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

Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de *"Blow-spinning"*

Cícero Rafael Cena da Silva

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge.

Ilha Solteira
2013

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

Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais

Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de *"Blow-spinning"*

Cícero Rafael Cena da Silva

Orientador: Prof. Dr. José Antonio Malmonge.

Tese apresentada á Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Ilha Solteira
2013

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586o

Silva, Cicero Rafael Cena da.
Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de blow-spinning / Cicero Rafael Cena da Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2012
135 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais, 2012

Orientador: José Antonio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Fibras. 2. BSCCO. 3. PVP. 4. Blow-Spinning.

unesp **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de "Blow-spinning"

AUTOR: CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais , Área: FISICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

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

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

Profa. Dra. ALESSANDRA DE ALMEIDA LUCAS
Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos

Data da realização: 27 de maio de 2013.

Dedico este trabalho aos meus pais.

"Antes o pouco com Deus do que o muito sem Deus"

(Mama – Ana Teixeira)

"Um homem deve ter respeito e saber respeitar os outros"

(Papa – Cícero Cena)

- Que em sua simplicidade e desconhecimento frente à ciência me ensinaram o que se deve prezar de verdade e levar desta vida, com uma sabedoria e amor que jamais encontrarei igual -

Agradecimentos:

Agradeço imensamente e sei que jamais poderei retribuir, pela amizade, companheirismo, respeito, dedicação, conselhos – e mais uma infinidade de coisas - aos professores José Antônio Malmongee Claudio Luiz Carvalho.

A Capes pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pela orientação e oportunidade em desenvolver este trabalho.

Ao Amigo Elton C. Lima pelas valorosas contribuições na pesquisa e na vida.

Ao Professor Luiz Francisco Malmonge e Claudio Luiz Carvalho pela disponibilidade, ajuda com as medidas e estrutura laboratorial.

Aos Técnicos: Mário (Marião), Gilberto (Gilbert), Levi e Erlon. Por todo apoio e amizade e dedicação.

Ao LCE – DEMA – UFSCAR por disponibilizar a infraestrutura laboratorial.

Ao Microscopista *Elton Jose de Souza* pelas medidas de MEV.

Aos professores: Edinilton, Sakamoto, Solano, Haroldo, Hermes, Joca, Darcy Kanda, Haga, Juno, Rosangela Laurentiz, Sasaki, Marcelo Orlandi – Fonte de inspiração, admiração e considerados como Família.

Aos Colegas e Amigos: Augusto (*Firmão*), Elton (*Peta*), Gilberto (*Pelão*), Guilherme (*Beavis*), Salmo, Michael (*Pirica*), João, Alaison (*Lalo*), Lincon, Regiane, Vivian, Paulo(Bob), Gisele, Daniel (Goiano), Rafael (Leno), Gustavo (Zói), Willian (Gordo), Alex (Timão), Pedro (Carneiro), Isaac, Eduardo (gigante), Niléia (Piquena), Gabriel, Santim, Dani, Loanda, Tayla, Alexandre, Banarji, Naves, Aline (Gordinha), Colg, Lê, Scooby, MP, Bruks, Gueroba, Sâ, Tangi, Mixi, Moe, Pop, Ju (doidona), Li, Amanadinha, Leo (poltronieri), Minhoca, Beiço, Paraná. (e a todos que participaram da minha vida nos últimos 5 anos de maneira especial).

Pelo companheirismo, carinho e coragem+muita paciência de ser minha namorada.... Thalita AntoniassiCanassa.

A minha Família: Tata, Bibi, Tio Hélio, Tio Zé Cena, Tio Toim e Famílias.

RESUMO

Fibras poliméricas, compósitos e estruturas cerâmicas do tipo fibrosas foram produzidas com sucesso utilizando a recente técnica de *Blow-spinning.* As fibras poliméricas foram obtidas a partir de soluções de poli(vinil pirrolidona) - PVP dissolvido em álcool isopropílico. Um estudo sistemático sobre a influência dos parâmetros de solução (concentração, viscosidade e solvente) e os parâmetros experimentais (taxa de injeção, pressão do ar, velocidade de rotação do coletor e tamanho da agulha) sobre a formação e morfologia das fibras foi conduzido a fim de determinar as melhores condições de síntese. Os estudos realizados indicaram que não ocorrem mudanças nas propriedades térmicas ou estruturais do polímero causada devido ao processo de fiação. As fibras compósitos polímero/precursor cerâmico foram submetidas a diferentes condições de tratamento térmico, envolvendo taxa de aquecimento, tempo de tratamento e temperatura, no intuito de determinar as melhores condições de cristalização da fase cerâmica desejada, no caso o material cerâmico supercondutor $Bi_2Sr_2Cu_1Ca_2O_x$ (BSCCO-2212), procurando presevar ao final uma estrutura do tipo fibrosa. Estudos de difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados nas amostras cerâmicas para determinar suas características estruturais, microestruturais e composição finais. Os resultados indicaram que a fase desejada BSCCO (2212) foi obtida com sucesso coexistindo com uma fase secundária atribuída como $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$. A morfologia da amostra foi constituída de aglomerados grandes e contínuos, entremeados por uma estrutura do tipo fibrosa.

Palavras-chave: Blow-spinning. Fibras poliméricas, Fibras cerâmicas. BSCCO. PVP.

ABSTRACT

Polymer fibers, composite and ceramic-type fibrous structures were successfully produced using the *Blow-spinning* technique. The fibers were obtained from poly (vinylpyrrolidone) - PVP solutions by using isopropyl alcohol as solvent. A systematic study on the influence of solution parameters (concentration, viscosity and solvent) and experimental parameters (injection rate, air pressure, rotational speed of the collector and size of the needle) on the formation and morphology of the fibers was performed to determine the best conditions for synthesis. The results shown no changes in the thermal and structural properties of the polymer caused due to the spinning process. The fiber composite polymer / ceramic precursor were thermal treated at different routes, involving heating rate, treatment time and temperature in order to determine the best conditions of Bi2Sr2Cu1Ca2Ox (BSCCO-2212) superconductor phase crystallization preserving at the end the fibrous structure. Studies of x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were performed on ceramic samples to determine their structural characteristics, composition and final microstructure. The results shown that desired BSCCO (2212) phase was successfully obtained coexisting with a secondary phase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482.}$ The sample morphology was constituted of continuous agglomerate intermingled with a fiber structure.

Key-words: Blow-spinning. Ceramic fibers, Polymeric fibers. BSCCO. PVP.

Sumário

1 Introdução....8
1.1 A Técnica de "*Electrospinning*". 10
1.2 A Técnica de "*Blow-spinning*"....13
1.3 Parâmetros de solução e sua influência sobre a formação de fibras. 16
1.4 Parâmetros de processo e sua influência sobre a formação de fibras. 21
1.5 Fibras Poliméricas: Poli(vinil Pirrolidona) - PVP. 24
1.6 Processamento de Fibras cerâmicas. 26
1.6.1 Síntese e propriedades do BSCCO. 29
2 Motivações e Justificativas.... 33
3 Objetivo 34
4 Parte Experimental 35
4.1 Materiais Utilizados: 36
4.2 Preparo das soluções utilizadas na obtenção das fibras. 36
4.2.1 Preparo das soluções poliméricas. 37
4.2.2 Síntese da Solução química via rota dos Acetatos. 38
4.2.3 Preparo de Soluções precursoras do compósito Polímero/Acetato. 41
4.3 Produção de Fibras Poliméricas e Fibras compósitos Polímero/Acetato. 43
4.4 Produção das Cerâmicas e Tratamento Térmico. 45
4.5 Caracterização das amostras. 46
4.5.1 Caracterização Reológica. 46
4.5.2 Caracterizações Estruturais. 47
4.5.3 Caracterização morfológica e análise química. 49
4.5.4 Caracterização das propriedades térmicas. 50
4.5.5 Caracterização elétrica. 51
5 Resultados e Discussão. 53
5.1 Estudo e Obtenção de Fibras poliméricas de PVP. 53
5.1.1 Influência da concentração no comportamento reológico da solução. 53
5.1.2 Influência da concentração da solução na obtenção de fibras. 56
5.1.3 Influência do solvente empregado. 61
5.1.4 Influência da taxa de injeção da solução na obtenção de fibras. 66
5.1.5 Influência da pressão do gás – fluxo de ar. 70
5.1.6 Influência do tamanho da agulha. 73

5.1.7 Influência da rotação do coletor.....76
5.1.8 Defeitos característicos observados na produção de fibras finas de PVP....79
5.1.9 Propriedades estruturais das mantas de PVP. 81
5.1.10 Propriedades térmicas das mantas fibrosas de PVP.....84
5.2 Fibras compósitos: PVP + Solução Acetato de BSCCO (Ac).....87
5.3 Estruturas cerâmicas obtidas do tratamento térmico de Fibras compósitos97
5.3.1 Influência da concentração de Solução Acetato de BSCCO no PVP. 97
5.3.2 Influência da temperatura de tratamento na formação das fibras.....103
5.3.3 Influência do tempo de tratamento na formação das fibras cerâmicas.....107
5.3.4 Influência da taxa de aquecimento na formação das fibras cerâmicas.....113
5.3.5 Caracterização estrutural e elétrica das amostras obtidas. 117
6 Conclusões..... 121
Referências..... 122

1 Introdução

A pesquisa envolvendo o processamento de materiais em escala micrométrica e nanométrica vem sendo o grande foco de inúmeros grupos de pesquisa no Brasil e no mundo. Isto pode ser atribuído não apenas ao fato de ser uma área relativamente nova, mas principalmente por que, de modo geral, os materiais quando em tamanhos nanométricos apresentam propriedades diferentes ou novas propriedades associadas ao efeito de escala. Neste contexto, surge ainda o fato que diferentes geometrias (tais como: fibras, tubos, agulhas ou filmes) podem levar a diferentes propriedades e aplicações, o que permite que trabalhos acerca do processamento destas nanoestruturas ganhem tamanha importância[1,2].

Inúmeras técnicas de processamento em micro e nano escala foram desenvolvidas ao longo dos anos, algumas baseadas em métodos físicos e outras em métodos químicos. O processamento de materiais de diferentes naturezas (polímero, vidro, cerâmica e compósito) demanda a aplicação de técnicas voltadas para as características destes materiais. Em cerâmicas, estas técnicas são subdivididas em duas abordagens, conhecidas como "*top-down*" e "*bottom-up*". Técnicas para redução do tamanho de cerâmicas em escalas micro e nano, mas sem controle de tamanho, através de síntese mecânica ou mecano-química como: atrição, ultrasom, microondas, moinho de bolas, são exemplos de abordagens do tipo "*top-down*". Por outro lado, como exemplo de abordagens "*bottom-up*" temos: precipitação (sol-gel), decomposição térmica (hidrotermal e solvotermal)[3].

Outro aspecto que deve ser considerado no desenvolvimento e aplicação de materiais em micro e nano escala é sua geometria, ou seja, não basta obter o material em escalas diminutas se não for possível moldá-lo em um formato desejado. Este é um aspecto importante a ser explorado e que pode implicar também em mudanças significativas nas propriedades finais do material obtido.

A busca por diferentes morfologias do produto final levou ao desenvolvimento e adaptação de muitas técnicas visando à manipulação da arquitetura final do material obtido. Em especial, podemos destacar o constante desenvolvimento da técnica de *electrospinning*, técnica empregada para a produção de fibras poliméricas e mais recentemente fibras cerâmicas, que ao passar por várias modificações hoje é capaz de produzir uma vasta gama de geometrias, tais como fibras, tubos, fitas, entre outros[4]. A literatura tem demonstrado também a possibilidade de gerar, em combinação com o processo sol-gel e posterior tratamento térmico, fibras cerâmicas de diferentes sistemas em diversas geometrias[5].

Embora muito tenha sido desenvolvido na síntese e obtenção de fibras cerâmicas pela técnica de *electrospinning* poucos sistemas cerâmicos foram testados e obtidos com sucesso até o momento[6]. Esta atração por nanoestruturas cerâmicas advém do fato da melhoria ou novas propriedades que surgem em função da alta razão superfície/volume, isto significa que quando o tamanho da partícula se reduz à nanoescala, suas características de contorno variam comparadas com o "*bulk"* (corpo em formato macroscópico) cerâmico, além de permitir manipulação da arquitetura e estrutura em níveis de escala cada vez menores[3]. No campo teórico o interesse em nanoestruturas cerâmicas deve-se, principalmente, ao grande potencial apresentado para teste de conceitos de mecânica quântica, fundamentais para aplicações em fotônica, nanoeletrônica, e arquivamento de dados[3].

Neste contexto, este trabalho surge com o intuito de verificar a possibilidade e melhores condições de obtenção de fibras poliméricas e cerâmicas por uma técnica alternativa denominada de *blow-spinning,* discutida mais a frente, cuja principal vantagem é a grande taxa de produção de fibras quando comparada com as demais técnicas existentes[7,8,9]. O sistema cerâmico investigado será o do supercondutor $Bi_2Sr_2Cu_1Ca_2O_x$ (BSCCO-2212), cujo intuito é obter estrutura do tipo fibrosa e verificar a ocorrência de alguma modificação microestrutural no material que possa ser atribuída ao método pelo qual foi obtido, ou seja, a moldagem na forma de fibra e posterior tratamento térmico.

1.1 A Técnica de "*Electrospinning*".

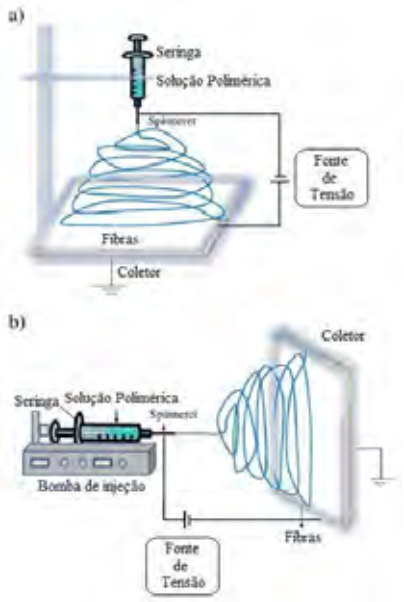
O termo *electrospinning (eletrofiação* traduzido para o português) refere-se ao processo de fiação (*spinning* - formação de fibras) conduzido pela ação de um campo elétrico. Historicamente o método de eletrofiação foi inicialmente observado por Rayleigh em 1897[9] e mais tarde patenteado por FORMHAL[10] em 1938. Ele foi reintroduzido na ciência moderna por RENEKER e DOSHI[11] em 1995, utilizando a configuração experimental hoje conhecida. A partir deste momento em diante o número de pesquisas utilizando esta técnica para a produção de nano e microfibras cresceu aceleradamente envolvendo um grande número de grupos de pesquisa ao redor do mundo[1].

O processo de eletrofiação envolve, de modo geral, o aparato descrito na Figura 1. Este é composto basicamente por uma seringa, agulha metálica (usualmente com diâmetro em torno de 0,53 mm, conhecida como "*spinneret")*, fonte de alta tensão e um coletor. Embora esta seja a configuração mais comum, existem variáveis deste sistema, empregando, por exemplo; fontes de tensão AC e/ou DC[5], a bomba de injeção na Figura 1(b) pode ser substituída por um fluxo de gás controlado sendo inserido na seringa[12] ou simples ação gravitacional sobre a solução[9], como mostrado na Figura 1(a). Quanto ao coletor existem vários modelos, obedecendo, ao fato de ter que possuir uma superfície condutora. Os coletores mais comuns são os planos (como ilustrado na Figura 1), cilindros girantes ou carretéis, planos de eletrodos paralelos, bacias com uma superfície líquida, e finalmenteo tipo gaiola ou tela[9].

Embora tais modificações sejam introduzidas no equipamento, o princípio de funcionamento não é alterado ou a produção de fibras afetada. No processo de formação de fibras um *campo elétrico* $\boldsymbol{E}$ elevado (5 – 50 kV)[13] é aplicado entre a agulha metálica da seringa e o coletor, estes separados por uma distância $\boldsymbol{d}$, conhecida como *distância de trabalho*. A solução polimérica contida na seringa é ejetada pela agulha a uma *taxa de injeção* constante, formando uma gota na ponta devido à tensão superficial do líquido. Devido a ação do campo elétrico $\boldsymbol{E}$ certa quantidade de carga superficial é induzida na superfície do líquido[9]. Quando o campo elétrico $\boldsymbol{E}$ atinge um valor crítico, a

força elétrica supera a tensão superficial do líquido e então um jato carregado de solução é ejetado da ponta da agulha[1,9,11]. Este jato desloca até o coletor e durante o vôo o *solvente* é evaporado ou parcialmente evaporado diminuindo gradativamente o diâmetro da fibra polimérica formada, sendo esta recolhida pelo alvo. Tal processo implica na formação de fibras de longo comprimento e alta relação superfície/volume com determinado grau de alinhamento molecular, causado principalmente devido ao estiramento abrupto e rápida evaporação do solvente[4].

Figura 1 - Diferentes configurações da técnica de e*lectrospinning* para a obtenção de fibras. (a) deposição vertical e (b) deposição horizontal.



Fonte: Bhardwaj (2010).

Durante o processo de injeção, após a formação da gota, é formado na ponta da agulha uma espécie de cone, conhecido como *cone de Taylor*[14]. A gota formada na ponta da agulha ao ser sujeita a um potencial elétrico cada vez maior é submetida a um estiramento até o ponto em que subitamente esta tende a um formato cônico[1]. Segundo a literatura, a formação do cone de Taylor durante a deposição de fibras é requisito básico para a formação de fibras contínuas e homogêneas, oscilações ou má formação do cone implica diretamente em mudanças estruturais nas fibras, como formação de *beads* (contas) ou descontinuidade. A presença de *beads* em fibras eletrofiadas surge

devido a minimização da área superficial da fibra e como consequência, a tensão superficial tende a converter o jato em gotas esféricas[4].

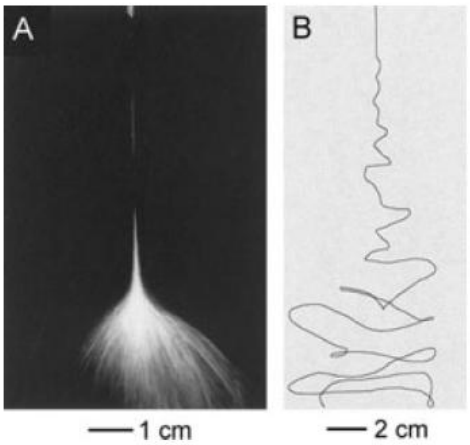
Estudos indicam que um estiramento significativo ocorre nas soluções poliméricas no início da zona de transição entre o cone de Taylor, onde a tensão de estiramento ainda é pequena, e o segmento linear, onde o fluido já se encontra pré-estirado. Como resultado deste estiramento o diâmetro inicial do jato é reduzido a um diâmetro menor no início da região caracterizada pelo segmento linear[1].

Imediatamente após a região de estiramento do jato, devido à interação com o campo elétrico local e as cargas distribuídas ao longo da fibra formada, observa-se um “espalhamento” do jato. Na realidade, isto ocorre devido ao movimento de oscilação (chicoteamento) em alta frequência que ocorre durante o trajeto da fibra ao coletor, dando a impressão que o jato se divide em um esguicho[4]. A Figura 2(a) ilustra uma fotografia feita em um experimento real, onde o jato de solução apresenta um formato de esguicho, entretanto este comportamento é o resultado de um movimento oscilatório a alta freqüência da fibra, conforme indicado na Figura 2(b).

O processo de formação das nanofibras passa então a ser governado pelo comportamento observado nesta nova região, conhecida como região de espalhamento[1]. Esta instabilidade do jato faz com que as fibras sejam depositadas aleatoriamente sobre o coletor e formem um emaranhado ou manta fibrosa, como é conhecido[4].

De modo geral, as forças que regem o processamento das fibras e estão associadas a alguns parâmetros de processo podem afetar a produção e morfologia das fibras, a saber: (a) a força viscoelástica, que depende da concentração, massa molecular (PM) e viscosidade, (b) tensão superficial, que depende da concentração, massa molecular e solvente, (c) força gravitacional, depende da densidade da solução e (d) força eletrostática, que dependerá do campo elétrico externo aplicado e o número de portadores de carga livres em solução[12].

Figura 2 - Fotografia ilustrando a instabilidade de jato real em uma deposição por *electrospinning,* em diferentes tempos de captura (a) 1/250s e (b) 18 ns.



Fonte: Li (2004).

Um desafio atual é o aumento da produtividade da eletrofiação[1]. Vários grupos de pesquisa tem explorado a possibilidade do uso de múltiplos *spinnerets* arranjados no sistema de deposição[9]. Nesta vertente é possível ainda encontrar diferentes tipos de sistemas com múltiplos capilares, ou capilares concêntricos para produzir nanotubos ou nanofibras com estrutura interna e externa diferenciadas[2-5]. Assim, diferentes tipos de estruturas podem ser obtidas na fiação de fibras, dependendo dos diferentes mecanismos associados ao processo, tais como nanofibras porosas devido à evaporação do solvente.

De modo geral, as fibras desenvolvidas encontram ou visam diversos tipos de aplicações tais como: obtenção de nanoestruturas cerâmicas, nanoeletrônica, nanofiltração e nanosensores, nanocompósitos de matriz polimérica e blendas, engenharia tecidual médica, filtração, biotecnologia, segurança e defesa, catálise, agricultura e purificação de águas[15].

1.2 A Técnica de "*Blow-spinning*".

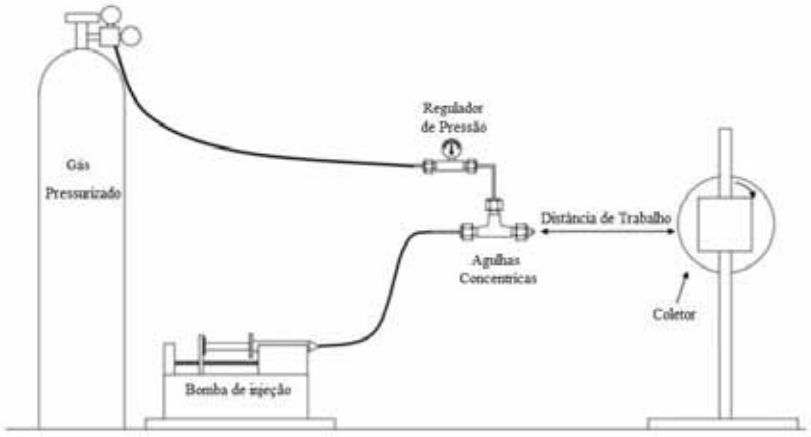
A técnica de *Blow-Spinning* foi inicialmente reportada por Medeiros et.al.[16] em 2008 como uma alternativa a já bem estabelecida técnica de *electrospinning*[9] para a produção de fibras poliméricas. Esta técnica tem a

vantagem de apresentar uma taxa de produção de fibras (medida pelo volume de solução injetado em função do tempo) muitas vezes maior que a do *electrospinning,* e a não necessidade de aplicação de um campo elétrico, esta característica abre possibilidade de deposição de fibras sobre qualquer tipo de superfície.

A Figura 3 ilustra o esquema experimental que constitui a técnica de *Blow-spinning.* Esta técnica consiste basicamente de duas agulhas concêntricas pelas quais são ejetados simultaneamente: ar (sob alta pressão) pelo canal externo e solução polimérica pelo canal interno.

A solução polimérica contida em uma seringa é ejetada a uma *taxa de injeção* constante com auxílio de uma bomba de injeção. Um cilindro de gás comprimido ou um compressor de ar é responsável pela ejeção do ar à alta pressão, *pressão* esta que pode ser regulada de acordo com a necessidade do experimento.

Figura 3 - Esquema experimental ilustrando o equipamento básico da técnica de *Blow-spinning.*



Fonte: Medeiros (2009).

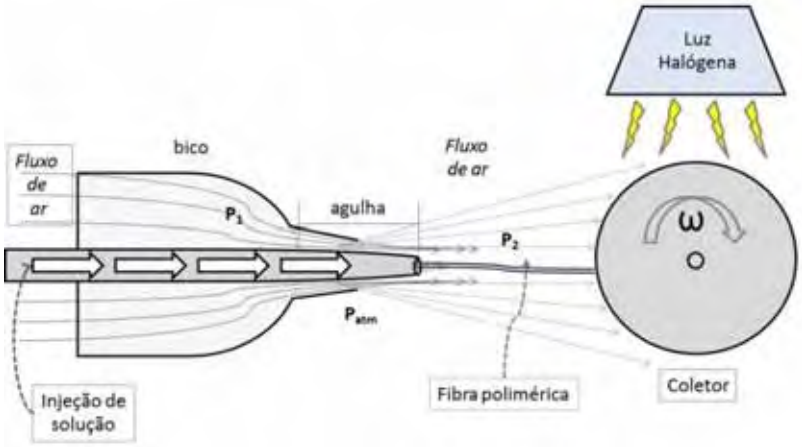
A solução quando ejetada, analogamente a técnica de *electrospinning,* formará uma gota de solução na ponta da agulha. Devido à ação de forças de arraste, originadas pela diferença de pressão causada pelo alto fluxo de ar passando pelo canal externo, esta gota irá se deformar adquirindo um formato cônico, similar ao cone de Taylor. Posteriormente, a ação de forças de arraste

faz com que o cone seja estirado dando origem a um jato de solução polimérica.

O princípio de funcionamento desta técnica é baseado no *princípio de Bernoulli* para escoamento de fluidos, onde mudanças na pressão do sistema resultam em mudanças na energia cinética do fluido em escoamento[17]. Este mecanismo pode ser melhor compreendido observando a Figura 4.

A alta pressão P_1 no bico interno cai para P_{atm} ao sair pelo bico, aumentando assim a velocidade do gás passando ao redor da agulha interna. Na região próxima a ponta da agulha interna a alta velocidade do gás faz com que a pressão P_2 nesta região sofra uma queda, dando origem às forças de arraste responsável pelo puxamento e aceleração da solução polimérica.

Figura 4 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da técnica de *Blow-spinning.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Finalmente, o jato expelido da <u>*ponta da agulha*</u> é acelerado até um coletor (neste caso cilíndrico), posicionado a uma determinada <u>*distância de trabalho.*</u> Durante o processo de “voo” até o coletor, boa parte do solvente evapora dando origem às fibras poliméricas.

Além de seu baixo custo, fácil implementação e o fato de depositar fibras diretamente sobre qualquer superfície desejada, podemos destacar como principal vantagem desta técnica frente à técnica de *electrospinning,* a sua alta taxa de produção de fibras. Usualmente, registra-se uma taxa de injeção de 1 -

6 µL/min para técnica de *electrospinning* contra 10 - 20 µL/min para técnica de *blow-spinning*[16].

A técnica de *Blow-spinning* é ainda muito recente e pouco divulgada, e existe pouca quantidade de trabalhos dedicados a explicar ou estudar a mesma. Assim, a variedade de materiais obtidos utilizando esta técnica ainda é bem pequena. Entretanto, a literatura[16,18] sugere que a qualidade das fibras obtidas são comparáveis àquelas obtidas pela técnica de *electrospinning*.

1.3 Parâmetros de solução e sua influência sobre a formação de fibras.

Entendem-se como parâmetros de solução aqueles que caracterizam a solução polimérica. Estes parâmetros podem ser muitos, mas estamos interessados em estudar aqueles que podem causar alguma influência sobre o processo de formação de fibras ou as propriedades finais das fibras. São consideradas como parâmetros principais da solução sua viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica, concentração, massa molecular, volatilidade do solvente. Embora a condutividade elétrica seja um parâmetro muito importante para fiação utilizando a técnica de *electrospinning*, esta não apresenta influência alguma sobre a técnica de *blow-spinning* e por isto não será discutida aqui.

Embora as técnicas de *electrospinning* e *blow-spinning* utilizem meios de fabricação de fibras diferentes, ambas estão sujeitas aos mesmos requisitos mínimos para a formação de fibras, e o princípio envolvido nas duas técnicas são os mesmos, alterando apenas a natureza da força responsável pelo puxamento de fibras. Sendo assim, devido à falta de trabalhos investigando o processo de *blow-spinning* a discussão terá como base as informações obtidas de experimentos envolvendo a técnica de *electrospinning,* ou seja, a discussão utiliza informações de uma técnica análoga para ser desenvolvida.

Um parâmetro determinante no processo de fiação é a viscosidade do fluido. A viscosidade está relacionada às propriedades de escoamento do

fluido, está associada ao atrito das camadas internas do fluido, impondo resistência ao fluir. Este atrito origina-se da interação entre moléculas próximas, logo quanto maior o número de moléculas presentes em um determinando volume, maior é esta interação e consequentemente a viscosidade do fluido[19]. Sendo assim podemos associar a viscosidade do líquido com sua concentração, e esta relação tem um comportamento linear para diferentes regimes de concentração: diluído, semi diluído não emaranhado, semi diluído emaranhado e concentrado[20].

Outro parâmetro a ser destacado, é o comportamento viscoelástico do material. Não basta o líquido possuir viscosidade adequada, se não possui uma forma geométrica definida e escoa continuamente quando submetido à forças externas[18]. Em um comportamento elástico o líquido irá apresentar uma forma geométrica definida e se deformado pela ação de forças externas, assume outra forma geométrica de equilíbrio. A maioria dos materiais fiáveis apresenta comportamento intermediário, ou seja, viscoelástico[20].

Deste modo, podemos intuir que para o processo de fiação ocorrer com sucesso deve existir uma concentração mínima, onde a interação entre moléculas próximas faz com que o fluido, devido ao atrito interno, apresente um valor adequado de viscosidade, exibindo assim, um comportamento viscoelástico que possibilite o escoamento uniforme e contínuo de maneira estável ao fluido. De modo geral, esta concentração ou viscosidade mínima está associada a um nível de emaranhamento das cadeias encontrado no regime semi diluído.

Aumentando a concentração, aumentamos a viscosidade da solução e, consequentemente, sua resistência a fluir. Se esta resistência for maior que a força de arraste responsável pelo puxamento de fibra, o fluido não será apropriadamente “puxado” e não haverá formação de fibras. A solução permanece na ponta da agulha, eventualmente secando e entupindo o sistema. Sendo assim, existe em termos de concentração, para todo material a ser aplicado no processo de fiação, desde que apresente as propriedades viscoelasticas necessárias, uma janela de processamento. Dentro desta janela

de processamento, sabendo-se que o material é fiável, outros parâmetros agora devem ser considerados na obtenção de fibras.

A massa molecular do polímero está diretamente associada aos valores de concentração que será trabalhado, pois a massa molecular esta associada ao tamanho das cadeias, e assim a sua facilidade ao emaranhamento. Em geral, uma baixa massa molecular exige maiores valores de concentração para que ocorra o emaranhamento das cadeias[9].

Para uma massa molecular muito baixa, não ocorre o emaranhamento das cadeias, não sendo possível o estiramento na forma de um jato ou fibra polimérica. Aumentando a concentração do sistema atingimos um alto valor de viscosidade que impossibilita o processo de fiação antes do emaranhamento de cadeias ocorrer. A massa molecular do polímero tem significativo efeito sobre a reologia, viscosidade, tensão superficial da solução. Em geral, baixo valor de massa molecular ocasiona a presença de "*beads"* nas fibras e alto valor de massa molecular gera fibras de diâmetros maiores e homogêneas[9].

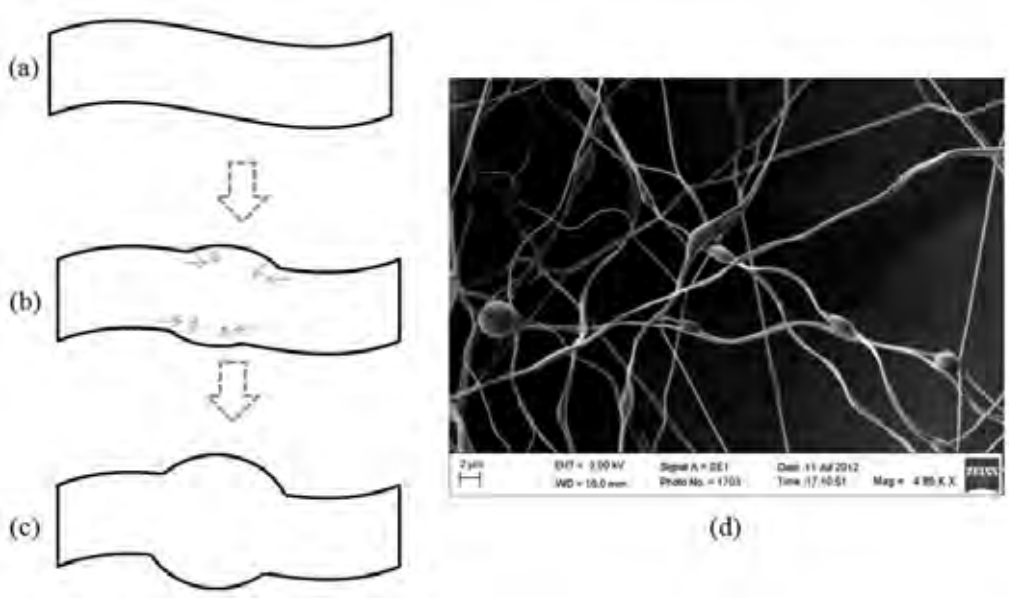
Consideram-se valores de massa molecular alto acima de 100.000, e baixos valores de massa molecular entre 50.000 e 100.000. Não temos conhecimento de formação de fibras a partir de materiais com massa molecular inferior a 50.000. Normalmente, quando um material com estas características necessita ser obtido na forma de fibra, utiliza-se um segundo material de alta massa molecular como "veículo" e o que se obtém, na verdade, é uma blenda ou um compósito. Em geral, se busca por polímeros de alta massa molecular para o processo de fiação, mas esta não é uma exigência, uma vez que trabalhos na literatura demonstram que para um mesmo valor de viscosidade e diferente massa molecular, é possível obter fibras com as mesmas características[21].

Outro parâmetro que pode afetar a morfologia das fibras é a tensão superficial do líquido. A tensão superficial está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor, pois este fenômeno ocorre quando as forças elásticas superam a tensão superficial da gota[1]. Logo, é um parâmetro importante para a estabilização do jato e deve estar presente no sistema.

Por outro lado, a tensão superficial é um fenômeno físico que tende a minimizar a área superficial de um líquido devido à interação entre moléculas das camadas internas e moléculas das camadas mais externas que formam a superfície, sendo estas conformadas de modo a apresentar a menor área superficial possível.

Este fenômeno em fibras é desfavorável a sua homogeneidade, a fibra cilíndrica, uma vez formada, tem sua forma alterada devido à presença e ação da tensão superficial, dando origem à presença de *"beads"* ao longo da fibra. A Figura 5 ilustra o processo de atuação da tensão superficial e consequente formação da fibra com *"beads"*.

Figura 5 - Esquema ilustrativo para a formação de *"beads"* em fibras. (a) fibra é formada, (b) a tensão superficial atua sob a conformação do liquido, (c) a fibra contendo *"beads"* é formada, (d) resultado experimental obtido para fibras de poli(vinil álcool) – PVA dissolvido em água.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Diminuindo a tensão superficial da solução pode favorecer a formação de fibras sem a presença de *"beads"*. Existem duas maneiras de alterara tensão superficial, a primeira é através da concentração. Baixa concentração e consequentemente baixa viscosidade implica maior presença de solvente, ou seja, a tensão superficial domina o processo[9]. A segunda é modificar o solvente ou fazer misturas de solventes diferentes[22]. A escolha apropriada do

solvente pode facilitar a formação de fibras, diminuindo a tensão superficial e melhorando a secagem das fibras que evitará outro problema comum que é a fusão de fibras devido a sua má secagem[21]. Neste aspecto deve-se observar a volatilidade do solvente.

O solvente pode atuar basicamente em três processos principais, na secagem das fibras através de sua taxa de evaporação, na formação de *"beads"* modificando a tensão superficial do fluido, e no grau de emaranhamento das cadeias devido à interação solvente-polímero. Uma interação polímero-solvente fraca pode induzir a formação de *"beads"* devido à retração das moléculas após estiramento no formato de fibras[12].

A diminuição da tensão superficial não pode ser demasiadamente notória, pois pode levar, durante o processo de fiação, a tendências de rompimento do jato, o que implica em formação de *"beads"*[1]. Diferentes solventes devem contribuir para diferentes tensões superficiais em um mesmo sistema polimérico, enquanto a viscosidade será determinada de modo mais significativo pela concentração[9].

Considerando estes aspectos, torna-se interessante a escolha de solventes com alta taxa de evaporação, assim a fibra depois de formada e atingir o alvo, seca rapidamente não havendo tempo suficiente para instabilidades devido à ação da tensão superficial. A pressão de vapor do solvente torna-se, neste aspecto, um parâmetro crítico na determinação da taxa de evaporação e tempo de secagem da fibra, uma vez que a volatilidade do mesmo é calculada a partir da mesma.

Outro aspecto atribuído a volatilidade do solvente é o fato de nanofibras apresentarem cristalinidade semelhante àquelas observadas em materiais obtidos por extrusão. Aqui a alta taxa de evaporação resulta na formação de uma capa na fibra, dando origem a um estado de não-equilibrio[20,23].

A casca sólida retarda o processo de evaporação do solvente no interior, resultando na relaxação das cadeias internas. Assim, mesmo que um determinado grau de cristalização, causada por uma elevada taxa de evaporação do solvente e as altas taxas de deformação elongacional

característica do processo de fiação, seja induzida durante o processo, como resultado final não haverá possibilidade dos cristalitos formados permaneçam orientados nas nanofibras. Apenas fibras de menores diâmetros apresentam certo grau de cristalinidade e grau de orientação molecular, induzido pelo processo[4,23].

A maneira como a morfologia é afetada segue uma determinada lógica, no entanto é comum encontrar na literatura resultados contrários e até mesmo controversos para um mesmo sistema. Isto faz com que as pesquisas em obtenção e caracterização de fibras continuem em aberto e sendo alvo de constantes indagações. A busca por modelos que sejam capazes de prever o diâmetro de fibra em função das condições de deposição permanece aberta.

1.4 Parâmetros de processo e sua influência sobre a formação de fibras.

Considerando um experimento qualquer que está sendo executado dentro da janela de processamento, observando os parâmetros discutidos anteriormente e mantendo-os fixos, vamos focar nossa discussão agora nos principais parâmetros de processamento e como eles afetam a formação e morfologia das fibras. Entendem-se como parâmetros de processo, aqueles que são inerentes ao processamento das fibras, ou seja, ao equipamento e independem da solução precursora e suas condições de preparo ou propriedades.

Estes parâmetros podem ser alterados de acordo com as necessidades do experimento ou decisão do operador, compreendem principalmente: a taxa de injeção de solução, a pressão aplicada de gás, a velocidade de rotação do coletor, a distância alvo-bico ejetor (distância de trabalho) e tamanho ou inserção da agulha.

- *Distância de trabalho*: definida como sendo a distância entre o bico ejetor e o coletor, na maioria dos casos estudados utilizando a técnica de *electrospinning,* é o parâmetro que afeta principalmente a distribuição

de diâmetros das fibras obtidas e pouco afeta a morfologia da fibra, entretanto este deve possuir um valor mínimo para garantir a total evaporação do solvente, e, um valor máximo para que as fibras ejetadas consigam atingir o alvo para serem coletadas[9].

- *Rotação do coletor*: O tipo de coletor escolhido não influencia no diâmetro da fibra ou na sua distribuição, podendo afetar a morfologia da manta polimérica obtida, em todo caso o mais comum é usar o coletor do tipo cilindro girante. A velocidade de rotação do coletor, quando muito alta, usualmente valores acima de 1000 rpm, permite que as fibras fiquem mais orientadas e desloca a distribuição de diâmetros para menores valores devido ao elevado estiramento imposto às nanofibras[1]. Em baixas rotações pouca ou nenhuma influência apresenta sobre a orientação das fibras, afetando principalmente a distribuição de diâmetros atribuída a modificações no mecanismo de secagem, ou seja, evaporação do solvente.
- *Inserção e diâmetro da agulha*: a distância de inserção da agulha, medida da base até a ponta, é um parâmetro que afeta principalmente a estabilidade do cone de Taylor. Devido ao fluxo de ar ao redor e a geometria do equipamento existem várias zonas de turbulência que podem afetar a estabilidade do cone, a experiência e estudos indicam[18] que a agulha não deve ser posicionada muito próxima à base do bico ejetor, pois é uma zona de mudança de pressão muito abrupta e fluxo de gás em alta velocidade, dificultando a estabilização da gota para formação do cone. Muito longe da base o efeito de diferença de pressão é fracamente sentido sendo a força de arrasto naquela região insuficiente para causar a formação de fibras.

  Com relação ao diâmetro da agulha empregado não existem dados na literatura que possibilitem uma discussão sobre esse assunto, usualmente o diâmetro médio observado das agulhas utilizadas na literatura estão em torno de 0,5 mm. Podemos apenas intuir que agulhas muito espessa, acarretaria em grande quantidade de líquido, podendo haver uma componente gravitacional envolvida no sistema, e sendo necessária uma força de arrasto muito maior para estirar a fibra até o alvo, além de produzir fibras muito mais espessas e dificultar sua

secagem. Por outro lado, agulhas demasiadamente fina poderiam comprometer a estabilidade do cone, uma vez que não apresentam uma área superficial mínima para suportar o cone constantemente.

- *Taxa de injeção*: este parâmetro é primordial para estabilização do jato e formação de fibras contínuas, à medida que o material polimérico é expelido da ponta da agulha, este deve ser reposto na mesma taxa para que não haja interrupção do jato. Logo, a taxa de injeção está associada à velocidade do jato e taxa de produção de fibras[9]. A taxa de injeção não pode ser muito elevada, pois deve possibilitar a evaporação do solvente contido na fibra enquanto esta se desloca até o coletor.

  O diâmetro final da fibra está diretamente relacionado à taxa de injeção, menores diâmetros são obtidos a taxas mais baixas. A taxa de injeção é considerada ótima quando o diâmetro obtido é reduzido com uma distribuição estreita, este valor ótimo é afetado principalmente pela viscosidade que por sua vez depende da concentração e PM do polímero[18]. Já na formação de nanotubos por injeção coaxial, a taxa de injeção assume um papel determinante para o sucesso do experimento[5].
- *Pressão do gás*: a diferença de pressão ao redor da ponta da agulha será responsável pela força de arrasto, que por sua vez causará o estiramento da solução e consequente formação das fibras. Não existem muitos trabalhos investigando a ação da pressão de gás na formação de fibras por *blow-spinning,* mas utilizaremos informações obtidas por técnica análoga e conhecimentos básicos de física para intuir seu papel no processo. Diferentes viscosidades exigem diferentes forças de arrasto para deformar e elongar o fluido vencendo o atrito interno do liquido puxando as fibras, sendo assim, é de se esperar que diferentes valores de pressão de ar devam ser aplicado ao sistema, gerando diferentes forças de arrasto de acordo com a necessidade do experimento.

  Para um determinando sistema polimérico deve haver um valor mínimo a partir do qual é possível puxar fibras, não havendo, em princípio, limitações para valores máximos que não seja por limitação do equipamento. Espera-se que quanto maior a pressão maior seja a força de arrasto associada e consequentemente a quantidade de material

puxado, originando fibras de maior diâmetro[9]. Por outro lado, valores de pressão elevados implicam em gás a alta velocidade passando pela agulha, o que pode ocasionar uma evaporação mais acentuada no solvente e assim menor diâmetro de fibra[18]. Resultados controversos com relação ao comportamento do diâmetro de fibras são muito comuns na literatura.

- *Parâmetros ambientais*: tais como, umidade, atmosfera e temperatura, também podem influenciar na formação e morfologia das nanofibras. A umidade do ar, por exemplo, pode determinar a morfologia final de fibras de materiais higroscópicos. Baixa umidade facilita a evaporação do solvente levando a fibras homogêneas com determinado nível de porosidade[4,9],por outro lado alta umidade pode ocasionar junção das fibras devido a presença de solvente no meio[24]. Usualmente as fibras produzidas são mantidas em vácuo a temperatura ambiente por 3 dias para remoção de solvente residual antes da caracterização.

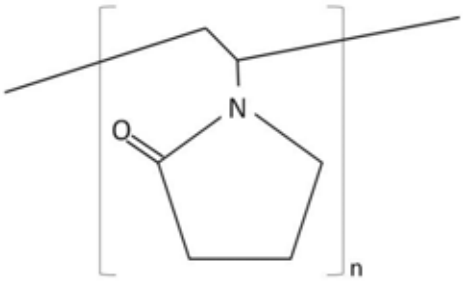
  Em temperatura ambiente a taxa de evaporação do solvente e a viscosidade das soluções podem ser afetadas, e consequentemente a ejeção de material e o diâmetro das fibras resultantes.

O processamento de fibras ocorre em uma “janela” de processamento, na qual os parâmetros de processo devem apresentar para determinado sistema valores mínimos e máximos possibilitando a formação de fibras.

1.5 Fibras Poliméricas: Poli(vinil Pirrolidona) - PVP.

O Poli(vinil Pirrolidona) - (PVP) - $(C_6H_9NO)_n$ é um importante polímero sintético que consiste de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio em sua unidade repetitiva. A Figura 6, ilustra a estrutura química do mero que compõe a cadeia polimérica do PVP, o massa molecular do PVP pode variar em um grande intervalo de 6.000 até 3.000.000, tendo suas propriedades físico-químicas dependentes de sua massa molecular.

Figura 6 - Esquema ilustrativo da estrutura química da unidade repetitiva (mero) do PVP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O PVP destaca-se por apresentar uma boa adesão a substratos e boas propriedades de complexação, baixa toxidade química, alta higroscopicidade, excelente compatibilidade físico-química, biocompatibilidade e boa solubilidade em água e vários solventes orgânicos[21], características que possibilitam vasta aplicação deste em adesivos, tintas, detergentes, eletrônica, cosméticos, fármacos, e engenharia de materiais biológicos[21].

O PVP, por ser um material altamente higroscópico, adsorve grande quantidade de moléculas de água presente na atmosfera, fato que afeta principalmente suas propriedades térmicas e mecânicas. Estudos indicam que as moléculas de água são ligadas próximo ao grupo carbonila e/ou ligações C-N, através de pontes de hidrogênio, dando origem a dois tipos de fase no PVP-água: Cristal de gelo ("*freezable ice crystal"*) e liquido não cristalizado ("*uncrystallizedliquid"*)[25]. Este fenômeno faz com que a*Tg* (temperatura de transição vítrea) do PVP apresente uma grande variação, dependendo do estado ou quantidade de água presente no sistema[26]. Outro fator que pode afetar as propriedades térmicas do PVP é seu massa molecular[27].

O PVP, tem sido extensivamente empregado na produção de fibras via *electrospinning* associado com vários outros tipos de materiais[28,29]. Embora exista grande aplicação deste polímero o mesmo sempre atua com um papel secundário na formação de fibras em blendas poliméricas, materiais biofuncionais ou cerâmicos.

Este fato pode ser atribuído principalmente a sua alta compatibilidade físico-química, a interação entre cada unidade do PVP e elementos secundários (nanopartículas, íons, etc) é muito fraca, mas a interação coletiva

que ocorre simultaneamente com toda a molécula de PVP por meio de vários grupos ativos é consideravelmente forte[30].

Juntamente com o Poli(vinil álcool) - PVA e o Poli(etileno oxido) – PEO, o PVP é um dos polímeros mais utilizados como matriz polimérica para regular as propriedades reológicas de soluções inorgânicas precursoras de fase cerâmica que não são fiáveis, assim possibilitando o puxamento e formação de fibras compósitos (polímero/cerâmica). A preparação da solução precursora com apropriada propriedade reológica é a chave para o sucesso na formação de fibras[31].

Os poucos estudos dedicados à fabricação de fibras de PVP puro[21,32,33] abordam principalmente a influência do solvente e/ou massa molecular sobre a morfologia de fibras obtidas. As características observadas corroboram o comportamento previamente discutido da influência destes parâmetros sobre a formação de fibras.

Fibras de PVP obtidas por *blow-spininng*[33] é um estudo ainda pioneiro e destaca-se principalmente pela ausência de "*beads"* ao contrário do que se é observado para fibras obtidas por *electrospinning.* Entretanto, a "fusão" de fibras devido à má evaporação de solvente ou adsorção de moléculas de água do ambiente, é um problema comum e aparentemente difícil de ser contornado. Usualmente materiais como o PVP depois de fabricados são levados a uma câmera com vácuo onde permanecem para remoção de solvente residual ou evitar a adsorção de água.

1.6 Processamento de Fibras cerâmicas.

A produção de fibras cerâmicas por *electrospinning* consiste basicamente em três passos: (i) preparação de uma solução inorgânica ou solução contendoalcóxido metálico, sal, com adição de um sistema polimérico. (ii) *electrospinning* da solução para gerar nanofibras compósitos consistindo de matriz polimérica e precursor cerâmico. (iii) calcinação, ou conversão química do precursor na cerâmica desejada a elevada temperatura com concomitante remoção de todo componente orgânico da fibra precursora[3,34].

A produção de fibras cerâmicas na literatura é representada por uma quantidade relativamente pequena de sistemas cerâmicos. De modo geral, são sistemas simples, ou seja, de baixa complexidade estrutural que envolve poucos íons formadores da rede cristalina, de modo geral óxidos (ex: TiO_2)[35] ou sistemas binários (ex:$BaTiO_3$)[36] entre outros[37].

O fato dos sistemas estudados envolverem cerâmicas de composição ou estrutura mais simples, não torna isto uma exigência para a formação das fibras cerâmicas de estrutura mais complexa. Tal relação surge em virtude da complexidade que existe na síntese da solução precursora, que segundo os trabalhos estudados utilizam a rota sol-gel para o preparo das mesmas. A rota sol-gel, não é um processo simples de ser realizado, emprega reagentes de alto custo, e nem sempre possibilita um material precursor com características reológicas adequadas para o puxamento de fibras.

A estabilidade final da solução, ou mesmo durante o processamento, depende muitas vezes do número de espécies químicas presentes, ou seja, quanto maior o número de íons formadores em solução, maior o risco de instabilidade da solução[38], além de outros efeitos advindos de constantes reações químicas que acontece no processo sol-gel e que dificultam o processo de puxamento de fibras.

A Tabela 1 mostra alguns sistemas cerâmicos obtidos por *electrospinning,* via sol-gel e adição de PVP para ajuste das propriedades reológicas da solução, investigados na literatura e suas principais características que motivam a pesquisa e sua obtenção na forma de nanoestruturas. Na tabela encontramos o registro de um sistema supercondutor, o óxido de ítrio bário e cobre (YBaCuO), que ainda é um sistema recente e pouco explorado, conforme indicado na tabela abaixo. Não foi encontrado na literatura registro de outros sistemas supercondutores obtidos na forma de fibras pela técnica de *electrospinning*.

Embora a quantidade de sistemas investigados seja relativamente pequena muitos destes são extensivamente estudados, visando melhorias na morfologia e estudo de propriedades. Diferentes morfologias são geradas a partir do processamento de micro e nanofibras cerâmicas, tais como: tubos ocos, bastões, estruturas mesoporosas, "*beads",* compósitos, fibras recobertas,

são as estruturas mais comuns produzidas e visam diferentes tipos de aplicações[3,35], a Figura 7 ilustra as potenciais aplicações encontradas para as nanofibras cerâmicas estudadas até o momento.

Tabela 1 - Nanofibras cerâmicas produzidas por *electrospinning*.

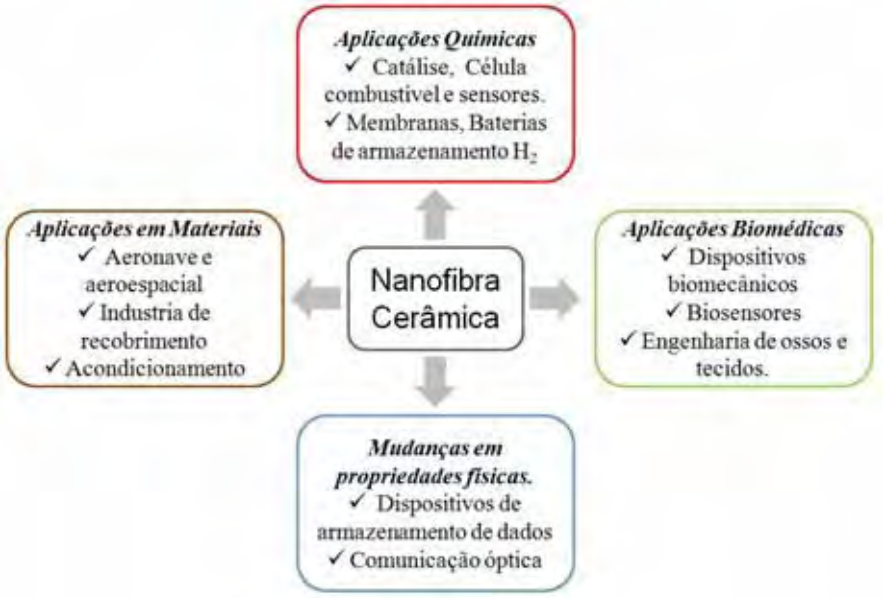
Tipo de Cerâmica	**Propriedade**	**Vantagem esperada com nanoestrutura**	**Aplicação potencial**	**Avanços utilizando nanoestruturas**
$Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$	Ferroelétrico	Alta rigidez dielétrica, constante dielétrica aumentada	Capacitores, FRAMs	PZT fibras apresentam tensão 6X maior que o bulk
YBaCuO	Supercondutor	Inexplorado	Acelerador de partículas, linhas de transmissão, junções Josephson	Inexplorado
Al_2O_3	Isolante	Alta densidade	Substrato, pacotes de semicondutores, catálise isolante	Filtro membrana comercial
ZnO	Semicondutor	Aumento no Gap de energia	Indústria microeletrônica	nanofibras exibem baixa emissão de campo.

Fonte: Ramaseshan, R. (2007).

Uma série de outras técnicas, que possibilitam a formação de fibras cerâmicas, pode ser encontrada na literatura. Em geral estas técnicas envolvem a extrusão do material cerâmico fundido por um orifício, a fusão do material pode ser promovida por aquecimento em forno[39] ou a laser (conhecido como técnica de *laser floating zone*)[40] neste tipo de processamento as fibras obtidas podem alcançar até 1 mm de diâmetro.

Outras técnicas envolvendo extrusão[41,42] ou puxamento mecânico[43] de fibras com auxílio de um capilar a partir de solução precursora polimérica, com posterior tratamento térmico para cristalização adequada das fases desejadas, também são encontrados na literatura com a vantagem de produzir fibras mais finas com poucos micrometros de espessura.

Figura 7 - Possíveis aplicações para nanofibras cerâmicas.



Fonte: Ramaseshan (2007).

Existe ainda a produção de fibras com base nos chamadas *templates*, que são, na verdade, uma espécie de molde com determinadas dimensões dentro da qual a solução polimérica precursora é inserida, e após tratamento térmico para remoção da parte orgânica e cristalização da fase cerâmica, o *template* é removido por meio de algum ataque químico. Fibras produzidas por este método possuem comprimento limitado pelo molde e diâmetros variados de acordo com o *template* dentro do intervalo de micrometros[2].

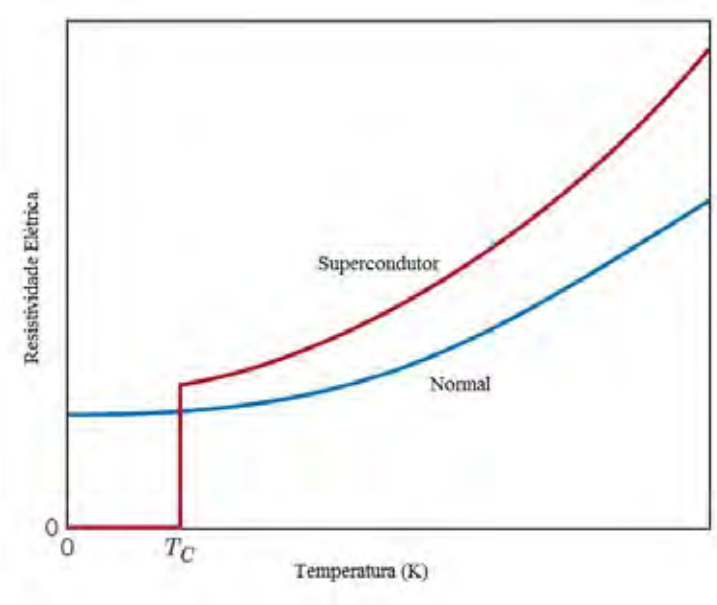
A variedade de técnicas para produção de fibras é vasta e variada, as diferentes morfologias, espessuras, comprimentos, custo e complexidade envolvidos no processamento são parâmetros a serem considerados no processo de fabricação. Podendo o processo ser vantajoso em determinado aspecto ou inviável em outro, isto dependerá do tipo de aplicação, propriedade ou estrutura que se pretende explorar.

1.6.1 Síntese e propriedades do BSCCO.

A cerâmica BSCCO destaca-se por apresentar propriedades supercondutoras, sendo reconhecida como um supercondutor de alta

temperatura crítica (Tc), temperatura na qual o material passa do estado normal para o estado supercondutor, estado este caracterizado basicamente por não apresentar resistência elétrica à passagem de corrente[44]. A Figura 8 ilustra o comportamento típico da resistividade elétrica de um material supercondutor e um material normal (metálico) ao serem resfriados à baixa temperatura.

Figura 8 - Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para um material supercondutor e para um material normal (metálico).



Fonte: Callister (2007).

A temperatura na qual a resistividade cai abruptamente à zero é conhecida como temperatura crítica (Tc), que caracteriza a transição do estado normal (condutor) para supercondutor do material.

A vantagem de materiais supercondutores de alta temperatura crítica está associada a sua aplicabilidade, por pertencerem a uma faixa de temperatura na qual é possível se trabalhar com nitrogênio líquido, isto facilita seu resfriamento e sua aplicação prática e/ou o estudo de suas propriedades.

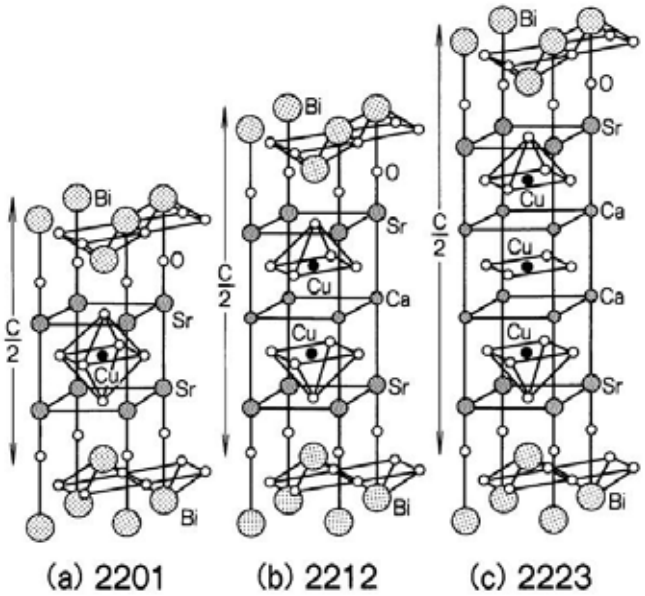
Na literatura é possível encontrar fibras de BSCCO, em sua maioria, produzidas utilizando técnicas de deposição como *laser floating zone (LFZ)*[45], os resultados obtidos para fibras produzidas por esta técnica são abrangentes e evidenciam consideráveis mudanças na textura (orientação preferencial no crescimento dos grãos) do material obtido afetando suas propriedades finais[46].

Uma desvantagem aparente do processo é a necessidade de longos períodos de tratamento térmico após o processamento da fibra para melhorar a cristalização das fases desejadas[47].

Em cerâmicas preparadas por métodos convencionais (mistura direta de óxidos), os grãos são orientados aleatoriamente exibindo tamanho de partícula usualmente entre 10-20 µm. Por outro lado, quando o material é cristalizado em uma conformação mais alongada, é possível ocorrer uma orientação dos grãos ao longo da direção de crescimento, além do fato que o material está sendo cristalizado em uma escala muitas vezes menor, gerando assim tamanho de partículas menores. Estas características fazem com que os materiais obtidos em escalas micro ou nanométricas, em especial no formato de fibras, sejam diferenciados dos materiais obtidos por rotas convencionais[48,49].

O sistema $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n+y}$ – BSCCO foi primeiramente reportado por MAEDA, H. et al.[50], e este sistema apresenta pelo menos três fases supercondutoras para n=1, 2 e 3[51]. Estas três fases são conhecidas como BSCCO – 2201, BSCCO – 2212 e BSCCO – 2223.

Figura 9 - Esquema representativo da célula unitária para das diferentes estruturas cristalinas das fases do BSCCO.



Fonte: Kanai (1989).

As três fases possuem estrutura do tipo tetragonal, a qual consiste de duas células unitárias compartilhadas. A célula unitária destas fases possui

dois planos de Bi-O, os quais são levemente deslocados com relação à origem. Os átomos de Ca formam uma camada interior, entre os planos de CuO_2 no BSCCO – 2212 e BSCCO – 2223, sendo ausente no BSCCO – 2201. As três fases diferem entre si basicamente devido ao número de planos CuO_2 existentes na célula unitária[51]. A estrutura cristalina destas três fases esta representada esquematicamente na Figura 9.

A corrente elétrica apresenta característica anisotrópica na estrutura cristalina da cerâmica BSCCO. Os mecanismos de condução acontecem preferencialmente ao longo do eixo c, ou seja, nos planos de CuO_2, sendo menos evidente na direção perpendicular ao plano.

A fase BSCCO-2201 é a mais comum das fases existentes, sua transição supercondutora ocorre em torno de -253 ^oC. A formação desta fase inicia-se a uma temperatura de cristalização relativamente baixa, em geral no intervalo de 400 ^oC – 650 ^oC[52,53]. Durante o processo de cristalização a fase BSCCO-2201 é formada e sua reação com outros elementos presentes a mais alta temperatura irá resultar na formação das demais fases do sistema BSCCO.

A fase BSCCO-2212 pode ser considerada uma fase altamente estável, sendo facilmente obtida durante o tratamento térmico do material precursor. Esta fase permanece inalterada após longos períodos de tempo e suas propriedades supercondutoras são pouco afetadas[54] sendo extensivamente explorada na literatura devido sua facilidade de síntese e alta temperatura crítica em torno de -188 ^oC, sua cristalização ocorre no intervalo de 730 ^oC-840 ^oC[52,53].

Por outro lado, a fase BSCCO-2223, com temperatura de transição supercondutora em torno de -165 ^oC, apresenta-se como uma fase altamente instável e de difícil obtenção, além de apresentar um curto intervalo de temperatura de cristalização de 840 ^oC-850 ^oC[52,53] uma série de outros fatores afeta sua formação. Usualmente adiciona-se a estequiometria do material íons de Pb, que substituem os íons de Bi em determinados sítios cristalográficos alargando a rede cristalina e promovendo a formação de novos planos de CaO e CuO_2[55,56].

Apesar de todas estas características apresentadas, outro fator extremamente relevante que impede ou dificulta a formação da fase BSCCO-2223 é o equilíbrio complexo de multifase presente na cinética de cristalização

do BSCCO, que usualmente leva a formação de fases secundárias, tais como $(Ca,Sr)_2CuO_3$, CuO e Ca_2PbO_4, que prejudicam o alinhamento e acoplamento das placas supercondutoras, gerando materiais com fraca conexão entre grãos[57,58].

2 Motivações e Justificativas

A técnica utilizada para obtenção de fibras neste trabalho é uma técnica ainda muito recente de grande potencial tecnológico principalmente devido a sua alta taxa de produção de fibras. Existem poucos trabalhos na literatura explorando a influência dos parâmetros de solução e experimentais sobre a produção, estrutura e morfologia das fibras obtidas por *blow-spinning*. Neste sentido, nosso trabalho pode contribuir com um novo conhecimento para o processamento de fibras por esta técnica, principalmente na nova vertente de se produzir fibras cerâmicas e/ou compósitos.

Não foram observados na literatura registros de fibras cerâmicas produzidas pela técnica de *blow-spinning*. As fibras cerâmicas reportadas na literatura compreendem ainda poucos sistemas cerâmicos, e são basicamente obtidas pela técnica de *electrospinning.* Os sistemas mais “complexos” produzidos foram sistemas ternários, como por exemplo, a cerâmica ferroelétrica de $Pb[Zr_x\ Ti_{1-x}]O_3$[59] , ou PZT, que possui estrutura perovskita, e sua célula unitária tetragonal encerra apenas 3 átomos diferentes incluindo o oxigênio. Quanto a sistemas cerâmicos que apresentam propriedades supercondutoras temos até o presente momento apenas registros do sistema ternário $YBa_2Cu_3O_x$[60] também obtido por e*lectrospinning.* Sendo assim, não foi identificado nenhum registro de fibras cerâmicas obtidas por *blow*-spinning, tão pouco de sistemas que exibem um ordenamento cristalino mais complexo, como é o caso do BSCCO.

O processamento de materiais cerâmicos em escala nanométrica pode causar modificações significativas na microestrutura do material, como por exemplo, no tamanho de cristalito e até mesmo na ocupação de sítios

cristalográficos. Estas modificações podem afetar de maneira drástica as propriedades macroscópicas apresentadas pelo material abrindo possibilidades para novos estudos na área.

3 Objetivo

O objetivo geral deste estudo visa compreender o processo de formação de fibras poliméricas, e a obtenção e caracterização de cerâmicas fibrosas do sistema BSCCO (2212), utilizando a técnica de "*Blow-spinning"*, empregando no processo de obtenção das fibras soluções de baixo custo.

Para este objetivo, as seguintes metas, devem ser alcançadas dentro do estudo proposto:

1. Obter soluções precursoras estáveis da cerâmica BSCCO. Neste caso empregaremos o método de formação de acetatos, comumente utilizado em processos do tipo sol-gel, para obtenção de uma solução estável contento os íons formadores da estrutura cerâmica desejada.
2. Obter fibras poliméricas homogêneas de poli(vinil pirrolidona) – PVP. Este polímero é comumente empregado em conjunto com as soluções precursoras, serve como meio para a formação de fibras cerâmicas.
3. Determinar as melhores condições de puxamento de fibras pela técnica de "*Blow-spinning"* para o sistema polimérico estudado, tais como: velocidade de injeção, fluxo de ar, inserção da agulha, rotação do coletor, concentração e solvente.
4. Determinar a influência dos parâmetros de síntese sobre a formação de fibras poliméricas e cerâmicas, tais como: solvente, concentração, viscosidade e razão polímero/metal.
5. Determinar as melhores condições de tratamento térmico para formação de fibras cerâmicas. Parâmetros como; taxa de aquecimento, temperatura de cristalização e tempo de cristalização.

6. Caracterização estrutural, morfológica e elétrica das fibras obtidas. Utilizando técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura investigaremos possíveis modificações sofridas pelo BSCCO.

4 Parte Experimental

Neste Capítulo, é apresentada uma descrição detalhada dos reagentes químicos, métodos e equipamentos utilizados na síntese, obtenção e caracterização dos materiais estudados neste trabalho. Algumas informações são apresentadas para consulta em maior detalhe no Apêndice do trabalho.

A primeira etapa do trabalho visou a obtenção de fibras poliméricas e a compreensão do processo de fabricação junto aos fatores que influenciaram a formação das fibras pela técnica de *blow-spinning*. Estes foram pontos necessários e importantes para o completo entendimento e aplicação do processo de fabricação de forma ampla.

Na segunda etapa do trabalho, estudou-se a potencialidade de obtenção de estruturas cerâmicas do tipo fibrosa através do tratamento térmico de fibras compósitos, polímero/íons-cerâmicos, obtidas pela técnica de *Blow-spinning*.

A rota proposta aqui foibaseada na experiência já adquirida pelo grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais - GDAM, do Departamento de Física e Química, na obtenção de soluções contendo íons intermetálicos estáveis em solução.

O sistema estudado para afabricação de materiais cerâmicos do tipo fibrosos foi o BSCCO na fase (2212) – ou ainda, estequiometria: $Bi_{2,0}Sr_{2,0}CaCu_{2,0}O_x$– obtido via rota química dos acetatos[61], com subseqüente queima e eliminação do material orgânico precursor e posterior sinterização.

4.1 Materiais Utilizados:

A síntese e obtenção dos materiais estudados neste trabalho envolvem a utilização de uma variedade de reagentes e processos. Os reagentes utilizados apresentam grau analítico, ou seja, elevado grau de pureza visando diminuir a influência de contaminantes ou outros agentes sobre a formação de fases cristalinas provenientes dos mesmos. Os materiais empregados no desenvolvimento do trabalho são brevemente descritos abaixo de acordo com cada etapa na qual foram empregados.

- Materiais utilizados na síntese da ***Solução Acetato,*** precursora da fase cerâmica BSCCO:
  - Nitrato de Bismuto (III) penta hidratado ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$)
  - Nitrato de Estrôncio ($Sr(NO_3)_2$)
  - Acetato de Cálcio ($C_4H_6CaO_4$)
  - Acetato de Cobre (II) mono hidratado ($C_4H_6CuO_4.H_2O$)
  - Ácido Acético Glacial (CH_3COOH)
  - Hidróxido de Amônia (NH_4OH)
- Materiais utilizados na obtenção de fibras poliméricas e fibras compósitos Polímero/Precursores cerâmica BSCCO – obtidos via técnica de *Blow-spinning*.
  - Poli(vinilpirrolidona) - PVP - $(C_6H_9NO)_x$
  - Álcool Isopropílico (AI)(C_3H_8O)
  - Solução Acetato BSCCO (obtida na etapa anterior)

Informações mais completas dos reagentes utilizados, tais como: data de fabricação, lote, validade, pureza, fórmula química podem ser consultadas no Apêndice A.

4.2 Preparo das soluções utilizadas na obtenção das fibras.

O preparado da solução empregada na obtenção de fibras poliméricas foi elaborado levando em consideração os requisitos exigidos, segundo a literatura, para a obtenção de fibras homogêneas e sem a presença de “*beads*”

(contas – tradução livre para o português) que são, na verdade, contas ou gotas formadas ao longo do “corpo” da fibra. Assim, para o polímero PVP adotou-se a rota de preparo da solução, descrita em detalhes no item 4.2.1.

No intuito de obter morfologias cerâmicas do tipo fibrosa e com base em conhecimentos prévios do sistema BSCCO[61], o preparo das soluções para a obtenção de fibras compósitos: polímero/íons formadores da cerâmica – e posteriormente na cerâmica de morfologia fibrosa – foi baseado no que denominamos como *Rota do Acetato*. Nesta rota, íons metálicos são dispersos em solução, e estes são ligados a uma pequena cadeia orgânica formando uma solução estável. Os procedimentos e cuidados necessários adotados no preparo desta solução foram descritos detalhadamente no item 4.2.2.

4.2.1 Preparo das soluções poliméricas.

As soluções poliméricas são a base para a formação de fibras poliméricas utilizando a técnica de *Blow-Spinning*. É bem conhecido na literatura que as características da solução são determinantes nas propriedades finais de fibras obtidas por *electrospinning*[1]. Assim, neste trabalho visamos obter soluções com características que favorecessem a formação das fibras, entretanto, realizando a deposição pela técnica de *Blow-spinning* do polímero PVP.

A dissolução do PVP é relativamente simples, pois é um polímero altamente solúvel em água e outros solventes polares. Sua dissolução foi realizada inicialmente utilizando álcool Isopropílico, como solvente, segundo os procedimentos descritos abaixo.

- *Dissolução do Poli(vinilpirrolidona) – PVP.*
    1. A dissolução do PVP foi realizada em um béquer contendo Álcool Isopropílico (AI) (C_3H_8O). O PVP na forma de pó comercial foi adicionado lentamente, ao solvente mantendo agitação constante e em temperatura ambiente. O béquer foi vedado para evitar

perdas do solvente por evaporação, afetando assim a concentração da solução.

2. Para garantir completa dissolução e homogeneização, a solução foi mantida sob agitação constante, em temperatura ambiente, por aproximadamente 8 horas. No final obteve-se uma solução incolor livre de precipitados.
3. Após este período a solução foi caracterizada e estocada para uso. O tempo de estocagem não superou o intervalo de 3 dias para o uso evitanto assim variações na viscosidade e concentração da solução polimérica devido a perda de solvente por evaporação.

O PVP em diferentes concentrações dissolvido em Álcool Isopropílico e também em misturas de Álcool Isopropílico/H_2O deionizada, foram estudadas, no intuito de modificar a volatilidade e propriedades reológicas da solução.

O emprego de Álcool Isopropílico deve-se a sua alta volatilidade, contribuindo assim o máximo possível à evaporação do solvente durante a deposição pela técnica de *Blow-Spinning*. Além disso, o PVP é um polímero altamente higroscópico e, portanto, é interessante que a quantidade de água presente seja a menor possívelpara preservar seu formato como fibra quando depositado no substrato. Testes contendo água foram importantes para verificar as condições limitantes na formação das fibras, modificar as características reológicas da solução e a morfologia das fibras obtidas, além da economia de solvente. Neste trabalho testaram-se apenas concentrações abaixo de 0,12 g/mL, acima deste valor a solução se torna muito viscosa impossibilitando a deposição contínua de fibras e até mesmo a formação do jato devido ao entupimento do capilar por onde a solução é ejetada.

4.2.2 Síntese da Solução química via rota dos Acetatos.

A síntese da solução via *rota do acetato* difere dos métodos convencionais, encontrados na literatura, por não haver a formação de uma cadeia polimérica a qual irá “sustentar” em sua estrutura os íons metálicos

presentes em solução. Neste processo utilizou-se como precursores nitratos e acetatos como fonte de íons metálicos. Os cálculos estequiométricos para a formação da fase cristalina desejada, BSCCO (2212), foram baseados na reação descrita pela equação abaixo, assim utilizando a massa molar dos respectivos reagente, acetatos e nitratos, podemos calcular as quantidades de reagente requeridas para obtenção da fase BSCCO(2212).

$$Bi_2O_3 + 2SrO + CaO + Cu_2O_2 \rightarrow Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 \quad (1)$$

O preparo desta solução foi realizado por etapas, inicialmente os reagentes foram isoladamente dissolvidos e estabilizados em solução, conforme os procedimentos descritos a seguir:

1. ***Sol. Bi*** - Em um béquer foi adicionado 35 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) seguido pela adição lenta, sob agitação constante e temperatura ambiente, de 40 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH). Após a homogeneização da mistura, foi adicionado 2,5511 g de nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$). A solução foi mantida por agitação constante em temperatura ambiente até completa dissolução do material, obtendo, após aproximadamente 30 minutos de agitação, uma solução límpida e incolor.
2. ***Sol. Sr*** **-**Em um béquer contendo 40 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado 1,1132 g de nitrato de estrôncio ($Sr(NO_3)_2$), mantido sob agitação constante em temperatura ambiente. Transcorrido cerca de 1 hora de agitação, obteve-se uma solução límpida e incolor.
3. ***Sol. Ca*** **-** Em um béquer contendo 10 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado lentamente, sob agitação constante e temperatura ambiente, 7,5 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH). Após a homogeneização da mistura, foi adicionado 0,4157 g de acetato de cálcio ($C_4H_6CaO_4$). A solução foi mantida por agitação constante em temperatura ambiente até completa dissolução do material, obtendo,

após aproximadamente 30 minutos de agitação, uma solução límpida e incolor.

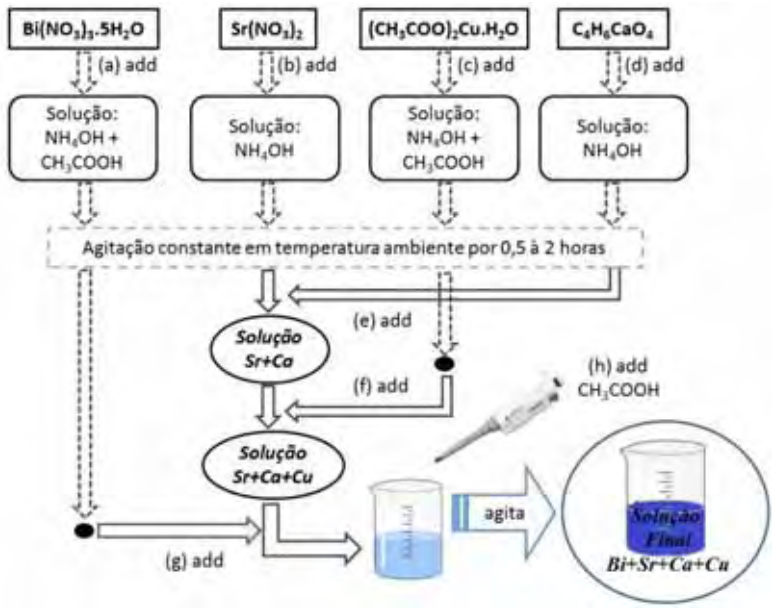
4. ***Sol. Cu* -** Em um béquer contendo 50 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adicionado 1,0496 g de acetato de cobre II monohidratado ($(CH_3COO)_2Cu.H_2O$), mantendo sob agitação constante em temperatura ambiente. Esta solução demandouum maior tempo de agitação para completa dissolução do material, transcorrido cerca de 2 horas obtém-se uma solução límpida, transparente, de coloração azul.

A segunda etapa de preparação da solução envolveu a mistura das soluções obtidas anteriormente. Para esta mistura seguiu-se uma sequênciaque foi pré-determinada experimentalmentea fim de manter a estabilidade da mistura. Recomendam-se os seguintes procedimentos para a mistura:

i. Adicionou-se a ***Sol. Ca*** na ***Sol. Sr***, mantendo sob agitação constante e em temperatura ambiente, homogeneizando a mistura por aproximadamente 10 minutos. A solução final manteve o aspecto límpido e incolor das soluções iniciais.
ii. A solução obtida anteriormente *(i)*, adicionou-se a ***Sol. Cu***, mantendo sob agitação constante em temperatura ambiente por aproximadamente 10 minutos. A solução final apresentou coloração azul, transparente e livre de precipitados.
iii. Adicionou-se a ***Sol. Bi*** na solução obtida no passo *(ii)*, sob agitação constante em temperatura ambiente. Entre 1 e 2 minutos após a mistura a solução apresentou um aspecto leitoso com traços azulados.
iv. Adicionou-se lentamente a solução final ácido acético glacial (CH_3COOH) até que esta adquirisse novamente o aspecto límpido e transparente, isto ocorreu para valores de pH em torno de 5,6 (em torno de 26 ^oC).

Todo o procedimento de preparo da solução acetato de BSCCO está resumido em um esquema simples, como o ilustrado na Figura 10. Este procedimento origina uma solução de coloração azul e altamente estável.

Figura 10 - Esquema de preparo da solução Acetato de BSCCO.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A solução final foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 1 hora para sua completa homogeneização. Esta solução foi reservada para uso e conservada em condições ambiente, condicionada em frasco de vidro com tampa.

4.2.3 Preparo de Soluções precursoras do compósito Polímero/Acetato_BSCCO.

A deposição de fibras utilizando as técnicas de *Blow-Spinning* ou *electrospinning* exige, entre outros fatores, que o material depositado forme um jato contínuo que após ser expelido pela agulha adquira a forma de fibra devido ao estiramento do fluidoe à evaporação parcial ou completa do solvente no trajetoda agulha até o alvo. Para que isto ocorra, é preciso que o líquido ejetado tenha propriedades reológicas que permita este estiramento contínuo sem ruptura, sendo assim, torna-se improvável que uma solução de Acetado mesmo que a altas concentrações apresente tal comportamento.

Neste contexto, fez-se necessário produzir uma solução que possuísse as características reológicas necessárias para a formação de fibras quando depositadas pela técnica de *Blow-Spinning* e que ao mesmo tempo possuísse os precursores necessários para a formação da estrutura cerâmica quando submetidos a tratamento térmico apropriado. Sendo assim, realizamos a mistura direta da solução Acetato à solução de PVP, segundo os passos descritos abaixo.

- *Mistura da solução Acetato à solução de PVP:*

- Solução produzida via rota dos Acetatos:
    i. Em um béquer contendo solução de PVP com concentração de 1,0 g/mL, dissolvido em álcool Isopropílico, mantido sob agitação constante e temperatura ambiente, foram adicionados 10% em volume de Solução Acetato.
    ii. Após um período de agitação de 1 hora a solução apresentou-se homogeneamente distribuída – entretanto, o sistema sofreu uma "desestabilização" apresentando um aspecto leitoso.
    iii. Adicionou-se ácido acético (CH_3COOH) glacial a solução lentamente para regular o pH, a medida que o pH foi sendo ajustado em torno de 5,0 a solução foi retomando o aspecto natural apresentado pela solução de acetato.

A adição de (CH_3COOH) à solução final foi imprescindível para estabilização da solução, possibilitando a deposição do material homogeneamente distribuído em solução sem a ocorrência de precipitados durante as primeiras 48 horas. A Figura 11 ilustra duas soluções obtidas com e sem a adição de ácido acético.

A solução foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 2 horas para sua completa homogeneização. Esta solução foi reservada para uso, sendo conservada em condições ambiente condicionada em frasco de vidro com tampa. O tempo de estocagem não superou o período de 2 dias após a fabricação.

Figura 11 - Soluções compósitos de PVP + Acetato de BSCCO: (a) com adição de CH_3COOH e pH ~5,0 e (b) sem adição do ácido acético CH_3COOH.

(a) **(b)**

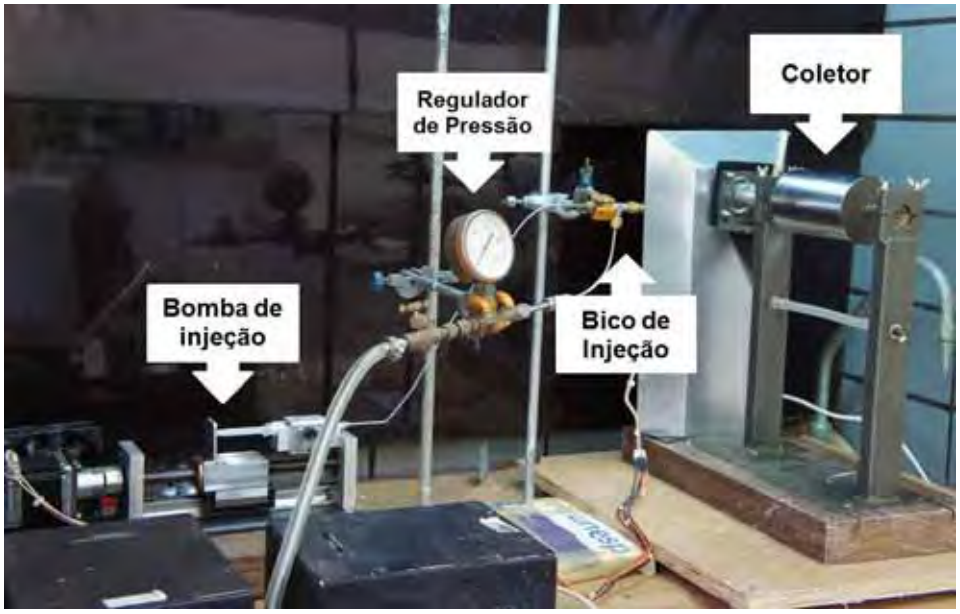
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3 Produção de Fibras Poliméricas e Fibras compósitos Polímero/Acetato_BSCCO.

As fibras poliméricas do polímero puro PVP e compósitos PVP/Acetato BSCCO foram produzidas utilizando a técnica de *Blow-spinning*. As soluções produzidas em diferentes condições conforme descrito anteriormente foram depositadas na forma de mantas fibrosas sobre um substrato de teflon, utilizando o aparato experimental apresentado na Figura 12 - . Segundo consta, este equipamento foi idealizado por MEDEIROS, E.S. et.al.[16] cujo projeto foi cedido ao Grupo de Polímeros – GPOL sendo manufaturado com o apoio da Oficina Mecânica e técnicos do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

Neste caso, o ar comprimido entra pela mangueira transparente à esquerda da Figura 12, passando por um regulador de pressão, formando assim o fluxo de ar no canal externo do bico de ejeção, como discutido anteriormente, responsável pelo puxamento das fibras. Uma bomba de injeção, controlada eletronicamente, foi empregada para ejeção da solução polimérica a uma taxa constante por uma agulha (canal interno) com *~0,425 mm*^{2} de área.

Figura 12 - Sistema de “Blow-spinning” utilizado para produção das fibras, localizado no Laboratório do GPOL – Grupo de polímeros/Unesp-Ilha Solteira-SP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As fibras formadas foram depositadas sobre o coletor girante, recoberto por uma folha de teflon, a uma distância fixa de 25 cm do bico de injeção. Uma lâmpada de luz halogena (não mostrada na figura) com potência de *100 W* foi posicionada acima do coletor para auxiliar na evaporação do solvente residual. As possíveis variáveis experimentais foram testadas quanto a sua influência sobre a morfologia e formação das fibras poliméricas, os valores empregados para cada uma destas variáveisestão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores adotados para os diferentes parâmetros estudados na deposição das fibras poliméricas de PVP.

Concentração da solução	Razão Al/H_2O	Velocidade de injeção	Inserção da Agulha	Pressão do ar	Rotação do coletor
0,02 g/mL	100:0	0,06 mL/min	1 mm	40 kPa	150 rpm
0,04 g/mL	90:10	0,07 mL/min	2 mm	80 kPa	200 rpm
0,06 g/mL	80:20	0,09 mL/min	3 mm	120 kPa	250 rpm
0,08 g/mL	70:30	0,11mL/min	4 mm	160 kPa	300 rpm
0,10 g/mL	60:40	0,13mL/min	5 mm	200 kPa	350 rpm
0,12 g/mL	50:50	0,15 mL/min	-	-	-

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O estudo da influência dos parâmetros de deposição foi regido de modo que para cada parâmetro variado os demais foram mantidos fixos em: concentração da solução polimérica de *0,10 g/mL*, razão de solvente *AI/H_2O = 70:30*, velocidade de injeção de *0,11 mL/min*, pressão do ar de *120 kPa*, rotação do coletor *350 rpm*, comprimento da agulha de *5 mm* e uma distância fixa de *25 cm* entre o coletor e ponta da agulha. As condições experimentais supracitadas são parâmetros ótimos obtidos ao longo do desenvolvimento dos experimentos.

4.4 Produção das Cerâmicas e Tratamento Térmico.

As amostras cerâmicas obtidas neste trabalho são resultadosda deposição da solução precursora Acetato de BSCCO em meio ao PVP pela técnica de *Blow-spinning*. Como será discutido adiante, foi possível obter dois tipos de material depositado, um sobre o coletor e outro formado fora do coletor. O material obtido foi recolhido e disposto em barquinha de alumina, conforme ilustra a Figura 13, e o conjunto foi levado a um forno convencional tipo tubo e submetido a tratamento térmico em atmosfera ambiente.

Figura 13 - Manta fibrosa retirada do substrato de teflon após pré-secagem em estufa à 80 ^{o}C e disposta dentro da barquinha de alumina para tratamento térmico.

(a) **(b)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

As amostras obtidas foram submetidas a diferentes rotas de tratamento térmico objetivando estudar a influência da rota de tratamento térmico sobre a formação da fase BSCCO (2212) e no intuito de avaliar a melhor rota na qual

seja possível preservar o formato originalde fibra, cristalizando a cerâmica na forma de fibra e na fase desejada.

Tabela 3 - Valores adotados para os diferentes parâmetros estudados no tratamento térmico das amostras de BSCCO.

Temperatura de cristalização	Tempo de tratamento	Taxa de aquecimento
500 ^{o}C	0,5 hora	1^{o}C/min
600 ^{o}C	1 hora	2^{o}C/min
700 ^{o}C	2 horas	4^{o}C/min
750 ^{o}C	4 horas	6^{o}C/min
800 ^{o}C	6 horas	8^{o}C/min
850 ^{o}C	-	10^{o}C/min

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os diferentes tratamentos térmicos adotados foram realizados para amostras obtidas. Os diferentes parâmetros empregados e respectivos valores adotados em cada tratamento estão apresentados na Tabela 3. Analogamente ao descrito anteriormente, ao variar determinado parâmetro os demais são mantidos fixos, sendo condição padrão para os testes: temperatura de cristalização igual à 800 ^{o}C, taxa de aquecimento igual à 1 ^{o}C/min e tempo de tratamento de 2 horas.

4.5 Caracterização das amostras.

Nesta seção são descritos, brevemente, os equipamentos empregados na caracterização das amostras obtidas, os procedimentos detalhados da preparação das amostras e as condições experimentais na qual as medidas foram realizadas.

4.5.1 Caracterização Reológica.

As medidas de viscosidade foram realizadas em um Reômetro rotativo da Brookfield, modelo DV-II+Pro, com simetria de cilindros concêntricos e

interface computacional pelo o programa RheoCalc, versão 2.7. O equipamento está localizado e disponível no Departamento de Física e Química (DFQ), Laboratório do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira/SP.

Tabela 4 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizados na caracterização reológica das soluções.

Variável da Medida	Condição empregada
Amostra	Solução
Spindle (Ponta de teste)	SC4-18
Faixa de temperatura	0^{o} – 60^{o}C
modo	Rotativo – cilindricos concêntricos
concentração	Variável

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os parâmetros de medidas estão descritos na Tabela 4. A formação de fibras contínuas e homogêneas possui forte dependência com as características reológicas das soluções, tais como tensão superficial, viscosidade e tensão de cisalhamento. Por estes motivos a caracterização da solução é tão importante, além de possibilitar a reprodutibilidade dos dados permite conhecer como determinados parâmetros experimentais podem afetar a produção e características das fibras.

4.5.2 Caracterizações Estruturais.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando um Difratômetro de raios-X da Shimadzu Corp. – Kyoto/Japão, modelo XRD-6000 com geometria Bragg-Brentamo, radiação CuK_{α}, λ= 1,54056Å - Localizado no Departamento de Física e Química (DFQ), Laboratório de Polímeros (GPol) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira/SP. As condições de medidas empregadas estão descritas na Tabela 5.

A partir dos padrões de difração obtidos foi possível estudar a cinética de cristalização da cerâmica obtida em função da temperatura e tempo de cristalização, e também estudar a influência da taxa de aquecimento sobre a cristalização da fase desejada e morfologia final. Estes dados são importantes

para se determinar as melhores condições de obtenção de cerâmicas com estruturas fibrosas.

Tabela 5 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizados na caracterização estrutural por DRX das amostras.

Condições da Medida	Tipode Amostra Padrão	Refinamento
Amostra	Cerâmica e manta fibrosa	Pó e Fibra BSCCO
Intervalo 2θ	5 – 60^{o}	5 – 60^{o}
Voltagem (kV)	30	30
Corrente (mA)	40	40
Radiação	Cu Kα – 1,54056Å	Cu Kα – 1,54056Å
Porta Amostra	Vidro	Vidro
Modo de Medida	Contínuo	Tempo fixo
Tempo de exposição	-	4,0 s
Passo da medida	0,02^{o}	0,02^{o}

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A partir dos dados de difraçao de raios-X foram calculados o tamanho médio de cristalito utilizando o modelo proposto por Sherrer[62]. Da equação proposta para este, temos:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{3}$$

Onde D representa o tamanho de cristalito do pico hkl, *K* é uma constante que depende da forma das partículas (para a esfera considera-se igual a 0,94), β representa o alargamento de pico de difração na metade da altura, θ é o ângulo de difração, λ o comprimento de onda de raios-X.

Alguns polímeros obtidos na forma de fibras, devido ao estiramento das cadeias poliméricas inerente ao processo, sofrem um rearranjo organizacional podendo apresentar, quando depositados na forma de fibras, uma estrutura cristalina. Os difratogramas de raios-x foram obtidos para as mantas poliméricas de PVP puro visando verificar possíveis rearranjos na organização das cadeias poliméricas.

A fração de material cristalino na manta polimérica produzida foi estimada com base nos difratogramas de raios-x obtidos paras as amostras. A fração cristalina Xc(%) pode ser determinada a partir da equação (4)[63] abaixo.

$$Xc(\%) = \frac{I_C}{I_C + I_A} . 100 \quad (4)$$

Onde Xc é a fração de material cristalino dado em percentagem, I_C é o resultado da integração dos picos de difração e I_A é o resultado da integração do halo amorfo.

4.5.3 Caracterização morfológica e análise química.

As imagens de microscopia das amostras foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Carl Zeiss, modelo EVO-LS15 - Localizado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira/SP. Os parâmetros de medidas foram ajustados de acordo com a necessidade de cada amostra obtendo assim imagens de boa qualidade para análise, de modo geral os parâmetros utilizados podem ser descritos conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizados na caracterização morfológica por MEV das amostras.

Condições da Medida	**Tipode Amostra**	
	Polímero	**Cerâmica**
Amostra	Manta Fibrosa	Pó Cerâmico
Recobrimento	Ouro (Au)	Ouro (Au)
Aumento	1000 – 10.000 (vezes)	1000 – 10.000 (vezes)
Campo aplicado	8 – 10 kV	10 – 20 kV
Modo	Alto vácuo	Alto vácuo
Sensor	SE – elétrons secundários	SE – elétrons secundários

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A partir das imagens obtidas foram estudados aspecto das fibras formadas, homogeneidade das amostras e com auxílio do software IMAGE J (National Institutes of Health, USA), em cada imagem gerada, foi medido o diâmetro de um total de 100 fibras aleatórias. Dados estatísticos da freqüência de ocorrência de diâmetros foram levantados e cada amostra foi caracterizada em função do seu diâmetro de maior ocorrência (D_O) e diâmetro médio (D_M) foram obtidos para cada condição testada.

Imagens também foram obtidasem um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) modelo Philips XL 30 FEG, com detector

acoplado de elétrons espalhados (EDS) da OXFORD – Localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), cidade de São Carlos/SP, no intuito de averiguar a composição do material final, os parâmetros de medidas estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizados na caracterização química e morfológica por MEV-FEG das amostras.

Condições da Medida	**Amostras Cerâmicas**	
	Imagem	**Análise de EDS**
Amostra	Pó Cerâmico	Pó Cerâmico
Recobrimento	Ouro (Au)	Ouro (Au)
Aumento	1000 – 500.000 (vezes)	1000 – 5000 (vezes)
Campo aplicado	5 – 10 kV	10 kV
Modo	Alto vácuo	Alto vácuo
Sensor	SE – elétrons secundários	Oxford

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.5.4 Caracterização das propriedades térmicas.

As propriedades térmicas das fibras poliméricas obtidas foram estudadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), medidas realizadas em um equipamento da TA instruments, modelo MDSC 2920 - Localizado no Departamento de Física e Química (DFQ) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira/SP. Os parâmetros utilizados nas medidas realizadas estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizadas na caracterização térmica por DSC das amostras.

Variável da Medida	**Condição empregada**
Atmosfera	Nitrogênio 50 cm^3/min
Tipo de cadinho	Aluminio (semi-hermética)
Intervalo de medida	-70 ^oC – 300 ^oC
Taxa de aquecimento	2,5; 5,0; 10,0 e 20 ^oC/min
Resfriamento	Nitrogênio Líquido
Amostra	Manta Fibrosa

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Estudos de Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) foram realizados em um equipamento da TA instruments, modelo SDT Q600 – Localizado no Departamento de Física, Química e Biologia da Universidade

Estadual Paulista (UNESP), campus de Presidente Prudente/SP. Os parâmetros utilizados nas medidas realizadas estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Descrição dos parâmetros de medidas utilizados na caracterização térmica por TG/DTA das amostras.

Variável da Medida	Condição empregada
Atmosfera	Oxigênio 100 mL/min
Tipo de panela	Platina
Intervalo de medida	30 ^{o}C – 1000 ^{o}C
Taxa de aquecimento	10,0 ^{o}C/min
Tipo de amostra	Manta fibrosa.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.5.5 Caracterização elétrica.

A característica supercondutora do material obtido foi estudada com base em medidas elétricas da resistência do material em função da temperatura (RxT), visando observar a transição de fase do material do estado normal para o estado supercondutor caracterizada pelo decaimento abrupto da resistência na temperatura de transição supercondutora (Tc).

A amostra, na forma de pó, foi inicialmente prensada em pastilhador de aço com diâmetro de 0,8 cm. A pastilha, Figura 14(a), obtida foi submetida a um novo tratamento térmico para melhor conformação e coalescência do material. Parte da pastilha foi cortada e preparada para o procedimento de medida Figura 14(b).

Figura 14 - Fotos ilustrando: (a) pastilha prensada e cortada; (b) partilha no porta-amostra com os eletrodos acoplados em configuração do tipo 4 pontas.

(a) **(b)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Estas medidas foram realizadas pela técnica de 4 pontas com corrente contínua (DC). Nesta técnica 4 eletrodos paralelos são dispostos sobre a

superfície da amostra a ser estudada, uma corrente controlada (*I*) é aplicada nos eletrodos externos e a tensão (*V*) é medida nos eletrodos internos.

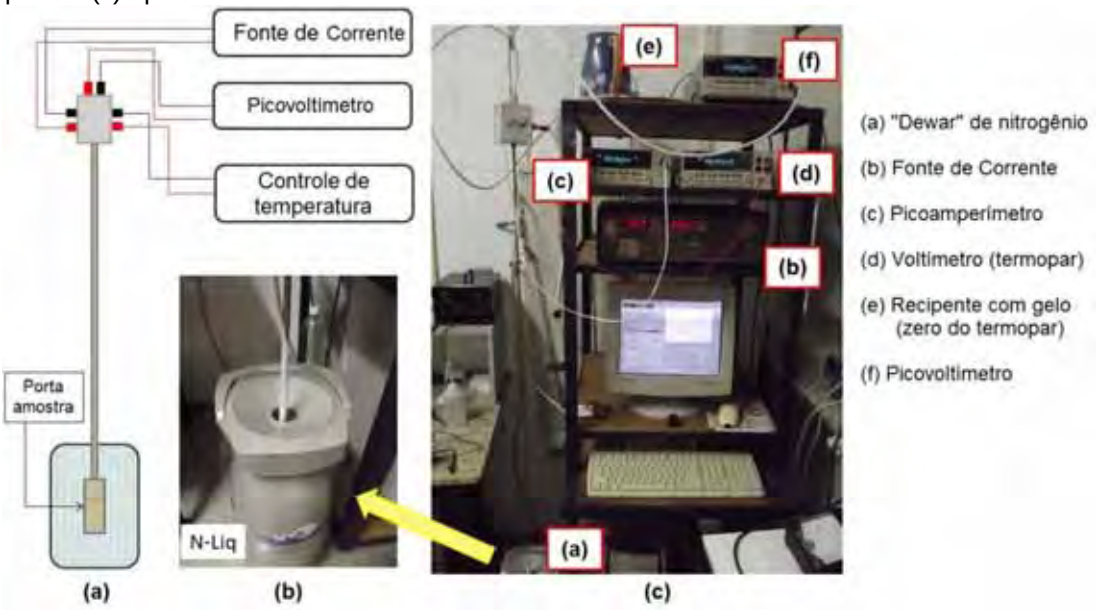
O cálculo da resistência do material é realizado utilizando-se da Lei de Ohm, conforme equação (5) abaixo.

$$R = \frac{V}{I} \tag{5}$$

Onde: *R* é a resistência total medida em Ohms (*Ω*); *V* é a tensão medida em Volts (*V*) e *I* é a corrente elétrica aplicada medida em Ampere (*A*).

A Figura 15 apresenta um esquema e a foto do conjunto de equipamentos utilizados na caracterização elétrica da amostra. Este conjunto está disponível e localizado no Departamento de Física e Química (DFQ), Laboratório do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Ilha Solteira/SP.

Figura 15 - Equipamento de medida: (a) esquema ilustrativo; (b) reservatório de nitrogênio líquido e (c) aparelho de medida utilizado.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A corrente elétrica foi aplicada utilizando uma fonte da Keithley modelo 236 - Figura 15(b), a leitura da tensão foi realizada por um Nanovoltímetro da Keithley modelo 2182A – Figura 15(c). O controle de temperatura foi realizado através de um circuito específico, com auxílio de um termopar e voltímetro

Figura 15(d-e). O resfriamento da amostra foirealizado por sua submersão controlada em nitrogênio líquido Figura 15(b).

5 Resultados e Discussão.

Os resultados apresentados nesta seção correspondem aos estudos realizados, durante o desenvolvimento do projeto, objetivando encontrar as melhores condições para obtenção de fibras cerâmicas do sistema BSCCO-2212. Para atingir tal objetivo, foi necessário estudar as implicações de vários parâmetros de síntese sobre a formação de fibras, os resultados obtidos são apresentados e discutidos nas próximas seções.

5.1 Estudo e Obtenção de Fibras poliméricas de PVP utilizando a Técnica de Blow-spinning.

5.1.1 Influência da concentração no comportamento reológico da solução.

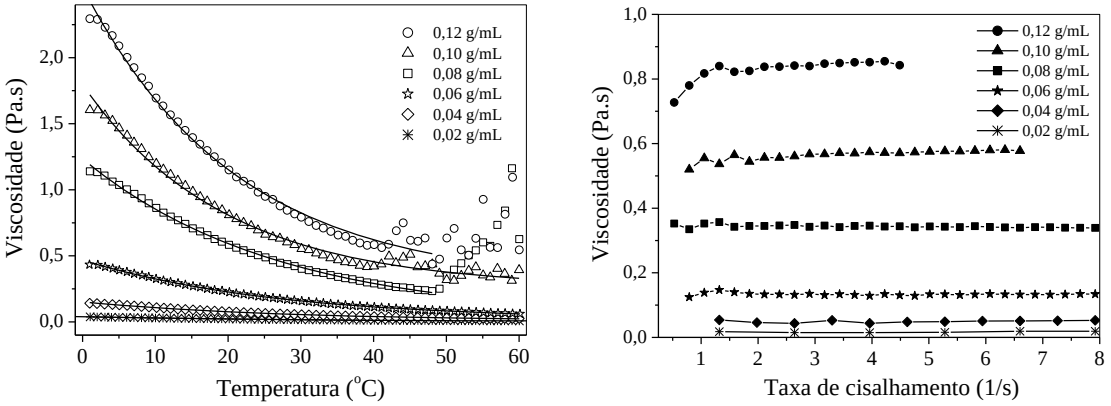
O estudo do comportamento reológico da solução é um dos parâmetros mais importantes a ser avaliado para o processamento de fibras. Conhecer o comportamento da solução é inferir sobre o escoamento contínuo do fluido, sob ação de uma tensão cisalhante externa, além do grau de enovelamento das cadeias poliméricas em solução[13].

O efeito da temperatura sobre a viscosidade da solução polimérica, considerando uma taxa de cisalhamento constante, pode ser entendido como resultado da movimentação das moléculas. Em temperaturas mais elevadas, maior é a movimentação molecular resultando em um desemaranhamento das cadeias, resultando em uma diminuição das forças intermoleculares e, consequentemente a diminuição no valor viscosidade[64].

A Figura 16 ilustra o comportamento da viscosidade em função da temperatura e taxa de cisalhamento para soluções de PVP em álcool isopropílico em diferentes concentrações.

Um decaimento exponencial no valor da viscosidade com o aumento da temperatura foi observado, para todas as concentrações estudadas, conforme ilustra a Figura 16(a). Este decaimento no valor da viscosidade está correlacionado a energia de ativação do fluxo, ou seja, barreira energética que deve ser vencida para que haja escoamento[64]. Para concentrações acima de 0,08 g/mL, e temperaturas superiores a 40 ^{o}C, ocorre uma dispersão dos pontos experimentais obtidos, que está associado a evaporação do solvente, uma vez que seu ponto de ebulição é relativamente baixo ~80 ^{o}C, e consequente ocorre o “endurecimento” do polímero causando este efeito sob o valor da viscosidade medida.

Figura 16 - Comportamento da viscosidade das soluções de PVP, dissolvido em álcool isopropílico, em diferentes concentrações. Comportamento da viscosidade das soluçõesem função da temperatura (a) e em função da taxa de cisalhamento (b).



(a) **(b)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

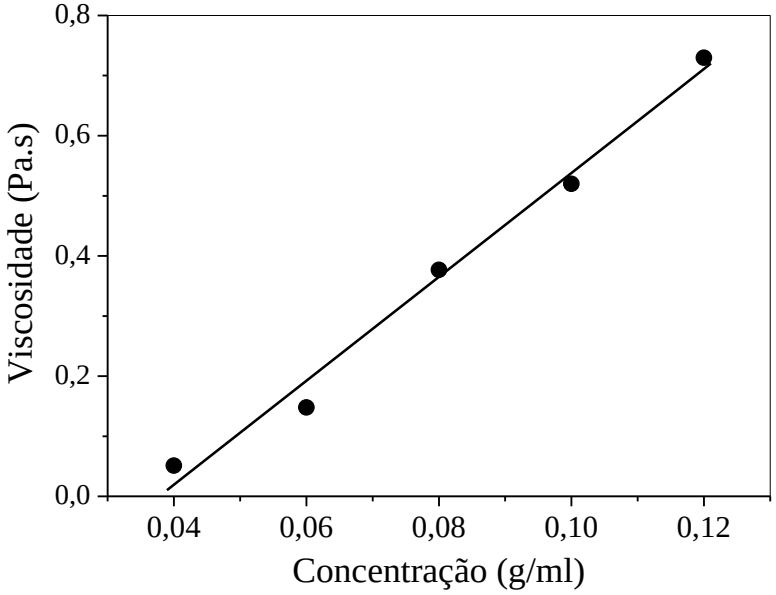
A Figura 16(b) ilustra os resultados obtidos para o comportamento da viscosidade da solução em função da taxa de cisalhamento medida em temperatura ambiente. Observou-se um comportamento praticamente constante da viscosidade, típico de fluido newtoniano. Para pequenos valores de taxa de cisalhamento ocorre uma pequena inflexão para a concentração de 0,12 g/mL. Este comportamento possivelmente está associado ao tipo de estrutura ou conformação originada da alta interação entre moléculas próximas. Após a aplicação de uma pequena tensão no fluido esta interação é quebrada e a resposta do material passa a obedecer ao comportamento newtoniano previsto.

A Figura 17 ilustra os resultados obtidos para a viscosidade da solução de PVP em função da concentração. Os valores de viscosidade variam apresentando valor máximo de 0,73 Pa.s para uma concentração de 0,12 g/mL e mínima de 0,05 Pa.s para concentração de 0,04 g/mL. Em geral, a viscosidade (η) e a concentração (c) da solução polimérica estão relacionadas por expressão a quarta potência[13], como descrito na equação (6) abaixo.

$$\eta \approx C^4 \tag{6}$$

Esta dependência é válida para um vasto intervalo de concentração, isto é, diluido, semi diluido e concentrado. Para um mesmo regime de concentração, o comportamento de η *vs* C pode ser aproximadamente linear[20]. O comportamento aproximadamente linear das concentrações estudadas para o PVP, Figura 17, indica que as soluções estão dentro do mesmo regime de concentração, ou seja, regime semi diluído[18].

Figura 17 - Comportamento da viscosidade em função da concentração de PVP dissolvido em álcool isopropílico – medidas realizadas à temperatura ambiente.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.1.2 Influência da concentração da solução na obtenção de fibras.

Após as caracterizações reológicas das soluções de PVP, em diferentes concentrações, procedeu-se o estudo da deposição de fibras, pela técnica de *blow-spinning,* de PVP solubilizado em álcool isopropílico.

A Figura 18(a) e 18(b) ilustram os resultados obtidos utilizando solução com concentração de 0,04 g/mL. A imagem de MEV mostra uma estrutura de fibras esparsas contendo inúmeros defeitos como gotas inteiras e "*beads"*. Observando atentamente é possível verificar que as fibras são evidentes apenas em primeiro plano, ou seja, apenas as últimas fibras depositadas possuem forma bem definida. Este fato é atribuído a baixa concentração de PVP na solução. As primeiras fibras depositadas, devido à maior quantidade de solvente presente, coalescem com as fibras vizinhas formando um filme contínuo. Testes realizados com concentração de 0,02 g/mL, não mostrados aqui, revelaram que apenas um filme contínuo é formado sem a presença de fibras ou qualquer outra estrutura.

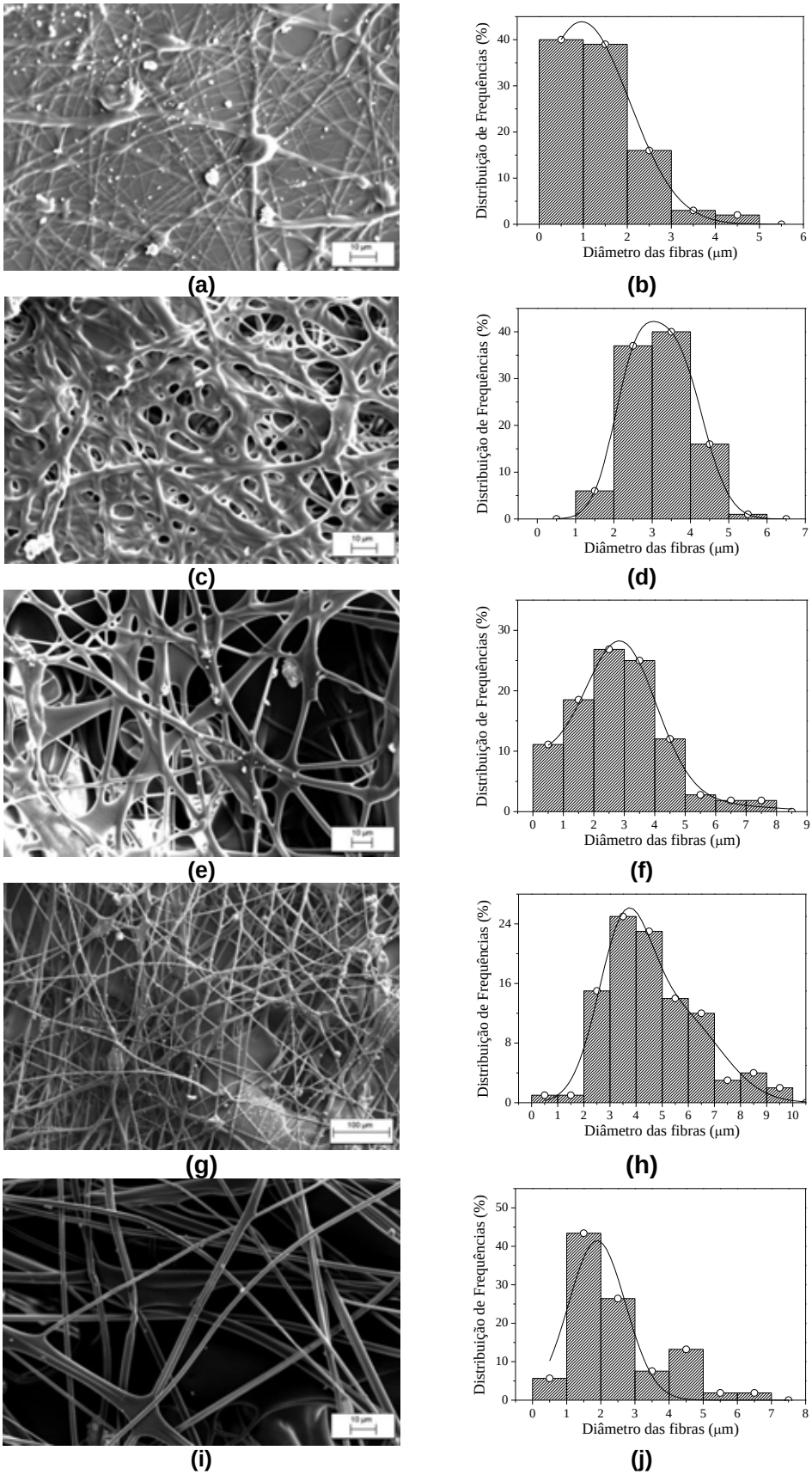
A função distribuição de diâmetros neste caso Figura 18(b), ilustra um máximo em torno de 1 μm, possuindo uma distribuição estreita e pouco definida para menores valores de diâmetro. Uma função matemática foi utilizada para ajustar os pontos de máximo central do histograma, o gráfico foi inserido na Figura 18(b), para evidenciar o comportamento da função distribuição que apresenta um máximo e decresce abruptamente para maiores valores de diâmetro.

Aumentando o valor da concentração para 0,06 g/mL, Figura 18(c) e 18(d), foram observadas fibras formadas ao longo da profundidade da amostra, tornando menos evidente à formação de um filme contínuo abaixo do primeiro plano da amostra. Embora, a formação de fibra torne-se mais efetiva com este acréscimo na concentração de PVP ainda é evidente a fusão das fibras devido à grande quantidade de solvente presente, que promove nos pontos de contato entre fibras sua coalescência.

A função distribuição de diâmetros neste caso, Figura 18(d), apresentou um máximo em torno de 3 μm, possuindo uma distribuição larga e bem definida.

A fusão das fibras diminui gradativamente à medida que a concentração da solução aumenta. A Figura 18(e) ilustra as fibras obtidas para concentração de 0,08 g/mL. O número de fibras diminui, tornando-se mais esparsas, e a fusão de fibras ainda ocorre, entretanto os segmentos contínuos de fibras são agora maiores, comparado com as anteriores, e nos pontos de fusão é possível distinguir com maior clareza as fibras em contato.

Figura 18 - Imagens de MEV e respectivos histogramas da distribuição de diâmetros das fibras de PVP obtidas em diferentes valores de *concentração* da solução: (a-b) 0,04 g/mL, (c-d) 0,06 g/mL, (e-f) 0,08 g/mL, (g-h) 0,10 g/mL, (i-j)0,12 g/mL.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nesta concentração a função distribuição de diâmetros apresentou maior largura com relação às anteriores, Figura 18(f), com máximo centrado em torno de 3 µm. Com o aumento na concentração para 0,10 g/mL o máximo de distribuição se desloca para 4 µm, apresentando uma função distribuição consideravelmente larga, Figura 18(h).

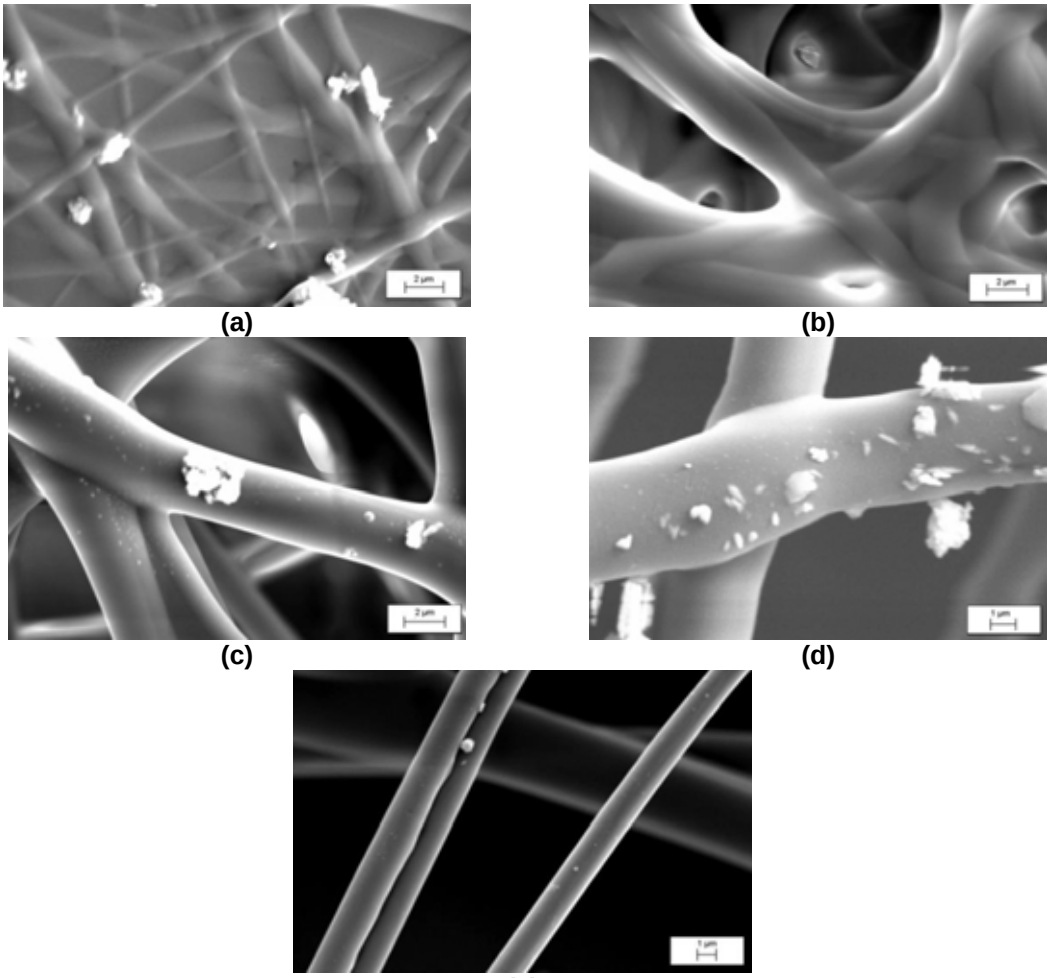
Analisando a imagem de MEV da amostra, Figura 18(g), observou-se que a quantidade de fibras depositadas foi bem maior quando comparado com as demais concentrações. Poucos defeitos e fusão de fibras ficam evidentes nesta condição. A produção de fibras nesta condição foi aparentemente maior, indicado pela quandidade de fibras identificada na imagem, isto pode ter ocasionado o comportamento observado para a distribuição de diâmetros.

Em concentrações de 0,12 g/mL, obtiveram-se os resultados ilustrados na Figura 18(i) e 18(j). Fibras esparsas possuindo geometria cilíndrica bem definida, livres de defeitos estruturais, são evidenciadas. A função distribuição dos diâmetros foi estreita e bem definida, como pode ser observado na Figura 18(j). A função distribuição exibe um máximo centrado em torno de 2 µm, o decréscimo observado com o aumento da concentração pode ser atribuído a nova condição de estiramento de fibras devido ao acréscimo na viscosidade da solução.

A existência de uma janela de processamento em termos da concentração da solução, limitada pelo intervalo de 0,04 g/mL à 0,12 g/mL, foi identificada. Fora deste intervalo não foi possível obter fibras de PVP. As funções ditribuições de diâmetro de fibras apresentaram um comportamento monomodal com máximos bem definidos e larguras variáveis.

Observando a sequência de imagens ilustrada na Figura 19, observa-se que as fibras melhoram seu aspecto com o aumento da concentração de PVP, deixando de coalescer nos pontos de contato para assumir uma geometria bem definida e livre de “defeitos” estruturais. No entanto, foi observado que particulados de PVP seco são ejetados durante o processo de fabricação das mantas.

Figura 19 - Detalhes da morfologia de fibras PVP obtidas de soluções a diferentes *concentrações*: (a) 0,04 g/mL, (b) 0,06 g/mL, (c) 0,08 g/mL, (d) 0,10 g/mL, (e) 0,12 g/mL.



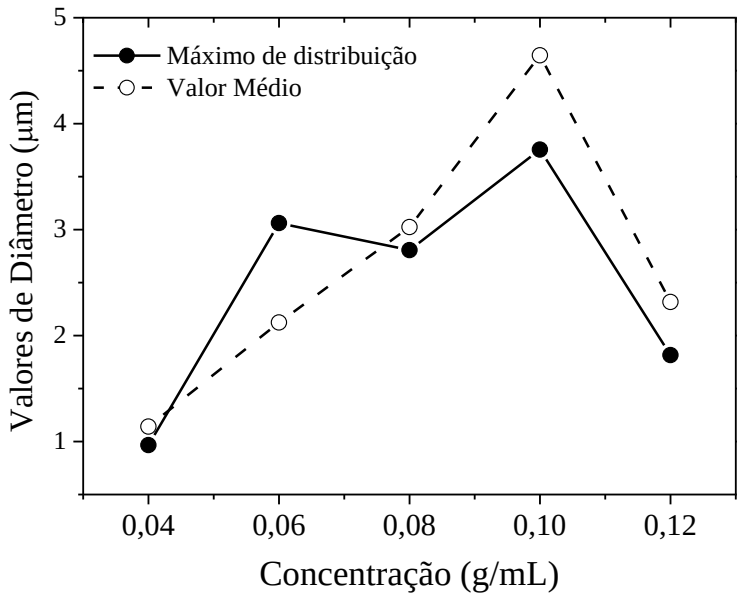
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O comportamento dos valores observados para o diâmetro de maior ocorrência (D_O) e diâmetro médio (D_M) em função da concentração da solução de PVP está ilustrado na Figura 20. Os valores apresentados por D_M aumentam quase que linearmente com a concentração da solução apresentando um valor máximo de 4,6 µm para uma concentração de 0,10 g/mL e então uma súbita queda no valor de D_M foi observada na concentração de 0,12 g/mL.

O comportamento dos valores apresentados do diâmetro de maior ocorrência (D_O) em função da concentração da solução de PVP exibe dois máximos, o primeiro em 0,06 g/mL e 0,10 g/mL. Com exceção do valor de

diâmetro observado em 0,06 g/mL, o comportamento geral exibido por D_O foi similar aquele observado para D_M.

Figura 20 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, obtidos para fibras em diferentes valores de*concentração* da solução.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.1.3 Influência do solvente empregado.

Foi investigada a influência da mistura de água deionizada com álcool isopropílico na produção das mantas fibrosa. Este estudo fez-se necessário pelo fato da solução percusora cerâmica utilizar como base solvente a água. A concentração de PVP utilizada foi de 0,10 g/mL, esta escolha é baseada nos resultados até então obtidos.

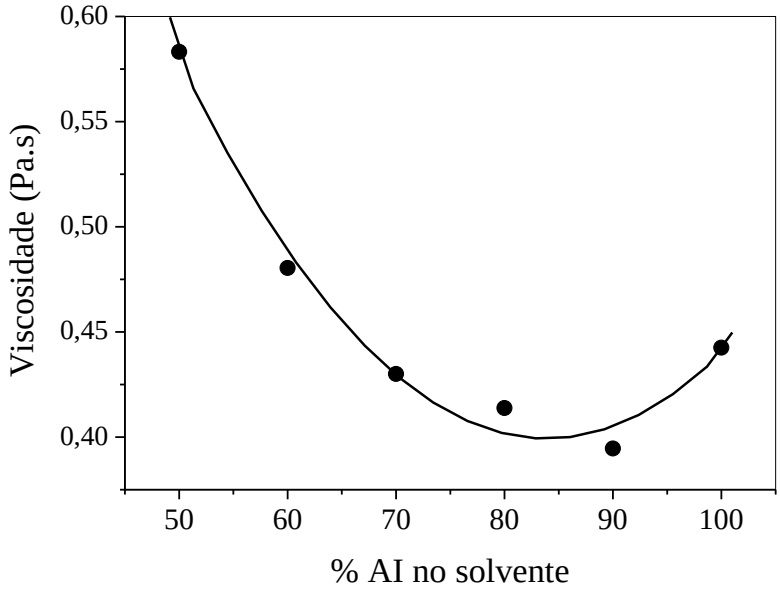
A Figura 21 ilustra o comportamento da viscosidade da solução em função da porcentagem de Álcool Isopropílico (AI) presente na mesma. Observa-se um decaimento acentuado da viscosidade da solução com o aumento da quantidade de AI como solvente até o valor de 70:30 v:v (volume:volume). A partir deste valor o decaimento é mais suave, passando por um mínimo em 90:10 v:v e seguido de um ligeiro aumento para AI puro.

A viscosidade da solução está diretamente associada com o grau de enovelamento das cadeias em solução[64]. Os resultados obtidos apontaram

para um maior grau de enovelamento das cadeias quando a quantidade de água presente no sistema foi maior. Este fato aliado aos requisitos para o puxamento de fibras indicou que a condição AI/H_2O de 50:50 apresentaria uma maior dificuldade para estiramento do jato e consequente formação de fibras.

Uma razão 90:10 mostrou ser o melhor sistema solvente para o PVP, permitindo que as camadas de fluido se desloquem com facilidade quando submetidas a tensões externas, melhor escoamento que no caso de puxamento de fibras pode implicar também em ruptura do jato quando estirado, devido principalmente a relativamente fraca interação entre cadeias vizinhas, ou seja, baixo enovelamento.

Figura 21 - Comportamento da viscosidade em função da razão de AI/H_2O empregado como solvente do PVP com concentração de 0,10 g/mL – medidas realizadas à 25^oC.

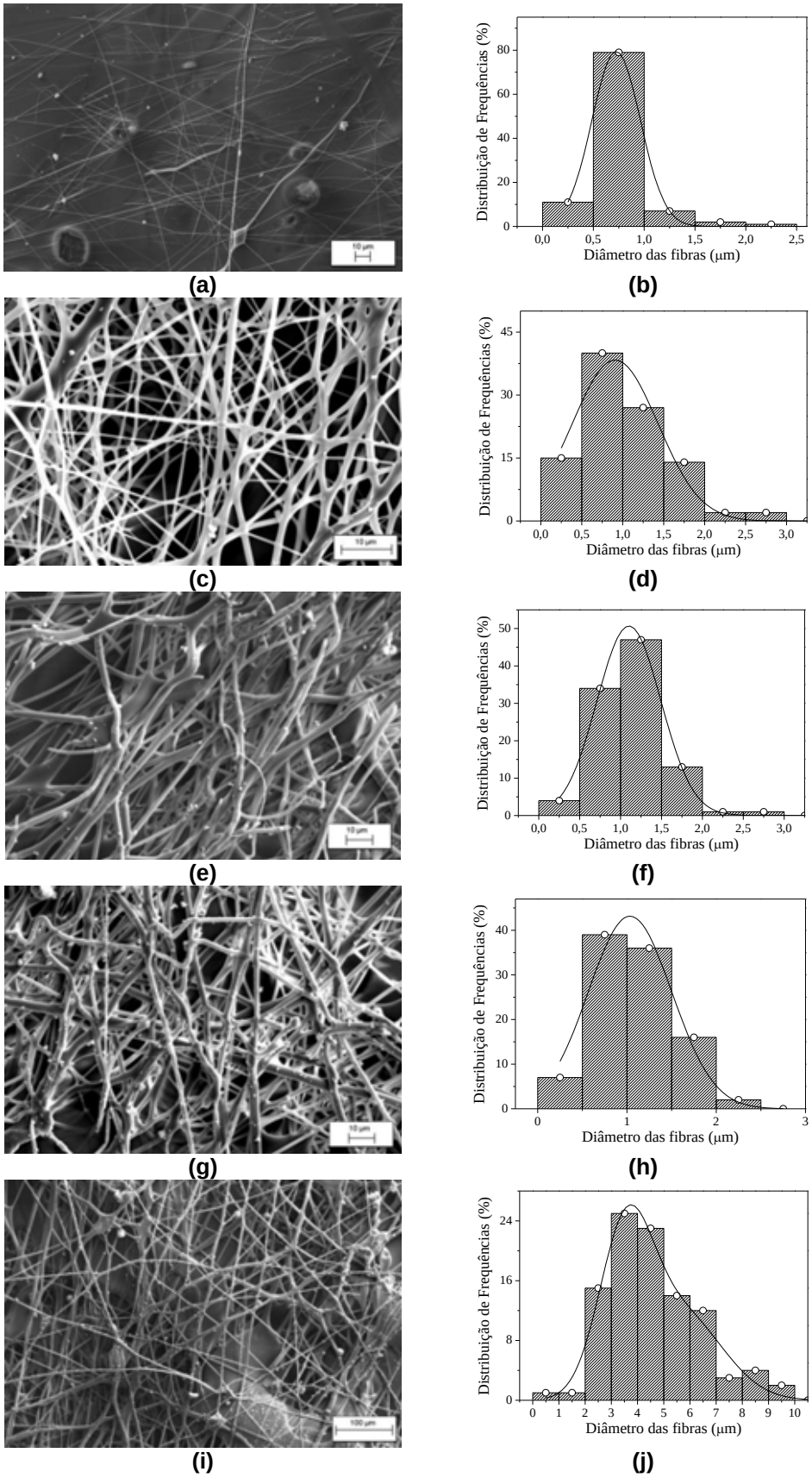


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A influência da razão em volume de álcool isopropílico com água na formação de fibras foi avaliada. Os resultados estão apresentados nas Figuras 22 e 23. Observa-se que há um limite máximo de água para que ocorra a formação de fibras.

Para a razão em volume de AI/H_2O 50:50 não foi possível obter fibras depositadas sobre o coletor. A baixa volatilidade da água produziu apenas um filme contínuo, espesso e ainda úmido – resultado ilustrado na Figura 23(a).

Figura 22 - Imagens de MEV e respectivos histogramas da distribuição de diâmetros das fibras de PVP (0,10 g/mL) obtidas para diferentes valores da razão (v:v) de *solvente* (*AI/H2O*): (a-b)60:40, (c-d)70:30, (e-f) 80:20, (g-h) 90:10, (i-j) 100:0.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Algumas fibras foram formadas para a mistura AI/H_2O de 60:40, como ilustra a Figura 22(a). As fibras formadas são esparsas e em pequena quantidade, a presença de defeitos na manta foi notória e logo abaixo das fibras é possível notar a formação de um filme contínuo, devido ainda a grande presença de água no sistema que faz com que as fibras formadas de PVP se fundam formando um filme contínuo.

A análise do diâmetro das poucas fibras formadas revela uma função distribuição estreita e bem definida com um máximo em torno de 0,75 µm conforme ilustrado na Figura 22(b). Embora as fibras formadas sejam poucas e esparsas, mostraram-se bem regulares quanto a forma e diâmetro, fato que pode ser atribuído ao comportamento reológico da solução que permite um estiramento uniforme e contínuo do jato.

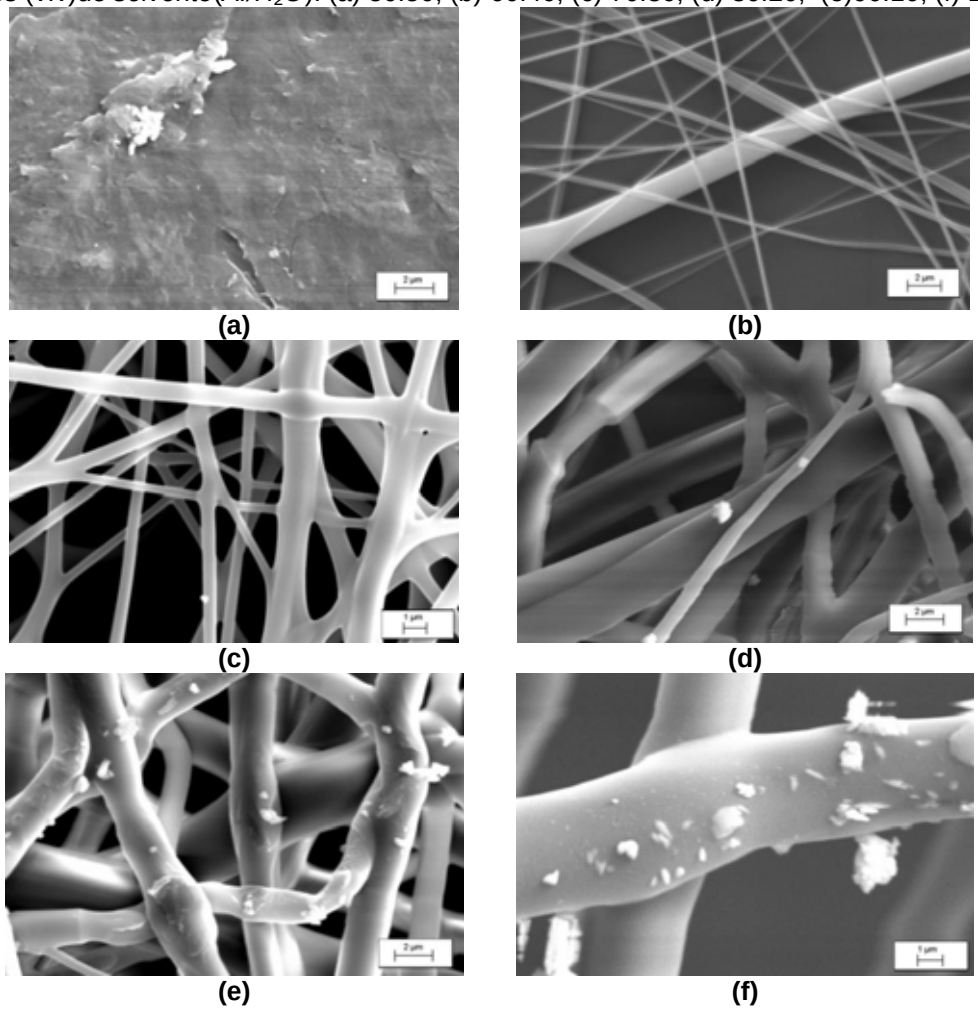
Um aumento considerável no número de fibras formadas foi observado para a razão AI/H_2O de 70:30 conforme ilustrado na Figura 22(c). As fibras formadas apresentaram-se lisas e homogêneas livres de precipitações de material seco ejetado durante o processo de puxamento. Algumas junções em determinados pontos de contato são evidenciadas, associadas à quantidade de água existente nas fibras causando a fusão das fibras. A função distribuição dos diâmetros, Figura 22(d), apresentou um máximo de distribuição centrado em torno de 0,8 µm, apresentando uma distribuição larga e monomodal.

A Figura 22(e) ilustra os resultados obtidos para uma razão AI/H_2O de 80:20. Observou-se uma formação mais densa e homogênia de fibras em relação à composição 70/30, com a função distribuição apesentando apenas um único máximo de distribuição em torno de 1,2 µm, como mostra a Figura 22(f). Resultado similar foi obtido para uma razão AI/H_2O de 90:10, onde a função distribuição do tamanho dos diâmetros apresentou um máximo em torno de 1,1 µm, conforme ilustrado nas Figuras 22(g) e 22(h).

O conjunto de imagens ilustrado na Figura 23 indica com maiores detalhes as diferentes morfologias obtidas para fibras de PVP em função do solvente. As modificações realizadas no solvente possuem implicação direta na volatilidade e viscosidade do mesmo e, conforme discutido, na reologia do

fluido, sendo assim as diferentes morfologias estudadas foram o resultado da combinação destes dois fatores.

Figura 23 - Detalhes da morfologia apresentada pelas fibras de PVP (0,10 g/mL) em diferentes razões (v:v)de *solvente*(*AI*/H_2O): (a) 50:50, (b) 60:40, (c) 70:30, (d) 80:20, (e)90:10, (f) 100:0.



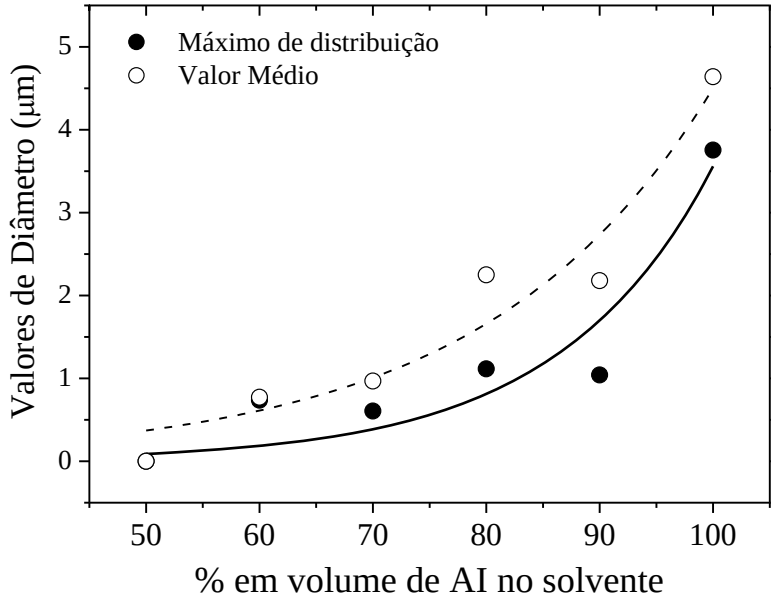
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O comportamento exibido por D_O e D_M foram similares, Figura 24. Observou-se que os valores de D_O e D_M apretaram um crescimento do tipo exponencial à medida que a quantidade de AI no solvente aumentou. Este comportamento mostrou-se oposto aquele observado para a viscosidade da solução que diminui exponencialmente com o aumento da quantidade de AI em solução, Figura 24.

Isto indicou que quanto menor a viscosidade da solução maior foi o diâmetro obtido para as fibras. Um fluido menos viscoso implica em melhor escoamento e uma maior quantidade de material pode ser “puxada” sob ação

de uma mesma tensão (aumentando assim o diâmetro da fibra resultante) comparativamente a um fluido de maior viscosidade.

Figura 24 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, para fibras de PVP (0,10 g/mL) em diferentes valores de razão (v:v) de *solvente* (*AI/H_2O*).



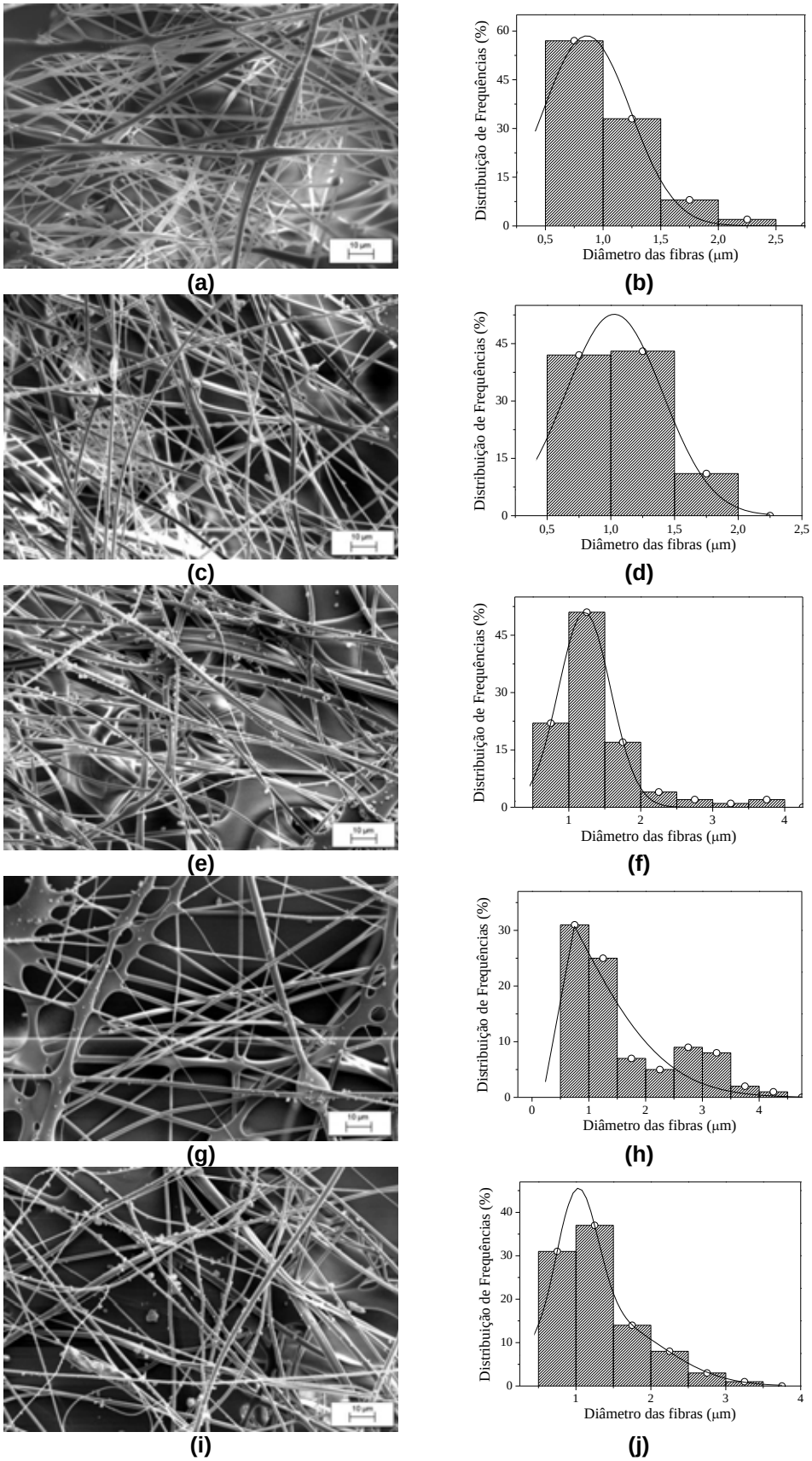
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os resultados apresentado neste item mostram que é possível obter fibras de PVP solubilizado em mistura de solvente e que há uma janela de processamento em função da razão das misturas.

5.1.4 Influência da taxa de injeção da solução na obtenção de fibras.

Investigou-se a influência da vazão da solução de PVP na formação das fibras. Este parâmetro tem influência direta na quantidade de material que será arrastada pelo gás e consequentemente afeta a estrutura das fibras. A razão AI/H_2O utilizada foi de 70/30 v:v, a qual foi escolhida pelo fato de ser a solução com maior quantidade de água capaz de formar fibras de boa qualidade, o que favorece uma maior quantidade da solução percusora de cerâmica no álcool isopropílico pelo fato desta ter como base o solvente água, como já mencionado anteriormente.

Figura 25 - Imagens de MEV e respectivos histogramas da distribuição de diâmetros das fibras de PVP (0,10 g/mL em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de *taxa de injeção*: (a-b) 0,06 mL/min; (c-d) 0,07 mL/min; (e-f) 0,09 mL/min; (g-h) 0,13 mL/min; (i-j) 0,15 mL/min.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

As micrografias de MEV obtidas para diferentes vazões estão ilustradas na Figura 25. Observou-se que em todas as condições estudadas houve a formação de uma manta fibrosa densa, apresentando fibras lisas e homogêneas, alguns defeitos estrurais foram observados para todas as vazões, sendo em menores quantidades para as vazões de 0,06 e 0,07 mL/min.

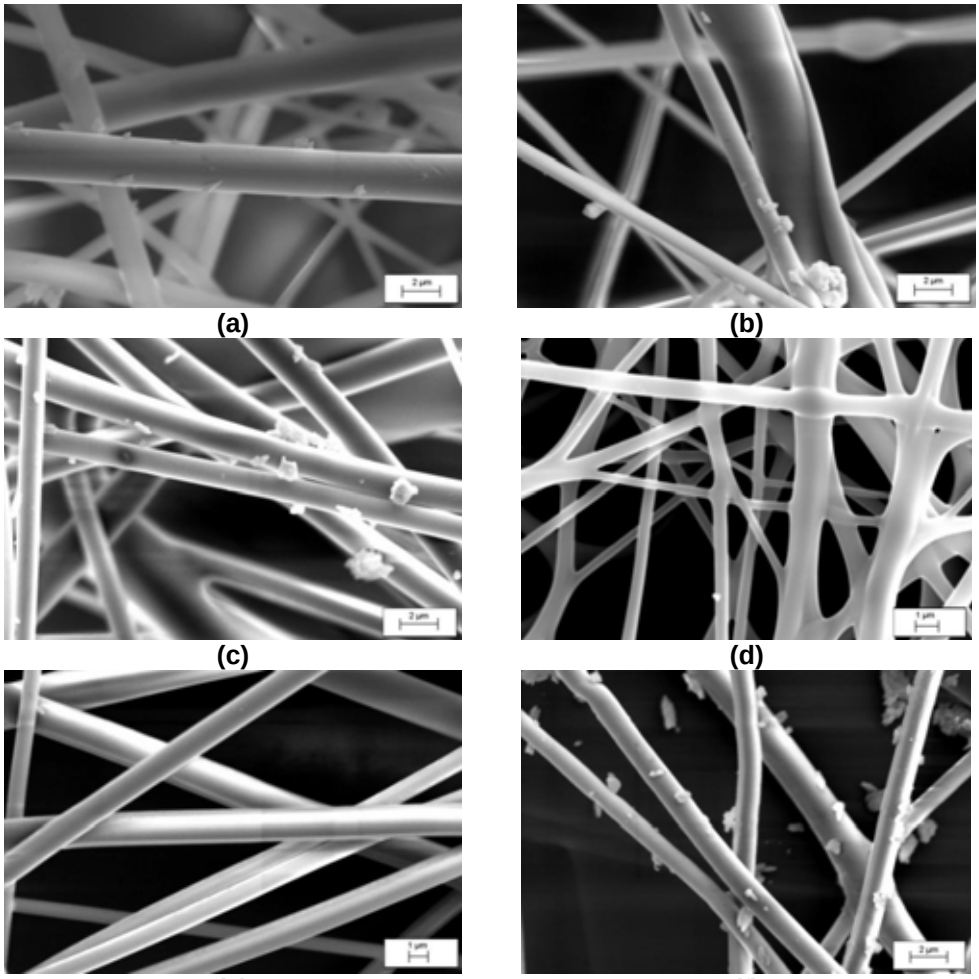
As funções distribuição dos valores observados para os diâmetros das fibras obtidas foram do tipo monomodal. A vazão de 0,06 mL/min apresentou uma função larga e bem definida centrada em torno de 750 nm, Figura 25(b). Aumentando a vazão para 0,07 mL/min a função distribuição deslocou seu máximo para maiores valores de diâmetro, centrado em torno de 1,0 µm, Figura 25(d). A função distribuição continua a se deslocar para maiores valores de diâmetro com o aumento da vazão até 0,09 mL/min, apresentando-se larga e bem definida com máximo centrado em torno de 1,25 µm, Figura 25(f).

Para a vazão de 0,11 mL/min, Figura 22(c), a função distribuição de diâmetro larga e bem definida exibiu um máximo em aproximadamente 750 nm. Aumentando a vazão para 0,13 mL/min a função distribuição exibiu um máximo 750 nm, apresentando-se larga e bem definida, Figura 25(h). Analogamente temos o comportamento exibido da função distribuição para 0,15 mL/min, esta mostrou-se larga e bem definida com o máximo centrado em torno de 1,0 µm, Figura 25(j).

Esses resultados mostram que a vazão influência na estrutura das fibras e que para a concentração de 0,10 g/mL e razão AI/H_2O 70/30, a vazão de 0,11 mL/min foi a que apresentou a melhores fibras, isto é, com menor quantidade de defeitos estruturais.

Maiores detalhes da morfologia e dos particulados apresentados pelas fibras produzidas em diferentes taxas de injeção podem ser visualizadas na Figura 26.

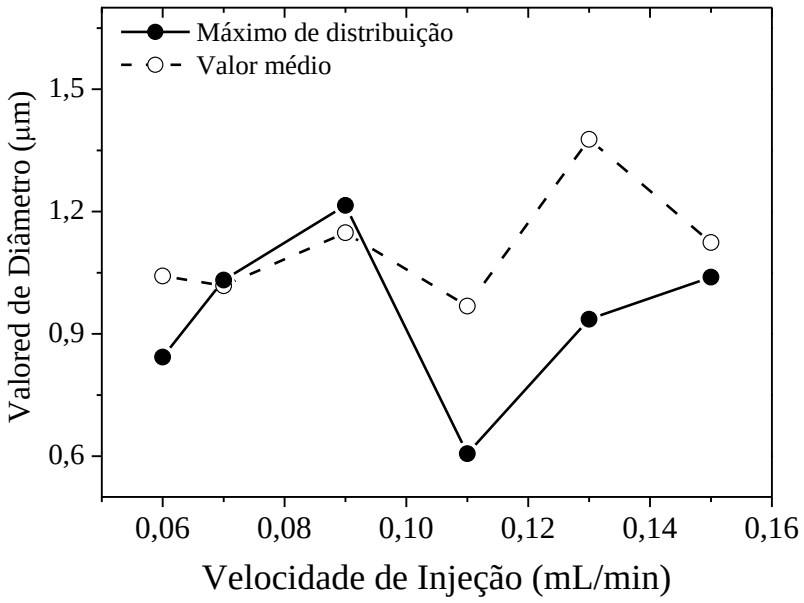
Figura 26 - Detalhes da morfologia apresentada pelas fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de *velocidades de injeção*: (a) 0,06 mL/min, (b) 0,07 mL/min, (c) 0,09 mL/min, (d) 0,11 mL/min, (e) 0,13 mL/min, (f) 0,15 mL/min.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os valores apresentados por D_M foi entre 0,9 e 1,2 µm para todas as vazões, com excessão da 0,13 mL/min que foi por volta de 1,3 µm, como ilustra a Figura 27. Os valores de D_O apresentaram maior variação de valores, exibindo um valor mínimo em torno de 750 nm para uma vazão de 0,11 mL/min e um valor máximo em torno de 1,25 µm para a vazão de 0,09 mL/min. O comportamento exibido por D_O e D_M foram considerados similares.

Figura 27 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, para fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas em diferentes valores de *velocidades de injeção*.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

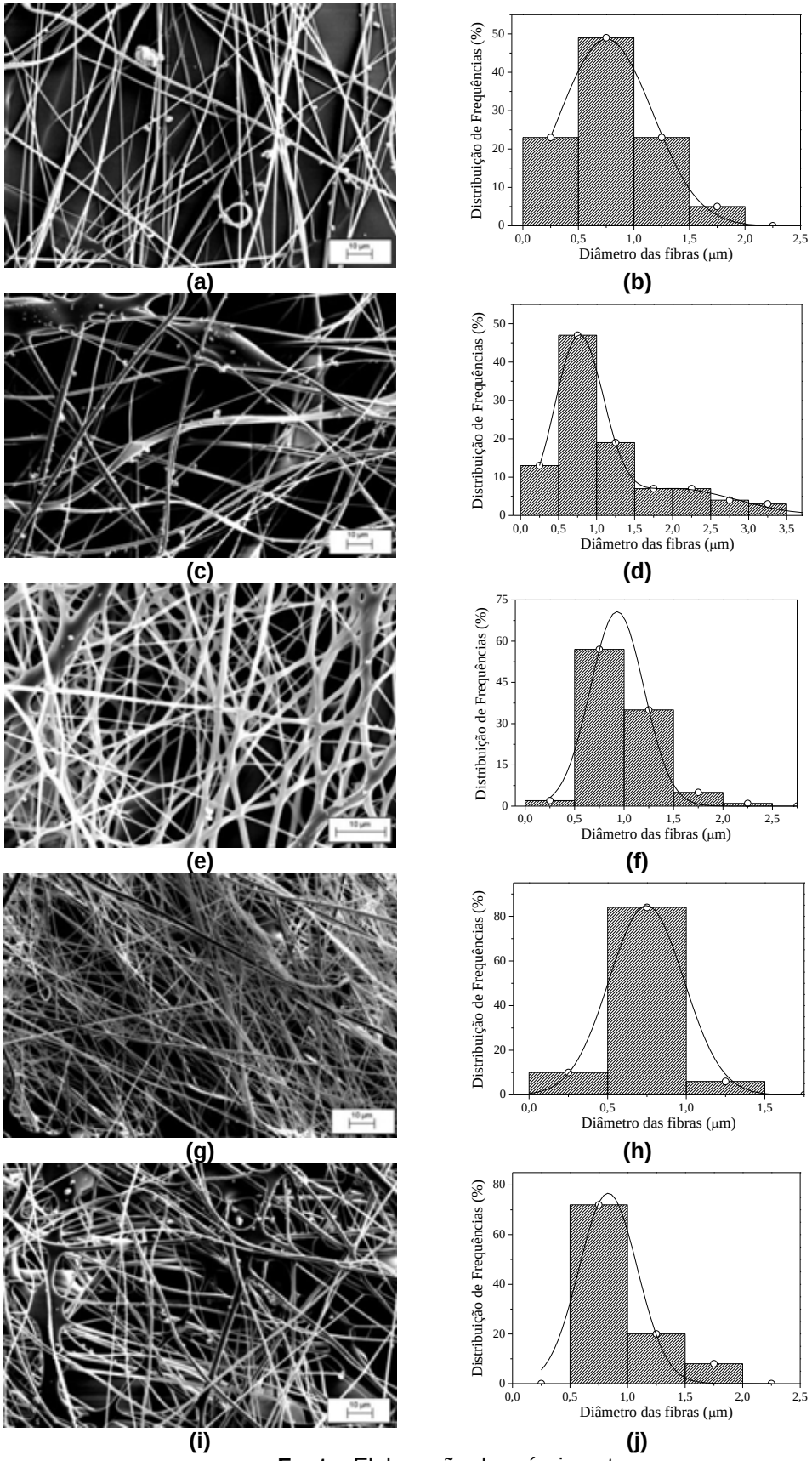
5.1.5 Influência da pressão do gás – fluxo de ar.

Os resultados obtidos para fibras produzidas aplicando diferentes pressões sob bico de ejeção estão ilustrados na Figura 28 e 29. Análises das imagens obtidas por MEV revelaram sutis variações na morfologia das mantas fibrosas obtidas.

Observou-se que a vazão do gás influencia na distruibuição dos diâmetros das fibras com os máximos variando entre 700 nm e 900 nm. A função dispersão de valores de diâmetros foi larga e bem definida para as condições estudadas apresentando carácter monomodal, Figura 28.

Para as taxas de 120 e 160 kPa a função dispersão foi bem definida com máximo bem definido. Para as condições de vazão, concentração e mistura de solvente, a taxa de 160 kPa foi a que apresentou a menor dispersão com um diâmetro médio em torno de 900 nm e diâmetro de maior ocorrência centrado em 750 nm.

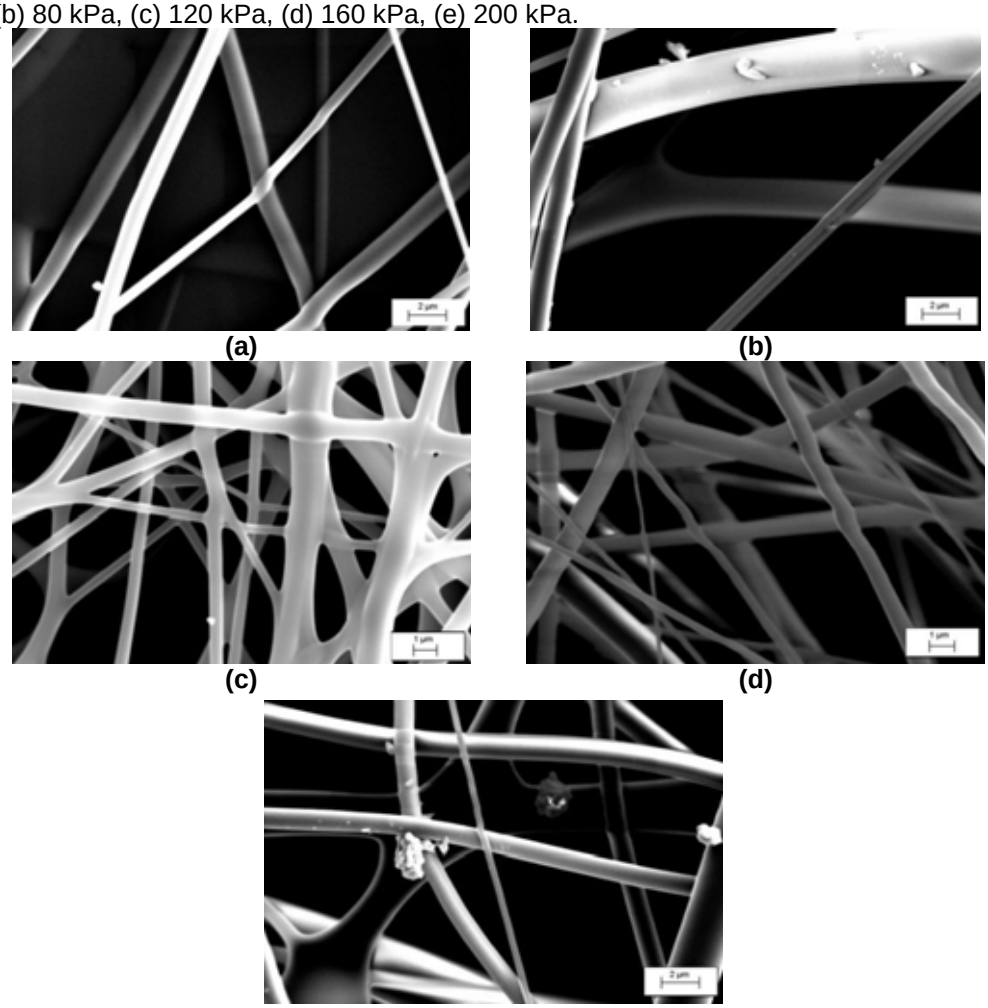
Figura 28 - Imagens de MEV e respectivos histogramas da distribuição de diâmetros das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de *pressão do gás* ("fluxo de ar"): (a-b) 40 kPa, (c-d) 80 kPa, (e-f) 120 kPa, (g-h) 160 kPa, (i-j) 200 kPa.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Maiores detelhes na morfologia das fibras obtidas são ilustrados na Figura 29. Evidenciando o aspecto liso e contínuo das fibras com a presença de poucos pontos de fusão e particulados secos depositados sobre as mesmas.

Figura 29 - Detalhes da morfologia apresentada pelas fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = (70:30) obtidas para diferentes valores de *pressões de gás ("fluxo de gás"):* (a) 40 kPa, (b) 80 kPa, (c) 120 kPa, (d) 160 kPa, (e) 200 kPa.

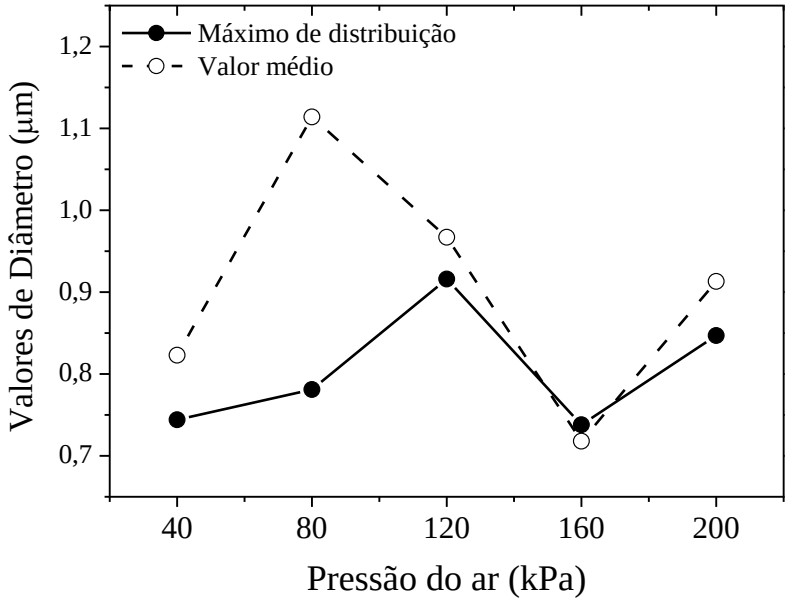


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 30 ilustra o comportamento de D_O e D_M exibido para fibras obtidas em diferentes pressões de gás. Existe uma diferença considerável entre os valores observados de D_O e D_M para uma pressão de 80 kPa, esta diferença faz com que o máximo observado entre D_O e D_M sejam deslocados um em relação ao outro. Esta diferença está associada a fenomenologia previamente discutida para o processo de formação de fibras durante a

deposição. Notou-se que os valores de D_O encontraram-se restritos ao intervalo de 700 até 900 nm.

Figura 30 - Comportamento de D_O e D_M das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em Al/H_2O = (70:30) obtidas para diferentes valores de*pressão de gás ("fluxo de gás")*.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

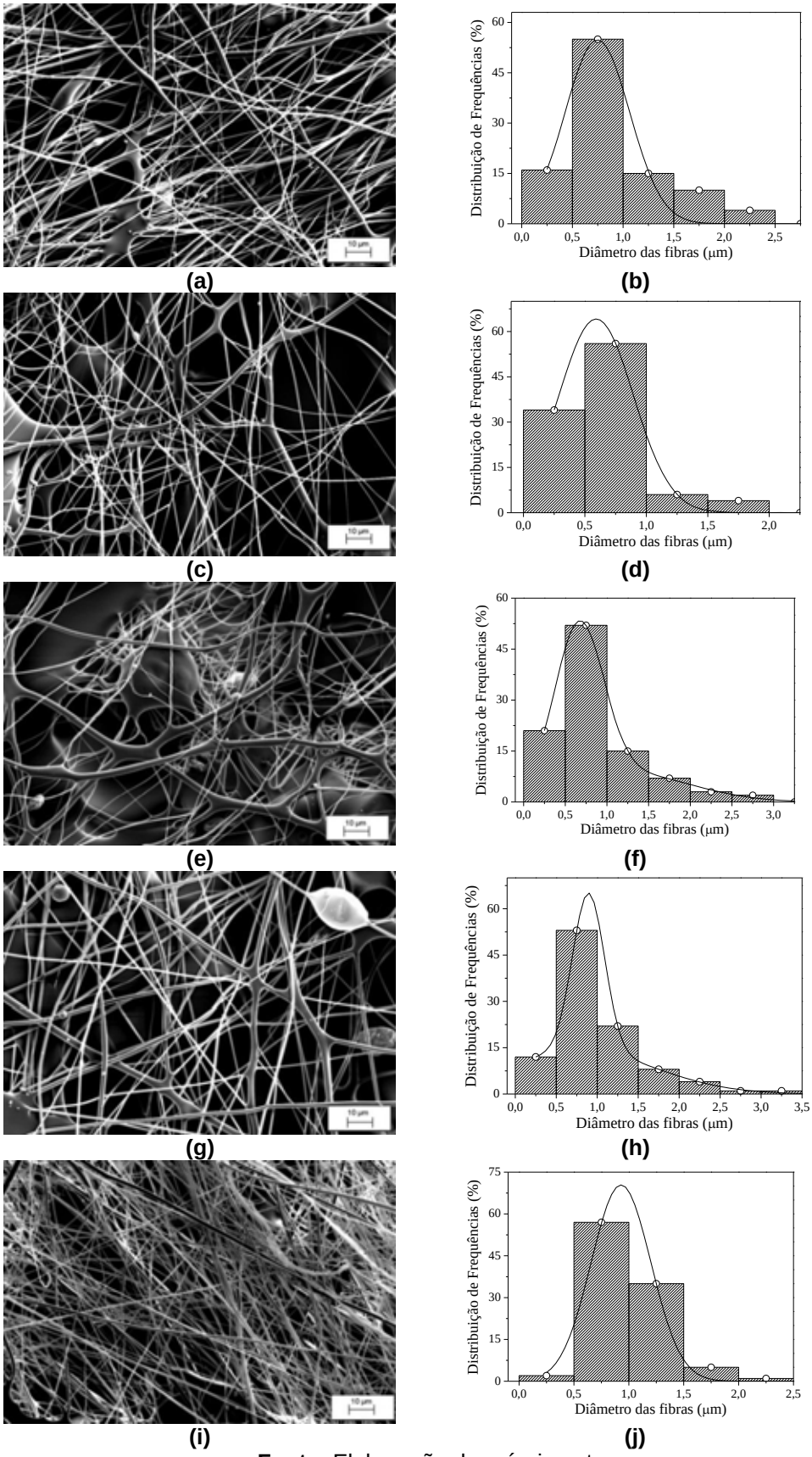
A complexa relação entre volume de líquido disponível na ponta da agulha e a força de arrasto envolvida no processo de deposição pode ser a origem do comportamento observado para D_O e D_M.

5.1.6 Influência do comprimento da agulha.

O parâmetro comprimento da agulha refere-se à distância de inserção da ponta da agulha na região de fluxo de ar, medida a partir da base do bico. A região na qual a ponta da agulha é inserida atua em dois parâmetros distintos e simultâneos referentes ao puxamento de fibra, estabilidade do jato e força de arrasto.

Utilizando uma taxa de injeção de 0,11 mL/min, pressão do gás de 160 kPa, concentração 0,10 g/mL e razão Al/H_2O de 70:30, foi avaliada a influência do comprimento da agulha sobre formação e a morfologia das fibras. O tamanho da agulha utilizado foi de 1,0 mm, 2,0 mm, 3,0 mm, 4,0 mm e 5,0 mm. Em todos os casos houve a formação de fibras (Figura 31 - 32), apresentando em todos os casos uma morfologia do tipo lisa e homogênea.

Figura 31 - Imagens de MEV e respectivos histogramas da distribuição de diâmetros das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores do *comprimento da agulha*: (a-b) 1,0 mm, (c-d) 2,0 mm, (e-f) 3,0 mm, (g-h) 4,0 mm, (i-j) 5,0 mm.

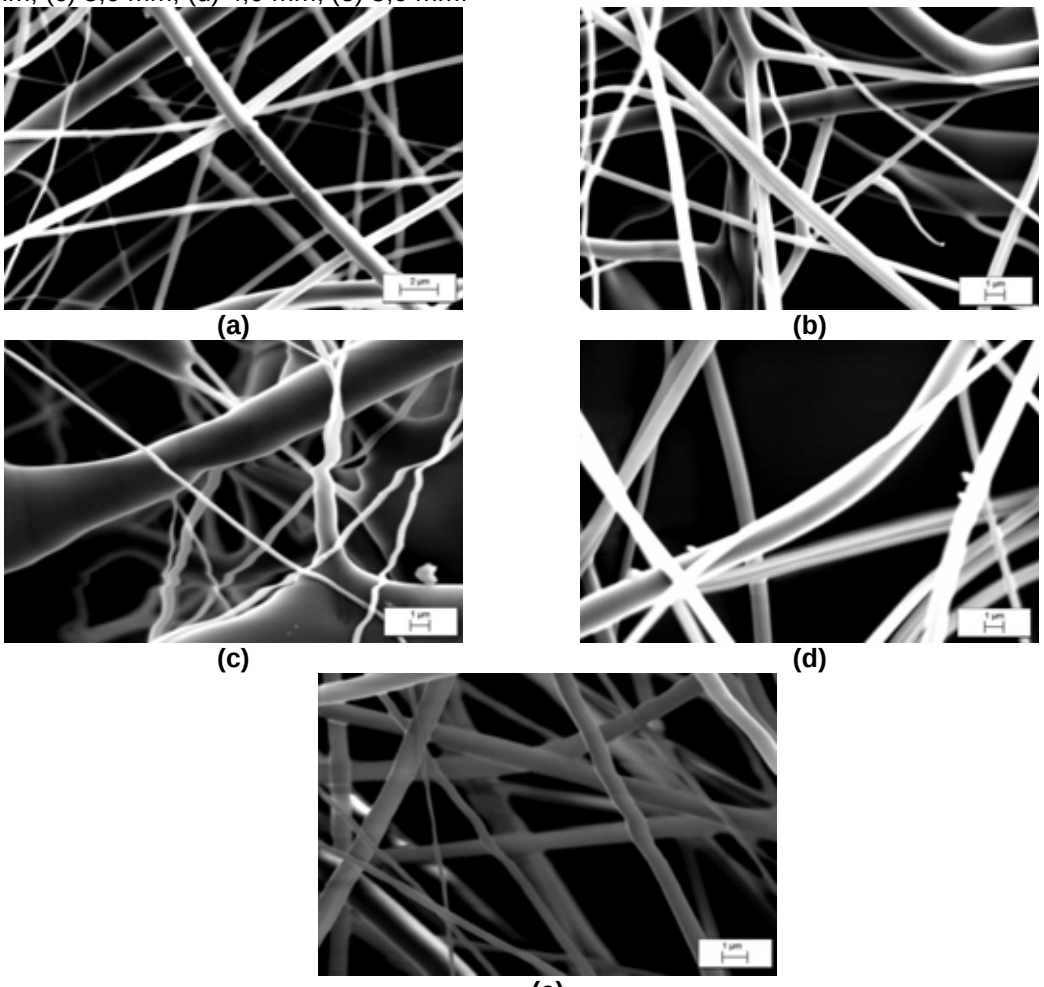


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Alguns defeitos na manta fibrosa foram evidenciados para comprimentos inferiores a 5 mm. A função distruibuição de diâmetro apresentou-se larga com caracter monomodal, os pontos de máximo apresentaram valores variando entre 600 nm a 1,0 µm, como ilustra a Figura 31 e Figura 33. A menor dispersão foi observada para 5,0 mm que foi a adotada nos experimentos posteriores.

A Figura 32 ilustra maiores detalhes da morfologia das fibras obtidas em função de diferentes comprimentos de agulha.

Figura 32 - Detalhes da morfologia apresentada pelas fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de *comprimentos da agulha*: (a) 1,0 mm, (b) 2,0 mm, (c) 3,0 mm, (d) 4,0 mm, (e) 5,0 mm.



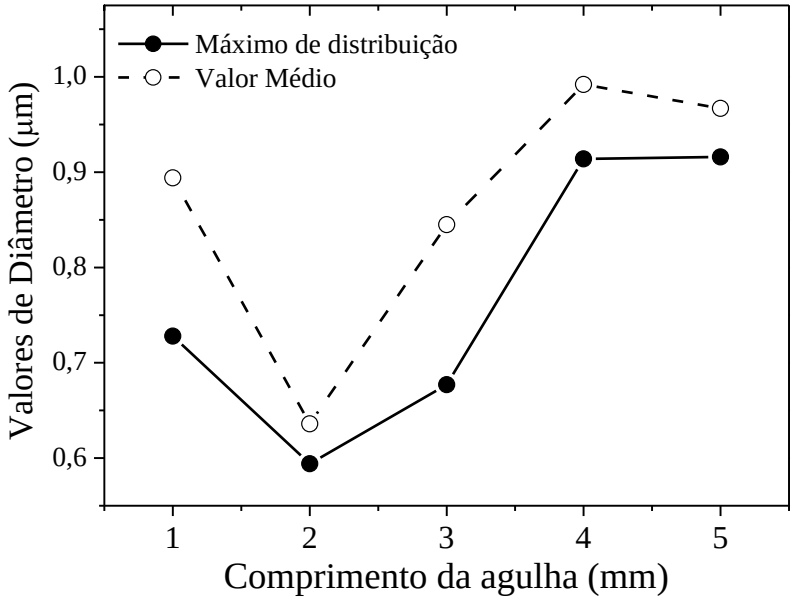
(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O resultado obtido dos valores observados para o diâmetro de maior ocorrência nos histogramas (D_O) e diâmetro médio (D_M) em função do comprimento da agulha empregado nos experimentos está ilustrado na Figura

33. O comportamento de D_O e D_M são análogos, ambos apresentam o mesmo comportamento, marcado por um mínimo no valor observado e calculado para o diâmetro para um comprimento de agulha de 2 mm, seguindo por um máximo nestes valores para um comprimento de agulha no intervalo de 4 a 5 mm.

Figura 33 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em Al/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de comprimento *de agulha.*



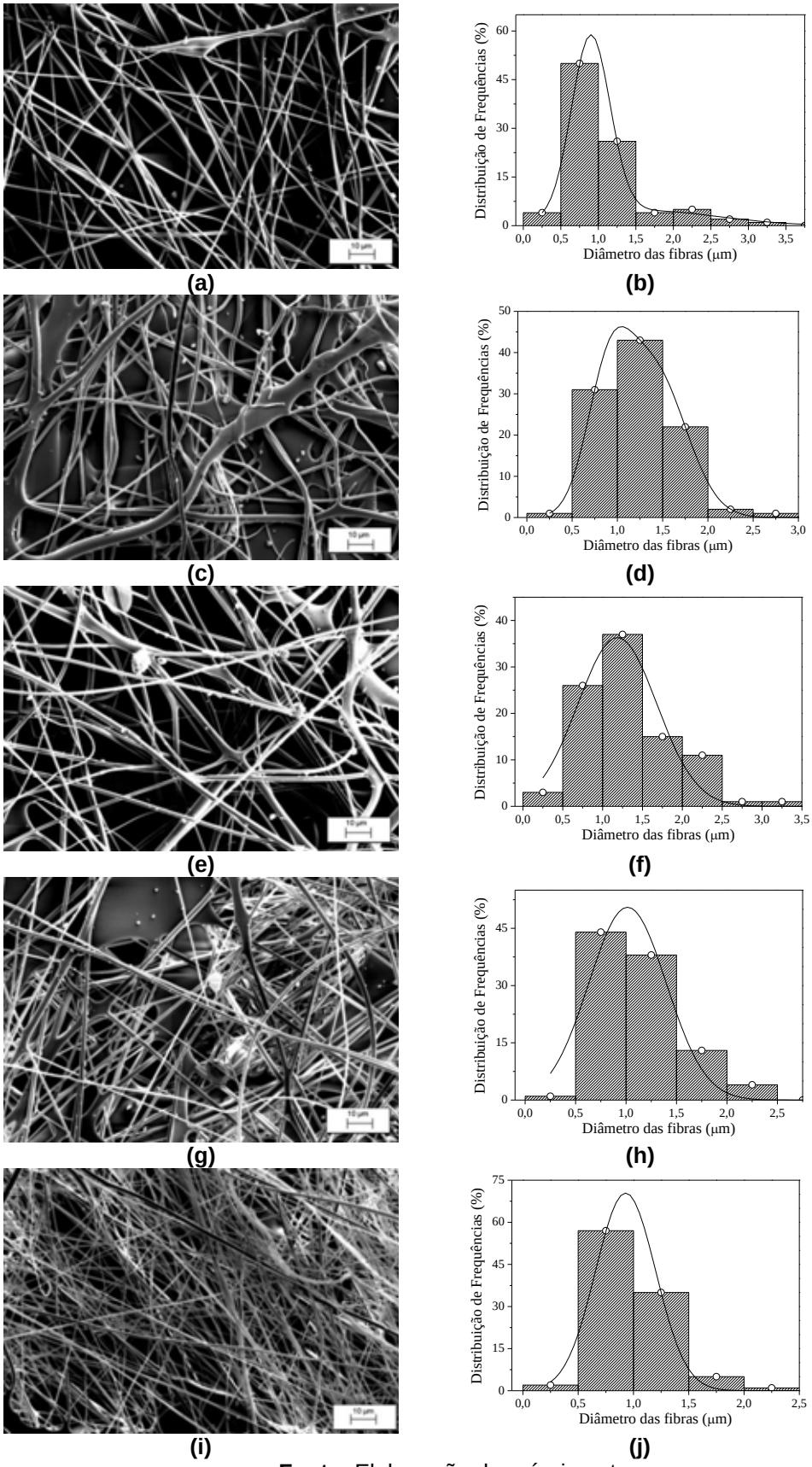
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O melhor comprimento de agulha para as condições pré-estabelecidas de concentração, vazão, mistura de solvente foi a de 5 mm pois, apresentou menor dispersão nos diâmetros .

5.1.7 Influência da rotação do coletor.

A rotação do coletor é um parâmetro que segundo a literatura pode influenciar a orientação das fibras depositadas sobre o coletor, e também influenciar no diâmetro das fibras. Produzindo fibras mais finas devido a altas taxas de evaporação, ou ainda por efeito de forças tangenciais que podem deformar ou alongar as fibras já depositadas sobre o coletor de acordo com a mobilidade apresentada pelas cadeias nesta condição[65].

Figura 34 - Imagens de MEV e respectivos histogramas das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores da *velocidade de rotação do coletor*: (a-b) 150 rpm, (c-d) 200 rpm, (e-f) 250 rpm, (g-h) 300 rpm, (i-j) 350 rpm.

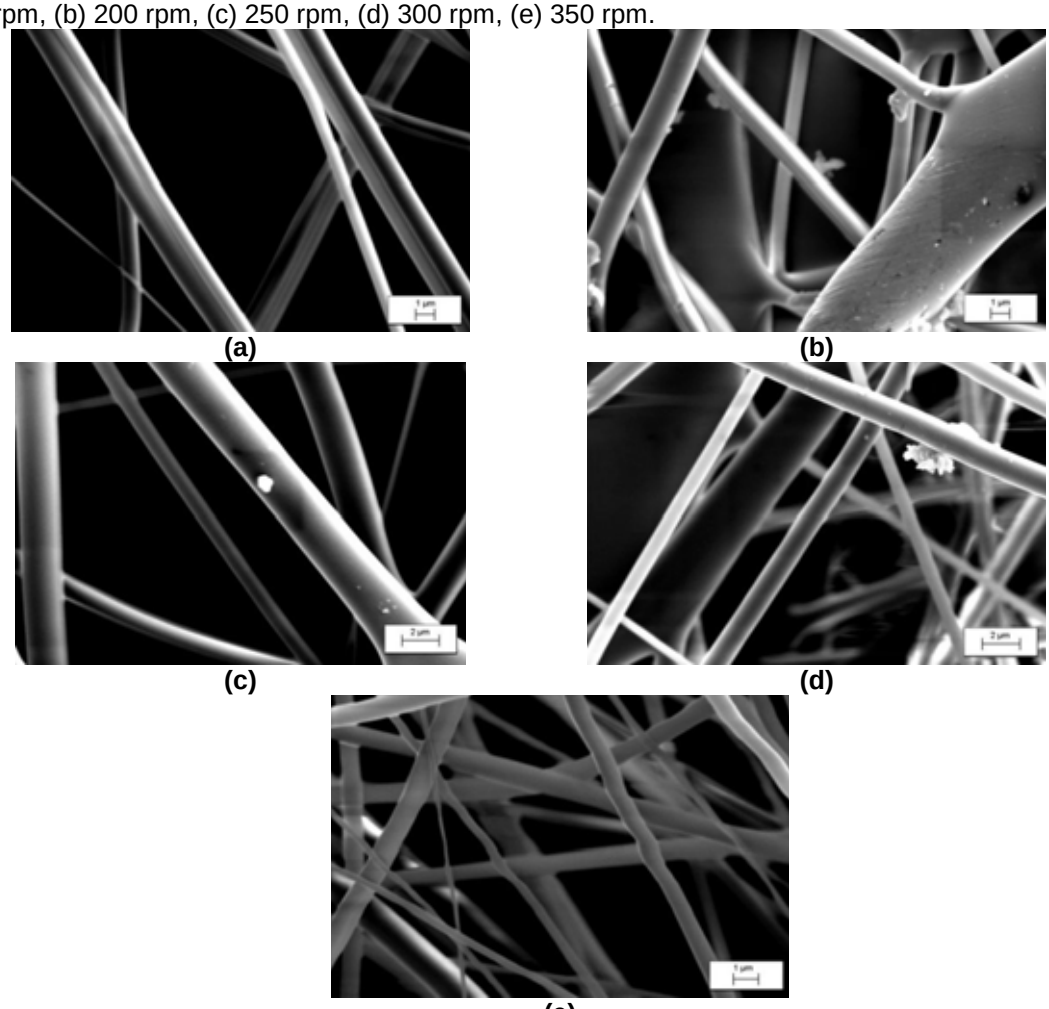


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os resultados obtidos variando a velocidade de rotação do coletor de 150 a 350 rpm estão ilustrados na Figura 34 e 35. Observa-se que a velocidade de rotação do coletor influenciou na dispersão dos diâmetos das fibras tendo o maior valor médio de diâmetro em torno de 250 rpm e o mínimo de distruibuição em 350 rpm, como ilustra a Figura 36. Não foi observado um alinhamento preferêncial com o aumento da velocidade. Este fato deve estar relacionado com a baixa rotação uma vez que, como relatado na literatura[65], este alinhamento só ocorre para alta velocidade de rotação.

A Figura 35 ilustra maiores detalhes da morfologia das fibras obtidas em função de diferentes comprimentos de agulha.

Figura 35 - Detalhes da morfologia apresentada pelas fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de*velocidades de rotação do coletor:* (a) 150 rpm, (b) 200 rpm, (c) 250 rpm, (d) 300 rpm, (e) 350 rpm.

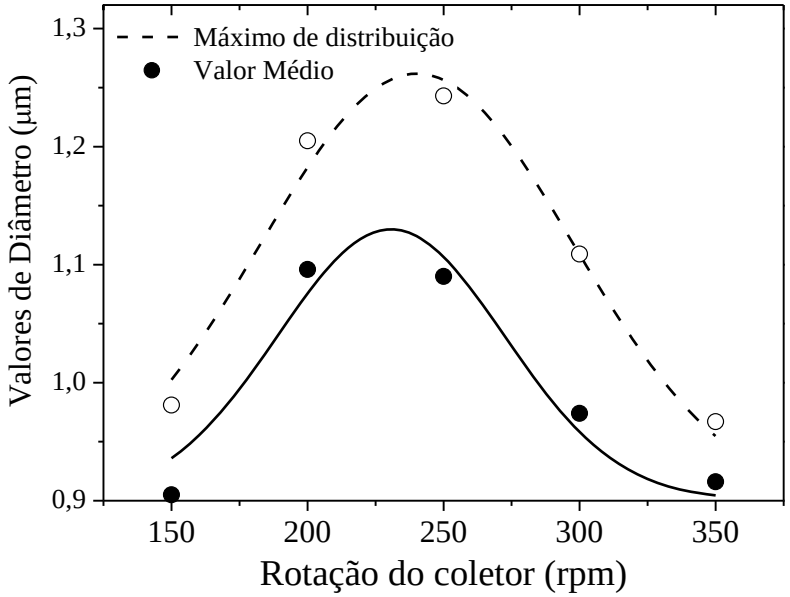


(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 36 ilustra o compotamento exibido por D_M e D_O. Ambos apresentam comportamento similar do tipo parabólico, os valores apresentados exibem um aumento até 200 rpm e após 250 rpm decrescem até o valor mínimo de 900 nm, exibido em 150 e 350 rpm.

Figura 36 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, das fibras de PVP (0,10 g/mL dissolvido em Al/H_2O = 70:30) obtidas para diferentes valores de *velocidade de rotação do coletor.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A velocidade adotada para os experimentos foi de 350 rpm pois as fibras obtidas nesta condição foram mais homogênias.

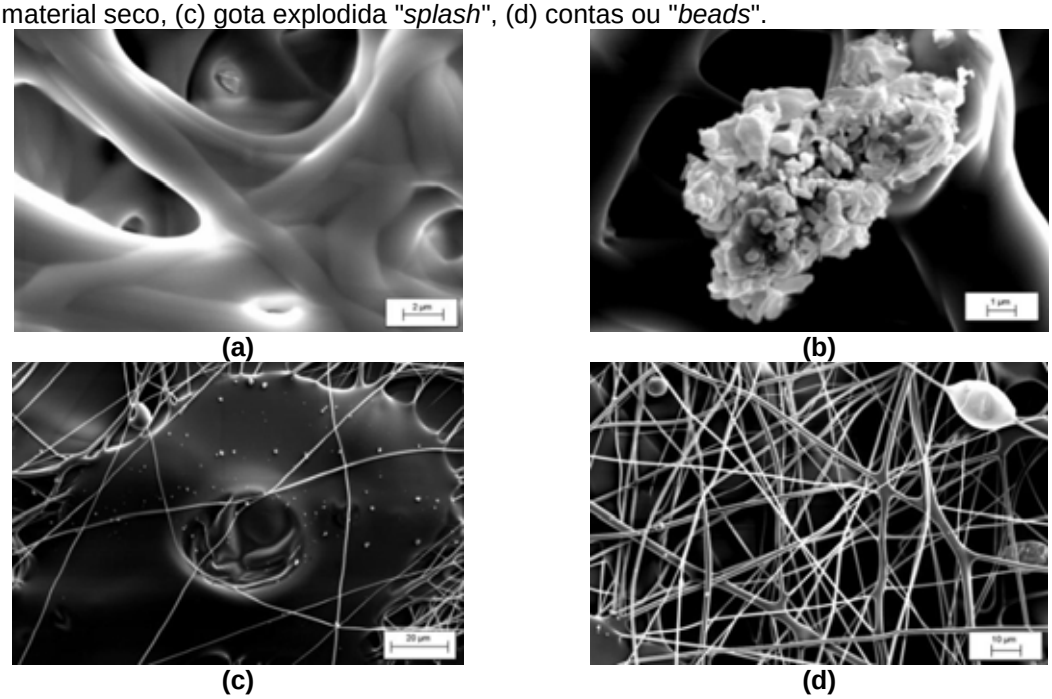
5.1.8 Defeitos característicos observados na produção de fibras finas de PVP pela técnica de Blow-spinning.

Os defeitos mais comuns observados nas fibras de PVP obtidas pela técnica de "*blow-spinning"* neste trabalho estão ilustrados na Figura 37. Foi possível observar a ocorrência de quatro tipos de defeitos, os quais se mostraram presentes em diferentes condições experimentais estudadas, não sendo assim característicos de um determinado parâmetro, entretanto, é claro estão relacionados à natureza de algum mecanismo envolvido no processo.

A fusão de fibras, Figura 37(a), ocorre após sua formação, ou seja, estas são depositadas e recolhidas sobre o coletor e quando em contato umas as outras, devido à ação de solvente ainda presente, estas se fundem ou coalescem entre si.

Outro defeito comumente encontrado foi a ejeção de material seco (PVP), conforme ilustrado na Figura 37(b). A ejeção de PVP na forma de um particulado seco foi comum em muitas situações analisadas, a natureza da formação deste defeito está relacionada principalmente à volatilidade do solvente, vazão da solução e pressão gás.

Figura 37 - Diferentes defeitos observados na formação das fibras de PVP: (a) fusão de fibras, (b) material seco, (c) gota explodida "*splash*", (d) contas ou "*beads*".



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 37(c) exemplifica uma formação típica do tipo “gota explodida”, este defeito foi bastante comum na formação das mantas poliméricas e sua ocorrência está associada principalmente a altas taxas de injeção, baixa pressão do gás, alto teor de água, baixa viscosidade e baixa concentração de polímero em solução. A natureza da formação foi basicamente identificada pela incapacidade do sistema efetuar o puxamento correto das fibras, estiramento do jato ou solução polimérica, permanecendo na ponta da agulha uma quantidade grande de líquido que, eventualmente, foi expelida na forma de

gota. Ao colidir com o alvo esta gota “explode” formando a estrutura observada na Figura 37(c) e envolvendo inúmeras fibras, prejudicando assim a morfologia da manta polimérica como um todo.

A menor ocorrência observada foi à presença de “*beads*”, na formação das fibras como ilustrado na Figura 37(d), que apenas em duas únicas condições foram observados e ainda assim de modo insignificante. Este fato foi interessate, pois inúmeras variáveis foram analisadas e a formação de “*beads*” foi insignificante o que constrasta com os resultados descritos na literatura para o PVP, cuja formação de “*beads*” é muito comum na técnica de “*electrospinning*”.

Estes são os principais defeitos observados nas fibras depositadas sobre o coletor. Após várias condições de estudo concluiu-se que a solução na concentração de 0,10 g/ml solubilizada na mistura dos solventes AI/H_2O = 70/30, vazão de 0,11 mL/min e pressão 160 kPa, foram as melhores condições encontradas para a produção de fibras.

5.1.9 Propriedades estruturais das mantas de PVP.

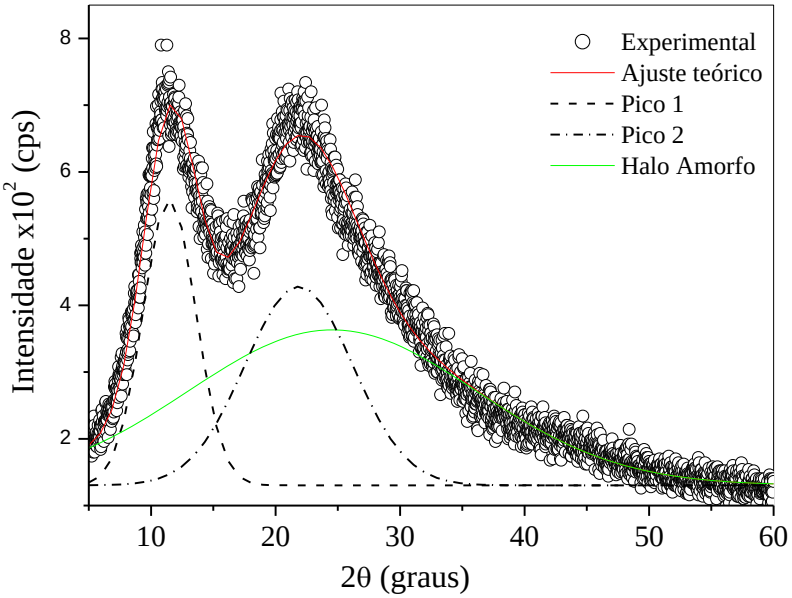
Na produção de fibras o estiramento sofrido pelo polímero aliado a uma taxa de volatilidade de solvente durante o processo de formação pode ocasionar o ordenamento das cadeias poliméricas em uma determinada direção. Este ordenamento pode afetar a cristalinidade do polímero final, e tem sido reportada como um fenômeno recorrente no processamento de alguns materiais na forma de fibras produzidas por “e*lectrospinning”*[4]*.*

No intiuito de averiguar a influência da mistura do solvente na cristalinidade das fibras, foram obtidos diversos difratogramas de raios–X como ilustram as Figuras 38 e 39. Em todas as condições observaram-se dois picos amplos e agudos. Embora o PVP seja um polímero amorfo, para fins comparativos e se houve uma orientação das cadeias do polímero devido ao alinhamento por estiramento inerente ao processamento como fibras. Estes picos podem estar associados a uma natureza cristalina da fibra[66]. As posições

de pico tiveram pequenas variações em função da quantidade de álcool isopropilico presente no solvente.

Observou-se também que houve um aumento relativo da intensidade dos picos com o acréscimo de água na mistura como ilustra a Tabela 11. Para as composições 90:10, 80:20 e 60:40 a intensidade relativa entre o primeiro pico em relação ao segundo foram praticamente iguais. Uma grande diferença é observada para a composição 70/30 cujo valor é de 1,96 quase 100% maior do que a da fibra obtida com apenas álcool isopropílico (1,04). A relação concentração da solução, vazão, pressão e mistura de solvente são quatro parâmetros que interferem consideravelmente na morfologia e na estrutura das fibras.

Figura 38 - Difratograma de raios-X e Curva mostrando a distribuição da intensidade de raios-X difratado pela manta fibrosa de PVP, obtida com concentração de 0,10 g/mL e dissolvido em AI/H_2O = 100:0. Ajuste realizadoutilizando funções do tipo Gaussianas.



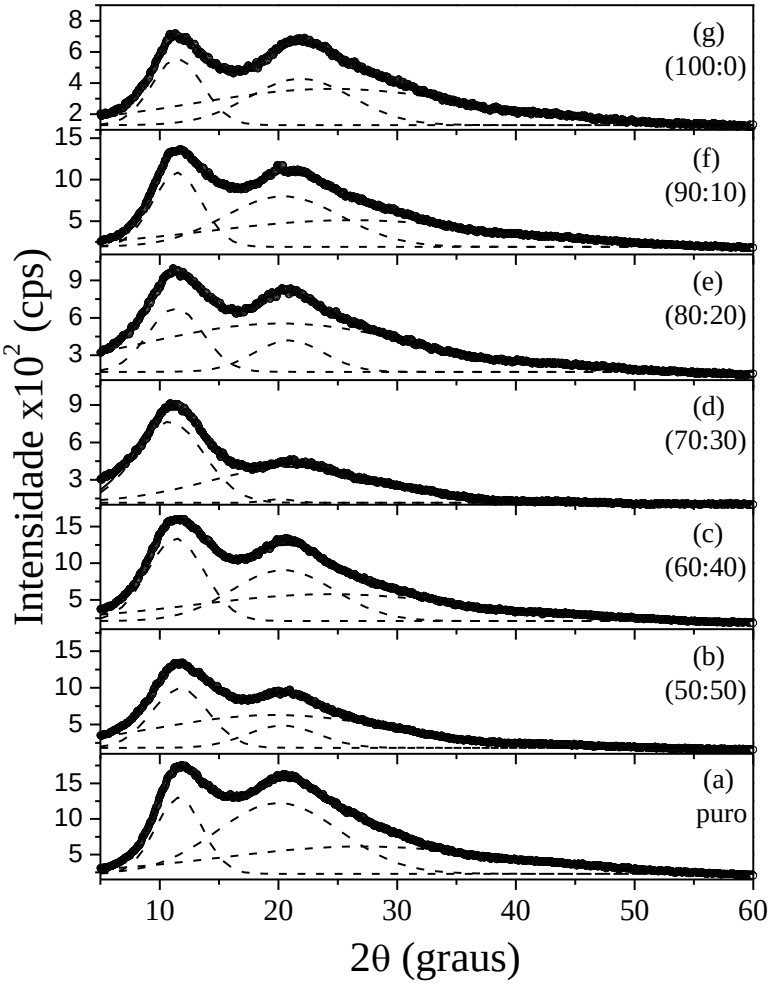
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O difratograma ilustrado na Figura 38 apresenta dois picos relativamente intensos situados em uma posição 2θ = 11,3º e 21,5º, aproximadamente. Sob estes picos existe um grande halo oriundo da fração amorfa (linha sólida abaixo dos pontos experimentais).

A decomposição deste difratograma foi realizada utilizando-se 3 funções do tipo gaussiana para ajustar os resultados experimentais, o resultado obtido proporcionou uma boa aproximação aos dados experimentais como pode ser

observado na Figura 38 pela linha contínua que passa pelos pontos experimentais.

Figura 39 - Difratogramas de raios-x e curvas de deconvolução das mantas fibrosas de PVP, obtida com concentração de 0,10 g/mL e dissolvido em diferentes razões de AI/H2O: (a) puro comercial, (b) 50:50, (c) 60:40, (d) 70:30, (e) 80:20, (f) 90:10, (g) 100:0. Ajuste realizado utilizando funções Gaussianas.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A determinação da fração cristalina envolve um método que relaciona as áreas dos picos referentes ao espalhamento amorfo e cristalino[63]. Assim, a fração cristalina Xc(%), pode ser determinada a partir da equação (7).

$$Xc(\%) = \frac{I_C}{I_C + I_A} . 100 \qquad (7)$$

Onde *Xc* é a fração de material cristalino dado em percentagem, I_C é o resultado da integração dos picos de difração e I_A é o resultado da integração do halo amorfo[63]. O mesmo procedimento foi realizado para as diferentes

amostras produzidas nos variados sistemas solventes e para o PVP puro com base nos dados de difração de raios-X obtidos e ilustrados na Figura 39.

A Figura 39 ilustra os padrões de difração e suas respectivas deconvoluções utilizando 3 funções gaussianas, para ajuste de dois picos cristalinos e um halo amorfo. Os resultados obtidos embora possibilitem um ótimo ajuste, não são muito criteriosos quanto à forma de pico ou halo, sendo assim pode haver um erro considerável nos dados extraídos, mas ainda assim fornece uma boa noção do comportamento cristalino do material. Métodos mais criteriosos podem ser feitos utilizando programas específicos.

A Tabela 12 indica os resultados obtidos a partir do padrão de difração das amostras fibrosas de PVP preparadas de diferentes razões AI/H_2O como solvente.

Tabela 10 - Resultados obtidos para a posição 2θ, intensidade relativa e fração cristalina das amostras fibrosas de PVP preparadas de diferentes razões AI/H_2O como solvente.

Solvente	***Pico 1 (2θ)***	***Pico 2 (2θ)***	***Int (Pico 1)/ Int (Pico 2)***	***Xc(%)***
Puro*	11,86	20,42	1,08	61,7
50:50	11,94	20,96	1,37	38,9
60:40	12,06	20,62	1,19	57,5
70:30	10,88	20,96	1,96	47,8
80:20	11,14	20,31	1,19	30,3
90:10	11,71	19,94	1,16	56,0
100:0	11,32	21,56	1,04	44,9

*Polímero puro obtido comercialmente na forma de pó.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

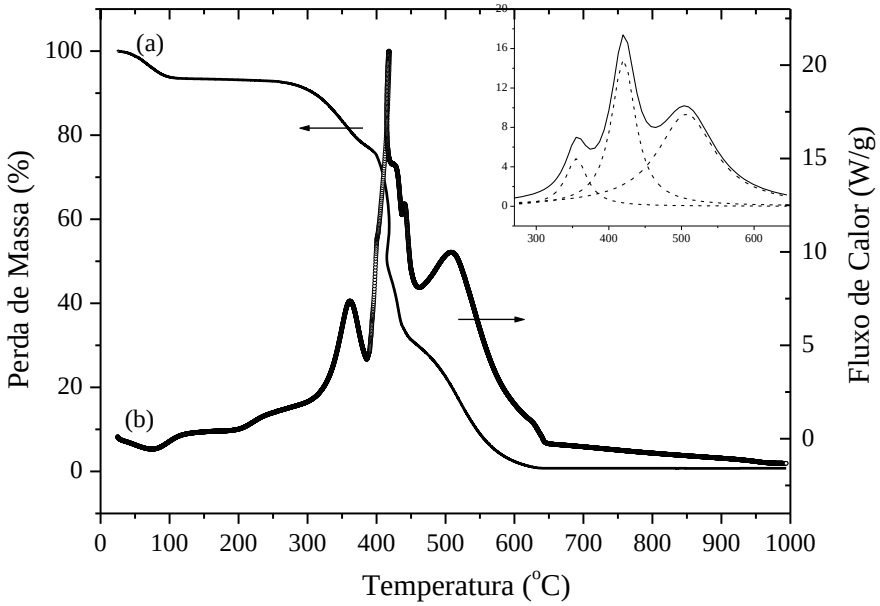
5.1.10 Propriedades térmicas das mantas fibrosas de PVP.

A Figura 40 apresenta os resultados obtidos da análise de TG e DTA para a mostra de manta fibrosa de PVP obtida com concentração de 0,10 g/mL e razão AI/H_2O de 100:0. Podemos observar do gráfico de TG que a perda de massa do material se inicia em aproximadamente 280 ^oC e continua até aproximadamente 600 ^oC, comportamento descrito pela literatura[67]. Considerando a porcentagem de massa presente no patamar, situado no

intervalo de 100 ^{o}C e 280 ^{o}C, onde a amostra é termicamente estável, após a amostra passar por um processo de decomposição térmica, registramos uma perda de massa de 92,20% permanecendo ao final um resíduo de apenas 1,07% para temperaturas acima de 600^{o}C.

A curva de degradação do PVP apresentou um comportamento complexo, com pelo menos quatro eventos térmicos distintos ocorrendo durante o processo de aquecimento do polímero em atmosfera de oxigênio. O primeiro evento com uma pequena perda de massa de 6,73% ocorre logo no início do processo de aquecimento e cessando em uma temperatura em torno de 100 ^{o}C, possivelmente estando associado a perda de água ou produtos voláteis, lembrando que o PVP possui alta higroscopicidade. Correspondendo a este evento observamos no gráfico de DTA um pico endotérmico largo e de baixa intensidade, neste intervalo de temperatura.

Figura 40 - Análise térmica da manta fibrosa de PVP, obtida por "*blow-spinning".* Medida realizada com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min em atmosfera de oxigênio, curvas de: (a) TG (Análise Termogravimétrica) e (b) DTA (Análise Térmica Diferencial).Deconvolução da curva DTA inserido no canto superior direito.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Um segundo evento térmico inicia-se por volta de 260 ^{o}C com uma perda de massa de aproximadamente 16,43% que cessa por volta de 397 ^{o}C, este evento foi evidenciado no gráfico de DTA por um pico exotérmico estreito relativamente intenso centrado em 360 ^{o}C. Deconvolucionando os picos do

gráfico de DTA com auxilio de funções Lorentzianas, conforme ilustrado no canto superior interno da Figura 40, podemos calcular uma área aproximada para este pico, obtendo assim um valor de ΔH estimado em 273,83 J/g.

O terceiro e mais pronunciado evento térmico é marcado por uma perda de massa de aproximadamente 46,61 % no intervalo de 397 ^{o}C até 457 ^{o}C. O pico pronunciado da análise de DTA aparenta ser resultado de mais de um processo exotérmico envolvido, este pico estreito e mais intenso está centrado em 419 ^{o}C, a área abaixo pico, calculada como descrito anteriormente, forneceu um valor de ΔH estimado em 945,85 J/g. O quarto processo, evidenciado no intervalo de 457 ^{o}C até 600 ^{o}C apresenta uma perda de massa de 29,03 %. O pico associado a este processo apresenta baixa intensidade e vasta largura, sendo centrado em torno de 505 ^{o}C a área abaixo pico calculada forneceu um valor de ΔH estimado em 1418,0 J/g.

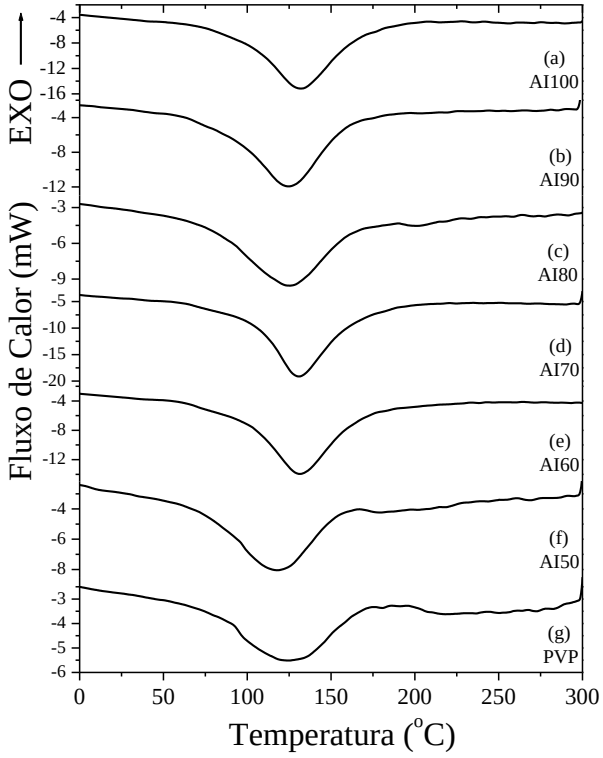
Em parte nossos resultados estão coerentes com os resultados observados na literatura para o PVP puro. Este processo de degradação do PVP em atmosfera de oxigênio foi atribuído apenas a dois eventos térmicos o primeiro de 250^{o}C até 440 ^{o}C com perda de massa de 70 % e o segundo de 440 ^{o}C ate 550 ^{o}C com perda de massa de 30 %, sendo estes atribuídos a processos termo-oxidativos onde a ocorrência de espécies degradativas ativas foi beneficiado pela presença de oxigênio na atmosfera[67].

A Figura 41 ilustra os resultados obtidos a partir das análises de calorimetria exploratória diferencial – DSC para PVP comercial puro e mantas fibrosas produzidas utilizando PVP com concentração de 0,10 g/mL comdiferentes razões de AI/H_2O em atmosfera de nitrogênio. Todas as amostras analisadas apresentaram no intervalo estudado (-50 ^{o}C até 300 ^{o}C) comportamento similar, onde apenas um único pico endotérmico pode ser identificado no intervalo de 100 ^{o}C até 150 ^{o}C.

Este pico, possivelmente, devido à natureza higroscópica do PVP, refere-se à liberação de água que está adsorvida ao polímero. Sua forma e posição sofreram uma pequena variação em função do solvente, mas a natureza do fenômeno permanece a mesma.

A variação no formato do pico e em sua área, esta associado à variação de entalpia necessária para a liberação das moléculas de água adsorvidas, indicando que a quantidade de água presente em cada amostra sofreu variação. Entretanto, não podemos determinar se este fenômeno é inerente ao processo, pois moléculas de água podem ser adsorvidas também da atmosfera pelo material. Testes variando a taxa de aquecimento (resultados não mostrados aqui) revelaram que pouca ou nenhuma mudança ocorreu na posição do pico ou formato.

Figura 41 - Resultados de DSC para manta fibrosa de PVP (0,10 g/mL) em função da razão AI/H_2O: (a) 100:0, (b) 90:10, (c) 80:20, (d) 70:30, (e) 60:40, (f) 50:50, (g) puro comercial. Medida realizada com taxa de aquecimento de 10 ^oC/min em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.2 Fibras compósitos: PVP + Solução Acetato de BSCCO (Ac) – Processamento e propriedades.

Conforme já apresentado e discutido, fibras poliméricas de PVP foram obtidas com sucesso pela técnica de "*blow-spinning"*. Conhecendo as melhores condições de fabricação para as fibras iniciou-se um novo estudo visando a obtenção de fibras compósitos, ou seja, a produção de fibras tendo em sua

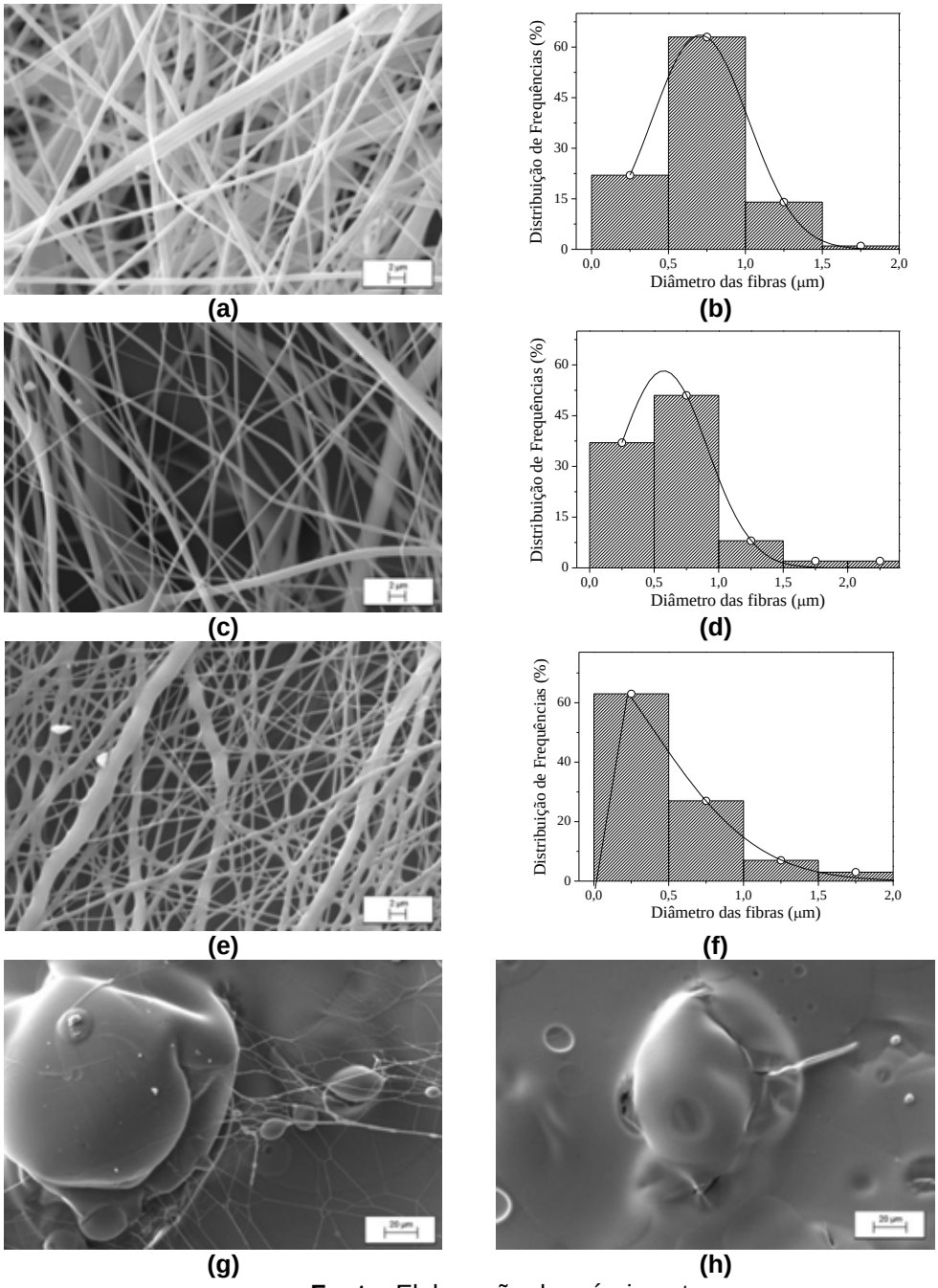
estrutura elementos inorgânicos que, através de tratamento térmico adequado pode ocorrer a formação da estrutura cristalina da cerâmica.

Foram feitas tentativas na produção de fibras misturando a solução de PVP na concentração 0,10 g/mL nas composições 70/30 e 80/20 de AI/H_2O com diferentes porporções da solução de Acetato de BSCCO (Ac) na solução de PVP, mas não se obteve sucesso na formação de fibra. Tentou-se então com a composição 90/10 com os parâmetros determinados como “ótimos” anteriormente: taxa de injeção de solução de 0,11 mL/min, pressão do ar de 160 kPa, comprimento da agulha de 5 mm e rotação do coletor de 350 rpm.

A Figura 42 ilustra os resultados obtidos para fibras produzidas a partir de soluções contendo diferentes volumes de solução Ac recolhidas sobre o coletor. O efeito da adição de solução Ac na solução de PVP foi visivelmente marcante. Observa-se que há formação de fibras até 20% em volume de acetato na solução de PVP. Para a concentração de 25%, Figura 42(g), não foi possível a obtenção de uma manta fibrosa e poucas fibras foram evidenciadas sobre um filme contínuo formado no alvo e constituído de inúmeros defeitos. Com 30% de Ac em PVP não houve a formação de fibra alguma, o jato de solução tornou-se totalmente instável apenas gotejando, dando origem a um filme contínuo sem presença de gota, Figura 43(h). Neste ponto o comportamento reológico da solução e a quantidade solvente (água da solução Acetato de BSCCO) não proporcionam o puxamento do jato, tão pouco a formação de fibras.

Com uma baixa quantidade de solução Ac adicionada ao PVP, aproximadamente 10% em volume, as fibras produzidas apresentam um aspecto liso e homogêneo, conforme ilustrado nas Figuras 42(a) e 43 (a) e 43(b), a manta produzida foi densa, possuindo grande quantidade de fibras fracamente esparsas e livres de defeitos, tais como “*beads”,* gota explodida ou fusão de fibras.

Figura 42 - Imagens de MEV e respectivos histogramas: *fibras compósitos de PVP/BSCCO,* obtidas ***do coletor***. Efeito da adição de solução *Acetato de BSCCO* na solução *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = (90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20%,(g) 25%, (h) 30% em volume.

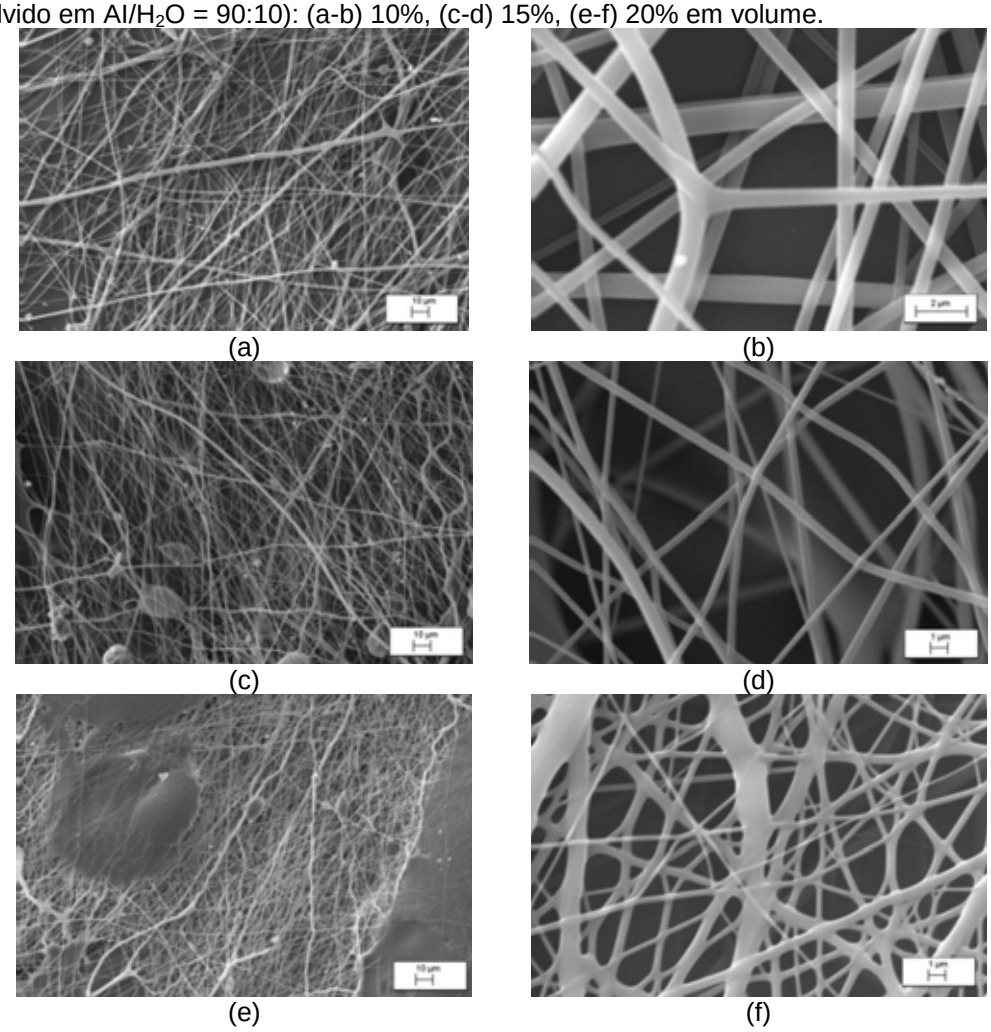


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A função distribuição do tamanho de diâmetro de fibras, Figura 42(b), apresentou apenas um máximo de distribuição centrado em torno de 700 nm, um decréscimo observado quando comparado para a solução de PVP (90/10) puro, este decréscimo provavelmente associado a modificações na reologia da solução devido à adição de solução Ac. Com o aumento no volume de solução

Ac para 15% as fibras produzidas ainda se mantiveram lisas e homogêneas, conforme ilustrado na Figura 42(c), entretanto a manta produzida se tornou menos densa e a ocorrência de defeitos ao longo da manta foi pouco evidente (Figura 43(b)). A função distribuição do tamanho de diâmetro, ilustrada na Figura 42(d), mostrou-se um único ponto de máximo centrado em aproximadamente 550 nm.

Figura 43 - Detalhes da morfologia apresentada pelas *fibras compósitos PVP/BSCCO* obtidas no coletor. Efeito da adição de solução *Acetato de BSCCO* na solução *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20% em volume.



(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

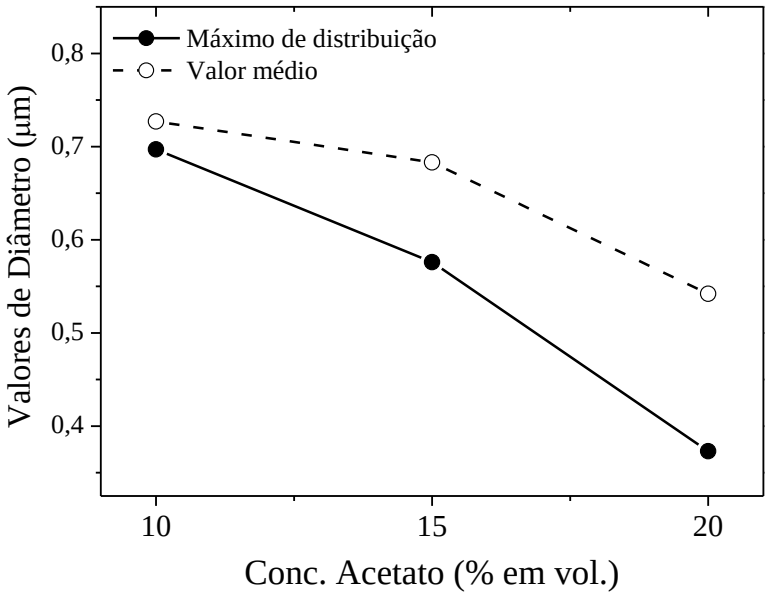
Fibras com morfologia lisa e achatada foram obtidas para um concentração de Ac de 20%, conforme ilustrado na Figura 42(e). Estas fibras apresentam grande número de fusão entre fibras nos pontos de contato, possivelmente atribuído a maior quantidade de solvente presente no sistema. As mantas produzidas apresentaram um grande número de defeitos do tipo

gota explodida ao longo de toda sua formação, assim a partir de uma introdução de 20% de Ac no PVP a produção de fibras começou a ser comprometida. A Figura 42(f) ilustra a função distribuição de tamanho de diâmetro para 20% de Ac no PVP, a função apresenta-se com um único ponto de máximo centrado em torno de 300 nm.

Maiores detalhes da morfologia das fibras produzidas e recolhidas sobre o coletor empregando diferentes quantidades de solução Acetato de BSCCO na solução de PVP podem ser visualizados na Figura 43. A primeira coluna da Figura 43 apresenta uma visão geral da manta fibrosa obtida e a segunda coluna um maior detalhamento da morfologia da fibra.

O efeito da adição da solução de Ac no PVP vai além de estar apenas adicionando água no sistema. Por exemplo, para a adição de 15% de Ac na solução de PVP implica em uma quantidade de água presente no sistema próximo a uma razão AI/H_2O de 80:20, e quando comparada com a Figura 23(c) a sua morfologia é diferente, sendo manta fibrosa composta de mais defeitos e também de fibras mais finas. A adição da solução Ac, modifica a reologia do polímero e a “continuidade” da fiação.

Figura 44 - Comportamento do diâmetro médio de fibra e diâmetro com maior ocorrência, observado das imagens e histogramas, das *fibras compósitos de PVP/BSCCO* obtidas ***do coletor***para diferentes valores de concentração (volume %) de solução Acetato_BSCCO em solução de PVP (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O resultado dos valores obtidos para o diâmetro de maior ocorrência (D_O) e diâmetro médio (D_M) em função da quantidade de solução Acetato de BSCCO (Ac) adicionada ao PVP para fibras recolhidas no coletor está ilustrado na Figura 45. O comportamento apresentado foi similar para D_O e D_M, ocorrendo apenas pequena variação nos valores.

Observou-se um decaimento suave dos valores obtidos para D_O e D_M à medida que foi aumentada a quantidade de solução Ac no PVP. Fato este provavelmente associado a uma diminuição no valor da viscosidade da solução devido à introdução de mais solvente no sistema, o decaimento no valor da viscosidade implicou em um melhor escoamento da solução facilitando seu estiramento e produzindo assim fibras mais finas.

Durante os experimentos de produção de fibras utilizando a técnica de "*blow-spinning*" para a solução compósita PVP/Acetato de BSCCO, observou-se que a quantidade de fibras depositada fora do coletor foi consideravelmente grande, conforme ilustrado na Figura 45(a) e Figura 45(b) quando comparado com os experimentos utilizando apenas a solução de PVP sem Ac.

Figura 45 - Imagens mostrando a formação de fibras compósitos em grande quantidade fora da área do coletor. (a) visão frontal do coletor e (b) visão lateral do coletor.

(a) (b)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

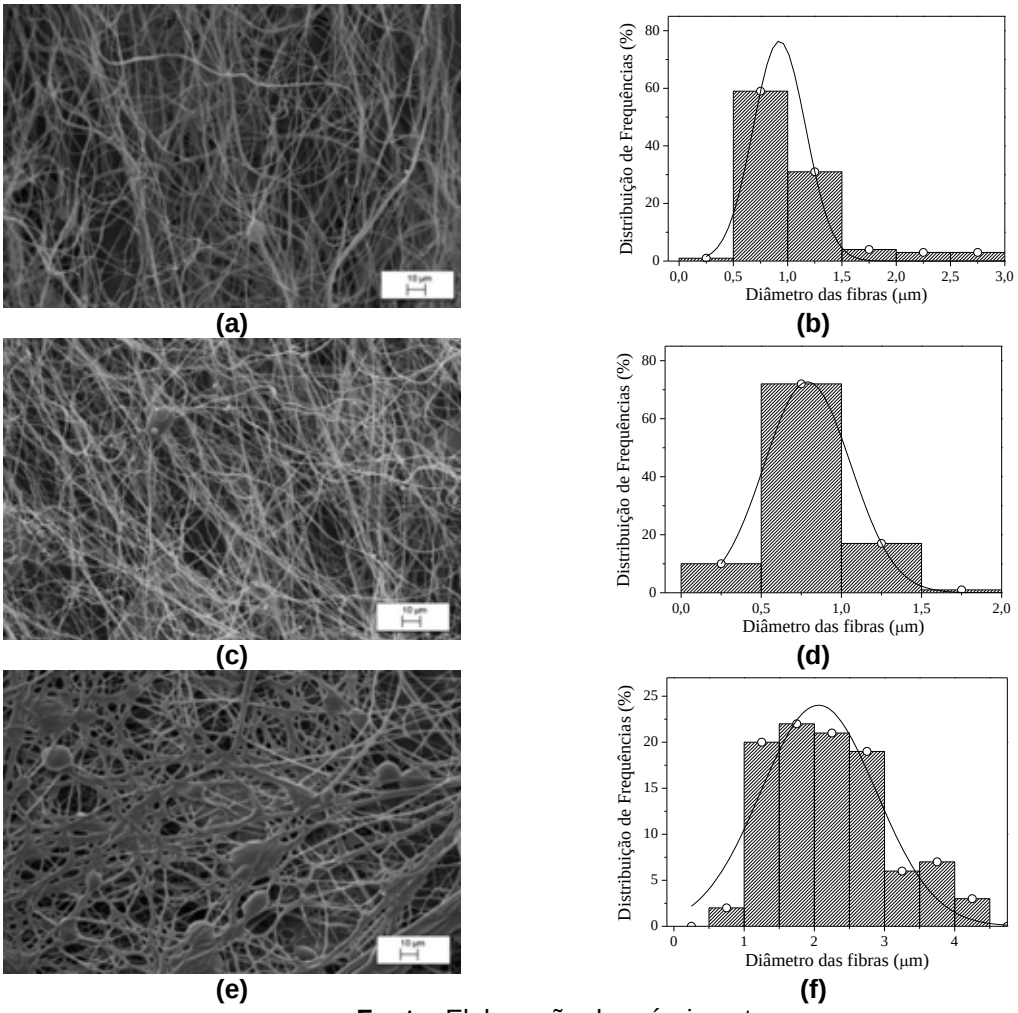
As fibras depositadas fora do coletor foram recolhidas e analisadas, os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 46. Embora as imagens de MEV mostrem mantas com uma alta densidade de fibras isto não corresponde ao realmente produzido, o fato de apresentar imagens com alta densidade de fibras deve-se ao modo de como estas foram recolhidas e armazenadas para análise.

Fibras produzidas com 10% de solução Ac e depositadas fora do coletor, Figura 46(a), apresentam o mesmo aspecto daquelas depositadas sobre o coletor, sendo as mesmas lisas e homogêneas. Pequenos defeitos do tipo gota inteira ou "*beads*" foram encontrados nas mantas. Fato curioso foi observado quanto a função distribuição do tamanho de diâmetro das fibras, Figura 46(b), que se apresenta com as mesmas características anteriores, sendo estreita e bem definida, entretanto, a posição do pico de máxima intensidade foi deslocada para aproximadamente 1,0 µm. Ou seja, as fibras recolhidas fora do coletor apresentaram um diâmetro aproximadamente 300 nm maior.

Para 15% de solução Ac no PVP, Figura 46(c) e 47 (c) e (d), fibras lisas e homogêneas com função distribuição larga e bem definida com máximo centrado em torno de 750 nm. Neste caso também houve um acréscimo de 200 nm no diâmetro de maior ocorrência, assim como observado para a concentração de 10%. Outro fato a destacar foi que a manta fibrosa produzida fora do coletor apresentou uma ocorrência de defeitos menor que a manta produzida sob as mesmas condições sobre o coletor.

Elevando a quantidade de solução Ac no PVP para 20% os resultados observados para fibras depositadas fora do alvo, Figura 46(e), apresentaram uma diferença ainda maior. As fibras produzidas possuem um número muito maior de fusão nos pontos de contato, além do aumento no número de ramificações. A morfologia das fibras foi basicamente lisa e achatada com um aspecto de material fundido, levando a hipótese de que o solvente nestas fibras possuiu uma menor taxa de evaporação frente às fibras depositadas no coletor.

Figura 46 - Imagens de MEV e respectivos histogramas de*fibras compósitos de PVP/BSCCO,* obtidas ***fora coletor***. Efeito da adição de solução *Acetato de BSCCO* na solução *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = (90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20% em volume.



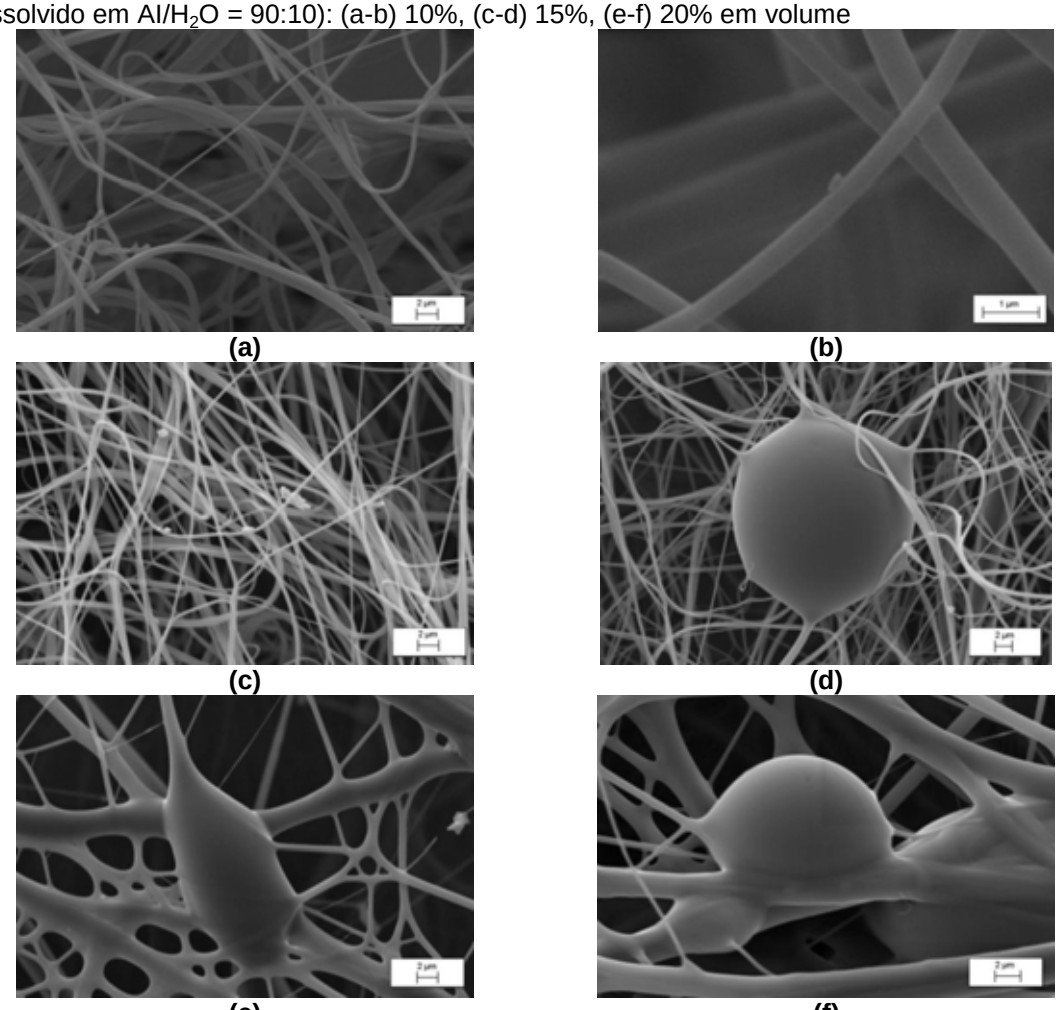
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os defeitos observados na manta passaram de gotas explodidas, conforme ilustrado na Figura 43(e), para uma configuração tipo gota ou *"beads"* inteiros, conforme Figura 47(e) e Figura 47(f). Duas morfologias distintas observadas para os *"beads"* formados, a primeira do tipo "*spindle-like*" ou fusiforme, Figura 47(e), e a segunda do tipo esfera, Figura 47(f). O fato das fibras não mais coalescerem devido agotas explodidas como encontradas na manta obtida no alvo e a ocorrência de fibras com um diâmetro maior e com bastantes ramificações e fusões nos pontos de contato. Isto fez com que a função distribuição, Figura 46(f), embora bem definida possuindo um único pico de máxima intensidade, se apresentasse larga, comum intervalo desde 750 nm até 4,5 μm, com seu máximo de intensidade centrado em 2,0 μm. Observou-se

que o menor diâmetro apresentado (750 nm) aqui foi muito maior que o diâmetro de maior intensidade observado para fibras depositadas sobre o alvo (450 nm).

Maiores detalhes da morfologia das fibras, produzidas com diferentes volumes de solução Ac adicionada ao PVP e depositadas fora do coletor, podem ser visualizados na Figura 47.

Figura 47 - Detalhes da morfologia apresentada pelas *fibras compósitos PVP/BSCCO* obtidas ***fora do coletor***. Efeito da adição de solução *Acetato de BSCCO* na solução *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20% em volume

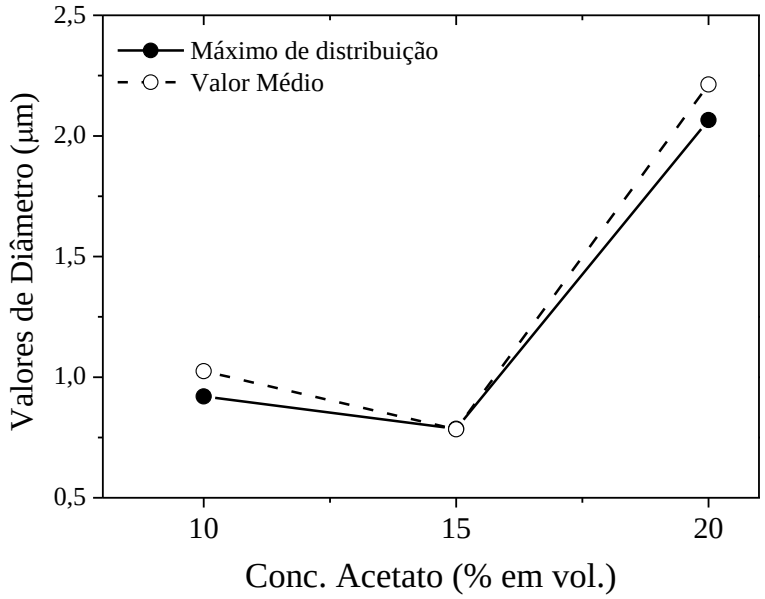


Fonte: Elaboração do próprio autor.

O resultado obtido dos valores observados para o diâmetro de maior ocorrência nos histogramas (D_O) e diâmetro médio (D_M) em função do volume de solução Ac adicionada no PVP para fibras coletadas fora do coletor está ilustrado na Figura 48.

O ocmportamento observado dos valores de D_O e D_M em função do volume de solução Ac adicionado ao PVP é descrito por decréscimo sutil seguido por aumento abrupto, típico de uma função do tipo polinômio de 2º grau. Iniciando próximo a 1 µm para 10% de solução Ac e passando por um mínimo em torno de 15% para um crescimento acentuado atingindo cerca de 2 µm para uma concentração de 20% de solução Ac no PVP. Este comportamento foi o oposto daquele observado para fibras coletadas sobre o coletor, onde um decaimento para os valores de D_O e D_M foi observado com o aumento do volume de solução Ac adicionada ao PVP. Analisando a dinâmica do experimento atribuímos este comportamento oposto a presença do solvente no sistema.

Figura 48 - Comportamento do diâmetro médio e diâmetro com maior ocorrência das *fibras compósitos de PVP/BSCCO* obtidas***fora do coletor*** para diferentes valores de concentração (volume %) de solução Acetato de BSCCO em solução de PVP (0,10 g/mL em AI/H_2O = 90:10).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Fibras depositadas sobre o coletor estão sujeitas ao aquecimento promovido pela lâmpada halógena posicionada acima do coletor, este aquecimento contribui para a evaporação do solvente de modo mais rápido e efetivo. Assim as fibras perdem volume mais rapidamente, liberando grande parte do solvente presente em sua estrutura, apresentando um diâmetro menor ao final do processo. O oposto ocorre para fibras depositadas fora do coletor que mantém em sua estrutura durante um período de tempo maior uma

determinada quantidade de solvente. Isto possibilita a fusão de fibras produzindo fibras com ramificações e também mais grossas. Além disso, como a secagem da fibra ocorre primeiro na casca externa o solvente aprisionado no interior, embora em quantidade pequena, contribui para um maior volume das fibras, logo o diâmetro final observado também aumenta.

5.3 Estruturas cerâmicas obtidas do tratamento térmico de Fibras compósitos: PVP + Solução Acetato de BSCCO.

5.3.1 Influência da concentração de Solução Acetato de BSCCO no PVP.

Após determinar as melhores condições para produção de fibras compósitos, iniciou-se o processo de tratamento térmico das amostras obtidas no intuito de favorecer a formação de uma estrutura cerâmica do tipo fibrosa.

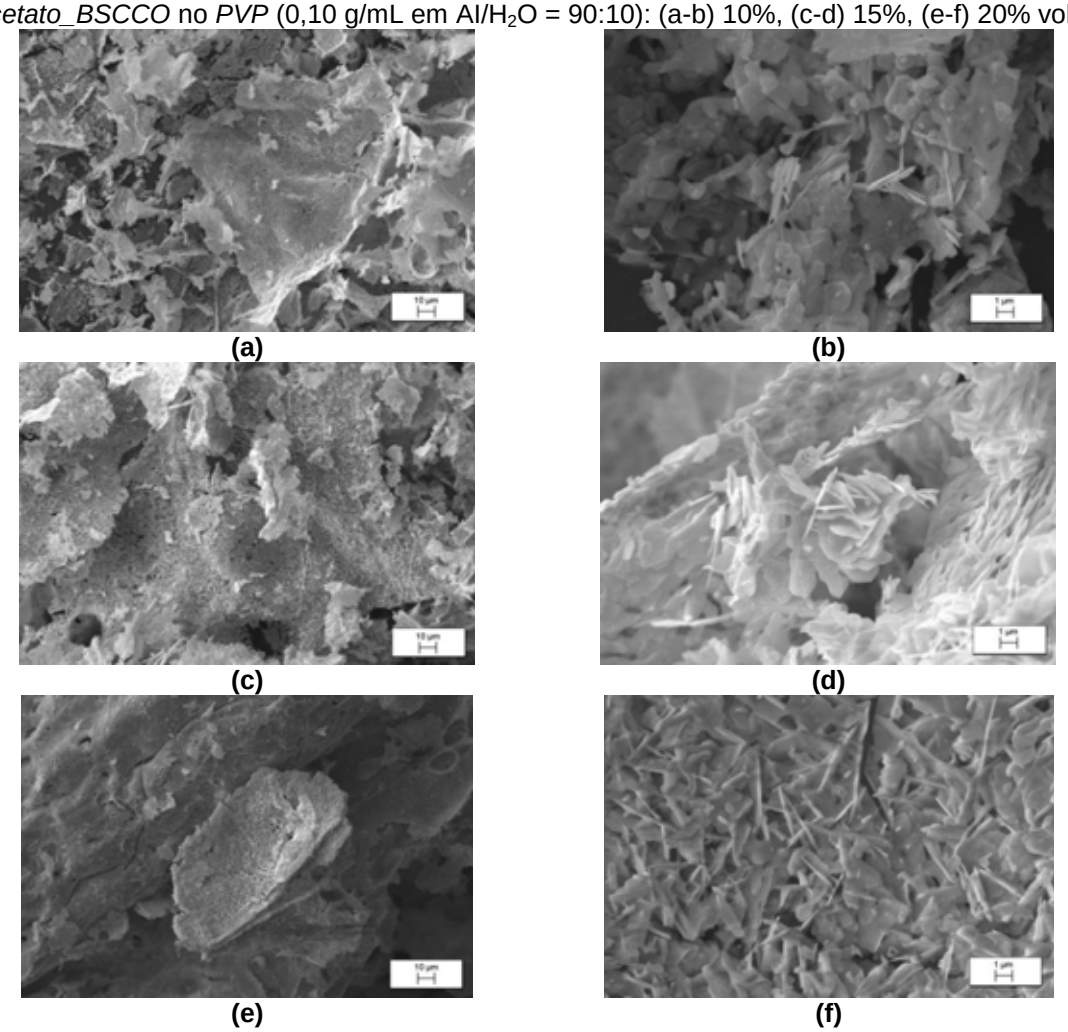
Foi realizado o tratamento térmico nas fibras compósitos em forno tipo tubo convencional, com taxa de aquecimento de 1 ^{o}C/min, em cadinho de alumina. Os resultados obtidos, para fibras depositadas com diferentes volumes de solução Ac adicionada ao PVP sobre o coletor, e tratadas em 800 ^{o}C/ 2 horas estão ilustrados na Figura 49.

Como pode ser observado na Figura 49, não ocorreu a formação de estruturas cerâmicas do tipo fibrosa para nenhuma das concentrações de solução Ac investigadas, embora as mantas de fibras compósitos produzidas nestas condições apresentaram grande quantidade de fibras. Verifica-se ainda que houve um aumento na formação de estruturas do tipo placa, característica da fase supercondutora BSCCO-2212, a medida que a concentração da solução Ac no PVP aumenta.

Atribuímos a não formação das fibras a presença do filme contínuo formado entre a manta e o coletor durante a deposição. A quantidade de material precursor presente no filme é responsável por conectar fibras vizinha umas às outras durante o processo de cristalização. Com o aquecimento e a

liberação da parte orgânica ocorre a coalescência dos grãos e assim a formação de uma estrutura cerâmica continua ao invés de fibrosa.

Figura 49 - Imagens de MEV da morfologia apresentada pelo pó cerâmico obtido a partir do tratamento térmico de *fibras compósitos PVP/BSCCO* em 800 ^{o}C/2h com taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. Material recolhido ***do coletor*** e depositado com diferentes volumes de solução *Acetato_BSCCO* no *PVP* (0,10 g/mL em Al/H_2O = 90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20% vol.

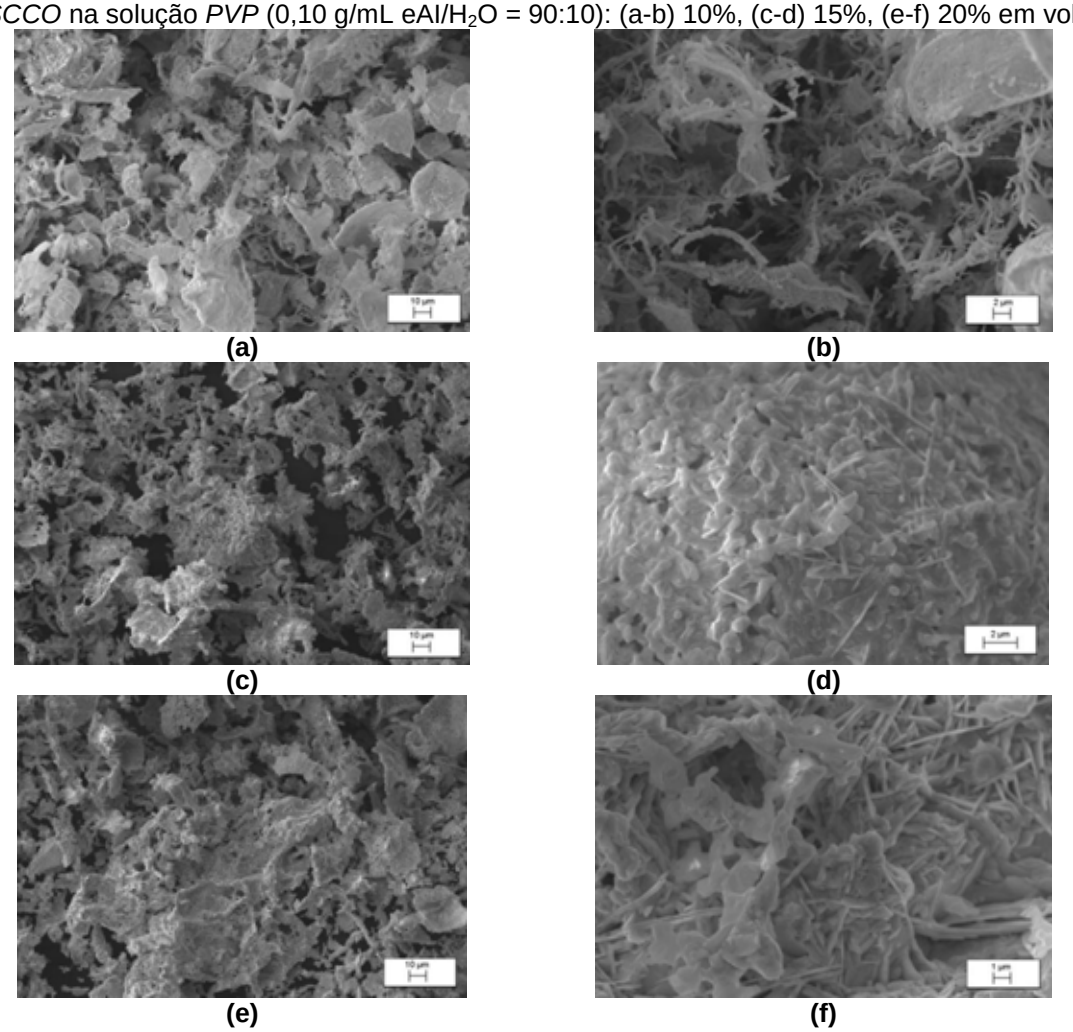


Fonte: Elaboração do próprio autor.

O mesmo tratamento térmico foi realizado com as fibras produzidas fora do coletor para volumes de solução Ac adicionada ao PVP de 10%, 15% e 20%. Os resultados estão ilustrados na Figura 50. Observa-se que as amostras cerâmicas obtidas das fibras produzidas com 15% e 20% de solução Ac no PVP, apresentaram uma morfologia predominantemente de grãos aparentemente constituído de placas. Uma morfologia sendo constituída de aglomerados grandes e contínuos, entremeados por uma estrutura do tipo fibrosa, foi obtido para a cerâmica obtida a partir das fibras compósitos

produzidas com 10% de solução Ac adicionada ao PVP, como ilustra a figura 50(b).

Figura 50 - Morfologia apresentada pelo pó cerâmico obtido a partir do tratamento térmico de *fibras compósitos PVP/BSCCO* em 800 ^{o}C/2h com taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. Material recolhido ***fora do coletor*** e depositado com diferentes quantidades de solução *Acetato de BSCCO* na solução *PVP* (0,10 g/mL eAI/H_2O = 90:10): (a-b) 10%, (c-d) 15%, (e-f) 20% em vol.

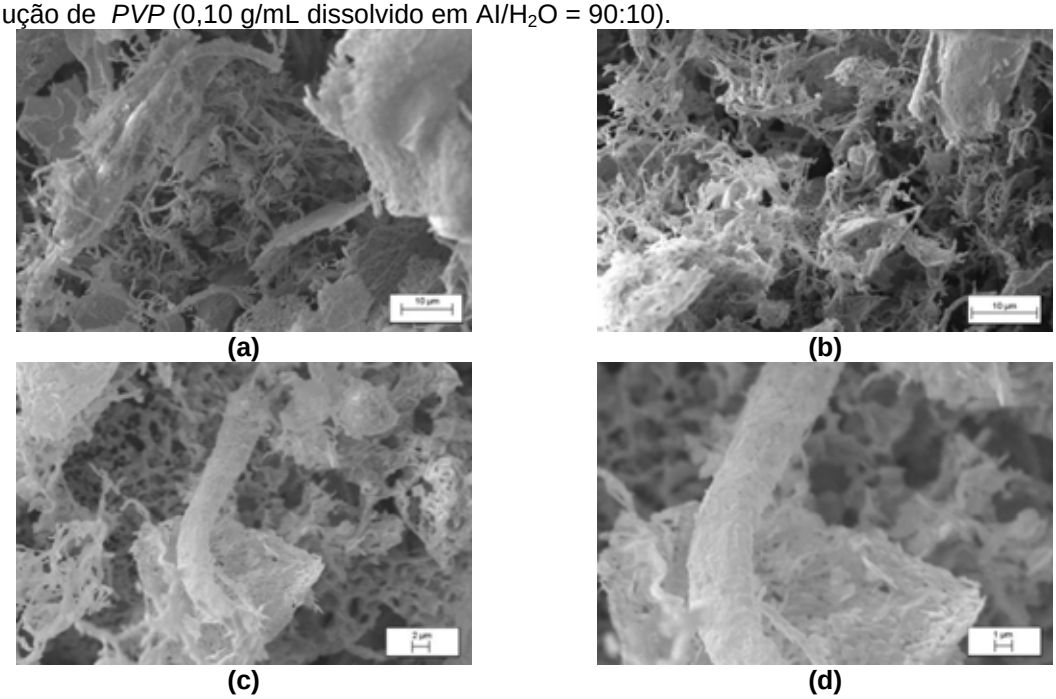


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Maiores detalhes da morfologia das estruturas fibrosas observadas estão ilustrados na Figura 51, onde diferentes regiões da amostra são apresentadas com maiores aumentos, ressaltando as estruturas do tipo fibrosas formada. Observa-se uma estrutura contínua entremeada por estruturas fibrosa, este tipo de morfologia foi o comum para todo o volume observado da amostra, ou seja, não foi possível obter uma amostra puramente constituída por fibras. Na literatura, trabalhos que descrevem a obtenção de fibras cerâmicas, pela técnica *eletrospinning*, as quais são lisas e homogêneas

com aspecto muito próximo daquele observado em fibras poliméricas. Neste caso sistemas cerâmicos mais simples constituídos apenas 2 ou 3 átomos diferentes na estrutura[68], que é muito menos complexo do que o utilizado aqui. A formação aqui obtida se caracterizou principalmente por um entremeado de fios curtos e contínuos, cujo conjunto dos mesmos foi denominado de estrutura do tipo fibrosa, conforme ilustrado na Figura 51(b), estrutura esta diferente daquelas usualmente observadas no tratamento térmico do pó macerado ou de um filme contínuo.

Figura 51 - Imagens de MEV exibindo detalhes da morfologia apresentada – tipo cerâmicafibrosa - pelo pó cerâmico obtido a partir do tratamento térmico de *fibras compósitos PVP/BSCCO* em 800 ^{o}C/2h com taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. Material recolhido ***fora do coletor*** e depositado com 10% em volume de solução *Acetato de BSCCO* adicionada a solução de *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10).



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

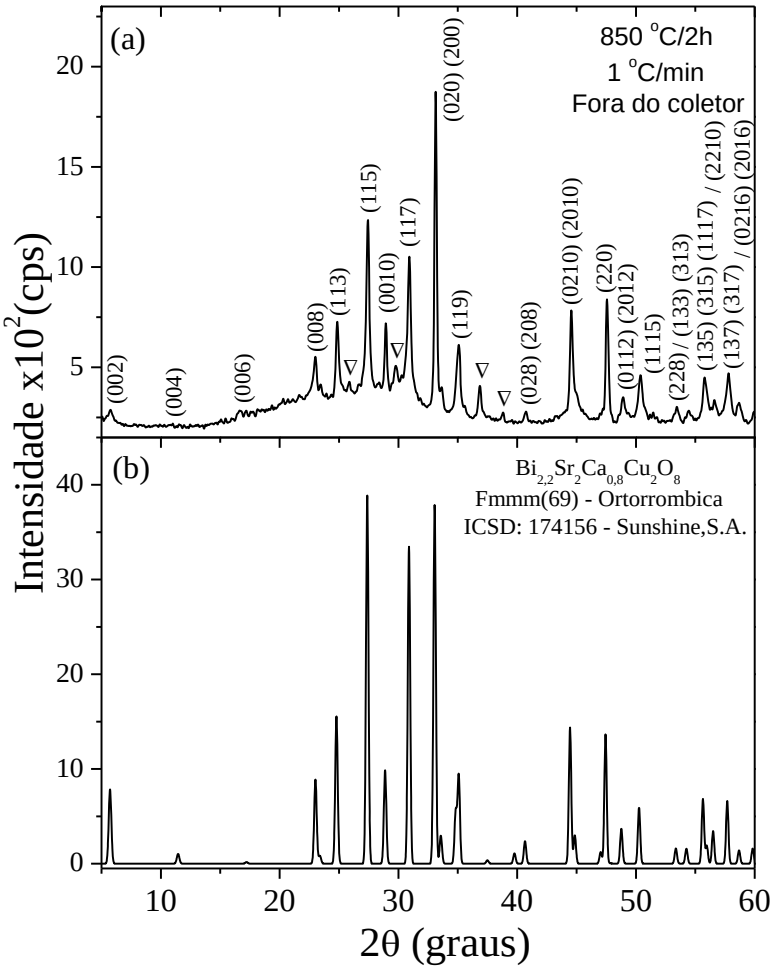
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A amostra obtida do tratamento térmico de fibras compósitos, utilizando 10% em volume de solução Ac adicionada ao PVP, foram submetidas a um estudo pela técnica de difração de raios-X, para identificação das fases cristalinas formadas, e o resultado obtido está ilustrado na Figura 52, juntamente com um padrão obtido da literatura.

O padrão obtido na literatura, para a comparação, foi extraído da base de dados do *ICSD (Inorganic Crystal StructureDatabase)*, pertencente a um monocristal com composição definida dada $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_8$[69].

A fase formada identificada na amostra foi atribuída a fase (2212) do BSCCO, os picos da amostra possuem uma posição 2θ coincidente com o padrão utilizado para a comparação. Entretanto, a intensidade relativa dos picos são um pouco diferentes em relação ao padrão da literatura. Mudanças no fator de espalhamento atômico, devido a ocupação dos sítios critalográficos por átomos diferentes, presença de fases secundárias que possuem picos de difração na mesma posição 2θ pu ainda orientação preferencial devido ao processamento como fibras podem contribuir para tais mudanças.

Figura 52 - Difratogramasde raios-X: (a) apresentado pela amostra tratada de fibra compósito PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Acetato de BSCCO* adicionada a solução de*PVP* (0,10 g/mL em Al/H_2O = 90:10). Amostra cristalizada em 800 ^oC/2h com taxa de aquecimento de 1 ^oC/min, obtida fora do coletor apresentando estrutura cerâmica do tipo fibrosa. (b) padrão obtido da literatura para $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_8$ na forma de monocristal de estrutura ortorrômbica, fonte *ICSD (Inorganic Crystal StructureDatabase)* número de identificação 174156.



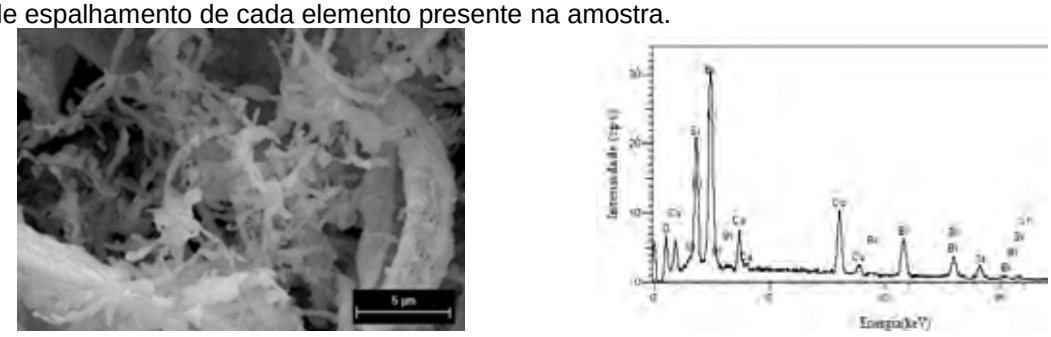
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Outro fator relevante observado foi presença de uma fase secundária no material, indicada na Figura 52(a) pelo símbolo (Δ) invertido, esta foi atribuída a formação da fase $Bi_{1,9}Sr_{1,8}CuO_{5,5}$ de estrutura monoclínica. A presença de um halo de dispersão anômala no intervalo de $2\theta = 15^{o}$ à 45^{o} também foi evidenciado no difratograma, este possivelmente associado a má cristalização do material ou ainda a presença de material em estado amorfo.

A fase secundária pode ser formada por três fatores determinantes, desvio na estequiometria do material precursor, rota de preparação e/ou tratamento térmico. Um estudo qualitativo da estequiometria do material foi realizada utilizando a técnica de EDS na região onde a presença de estruturas do tipo fibrosa foi evidente.

Os resultados obtidos da análise por EDS estão ilustrados na Figura 53. A região analisada foi predominantemente constiuida por estruturas do tipo fibrosa, o fato da amostra apresentar um relevo considerável dificulta uma análise quantitativa dos elementos presentes, além das limitações experimentais do equipamento utilizado. Em virtude destes fatores realizamos apenas uma análise qualitativa do espectro onde todos os elementos constituintes do BSCCO foram identificados com sucesso, conforme ilustra o espectro de EDS obtido, Figura 53(b).

Figura 53 - Resultados da análise de EDS para amostra fibra compósita PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Ac* adicionada no*PVP* (0,10 g/mL em Al/H_2O = 90:10). Amostra tratada em 800 ^{o}C/2h com taxa de aquecimento de 1 ^{o}C/min,obtida fora do coletor apresentando estrutura cerâmica do tipo fibrosa: (a) região analisada, (b) espectro emitido exibindo os picos de espalhamento de cada elemento presente na amostra.



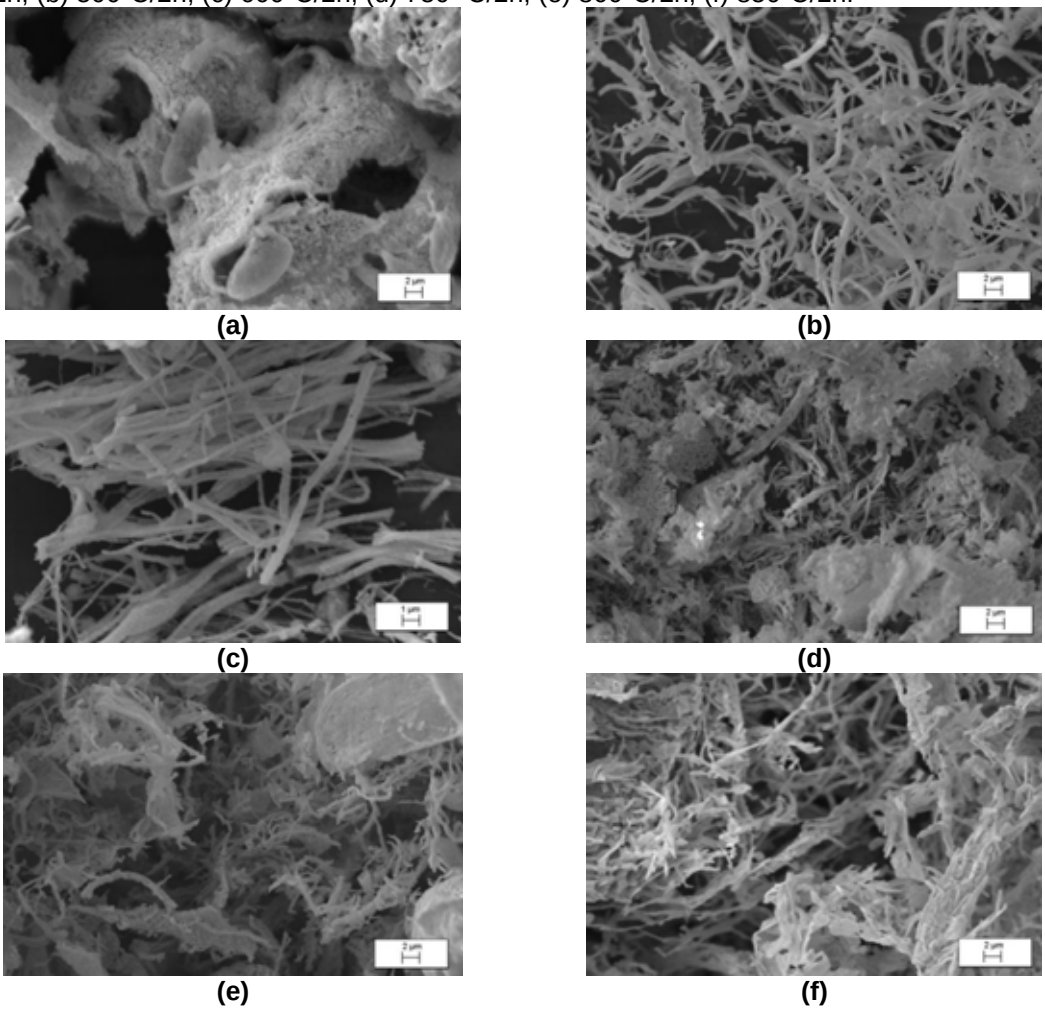
(a) **(b)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

5.3.2 Influência da temperatura de tratamento na formação das fibras cerâmicas de BSCCO.

A formação de fase cristalina da cerâmica e sua morfologia do tipo fibrosa foram estudadas em função da temperatura de tratamento térmico aplicando uma taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. As diferentes morfologias observadas no processamento em diferentes temperaturas estão ilustradas na Figura 54. A amostra analisada foi obtida do tratamento térmico da manta fibrosa recolhida fora do coletor de fibras compósitos de PVP/Acetato de BSCCO com 10% em volume de solução Ac no PVP (0,10 g/mL em AI/H_2O=90:10).

Figura 54 - Morfologia apresentada pelas *fibras PVP/BSCCO* em *diferentes temperaturas* com taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. Material recolhido ***fora do coletor***(10% em volume de solução *Ac noPVP* (0,10 g/mL em AI/H_2O = 90:10)). Temperaturas de tratamento: (a) 400 ^{o}C/2h, (b) 500^{o}C/2h, (c) 600^{o}C/2h, (d) 750 ^{o}C/2h, (e) 800^{o}C/2h, (f) 850^{o}C/2h.



(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)** **(f)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se na temperatura de tratamento 400 ^{o}C que o material compósito apresentou uma morfologia pouco densa e a formação de fibras ou grãos cerâmicos de qualquer natureza não foi evidente, conforme ilustrado pela Figura 54(a). Elevando a temperatura de tratamento para 500 e 600 ^{o}C, a formação de fibras cerâmicas foi evidenciada, Figura 54(b-c). Fibras lisas e homogêneas de comprimento em torno de 7 μm e diâmetro de 600 nm foram identificadas apresentando-se em sua maioria conectadas com fibras adjacentes. Algumas regiões da amostra apresentaram formação de material continuo na forma de placas.

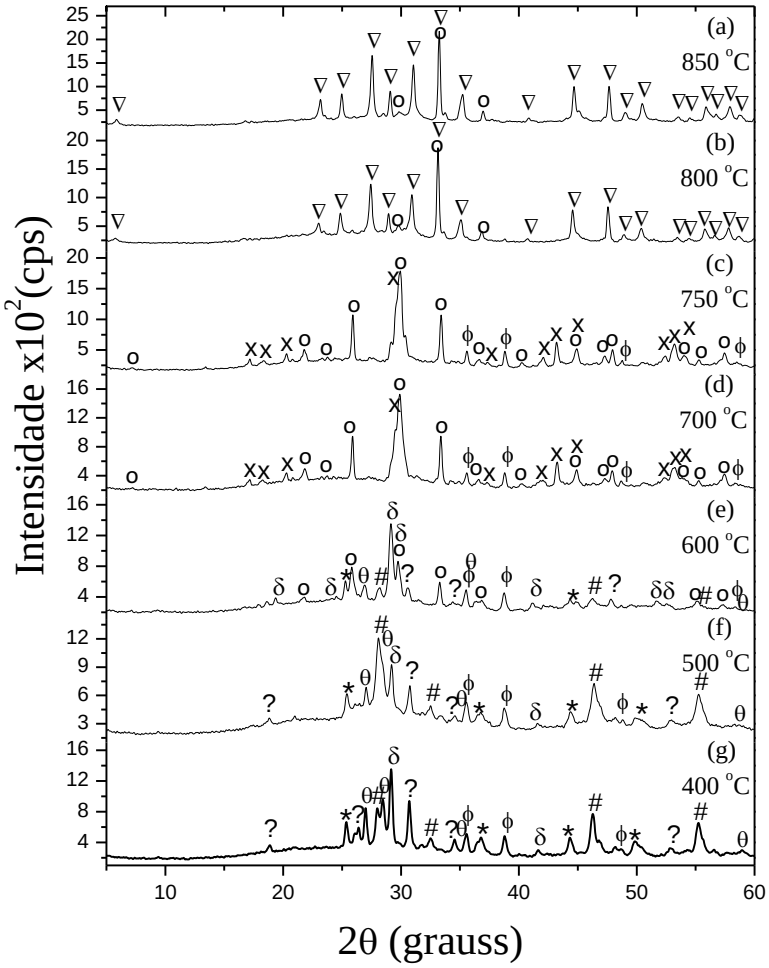
A amostra tratada em 750 ^{o}C, apresentou uma estrutura do tipo fibrosa e também um contínuo poroso como mostra a Figura 54(d), entretanto entremeada a inúmeros defeitos, como previamente observados e discutido. As fibras observadas nesta temperatura não possuem mais uma característica lisa e homogênea, apresentando um formado mais irregular aparentando uma estrutura de “escamas” orientadas ao longo de seu comprimento. Esta característica está associada a formação da fase supercondutora BSCCO-2212, que ao ser formada apresenta uma formação de grãos cerâmicos do tipo placa. Embora a modificação no formato seja marcante isto não afetou de modo significativo no diâmetro observado, permanecendo no intervalo de 500 – 600 nm.

Amostras submetidas a um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas 800 ^{o}C, Figura 54(f), e 850 ^{o}C, Figura 54(g), apresentaram as mesmas características da amostra tratada em 750 ^{o}C com a diferença de que a parte contínua apresentou-se menos porosa. Fibras formadas em temperaturas acima de 750 ^{o}C deixaram de apresentar um característica homogênea e lisa do tipo tubular e passaram a exibir uma morfologia do tipo placa. As placas se organizaram e se amontoaram de tal modo a apresentar uma direção preferencial de crescimento, originando a morfologia do tipo fibrosa observada nas amostras.

Estudo sobre a cinética de formação das fases em função da temperatura de tratamento térmico das amostras foi realizado com base na difração de raios-X. Os difratogramas obtidos para diferentes temperaturas de

tratamento estão ilustrados na Figura 55 com as respectivas fases formadas indexadas.

Figura 55 - Difratogramas de raios-x: evolução da formação de fases cristalinas na amostra. Fibra compósita PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Ac* adicionada ao*PVP* (0,10 g/mL em AI/H_2O = 90:10). Amostras em **diferentes temperaturas de tratamento por 2 horas** com taxa de aquecimento de 1^oC/min, obtidas fora do coletor apresentando estrutura cerâmica do tipo fibrosa: (a) 850 ^oC, (b) 800^oC, (c) 750^oC, (d) 700^oC, (e) 600^oC, (f) 500^oC, (g) 400^oC. Fases indexadas de acordo com padrões disponíveis na base de dados do *ICSD.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se que para o tratamento em 400 ^oC se deu inicio a formação de fases cristalinas diversas. Como apresentado na tabela 14, nesta temperatura houve a ocorrência de 6 fases cristalinas diferentes formadas, entre elas uma não identificada, representada pelo símbolo (?). Basicamente houve a formação de carbonatos e óxidos precursores da fase BSCCO juntamente com a formação de uma fase identificada como $Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$ apresentando o pico de maior intensidade frente as demais fases, em torno de 2θ=28^o.

Para amostra tratada em 500 ^{o}C, observou-se a ocorrência das mesmas fases cristalinas anteriores. A fase $Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$ apresentou picos menos intensos enquanto as fases Bi_2O_3 e$SrO_{1,962}$ apresentaram picos mais intensos, provavelmente formado de material até então não reagido. A competição entre estas fases continua até 600 ^{o}C. Nesta temperatura a fase predominante tornou-se $Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$, apresentando o pico de difração mais intenso frente as demais fases.

A formação da Fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$iniciou-se em 600 ^{o}C, logo temos para esta temperatura um total de 7 fases distintas formadas na amostra. Elevando a temperatura de tratamento térmico para 700 ^{o}C, foi possível identificar a ocorrência de apenas 3 fases cristalinas distintas a $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$, $Bi_4Sr_{1,69}Ca_{1,81}O_{9,5}$ e CuO que são fases precursoras para a formação da BSCCO-2212. Aparentemente, a julgar pela intensidade relativa dos picos de difração, a fase de maior predominância nesta temperatura foi a $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$.

Um aumento de 50 ^{o}C na temperatura de tratamento térmico, ou seja, 750 ^{o}C, não causou nenhuma mudança significativa no difratograma obtido para amostra. A mesma ocorrência de 3 fases cristalinas distintas e intensidade relativa observada em 700 ^{o}C foi observada para a temperatura de 750 ^{o}C.

Tabela 11 - Identificação das fases e temperatura de ocorrência.

Símbolo	Fase	Estrutura	Temperatura
∇	$Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_8$	ortorrômbica	800 – 850^{o}C
O	$Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$	monoclínica	600 – 850^{o}C
X	$Bi_4Sr_{1,69}Ca_{1,81}O_{9,5}$	monoclínica	700 – 750^{o}C
ϕ	CuO	monoclínica	400 – 750^{o}C
θ	$SrO_{1,962}$	tetragonal	400 – 600^{o}C
δ	$Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$	monoclínica	400 – 600^{o}C
*	$SrCO_3$	ortorrômbica	400 – 600^{o}C
#	Bi_2O_3	tetragonal	400 – 600^{o}C

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A obtenção da fase desejada BSCCO-2212 foi somente alcançada para uma temperatura de tratamento térmico de 800 ^{o}C com a supressão da fase CuO e a coexistência da fase cristalina $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$. Um aumento adicional na temperatura para 850^{o}C, aparentemente causa apenas uma pequena alteração na intensidade relativa dos picos referentes a fase BSCCO-2212, mas não foi suficiente para a supressão da fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ que coexiste em uma pequena quantidade na amostra.

Testes em temperaturas superiores não foram realizados por dois motivos principais: (i) limitação experimental – limite de operação do forno e (ii) a temperaturas superiores à 850 ^{o}C começa ocorrer à fusão do BSCCO, logo isto não seria interessante para o processamento de um material que desejamos manter com uma morfologia predominantemente fibrosa.

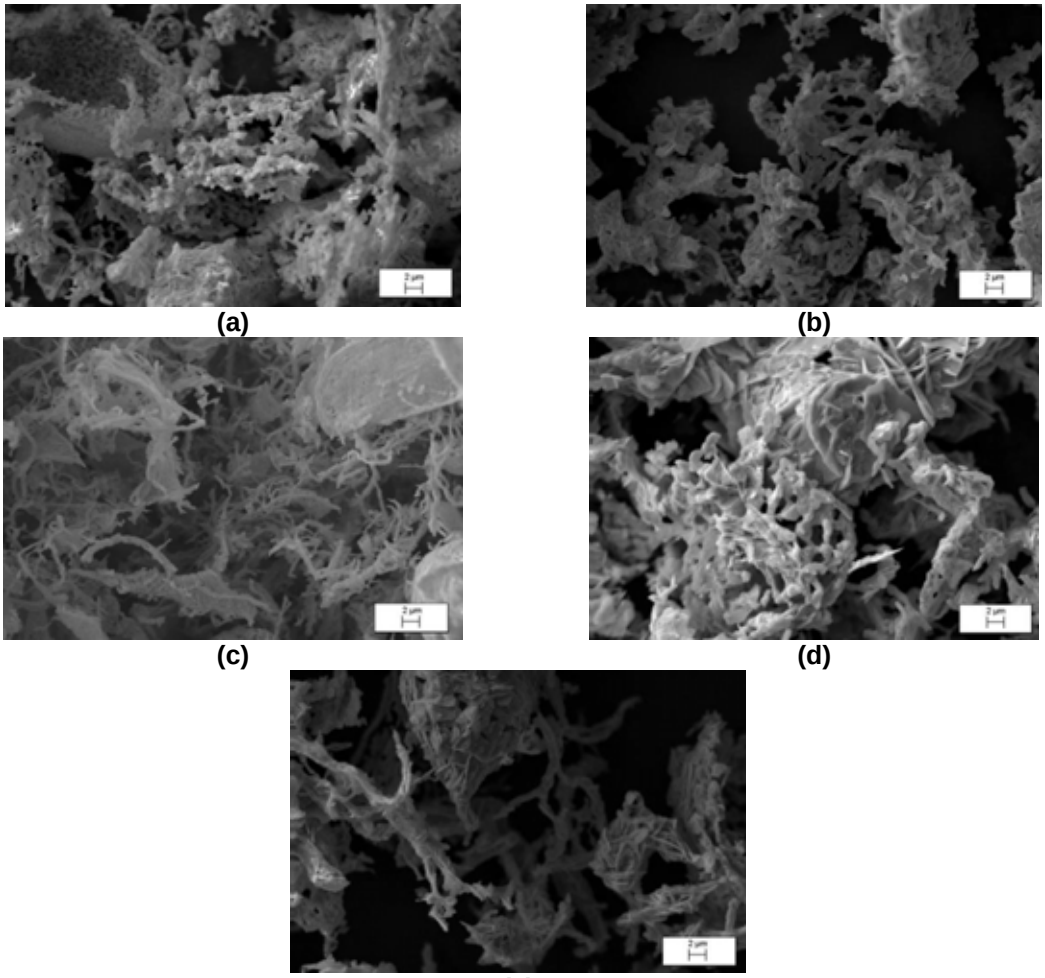
5.3.3 Influência do tempo de tratamento na formação das fibras cerâmicas de BSCCO.

O tempo de duração do tratamento térmico é um parâmetro que possui forte influência sobre o processo de cristalização de uma determinada fase cerâmica. Algumas rotas exigem a remoção de material orgânico durante o tratamento térmico para posterior cristalização da fase desejada, nestes casos a influência do tempo de tratamento térmico é ainda mais evidente.

Estudos sobre a influência do tempo de tratamento térmico sobre a morfologia do material cerâmico obtido a partir de fibras compósitos não tem sido reportado na literatura para comparação. Usualmente admite-se que o mesmo tempo requerido para cristalizar o material na forma de pó (pela rota convencional) deve ser empregado para a fibra.

Investigações envolvendo diferentes tempos de tratamento térmico e sua influência sobre a morfologia das amostras obtidas e formação de fase cristalina foi investigado e os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 56, 57. As fases indentificadas no difratograma de raios-X estão listadas na tabela 14.

Figura 56 - Morfologia apresentada pelo pó cerâmico obtido do tratamento térmico de *fibras compósitos PVP/BSCCO* para *diferentes tempos d*e tratamento, em temperatura de800^{o}C com taxa de aquecimento de 1^{o}C/min. Material recolhido ***fora do coletor*** e depositado com 10% em volume de solução *Acetato_BSCCO* adicionada a solução de *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em Al/H_2O = 90:10). Tempos de tratamento: (a) 0,5 h, (b) 1,0 h, (c) 2,0 h, (d) 4,0 h, (e) 6,0 h.



(a) **(b)** **(c)** **(d)** **(e)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A temperatura de tratamento utilizada foi de 800 ^{o}C. Amostras tratadas por apenas 0,5 horas exibem uma morfologia que tende a um comportamento do tipo fibroso, mas não ocorre uma formação completa e o sistema apresenta-se como um pó altamente poroso e sem uma direção preferencial de formação para a estrutura, conforme ilustrado na Figura 56(a). Isto pode ser atribuído ao pouco tempo fornecido ao sistema para a completa formação da fase BSCCO-2212, conforme evidenciado pelo padrão de difração do pó ilustrado na Figura 57(e). Em um pequeno período de tratamento térmico apenas ocorreu à formação das fases precursoras $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ (identificada na figura pelo símbolo "*o*") e a fase $Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$ (identificada na figura pelo símbolo "*x*")

comprometendo a formação das placas características da fase BSCCO-2212 anteriormente reportadas e a formação do tipo fibrosa evidenciada anteriormente.

Utilizando um tempo de tratamento térmico de 1 hora a estrutura obtida apresenta o mesmo aspecto observado anteriormente, conforme ilustrado na Figura 56(b). Entretanto o pó resultante aparenta ser menos poroso e a ocorrência de uma direção de crescimento para a estrutura começou ser evidenciada. O difratograma de raios-X obtidos para esta amostra, Figura 57(d) indicou a presença das fases precursoras $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ e $Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$, juntamente com a formação da fase desejada BSCCO-2212.

O tempo de tratamento de 2 horas foi anteriormente empregado no tratamento de amostras em diferentes temperaturas, o resultado obtido para o ilustrado na Figura 56(c), a qual apresenta uma morfologia tipicamente fibrosa. A formação de estruturas contínuas na amostra também foi evidenciada. Assim, a amostra resultante foi constituída de uma mistura de estruturas do tipo fibrosa e contínuas ao longo de seu volume. Neste tempo de tratamento as fases formadas na amostra são basicamente duas: preferencialmente ocorreu a formação de BSCCO-2212, apresentando picos mais intensos, e o $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ que apresentou picos de baixa intensidade indicando uma pequena presença da fase na amostra, conforme ilustrado na Figura 57(c), que apresenta o padrão de difração de raios-X desta amostra.

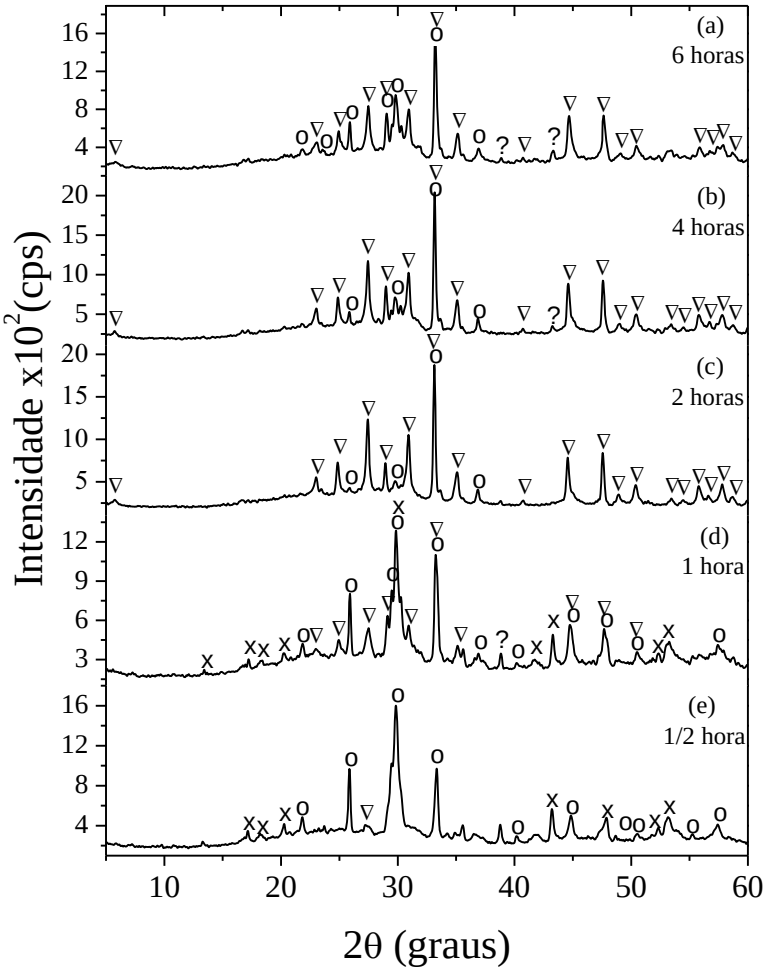
Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 4 horas aparenta ocorrer uma densificação da amostra preservando a morfologia fibrosa e de estrutras do tipo placa, como ilustra a Figura 56(d).

O difratograma de raios-X obtido para a amostra tratada por 4 horas indicou a mesma formação de fase observada com 2 horas de tratamento, conforme ilustrado na Figura 57(b), apenas uma variação na intensidade relativa dos picos pode ser identificado.

Empregando 6 horas de tratamento térmico a amostra apresentou uma morfologia semelhante àquela apresentada com tratamento por 4 horas. Há regiões contínuas e fibrosas como ilustra a Figura 56(e). O difratograma de

raios-x obtido para esta amostra, Figura 57(a), apresentou a mesma formação de fase para tempos anteriores. Ou seja, $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ e BSCCO-2212, picos de difração não relacionados a estas fases também foram evidenciados (representados pelo símbolo“*?*”).

Figura 57 - Difratogramas de raios-X: evolução da formação de fases na amostra tratada defibra PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Ac* adicionada ao*PVP* (0,10 g/mL em Al/H_2O = 90:10). Amostras tratadas com **diferentes tempos de tratamento em 800 ^oC** com taxa de aquecimento de 1 ^oC/min, obtidas fora do coletor apresentando estrutura cerâmica do tipo fibrosa: (a) 6 horas, (b) 4 horas, (c) 2 horas, (d) 1 hora, (e) 0,5 hora. Fases indexadas de acordo com padrões disponíveis na base de dados do *ICSD.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 12 - Identificação das fases formadas em função do tempo de tratamento.

Símbolo	Fase	Estrutura	Tempo
∇	$Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_8$	Ortorrômbica	0,5 – 6 h
O	$Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$	Monoclínica	0,5 – 6 h
x	$Bi_6Sr_{6,27}Ca_{4,73}O_{22}$	Monoclínica	0,5 – 1 h

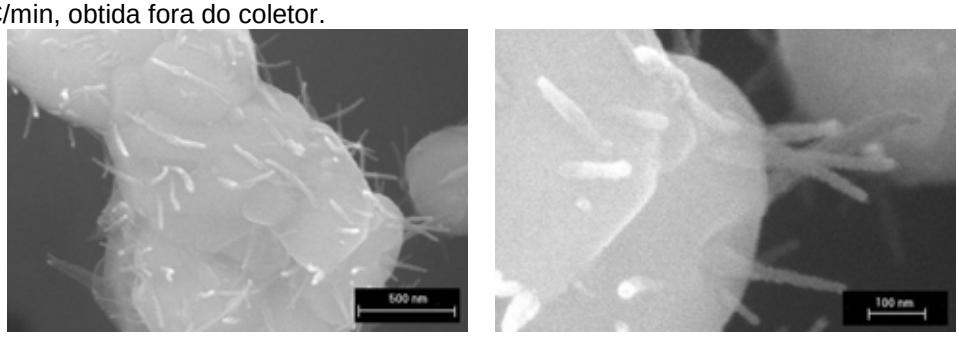
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Embora a fase BSCCO-2212 permaneça como fase majoritária nas amostras analisadas a alteração na intensidade relativa dos picos sugere uma maior presença da fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$, quando comparado com os demais tempos de tratamento a medida que o tempo de tratamento térmico ultrapassa 2 horas.

A amostra tratada por 6 horas apresentou na região analisada pelo MEV-FEG uma morfologia característica do tipo fibrosa, uma análise mais apurada destas fibras, utilizando aumentos de 50 mil vezes, Figura 58(a), e 150 mil vezes, Figura 58(b), revelaram uma formação do tipo “bastonetes” sofre a superfície dos grãos cerâmicos que compõem a fibra.

Os bastonetes observados apresentam-se com um formato liso e homogêneo, pouca ou nenhuma variação foi identificada no diâmetro ou comprimento dos bastonetes. Diâmetros em torno de 20 nm e um comprimento máximo de aproximadamente 250 nmfoi atribuído aos bastonetes formados. Foi possível identificar na fibra formada os grãos cerâmicos formados, apresentando uma estrutura do tipo esférica de tamanhos variados e uma boa coesão entre eles dando origem ao formato fibroso observado.

Figura 58 - Morfologia do tipo agulha e grãos cerâmicos evidenciados na amostra tratada por um período de 6 horas de Fibra compósita PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Acno**PVP* (0,10 g/mL em AI/H_2O = 90:10). Amostra cristalizada em 800 ^oC/6h com taxa de aquecimento de 1 ^oC/min, obtida fora do coletor.

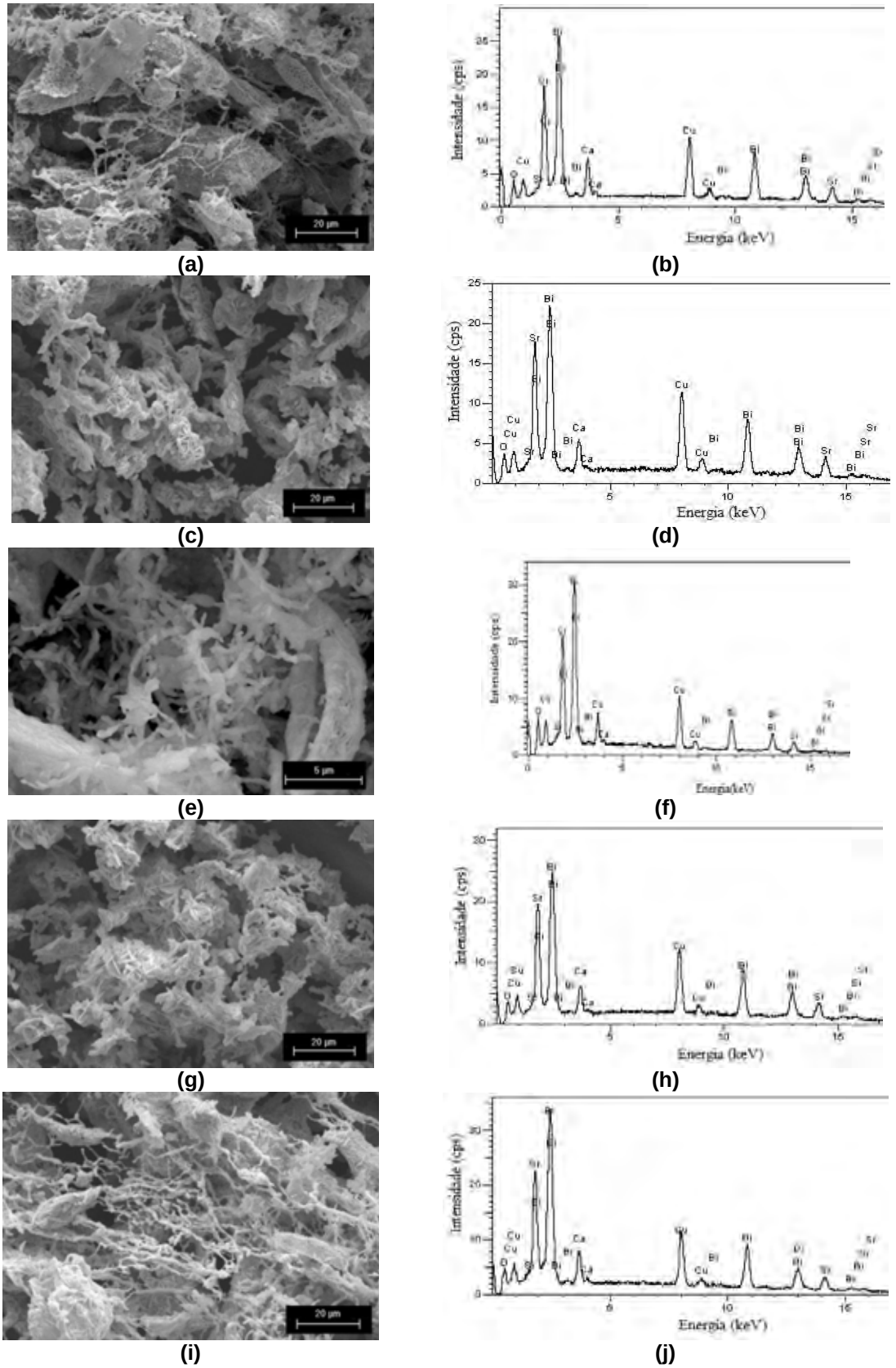


(a) **(b)**

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Um estudo qualitativo utilizando a técnica de EDS foi realizado em função do tempo de tratamento térmico, as regiões analisadas e respectivos espectros estão ilutrados na Figura 58.

Figura 59 - Resultados obtidos na análise de EDS para amostra tratada de Fibra compósita PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Acetato_BSCCO* adicionada a solução de *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10). Amostra cristalizada em 800 ^oC em diferentes tempos de tratamento com taxa de aquecimento de 1 ^oC/min, obtida fora do coletor: (a-b) 0,5 horas, (c-d) 1 horas, (e-f) 2 horas, (g-h) 4 hora, (i-j) 6 hora.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Conforme pode ser observado na Figura 58 todas as regiões analisadas possuem estrutura do tipo fibrosa e o espectro de EDS revela a presença de todos os íons formadores da fase BSCCO (2212) nas amostras.

Devido à limitações experimentais não foi possível realizar uma análise de EDS no grão e no bastonete de modo a obtermos uma maior quantidade de dados que nos auxilia-se na compreensão dos mecanismos de fases ou estruturas formadas. Entretanto, a coexistência de fases evidenciadas pelos estudos de DRX e a predominância da fase BSCCO-2212 nos leva a crer que os grãos cerâmicos observados são atribuídos a fase BSCCO e os bastonetes possivelmente a fases secundárias que coexistem na amostra.

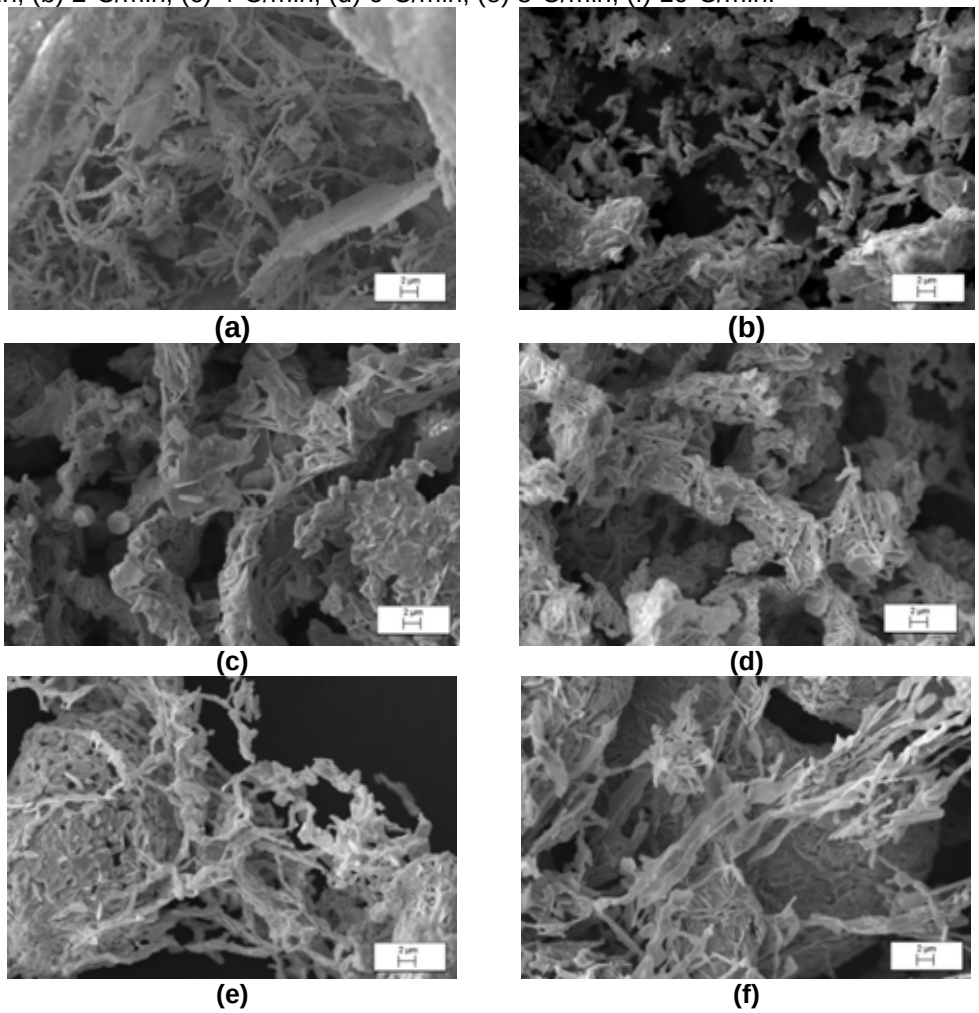
5.3.4 Influência da taxa de aquecimento na formação das fibras cerâmicas de BSCCO.

A influência da taxa de aquecimento no tratamento térmico de cerâmicas pode proporcionar modificações na formação microestrutural do material, podendo sob algumas condições causar um crescimento em uma direção preferencial de planos cristalográficos, ou ainda, modificar o tamanho e coalescencia de grãos, além da densidade do material. Neste trabalho foi feito um estudo da influência da taxa de aquecimento sob a morfologia do material obtido.

Amostras tratadas em 800 ^{o}C por 2 horas foram submetidas ao tratamento térmico sob diferentes taxas de aquecimento. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 60, nos quais foi observada uma forte tendência a formação de estrutura do tipo placa, característica dos grãos de BSCCO, compondo a morfologia do tipo fibrosa do material à medida que a taxa de aquecimento aumenta.

Com o aumento da taxa de aquecimento temos um aumento da taxa de remoção de orgânico e cristalização da fase cerâmica, favorecendo uma estrutura mais fibrosa.

Figura 60 - Morfologia apresentada pelo pó cerâmico obtido do tratamento térmico de *fibras compósitos PVP/BSCCO* para *diferentes taxas de aquecimento*, em temperatura de 800 ^{o}C/2h. Material recolhido ***fora do coletor*** e depositado com 10% em volume de solução *Ac* no *PVP* (0,10 g/mL em Al/H_2O = 90:10). Taxas de aquecimento empregadas no tratamento: (a) 1^{o}C/min, (b) 2^{o}C/min, (c) 4^{o}C/min, (d) 6^{o}C/min, (e) 8^{o}C/min, (f) 10^{o}C/min.



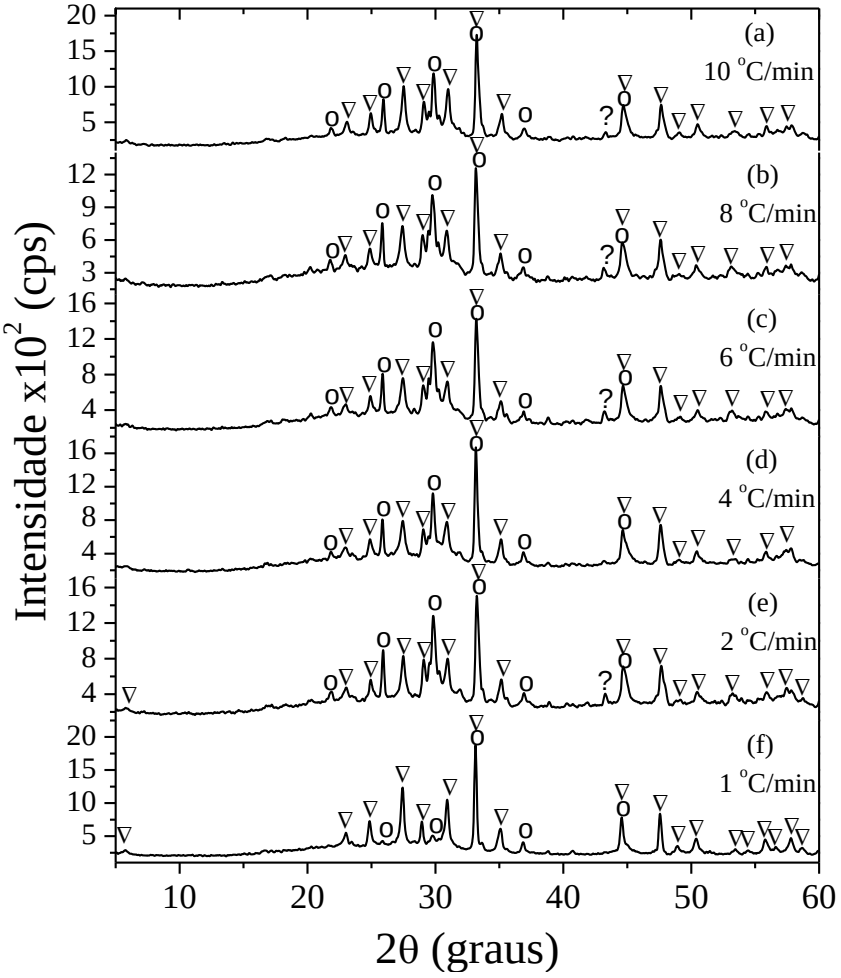
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A formação de fases em função da taxa de aquecimento foi estudada por difração de raios-X e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 61, na qual são indexadas as fases presentes na amostra. No difratograma o símbolo (Δ) invertido representa a fase $Bi_{2,2}Sr_2Ca_{0,8}Cu_2O_8$ e o símbolo (*o*) representa a fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$, o símbolo (*?*) representa os picos de difração que não foram indexados e não pertencem a nenhuma das fases supracitadas.

Analisando os difratogramas obtidos das diferentes amostras, observou-se que não houve diferença significativa nos padrões de difração de amostras tratadas em taxas de aquecimento igual e superior a 2^{o}C/min. Comparativamente, a amostra tratada em 1 ^{o}C/min, as demais amostras

apresentaram uma porcentagem de fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ superior, evidenciada pelo aumento na intensidade relativa dos picos referentes a esta fase.

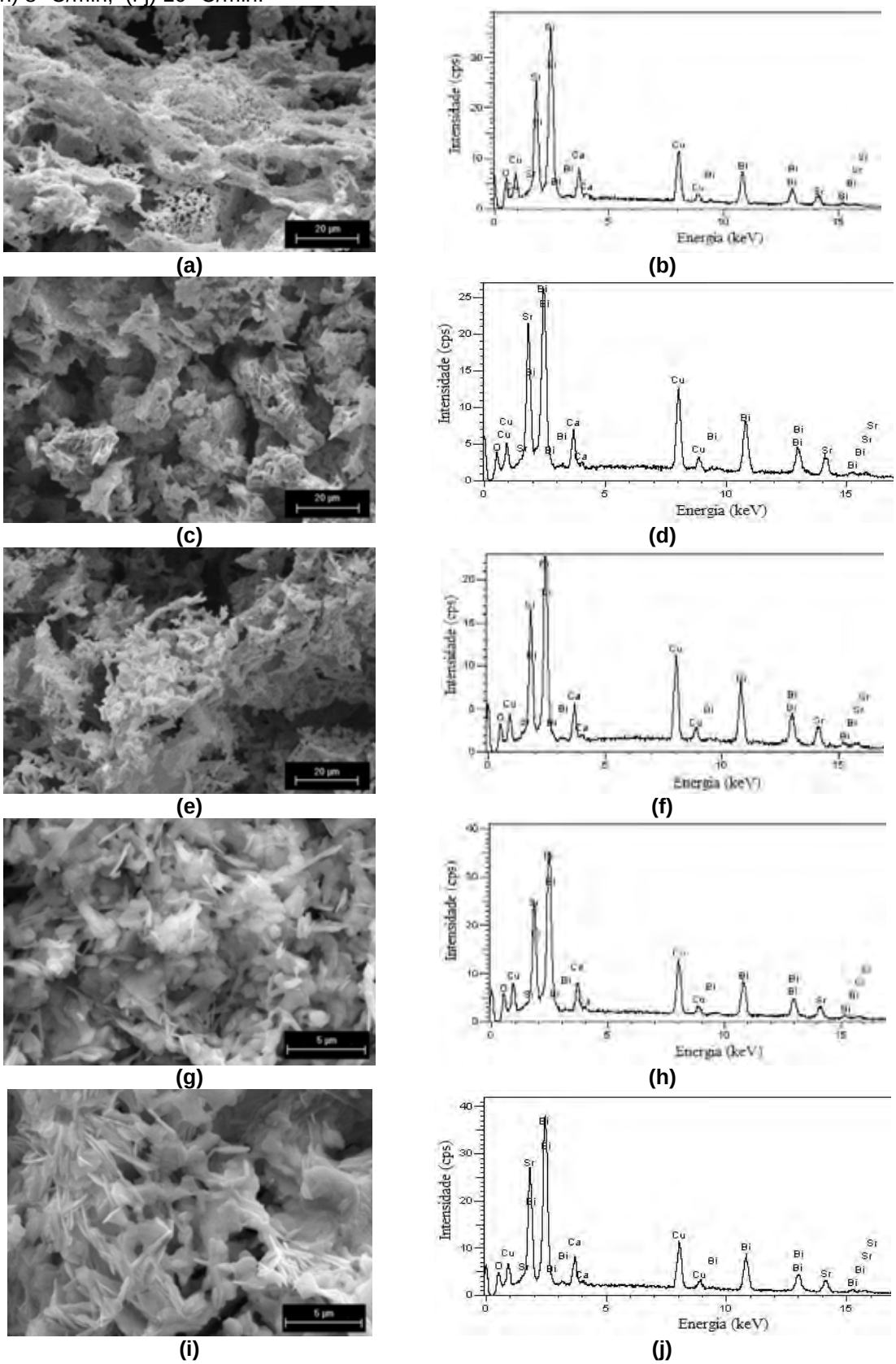
Figura 61 - Difratogramas de raios-X: formação de fases em 800°C/2h com **diferentes taxas de aquecimento**, obtidas fora do coletor apresentando estrutura cerâmica do tipo fibrosa: (a) 10 °C/min, (b) 8 °C/min , (c) 6 °C/min , (d) 4 °C/min, (e) 2 °C/min, (f) 1 °C/min. Fases indexadas de acordo com padrões disponíveis na base de dados do *ICSD.*



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A coexistência de fases observada em todas as amostras analisadas pode ser atribuída a três fatores distintos. O primeiro está associado à própria cinética de cristalização do BSCCO. Observa-se comumente para este material a coexistência de fases em diferentes rotas de processamento. O segundo parâmetro pode estar associado a variações estequiométricas na resina precursora que causaria a formação de fases com desvio e consequentemente a formação de fases secundárias.

Figura 62 - Resultados obtidos na análise de EDS para amostra tratada de Fibra compósita PVP/BSCCO com 10% em vol de solução *Acetato_BSCCO* adicionada a solução de *PVP* (0,10 g/mL dissolvido em AI/H_2O = 90:10). Amostra cristalizada em 800 ^oC/2h em diferentes taxas de aquecimento, obtida fora do coletor: (a-b) 2 ^oC/min, (c-d) 4 ^oC/min , (e-f) 6 ^oC/min , (g-h) 8 ^oC/min, (i-j) 10 ^oC/min.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Um estudo qualitativo utilizando a técnica de EDS foi realizado em função do tempo de tratamento térmico, as regiões analisadas e respectivos espectros estão ilutrados na Figura 62.

Conforme pode ser observado na Figura 62 não foi todas as regiões analisadas que possuem estrutura do tipo fibrosa, entretando o espectro de EDS revelou a presença de todos os íons formadores da fase BSCCO (2212) nas amostras.

5.3.5 Caracterização estrutural e elétrica das amostras obtidas pelo método convencional e por "*blow-spinning*".

Nesta seção realizou-se uma avaliação da estrutura e da resistividade elétrica para amostras obtidas pelo método convencional e das amostras produzidas a partir de fibras compósitos produzidas com 10% em volume de solução Acetato de BSCCO adicionada ao PVP (0,10 g/ml em AI/H_2O = 90:10) sujeita a um tratamento térmico em 800 ^oC/2h sob uma taxa de aquecimento de 1 ^oC/min.

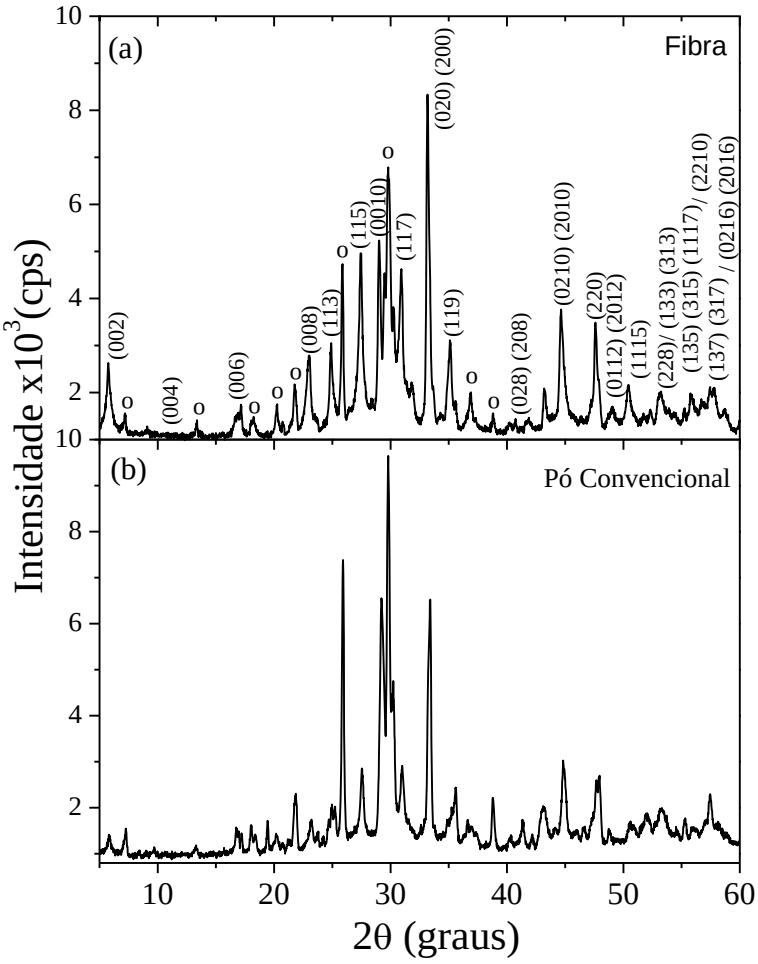
A Figura 63 ilustra os resultados obtidos da análise de DRX para a amostra cerâmica obtida com formato fibroso e o pó convencional, submetidas à mesma rota de tratamento térmico. Os picos foram indexados com relação aos planos de difração da fase BSCCO-2212 e os demais picos pertencente a fase secundária $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$estão representados pelo símbolo (o).

O padrão de difração das duas amostras apresentou uma grande quantidade de picos de difração, de modo geral intensos e estreitos. Uma baixa dispersão anômala foi identificada nos padrões de difração sugerindo uma boa cristalização das amostras. Em torno de $2\theta=30^o$ ocorre a sobreposição de picos, originando picos com uma base não muito bem definida, esta sobreposição surgiu em virtude da coexistência de fases na amostras que possuem picos com o mesmo ângulo 2θ de reflexão.

A amostra produzida a partir do tratamento térmico da manta fibrosa apresentou como fase predominante a fase BSCCO-2212 em coexistência com

a fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ presente em pequena quantidade na amostra, a julgar pela intensidade relativa dos principais picos de difração de cada fase. Por outro lado o pó convencional apresentou a fase $Bi_{1,916}Sr_{1,84}CuO_{5,482}$ como fase predominante em coexistência com a fase BSCCO-2201.

Figura 63 - Difratograma de raios-X para as amostras de BSCCO obtidas na forma de (a) Fibra e (b) pó convencional.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para o cálculo do tamanho de cristalito empregou-se aequação de Scherrer, descrita pela equação (3), somente para picos os quais não sejam coincidentes ou sofram contribuição de ambas as fases assim como os picos situados ao redor da posição $2\theta=30^o$, 45^o e 50^o. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para o cálculo do cristalito.

Os cálculos realizados são na realidade uma aproximação para a determinação do tamanho de cristalito (D) da amostra e são introduzidos em

nível de comparação como parâmetro para evidenciar possíveis modificações microestruturais introduzidas devido ao processo de obtenção de fibras. Pois na realidade há uma contribuição devido ao alargamento instrumental que não levamos em consideração.

Tabela 13 - Dados obtidos do padrão de difração de raios-X para amostra fibrosa e pó. Determinação da largura à meia altura do pico de difração (FWHM) e tamanho de cristalito (D).

		Fibra		***Pó***	
Plano	**2θ (graus)**	**FWHM**	**D (nm)**	**FWHM**	**D (nm)**
(002)	5,76	0,416	33,66	0,334	41,93
(008)	22,96	0,448	33,64	-	-
(113)	24,91	0,312	48,83	-	-
(115)	27,44	0,345	45,15	0,314	49,66
(020) (200)	33,25	0,285	57,92	0,304	54,29
600	21,82	0,298	50,01	0,408	36,54
311	25,91	0,205	75,15	0,194	79,41

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os valores obtidos para o tamanho de cristalito são superiores a 20 nm, fato que sugere um grande alargamento instrumental e isto origina um erro razoável na determinação do tamanho de cristalito. Entretanto, para nosso estudo comparativo observamos que o tamanho de cristalito da amostra obtida como fibra foi em média menor que aquele observado para o pó convencional.

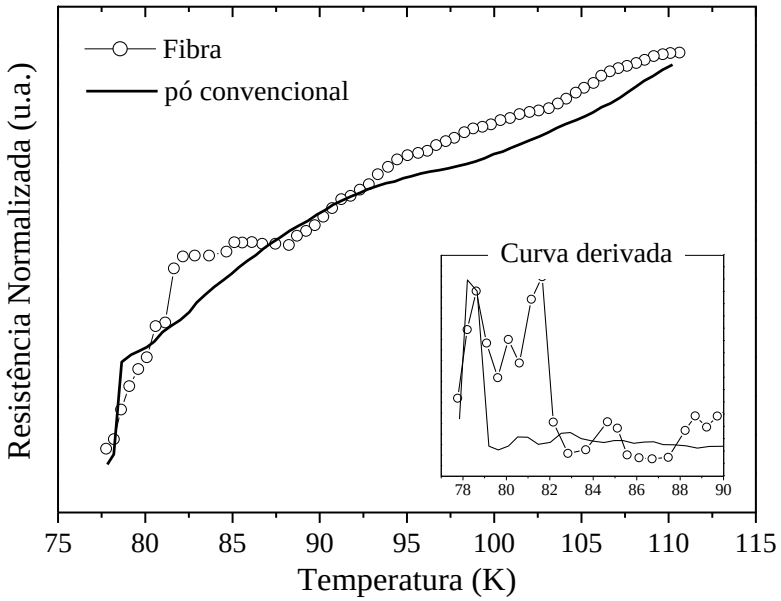
Isto sugere que o método de preparação da amostra pode induzir uma modificação estrutural que se reflete no tamanho de cristalito encontrado. A variação observada no valor da largura à meia altura (FWHM) dos picos que possuem mesma direção cristalográfica sugere que houve um alargamento do pico provavelmente devido a uma contribuição intrínseca devido a “strain” na microestrutura, variação esta mais sutil para o pó obtido convencionalmente.

A Figura 64 apresenta os resultados obtidos para a Resistência em função da temperatura, para a pastilha cerâmica confeccionada a partir do pó convencional e da estrutura tipo fibrosa. O resultado foi normalizado para facilitar a comparação entre o comportamento exibido por ambas as amostras. O gráfico de RxT apresenta um comportamento do tipo ôhmico para ambas as amostras acima de 90 K. A medida que a temperatura abaixa ocorre uma

queda abrupta no valor da resistência elétrica do material, esta queda ocorre em uma temperatura Tc (temperatura de crítica), temperatura na qual ocorre a transição do estado normal para o estado supercondutor.

A transição observada para a amostra obtida a partir das fibras foi suave apresentando mais de um ponto de inflexão. A Tc da amostra foi calculada com base no método da derivada[51,70], através do qual foi possível determinar duas temperaturas de transição a primeira em 78,6 K e a segunda em 81,6 K, atribuídas a fase BSCCO-2212 que possui transição em torno de 85 K. Esta queda no valor de Tc é comumente atribuídaafraca conectividade entre os grãos cerâmicos supercondutores adjacentes, fenômeno conhecido de "*weak-links*"[51,71].

Figura 64 - Curvas de Resistência elétrica em função da temperatura (RxT), evidenciando a transição supercondutora do material em baixa temperatura. Comparação entre o comportamento da amostra obtida do pó e da fibra. Inserido na Figura a curva derivada da medida, evidenciando os pontos de inflexão do gráfico RxT.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A transição observada para a amostra na forma de pó ocorreu de modo mais abrupto, e a curva derivada da medida RxT apresentou um único ponto de máximo atribuindo uma Tc para a amostra de aproximadamente 78,2 K. Esta Tc atribuída a transição supercondutora da fase BSCCO-2212, o decréscimo

observado no valor mais uma vez está relacionado aos “*weak-links*” entre os grãos cerâmicos supercondutores.

Esta transição refere-se apenas a fase BSCCO-2212 presente nas amostras. A diferença observada pode ser associada então as modificações microestruturais sofrida pela cerâmica quando submetida ao processamento na forma de fibras.

6 Conclusões

A técnica de *“Blow-spinning”* mostrou ser uma técnica simples, de fácil uso com grande potencial para a produção de fibras poliméricas e cerâmicas.

Membranas fibrosas de PVP foram obtidas através da técnica de fiação por sopro de solução *(Blowspinning)* utilizando diferentes concentrações de solução PVP/ álcool isopropílico, mistura de solvente (álcool isopropílico/água), pressão do ar de arraste e taxa de injeção da solução, demonstradas pelas análises de MEV. O diâmetro médio dessas fibras variou em um intervalo de 0,4 – 1,3µm, aproximadamente.

Os parâmetros de solução tais como concentração e solvente demonstraram ser mais relevantes na obtenção de fibras em relação aos parâmetros experimentais como pressão edistância do coletor. Os diâmetros médio das fibras não seguiu um padrão em função das variáveisestudadas, com excessão da mistura de solvente onde verificou-se um aumento no diâmetro da fibras em função do aumento do álcool isopropílico na mistura.

As mantas de fibras compósitos polímero/precursor cerâmico foram obtidas com sucesso pela técnica de *Blow-spinning*, a partir da solução de PVP com acetato de BSCCO. A melhor condição encontrada, ou seja, que apresentou menor quantidade de defeitos foi utilizando 10% de acetato e a solução fiada numa pressão de 160kPa e vazão de 0,11 mL/min.

As fibras cerâmicas após o tratamento térmico à 800 ^{o}C por 2 horas apresentaram uma morfologia composta de fibras e placas apresentando a fase supercondutora BSCCO-2212, fato este também comprovado pela medida de condutividade elétrica.

Referências

1 COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. parte I: fundamentação teórica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** São Carlos, v. 22, n. 2, p. 12-20, 2012.

2 VAKIFAHMETOGLU, C. Fabrication and properties of ceramic 1D nanostructures from preceramic polymers: a review. **Advances in Applied Ceramics,** Beads, v. 10, n. 4, p.188-204, 2011.

3 RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics,** Califórnia, v.102, n. 12, p. 1-18, 2007.

4 LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheeel? **Advanced Materials,** Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

5 LI, D.; XIA, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. **Nano Letters,** Berkley, v. 4, n. 5, p. 933-938, 2004.

6 DAI, Y.; LIU, W.; FORMO, E.; SUN, Y.; XIA, Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymers for Advanced Technologies,** New Jersey, v. 22, n. 3, p. 326-338, 2011.

7 ONISIH, M.; KOHGO, T.; CROGUSA, Y.; WATANABE, K.; KYOTO, M.; WATANABE, M. Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibers drawn from melt-quenched glass preforms. **Japanese Journal of Applied Physics,** Tokyo, v. 29, n. 1, p. 64-66, 1990.

8 MIAO, H.; DIEZ, L. A.; ANGUREL, L. A.; PENA, J. I.; FUENTE, G. F. Phase formation and microstructure of laser floating zone grown BSCCO fibers: reactivity aspects. **Solid State Ionics,** Amsterdam, v. 101, n. 103, p. 1025-1032, 1997.

9 BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fibers fabrication technique. **Biootechnology Advances,** Oxfrod, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

10 FOMHALS, A. **Artificial fober construction**. Patente US210933, 1938.

11 DOSHI, J; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Eletrostatics,** Amsterdam, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.

12 WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International,** Sussex, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.

13 ALVES, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO_2 por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. 2008. 136 f. **Tese (Doutorado)** – Escola de Engeharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

14 FENG, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. **Physics of Fluids,** Melville, v. 14, n. 11, p. 3912-3926, 2002.

15 COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de polímeros em solução. parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** São Carlos, v. 22, n. 2, p. 30-38, 2012.

16 MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZNYSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solutuion blow spinning: a new method to produce micro – and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

17 EISBERG, R. M.; LERNER, L. S. **Física fundamentos e aplicações**. São Paulo: McGraw-Hill, 1982, v. 2, p.23-35.

18 OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS, W. J.; MEDEIROS, E. S. *Nano and submicrometric fibers of Poly(D,L-Lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables.* **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 122, n. 5, p. 3396-3405, 2011.

19 REOLOGIA. Florianópolis: UFSC, 2010. Apostila. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/ Ensino/ Graduacao/ Disciplinas/ Exclusivo/ Inserir/ Anexos / LinkAnexos/ reologia% 20brookfield.pdf e http://enq.ufsc.br/disci/ eqa5415/REOLOGIA% 20DE% 20FLUIDOS %20-% 20apostila.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2012

20 MCKEE, M. G.; WILKES, G. L.; COLBY, R. H.; LONG, T. E. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. **Macromolecules,** Washington, v. 37, n. 5, p. 1760-1767, 2004.

21 CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Electrospinning of poly(vinyl pyrrolidone): effects of solvents on electrospinnability for the fabrication of poly(p-phenylenevinylene) and TiO2 nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 114, n. 5, p. 2777-2791, 2009.

22 FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer,** Oxford, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.

23 ARINSTEIN, A.; ZUSSMAN, E.; Electrospun Polymer nanofibers: mechanical and thermodynamic perspectives. **Journal of Polymers Science,** New Jersey, v. 49, n. 10, p. 691-707, 2011.

24 CUI, W.; LI, X.; ZHOU, S.; WENG, J. Investigation on process parameters of electrospinning system through orthogonal experimental design. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 103, n. 5, p. 3105-3112, 2007.

25 FURUSHIMA, Y.; ISHIKIRIYAMA, K.; UENO, Y.; SUGAYA, H. Analysis of the state of water in polyvinylpyrrolidone aqueous solutions using DSC method. **Thermochimica Acta,** Amsterdam, v. 538, n. 1, p. 43-47, 2012.

26 TAN, Y. Y.; CHALIA, G. Glass transition temperature of poly(N-vinyl pirrolidone) and the effect of water. **Polymer,** Oxford, v. 17, n. 10, p. 739-740, 1976.

27 BUERA, M. P.; LEVI, G.; KAREL, M. Glass transition in poly(vinyl pirrolidone): effect of molecular weight and diluentes. **Biotechnology Progress,** Washington, v. 8, n. 2, p. 144-148, 1992.

28 MAENSIRI, S.; NUANSING, W.; KLINKAEWNARONG, J.; LAOKUL, P.; KHEMPRASIT, J. Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning. **Journal of Colloid and Interface Science,** San Diego, v. 297, n. 2, p. 578-583, 2006.

29 ORTEGA, M. M. C.; GARCIA, J. R.; RODRIGUES, F.; LUNA, A. N.; FRANCO, P. J. H. Fibrous menbranes of cellulose acetate and poly(vinyl pyrrolidone) by electrospinning method: preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 116, n. 4, p. 1873-1878, 2010.

30 DU, Y. K.; YANG, P.; MOU, Z. G.; HUA, N. P.; JIANG, L. Thermal decomposition behaviors of PVP coated on platinum nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 99, n. 4, p. 23-26, 2006.

31 LI, D.; MACCANN, J. T.; XIA, Y.; MARQUEZ, M. Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society,** New Jersey, v. 89, n. 6, p. 1861-1869, 2006.

32 YANG, Q.; LI, Z.; HONG, Y.; ZHAO, Y.; QIU, S.; WANG, C. E.; WEI, Y. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pirroidone) nanofibers with electrospinning. **Journal of Polymer Science,** New Jersey, v. 42, n. 20, p. 3721-3726, 2004.

33 CENA, C. R.; CARVALHO, C. L.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Influência dos parâmetros de deposição na obtenção de fibras de poli(vinil pirrolidona) pela técnica de blow-spinning. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS- CBECiMat, 20., 2012, Joinville. Anais... São Paulo: [s.n.], 2012. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/trabalhos-completos-cbecimat.php>. Acesso em: 6 dez. 2012.

34 LI, D.; XIA, Y. Fabricationof titânia nanofibers by electrospinning. **Nano Letters,** Berkley, v. 3, n. 4, p. 555-560, 2003.

35 LI, D.; WANG, Y.; XIA, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nano Letters,** Berkley, v. 3, n. 8, p. 1167-1171, 2003.

36 SAHOO, B.; PANDA, P. K. Preparation and characterization of barium titanate nanofibers by electrospinning. **Ceramics International,** Oxford, v. 38, n. 6, p. 5189-5193, 2012.

37 SIGMUND, W.; YUH, J.; PARK, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A.; TAYLOR, J.; NINO, J. C. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal American Ceramic Society,** New Jersey,v. 89, n. 2, p. 395-407, 2006.

38 BRINKER, C .J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic, 1990.

39 LEBBOU, K.; YOSHIKAWA, A.; KIKUCHI, M.; FUKUDA, T.; ADAD, M. T. C.; BOULON, G. Superconductor Bi2212 fiber growth from the melt by micro-pulling down technique. **Physica C,** Amsterdam, v. 336, n. 3-4, p. 254-260, 2000.

40 COSTA, F. M.; SILVA, R. F.; VIERIA, J. M. Phase transformation kinetics during thermal annealing of LFZ Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibers in the range 800-870^{o}C. **Physica C,** Amsterdam, v. 323, n. 1-2, p. 23-41, 1999.

41 BLINKE, O.; NASS, R. Synthesis and characterization of PZT fibers via sol-gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** Dordrecht, v. 13, n. 1-3, p. 1023-1026, 1998.

42 GOTO, T.; SUGISHITA, T.; KOJIMA, K. A new fabrication process of Y1Ba2Cu4O8 superconducting filament by solution spinning method under ambiente pressure. **Physica C,** Amsterdam, v. 171, n. 5-6, p. 441-443, 1990.

43 ZHANG, M.; WANG, X. D.; WANG, F. M.; SALVADO, I. M. M.; VILARINHO, P. M.; LI, W. C. Preparation and ferroelectric properties of PZT fibers. **Ceramics International,** Oxford, v. 31, n. 2, p. 281-286, 2005.

44 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 17. ed. USA: John Wiley e Sons, 2007.

45 KIM, C. J.; GUIRE, M. R.; ALLEN, C. J.; SAYIR, A. Growth and characterization of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibers. **Materials Research Bulletin,** Oxford, v. 26, n. 1, p. 29-39, 1991.

46 CARRASCO, M. F.; AMARAL, V. S.; VIEIRA, J. M.; SILVA, R. F.; COSTA, F. M. The effect of current direction on superconducting properties of BSCCO fibers grown by an electrically assisted laser floating zone process. **Superconductor Science and Technology,** Bristol, v. 19, n. 1, p. 15-21, 2006.

47 CARRASCO, M. F.; AMARAL, V. S.; SILVA, R. F.; VIEIRA, J. M.; COSTA, F. M. Annealing time effect on Bi-2223 phase development in LFZ and EALFZ grown superconducting fibers. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 252, n. 14, p. 4957-4963, 2006.

48 HUANG, Y.; FUENTE, G. F.; SOTELO, A.; BADIA, A.; LERA, F.; NAVARRO, R.; RILLO, C.; IBANEZ, R.; BELTRAN, D.; SAPINA, F.; BELTRAN, A. (Bi,Pb)2Sr2Ca2Cu3O10+δ superconductor composites: ceramics vs. fibers. **Physica C,** Amsterdam, v. 185, n. 189, p. 2401-2402, 1991.

49 CARRASCO, M. F.; AMARAL, V. S.; SILVA, R. F.; COSTA, F. M. Electrical assisted laser floating zone (EALFZ) qrowth of 2212-BSCCO superconducting fibers. **Applied Surface Science,** Amsterdam, v. 257, n. 12, p. 5283-5286, 2011.

50 MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element. **Japanese Journal of Applied Physics,** Tokyo,v. 27, n. 2, p. 209-210, 1988.

51 SCHRIEFFER, J. R. **Handbook of high temperature superconductivity theory and experiment**. New York: Great Britain, 2007. 627 p.

52 WONGNG, W. Phase formation of high-Tc superconducting oxides in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glass. **American Ceramic Society Bulletin,** Westerville, v. 71, n. 8, p. 1261-1266, 1992.

53 MAJEWSKI, P. Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag. **Superconductor Science & Technology,** Bristol, v. 10, n. 7, p. 453-467, 1997.

54 GOGIA, B.; KASHYAP, S. C.; PANDYA, D. K.; CHOPRAT, K. L. Possible degradation mechanism of BSCCO superconductors. **Superconductor Science and Technology,** Bristol, v. 6, n. 2, p. 497-506, 1993.

55 TAKANO, M. High-Tc phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal of Applied Physics,** Tokyo, v. 27, n. 6, p. L1041-L1043, 1988.

56 TAKEDA, Y. Annealing effects on the Pb-doped 2223 phase under various temperatures and oxygen pressures. **Physica C**, Amsterdam, v. 159, n. 6, p. 789-793, 1989.

57 WANG, W. G. Effect of (Pb,Bi)(3)Sr2Ca2CuOy phase on critical current density of Ag/(Bi,Pb)(2)Sr2Ca2Cu3O10 tapes. **Physica C,** Amsterdam, v. 297, n. 1-2, p. 1-9, 1998.

58 JIANG, J. Evolution of core density of Ag-Clad Bi-2223 tapes during process. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity,** Piscataway, v. 11, n. 1, p. 3561-3564, 2001.

59 ALKOY, E. M.; DAGDEVIREN, C.; PAPILA, M. Processing conditions and aging effect on the morphology of PZT electrospun nanofibers, and dielectric properties of the resulting 3-3 PZT/polymer composite. **Journal American Ceramic Society,** New Jersey, v. 92, n. 11, p. 2566-2570, 2009.

60 CUI, X. M.; LYOO, W. S.; SON, W. K.; PARK, D. H.; CHOY, J. H.; LEE, T. S.; PARK, W. H. Fabrication of YBa2Cu3O7-δ superconducting nanofibers by electrospinning. **Superconductor Science and Technology,** Bristol, v. 19, n. 1, p. 1264-1268, 2006.

61 SANTOS, D. I.; CARVALHO, C. L.; SILVA, R. R.; AEGERTER, M. A.; BALACHANDRAN, U.; POEPPEL, R. B. Superconducting films made by spin-coating with acetate solutions. **Ceramic Transactions Superconducting,** New York, v. 18, n. 3, p. 263-269, 1990.

62 GONCALVES, N. S.; CARVALHO, J. A.; LIMA, Z. M.; SASAKI, J. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by x-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters,** Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 36-38, 2012.

63 LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERRUCI, A. P. T. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros,** São Carlos, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

64 BARRA, G. Fundamentos de reologia de materiais polimpéricos. Florianópolis: [s.n.], 2002. 6 p. Disponível em: <http://emc5744.barra. prof.ufsc.br/Reologia %20parte %201.pdf>. Acesso em: 13 maio 2012. Apostila de Processos.

65 GASPARINI, T. M.; BRETAS, R. E. S.; SILVA, A. B.; GREGÓRIO, Jr. R. Processing and characterization of oriented electrospun Poly(vinylidene fluoride) mats. **Journal of Polymer Science,** New Jersey, v. 50, n. 3, p. 1304-1311, 2012.

66 HONG, H. K.; PARK, C. K.; GONG, M, S. Preparation of Ag/PVP nanocompósitos as a solid precursor for silver nanocolloids solution. **Bulletin of the Korean Chemical Society,** Seul, v. 31, n. 5, p. 1252-1256, 2010

67 PENICHE, C.; ZALDIVAR, D.; PAZOS, M.; PAZ, S.; BULAY, A.; ROMAN, J. S. Study of the thermal degradation of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry-FTIR. **Journal of Applied Polymer Science,** New Jersey, v. 50, n. 1, p. 485-493, 1993.

68 BARAKAT, N. A. M.; PARK, S. J.; KHIL, M. S.; KIM, H. Y. Preparation of MnO nanofibers by novel hydrothermal treatment of manganese acetate/PVA electrospun nanofibers mats. **Materials Science and Engineering B,** Amsterdam, v. 162, n. 3, p. 205-208, 2009.

69 SUNSHINE, S. A.; SIEGRIST, T.; SCHNEEMEYER, L. F.; MURPHY, D. W.; CAVA, R. J.; BATLOGG, B.; DOVER, R. B.; FLEMING, J. V.; GLARUM, S. H.; NAKAHARA, S.; FARROW, R.; KRAJEWSKI, J. J.; ZAHURAK, S. M.; WASZCZAK, J. V.; MARSHALL, J. H.; MARSH, P.; RUPP, L. W.; PECK, W. F. Structure and physical properties of single crystals of the 84K superconductor Bi2,2Sr2Ca0,8Cu2O8+δ. **Physical Review B,** College Park, v. 38, n. 1, p. 893-896, 1988.

70 TORSONI, G. B. **Estudo da influência do tratamento térmico em filmes supercondutores, do sistema BSCCO obtido pela técnica de spin-coating**. 2012. 145 f. **Tese (Doutorado)** – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

71 FREITAS, G. Q. **Construção de uma junção Josephson em filmes finos supercondutores do sistema Bi1.8Pb0.4Sr2CaCu2Ox tratados termicamente em um forno microondas doméstico**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

Apêndice A

Descrição detalhada dos materiais empregados no trabalho.

Tabela A1 - Elementos para síntese do BSCCO

Fórmula química	**$Sr(NO_3)_2$**	**$Bi(NO_3)_3.5H_2O$**
Nome	Nitrato de estôncio	Nitrato de Bismuto (III) Pentahidratado
Fabricante	Vetec Química Fina LTDA	Vetec Química Fina LTDA
Pureza	99%	98%
Código	667	661
Lote	940034	931236
P.M.	211,63 g/mol	485,07 g/mol
Aparência	Pó branco	Pó branco cristalino
Densidade	298 g/mL	2,83 g/mL
Ponto de fusão	570 ^oC	30 ^oC
Ponto de ebulição	645 ^oC decompõe	75 - 80 ^oC decompõe
Solubilidade	Insolúvel em água Solúvel em amônia	Insolúvel em água

Tabela A2 - Elementos para síntese do BSCCO

Fórmula química	**$C_4H_6CaO_4$**	**$C_4H_6CuO_4.H_2O$**
Nome	Acetato de cálcio	Acetato de cobre (II) monohidratado
Fabricante	FlukaChemika	FlukaChemika
Pureza	93%	99%
Código	190	690
Lote	290022	297353
P.M.	158,17 g/mol	199,65 g/mol
Aparência	Pó branco	Pó verde cristalino
Densidade	1,60 g/mL	1,88 g/mL
Ponto de fusão	160 ^oC	115 ^oC
Ponto de ebulição	34,7g/100mL em 20^oC	240 ^oC
Solubilidade	FlukaChemika	Solúvel em água

Tabela A3 - Elementos para preparo da solução do BSCCO

Fórmula química	**CH_3COOH**	**NH_4OH**
Nome	Ácido Acético	Hidróxido de amônia
Fabricante	EcibrafarmaceuticsLtda	SynthLtda
Pureza	-	Não informado
Código	036	H200101BJ
Lote	11046	124830
P.M.	60,05 g/mol	35,05 g/mol
Aparência	Líquido incolor	Líquido incolor
Densidade	1,05g/mL	0,91g/mL
Ponto de fusão	16,5 ^oC	-57,5 ^oC
Ponto de ebulição	118,1 ^oC	37,7 ^oC
Momento dipolar	1,74D (gases)	-
Acidez (pKa)	4,76	-
Solubilidade	Miscível	Miscível

Tabela A4 - Elementos para preparo da solução de PVP

Fórmula química	**C_3H_8O**	**$(C_6H_9NO)_n$**
Nome	Álcool Isopropílico	Poli(vinil pirrolidona)
Fabricante	Exodo Científica Ltda	Sigma-Aldrich
Pureza	99,5%	99%
Código	-	-
Lote	1155	-
P.M.	60,10 g/mol	150.000 g/mol
Aparência	Líquido incolor	-
Densidade	0,78 g/mL	-
Ponto de fusão	-89 ^{o}C	-
Ponto de ebulição	82,3 ^{o}C	-
Momento dipolar	1,66 D (gás)	-
Acidez (pKa)	16,5	-
Solubilidade	Miscível	Altamente Solúvel