba que controla a taxa de ejeção da solução polimérica, um capilar metálico (geralmente uma agulha hipodérmica) e um coletor também metálico [4].

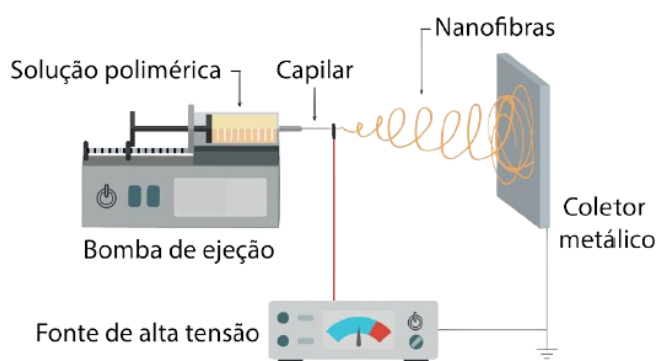


Figura 1. Diagrama esquemático do aparelho de eletrofiação. (vide Ref [4]).

No processo de eletrofiação, uma solução polimérica é bombeada por meio de uma seringa até uma agulha conectada a uma fonte de alta tensão (geralmente na faixa de 1 a 30 kV) [13]. Quando a diferença de potencial entre a agulha e o coletor gera forças elétricas suficientemente intensas para superar a tensão superficial da solução, forma-se um jato que se desprende da agulha (cone de Taylor). Durante o alongamento e o movimento de chicoteamento do jato, ocorre a evaporação do solvente, permitindo a solidificação do material e a subsequente deposição das fibras no coletor [14].

No entanto, uma outra técnica tem sido aplicada na produção de mantas nanofibrosas, a fiação por sopro de solução, ou *Solution Blow Spinning* (SBS) em inglês. Ela é uma nova técnica que permite a produção em larga escala de fibras com diâmetros que variam do micrometro ao nanometro [15]. A técnica SBS foi desenvolvida e reportada por Medeiros *et. al.* [16]. É importante mencionar que esta técnica apresenta uma série de vantagens em relação à eletrofiação, pois não é necessária a aplicação de campos elétricos para se produzir nanofibras [15]. A técnica SBS usa ar pressurizado para conduzir a extrusão da solução de polímero e causar a evaporação do solvente, criando uma fibra em um processo mais simples e de única etapa, facilitando, dessa forma, o desenho de materiais de acordo com propriedades e propósitos desejados.

As principais variáveis que influenciam a morfologia das fibras dependem tanto das características da solução polimérica quanto da configuração/processamento do dispositivo SBS. Além disso, algumas dessas variáveis estão interligadas, como a relação entre concentração e viscosidade [17]. As características da solução precursora incluem a concentração do polímero, a viscosidade, a volatilidade do solvente e a tensão superficial. O aumento da concentração, da viscosidade e da volatilidade do solvente tende a aumentar o diâmetro das fibras, enquanto a redução da tensão superficial tem o mesmo efeito [17].

Já entre as variáveis relacionadas à configuração/processamento no sistema SBS, destacam-se a taxa de fluxo, a pressão do gás, o diâmetro do bico e a distância entre o bico e o coletor. O aumento da taxa de fluxo contribui para o crescimento do diâmetro das fibras, enquanto a ampliação da distância entre o bico e o coletor favorece uma maior homogeneidade das fibras. Por outro lado, um aumento na pressão do gás reduz o diâmetro das fibras, assim como a diminuição do diâmetro do bico [17].

Adicionalmente, a radiação ultravioleta (UV), que compreende a faixa de 100 a 400 nm de comprimento de onda, desempenha um papel crucial no desenvolvimento e aplicação de materiais, com várias implicações importantes. Ela influencia significativamente o processamento e fabricação de materiais, promovendo melhoria de propriedades e modificação de superfície [18-20]. Isso facilita a adesão de revestimentos ou filmes, o que pode melhorar o desempenho e a durabilidade dos materiais sob diversas condições de uso. Além disso, a radiação UV é essencial para estudos de degradação e estabilidade [21, 22], ajudando a avaliar a durabilidade dos materiais e orientando o desenvolvimento de soluções e revestimentos protetores mais robustos [23]. Finalmente, a radiação UV também é relevante na exploração

de novos materiais e na melhoria do seu desempenho, destacando a sua importância na tecnologia e na ciência dos materiais.

A influência da interação com a radiação UV em diversos materiais cerâmicos, poliméricos, compósitos e biológicos foi estudada em diversos trabalhos [24-28]. No entanto, vale ressaltar que até o momento não houve relatos da sua influência na obtenção e nas propriedades de nanofibras de Y123, utilizando a técnica SBS. Desta forma, o presente trabalho visa analisar possíveis relações entre radiação UV e propriedades estruturais de mantas nanofibras de Y123.

Este trabalho está dividido em 05 (cinco) capítulos. O primeiro, é este capítulo introdutório e que objetivou dar uma visão global a respeito das aplicações, propriedades, tipos e métodos de fabricação de nanomateriais, destacando as nanofibras.

O segundo capítulo destaca a revisão bibliográfica na qual apresentamos, sucintamente, a descoberta da supercondutividade e supercondutores de alta temperatura crítica ou High Temperature superconductors (HTS), além da técnica de fiação por sopro em solução e as bases teóricas da radiação UV e sua interação com os materiais.

O terceiro capítulo apresenta os Materiais e Métodos utilizados na síntese das nanofibras de Y123, onde abordaremos: Preparação das Amostras, experimentos da interação da radiação UV no processo de obtenção das nanofibras Y123 e os métodos de análise e caracterizações estrutural (Análises Termogravimétricas e térmica diferencial – TGA/DTA, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, Espectrometria Ultravioleta-visível – UV-vis, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Perfilometria óptica – OP e Difração de Raios X – DRX).

O quarto capítulo apresenta a discussão de todos os resultados obtidos, detalhando as amostras produzidas pelo método de fiação por sopro em solução e a avaliação do efeito da radiação UV no processo de obtenção das nanofibras Y123.

O quinto capítulo traz a conclusão do trabalho, abordando, inclusive, possíveis perspectivas de trabalhos futuros.

O objetivo deste trabalho é sintetizar nanofibras cerâmicas de Y123 pela técnica SBS e avaliar o efeito da radiação UV no seu processo de obtenção e nas suas propriedades morfológicas e cristalográficas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Embora o presente trabalho vise a produção de nanofibras cerâmicas do sistema constituído pelos íons metálicos Y-Ba-Cu-O, cuja distribuição estequiométrica é 1-2-3-7, esse material é muito conhecido e estudado por suas propriedades supercondutoras. Dessa forma, iniciaremos este capítulo discutindo brevemente sobre o fenômeno da supercondutividade as características estruturais que justificam o interesse do estudo desse material.

2. Descoberta da Supercondutividade e Supercondutores de alta temperatura crítica ou *High Temperature Superconductors* (HTS).

Um dos fenômenos de destaque da física dos materiais sólidos é a supercondutividade. Nos sistemas supercondutores, a resistência à passagem de uma corrente elétrica contínua é total e abruptamente suprimida quando o material é resfriado abaixo de uma temperatura bem definida, denominada de temperatura crítica, T_c [29].

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 por Heike Kammerlingh Onnes, em Leiden, Holanda. Ele foi o primeiro a conseguir a liquefação do gás hélio, que ocorre em 4.2 K (aproximadamente -268 °C), três anos antes. Onnes estava pesquisando as propriedades de diversos metais em temperaturas extremamente baixas, colocando-os em banho de hélio líquido [30]. A descoberta da supercondutividade aconteceu por acaso, quando, em um desses experimentos, Onnes observou que a resistência do metal mercúrio caía abruptamente a zero em $T_c = 4$ K. Com essa descoberta, uma nova classe de condutores surgiu, os materiais supercondutores [31].

Inicialmente, acreditou-se que a supercondutividade era um fenômeno raro e peculiar ao mercúrio, porém, pouco tempo após a sua descoberta, o próprio Onnes mostrou que outros metais se tornavam supercondutores quando são resfriados a temperaturas suficientemente baixas [8]. Em vários casos, o estado supercondutor é obtido mediante a aplicação de altas pressões. Além dos metais simples, um grande número de ligas e compostos intermetálicos apresentam supercondutividade. Muitos sistemas complexos, com propriedades físicas e químicas variadas, também se tornam supercondutores. Dentre esses estão os cupratos, supercondutores ditos não convencionais e de alta temperatura crítica (*High Temperature superconductors*, HTS, em inglês) [32]. Estes continuam atraindo a atenção de pesquisadores e engenheiros devido às suas propriedades e potencial para diversas aplicações práticas [33].

Os supercondutores cuprato geralmente possuem estrutura perovskita, que são materiais cerâmicos que apresentam a combinação de elementos metálicos com elementos não metálicos, geralmente oxigênio, que possuem arranjos atômicos particulares. Esses materiais cerâmicos são geralmente descritos pela fórmula ABX_3 , que estruturalmente consiste em um cubo contendo três elementos químicos diferentes (A, B e X) [34-36]. Os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não metálicos. Na organização estrutural da perovskita, o cátion A, o maior dos dois tipos de elementos metálicos, encontra-se no centro de cada cubo. Os cátions B ocupam, então, os oito vértices do cubo e os ânions X estão localizados no ponto médio das doze arestas do cubo (Figura 2). Nos compostos de cuprato, os planos de CuO_2 desempenham um papel crucial na supercondutividade. Esses planos de CuO_2 são separados por átomos de Bi, O, Y, Ba, La, entre outros, que desempenha o papel de reservatórios de carga [34, 35, 36].

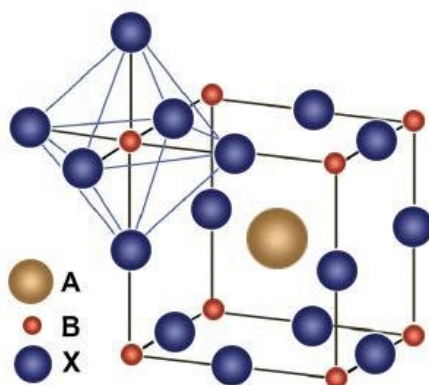


Figura 2. Estrutura da Perovskita ABX_3 . [35, 36]

2.1 Supercondutores de Y123

A fórmula geral da família é $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123). O composto Y123 possui uma estrutura cristalina ortorrômbica complexa com o grupo espacial $Pmmm$ de acordo com difração de nêutrons de baixa temperatura [37] (veja Figura 3). Consiste em uma sequência de planos $CuO/BaO/CuO_2/Y/CuO_2/BaO/CuO$ ao longo do eixo c , com parâmetros de célula $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,88 \text{ \AA}$ e $c = 11,67 \text{ \AA}$ [8,38]. No plano ab a estrutura possui duas camadas de CuO e cadeias de $Cu-O$ ao longo do eixo b . Camadas de CuO e camadas de BaO estão localizadas na parte superior e inferior da célula unitária como o bloco reservatório de carga [39]. Esta estrutura pode ser descrita como uma perovskita com deficiência de oxigênio. Comparando com a estrutura na Figura 11, B é o cátion metálico Cu (raio pequeno) cercado por seis íons de

oxigênio ocupando o sítio X. O sítio A do cátion metálico é ocupado pelo ítrio (raio maior que B).

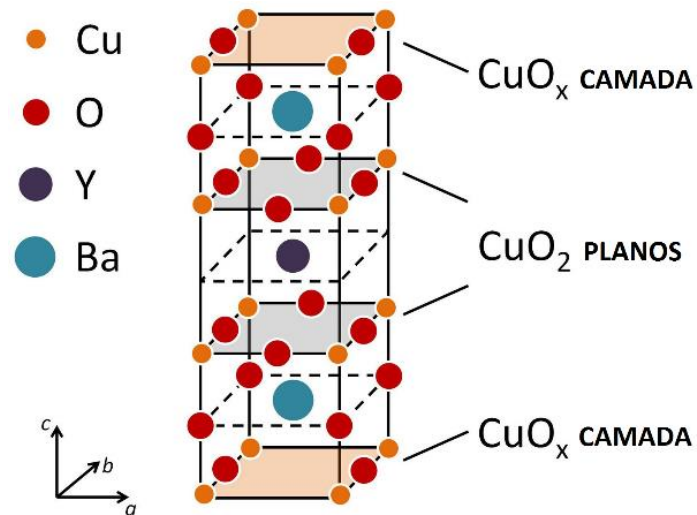


Figura 3. Estrutura cristalina ortorrômbica do Y123. adaptada da Ref [40].

Contudo, à medida que o teor de oxigênio diminui, há uma transição de fase para simetria tetragonal de grupo espacial $P4/mmm$ com parâmetros de célula $a = 3,86 \text{ \AA}$ e $c = 11,83 \text{ \AA}$, a qual é isolante elétrica [8]. Nesta estrutura cristalina há ausência de átomos de oxigênio nas camadas superior e inferior da célula.

2.2 Fiação por sopro de solução ou *Solution Blow Spinning* (SBS)

2.2.1 Princípio básico

Uma das principais técnicas de fabricação de Y123 é a rota química dos acetatos, cuja solução precursora, em particular, é usada na fabricação de mantas nanofibrosas usando a técnica de *Solution Blow Spinning* (SBS). Na síntese da solução precursora, um polímero é dissolvido em solvente volátil para formar uma solução homogênea. Alguns materiais, como cerâmicas, metais e certos sais metálicos também podem ser dissolvidos na solução de polímero para formar uma solução fiável. A solução precursora é, então, inserida em uma seringa e pressionada por uma bomba propulsora até sua agulha. Um fluxo de ar de alta velocidade é fornecido ao longo da direção da agulha e, portanto, a solução precursora se concentra em um jato fluido fino. Após a evaporação do solvente, a fibra resultante pode ser coletada como vários materiais fibrosos [41].

O processo de formação das fibras nesta técnica é baseado na Lei de Bernoulli, onde a formação das fibras ocorre sob a força de cisalhamento do ar comprimido, que as impulsiona em direção a um coletor quando é ultrapassada a tensão superficial da solução polimérica. Uma configuração convencional do SBS consiste em uma fonte de ar comprimido, um regulador de pressão, uma seringa, uma bomba de seringa, um aparelho de pulverização com bicos concêntricos e um ou dois coletores (veja a Figura 4) [42]. Fluxos paralelos de solução de polímero e ar pressurizado são soprados através das câmaras dos bicos concêntricos durante a produção de fibras. A solução polimérica está contida na câmara interna, enquanto o ar sob pressão está localizado na câmara externa. O ar pressurizado em alta velocidade induz uma diminuição da pressão ao entrar em contato com a atmosfera e, então, ocorre o cisalhamento na interface gás/solução e a solução polimérica é estirada em direção a um coletor fixo.

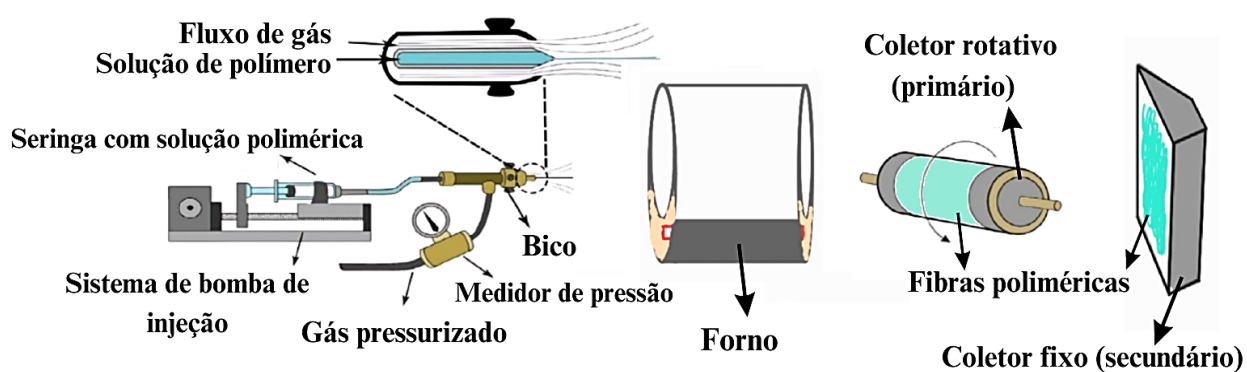


Figura 4. Diagrama esquemático do aparelho de SBS. Adaptada da Ref [43].

Muitos parâmetros têm importante influência na obtenção de nanofibras a partir desta técnica, entre os quais podemos citar as propriedades da solução (viscosidade, elasticidade do polímero e tempo de evaporação do solvente), as condições ambientais (umidade e temperatura) e as variáveis do processo (distância da agulha ao coletor, vazão da solução e velocidade do ar). Todos estes parâmetros estão interligados, pelo que existe uma necessidade contínua de fazer ajustes no processo para obter uma melhoria no resultado final, ou seja, jatos contínuos sem entupimento gerando fibras sem gotas (*beads*) [44].

A viscosidade da solução precursora é um parâmetro essencial que influencia diretamente a morfologia e a qualidade das fibras produzidas. Para garantir a obtenção de fibras contínuas e uniformes, a viscosidade deve estar dentro de uma faixa adequada, a qual precisa ser otimizada para cada sistema específico, pois não há um valor universal aplicável a todas as

situações. Viscosidades muito baixas podem resultar na formação de gotas (*beads*), enquanto viscosidades excessivamente altas podem dificultar a extrusão da solução, impedindo a formação adequada das fibras. Além disso, a viscosidade também afeta o diâmetro das fibras, sendo que soluções mais viscosas tendem a gerar fibras de maior diâmetro, enquanto soluções menos viscosas resultam em fibras mais finas [17,45].

A volatilidade do solvente é outro fator crucial, pois influencia diretamente a taxa de evaporação. Solventes com pontos de ebulição elevados geralmente resultam em fibras com morfologia irregular, devido à evaporação incompleta durante o trajeto do jato. Nessas condições, as fibras podem se fundir tanto antes quanto após atingirem o coletor, formando filmes com alta umidade [17,45].

A pressão do gás desempenha um papel fundamental na qualidade das fibras. De modo geral, um aumento na pressão favorece uma distribuição mais uniforme das fibras. No entanto, pressões muito baixas podem impedir a formação do cone, enquanto pressões excessivas podem desestabilizá-lo, resultando em fibras com morfologia enrolada devido ao fluxo turbulento do gás. Além disso, em altas pressões, a taxa de evaporação se intensifica, levando à formação de fibras mais finas e alongadas, especialmente quando a concentração do polímero na solução é elevada [17,45].

A taxa de fluxo da solução é um fator crucial no processo de formação das fibras. Para obter fibras submicrométricas uniformes, é necessário ajustar esse parâmetro a um valor intermediário. Uma vazão muito baixa pode não fornecer solução suficiente para estabilizar o cone de Taylor, enquanto valores excessivos podem resultar na liberação excessiva de material, levando à aglomeração, evaporação incompleta do solvente e à formação de fibras mais espessas com ampla variação de diâmetro. Portanto, a taxa de fluxo ideal deve ser determinada em conjunto com outras variáveis do processo [17,45].

O tipo de coletor utilizado (estático ou dinâmico) não influencia diretamente a morfologia das fibras. No entanto, quando se emprega um coletor rotativo, a velocidade angular pode afetar o alinhamento das fibras, impactando suas propriedades mecânicas. Coletores estáticos tendem a gerar fibras com orientação aleatória, enquanto coletores rotativos promovem um alinhamento mais direcionado. Da mesma forma, a distância entre o coletor e o bocal não exerce uma influência significativa na morfologia ou no diâmetro das fibras, mas deve ser suficiente para permitir a evaporação completa do solvente. Caso contrário, podem

surgir aglomerações poliméricas, fibras fundidas ou grandes domínios de polímero na forma de filmes [17,45].

A relação entre o diâmetro do bico e o diâmetro da fibra não é direta. O diâmetro ideal do bico deve minimizar variações na forma do cone e garantir sua estabilidade. Geralmente, bicos de menor diâmetro favorecem a formação de fibras contínuas, reduzindo a presença de gotas ou grânulos. Por outro lado, mantendo-se a taxa de fluxo da solução constante, um bico com diâmetro maior tende a resultar em fibras de maior diâmetro.

As condições ambientais também podem afetar a qualidade do material resultante. A temperatura desempenha um papel crucial na volatilidade dos solventes orgânicos, influenciando diretamente a taxa de evaporação. Um aumento na temperatura dentro da câmara do sistema SBS pode acelerar esse processo, enquanto temperaturas mais baixas podem levar à formação de grânulos devido à evaporação incompleta do solvente [17,45].

Por esse motivo, neste sistema é incorporado um forno de resistência, cuja principal função é auxiliar na evaporação rápida e eficiente do solvente presente na solução polimérica, garantindo a formação de uma estrutura mais homogênea das fibras e reduzindo a presença de gotas ou *beads* nas mantas poliméricas. Isso permite a secagem completa da solução antes da deposição das fibras, prevenindo a formação de morfologias indesejadas. Em resumo, esse componente é essencial para aprimorar a qualidade das fibras e evitar defeitos na manta polimérica [17,45].

A conversão de alguns polímeros sintéticos em nanofibras tem sido realizada através da técnica SBS. Alguns desses polímeros que podemos citar são: poli(acrilonitrila) (PAN), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(vinilpirrolidona) (PVP).

O polímero polivinilpirrolidona (PVP), também conhecido como polividona ou povidona, é um polímero amorfo, biodegradável e solúvel em água, derivado do monômero N-vinilpirrolidona. Este polímero, além de possuir caráter hidrofílico, possui excelente solubilidade em solventes de diferentes polaridades, além de boas propriedades de ligação e efeito estabilizante para suspensões e emulsões [46]. Além disso, este polímero é biocompatível e atóxico, apresentando também características físicas e químicas únicas; por exemplo, é quimicamente inerte, incolor, resistente à temperatura e estável ao pH.

O PVP possui uma série de aplicações, principalmente na área médica, pois permite a liberação controlada de medicamentos, melhora a biodisponibilidade de medicamentos pouco solúveis em água, protege o componente ativo contra agentes externos (pH, temperatura e oxigênio) e mascara odores e sabores desagradáveis. O PVP também tem sido utilizado como matriz polimérica para fibras carregadas com medicamentos, os quais parecem ter uma morfologia verdadeiramente versátil e promissora como inovação na medicina regenerativa, especialmente no processo de regeneração de tecidos [46].

Estruturalmente, o PVP é um polímero que contém um anel lactama suspenso na cadeia polimérica alifática, que constitui a unidade monomérica (Figura 5A). É conhecido através de vários estudos de química analítica de PVP, que este polímero forma complexos com uma variedade de metais, dos blocos *f*, *s* e *d*, através de locais doadores de oxigênio carbonílico e nitrogênio, causados pela alta polaridade do anel conferida pela estabilidade de ressonância facilitada graças à geometria quase plana (Figura 5B) [47-48].

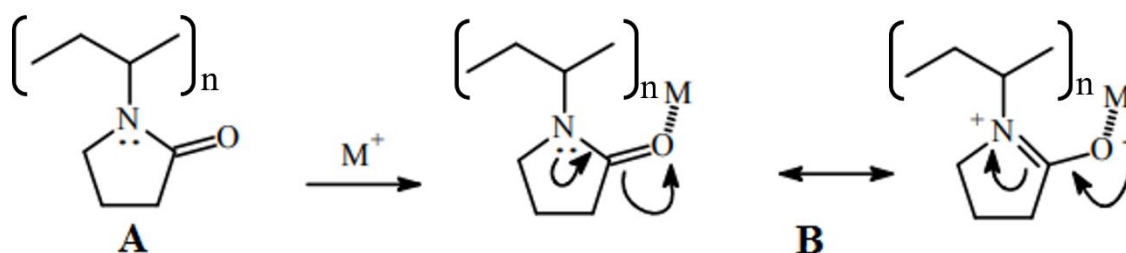


Figura 5. Representação esquemática da estrutura e ressonância de parte da cadeia polimérica no PVP.

Um complexo do tipo polímero-metal pode ser caracterizado como o produto do resultado de uma interação ácido-base entre os íons metálicos e os átomos doadores de elétrons que estão presentes na cadeia polimérica, formando ligações coordenadas entre si [48]. Através da proposta de alguns trabalhos, a formação de complexos entre íons metálicos e PVP poderia se originar através de dois modelos esquemáticos. A primeira constitui a ancoragem do íon metálico aos átomos de oxigênio e nitrogênio em um único grupo amida. Enquanto no segundo, o íon metálico é coordenado a dois oxigênios carbonílicos de dois ligantes amidas vizinhos [49]. Este polímero atua como um bom ligante com diferentes metais dentro de uma ampla faixa de pH [47].

O grupo de pesquisa de Supercondutividade e Materiais Avançados (GSMA) concentra-se no uso da técnica SBS e tem feito contribuições significativas no estudo de materiais cerâmicos fibrosos, especialmente supercondutores. Neste contexto, serão apresentados trabalhos focados na obtenção de diferentes tipos de nanofibras, incluindo as de cerâmica Y123, utilizando essa técnica. Além disso, discutiremos pesquisas que abordam a interação da radiação UV com determinados sistemas e sua influência nas propriedades desses materiais.

Rota *et al.* [50] relataram a obtenção de nanofibra cerâmica pura de Y123 usando SBS e PVP para polimerizar a solução precursora. Este foi o primeiro relato de obtenção de tal material usando SBS. Já no trabalho de Caffer *et al.* [51] é descrito o tratamento térmico que melhor se adequa às nanofibras de Y123 produzidas por SBS. Demonstrou-se que o patamar de sinterização ocorre em 925°C/1h onde há um crescimento de grão que segue um processo de *Ostwald ripening*, onde a direção de crescimento é aquela que segue o eixo principal do fio. Pessoa *et al.* [52] relataram a microestrutura e as características magnéticas de esteiras de nanofibras não tecidas e semelhantes a tecidos de Y123, produzidas por SBS. Uma característica interessante observada foi o surgimento de um efeito Meissner paramagnético (PME) durante o resfriamento sob campo magnético, fenômeno que foi identificado pela primeira vez nesse tipo de amostra. Esse efeito foi explicado pelo aprisionamento do fluxo magnético nos vazios da estrutura nanoporosa das esteiras de nanofibras. Nascimento *et al.* [53] produziram com sucesso nanofibras cerâmicas de óxido de cobre II (CuO) utilizando a técnica SBS e após um processo de calcinação a 600 °C por 2 h. As análises de XRD mostraram a formação de grãos de CuO orientados aleatoriamente. Em outra publicação, Rota *et al.* [54] sintetizaram nanofios (nanowhiskers) de Y₂BaCuO₅ (ou Y211) fiando a amostra por SBS. Este material foi introduzido no preparo de pastilhas texturadas de Y123 (também conhecidas por single-grains). Demonstrou-se que a presença de *nanowiskers* aumenta a densidade de corrente crítica da amostra e o campo magnético por ela aprisionado. Pessoa [55] desenvolveu uma solução de Y123+Ag apropriada para a produção de amostras cerâmicas fibrosas por meio da técnica de SBS, seguida de sua caracterização, com foco na morfologia e na formação da fase Y123. A análise de DTA revelou que a adição de prata reduz a temperatura de formação da fase Y123. Quanto à análise de DRX, os resultados confirmaram a síntese bem-sucedida da fase Y123, tanto com a presença quanto na ausência da prata. Recentemente, Batista [56] avaliou a morfologia de fibras de Y123 dopadas com átomos magnéticos (Ni) e não magnéticos (Zn). As amostras foram preparadas pelo método "One Pot", com uma razão estequiométrica

de $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Zn e $x = 0,01, 0,02$ e $0,04$), e produzidas pela técnica de SBS. Para a preparação das soluções precursoras, foram utilizados PVP com diferentes massas molares (360.000 g/mol e 1.300.000 g/mol). As análises de DRX confirmaram a predominância da fase ortorrômbica do Y123 em todas as amostras, mas não indica a presença dos elementos dopantes (Zn e Ni), sugerindo que foram efetivamente incorporados à rede, apoiando a ideia de que a dopagem ocorre no sítio de cobre.

2.3 Radiação UV

A radiação óptica dentro do espectro eletromagnético inclui radiação ultravioleta (UV), luz visível e radiação infravermelha. A luz ultravioleta é definida como aquela radiação que compreende o intervalo de comprimento de onda entre 100 e 400 nm, que produz quatro tipos principais de raios UV: UVA (315–400 nm), UVB (280–315 nm), UVC (200–280 nm) e VUV (100–200 nm) [57,58] como visto na Figura 6.

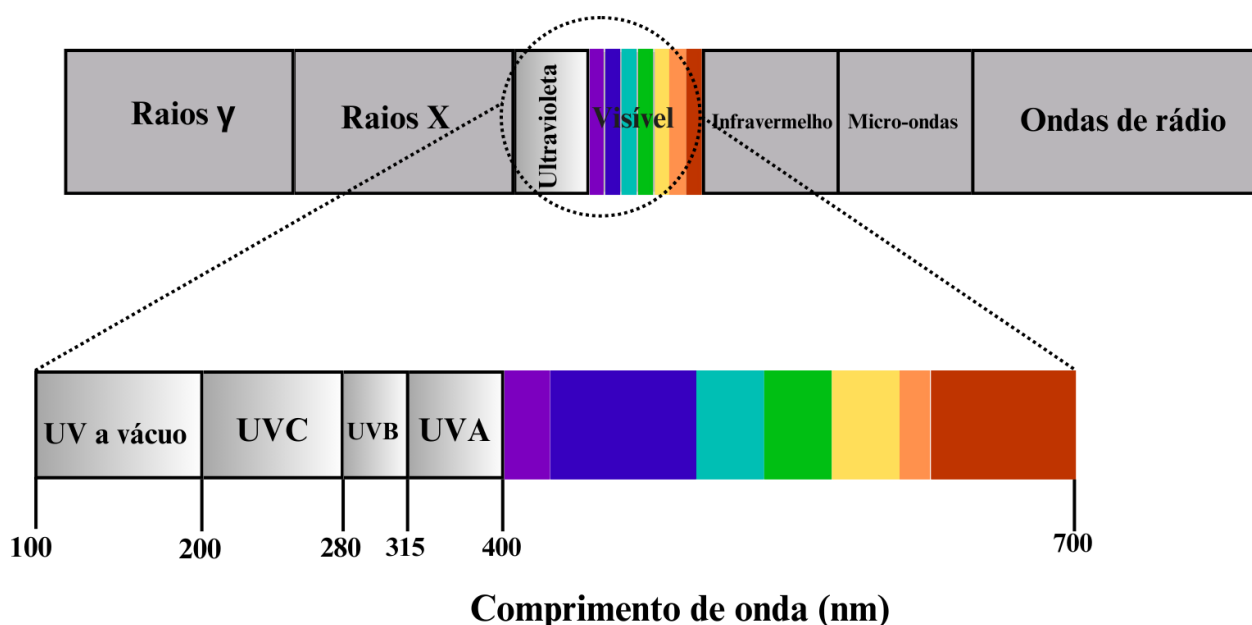


Figura 6. Tipos de radiação UV e comprimentos de onda correspondentes. Próprio autor.

A radiação UV pode ser produzida artificialmente usando uma lâmpada com um espectro de emissão que se sobrepõe aos comprimentos de onda da radiação UV. Estes incluem lâmpadas baseadas em uma gama de diferentes tecnologias: lâmpadas de descarga de gás, LEDs (diodos emissores de luz) e lasers. As propriedades radiativas, ou seja, a intensidade e a distribuição espectral da radiação emitida pela lâmpada dependem da tecnologia utilizada. Algumas das lâmpadas produzem radiação UV com intensidades comparáveis à radiação UV

solar na superfície da Terra, mas também intensidades muito superiores às comumente encontradas. O mesmo se aplica à distribuição espectral da radiação emitida pelas lâmpadas. O espectro de emissão de uma lâmpada UV pode ser contínuo ou consistir em certas linhas discretas, como tal ou sobrepostas a um espectro contínuo [59].

Exemplos de lâmpadas de descarga de alta pressão comumente usadas para expor materiais com radiação UV são lâmpadas de vapor de mercúrio e lâmpadas de arco de xenônio. Nas lâmpadas de vapor de mercúrio, um arco elétrico através do mercúrio vaporizado atua como fonte de radiação.

2.3.1 Radiação UV e efeitos nos materiais

A radiação ultravioleta que encontra a superfície de um material experimenta os mesmos fenômenos interativos que se propagam através da atmosfera. Os componentes da superfície de um material podem dispersar ou absorver os fótons UV. Os efeitos nos materiais tornam-se aparentes através de mudanças em suas propriedades. Sua cor pode mudar por amarelecimento, branqueamento (descoloração) ou escurecimento. Eles ainda podem perder o brilho ou a transparência. Sua superfície pode apresentar escamação, rachaduras finas, perda de massa ou mesmo erosão severa (rugosidade superficial) [59,60]. A radiação UV também pode endurecer a superfície de um material. Mudanças superficiais muitas vezes dão lugar a mudanças estruturais reais na maior parte do material. Os materiais podem se tornar quebradiços, rachados e friáveis [59,61]. O fenômeno básico no fundo da deterioração observada dos materiais é chamado de fotodegradação.

Para observar o efeito da radiação UV em alguns materiais, Chen *et al.* [62] desenvolveram uma técnica de irradiação por ultravioleta profundo (DUV - Deep Ultraviolet) combinada com um processo de solução de baixo teor de flúor para preparar filmes cerâmicos de Y123. Na solução precursora foi usado ácido acrílico como agente quelante, o qual é sensível à radiação de comprimento de onda da ordem de 254 nm, ou seja, absorve significativamente a luz UV. A novidade deste estudo é que não foi necessário nenhum outro processo de pirólise que normalmente é usado na fabricação de filmes Y123.

Com a irradiação UV nos filmes cerâmicos de Y123, alguns efeitos interessantes foram verificados, tal como a destruição das estruturas dos sais metálicos quelados com ácido acrílico (decomposição das espécies orgânicas nos filmes de gel) [62]. Este efeito foi observado por

medições usando-se as técnicas de UV-Vis e FTIR. Do ponto de vista inorgânico, os elementos Y, Ba e Cu mantiveram uma proporção constante de 1:2:3. Além disso, a radiação UV fez com que as espécies orgânicas de Cu se decompusessem a uma temperatura inferior à sua temperatura de sublimação e levassem à formação de ligações Cu-O dentro do filme. Portanto, a perda ou agregação de cobre foi evitada. Tudo isso levou à uma distribuição uniforme de íons metálicos em toda a espessura do filme, promovendo o crescimento de fase pura de Y123.

As superfícies dos filmes e as morfologias das seções transversais foram examinadas por MEV. Os resultados mostram que os filmes irradiados com UV possuem uma estrutura densa e sem poros aparentes. A espessura dos filmes irradiados com UV (250 nm) foi menor que a das amostras não irradiadas com UV (280 nm), indicando que a densidade do filme foi melhorada. Este evento resultou em uma maior cristalinidade e um aumento na densidade de corrente crítica do material.

Outro trabalho importante a ser mencionado é o de Hans *et al.* [63] Eles avaliaram o efeito da radiação UV em discos de zircônia, compostos de ZrO_2 , HfO_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 e outros óxidos, após fotofuncionalização por UVA (365 nm) ou UVC (243 nm), para diferentes tempos (15 min, 3h e 24h). Após a irradiação, a superfície da zircônia foi analisada por técnicas como espectrofotometria de cores, MEV e DRX. Entre os resultados mais relevantes podemos citar mudanças significativas de cor de branco para amarelo quando irradiadas com UVC. Com a radiação UVA foram observadas apenas alterações mínimas, que não eram visualmente observáveis. Nas imagens MEV, todos os espécimes de zircônia testados apresentaram modificação nas suas morfologias de superfície após diferentes tratamentos UV, com a formação de pequenos poços e sulcos rasos. Na análise de DRX, apenas uma estrutura de fase tetragonal (T) foi detectada nas superfícies de zircônia de todos os grupos. Nenhuma fase monoclinica (M) foi verificada nas amostras após os tratamentos com irradiação UVA e UVC.

Matsui *et al.* [64] investigaram a dependência do tempo de cristalização de filmes epitaxiais de Y123 ($t = 0,8 \mu m$) cultivados em substratos de $SrTiO_3$ tamponados com CeO_2 , utilizando deposição metal-orgânica (MOD) isenta de flúor e irradiação com lâmpada UV (UV-MOD). Eles observaram que à medida que o tempo de tratamento térmico (T_0) na temperatura de reação (760 °C) foi aumentado de 0 a 90 minutos, tanto a corrente crítica (J_c) quanto a intensidade de XRD do pico Y123 (0 0 l) aumentaram substancialmente, atingindo seus valores máximos em $T_0 = 10$ minutos. Isso sugere que o tratamento térmico necessário para a cristalização do Y123 é significativamente reduzido no processo UV-MOD em comparação

com os processos MOD convencionais, totalmente pirolíticos e livres de F, que requerem $T_0 = 90\text{--}150$ minutos para cristalizar filmes com espessura de $0,4\text{--}0,5\ \mu\text{m}$. A análise por microscopia eletrônica de varredura revelou uma mudança drástica na morfologia da superfície entre $T_0 = 8$ e 10 minutos, mostrando uma boa correlação com os dados de Jc e XRD, indicando que o crescimento epitaxial atinge a superfície do filme nas etapas iniciais do tratamento térmico.

Zhu *et al.* [65] investigaram o mecanismo de reação do processo de reticulação oxidativa de PVP, iniciado por luz UV, para a produção de materiais de hidrogel, utilizando as técnicas de FTIR, Raman e RMN CP/MAS de estado sólido. Os espectros de FTIR e Raman indicaram que, durante o processo de reticulação oxidativa por radicais livres, o anel de pirrolidona é parcialmente transformado em um anel succinimida. Os dados de RMN no estado sólido confirmaram essa transformação e forneceram evidências da formação de intermediários estáveis, como 4-hidroperoxi-pirrolidona (PVPeOOH) e sua 4-hidroxi-pirrolidona (PVPeOH) associada. O intermediário hidroperóxido de pirrolidona pode ser responsável pela reticulação eficiente, gerando um número suficiente de macrorradicais para a formação de hidrogéis estáveis.

Hassouna *et al.* [66] estudaram a fotooxidação da poli(N-vinilpirrolidona) (PVP) no estado sólido e em solução aquosa sob irradiação em longos comprimentos de onda ($\lambda \geq 300\ \text{nm}$) e na presença de oxigênio. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para acompanhar a evolução fotoquímica do polímero tanto para filmes sólidos de PVP quanto para PVP irradiados em solução aquosa. Com base nos resultados de fotooxidação obtidos tanto no estado sólido quanto em solução aquosa, é proposto um mecanismo geral que explica as principais rotas de oxidação. Foi demonstrado que as taxas de oxidação e as estequiometrias das reações foram fortemente influenciadas pelo estado físico do polímero. Os resultados mostraram que os mecanismos de degradação do PVP no estado sólido e PVP em solução aquosa são significativamente diferentes, principalmente na proporção de produtos insaturados e imidas cíclicas obtidos.

Com base nos resultados de estudos anteriores sobre a interação da radiação UV com fibras poliméricas, decidimos avaliar a influência dessa radiação no processo de formação e nas propriedades morfológicas e cristalográficas de nanofibras cerâmicas de YBCO. Essa análise permitirá estabelecer uma valiosa comparação com pesquisas já realizadas sobre filmes desse mesmo material.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A Tabela 1 mostra os reagentes sólidos e os solventes utilizados na obtenção das soluções precursoras para a produção das nanofibras poliméricas.

Tabela 1. Reagentes sólidos e solventes utilizados na produção das nanofibras poliméricas.

Reagente	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de ítrio (III) hidratado	$Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$	266.04	99.9	Sigma Aldrich
Acetato de bário	$Ba(CH_3CO_2)_2$	255.42	99	Sigma Aldrich
Acetato de cobre (II) hidratado	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	199.64	≥ 99	Sigma Aldrich
Acetato de prata	$AgCH_3CO_2$	166.92	99	Sigma Aldrich
Poli(vinilpirrolidona)	$(C_6H_9NO)_n$	360.000	99	Sigma Aldrich
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	72.06	99	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	NH_4OH	35.05	28-30	Dinâmica
Metanol	CH_3OH	32.04	99.8	Vetec e Synth

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese da solução precursora 1

A síntese da solução precursora foi feita para a obtenção de 2g da cerâmica em uma estequiometria exata ($Y:Ba:Cu=1:2:3$), por rota química de tipo *one-pot* [67]. Para isso foi adicionado, em um copo *Becker*, as massas dos acetatos de ítrio (III) monohidratado ($Y(CH_3CO_2)_3 \cdot H_2O$), acetato de bário ($Ba(CH_3CO_2)_2$) e acetato de cobre II monohidratado ($Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$). Posteriormente, acrescentou-se a massa do polímero polivinilpirrolidona (PVP) como agente estruturante e estabilizante, de forma a seguir uma relação mássica entre acetatos e PVP de 5:1. Seguidamente, adicionou-se os volumes do ácido acrílico como agente

quelante (conhecido por interagir com luz UV) e metanol como solvente nas concentrações de 10 e 90 wt%, respectivamente, para obter uma concentração de PVP em solução de 5 wt%. A solução resultante foi deixada em agitação magnética por 24 h a uma temperatura ambiente com o Becker fechado hermeticamente. A viscosidade foi determinada utilizando um viscosímetro capilar Cannon-Fenske número 200.

As quantidades estequiométricas utilizadas dos acetatos, do PVP e dos solventes para a obtenção da cerâmica Y123 são apresentados nas Tabelas 2,3 e 4.

Tabela 2. Cálculo estequiométrico da massa dos acetatos para a obtenção da cerâmica Y123.

Elemento	Atomicidade	Massa atômica (g/mol)	Massa molecular (g/mol)	Mol	Massa acetatos (g)
Y	1	88.90585	88.90585	0.003002	0.7995
Ba	2	137.317	274.654	0.00604	1,5491
Cu	3	63.546	190.638	0.009006	1,8163
O	7	15.999	111.993	-	-
Massa total	-	-	666.19085	-	4.1649

Tabela 3. Razão em peso (wt%) de Ac:PVP [5:1]

Massa dos acetatos (g)	Polímero em solução (wt%)	Massa do PVP (g)	Massa da solução (g)
4.1649	5.0	0.8331	16.662

Tabela 4. Cálculo dos solventes para a obtenção da solução precursora ácido acrílico 10 wt%/metanol 90 wt%

Solventes	Porcentagem (wt%)	Quantidade (g)	Densidade (g/ml)	Volume (ml)
Ácido acrílico	10	1.6662	1.0511	1.6
Metanol	90	14.9958	0.7914	18.9
Total	100	16.662	-	20.5

3.2.2 Síntese da solução precursora 2

Para a síntese da segunda solução precursora a ordem de adição dos reagentes foi modificada, adicionando, inicialmente, a massa dos acetatos de Y, Ba e Cu em um copo *Becker*, seguido do volume do ácido acrílico, depois do solvente metanol, a adição do hidróxido de

amônio como agente estabilizante e por último a massa do polímero PVP. Nesta última etapa da síntese, a ordem de adição foi realizada desta forma para evitar diretamente uma reação de neutralização exotérmica entre o ácido acrílico e o hidróxido de amônio.

Foi escolhida a solução precursora cujo sistema era composto por ácido acrílico, hidróxido de amônio, metanol e PVP nas porcentagens de 15, 25, 60 e 5 wt% em solução (solução precursora 2), pois permite a obtenção das fibras poliméricas pela técnica SBS.

Para a preparação desta solução precursora, as quantidades de solvente utilizadas estão na Tabela 5.

Tabela 5. Cálculo dos solventes para a obtenção da solução precursora ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt%/metanol 60 wt%.

Solventes	Porcentagem (wt%)	Massa (g)	Densidade (g/ml)	Volume (ml)
Ácido acrílico	15	2.4993	1.0511	2.4
Hidróxido de amônio	25	4.1655	0.900	4.6
Metanol	60	9.9972	0.7915	12.6
Total	100	16.662	-	19.6

3.2.3. Síntese da solução precursora com adição de Ag

Foi realizada uma avaliação da adição de prata na solução precursora com o objetivo de observar a influência da radiação UV no processo contendo o metal correspondente. Para isso, foi mantida a mesma relação estequiométrica dos acetatos de ítrio, bário e cobre (Y:Ba:Cu=1:2:3), a proporção destes acetatos com o PVP de 5:1, a porcentagem de PVP de 5 wt% em solução, e as porcentagens de ácido acrílico, hidróxido de amônio e metanol (15; 25 e 60 wt%) com a correspondente adição de 0.2 e 20 wt% de prata em solução.

As massas de Ag no estado atômico foram inicialmente calculadas a partir de cada percentual em solução considerando a obtenção de 2g do produto final e, em seguida, através de uma relação estequiométrica, foram obtidas as respectivas massas de acetato de prata. Estas massas foram posteriormente adicionadas à massa total dos acetatos de Y, Ba e Cu apresentadas na Tabela 2, obtendo-se, assim, a massa total de acetatos no sistema. Por fim, foram determinadas as massas do polímero PVP e os volumes de solventes necessários para cada solução precursora. Os valores determinados são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6. Cálculo de massa total dos acetatos para a obtenção das soluções precursoras Y123 + wt% Ag.

Amostra	Porcentagem de prata (wt%)	Massa de prata (g)	Massa de acetato de prata (g)	Massa total dos acetatos Y123 +Ag (g)
Y123Ag0.2	0.20	0.004	0.0063	4.1712
Y123Ag20	20.0	0.4	0.6253	4.7902

Tabela 7. Cálculo de massa de PVP e volume dos solventes para a obtenção das soluções precursoras Y123 + wt% Ag.

Amostra	Massa total dos acetatos Y123 +Ag (g)	Massa de PVP (g)	Massa da solução (g)	Volume da solução (ml)
Y123Ag0.2	4.1712	0.8343	16.686	19.7
Y123Ag20	4.7902	0.9581	19.162	22.5

3.3. Produção de fibras poliméricas por Solution Blow Spinning (SBS)

Após a síntese das soluções precursoras, as amostras poliméricas fibrosas foram produzidas pela técnica SBS. Assim, as soluções foram colocadas em uma seringa hipodérmica de 10 ml que, por sua vez, foi injetada em uma agulha para anestesia espinal tamanho 25G x 3 ½" de 0.5 mm de diâmetro interno a uma taxa de injeção 0.700 mm/min (117 µL/min) e pressão de ar de 3.4 bar. As nanofibras antes do tratamento térmico foram coletadas em um coletor primário cilíndrico rotativo e por um coletor secundário estático. Para os sistemas ácido e ácido-base os parâmetros SBS foram uma taxa de injeção de 117 µL/min e pressões de ar de 4 bar, com velocidades de rotação do coletor no sentido anti-horário de 90 rpm, distância de trabalho de 65 cm e temperatura do sistema de 60 °C.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico inicial com temperaturas entre 100 e 150 °C no forno elétrico, para obter as mantas poliméricas verdes.

3.4. Avaliação do efeito da radiação UV na produção das nanofibras cerâmicas Y123

3.4.1. Efeito da radiação UV com a solução precursora ácido acrílico/hidróxido de amônio/metanol 15 wt%/25 wt%/60 wt%.

Para estudar o efeito da radiação UV no processo de formação das nanofibras cerâmicas Y123, foram realizados três experimentos usando uma Luminária Ultravioleta Asus, de

potência 38 W, de vidro Quartzo, com comprimento de onda de 180 nm a 254 nm, localizada dentro de uma caixa de madeira preta.

Experimento 1:

A solução precursora 2 de Y123 descrita anteriormente foi preparada e submetida ao processo SBS para a obtenção de nanofibras poliméricas. Posteriormente, essas nanofibras foram divididas em 3 partes, deixando uma sem irradiação (SpFUV0) e as duas restantes foram irradiadas com luz UVC por 1h (SpFUV1) e 2h (SpFUV2) respectivamente. Após esta irradiação, uma amostra da manta foi macerada em almofariz de ágata e armazenada em tubos Eppendorf para análise termogravimétrica e FTIR. Outra amostra da manta sem maceração foi analisada por MEV. O restante do material foi submetido a tratamento térmico a 600°C e sinterização a 925°C.

Experimento 2:

Para o experimento 2 a solução salina Y123 foi preparada adicionando os sais de Y, Ba e Cu, depois o ácido acrílico, o metanol e depois o hidróxido de amônio deixando sob agitação magnética por 2 h, e na sequência, submetida ao processo de irradiação com luz UVC por 1h em uma placa de Petri com 15.3 cm de diâmetro. Após este período, a solução salina foi redissolvida com 12 ml de metanol e o PVP foi adicionado para formar a solução precursora deixando em agitação por 2 h e, posteriormente, foram produzidas as nanofibras poliméricas por SBS (SsUV1F). Após este processo, uma amostra da manta foi macerada em almofariz de ágata e armazenada em tubos Eppendorf para análise termogravimétrica e FTIR. Outra amostra da manta sem maceração foi analisada por MEV. O restante do material foi submetido a tratamento térmico a 600°C e sinterização a 925°C.

Experimento 3:

Para o experimento 3 a solução precursora 2 de Y123 foi preparada e submetida ao processo de irradiação com luz UVC por 1h em uma placa de Petri com 15.3 cm de diâmetro. Após este período, a solução precursora foi redissolvida com aproximadamente 24 ml de metanol e as nanofibras poliméricas foram formadas por SBS (SpUV1F). Após este processo, uma amostra da manta foi macerada em almofariz de ágata e armazenada em tubos Eppendorf para análise termogravimétrica e FTIR. Outra amostra da manta sem maceração foi analisada por MEV. O restante do material foi submetido a tratamento térmico a 600°C e sinterização a 925°C.

3.4.2. Efeito da radiação UV com a solução precursora ácido acrílico/hidróxido de amônio/metanol 15 wt%/25 wt%/60 wt% + wt% Ag.

Para esta avaliação, a solução precursora de Y123 descrita anteriormente foi preparada com a adição de 0.2 wt% de Ag e submetida ao processo SBS para a obtenção de nanofibras poliméricas. As nanofibras poliméricas foram calcinadas a 600°C. Posteriormente, essas nanofibras foram divididas em 2 partes, deixando uma sem irradiação (SpF0.2AgUV0) e a outra restante foi irradiada com luz UVC por 1h respectivamente (SpF0.2AgUV1). Após esta irradiação, uma amostra da manta foi macerada em almofariz de ágata e armazenada em tubos Eppendorf para análise termogravimétrica, FTIR e DRX. O procedimento foi feito novamente com a adição de 20 wt% de Ag na solução precursora, obtendo as amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1.

Para os experimentos 2 e 3 a solução salina Y123 e solução precursora foram preparadas adicionando 20 wt% de Ag e, na sequência, submetida ao processo de irradiação com luz UVC por 1h em uma placa de Petri com 15,3 cm de diâmetro.

3.5. Tratamento térmico

As mantas poliméricas obtidas nos três experimentos foram submetidas a um primeiro tratamento térmico lento começando em 50°C, com um patamar de 1 hora, a uma velocidade de 5 °C por minuto, em seguida, aumentado para 100 °C, com um patamar de 1 hora, a uma velocidade de 5 °C por minuto, depois a 150°C, com um patamar de 1 hora, a uma velocidade de 5 °C por minuto e, finalmente, foi aumentado para 600°C, com um patamar de 3 horas, a uma velocidade de 1 °C por minuto, feito em forno tipo mufla da EDG modelo 3000.

O segundo tratamento térmico (*i.e.*, sinterização) foi realizado sob fluxo de oxigênio em um forno tubular sob a seguinte rota térmica para completar o processo de formação da fase da cerâmica tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ como é observado nas Figuras 7A e B [51,55].

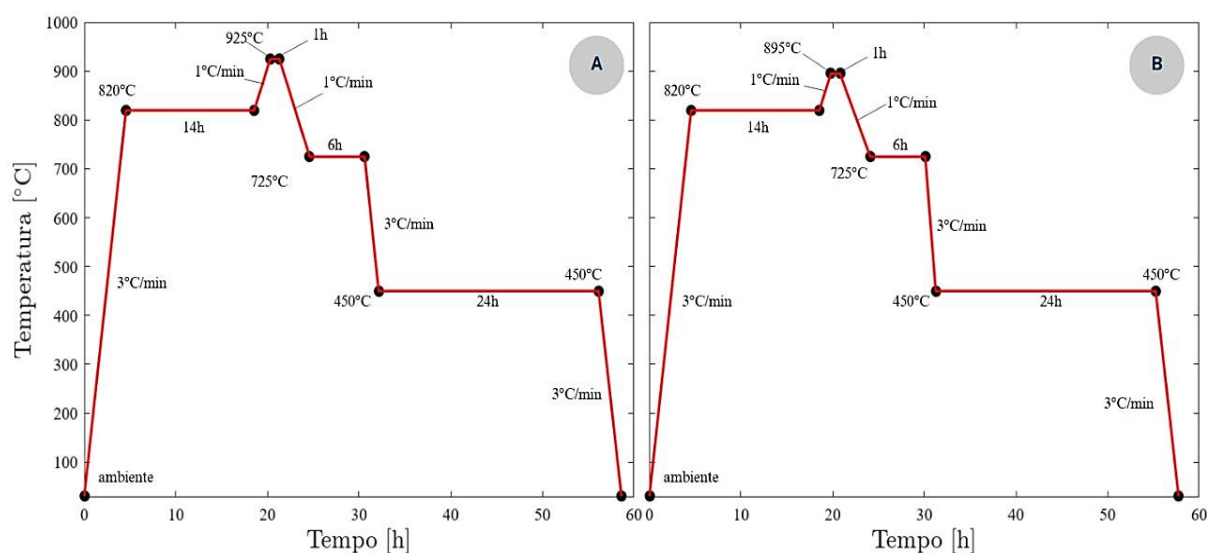


Figura 7. Representação esquemática dos processos de sinterização para amostras de Y123 (A) e amostras de Y123 + wt% Ag (B).

3.6. Caracterizações

Todas as amostras obtidas foram submetidas a um processo de caracterização por medidas termogravimétricas (TGA), análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de ultravioleta visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Perfilometria óptica (OP) e difração de raios X (DRX).

3.6.1 Análises Termogravimétricas e térmica diferencial (TGA/DTA)

As medições de TGA e DTA foram realizadas usando ~10 mg de cada amostra da manta verde e após tratamento térmico a 450 °C e a 600 °C em um equipamento multiusuário TA Instruments modelo Q600 do departamento de Física e Química da Unesp-Ilha solteira em temperaturas entre 25 e 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise foi realizada colocando as amostras em cadinhos redondos feitos de alumina e utilizando atmosfera de nitrogênio com vazão de 100 mL/min.

3.6.2. Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR foi realizada em um espectrômetro multiusuário Nexus 670 na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} do departamento de Física e Química da Unesp-Ilha solteira. A medição foi realizada utilizando uma pastilha preparada pela mistura de 2 mg do material a ser analisado com 140 mg de KBr previamente macerado e seco na estufa uma temperatura de 70 °C. Posteriormente, a mistura sólida foi submetida a uma pressão de 3 toneladas em uma prensa Pike CrushIr Technologies e a pastilha obtida foi colocada em um porta-amostras e direcionado ao laser do equipamento.

3.6.3. Análise de espectrometria Ultravioleta-visível (UV-vis)

As medições de UV-visível foram feitas em um espectrofotômetro UV-vis SHIMADZU UV 2600 do grupo de Nanocompósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH) departamento de Física e Química da Unesp-Ilha Solteira, em uma faixa de comprimentos de onda de 200 a 800 nm, realizando uma previa diluição das amostras com solvente metanol em cubetas de quartzo de 3 ml.

3.6.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O imageamento MEV foi realizado usando um aparelho multiusuario EVO LS15 da Zeiss do departamento de Física e Química da Unesp-Ilha Solteira, operado com voltagem de 20 kV, com detector SE para visualizar detalhes da superfície em modos de operação de alto vácuo. As mantas verdes, calcinadas e sinterizadas foram fixadas em um porta-amostra (stub) com fita condutora de carbono. Como as amostras não são condutivas, foi realizado um processo de metalização através de um revestimento com uma camada de 5 a 10 nm de ouro em um evaporador Quorum modelo Q150T-E. A análise da distribuição do tamanho das fibras foi realizada usando o pacote de processamento de imagens de código aberto Fiji baseado no ImageJ.

3.6.5. Perfilometria Óptica (OP)

As análises de Perfilometria óptica foram feitas com um microscópio com focal marca Leica, modelo DCM 3D usando LEDs, com interferometria Mirau, do laboratório de Imagens de Materiais (LAIMat) da Unesp- Câmpus de Guaratinguetá. Os valores de rugosidade média (S_a) e rugosidade média quadrática (S_q) da superfície das fibras poliméricas verdes foram calculados, utilizando o programa de processamento de imagens Gwyddion-2.66.win64.

3.6.6. Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi feita para estimar o tamanho médio dos cristalitos (D) do material utilizando a equação de Scherrer (14), que relaciona a largura total na metade do máximo dos picos (FWMH ou *full width at half maximum*) com o tamanho dos domínios cristalinos da amostra analisada.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (14)$$

Onde k é uma constante adimensional que varia na faixa de 0.89-1.39 dependendo da geometria do material cristalino disperso, quando esta geometria não é conhecida considera-se uma geometria esférica que possui $k = 0.91$. Já λ é o comprimento de onda dos raios-X usados, θ é a posição angular máxima do pico de difração de Bragg e β é a FWHM (em radianos) dos picos de difração.

Os DRX foram realizados em um difratômetro Shimadzu XDR-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda: 1.541874 Å) colocando a amostra em pó em um suporte de vidro, com um passo de 0.020°, velocidade de varredura de 1°/min e com uma faixa angular de varredura 2θ de 20° a 60°. O equipamento pertence ao Grupo de Polímeros (Gpol) do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Viscosidade das soluções precursoras

Como descrito anteriormente, a solução precursora 1 de Y123 para referência foi deixada sob agitação magnética por cerca de 24 horas em temperatura ambiente. Após esse tempo, ela apresentou coloração azul esverdeada intensa e homogênea. A viscosidade foi determinada a uma temperatura de $(26.0 \pm 1^\circ\text{C})$ e, após cinco medições do tempo de escoamento, foi obtida uma viscosidade média da solução de $(30 \pm 1 \text{ cP})$. Tal valor foi obtido pela equação $\eta = K \cdot \rho \cdot t$, em que K é uma constante do viscosímetro, ρ é a densidade da solução precursora e t , o tempo de escoamento da solução precursora. O processo de medição iniciou-se com a aspiração da amostra pelo capilar fino do viscosímetro, utilizando uma propipeta automática de 25 ml, até que o líquido ultrapassasse a marca superior de referência. Em seguida, a amostra escoou naturalmente pelo tubo capilar devido à gravidade. O tempo necessário para que a amostra fluísse da marca superior até a marca inferior do viscosímetro foi registrado com um cronômetro de alta precisão.

Algumas modificações foram feitas nesta solução precursora, pois em certas ocasiões, durante o seu preparo, ela apresentou aspecto heterogêneo, evidenciado pela precipitação de um sólido azul claro, o que não permitiu a medição de sua viscosidade e posterior utilização para a formação de fibras poliméricas pelo SBS. Essas alterações na solução podem ser atribuídas a uma quantidade insuficiente de ácido acrílico no meio reacional, o que pode contribuir para a interação do PVP com os íons cobre, causando a formação de uma espécie insolúvel de hidróxido de cobre II ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), material que precipita no meio reacional. Tal verificação foi feita adicionando-se lentamente um excesso de ácido acrílico (3 ml) ao meio reacional heterogêneo, observando uma transição da mistura de uma cor azul clara para uma cor azul metálica (Figura 8A e B), associada à redissolução do sólido, obtendo como resultado uma solução completamente homogênea e transparente, de cor azul esverdeada (Figura 8C).

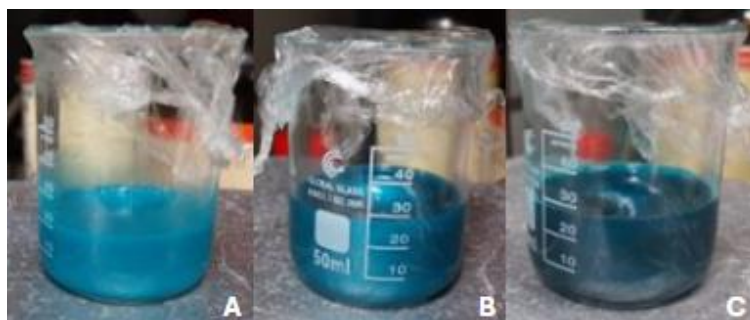


Figura 8. Formação de uma mistura heterogênea no meio reacional da solução precursora de Y123.

Outro aspecto importante na formação dessa mistura heterogênea é a temperatura, que pode estar causando a evaporação de parte do ácido acrílico e desencadeando as possíveis interações ora citadas.

Para obter uma solução precursora estável para ser utilizada na formação de fibras poliméricas pela técnica SBS, foi feita uma modificação na síntese variando os percentuais de ácido acrílico inicial, metanol, e do PVP em solução, além da adição de porcentagens de ácido propiônico e hidróxido de amônio, resultando na formação de uma variedade de sistemas químicos observados na Tabela 8, denominados sistema ácido e sistema ácido-base respectivamente. Porém, a proporção dos acetatos de Y, Ba e Cu com o PVP de 5:1 permaneceu constante para cada um dos sistemas.

Tabela 8. Sistemas químicos avaliados para a obtenção de soluções precursoras estáveis na produção de nanofibras poliméricas de Y123.

Sistema	Ácido acrílico (wt%)	Ácido propiônico (wt%)	Hidróxido de amônio (wt%)	Metanol (wt%)	PVP (wt%)	Viscosidade (cP)
Ácido	20	15	-	65	5	51.5
					6	89.1
					8	291.3
Ácido-base	20	-	15	65	5	68.8
					6	113.7
					7	187.0

É importante mencionar que todos os sistemas químicos apresentaram um tempo de solubilização dos sais de Y, Ba e Cu de 2 horas. Porém, para garantir a homogeneidade do mesmo, foram deixados em agitação por 4 horas. Isto é favorável, pois não seria necessário deixar a solução em agitação por um período entre 12 e 24 horas, como usualmente realizado

no grupo. Todas as soluções do sistema ácido apresentaram coloração azul esverdeada, enquanto as soluções do sistema ácido-base apresentaram coloração azul escura.

Como pode ser visto na Tabela 8, há um aumento da viscosidade da solução precursora à medida que a percentagem de PVP na solução aumenta para cada sistema.

Optou-se por avaliar um sistema semelhante ao inicial, mas adicionando 10 wt% de ácido acrílico (ao invés de 20 wt%) ao sistema ácido-base, pois o alto ponto de ebulição deste reagente dificulta o processo de fiação. As porcentagens de hidróxido de amônio, metanol e PVP foram estabelecidas em 25, 65 e 5 wt% respectivamente. Porém, este sistema ácido-base não apresentou a rápida solubilização dos sais de Y, Ba e Cu que foi observada nos três sistemas inicialmente avaliados. Mesmo após 24 horas de agitação, apareceram pequenos cristais no fundo do Béquer.

Finalmente, o sistema foi avaliado com percentuais de ácido acrílico, hidróxido de amônio e metanol de 15, 25 e 60 wt% respectivamente com 5 wt% de PVP em solução (solução precursora 2). Este sistema apresentou uma boa solubilidade e estabilidade com uma viscosidade de (69 ± 3) cP, e uma coloração azul escura como se apresenta na Figura 9.

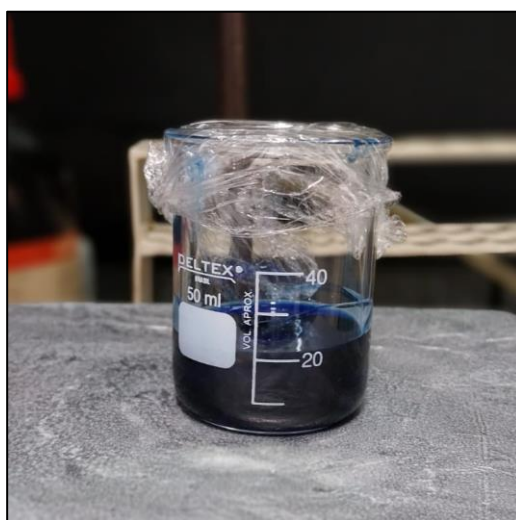


Figura 9. Solução precursora de Y123 com percentuais de ácido acrílico, hidróxido de amônio e metanol de 15, 25 e 60 wt%.

4.2. Obtenção de fibras poliméricas de Y123

As fibras poliméricas de Y123 da solução precursora com ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt% foram obtidas pela técnica SBS. Foram utilizados parâmetros SBS como taxa de injeção de 0.7 mm/min, uma pressão de ar de 4 bar,

uma distância de trabalho de 45 cm e uma temperatura do sistema de 60 °C. Como pode ser observado na Figura 10, foi obtida a formação de fibras poliméricas em ambos os coletores, além de um fluxo constante na saída da solução através do bocal concêntrico. As fibras do coletor primário apresentaram coloração azul clara e textura firme, sendo possível extraí-las como uma manta polimérica com dimensões aproximadas de 23.5 cm de comprimento por 12.5 cm de largura. As fibras do coletor secundário apresentaram a mesma cor, porém com um aspecto de “teia de aranha”.



Figura 10. Fibras poliméricas da solução precursora ácido acrílico 15%/hidróxido de amônio 25%/metanol 60%.

Após da obtenção das mantas poliméricas com condições adequadas de manuseio, elas foram secas a aproximadamente 100 °C por meia hora em forno elétrico convencional. Neste processo foram obtidas mantas de cor verde clara e textura quebradiça, identificadas como (a) SpFUV0, (b) SpFUV1, (c) SpFUV2, (d) SsUV1F e (e) SpUV1F (Figura 11).

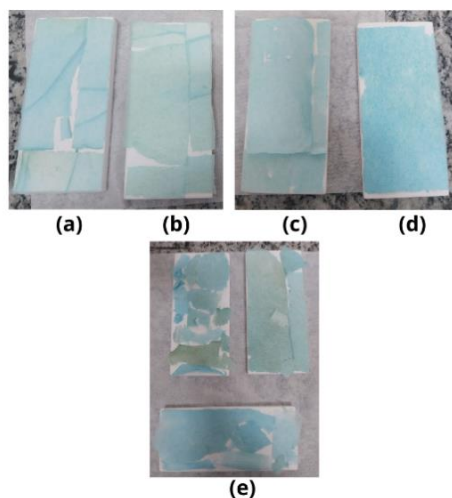


Figura 11. Fibras poliméricas verdes da solução precursora ácido acrílico 15 wt%/hidróxido de amônio 25 wt%/metanol 60wt%. (a) SpFUV0, (b) SpFUV1, (c) SpFUV2, (d) SsUV1F e (e) SpUV1F.

Outro aspecto importante a mencionar é que em cada um dos sistemas ácidos realizados (ver Tabela 8) e avaliados, não foi alcançada uma boa formação de fibras nos coletores do equipamento de fiação, impossibilitando sua extração da malha metálica do coletor rotativo. Nos sistemas ácido-base há maior formação de fibras poliméricas, porém estas apresentam uma quantidade considerável de gotas. Em ambos os sistemas com maior percentual de PVP em solução (8% em sistema ácido e 7% em meio ácido-base) a formação de fibras foi difícil de ser obtida, apresentando o problema de entupimento da agulha.

4.3. Tratamento térmico de mantas poliméricas Y123

Após o primeiro tratamento térmico a 600 °C das mantas do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%, observou-se uma diminuição considerável do volume com relação aos seus exemplares verdes iniciais, obtendo-se mantas cinza escuras e com textura quebradiça, como pode ser visto na Figura 12. Esta diminuição de volume pode ser atribuída à degradação térmica do polímero.

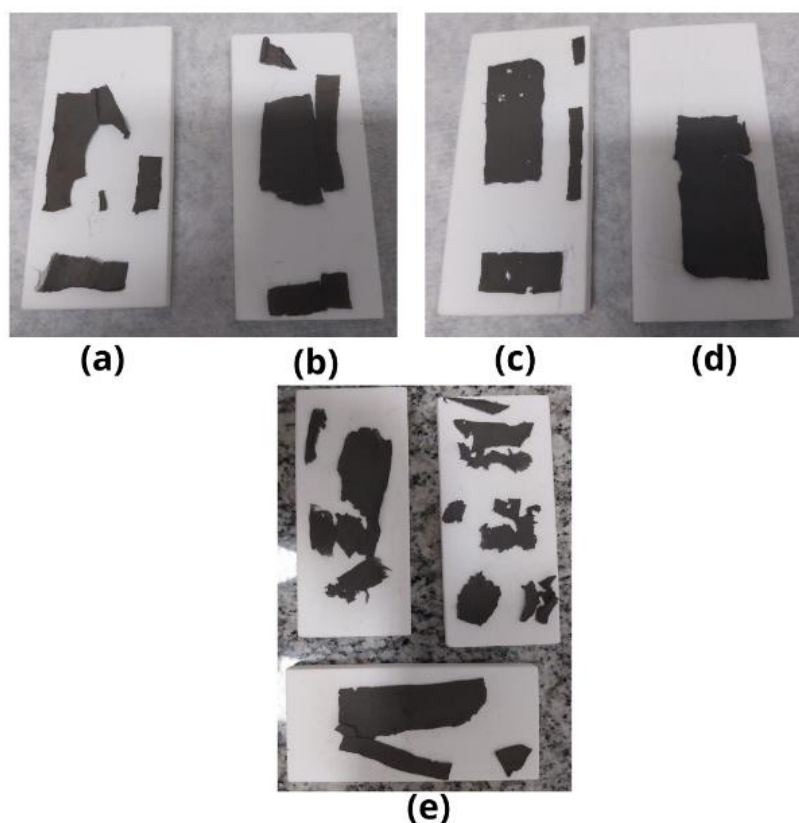


Figura 12. Mantas poliméricas Y123 após o primeiro tratamento térmico a 600 °C do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%. (a) SpFUV0, (b) SpFUV1, (c) SpFUV2, (d) SsUV1F e (e) SpUV1F.

Após o segundo tratamento térmico ou processo de sinterização a 925 °C realizado sob fluxo de oxigênio, obtiveram-se mantas pretas com textura bastante quebradiça (Figura 13).

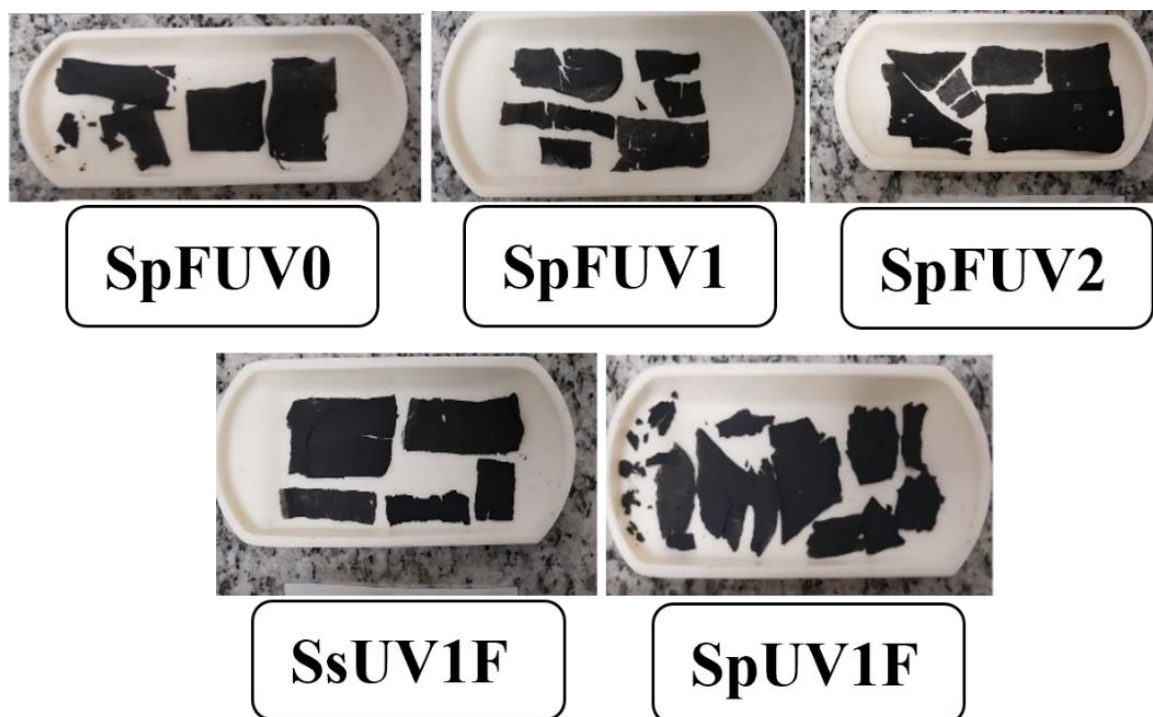
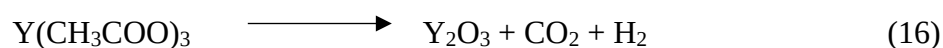
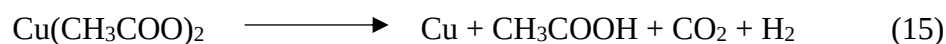


Figura 13. Mantas Y123 após sinterização a 925°C do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%.

4.4. Análises Termogravimétricas e térmica diferencial

A Figura 14 mostra uma análise termogravimétrica TGA-DTG da manta polimérica de Y123 de referência do experimento 1 (SpFUV0), sem tratamento térmico obtida do sistema ácido base constituído por ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%. A perda de massa, ou decomposição térmica da amostra, ocorre em quatro etapas. Inicialmente podemos observar uma perda de massa de 6.3%, que ocorre entre 27 e 147 °C, com picos máximos em 61 e 115 °C, que pode ser atribuída à desidratação dos acetatos de ítrio e cobre (**região A**). A seguir, observa-se uma perda de massa de 40.7% em temperaturas entre 149 e 322 °C, que pode ser atribuída à evaporação inicialmente do ácido acrílico, hidróxido de amônio e ao metanol, seguida da decomposição térmica dos acetatos de Cu e Y [68, 69] (**região B**). A decomposição térmica dos acetatos de ítrio e cobre pode ocorrer através das seguintes reações:



Posteriormente, observa-se uma perda de massa de 37.6% em temperaturas entre 348-532 °C, que está relacionado inicialmente com a decomposição térmica do grupo orgânico do acetato de Ba [68, 69] e depois com a decomposição térmica do polímero PVP (**região C**). A decomposição térmica do acetato de bário pode ocorrer através da seguinte reação:



Finalmente observa-se uma diminuição de massa de 10.3 % perto de 750°C que pode ser atribuída à formação da fase supercondutora do Y123 (**região D**), obtendo uma perda geral de massa da amostra de 94.9%. A fase supercondutora Y123 é formada pela reação que segue,

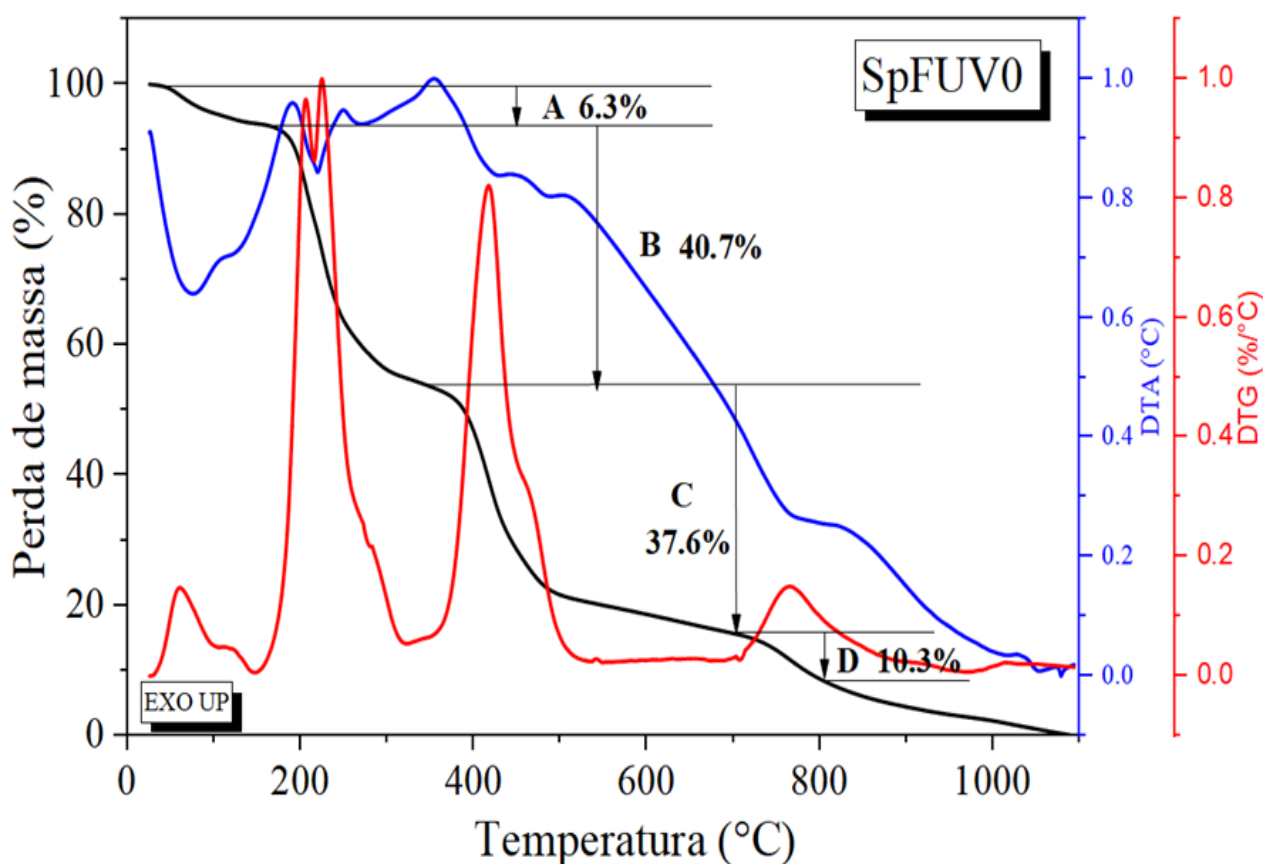


Figura 14. Análise termogravimétrica TG-DTA-DTG da amostra SpFUV0.

A Figura 15 mostra a comparação dos gráficos de TG da amostra SpFUV0 e aqueles obtidos nos três experimentos realizados com luz UVC (SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F, SpUV1F), onde se observa um comportamento semelhante nas perdas de massa para cada um.

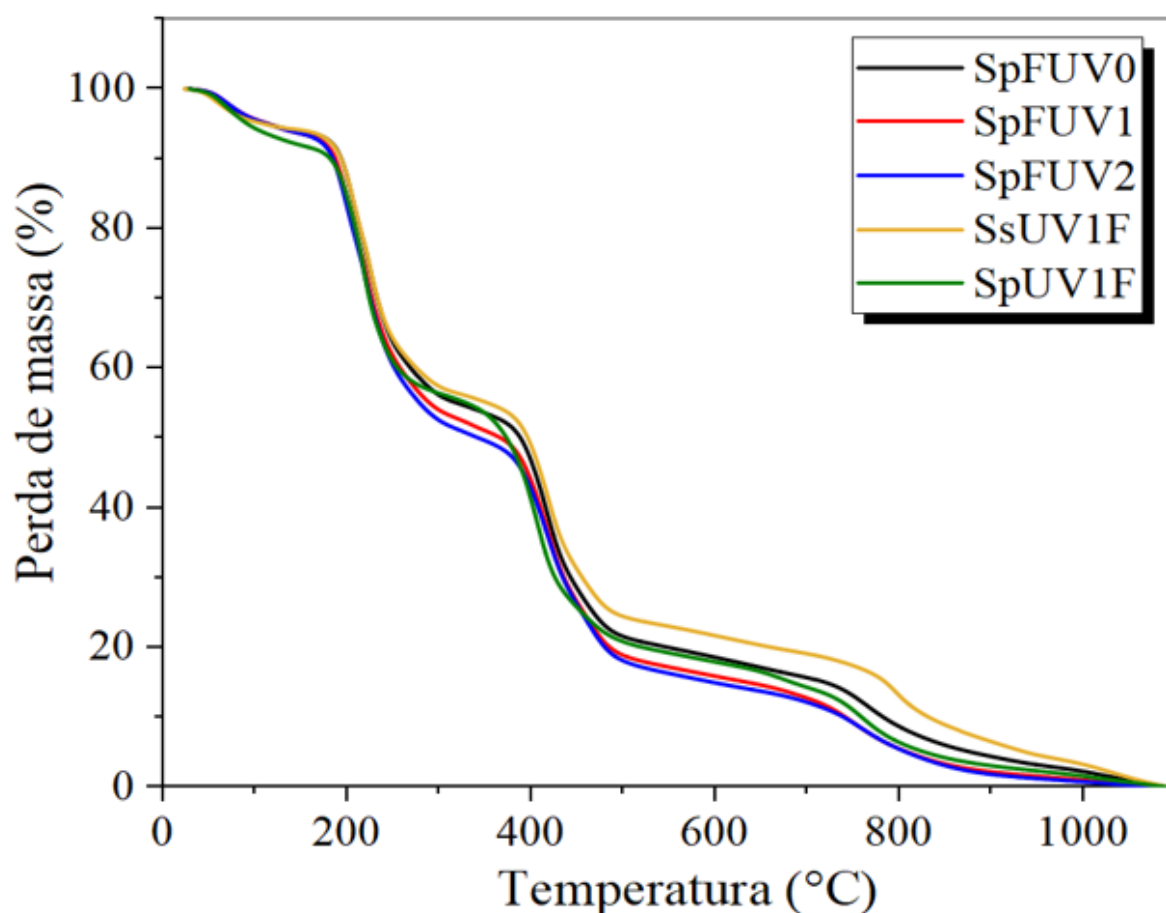


Figura 15. Comparação dos gráficos TGA da manta de referência e aqueles obtidos nos três experimentos realizados com luz UVC (SpFUV0, SpFUV1, SpUV2, SsUV1F, SpUV1F).

A Figura 16 apresenta um gráfico de perda de massa-DTA das amostras SpFUV0, SpFUV1 e SpFUV2 após tratamento térmico a 600°C, onde são observados picos endotérmicos em temperaturas superiores a 800°C (**Região I**) indicados pelo círculo laranja, atribuídos à formação da fase intermediária do cuprato de bário (BaCuO_2) de estrutura cristalina BCC, com parâmetro de rede $a = 1.826 \text{ nm}$. Em uma faixa de temperaturas entre 850°C (**Região II**) e temperaturas superiores a 900°C (**Região III**), observam-se picos endotérmicos associados à formação da fase Y123, com estruturas ortorrômbricas [70]. Os picos na **Região II**, indicados pelo círculo marrom, são atribuídos à formação da fase ortorrômbrica, na qual os íons de

oxigênio estão dispostos nos locais O1, enquanto os locais O5 permanecem vazios, formando cadeias unidimensionais de CuO-1 ao longo do eixo b. Essa estrutura é conhecida na literatura como Orto I (OI), com temperatura crítica (T_c) de aproximadamente 93 K [70]. À medida que a temperatura aumenta acima de 900°C, ocorre uma diminuição na concentração de íons de oxigênio, o que induz uma desordem na estrutura ortorrômica. Esse processo promove a difusão ou movimento dos íons de oxigênio da posição O1 para a posição O5 adjacente, tal como indicado pela seta na Figura 17, resultando na transição para uma estrutura chamada Orto II (OII), com T_c de cerca de 58 K, conforme indicado pelo círculo amarelo na **região III** [70].

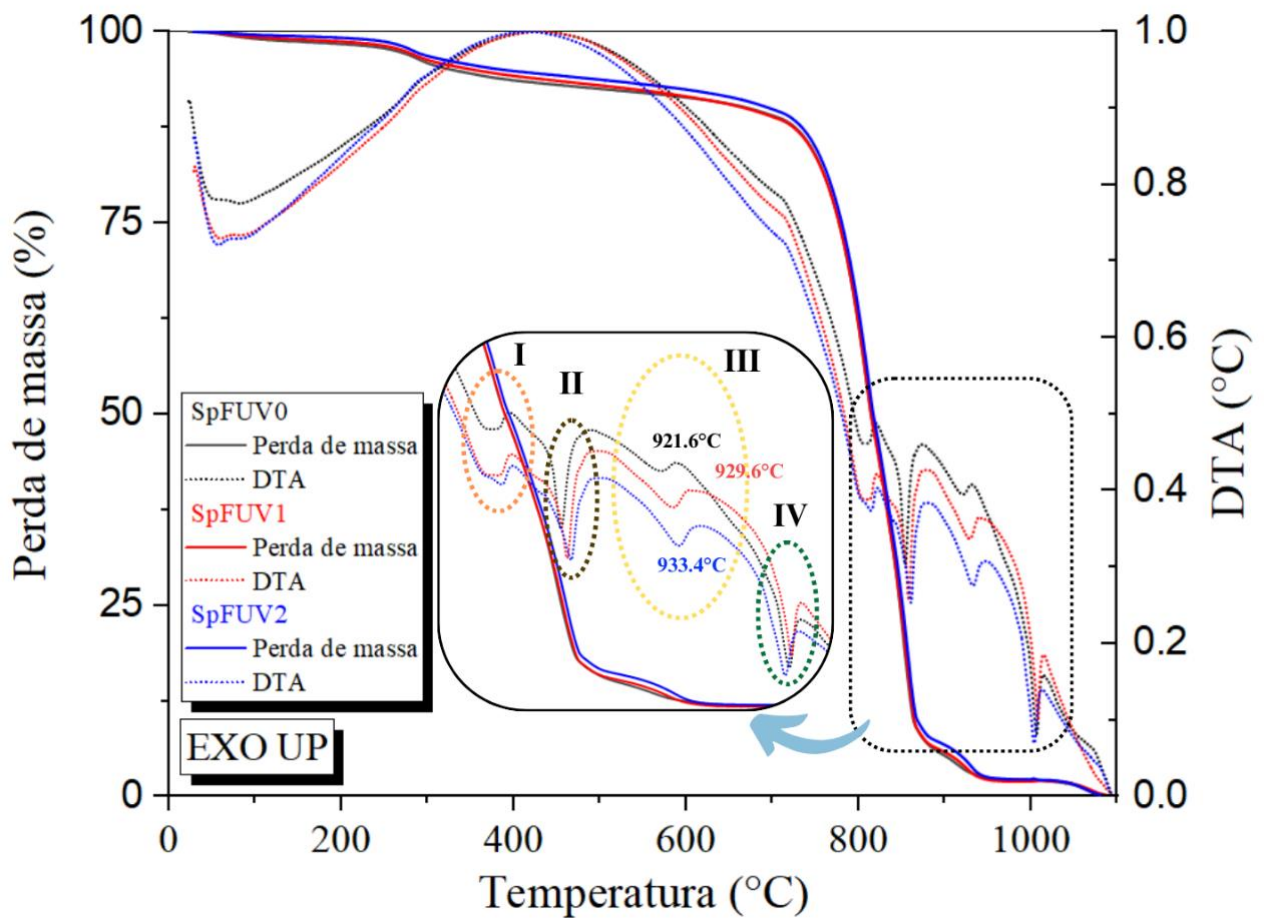


Figura 16. Gráfico de perda de massa-DTA das amostras SpFUV0, SpFUV1 e SpFUV2.

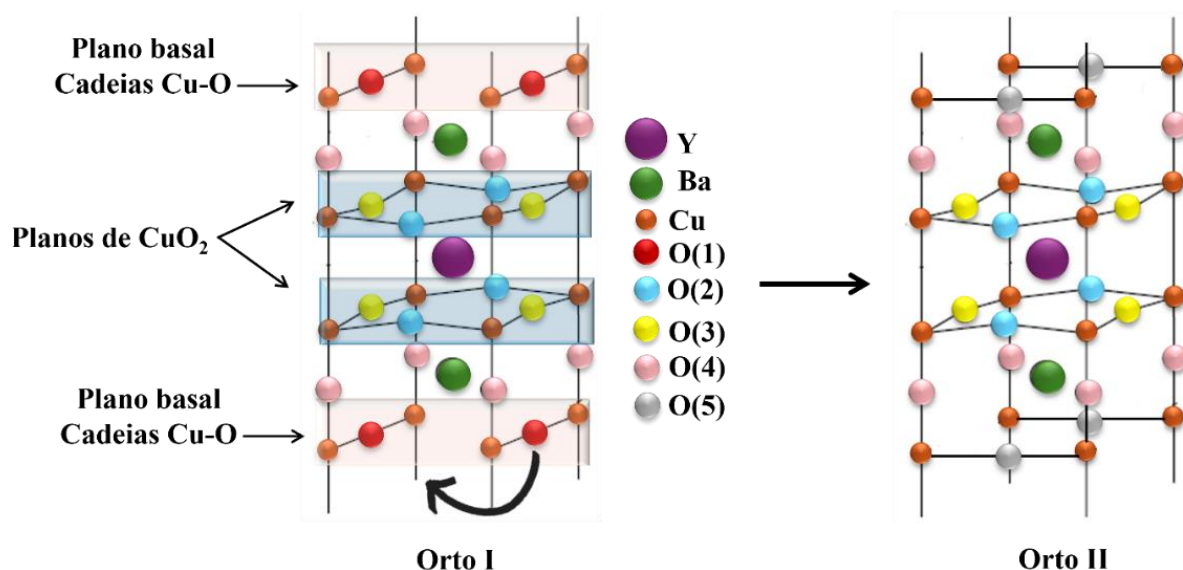
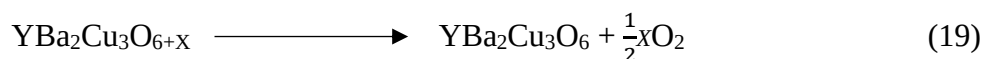
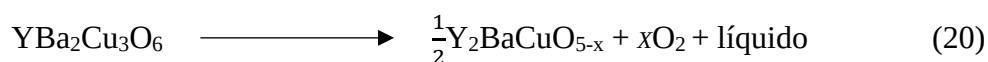


Figura 17. Difusão dos íons de oxigênio da posição O1 até a posição O5 na transição entre as estruturas ortorrômbricas I e II. Adaptada da referência [71]

Com o aumento adicional da temperatura durante o processo de aquecimento, a perda de oxigênio se torna tão significativa que as interações entre os átomos de oxigênio não são mais fortes o suficiente para manter a estrutura cristalina ortorrômbrica. Isso leva a uma transformação estrutural (transição O-T), resultando em uma simetria tetragonal ($P4/mmm$) [70]. Essa mudança pode ser descrita aproximadamente pela seguinte reação:



Finalmente, picos endotérmicos estão presentes em temperaturas ligeiramente superiores a 1000°C, atribuídos à temperatura de fusão peritética do Y123 tetragonal (**Região IV**) indicado pelo círculo verde, onde começa a se formar a espécie Y_2BaCuO_5 (fase 211, também conhecida por fase verde) e uma fase líquida [72,73], tal que,



A fase 211 tem uma estrutura ortorrômbrica com parâmetros de rede $a = 0.713194$ nm, $b = 1.218026$ nm e $c = 0.56593$ nm apresentando coloração verde, enquanto a fase líquida enriquecida com Ba e Cu forma a fase 011 ao ser resfriada [72].

Como pode ser visto no gráfico da Figura 16, há um ligeiro aumento nas temperaturas de formação das espécies de BaCuO_2 , Y123 nas fases ortorrômbricas I e II ocasionado pela influência da radiação UVC no processo.

4.5. Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As mantas poliméricas verdes obtidas de cada um dos experimentos do sistema ácido-base constituído por ácido acrílico 15%, hidróxido de amônio 25% e metanol 60% foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. O espectro da amostra SpFUV0 é visto na Figura 18.

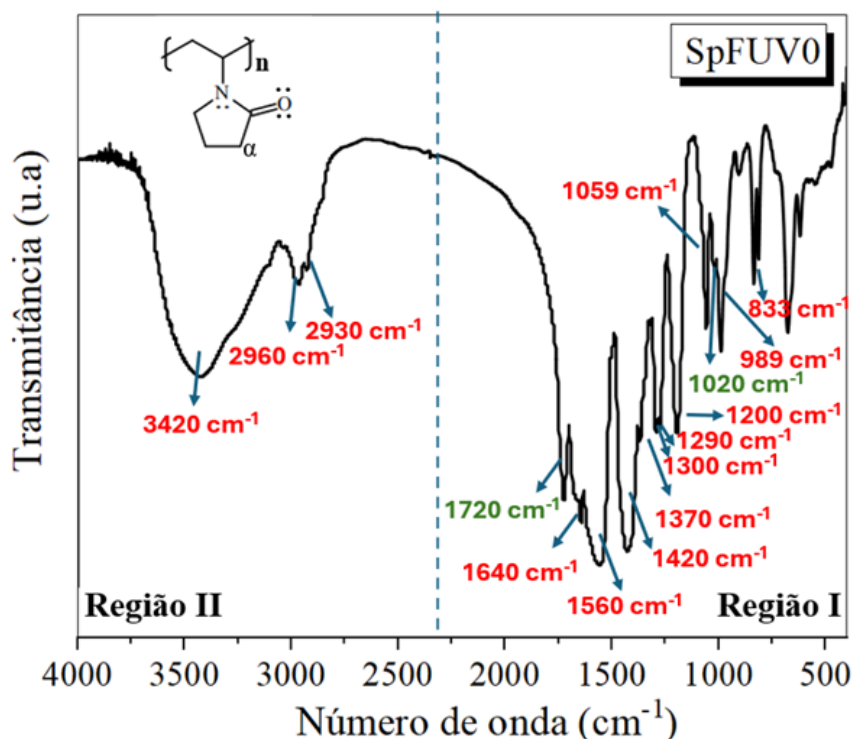


Figura 18. Espectro FTIR da amostra SpFUV0 sem tratamento térmico obtida do sistema ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%.

Para melhor elucidação das bandas, o espectro foi dividido em duas regiões. Na região I são observadas algumas bandas características do polímero PVP, como a observada em 1640 cm^{-1} , característica da vibração de alongamento dos grupos C=O e C-N. Na banda 1560 cm^{-1} a vibração característica do C=N (anel de piridina) pode estar presente. Em 1300 cm^{-1} , observa-se uma banda atribuída ao estiramento assimétrico das ligações C-N e C-N-C. Também são apresentadas bandas em 1370 e 1420 cm^{-1} , características da deformação simétrica (wagging) e da deformação em "tesoura" dos grupos CH_2 da cadeia alifática. A banda vibracional em 1290 cm^{-1} pode ser atribuída à torção ou balanço do CH_2 e/ou alongamento (C-N) do PVP. Em 1200 cm^{-1} se apresenta uma banda atribuída ao alongamento C-C e/ou deformação CH_2 . Em seguida, são observadas bandas em 833 e 989 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à flexão do grupo CH_2 e à flexão da ligação C-H para fora do plano do anel [74-76].

Estas bandas são acompanhadas por outras presentes em 1720 cm^{-1} atribuídas ao estiramento do grupo C=O do ácido acrílico, uma banda em 1020 cm^{-1} atribuível ao estiramento da ligação C-O do metanol, em 1560 cm^{-1} que também poderia ser atribuída a uma banda de dobramento N-H (forte) do grupo amônio.

Na região II, são observadas bandas em 2960 e 2930 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos alifáticos CH_2 e CH do PVP. Além disso, uma banda ampla está presente em 3420 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à vibração de estiramento do grupo hidroxila (OH) do PVP.

Por esta técnica espectroscópica também foi analisada a influência da radiação UVC nas mantas poliméricas de Y123 (experimento 1). Foram comparados os espectros obtidos da amostra de referência com as mantas poliméricas irradiadas em 1 e 2 horas. Observou-se um comportamento semelhante para todas as condições, portanto, não houveram alterações macromoleculares expressivas nos espectros obtidos [77]. O espectro FTIR do experimento 2 apresentou o mesmo comportamento das bandas de absorção que o experimento 1.

Também foi feita uma comparação entre os espectros de FTIR obtidos a partir da irradiação com luz UVC da manta polimérica em 1 h (SpFUV1) e a manta polimérica obtida após irradiação da solução precursora pelo mesmo tempo (SpUV1F) (ver Figura 19).

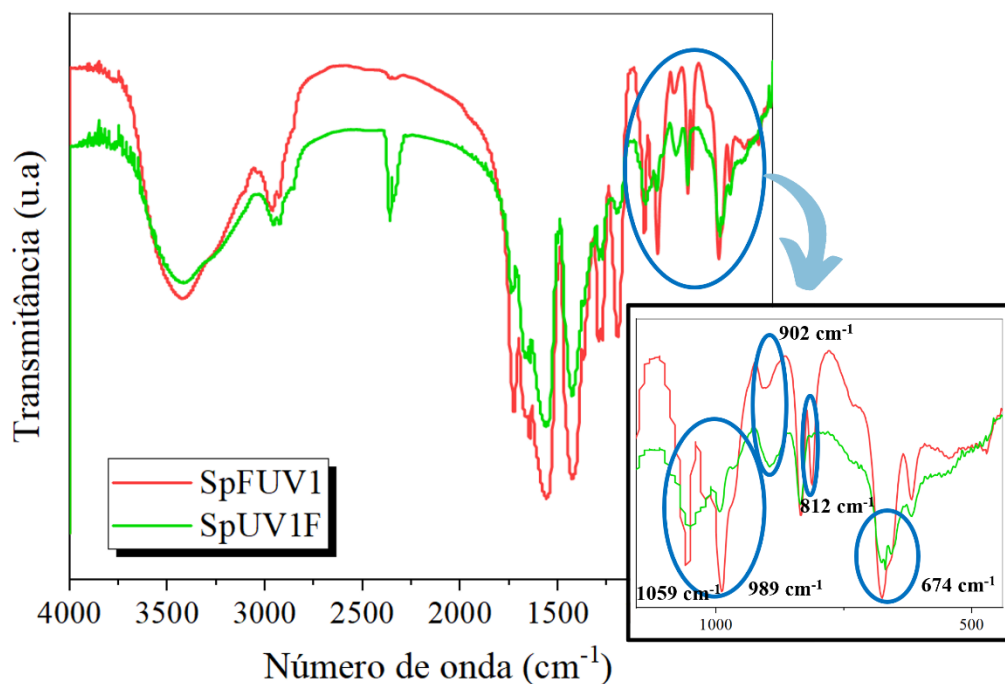


Figura 19. Comparação dos espectros de FTIR das amostras SpFUV1 e SpUV1F.

Como pode ser observado nesta comparação, há uma inversão na intensidade das bandas, deslocamento ou mesmo desaparecimento na região entre 500 e 1100 cm^{-1} da amostra SpUV1F. Essa diferença na intensidade das bandas e desaparecimento de algumas poderia ser atribuída a um processo de modificação estrutural na amostra, tal como a degradação do polímero quando irradiado com luz UVC em solução. Isso pode indicar que a radiação UVC tem maior influência nas moléculas de PVP quando dispersas em solução do que ao formarem possíveis emaranhados quando secas.

4.6. Análise de espectrometria Ultravioleta-visível (UV-vis).

Novamente, com o objetivo de observar algum tipo de alteração no processo resultante da irradiação UVC sob as mantas poliméricas, foi proposta uma análise por espectrometria UV-vis. Para isso, pesou-se 1 mg da manta polimérica obtida em cada um dos experimentos e adicionou-se 10 ml de metanol em cada para sua consequente solubilização. Porém, ao realizar este procedimento, foram observados comportamentos diferentes (Figura 20).

Na Figura **20a** é mostrada a manta polimérica de referência (sem irradiação UVC). Observou-se solubilização completa quando adicionado o solvente, obtendo-se uma solução levemente azulada.

Nas imagens **b** e **c** da Figura 20 observou-se solubilização parcial do material inicialmente usado, obtendo-se uma solução levemente azulada e um material insolúvel que se acomodou no fundo do recipiente.

Na Figura **20d**, é mostrada a manta do experimento 2 dissolvida. Observou-se uma solubilidade quase completa, apenas com pequenos grânulos brancos quase imperceptíveis suspensos na solução.

Por fim, na Figura **20e**, correspondente à manta polimérica obtida no experimento 3, observou-se a solubilização de parte do material e a presença de partículas finas decantadas, mas melhor visíveis do que no recipiente anterior. Contudo, a aparência deste material é diferente da do material insolúvel contante no segundo e terceiro frascos.

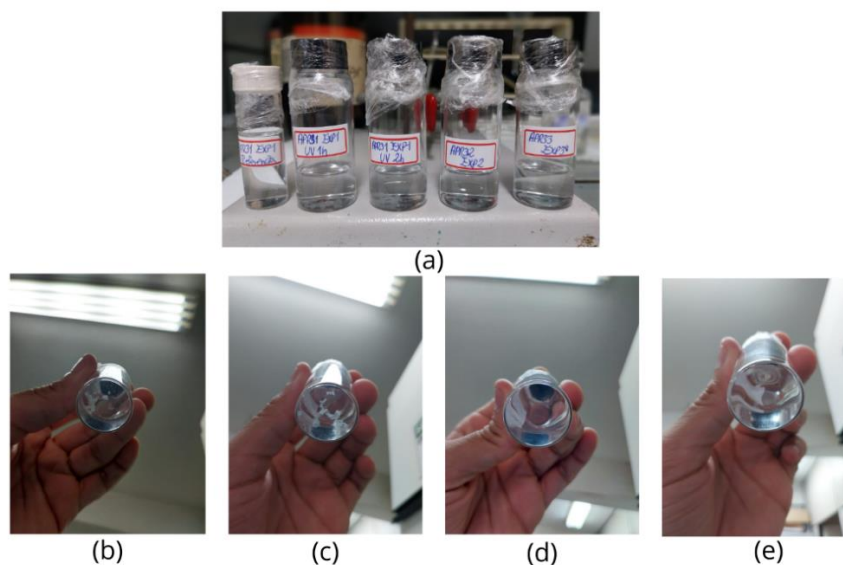


Figura 20. Comportamentos observados na dissolução das mantas poliméricas de cada experimento para análise UV-visível.

A porção do material insolúvel obtida após irradiação da manta polimérica em uma e duas horas (Figuras 20b e c), foi separada, seca e posteriormente observada em microscópio óptico, onde foi percebido um material fibroso branco (Figura 21). Estes foram analisados por FTIR, mostrando alterações das bandas nas regiões de 500 e 673 cm^{-1} (Figura 22), em comparação com a manta sem irradiação (referência). As mudanças nessas bandas podem ser atribuídas a processos como modificações químicas, formação de novos grupos funcionais, ou devidas a alterações estruturais do material, como reorganização molecular ou a formação de novas ligações, que podem ocorrer durante tratamentos, como a irradiação UVC.

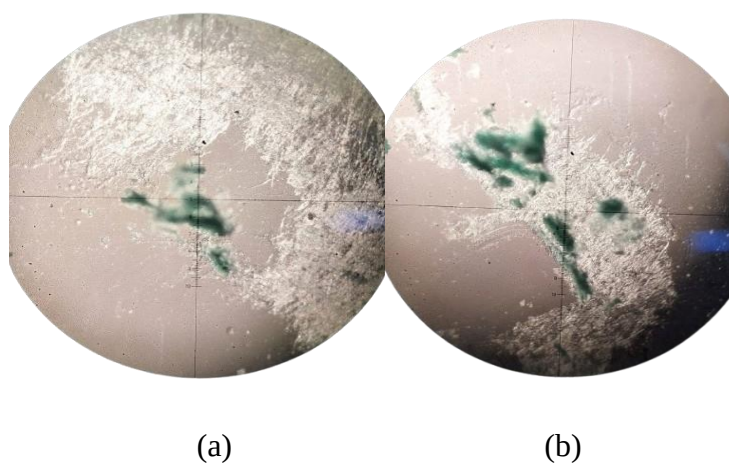


Figura 21. Imagens de microscopia óptica do material insolúvel obtido da dissolução das amostras SpFUV1 (a) e SpFUV2 (b).

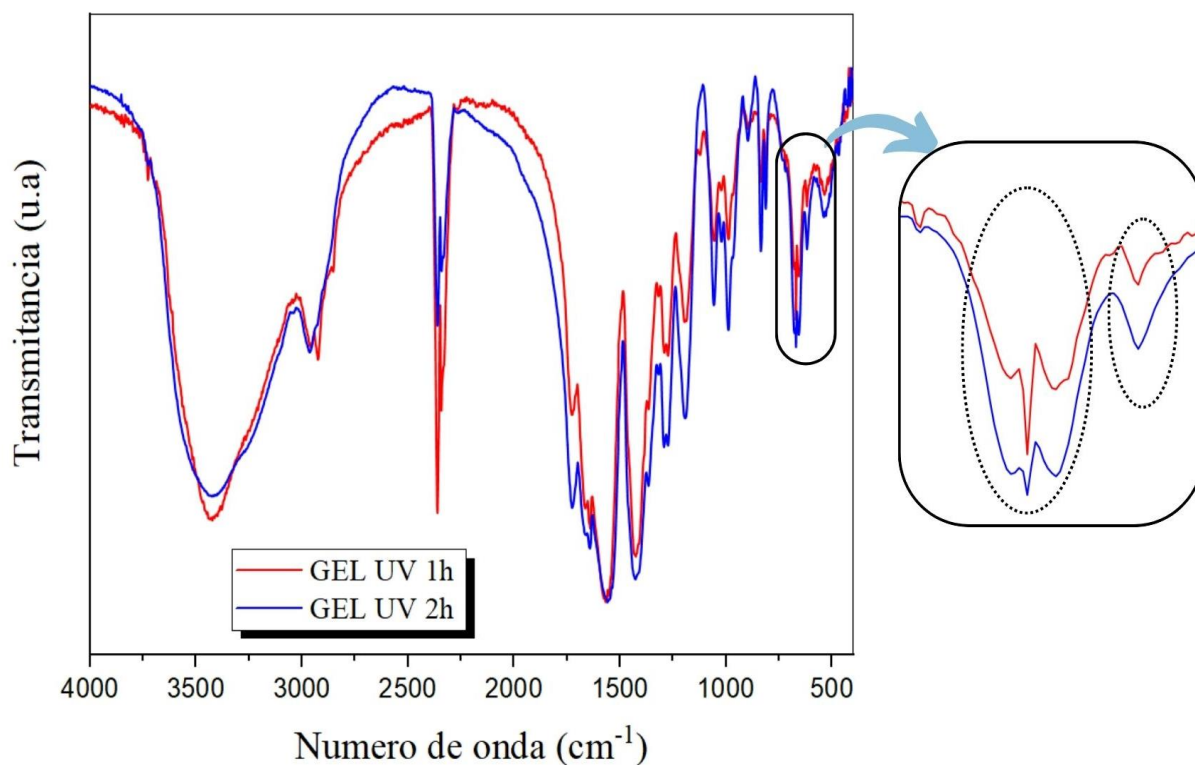


Figura 22. Comparação de espectros FTIR dos materiais insolúveis obtidos das amostras SpFUV1 e SpFUV2.

Pode-se presumir que a espécie insolúvel obtida é um hidrogel de rede de copolímero obtido da reticulação entre o polímero PVP e o ácido acrílico (AAc) presente na manta polimérica induzida pela radiação UVC fornecida e a água remanescente, o que foi relatado na literatura com outros tipos de radiação [78,79]. Alguns trabalhos relatam como mecanismo desse processo que a radiação eletromagnética fornecida inicialmente produz uma radiólise da água gerando radicais hidroxila e hidrogênio, os radicais livres de hidroxila induzem a formação de radicais livres tanto no polímero quanto no ácido acrílico. Na sequência, o ácido acrílico é polimerizado na presença das cadeias de PVP e ocorre a combinação dos dois tipos de radicais livres, formando o copolímero de hidrogel (Figura 23) [79]. É importante mencionar que estas reações podem ocorrer tanto em solução quanto no estado sólido [80].

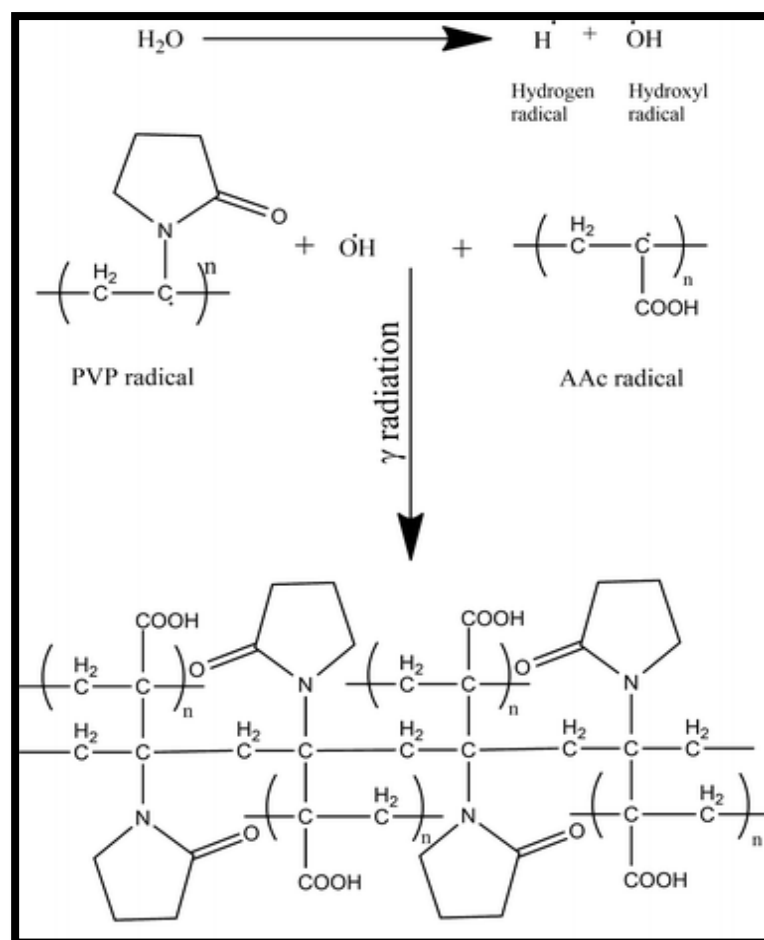


Figura 23. Formação de hidrogel de rede de copolímero AAc/PVP por irradiação gama [77].

No trabalho de Fechine *et al* [81] é apresentada a reticulação da cadeia de PVP como resultado de uma recombinação intermolecular de macrorradicais produzidos pela fotólise direta dívida à irradiação UVC.

No experimento 3, foi possível presumir que o produto insolúvel obtido é consequência de um processo de degradação do material polimérico, devido ao fato de que as cadeias do polímero em solução apresentam uma maior mobilidade e exposição para interagir com a radiação UVC e originar a quebra de ligações químicas.

A porção do material solubilizado foi analisado no espectrômetro UV-vis, especificamente na região próxima a 200 nm, onde se origina a absorção do polímero PVP. A Figura 24 mostra a comparação dos espectros UV-vis obtidos no experimento 1 (SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2).

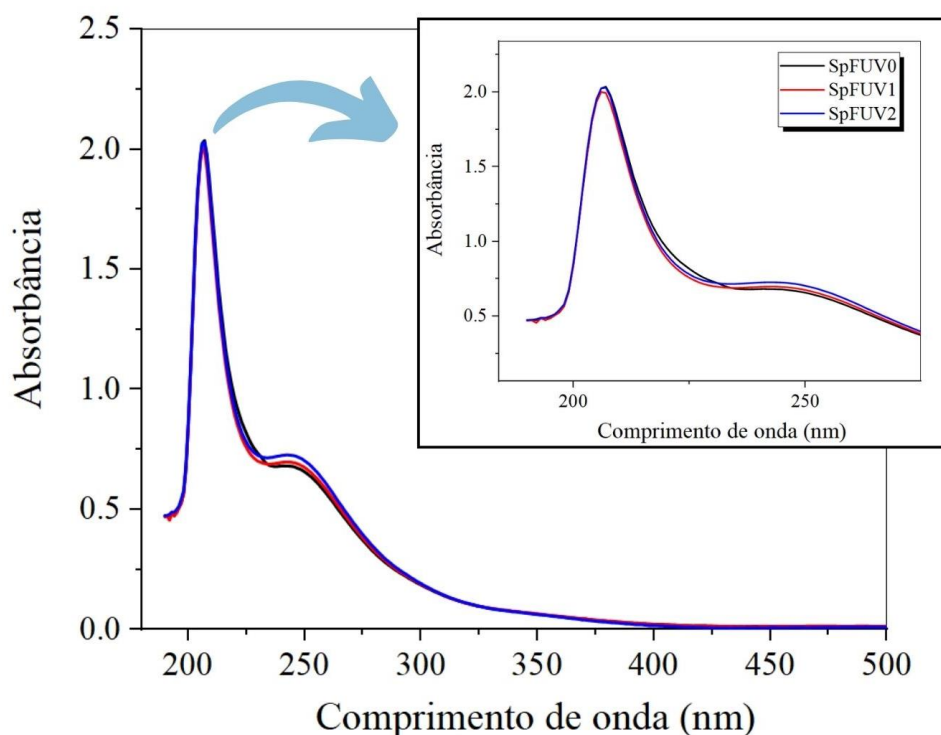


Figura 24. Comparação dos espectros UV-visível das amostras SpFUV0, SpFUV1 e SpFUV2.

Como pode ser observado na ampliação do espectro UV-Vis da Figura 24, não há diferença significativa na intensidade da banda de absorção do polímero PVP. Isto pode ser devido a uma baixa percentagem de PVP reticulado (baixa fração gel) na manta polimérica mantendo uma concentração aproximadamente constante desta espécie química na solução alcoólica.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para obter uma visualização mais detalhada da morfologia das fibras poliméricas produzidas pela técnica SBS e do possível efeito da radiação UVC no processo de obtenção delas, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram as mantas poliméricas verdes, mantas após o primeiro tratamento térmico (a 600°C) e em amostras após o processo de sinterização a 925 °C nos três experimentos com intervenção de radiação UVC.

Na Figura 25, são mostradas as imagens de MEV das mantas poliméricas verdes com os respectivos histogramas de distribuição de tamanho das fibras das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F. As fibras apresentam morfologia cilíndrica e lisa, com

presença de gotas ou *Beads* causados pelo ineficiente estiramento e consequente evaporação da solução polimérica.

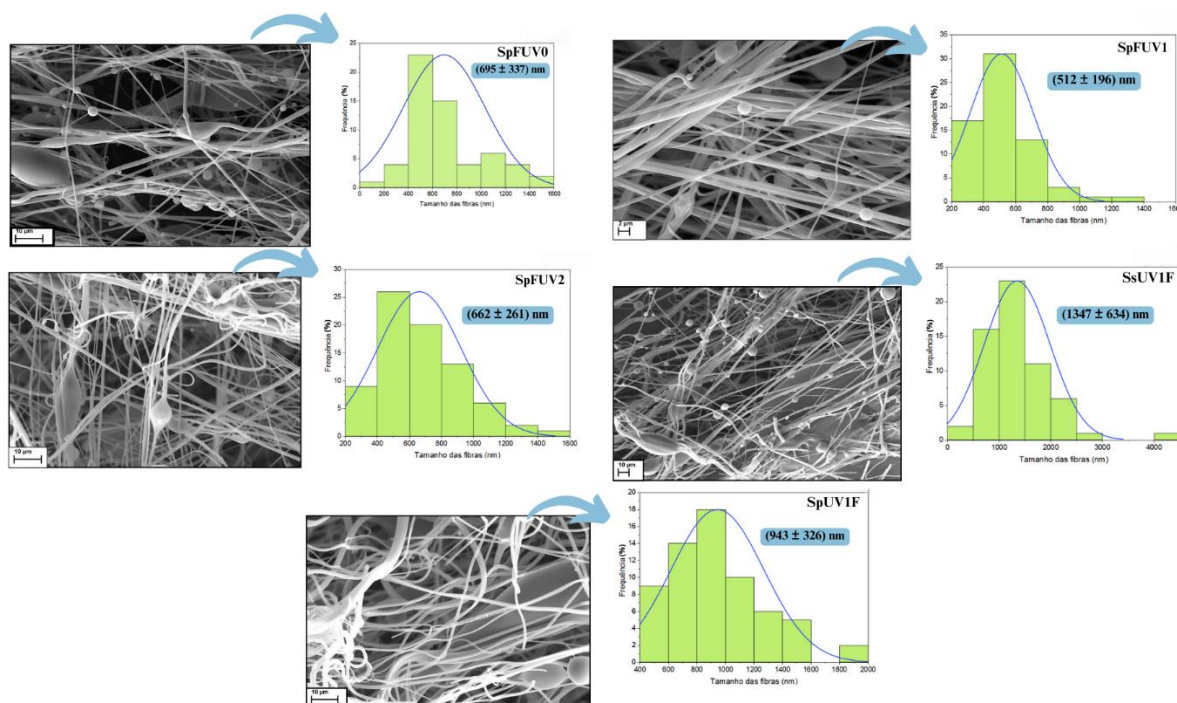


Figura 25. Imagens MEV das mantas poliméricas verdes das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F.

Realizando uma comparação entre os histogramas da amostra SpFUV0 e as amostras SpFUV1 e SpFUV2, pode-se observar que as fibras com a maior ocorrência estão em um intervalo de 400 a 600 nm, mas não se observa uma tendência proporcional ao diâmetro médio. Observando este resultado, podemos supor que a radiação UVC não está exercendo um efeito significativo no diâmetro das nanofibras poliméricas. É importante mencionar que são essas fibras poliméricas no estado verde que experimentam uma interação direta com a radiação eletromagnética fornecida. Assim qualquer tipo de alteração morfológica resultante relevante para o estudo acontecerá com elas.

Alguns trabalhos relatados na literatura avaliam a interação da radiação UV com materiais poliméricos, onde mencionam aumento no diâmetro médio das fibras [64,82]. Neste trabalho, essa estabilidade morfológica após a radiação UVC poderia ser pela formação de quelatos do Y, Ba e Cu com o PVP, que deixa o material mais estável.

As imagens MEV de cada uma das mantas poliméricas verdes após serem submetidas a um primeiro tratamento térmico à temperatura de 600°C são mostradas na Figura 26.

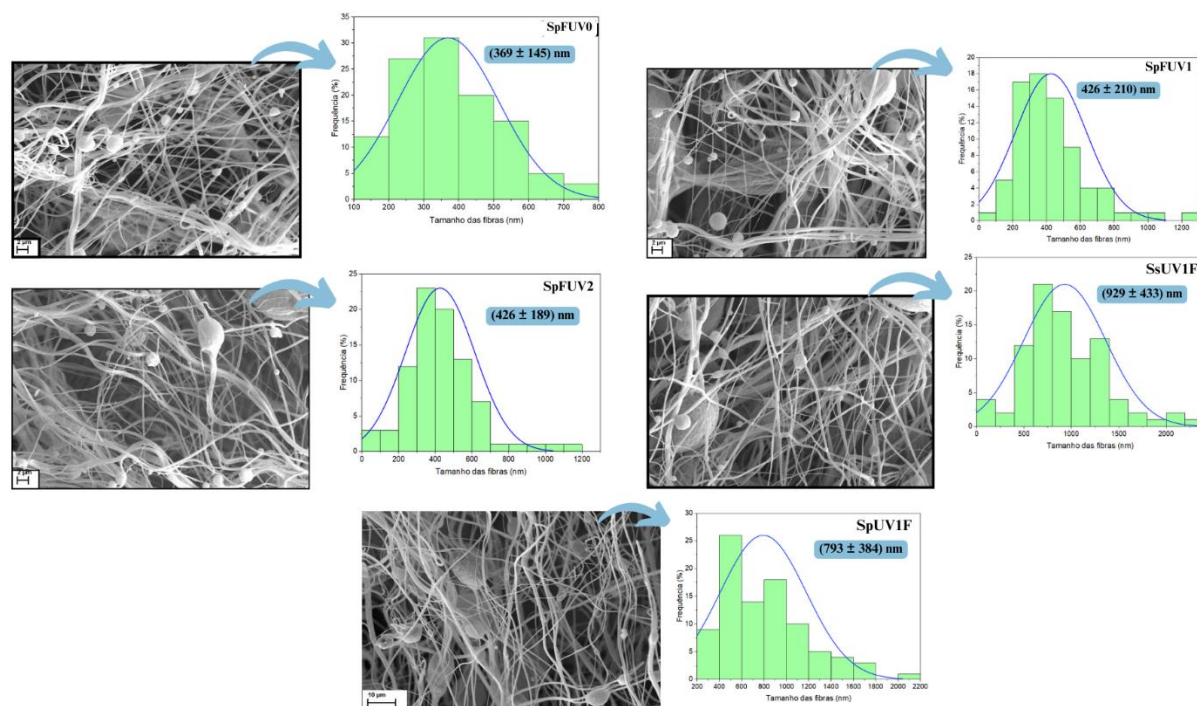


Figura 26. Imagens MEV das mantas poliméricas verdes das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o tratamento térmico à temperatura de 600°C.

Realizando novamente uma comparação entre os histogramas da amostra SpFUV0 e as amostras SpFUV1 e SpFUV2, pode-se observar que a maior ocorrência é apresentada para um diâmetro de fibras em um intervalo de 300 a 400 nm, observando-se ainda uma tendência de aumento do diâmetro médio.

Nas Figuras 27 e 28, são mostradas as imagens MEV de todas as amostras após o processo de sinterização a 925°C com fluxo de oxigênio. As diferentes ampliações revelam que em todos os experimentos os fios cerâmicos foram obtidos com sucesso devido à mudança da morfologia cilíndrica e lisa para uma morfologia composta por grãos conectados sequencialmente (morfologia granular).

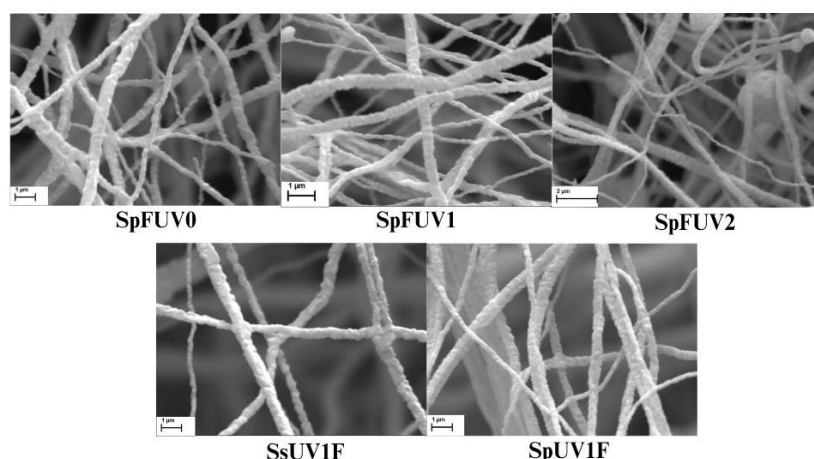


Figura 27. Ampliação das Imagens MEV das fibras cerâmicas após o processo de sinterização a 925°C com fluxo de oxigênio.

É evidente a redução do diâmetro médio das fibras com relação ao das amostras verdes após serem submetidas aos dois tratamentos térmicos (calcinação e sinterização), veja Figura 28. Isso se deve aos processos que ocorrem entre uma etapa e outra como: (i) evaporação dos solventes, (ii) decomposição dos componentes orgânicos das amostras (grupos acetato e polímero PVP) e (iii) processo de compactação das partículas formando uma estrutura coesa e, com isso, formando as fibras cerâmicas.

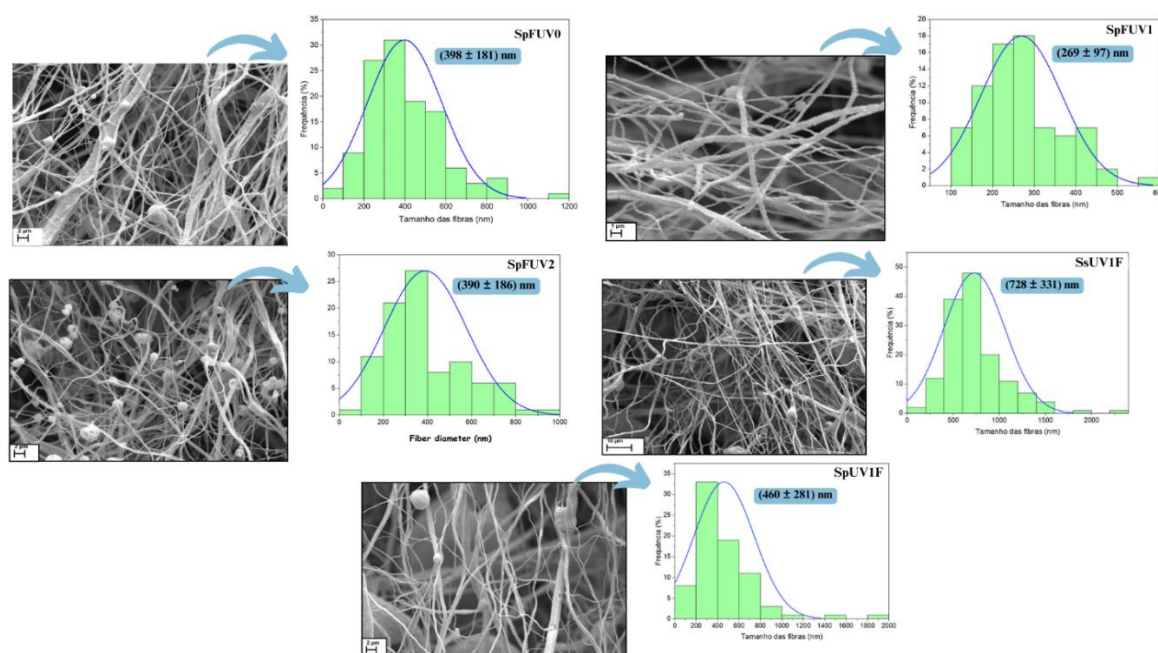
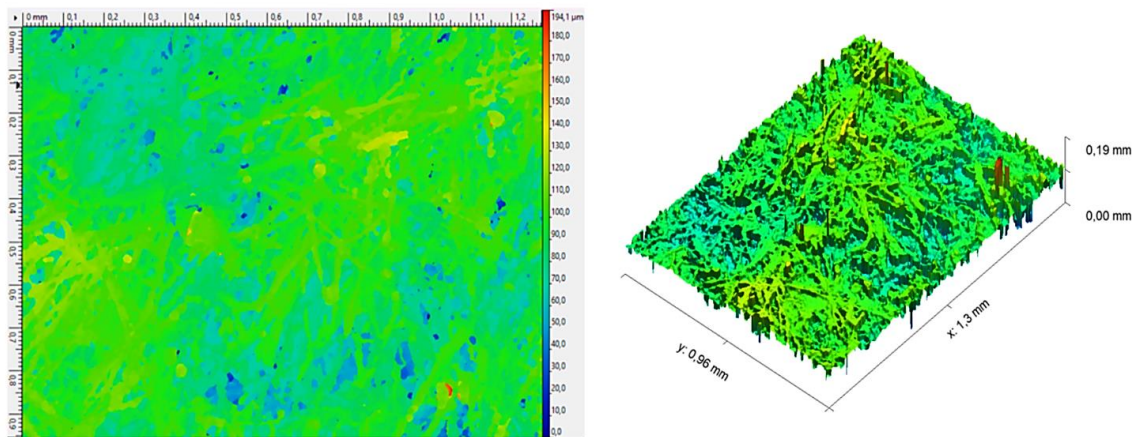


Figura 28. Imagens MEV das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o processo de sinterização à temperatura de 925°C.

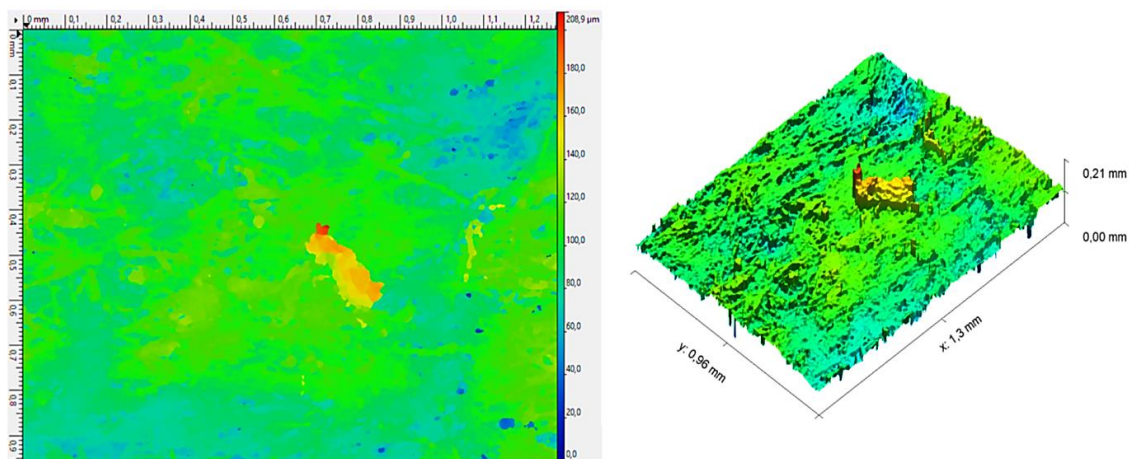
4.8. Perfilometria Óptica

Medições de perfilometria óptica (OP) foram realizadas para obter imagens da superfície das fibras poliméricas verdes obtidas nos experimentos 1 (SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2), 2 (SsUV1F) e 3 (SpUVF1). A Figura 37 à esquerda apresenta imagens 2D de OP do contorno da superfície, enquanto a Figura 29 à direita mostra as imagens em 3D, nas quais são evidenciadas as diferenças topográficas da superfície, causadas pelas variações de elevações entre picos e vales. A rugosidade dos materiais é representada pelas saliências e reentrâncias observadas [83]. As cores nas imagens indicam a variação da espessura relativa nas dimensões laterais das fibras: tons vermelhos correspondem às saliências mais altas, tons amarelos e verdes correspondem as saliências intermediárias, enquanto os tons azuis representam as reentrâncias.

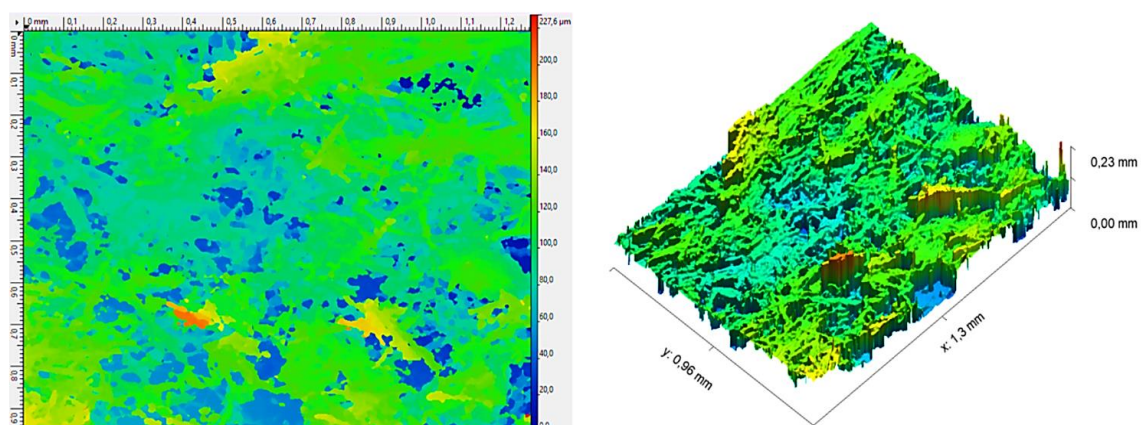
A) SpFUV0



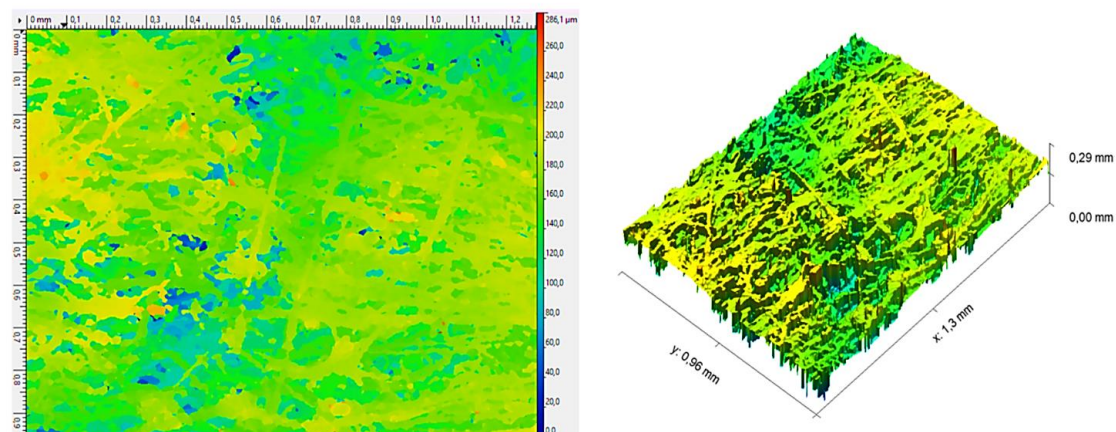
B) SpFUV1



C) SpFUV2



D) SsUV1F



E) SpUV1F

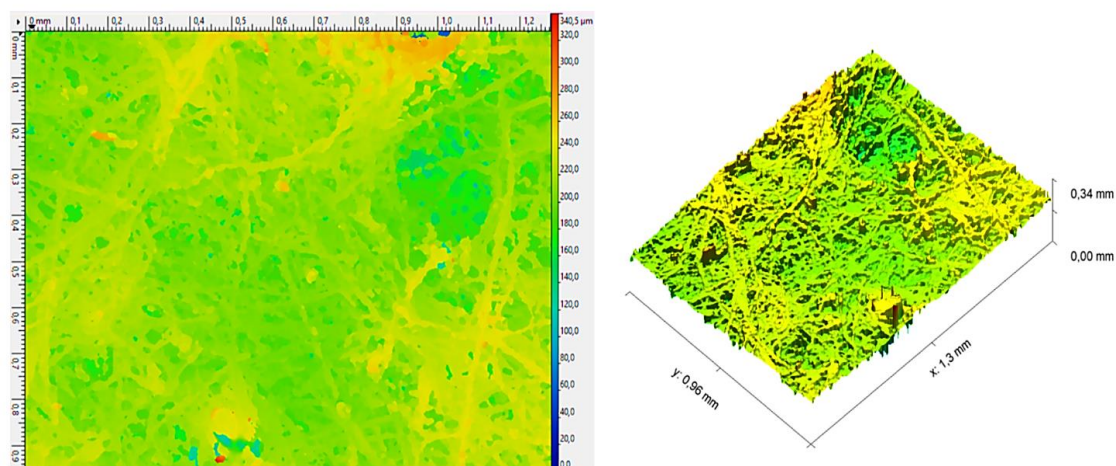


Figura 29. Imagens de perfilometria óptica 2D do contorno de superfície à esquerda e 3D à direita das amostras das nanofibras poliméricas de Y123 a) SpFUV0, b) SpFUV1, c) SpFUV2, d) SsUV1F e e) SpUV1F.

A partir dos perfis de OP, mostrados na Figura 29 foram calculados, os valores de rugosidade média (Sa) e rugosidade média quadrática (Sq) da superfície das fibras poliméricas verdes, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de rugosidade média (Sa) e rugosidade média quadrática (Sq) da superfície das fibras poliméricas verdes dos experimentos 1, 2 e 3.

AMOSTRA	Centro		Esquerda		Direita	
	Sa (μm)	Sq (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)
SpFUV0	11.45	11.45	13.56	17.31	12.37	16.10
SpFUV1	11.49	15.24	14.62	19.18	9.86	12.68
SpFUV2	22.47	28.99	23.23	28.05	17.98	23.17
SsUV1F	24.00	30.77	18.80	25.12	18.93	24.59
SpUV1F	14.27	19.32	24.16	30.93	47.28	58.87

Como pode ser observado na Tabela 9, referente ao experimento 1, a amostra de referência (SpFUV0) apresenta uma rugosidade homogênea nas diferentes áreas da manta analisadas (centro, esquerda e direita). Além disso, há um aumento nas rugosidades média e quadrática quando a amostra é submetida à radiação UVC por 1 e 2 horas durante o processo. Por outro lado, a amostra SpUV1F exibe maiores e mais irregulares nas rugosidades em quase toda a superfície da manta, o que pode ser explicado por uma degradação prévia do polímero presente na solução precursora devido à radiação UVC aplicada antes da formação das fibras. Essa degradação pode ter comprometido o estiramento uniforme da solução durante o processo de formação das fibras.

As mudanças na rugosidade das fibras poliméricas estão diretamente relacionadas à modificação do caráter hidrofílico ou hidrofóbico do polímero. Segundo Oliveira *et al.*, [84], quando um polímero é hidrofóbico, o aumento de sua rugosidade resulta em um incremento na hidrofobicidade. Por outro lado, se o polímero for hidrofílico, a rugosidade maior também promove um aumento na hidrofilicidade da superfície.

4.9. Difratometria de raios X

Esta caracterização foi realizada com o objetivo de verificar a obtenção do produto cerâmico Y123 como a fase desejada.

A Figura 30 mostra os diferentes difratogramas da amostra do experimento 1, de referência e as submetidas à radiação UVC por 1 e 2 h (SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2), e também dos espécimes resultantes dos experimentos 2 (SsUV1F) e 3 (SpUVF1) (sistemas contendo ácido acrílico 15 wt%, hidróxido de amônio 25 wt% e metanol 60 wt%). Nos

difratogramas, verifica-se a formação da cerâmica do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123) de fase supercondutora ortorrômbica com alto teor de oxigênio em sua estrutura (6,962). Esta conclusão se deve à presença de picos característicos, correspondentes a cada plano cristalográfico deste material conforme relatado por alguns trabalhos na literatura [85,86]. Pode-se observar em cada um dos difratogramas, a ausência de fases secundárias comumente presentes no processo de formação de cerâmicas supercondutoras como cuprato de bário (BaCuO_2), óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido cúprico (CuO) e carbonato de bário (BaCO_3).

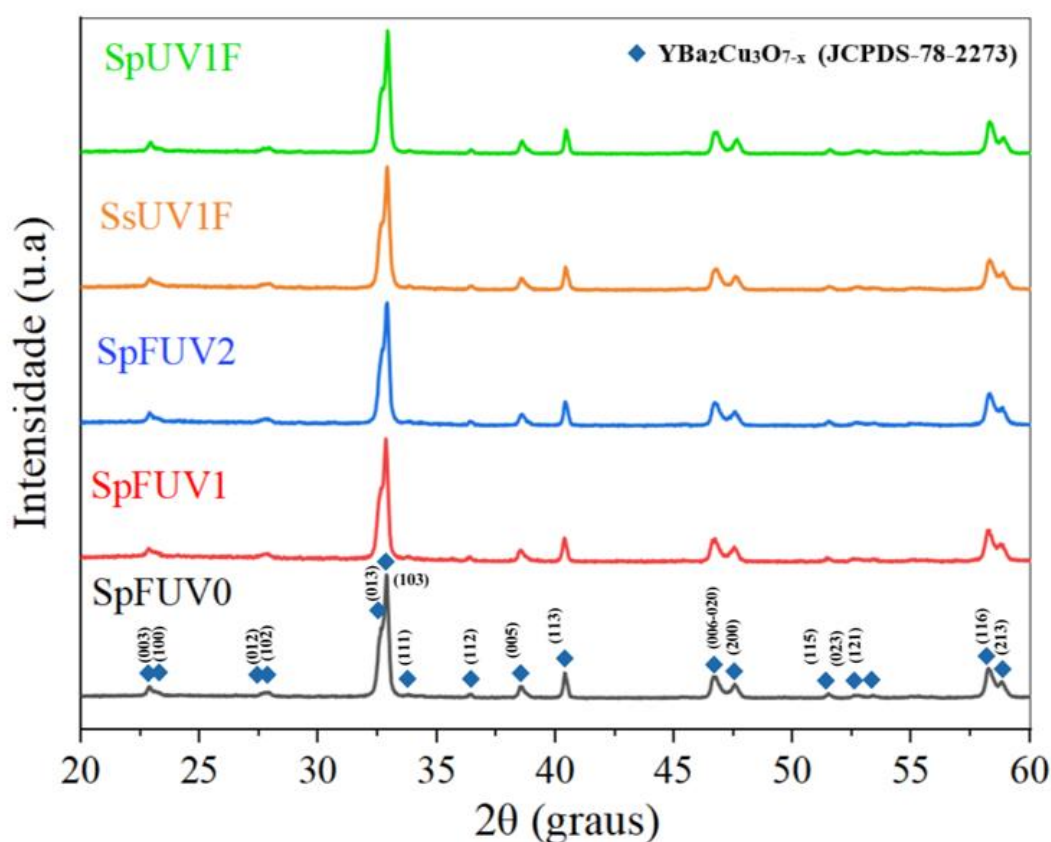


Figura 30. Difratograma de raios X das amostras SpFUV0, SpFUV1, SpFUV2, SsUV1F e SpUV1F após o processo de sinterização à temperatura de 925°C.

Também cita-se aqui a obtenção de cerâmicas supercondutoras com alto teor de oxigênio devido a uma análise realizada nos picos presentes em duas regiões do difratograma. A primeira região corresponde aos picos entre 32° e 33°, onde são apresentados os planos cristalográficos 013 e 103. Juárez-Lopez *et al* [86] relataram que os picos de difração para uma amostra *bulk* de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.962}$ são 32.53° e 32.82°, valores muito próximos de àqueles observados nos difratogramas para cada um dos experimentos mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Picos de difração das fibras cerâmicas de cada experimento na região entre 32 e 33°.

Amostra	Picos de difração (°)	
	Plano 013 32.53° [86]	Plano 103 32.82° [86]
SpFUV0	32.66	32.88
SpFUV1	32.64	32.84
SpFUV2	32.72	32.90
SsUV1F	32.72	32.90
SpUV1F	32.70	32.92

Juárez-Lopez *et al* também relatam que um menor teor de oxigênio na estrutura leva a um deslocamento do plano 103 em ângulos iguais ou superiores a 33°, o que não foi observado em nenhuma das amostras analisadas [86].

A segunda região analisada do difratograma foi entre 45° e 50°, onde localizam-se os planos cristalográficos (006), (020) e (200). Nesta região observa-se que os picos (006) e (020) estão quase misturados e os picos (020) e (200) estão claramente separados (Figura 31). A primeira situação indica que a amostra está completamente oxigenada, uma vez que **b** tem aproximadamente um terço do comprimento de **c**. A segunda situação indica que **a** ≠ **b**. O fato de os picos (006) e (020) estarem quase misturados na amostra totalmente oxigenada explica a intensidade mais alta em relação à intensidade do pico (200) observado em todos os difratograma experimentares o que corresponde ao que foi relatado por Howe [97].

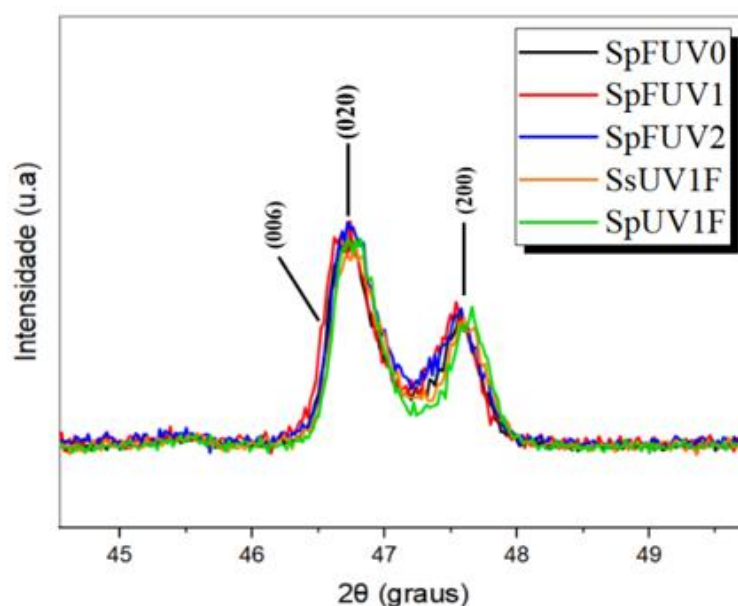


Figura 31. Ampliação da região do difratograma entre 45° e 50°.

Howe [87] também relata que à medida que o teor de oxigênio diminui, os picos (020) e (006) são separados e os picos (020) e (200) começam a se fundir. O pico (006) move-se para a esquerda, uma vez que o parâmetro de rede **c** aumenta com a redução do teor de oxigênio, enquanto o pico (020) se move para a direita à medida que **b** diminui com a redução do teor de oxigênio (Figura 32). Esta fusão dos picos (200) e (020) indica que **a** e **b** estão se aproximando do mesmo comprimento, sugerindo, portanto, uma mudança na simetria do cristal de ortorrômbica para tetragonal.

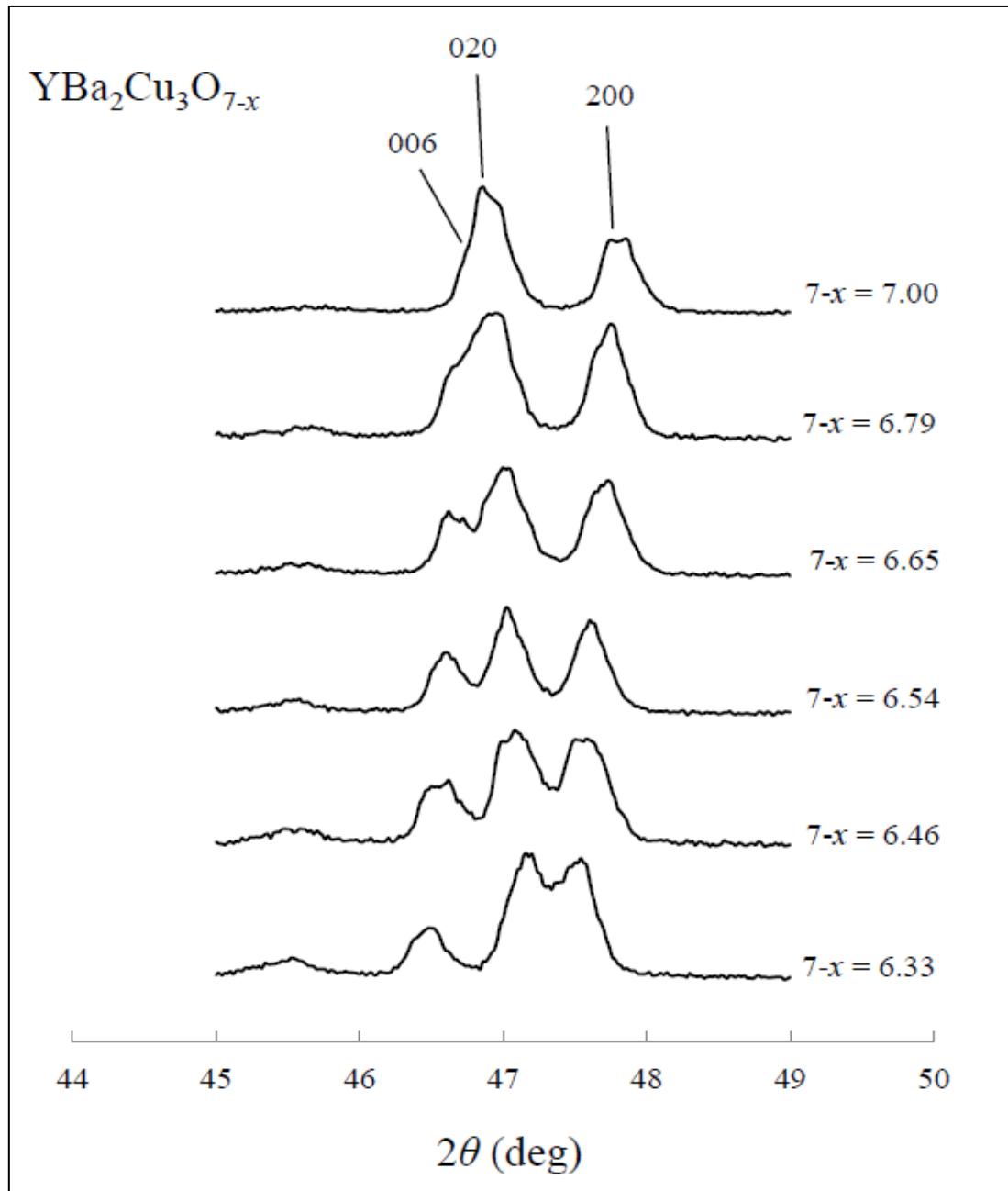


Figura 32. Picos de difração de raios X (006), (020) e (200) em amostras de Y123 com diferentes teores de oxigênio entre 46 e 49°. [87]

Outra análise feita usando os dados da difração de raios X foi o cálculo do tamanho médio de cristalito D, seguindo a equação de Scherrer. Esta relaciona dados como a posição do determinado pico (2θ) no difratograma e a sua largura à meia altura (FWMH). Estes dados podem ser obtidos na Tabela 1 dos anexos. Como poder ser observado na Tabela 11, há uma diminuição do tamanho médio do cristalito depois da irradiação UVC no experimento 1 (amostras SpFUV1 e SpFUV2). A formação de um cristal de menor tamanho pode ser consequência da formação prévia do material de reticulação (hidrogel) após irradiação das mantas poliméricas por 1 e 2 h, ocasionando uma alteração no posterior crescimento da fase cristalina.

O tamanho maior do cristalito observado na amostra SpUV1F em relação às demais poder ser devido à diferenças experimentais na obtenção dessa amostra, sobre a qual a radiação foi aplicada diretamente na solução.

Tabela 11. Comparação do tamanho do cristalino em cada um dos experimentos realizados com a radiação UVC.

Amostra	Tamanho médio do cristalito D (nm)
SpFUV0	36 ± 14
SpFUV1	31 ± 13
SpFUV2	31 ± 10
SsUV1F	33 ± 9
SpUV1F	37 ± 15

4.10. Análise da interação da prata com a irradiação UVC

Após as análises descritas até a subseção anterior, foi realizada a adição de 0.2 e 20 wt% de prata à solução precursora para verificar o comportamento deste metal frente à radiação UVC.

A Figura 33 apresenta o gráfico DTA da manta sem adição de prata (SpF0AgUV0) comparado com as mantas com 0.2 e 20 wt% de prata em solução sem irradiação UVC (SpF0.2AgUV0, SpF20AgUV0) e calcinadas a 600°C. Como pode ser observado, a adição de 0.2 wt% de prata provoca um aumento nas temperaturas de formação do cuprato de bário, das espécies Y123 ortorrômbicas e na temperatura de fusão da espécie Y123 tetragonal. Além disso, observa-se a presença de um pico endotérmico em 964.7 °C atribuível ao ponto de fusão

da prata metálica indicado pela seta verde. Ao aumentar a concentração de prata para 20 wt%, observa-se uma diminuição na temperatura de formação da espécie Y123 ortorrômbica I de 854.5 °C para 842 °C e uma ligeira diminuição na temperatura de fusão da espécie Y123 tetragonal de 1006.8 °C para 1000.4 °C. Este mesmo comportamento no ponto de fusão peritético com a variação do teor de Ag na amostra foi observado na literatura [88]. Porém, observa-se um aumento na temperatura de formação da espécie Y123 ortorrômbica II.

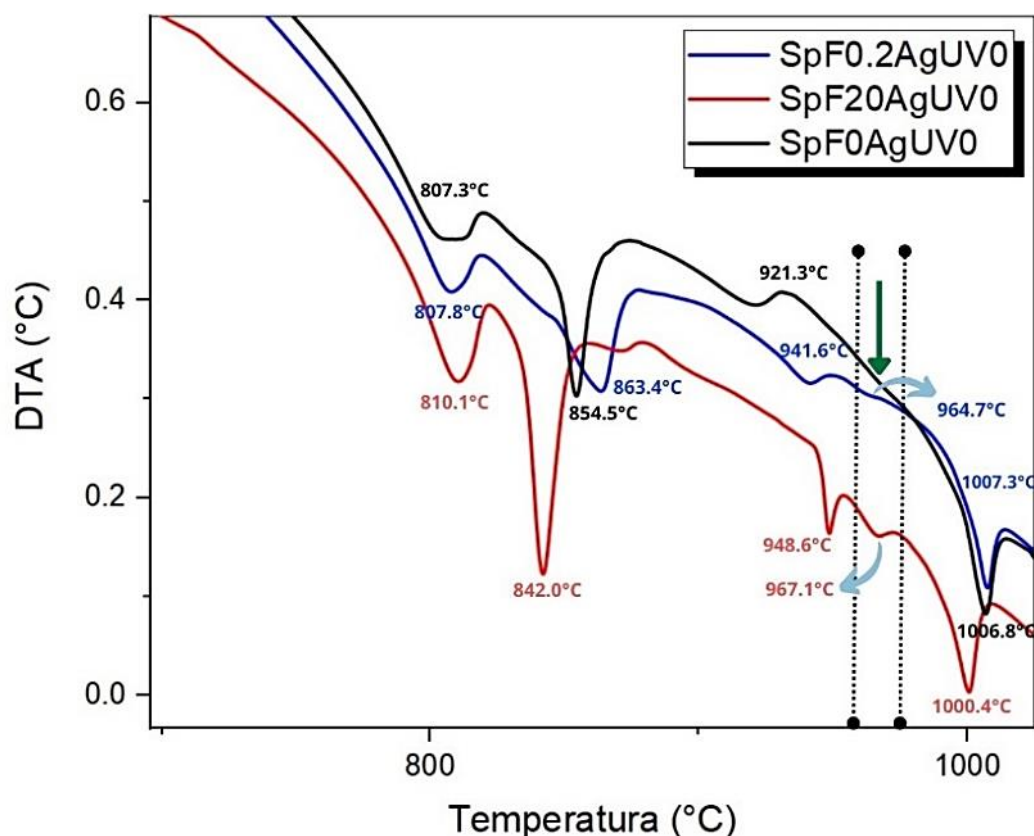


Figura 33 Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF0AgUV0, SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0 calcinadas a 600°C.

A seguir é apresentada uma comparação das mantas calcinadas a 600°C com 0.2 e 20 wt% de prata sem irradiação (SpF0.2AgUV0, SpF20AgUV0) e depois da irradiação UVC por 1 h (SpF0.2AgUV1, SpF20AgUV1) observadas nas Figuras 34 e 35. Na amostra SpF0.2AgUV1 observa-se o desaparecimento do pico endotérmico de fusão da prata metálica após a irradiação UVC, enquanto na amostra SpF20AgUV1 observa-se uma diminuição na intensidade deste pico endotérmico. A irradiação UVC pode estar causando alguma modificação química da Ag presente no material, o qual altera o comportamento térmico desta espécie.

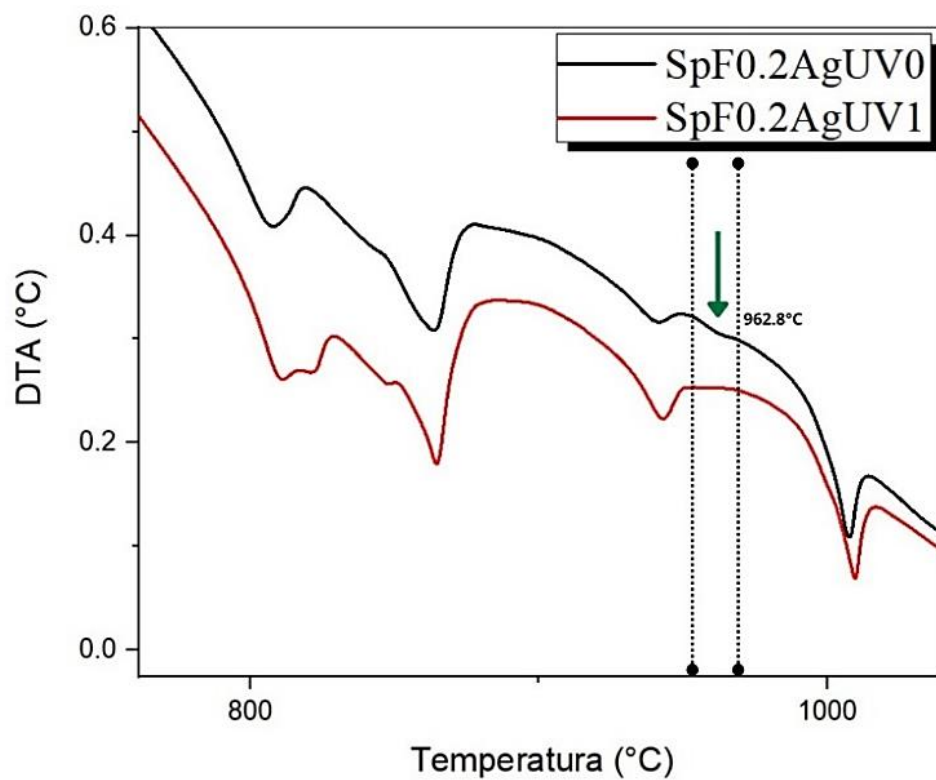


Figura 34. Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1.

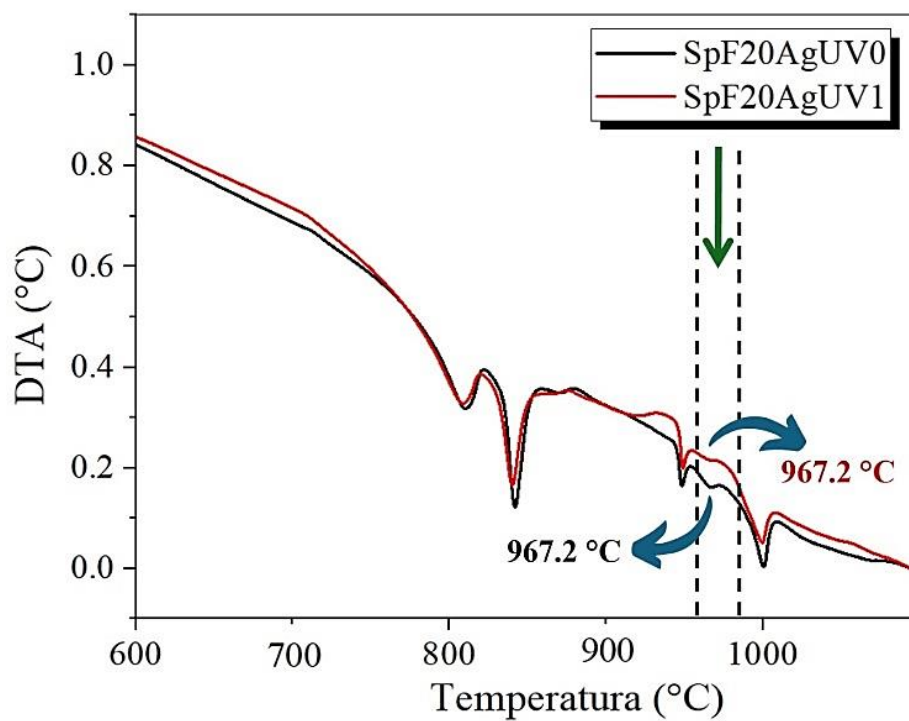


Figura 35. Ampliação do gráfico DTA das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1.

As mantas também foram analisadas através de FTIR (Figura 36). Em cada um dos espectros são observadas bandas características dos compostos intermetálicos que antecedem a formação da cerâmica Y123 como o carbonato de bário. Este composto é caracterizado por apresentar uma banda intensa em 1450 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do -C=O , e uma banda em torno de 800 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico C-O do grupo carbonato [89, 90]. Além disso, estão presentes bandas na região de 500 cm^{-1} atribuídas ao estiramento das ligações metal-oxigênio (M-O) dos óxidos [91].

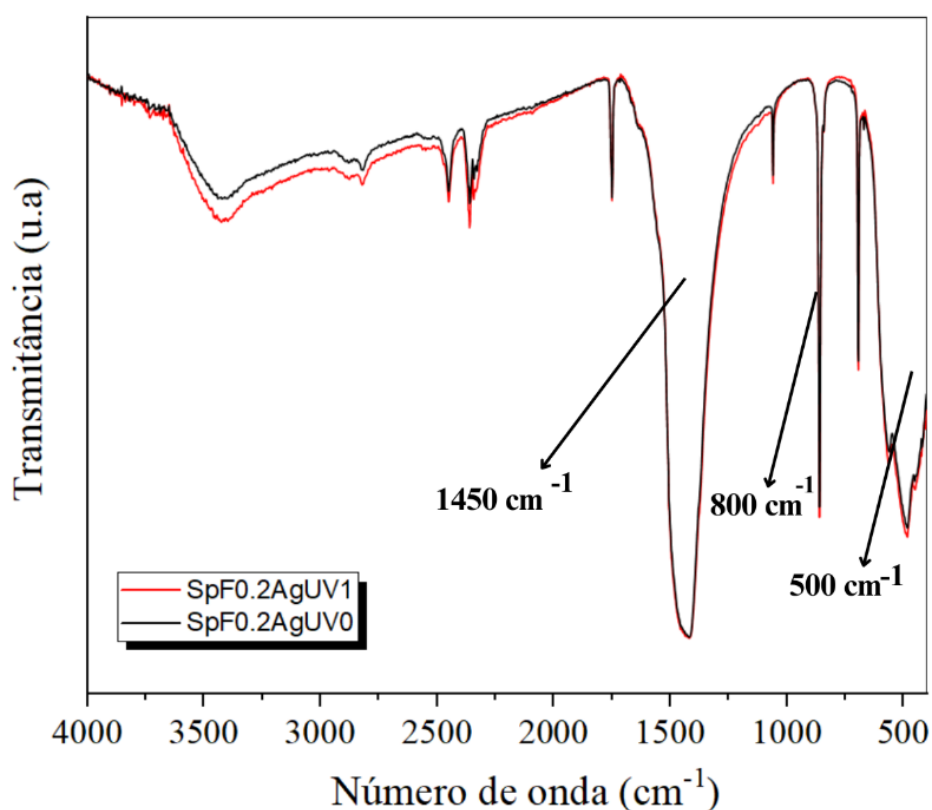


Figura 36. Comparação de espectros FTIR das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1.

No entanto, nenhuma modificação foi observada nas bandas de absorção como resultado da irradiação UVC fornecida.

A interação das mantas com a radiação UVC foi posteriormente analisada por difração de raios X. Os difratogramas das amostras SpF0.2AgUV0, SpF0.2AgUV1, SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 são vistos nas Figuras 37 e 38.

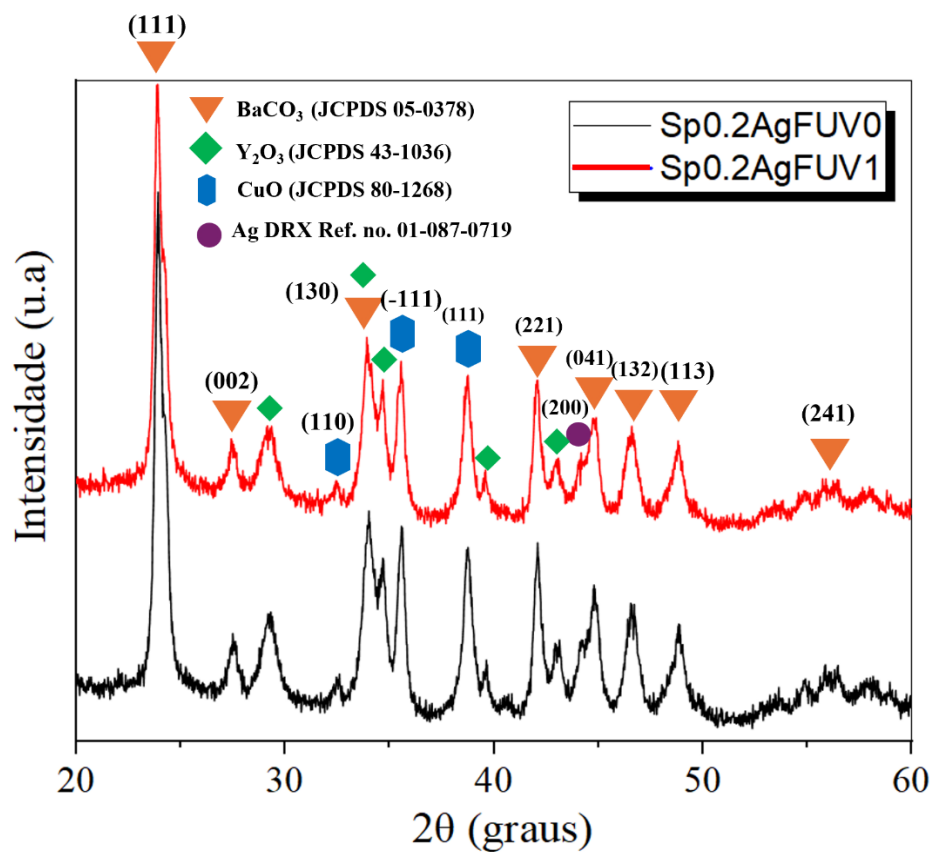


Figura 37. Difratoograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1 calcinadas a 600°C.

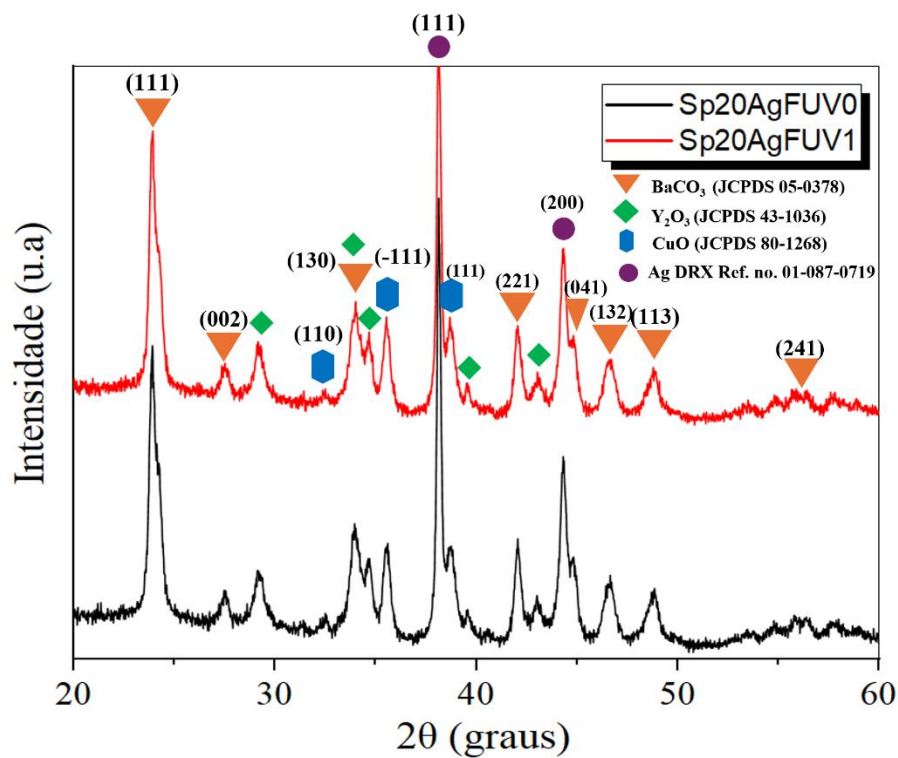


Figura 38. Difratoograma de raios X das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 calcinadas a 600°C.

Em cada um dos difratogramas são observados picos correspondentes a compostos intermetálicos precursores da cerâmica YBCO. A maioria dos sinais observados em ambos os difratogramas correspondem aos planos cristalográficos (111), (002), (130), (041), (132), (113) e (241) do carbonato de bário BaCO_3 [92]. Esses sinais são acompanhados pelos planos (110), (-111) e (111) atribuídos ao óxido cúprico (CuO), planos (200) e (111) atribuídos à prata metálica e outros planos que podem ser atribuídos ao óxido de ítrio (Y_2O_3) [91,93].

Porém, observando a comparação de ambos os difratogramas das mantas para cada uma das concentrações de prata na solução, não se observa modificação em nenhum dos planos cristalográficos das espécies intermetálicas presentes com a aplicação da radiação UVC.

As diferentes amostras dos compostos intermetálicos mostradas nas Figuras 37 e 38 foram sinterizadas a 895 °C, obtendo os difratograma mostrados na Figura 39.

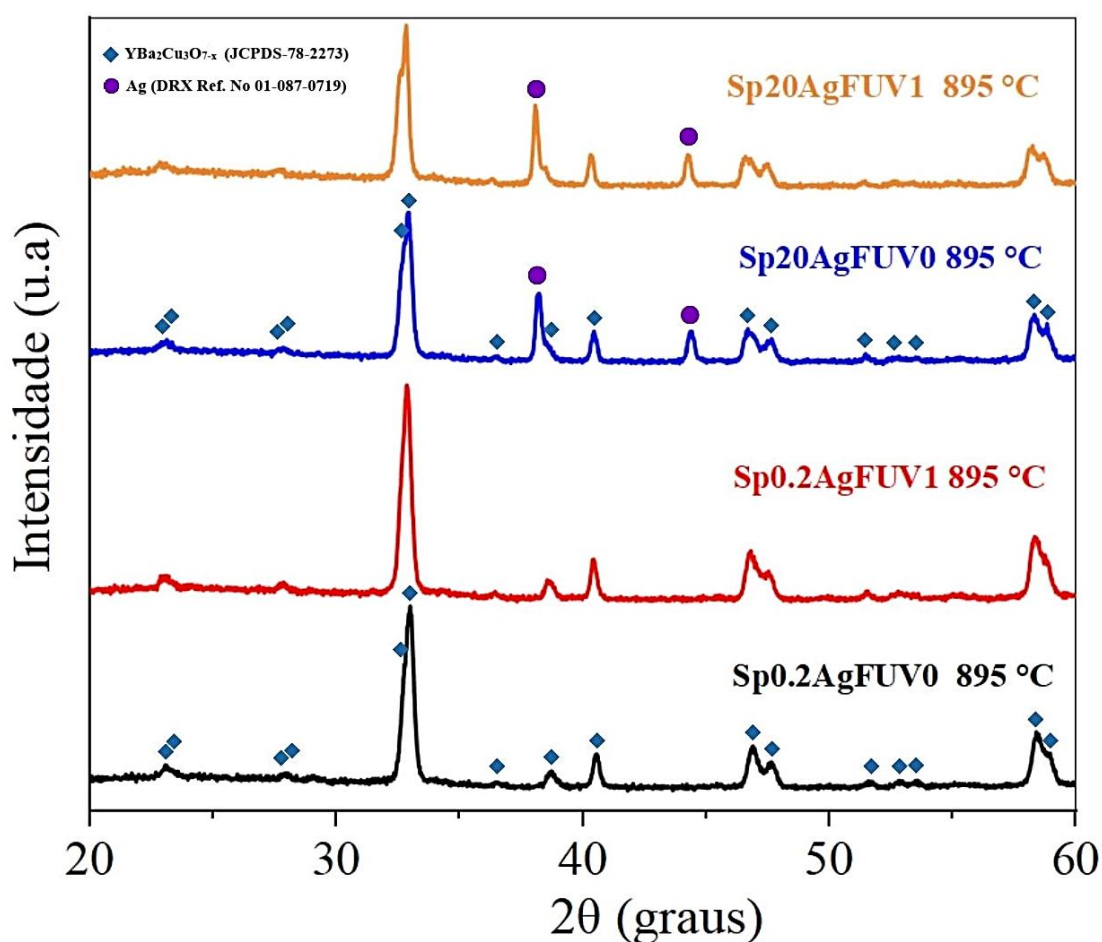


Figura 39. Difratograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0, SpF0.2AgUV1, SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 sinterizadas a 895 °C.

Nos difratogramas, verifica-se a formação da cerâmica do tipo Y123 de fase supercondutora ortorrômbica, pela presença dos diferentes planos cristalográficos característicos do material, além de dois picos presentes a 38.1° e 44.4° atribuídos à presença de prata no estado elementar (metálica) observados a uma concentração de 20 wt% de prata comparando com a carta ref. no. 01-087-0719. O padrão XRD sugere a formação de Ag cristalina com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC).

A interação da prata com a radiação UVC foi analisada em mantas poliméricas verdes. Para isso, as mantas verdes SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0 foram colocadas em placas de Petri e submetidas a irradiações por períodos de 1, 2, 4, 6 e 10 horas. Durante o experimento, foi observada uma modificação física na coloração da amostra SpF20AgUV0 já após a primeira hora de irradiação, com a mudança de cor de verde escuro para um tom amarelo escuro. À medida que o tempo de irradiação aumentou, observou-se um escurecimento progressivo, até alcançar um tom marrom escuro (ver Figura 40).

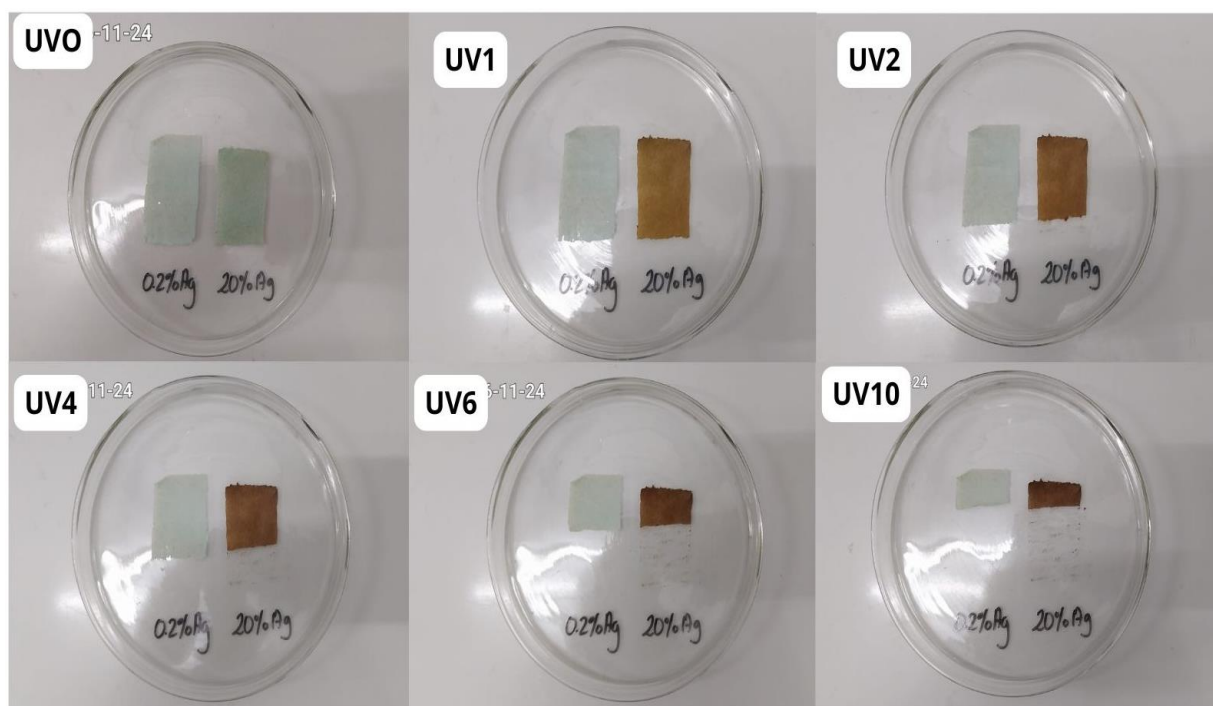


Figura 40. Influência da radiação UVC em mantas poliméricas verdes SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0.

E importante destacar que a manta SpF0.2AgUV0 não apresentou uma mudança física perceptível na coloração, que pode ser atribuída à baixa concentração de prata na amostra. O

procedimento foi realizado uma segunda vez com a amostra SpF20AgUV0 irradiada por períodos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 horas (SpF20AgUV1, SpF20AgUV2, SpF20AgUV4, SpF20AgUV6, SpF20AgUV8 e SpF20AgUV10), observando a mesma mudança na coloração da manta desde uma cor verde até uma coloração marrom. Posteriormente foram dissolvidas 0.0025 g de cada manta obtida a diferentes tempos de irradiação em 5 ml de metanol. A amostra SpF20AgUV0 foi totalmente dissolvida, formando uma solução verde clara. O resto das amostras apresentaram pouca dissolução no solvente e foram colocadas em ultrassom apresentando uma coloração amarela clara (ver Figura 41).

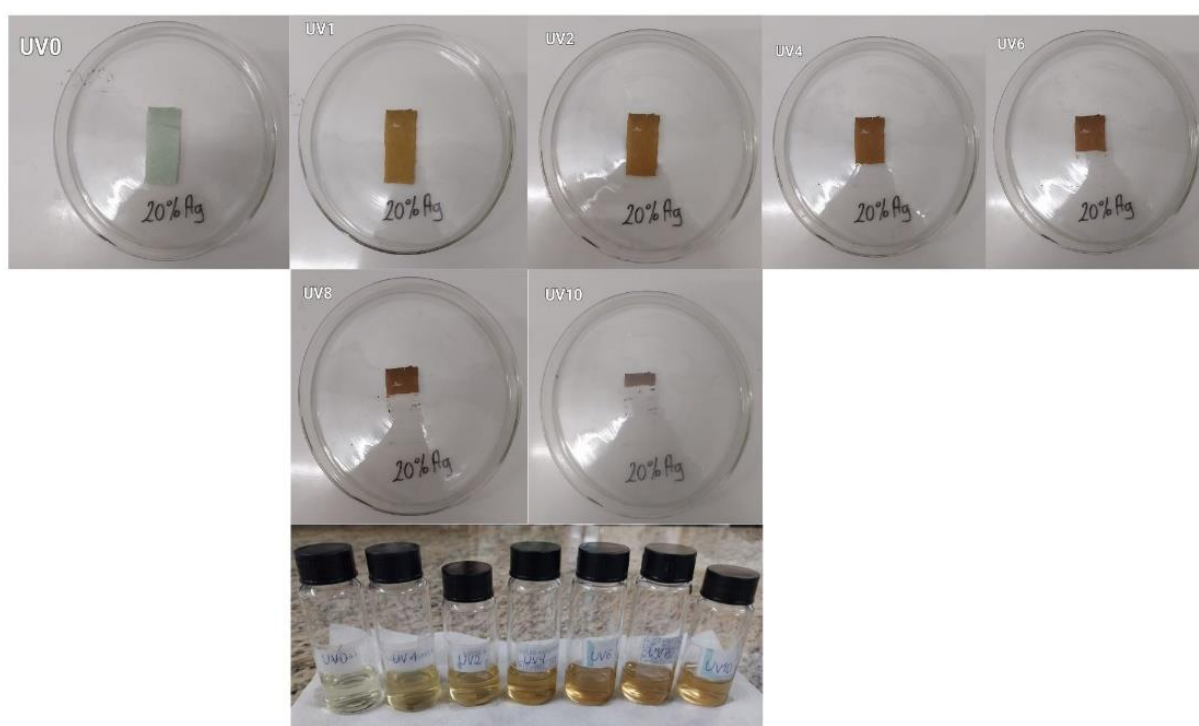


Figura 41. Comparação da influência da radiação UVC na amostra SpF20AgUV0 em tempos de irradiação de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 horas e processo de dissolução.

E importante mencionar que a amostra em solução sem irradiação UVC (SpF20AgUV0) apresentou estabilidade e homogeneidade, mas no resto das amostras após irradiação UVC se observou a sedimentação de partículas de cor amarela intensa (Figura 42).

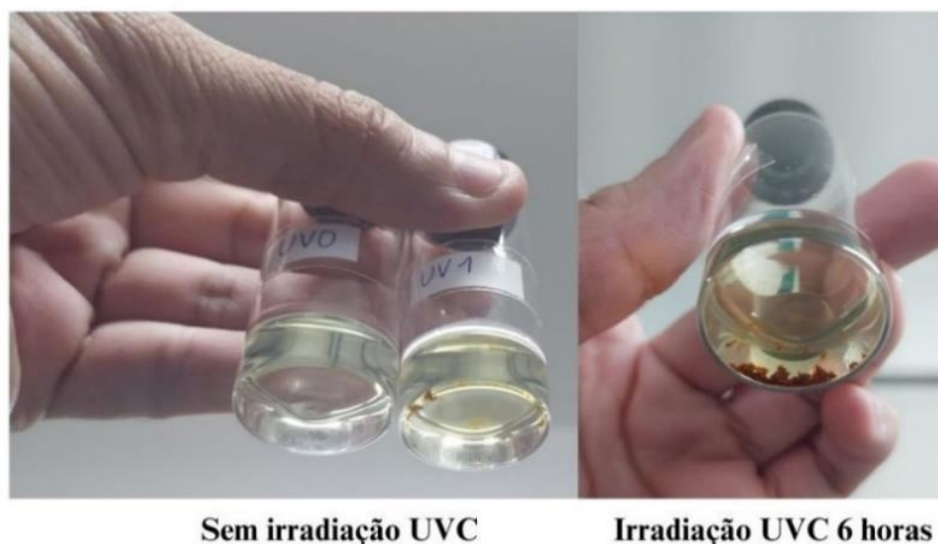


Figura 42. Comparação da estabilidade das soluções das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV6.

Cada uma das amostras dissolvidas foi analisada por espectroscopia UV-Visível (ver Figura 43), onde foram inicialmente observadas duas bandas de absorção: uma em torno de 700 nm, atribuída ao íon cobre (Cu^{2+}) de configuração d^9 , presente no sistema, e outra em aproximadamente 436,7 nm, associada à banda de plasmon de nanopartículas de prata, formadas possivelmente pela ação da luz ambiental e pela temperatura aplicada durante a secagem das mantas. As bandas de absorção em torno de 400 nm são relacionadas à formação de nanopartículas de prata de morfologia esférica [94]. Após uma hora de irradiação UVC, observou-se um deslocamento da banda de absorção para cerca de 450 nm, o que pode indicar um aumento no diâmetro das nanopartículas de prata [95]. Após duas horas e com tempos de irradiação, mas longos, surgiram duas bandas de absorção na faixa de 422 a 455 nm, que podem ser explicadas por dois fatores: o primeiro seria o aumento do diâmetro das nanopartículas esféricas, e o segundo, a formação de nanopartículas de prata com morfologia cúbica [94-96]. Além disso, foi notado que, à medida que o tempo de irradiação aumentava, o espectro de absorção se tornava mais inclinado, o que pode ser atribuído ao aumento no grau de agregação das nanopartículas presentes na solução.

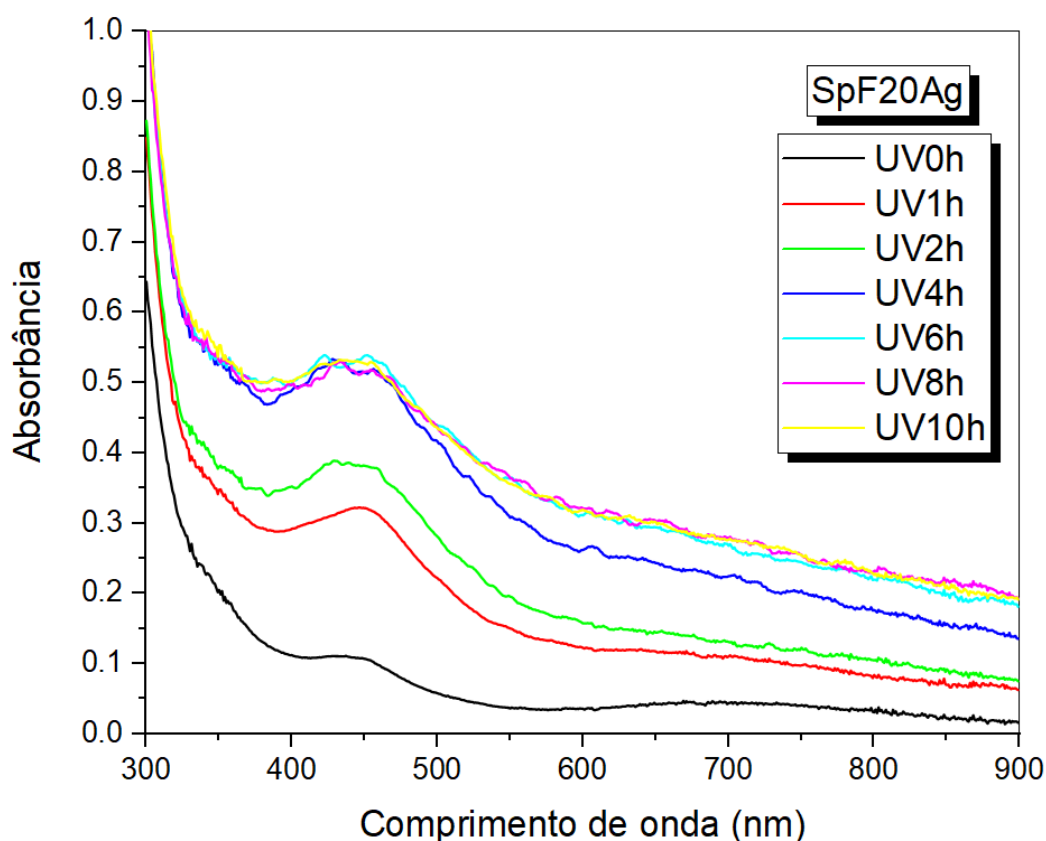


Figura 43. Espectro UV-Visível da amostra SpF20Ag em diferentes tempos de irradiação UVC.

Também foi avaliado o tempo de alteração na coloração da manta polimérica em função do tempo da radiação UVC aplicada. Inicialmente, foram realizadas irradiações em intervalos de 5 segundos até 10 minutos, seguidas de intervalos de 5 minutos até 30 minutos. Observou-se que, entre 0 e 10 minutos de irradiação, a amostra SpF20AgUV0 não apresentou alteração na coloração. Após 15 minutos de irradiação, ocorreu um amarelamento. Em seguida, o experimento foi realizado com irradiação contínua da amostra SpF20AgUV0 até 10 minutos, seguida de uma irradiação mais gradual até 15 minutos. Nesse caso, verificou-se que a mudança na coloração ocorreu após 1 minuto de irradiação, ou seja, aos 11 minutos.

Em função dos comportamentos observados nos espectros UV-Visível, avaliou-se a influência da radiação UVC, aplicada de forma contínua por 10 horas, nas mantas poliméricas verdes com a presença de prata (SpF20AgUV0) e sem a presença dessa substância (SpFUV0). As amostras resultantes, SpF20AgUV10C e SpFUV10C, foram analisadas para determinar o impacto da radiação na formação da cerâmica de Y123. As mudanças físicas observadas nas duas mantas são apresentadas na Figura 44.



Figura 44. Mudanças físicas das amostras SpFUV0 e SpF20AgUV0 após irradiação UVC por 10 horas contínuas.

Cada uma das amostras foi submetida a processo de calcinação a 600 °C, e sinterização a temperaturas de 925 °C para amostras sem a presença da prata e 895 °C, aquelas com prata. Os difratogramas são apresentados na Figura 45.

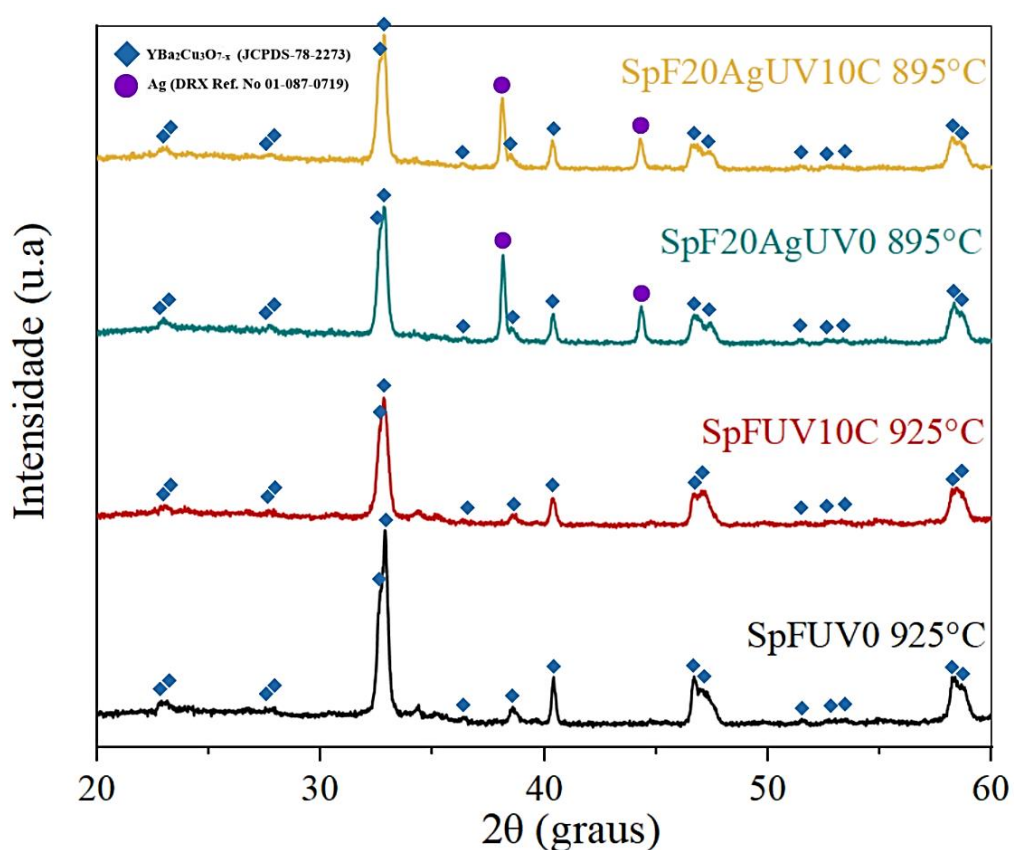


Figura 45. Difratograma de raios X das amostras SpFUV0, SpFUV10C, SpF20AgUV0 e SpF20AgUV10C.

Analisando os diferentes difratogramas da Figura 45, se observam algumas mudanças nos planos cristalográficos da cerâmica que provém da manta polimérica verde sem a presença da prata quando foi irradiada por 10 horas (SpFUV10C 925°C). As mudanças observadas foram o leve deslocamento do pico entre 40° e 41° do plano 113 da cerâmica, a inversão dos picos entre 46° e 48° dos planos 006-020 e 200, que poderia indicar um menor conteúdo de oxigênio na estrutura e finalmente a unificação dos picos entre 58° e 59.9° dos planos 116 e 213 da cerâmica. Na comparação dos difratograma das amostras contendo prata (SpF20AgUV0 e SpF20AgUV10C) não foi observada uma grande alteração dos planos cristalográficos da cerâmica após 10 horas de irradiação da manta polimérica verde de partida com luz UVC.

Outro processo avaliado foi a influência da radiação UVC na formação da fase cerâmica Y123, sem a aplicação de fluxo de oxigênio. Para isso, as amostras SpF0.2AgUV0 e SpF20AgUV0 foram calcinadas a 600 °C e, em seguida, irradiadas com luz UVC por 1 hora (SpF0.2AgUV1 e SpF20AgUV1). Posteriormente, todas as amostras foram sinterizadas a 895 °C, sem fluxo de oxigênio. Os diferentes difratogramas obtidos se observam nas Figuras 46 e 47.

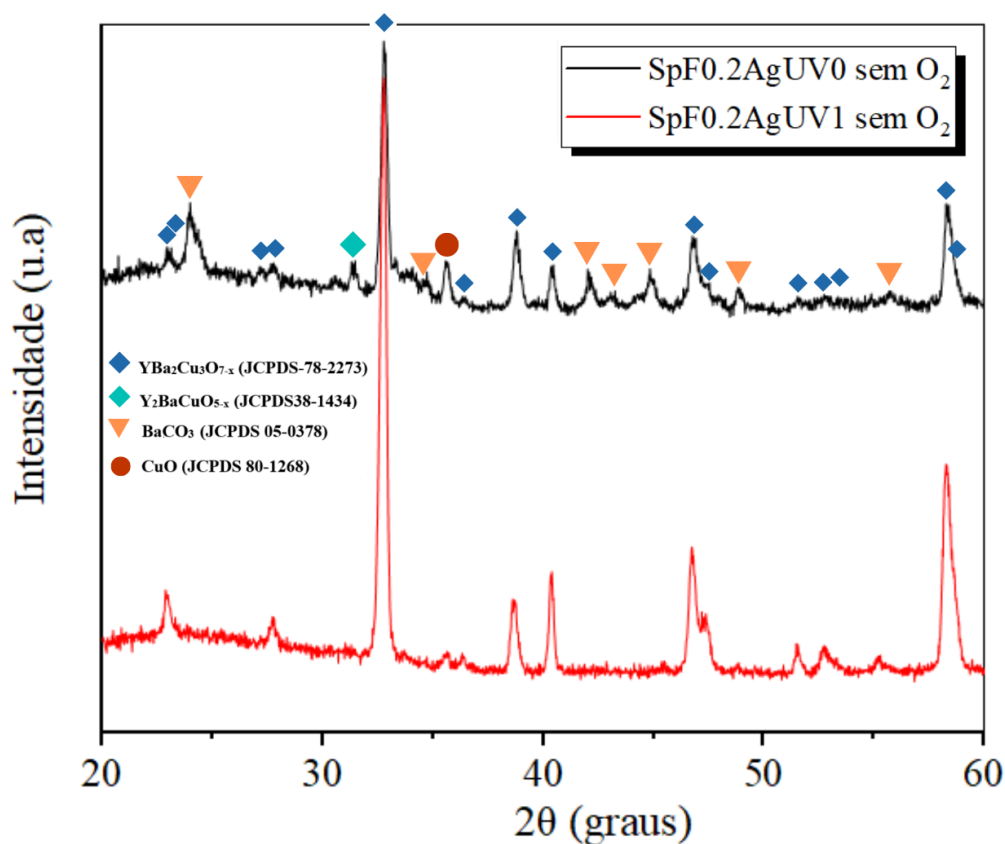


Figura 46. Difratograma de raios X das amostras SpF0.2AgUV0 e SpF0.2AgUV1 sem fluxo de oxigênio.

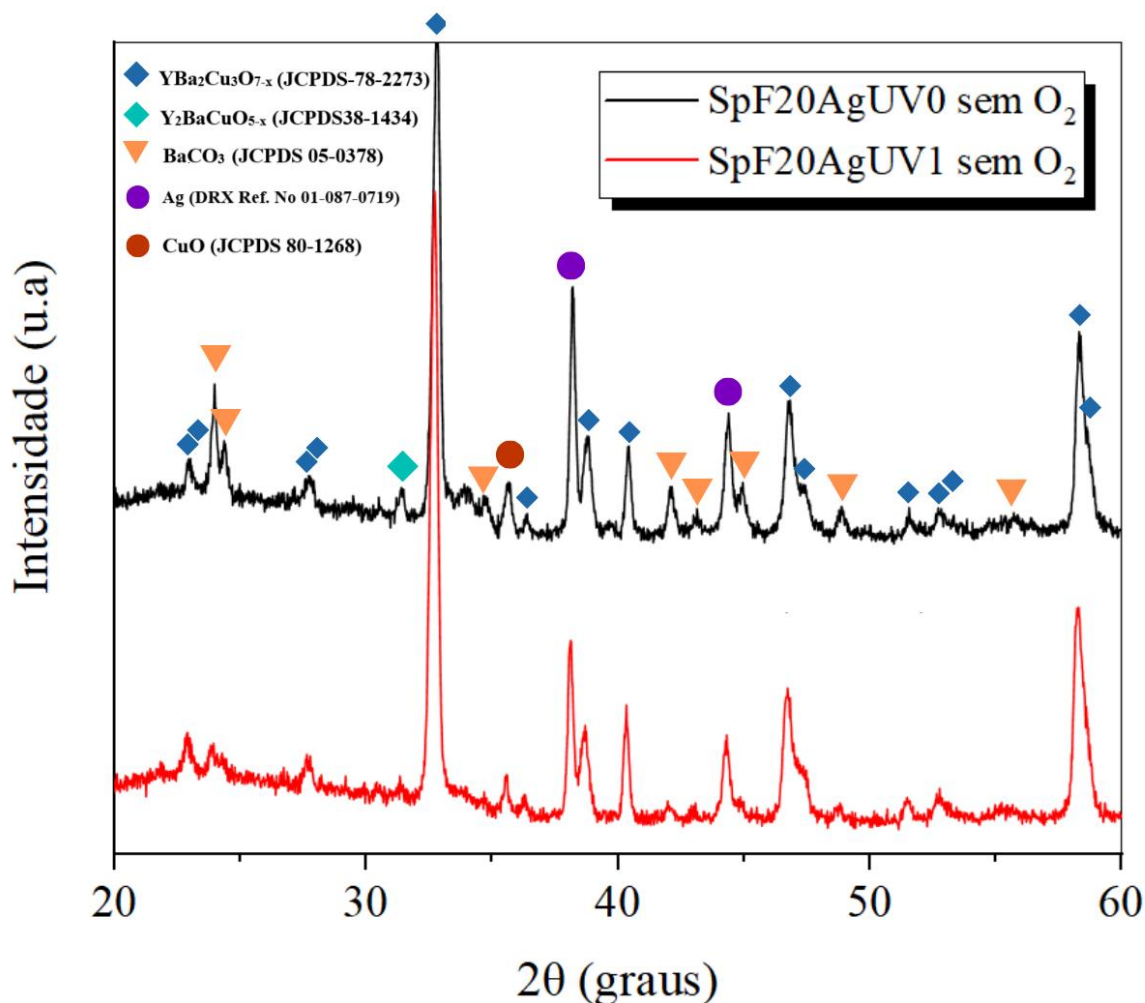


Figura 47. Difratograma de raios X das amostras SpF20AgUV0 e SpF20AgUV1 sem fluxo de oxigênio.

Como pode-se observar nas Figuras 46 e 47 inicialmente há formação da fase cerâmica de Y123 ortorrômbica na ausência de um fluxo contínuo de oxigênio no processo de sinterização, mas com a presença de uma grande quantidade de fases secundárias atribuídas a compostos intermetálicos intermediários como carbonato de bário (BaCO_3), óxido cúprico (CuO), fase cerâmica de Y-211 de estrutura tetragonal e à presença de prata metálica. É importante ressaltar que para ambas as concentrações de prata se observa uma melhora na formação da fase cristalina do Y123 ortorrômbico após a irradiação UVC por uma hora, diminuindo a formação de algumas fases secundárias no processo.

A interação da radiação UVC com a prata em solução também foi avaliada. Para isso, a solução salina e a solução precursora contendo maior concentração de prata (20 wt% Ag) foram irradiadas por 1 e 2 h. Nesta avaliação, foram observadas mudanças físicas óbvias nas

soluções. Na solução precursora foram observadas algumas camadas superficiais de cor prateada, outras ficaram pretas após a primeira hora de irradiação e outras regiões de coloração marrom aderiram à placa após a segunda hora de irradiação. Estas camadas puderam ser removidas com a adição de solvente metanol (Figura 48). As camadas prateadas podem ser atribuídas à formação de prata metálica (Ag^0) formadas pela fotorredução dos íons prata (Ag^+) [93], enquanto as camadas pretas e marrons podem ser atribuídas à formação de óxido de prata (Ag_2O) no meio reacional produto da oxidação dos átomos de prata metálica [97].

Na solução salina foi observada coloração preta em algumas regiões após 1 h de irradiação, que se intensificou após a segunda hora de irradiação, mas sem a presença de camadas de coloração prateada. Da mesma forma, esta camada superficial pode ser removida com a adição de metanol (Figura 49).

Pode-se citar então que em ambas as situações, a interação da radiação UVC com o teor de prata adicionado ao sistema interrompe o processo de obtenção de nanofibras poliméricas por SBS devido à heterogeneidade das soluções após a irradiação.

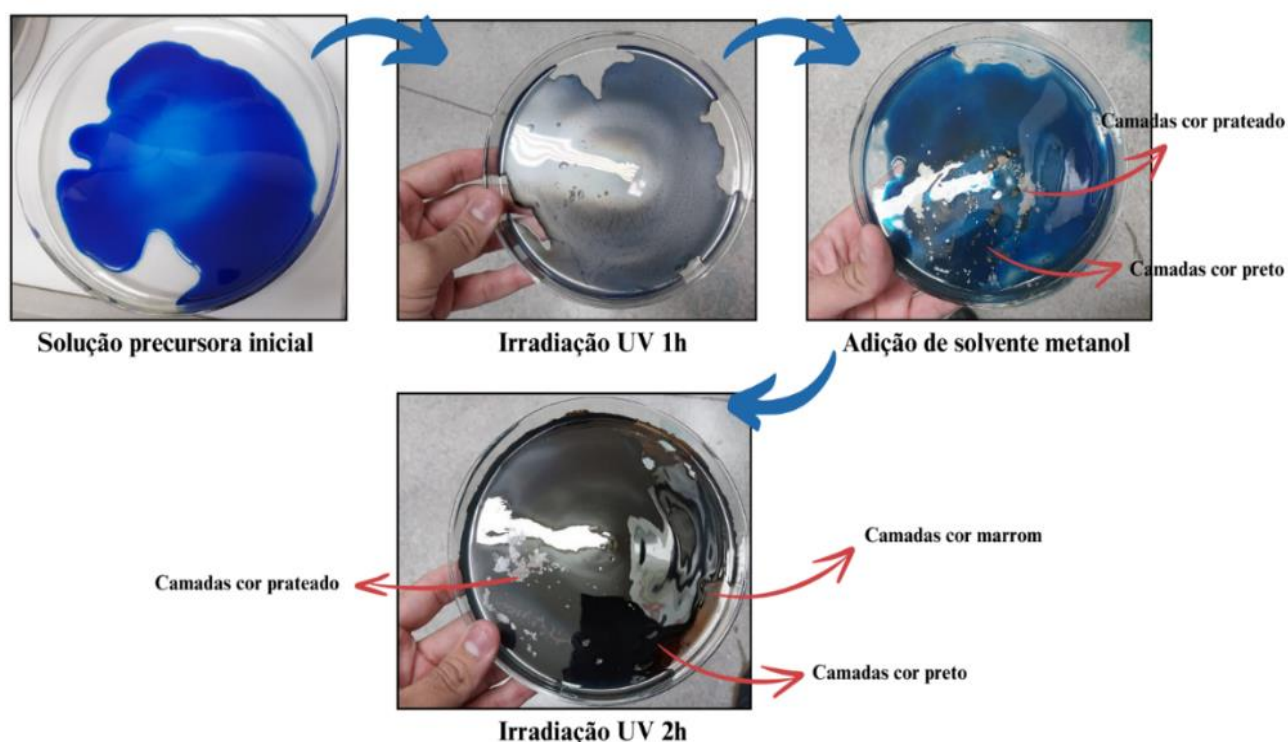


Figura 48. Interação da solução precursora com 20 wt% Ag com a radiação UVC por 1 e 2h.

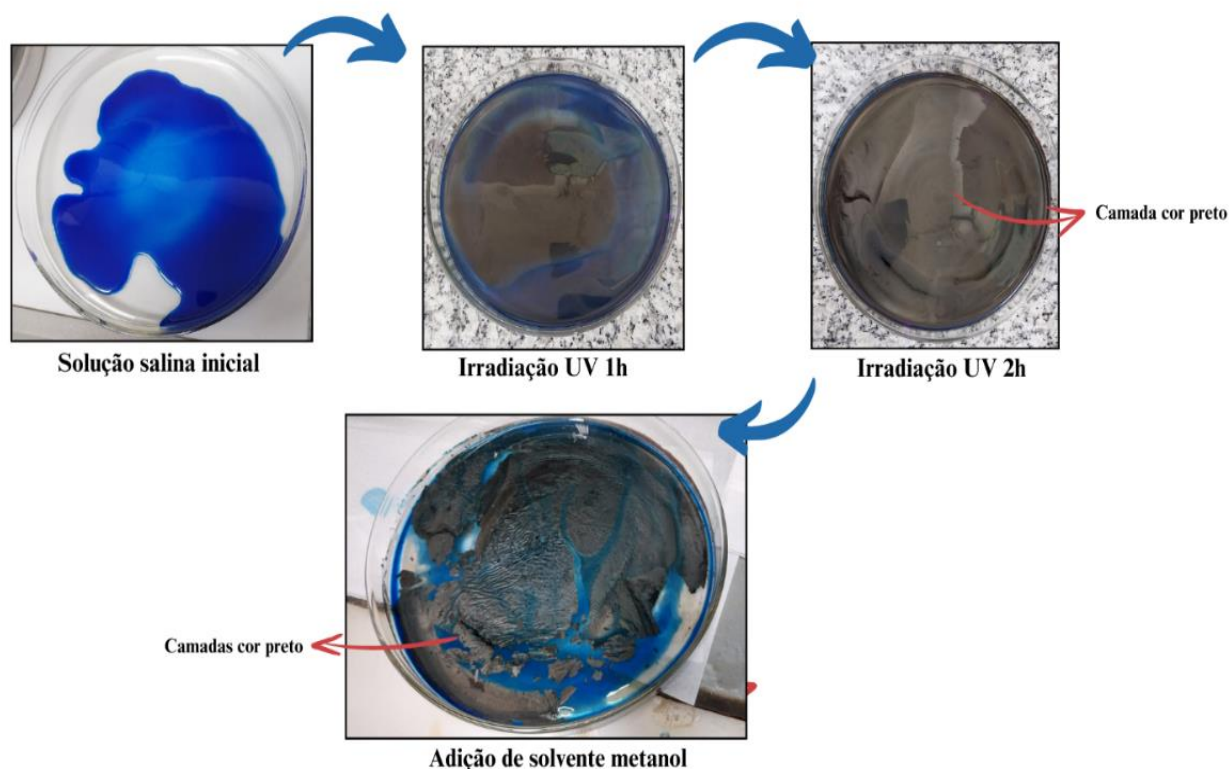


Figura 49. Interação da solução salina com 20 wt% Ag com a radiação UVC por 1 e 2h.

Também foi realizada análise UV-vis da solução para ambos os processos, a fim de observar se houve a formação de nanopartículas de prata. Porém, não foi obtida algum tipo de nanopartícula nos tempos de irradiação aplicados, devido à ausência de bandas de absorção em torno de 400 nm, atribuídas à banda plasmônica das espécies citadas. O mesmo experimento foi realizado com irradiações mais sutis da solução salina, em períodos de 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 120 segundos. Novamente, não foi observada nenhuma banda de absorção que pudesse ser atribuída à formação de nanopartículas de prata, em suas diferentes morfologias. Esses resultados sugerem que o sistema utilizado para a formação da cerâmica YBCO na fase ortorrômbica, conforme a formulação aplicada, não favorece a formação de nanopartículas de prata na presença de radiação UVC em solução. Alguns fatores que podem estar contribuindo para essa falta de atividade incluem a maior estabilidade dos íons de prata em solução, devido à formação de quelatos com o ácido acrílico, bem como a formação de íons complexos de diaminoprata (I) ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) pela reação com o hidróxido de amônio. Além disso, a formação de complexos envolvendo o par de elétrons ressonante do oxigênio do polímero PVP na solução precursora também pode desempenhar um papel importante nesse processo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Nanofibras poliméricas e nanofibras cerâmicas de Y123 foram obtidas com sucesso na presença de radiação UVC no processo para cada um dos experimentos realizados, *i.e* irradiação das mantas poliméricas, irradiação da solução salina e irradiação da solução precursora.

A radiação UVC causou ligeiro aumento nas temperaturas de formação das espécies intermediárias e das espécies cerâmicas de Y123 nas fases ortorrômbica I e II, observado através de análise térmica diferencial.

Não foram observadas alterações significativas no diâmetro médio e na morfologia das nanofibras em cada uma das etapas do processo de formação do produto cerâmico Y123, avaliadas através da análise MEV.

O produto cerâmico Y123 na fase ortorrômbica foi obtido satisfatoriamente nos diferentes experimentos realizados com intervenção da radiação UVC, verificado através de análise de difração de raios X.

Obteve-se a formação da fase cerâmica ortorrômbica de Y123 na ausência de um fluxo contínuo de oxigênio durante o processo de sinterização. No entanto, observou-se a presença significativa de fases secundárias, atribuídas a compostos intermetálicos intermediários.

Observou-se uma melhoria na formação da fase cristalina do Y123 ortorrômbico nas amostras com ambas as concentrações de prata, sem fluxo de oxigênio, após da irradiação UVC por uma hora, diminuindo a formação de algumas fases secundárias no processo.

Foram observadas bandas de absorção no UV-visível relacionadas à formação de nanopartículas de prata com morfologia esférica durante a irradiação das mantas poliméricas verdes. Além disso, com o aumento do tempo de irradiação, verificaram-se mudanças nas bandas de absorção, que podem ser atribuídas ao crescimento do diâmetro das nanopartículas ou à transição para uma morfologia cúbica.

Observou-se que a exposição à radiação UVC nas soluções salina e precursora de Y123 contendo prata causou mudanças físicas que impediram a produção de nanofibras poliméricas. Isso ocorreu devido às reações de fotoredução do elemento prata presente nas soluções.

As soluções precursoras para a obtenção das nanofibras cerâmicas contendo apenas os íons de Y, Ba e Cu não apresentaram fotossensibilidade à radiação UVC diferentemente da solução contendo íons de prata.

REFERENCIAS

- [1] S. N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, “Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges”, *Materials Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/d0ma00807a.
- [2] EPA, USEPA. "Technical fact sheet–nanomaterials." (2017).
- [3] J. Amaya, W. Quiroga, “Nanomateriales: uma clasificación desde sus dimensiones”, *Revista Química e Industria*, pp. 10-12, 2019.
- [4] L. A. Mercante, R. S. Andre, J. B. Macedoc, A. Pavinatto, e D. S. Correa, “Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década”, *Química nova*, vol. 44, pp. 717-736, 2021, doi:10.21577/0100-4042.20170721.
- [5] G. C. Dadol, A. Kilic, L. D. Tijing, K. J. A. Lim, L. K. Cabatingan, N. P. B. Tan, E. Stojanovska, Y. Polat, “Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun anofibers: Materials, methods, and applications”, *Materials Today Communications*, vol. 25, pp. 101656, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101656.
- [6] G. Xie, G. Cheng, D. Zhu, J. Yan, Junqing Ma, T. Lv, J. Zhang, W. Han and Y. Ze Long, “Progress of superconducting nanofibers via electrospinning”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 34, no. 4, pp. 043002, doi: 10.1088/1361-648X/ac232f.
- [7] O. Gohar, M. Zubair Khan, I. Bibi, N. Bashir, U. Tariq, M. Bakhtiar, M. Ramzan Abdul Karim, F. Ali, M. Bilal Hanif, M. Motola, “Nanomaterials for advanced energy applications: Recent advancements and future trends”, *Materials & Design*, vol. 241, pp. 112930, 2024, doi: 10.1016/j.matdes.2024.112930
- [8] A.E Carrillo Fernández, Mecanismos de crecimiento y desarrollo microestructural de cerámicas superconductoras texturadas, Universidad Autónoma de Barcelona, 2016.
- [9] E. Benavidez, C.J.R. Gonzalez Oliver, R. Caruso, O. De Sanctis, “Chemical method to prepare $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) films by dipping onto $\text{SrTi}(\text{Nb})\text{O}_3$ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 62, no. 1, pp. 9-17, 2000, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00128-5.
- [10] A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, “The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis”, *Materials Horizons*, vol. 3, no. 91, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [11] Pechini. M. P, “Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor” US Patent n. 3.330.697, 7 nov. 1967.
- [12] B. Bera, “Literature Review on Electrospinning Process (A Fascinating Fiber Fabrication Technique)”, *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*, vol. 2, no. 8, pp. 972-984, 2016.

- [13] A. Temidayo Odularu, “Basic Principles of Electrospinning, Mechanisms, Nanofibre Production, and Anticancer Drug Delivery”, *Journal of Chemistry*, vol. 2022, Article ID 9283325, pp. 15, 2022, doi: 10.1155/2022/9283325.
- [14] J. Elinor e R. Guterman,” Designing Solutions for Electrospinning of Poly(ionic liquids)”, *Macromolecules*, vol. 52, no. 14, pp. 5223–5230, 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b00691.
- [15] M. Fonseca Martins, Caracterização de micro e nanofibras de PLA produzidas através da fiação por sopro em solução com a incorporação de óleo de candeia e α -Bisabolol, Universidade Federal de Paraíba, 2015.
- [16] E.S. Medeiros; G. M. Glenn; A. P. Klamczynski; W. J. Orst; L. H. C. Mattoso. “Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions”. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, num. 4, pp. 2322-2330, 2009, doi:10.1002/app.30275.
- [17] J. Carriles, P. Nguewa, G. González-Gaitano, “Advances in Biomedical Applications of Solution Blow Spinning”, *International Journal de Molecular. Sciences*, vol. 24, pp. 14757, 2023, doi: 10.3390/ijms241914757.
- [18] J. C. Gonalez, T. L. Freire Félix, F. Nunes Gouveia, J. A. Alves Camargos, P. Gomes Ribeiro, “Efeito da radiação ultravioleta na cor da madeira de freijo (*cordia goeldiana huber*) após receber produtos de acabamentos”, *Ciência Florestal*, vol. 20, no. 4, 2010, pp. 657-664, ISSN 0103-9954.
- [19] R. Aganthan Ramanathan, Modificação da superfície de materiais para superhidrofobicidade e hidrofiliidade, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- [20] F. Kessler, S. Kuhn, C. Radtke, A. F. Michels, F. Horowitz e D. E. Weibel, “Modificação superficial de filmes de polissulfona por irradiação UV assistida em presença de gases ou vapores reativos”, *Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- [21] L. Freire da Silva, Influência dondice de radiação ultravioleta e salinidade na degradação de microplásticos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio grande do Sul, Brasil, 2021.
- [22] K. S. Silva, M. L. Batista, L. D. Porfiro, “Estudo da Efcincia de Bloqueio da Radiação Ultravioleta pelos Principais Tipos de Vidros Utilizados na Construção Civil”, *Revista Anápolis Digital*, vol. 11. no. 2, 2020.
- [23] V. M. Kuckertt, E. Freire, G. A. Carvalho, “Avaliação das propriedades de policarbonato com aditivos anti-ultravioleta submetidos a envelhecimento acelerado”, *Anais do 10 Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, PR, 2009.
- [24] Z. Chen, G. Brocks, S. Tao, P. A. Bobbert, “Unified theory for light-induced halide segregation in mixed halide perovskites”, *Nature communications*, vol. 12, no.1, p. 2687, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-23008-z.
- [25] Ville Myllari, Tero-Petri Ruoko, Pentti Jarvel, “The effects of UV irradiation to polyetheretherketone fibres e Characterization by different techniques”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 109, pp. 278-284, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.003.

- [26] R. Mello Di Benedetto, M. V. Gelfuso, D. Thomazini, “Influence of UV radiation on the physical-chemical and mechanical properties of banana fiber”, *Materials Research*, vol. 18, pp. 265-272, 2015, doi: 10.1590/1516-1439.371414.
- [27] K. Nasri, L. Toubal, E. Loranger, D. Koffi, “Influence of UV irradiation on mechanical properties and drop-weight impact performance of polypropylene biocomposites reinforced with short flax and pine fibers”, *Composites Part C: Open*, vol.9, p.100296, 2022, doi: 10.1016/j.jcomc.2022.100296
- [28] A. Heikkilä, “Methods for assessing degrading effects of UV radiation on materials”, *Finnish Meteorological Institute Contributions*, no. 111, 2014.
- [29] P. Pureur, “Supercondutividade: cem anos de desafios”, *Revista USP*, no. 92, pp. 142-156, 2012.
- [30] D. Van Del, P. Kes, “The Discovery of Superconductivity”, *Europhysics News*, vol. 42, no. 1, pp. 21-25, 2011, doi: 10.1051/epn/2011104
- [31] F. M. Araújo Moreira, A. J. C. Lanfredi, C. A. Cardoso, W. Maluf, A. Mombrú, C. Navau, “O fascinante mundo dos materiais supercondutores”, *Revista Univerciencia*, num. 2, pp. 39-48, 2002.
- [32] Z. Al-Ruqaishi, C.H. Raymond Ooi, “Multilayer neural network models for critical temperature of cuprate superconductors”, *Computational Materials Science*, vol. 241, pp. 113018, 2024, doi: 10.1016/j.commatsci.2024.113018.
- [33] S. Tolendiuly, A. Sovet and S. Fomenko, “Effect of Doping on Phase Formation in YBCO Composites”, *Journal of Composites Science*, vol. 7, no. 517, 2023, doi: 10.3390/jcs7120517.
- [34] S.H. Pereira, M. G. Félix, “100 anos de supercondutividade e a teoria de Ginzburg-Landau”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 35, num. 1, p. 1313, 2013.
- [35] E. Raphaela, M. Nascimento Silva, R. Szostak, M. A. Schiavon, A. F. Nogueira, “Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente”, *Química Nova*, vol. 41, no. 1, pp. 61-74, 2018, doi: 10.21577/0100-4042.20170127.
- [36] V. H. D. Araújo, G. M. Fernandes, G. C. Costa, L. J. Santos, J. C. Tristão, “Recentes Avanços no Uso do Fulereno-C60 e Seus Derivados como Aditivos e Intercamadas em Células Solares de Perovskita”, *Revista Virtual de Química*, vol. 14, no. 3, pp. 427-442, 2022, doi: 10.21577/1984-6835.20220095.
- [37] X. Gui, B. Lv, and W. Xie, “Chemistry in Superconductors”, *Chemical Review*, vol. 121, pp. 2966–2991, 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00934.
- [38] J. E Tovar Herazo, Estudio de los cambios en la estructura cristalina de la Perovskita compleja YBaCaCuO mediante la técnica de difracción de rayos X, Universidad de Sucre, 2022.

- [39] S. M. Hayden and J. M. Tranquada, “Charge Correlations in Cuprate Superconductors”, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 15, pp. 215–35, 2024, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-032922-094430.
- [40] E. Stilp, A. Suter, T. Prokscha, Z. Salman, E. Morenzoni, H. Keller, P. Pahlke, R. Huhne, C. Bernhard, Ruixing Liang, W. N. Hardy, D. A. Bonn, J. C. Baglo, R. F. Kiefl, “Controlling the near-surface superfluid density in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ by photo-illumination”, *Scientific reports*, vol. 4, no. 1, p. 6250, 2004, doi: 10.1038/srep06250
- [41] J. Song, Z. Li and H. Wu, “Blowspinning: a new choice for nanofibers”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 30, pp. 33447–33464, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c05740.
- [42] G. C. Dadol, A. Kilic, L. D. Tijing, K. Joseph A. Lim, L. K. Cabatingan, N. Peter B. Tan, E. Stojanovska, Y. Polat, “Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications”, *Materials Today Communications*, Vol. 25, pp.101656, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101656.
- [43] G. Schiavão Padovani, A. O. Sanches, M. R. Moura Aouada, L. F. Malmonge, F. Rogério de Paula, “Photocatalytic and antimicrobial efficacy of PVDF/TiO₂ membranes fabricated by solution blow spinning”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 1, pp. e54761, 2024, doi: 10.1002/app.54761.
- [44] R. T. Paschoalin. Desenvolvimento de nanofibras poliméricas por fiação a sopro em solução visando aplicação em engenharia de tecido. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Carlos – UFSCar – SP, p. 111, 2017.
- [45] J. E. Oliveira, E. A. Moraes, R. G. F. Costa, A. S. Afonso, L. H. C. Mattoso, W. J. Orts, E. S. Medeiros, “Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D, L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, pp. 3396–3405, 2011, doi: 10.1002/app.34410.
- [46] P. Franco, I. de Marco, “The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Review” *Polymers*, vol. 12, num. 5, p. 1114, 2020, doi: 10.3390/polym12051114.
- [47] A. Das, A. Roy, N. Paul, “Kinetic study of chromium (III) – PVP complex by using radio-tracer technique”, *Computer Science & Information Technology*, pp. 461–471, 2014.
- [48] A. Mara de Amorim, Estudo das propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas de complexos formados entre o polímero polivinilpirrolidona [PVP] e sais de cobre (II), Universidade federal de Santa Catarina, 2010.
- [49] M. Asem Alkourdi, M. Hassoun, and M. Al-Raei, “Superconductors and the periodic penetration parameter: Defining and utilizing in diverse applications”, *AIP Advances*, vol. 14, pp. 025026, 2024, doi: 10.1063/5.0186939.
- [50] M. Rotta, L. Zadorosny, C.L. Carvalho, J.A. Malmonge, L. F. Malmonge, R. Zadorosny, “YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning”, *Ceramics International*, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.152.

- [51] A. M. Caffer, D. A. D. Chaves, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, W. A. Ortiz, R. Zadorosny and M. Motta, "Optimum heat treatment to enhance the weak-link response of Y123 nanowires prepared by Solution Blow Spinning", *Superconductor Science and Technology*, vol. 34, no. 2, pp. 025009, 2021, doi:10.1088/1361-6668/abc8d2.
- [52] A. L. Pessoa, A. Koblishka-Veneva, C. L. Carvalho, R. Zadorosny, M. R. Koblishka, "Microstructure and paramagnetic Meissner effect of YBa₂Cu₃O_y nanowire networks", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 360, pp. 1-10, 2020, doi: 10.1007/s11051-020-05076-2
- [53] A. Nascimento Bitencourt da Silva, M. R. de Moura, R. Zadorosny, "Formation of copper oxide II in polymer solution-blow-spun fibers and the successful non-woven ceramic production", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 278, pp. 125525, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125525
- [54] M. Rotta, D. K. Namburi, Y. Shi, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, J. H. Durrell, D. A. Cardwell, R. Zadorosny, "Synthesis of Y₂BaCuO₅ nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, YBCO bulk superconductors", *Ceramics International*, vol. 45, no. 3, pp. 3948–3953, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.068.
- [55] A. Lourenço Pessoa, Obtenção da solução precursora, produção e caracterização de fibras cerâmicas de YBCO+Ag pela técnica de fiação por sopro de solução, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2021.
- [56] M. Batista Ferreira Junior, D. Araujo Dalbuquerque Chaves, M. J. Van Bael, M. Motta, W. Aires Ortiz, R. Zadorosny, "YBCO nanofibers produced by solution blow spinning doped with Ni and Zn at low concentrations", *Superconductor Science and Technology*, 2025, doi: 10.1088/1361-6668/adc0c6.
- [57] X Tang, T Yang, D Yu, H Xiong, S Zhang, "Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin", *Environment International*, vol. 185, pp. 108535, 2024, doi: 10.1016/j.envint.2024.108535.
- [58] M. M. Delorme, J. T. Guimarães, N. M. Coutinho, C. F. Balthazar, R. S. Rocha, R. Silva, L.P. Margalho, T. C. Pimentel, M. C. Silva, M. Q. Freitas, D. Granato, A. S. Sant'Ana, M. C. K.H. Duarte, A. G. Cruz, "Ultraviolet radiation: An interesting technology to preserve quality and safety of milk and dairy foods", *Trends in Food Science & Technology*, vol. 102, pp. 146-154, 2020, doi: 10.1016/j.tifs.2020.06.001.
- [59] A. Heikkilä, "Methods for assessing degrading effects of UV radiation on materials", *Finnish Meteorological Institute Contributions*, no. 111, 2014.
- [60] K. Nasri, L. Toubal, E. Loranger, D. Koffi, "Influence of UV irradiation on mechanical properties and drop-weight impact performance of polypropylene biocomposites reinforced with short flax and pine fibers", *Composites Part C: Open Access*, vol. 9, pp. 100296, 2022, doi: 10.1016/j.jcomc.2022.100296.
- [61] A. L. Andradý, A. M. Heikkilä, K. K. Pandey, L. S. Bruckman, C. C. White, M. Zhu, L. Zhu, "Effects of UV radiation on natural and synthetic materials", *Photochemical &*

Photobiological Sciences, vol. 22, no. 5, pp. 1177-1202, 2023, doi: 10.1007/s43630-023-00377-6

[62] Y. Chen, W. Bian, W. Huang, X. Tang, G. Zhao, L. Li, N. Li, W. Huo, J. Jia & C. You, “High critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting films prepared through a DUV-assisted solution deposition process”, *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 38257, 2016, doi: 10.1038/srep38257.

[63] A. Han, H. Ding, J. K. Hon Tsoi, S. Imazato, J. P. Matinlinna, and Z. Chen, “Prolonged UV-C irradiation is a double-edged sword on the zirconia surface”, *ACS Omega*, vol. 5, no. 10, pp. 5126–5133, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b04123.

[64] H. Matsui, K. Tsukada, T. Tsuchiya, M. Sohma, I. Yamaguchi, T. Kumagai, T. Manabe, “Reduced crystallization time of YBCO in a fluorine-free MOD process using uv-lamp irradiation”, *Physica C*, vol. 471, pp. 960–962, 2011, doi: 10.1016/j.physc.2011.05.099.

[65] X. Zhu, P. Lu, W. Chen, J. Dong, “Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies”, *Polymer*, vol. 51, pp. 3054e3063, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.05.006.

[66] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J-L Gardette, “Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 2257–2266, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.007.

[67] M. Rotta, M. Motta, A. Lourenço Pessoa, C. Luiz Carvalho, C. Vanderlei Deimling, P. Noronha Lisboa-Filho, W. Aires Ortiz, R. Zadorosny, “One-pot-like facile synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting ceramic: Using PVP to obtain a precursor solution in two steps”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, pp. 122607, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122607.

[68] X. Yang, W. T. Wang, L. Liu, Y. Zhao, “Rapid Pyrolysis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films by Fluorine-Free Polymer-Assisted Chemical Solution Deposition Approach”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 32, pp. 3747-3753, 2019, doi:10.1007/s10948-019-05146-0.

[69] S. Hong, R. Song Kim, Y. Qi, Xingming Zhao, S. H. Kim, Y. Gwang Ryu, “Thermal decomposition of precursor of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting layer”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 136, pp. 2801–2813, 2023, doi: 10.1007/s11144-023-02486-w.

[70] A. Harabora, P. Rotarua, N. A. Haraborb, P. Nozar, A. Rotaru, “Orthorhombic YBCO-123 ceramic oxide superconductor: Structural, resistive and thermal properties”, *Ceramics International*, vol. 45, pp. 2899–290, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.07.272.

[71] M.D Vázquez Navarro, A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, Universidade de Cambridge, Inglaterra, Reino Unido, 1998.

[72] X.P. Jiang, J.S. Zhang, J.G. Huang, M. Jiang, G.W. Qiao, Z.Q. Hu and C.X. Shi, “Study on solid state reaction process of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound”, *Materials Letters*, vol. 7, no. 7,8, 1988.

- [73] F. Tair, L. Carreras, J. Camps, J. Farjas, P. Roura, A. Calleja, T. Puig, X. Obradors, “Melting temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at subatmospheric partial pressure”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 787e792, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.072.
- [74] H. M. Zidana, E. M. Abdelrazekb, A. M. Abdelghanyc, A. E. Tarabiahd, “Characterization and some physical studies of PVA/PVP filled with MWCNTs”, *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 904–913, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.04.023.
- [75] E.M. Abdelrazek, I.S.Elashmawi, S.Labeeb, “Chitosan filler effects on the experimental characterization, spectroscopic investigation and thermal studies of PVA/PVP blend films”, *Physica B*, vol. 405, pp. 2021–2027, 2010, doi:10.1016/j.physb.2010.01.095.
- [76] J.E. Martín-Alfonso, E. Číková, M. Omastová, “Development and characterization of composite fibers based on tragacanth gum and polyvinylpyrrolidone”, *Composites Part B*, vol. 169, pp. 79–87, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.04.005.
- [77] K. Gomes de Castro Monsore, A. Oliveira da Silva, S. de Sant´, A. Oliveira, J.G. Passos Rodrigues, R. Pondé Weber, “Influence of ultravioleta radiation on polymethylmethacrylate (PMMA)”, *Journal of materials research and technology*, vol. 8, no. 5, pp. 3713–3718, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.06.023.
- [78] A. El-Hag Ali, A. I Raafat, G. Mahmoud, N. Badway, M. El-Mottaleb, M. Elshahawy, “Photocatalytic Decolorization of Dye Effluent Using Radiation Developed Polymeric Nanocomposites”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 26, pp. 606-615, 2016, doi: 10.1007/s10904-016-0346-2
- [79] S. G. Abd Alla, H. M. Nizam El-Din, A. Wahab M. El-Naggar, “Structure and swelling-release behaviour of poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and acrylic acid (AAc) copolymer hydrogels prepared by gamma irradiation, *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 2987–2998, 2007, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.04.016.
- [80] M. Dhara, “Polymer hydrogels: Classification and recent advances”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 61, no. 5, pp. 265-288, doi: 10.1080/10601325.2024.2328733.
- [81] G.J.M. Fachine, J.A.G. Barros, M.R. Alcântara, L.H. Catalani, “Fluorescence polarization and rheological studies of the poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by UV radiation”, *Polymer*, vol. 47, no. 8, pp. 2629–2633, 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.001.
- [82] K. Akio Weege, Produção de nãotecidos de PVP (polivinilpirrolidona) e mucilagem de chia como agente hemostático via fiação a sopro de solução (SBS), Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2022.
- [83] M. Silva Schaeffer, Fotomodificação superficial de fibras de PBAT produzidas via Solution Blow Spinning, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- [84] J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, W. J. Orts, and E. S. Medeiros, “Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and

Solution Blow Spinning: A Comparative Study”, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, no. 1, pp. 409572, 2013, doi: 10.1155/2013/409572.

[85] A. Beriso, “Superconductors, Their History and Applications”, *Advances in Physics Theories and Applications*, vol. 77, pp. 2225-0638, 2019, doi: 10.7176/APTA.

[86] J. M. Juárez-Lopez, A. Guillén-Cervantes, J. G. Quiñones-Galván, K. E. Nieto-Zepeda, O. Zelaya-Angel, J. Santos-Cruz, E. Díaz-Valdés, G. Contreras-Puente and F de Moure-Flores, “Structural and morphological characterization of YBa₂Cu₃O_{7-x} films deposited by screen printing from YBa₂Cu₃O_{6.962} superconductor in bulk”, *Materials Research Express*, vol. 7, no. 9, pp. 096001, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/abadd0.

[87] B. A. Howe, Crystal Structure and Superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x}, Minnesota State University, Mankato, 2014.

[88] A. Harabor, P. Rotaru, N. Adrian Harabor, P. Nozar, A. Rotaru, “Structural, thermal and superconducting properties of Ag₂O-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} composite materials”, *Ceramics International*, vol. 49, 14904–14916, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.100.

[89] C. Matei, D. Berger, A. Dumbrava, E. Gheorghe, “Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 93, 2020, doi: 10.1007/s10971-019-05145-6.

[90] G. B. Cai, S. Feng Chen, L. Liu, S.H. Yu, “1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth”, *Crystengcomm*, vol. 12, 2010, doi: 10.1039/b911426m.

[91] A. Ananth and Y. Sun Mok, “Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Assisted Synthesis of Ag₂O Nanomaterials and Ag₂O/RuO₂ Nanocomposites”, *Nanomaterials*, vol. 6, no. 3, 2016, doi: 10.3390/nano6030042.

[92] C. Cerconi, P. Pablo González-Borrero, “Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini”, *Journal matéria*, vol. 18, pp. 1510-1524, 2013, doi: 10.1590/S1517-70762013000400012.

[93] M. Shafiey Dehaj, M. Zamani Mohiabadi, “Experimental study of water-based CuO nanofluid flow in heat pipe solar collector”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 137, doi: 10.1007/s10973-019-08046-6.

[94] A. R. Indhu, L. Keerthana, G. Dharmalingam, “Plasmonic nanotechnology for photothermal applications –an evaluation”, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 14, pp. 380–419, 2023, doi: 10.3762/bjnano.14.33

[95] B. Mekuye, “The Impact of Size on the Optical Properties of Silver Nanoparticles Based on Dielectric Function”, *Nanotechnology and Nanomaterials Annual*, vol. 2024, 2023, doi: 10.5772/intechopen.113976.

[96] V. Pawlik, S. Zhou, S. Zhou, D. Qin, and Y. Xia, “Silver Nanocubes: From Serendipity to Mechanistic Understanding, Rational Synthesis, and Niche Applications”, *Chemistry of Materials*, vol. 35, 3427–3449, 2023, doi: 10.1021/acs.chemmater.3c00472

[97] D. Lu, Q. Liu, T. Zhang, Y. Cai, Y. Yin & G. Jiang, “Stable silver isotope fractionation in the natural transformation process of silver nanoparticles”, *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 682–686, 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.93.

PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de investigar a influência da radiação UVC no processo de formação de nanofibras cerâmicas pela técnica de fiação por sopro em solução ou *Solution Blow Spinning* (SBS), propõem-se as seguintes direções para trabalhos futuros:

Realizar medições magnéticas das amostras obtidas para avaliar os efeitos da radiação UVC nas propriedades supercondutoras dos materiais Y123 sintetizados por SBS.

Aplicar a irradiação UVC durante a formação das fibras por SBS, a fim de analisar possíveis influências *in situ* da radiação no processo de fiação.

Avaliar o impacto da radiação UVC nas mantas cerâmicas de Y123 para determinar possíveis alterações em suas propriedades ópticas.

ANEXOS

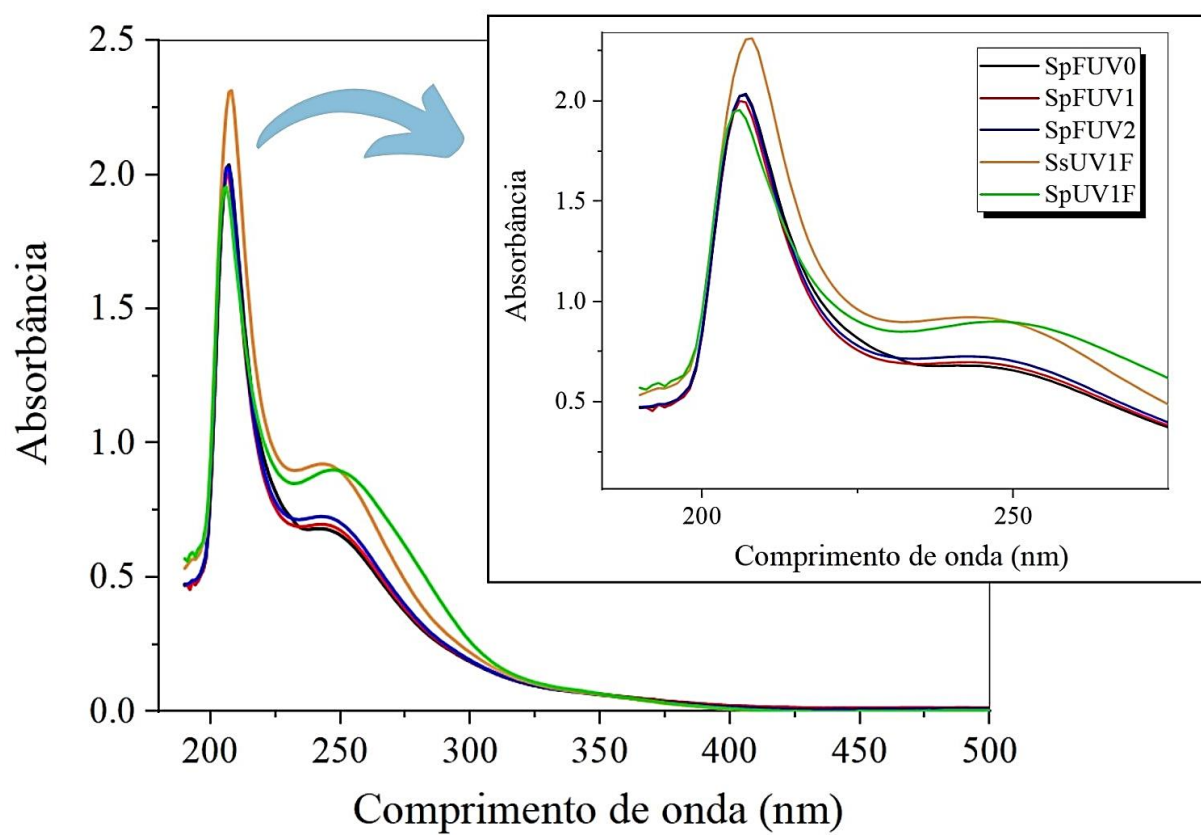


Figura A1. Comparação dos espectros UV-visível dos experimentos 1 (referência, UV 1h e UV 2h), 2 e 3.

Tabela 1. Dados da posição do pico 2θ e a largura dos picos na metade do máximo (FWMH) para o cálculo de tamanho médio do cristalito nos diferentes experimentos.

Experimento	Posição 2θ (graus)	FWHM 2θ	FWHM (rad)	Tamanho médio do cristalito (nm)
SpFUV0	22.87843	0.19476	0.003399203	36 ± 14
	23.17701	0.35347	0.006169215	
	27.74326	0.35417	0.006181433	
	27.9121	0.12642	0.002206445	
	32.62035	0.2336	0.004077089	
	32.86302	0.19657	0.003430794	
	36.39685	0.15931	0.002780484	
	38.5956	0.27084	0.00472705	
	40.40524	0.16675	0.002910337	
	46.76262	0.34615	0.006041457	
	47.54602	0.32019	0.00558837	
	51.53105	0.22014	0.003842168	
	52.69441	0.36632	0.00639349	
	53.38051	0.69135	0.012066334	
	58.3313	0.37059	0.006468016	
	58.82778	0.2593	0.004525639	
SpFUV1	22.87303	0.23824	0.004158072	31 ± 13
	23.17418	0.26655	0.004652175	
	27.73918	0.55789	0.009737017	
	27.55035	1.4863	0.025940829	
	32.57152	0.19138	0.003340211	
	32.82554	0.2209	0.003855432	
	36.38463	0.19742	0.003445629	
	38.56919	0.23354	0.004076042	
	40.3758	0.17616	0.003074572	
	46.7222	0.40904	0.007139095	

	47.51806	0.33426	0.005833938	
	51.45844	0.22169	0.00386922	
	52.6476	0.38545	0.006727372	
	53.3033	0.72793	0.012704775	
	58.30349	0.34421	0.006007598	
	58.77722	0.29387	0.005128999	
SpFUV2	22.90429	0.25196	0.004397532	31 ± 10
	23.22277	0.3382	0.005902704	
	27.68547	0.61254	0.01069084	
	27.862	0.30757	0.005368109	
	32.66071	0.25238	0.004404862	
	32.88449	0.18877	0.003294658	
	36.41796	0.2018	0.003522074	
	38.61908	0.26121	0.004558975	
	40.42372	0.17366	0.003030939	
	46.78305	0.37367	0.006521772	
	47.54183	0.34305	0.005987352	
	51.53868	0.22548	0.003935368	
	52.7328	0.3409	0.005949827	
	53.35365	0.57876	0.010101268	
	58.34528	0.34521	0.006025051	
	58.80286	0.29581	0.005162858	
SsUV1F	22.89857	0.21688	0.00378527	33 ± 9
	23.17929	0.33392	0.005828003	
	27.73573	0.49808	0.008693136	
	27.93193	0.22352	0.00390116	
	32.65176	0.23716	0.004139223	
	32.89571	0.19377	0.003381924	
	36.4396	0.18869	0.003293262	
	38.61509	0.2774	0.004841543	
	40.44264	0.18448	0.003219783	
	46.79755	0.37287	0.006507809	

	47.60243	0.3155	0.005506514	
	51.56414	0.2773	0.004839798	
	52.74265	0.30074	0.005248903	
	53.39823	0.50544	0.008821592	
	58.35224	0.33694	0.005880712	
	58.83528	0.32025	0.005589417	
SpUV1F	22.91732	0.20489	0.003576005	37 ± 15
	23.24291	0.38061	0.006642898	
	27.80561	0.39687	0.006926688	
	27.94744	0.10875	0.001898046	
	32.66453	0.22457	0.003919486	
	32.91489	0.19167	0.003345273	
	36.45069	0.16946	0.002957635	
	38.62654	0.27136	0.004736125	
	40.45579	0.16677	0.002910686	
	46.79469	0.3353	0.005852089	
	47.63965	0.2851	0.004975934	
	51.58884	0.24655	0.004303109	
	52.78766	0.60303	0.010524859	
	53.49663	0.269	0.004694936	
	58.3771	0.35956	0.006275506	
	58.8885	0.24389	0.004256684	