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

MAYCON ROTTA

**APLICAÇÃO DA NOVA TÉCNICA DE *SOLUTION BLOW-SPINNING*
(SBS) NA PRODUÇÃO DE FIOS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES
NANOMÉTRICOS DOS SISTEMAS (TR)BCO E BSCCO**

Ilha Solteira
2018

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MAYCON ROTTA

**APLICAÇÃO DA NOVA TÉCNICA DE *SOLUTION BLOW-SPINNING*
(SBS) NA PRODUÇÃO DE FIOS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES
NANOMÉTRICOS DOS SISTEMAS (TR)BCO E BSCCO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR em ciências dos materiais.

Área do conhecimento: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Rafael Zadorosny

Ilha Solteira
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R851a Rotta, Maycon.
Aplicação da nova técnica de Solution Blow-Spinning (SBS) na produção de fios cerâmicos supercondutores nanométricos dos sistemas (TR)BCO e BSCCO / Maycon Rotta. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
137 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Nanofios. 2. Supercondutor. 3. Fiação por sopro. 4. Polivinilpirrolidona - PVP. 5. (TR)BCO. 6. BSCCO.


Raiane da Silva Santos

Signtec - Sistema Técnico de Serviço
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

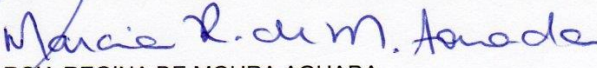
TÍTULO DA TESE: Aplicação da Nova Técnica de Solution Blow-Spinning (SBS) na produção de Fios Cerâmicos Supercondutores Nanométricos dos Sistemas (TR)BCO e BSCCO


AUTOR: MAYCON ROTTA

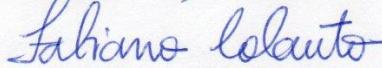
ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dra. MARCIA REGINA DE MOURA AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. FABIANO COLAUTO
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos


Prof. Dr. MAYCON MOTTA
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos

Ilha Solteira, 05 de fevereiro de 2018

DEDICATÓRIA

À minha esposa Aline Franzano Rotta por todo apoio e paciência que tem me oferecido e, mais especificamente, durante o período em que estive imerso me dedicando à produção deste trabalho. E especialmente, a minha mãe Judith Virginia de Souza Rotta, que apesar de todas as dificuldades, sempre me incentivou e ofereceu as melhores condições “possíveis” para que eu pudesse sonhar em um dia poder cursar um doutorado.

AGRADECIMENTOS

Especialmente ao Prof. Rafael Zadorosny por ter acreditado em mim e me oferecido a oportunidade de concluir mais uma etapa em minha vida. Nunca vou esquecer das orientações, das dicas e ensinamentos que vão além de uma simples formação que se espera em um doutorado.

Não poderia esquecer do Prof. Cláudio Luiz Carvalho, o Macgyver do GDAM, sem seus incríveis conhecimentos e ensinamentos jamais conseguiria realizar este trabalho.

Aos inesquecíveis amigos Thiago César Gimenes, Gisele Aparecida de Souza e Alexsander Lourenço Pessoa que sempre me apoiaram e, lembrar que, sem as suas ajudas, dicas e ensinamentos seria muito mais difícil concluir este trabalho.

Não poderia também deixar de agradecer ao amigo Élton José de Souza por sua dedicação, disposição e extrema competência. Sempre orientando e ajudando para que as melhores imagens fossem obtidas por MEV.

Sem a condição de citar todos os nomes, mesmo assim, gostaria de agradecer a todos os amigos que frequentam o momento do cafezinho todas as manhãs e tardes, sentirei saudades.

E por último à CAPES e ao IFMS pelo apoio financeiro e por possibilitar o meu afastamento para esta importante capacitação profissional.

Resumo

As propriedades diferenciadas de materiais nanoestruturados, provenientes do efeito de escala, tem chamado muita atenção nos últimos anos. Tais características, fazem desses materiais propícios para o emprego em nanoeletrônica, nanofiltração, engenharia tecidual e outros. Isso, aliado a miniaturização dos dispositivos, tem gerado uma grande demanda por materiais com características aprimoradas, desenvolvimento de novas técnicas de produção e aprimoramento das já existentes, tudo isso associado a um menor custo de produção e uma maior produtividade.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre o emprego da técnica de “Solution Blow-spinning” (SBS) na produção de nano e microfios supercondutores dos sistemas cerâmicos (TR)BCO e BSCCO. Esta recente técnica tem se destacado por apresentar maior taxa de produção, baixo custo e fácil implementação quando comparado com técnicas já consolidadas.

Primeiramente foram produzidas fibras de PVP puro onde foi possível extrair informações referentes às variáveis de produção tais como: taxa de injeção, pressão do ar, distância de trabalho e escolha do diâmetro da agulha interna. Em seguida, a produção dos nano/microfios de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) obtidos por SBS revelaram detalhes referente à produtividade, reprodutibilidade e das características morfológicas dos fios cerâmicos obtidos com o emprego da referida técnica. Posteriormente, as melhores condições de síntese observadas na produção do YBCO foram utilizadas na obtenção dos nano/microfios supercondutores de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GdBCO) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (BSCCO). Por fim, as análises de MEV confirmaram a obtenção de nano/microfios de YBCO com diâmetro médio de 359 nm e, para GdBCO e BSCCO, de 531 nm e 635 nm respectivamente. A obtenção das fases cerâmicas supercondutoras é mostrada nas análises de DRX. Medidas magnéticas AC e DC mostraram a transição de fase normal/supercondutora com $T_c \sim 92$ K para o YBCO, $T_c \sim 93$ K para o GdBCO e de $T_c \sim 80$ K para o BSCCO.

Palavras-chave: Nanofios. Supercondutores. Blow-Spinning.

Abstract

The single properties presented by nanostructured materials is due to a scale effect and have been attracted much attention in recent years. Such characteristics make these materials suitable for applications in nanoelectronics, nanofiltration, tissue engineering and so on. These issues coupled with the miniaturization of the devices, have generated a great demand for materials with improved characteristics, development of new production techniques and improvement of the existing ones. All such things are associated with lower production costs and higher productivity.

In this work is presented a study focused on the use of the "Solution Blow-spinning" technique (SBS) in the production of superconducting nano and microwires of the ceramic systems (TR)BCO and BSCCO. This new technique has payed attention due to its higher production rate, low cost and easy implementation when compared to other consolidated techniques.

First, pure PVP fibers were produced to obtain information related to the production variables such as: injection rate, air pressure, working distance and choice of the internal needle diameter. Then, the production of nano/microwires of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), obtained by SBS, revealed details regarding the productivity, reproducibility and morphological characteristics of the ceramic wires. Consequently, the best synthesis conditions were used to obtain the $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GdBCO) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (BSCCO) superconducting nanowires. Finally, SEM analysis confirmed the production of nanoscale YBCO with average diameter of 359 nm and, for GdBCO and BSCCO, of 531 nm and 635 nm, respectively. The formation of the desired phases of the superconducting ceramic was confirmed by XRD analyzes. AC and DC magnetic measurements showed the normal/superconducting phase transition with $T_c \sim 92$ K for YBCO, $T_c \sim 93$ K for GdBCO and $T_c \sim 80$ K for BSCCO.

Keywords: Nanowires. Superconductors. Blow-Spinning.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** Representação esquemática de nanoestruturas 1D juntamente com algumas de suas características distintas. _____ 25
- Figura 2–** Número de publicações usando “electrospinning” entre 1998 e 2014. ____ 29
- Figura 3 -** Arranjo experimental básico da técnica de eletrofiação, (a) deposição vertical e (b) deposição horizontal. _____ 29
- Figura 4 –** Número de publicações usando SBS entre 2009 e 2016. _____ 31
- Figura 5 –** Potencial utilização em tecidos vivos. As imagens mostram a aplicação de uma manta de PLA (Biopolímero Ácido Poliláctico). (a) Mão totalmente revestida pela manta de fibras poliméricas e (b) remoção parcial, demonstrando a formação de um revestimento sobre a pele, sem à ela nada causar. _____ 32
- Figura 6 –** Arranjo experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS). ____ 32
- Figura 7 –** Microfotografias obtidas por uma câmera de alta velocidade. Na ponta da agulha interna, a solução polimérica forma um cone (1). A região dentro das linhas tracejadas foi ampliada e é mostrada nas imagens de 2 a 4. Jatos da solução polimérica próximos à ponta do cone podem ser vistos fluindo em direção ao coletor (2-4)¹⁴. _____ 33
- Figura 8 -** Aumento da viscosidade da solução polimérica com o aumento da concentração de polímero. _____ 34
- Figura 9 –** Microscopia eletrônica do polimetil-metacrilato (PMMA) em pentafluorodecil, obtido por SBS para diferentes concentrações de PMMA em solução. (a) diluído, (b) semi-diluído e (c) concentrado. _____ 35
- Figura 10 –** (a) Representação esquemática da vinilpirrolidona e de uma unidade monomérica de PVP contendo N-vinilpirrolidona; (b) Exemplo de ligação via oxigênio, entre o PVP e o metal. Também é representado um esquema de ressonância onde o elétron troca de posição no anel lactama sem, entretanto, mudar a posição dos átomos no mesmo. _____ 39
- Figura 11 –** Comportamento da resistividade em função da temperatura. _____ 44
- Figura 12 -** Descontinuidade do calor específico em função da temperatura em um supercondutor de Alumínio comparado com o estado normal. _____ 45

Figura 13 - Diamagnetismo perfeito apresentando abaixo da temperatura crítica do supercondutor.	46
Figura 14 – Campo magnético crítico para Pb, Hg e In em função da temperatura. Acima de $H_C(T)$ os materiais perdem sua característica supercondutora.	46
Figura 15 – Campo magnético crítico para Pb, Hg e In em função da temperatura. Acima de $H_C(T)$ os materiais perdem sua característica supercondutora.	48
Figura 16 – Em (a), temos a estrutura de um vórtice de Abrikosov isolado e em (b), as supercorrentes JS, a indução magnética B e o parâmetro de ordem Ψ nas proximidades de um vórtice.	49
Figura 17 – Estrutura ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	51
Figura 18 – Resistividade no plano a-b em função da temperatura para YBCO com diferentes quantidades de oxigênio (xn).	52
Figura 19 – Estrutura ortorrômbica do $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$.	53
Figura 20 – Junção Josephson composta por dois supercondutores separados por uma fina camada de material isolante. Um espaçador constituído de um metal normal ou um supercondutor mais fraco também pode ser usado.	55
Figura 21 – Saltos de Shapiro obtidos através da irradiação da Junção Josephson por diferentes níveis de potência de micro-ondas, onde pode-se ver os picos de corrente separados por $v_0/2e$. Na vertical a escala é em $\mu V/cm$ e na horizontal nA/cm.	56
Figura 22 - Equipamento para aplicação da técnica de SBS construído para estudo e produção das nanoestruturas.	65
Figura 23 – Representação esquemática das rotas de tratamento e oxigenação a que foram submetidas as amostras produzidas (a) (TR)BCO e (b) BSCCO.	70
Figura 24 – Viscosidade cinemática em função da concentração de PVP. Onde R é a qualidade do ajuste da curva. Quanto mais próximo de 1,0, mais próximo do real.	77
Figura 25 – MEV das amostras produzidas com 3% de PVP. (a) amostra P3-30 com taxa de injeção de 30 $\mu L/min$, (b) amostra P3-50 com taxa de injeção de 50 $\mu L/min$ e (c) amostra P3-100 com taxa de injeção de 100 $\mu L/min$.	78
Figura 26 – As micrográficas das amostras produzidas com 5% de PVP e seus respectivos histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras: (a-b) amostra	

<i>P5-30 com 30 $\mu\text{L}/\text{min}$; (c-d) amostra P5-50 com taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$; (e-f) amostra P5-100 com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	79
Figura 27 – <i>Fina manta polimérica referente a amostra 5-50 depositada sobre uma tela de aço usada como anteparo sobre o coletor.</i>	80
Figura 28 – <i>As micrografias das amostras produzidas com 10% de PVP e seus respectivos histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras: (a-b) amostra P10-30 com 30 $\mu\text{L}/\text{min}$; (c-d) amostra P10-50 com taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$; (e-f) amostra P10-100 com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	81
Figura 29 – <i>Manta de polimérica referente a amostra P10-100, com 10% de PVP injeta a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	82
Figura 30 - <i>Morfologia e a distribuição dos diâmetros das fibras produzidas empregando agulhas de diferentes diâmetros: (a-b) agulha 22G de 0,70 mm; (c-d) agulha 25G de 0,50 mm; (e-f) agulha 27G de 0,40 mm.</i>	84
Figura 31 – <i>Manta no estado verde referente a amostra Y10-11, com 10% de PVP e razão Ac:PVP = 1:1 injetada a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	87
Figura 32 - <i>Morfologia e distribuição dos diâmetros dos fios produzidos a partir da amostra Y10-11 composta por 10% de PVP e uma razão Ac:PVP = 1:1 e injetada a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, (a) micrografia e (b) histograma.</i>	88
Figura 33 – <i>Manta no estado verde com concentração de 5% de PVP e injetadas a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (a) Y5-11A de razão Ac:PVP = 1:1 e (b) Y5-51A de razão Ac:PVP = 5:1.</i>	89
Figura 34 – <i>MEV e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-11 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 1:1: (a-b) Y5-11A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c-d) Y5-11B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	90
Figura 35 – <i>MEV e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-51 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 5:1: (a-b) Y5-51A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c-d) Y5-51B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.</i>	91
Figura 36 – <i>Análises térmicas TGA/DTA das amostra estudadas. (a) amostra puramente polimérica, usada como referência, (b) Y10-11, (c) Y5-11 e (d) Y5-51. O pico endotérmico em (a) em 430°C é referente a degradação do PVP. Em (c) e (d), o pico próximo a 740°C indica o começo da cristalização da fase YBCO.</i>	94

-
- Figura 37** – Uma manta no estado verde muito grossa dificulta o processo de obtenção dos fios cerâmicos. (a-b) Foto de uma manta de espessura da ordem e 3,0 mm referente à amostra Y10-11, (c) micrografia obtida por MEV da manta no estado verde, confirmando a presença de fios e (d) micrografia onde pode-se observar que o formato de fio deu lugar a uma estrutura parecida com flocos. _____ 96
- Figura 38** – Problemas observados durante o tratamento térmico da amostra Y51-1. (a) amostra sem formato específico e (b) os fios que faziam parte da manta no estado verde se fundiram. _____ 97
- Figura 39** – MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico da amostra Y10-11B em duas diferentes ampliações e seu respectivo histograma. _____ 98
- Figura 40** – Micrografias dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico em duas diferentes ampliações e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-11 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP= 1:1, (a) amostra Y5-11A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e (b) Y5-11B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. _____ 99
- Figura 41** – Micrografias dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico em duas diferentes ampliações e seus respectivos histogramas da amostra Y5-51 (concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP= 5:1). (a) amostra Y5-51A, de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, e (b) Y5-51B, de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. _____ 100
- Figura 42** – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra Y5-51A. Os fios foram obtidos ao submergir um pedaço da manta em álcool isopropílico e ser agitada em ultrassom. (a) manta cerâmica após tratamento térmico, (b) vários fios cerâmicos após banho em ultrassom, (c) e (d) nanofios cerâmicos de YBCO isolados apresentando diâmetro da ordem de 400 nm. _____ 102
- Figura 43** – Difractogramas de raios-x dos fios cerâmicos produzidos : (a) Ficha padrão JCPDS-78-2273 referente à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), (b) amostra Y5-51A de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1 e taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c) amostra Y5-51B de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, (d) amostra Y5-11A de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (e) amostra Y5-11B de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e (f) amostra Y10-11 de concentração 10% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Note que as amostras apresentam grande correspondência com a carta de referência. 104

-
- Figura 44** – Tamanho médio do cristalito das amostras produzidas. Os dados foram organizados das amostras de menor para as de maior diâmetro médio. _____ 105
- Figura 45** – Micrografias da amostra GdBCO (Gd5-31A) em verde em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. Amostra de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 3:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 75 kPa : (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x. _____ 107
- Figura 46** – Micrografias da amostra de BSCCO (BS5-51A), em verde, em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. Amostra de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 5:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 60 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x. _____ 108
- Figura 47** – Análise térmicas TGA/DTA da amostra de Gd5-31A. _____ 109
- Figura 48** – Análise térmicas TGA/DTA da amostra BS5-51A. _____ 110
- Figura 49** – Micrografias da amostra Gd5-31A após o tratamento térmico em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. A amostra foi produzida com concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 3:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 75 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x. _____ 111
- Figura 50** – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra Gd5-31A após a manta ser submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. Os nanofios cerâmicos isolados são longos e possuem diâmetro da ordem de 300 nm. _____ 112
- Figura 51** – Micrografias da amostra BS5-51A após o tratamento térmico em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. A amostra foi produzida com concentração de 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1, injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 60 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x. _____ 113
- Figura 52** – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra BS5-51A após submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. Em (a) é mostrada uma grande quantidade de fios e em (b), um longo nanofio cerâmico de diâmetro da ordem de 500 nm e comprimento de $\sim 13 \mu\text{m}$. _____ 114

-
- Figura 53** – Difratoograma de raios-x da amostra cerâmica Gd5-31A. Os índices de Miller são referentes a carta JCPDS 86-0474 da fase $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$. _____ 116
- Figura 54** – Difratoograma de raios-x da amostra cerâmica de BSCCO. Apesar de haver duas fichas JCPDS que representam os picos da fase $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, os índices de Miller são referentes à carta JCPDS 41-0317, a qual apresentou maior compatibilidade. _____ 117
- Figura 55** – Micrografias mostrando a disposição e a distância entre os eletrodos. Estes foram feitos com o uso de tinta prata em dois pedaços da mesma manta da amostra Y5-51B. Em (a), por conveniência, chamada de posição 1 e, em (b) posição 2. Os pares de eletrodos foram fixados transversalmente uns aos outros. _____ 118
- Figura 56** – Em (a) é mostrado Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada $dR/dTxT$ para a amostra Y5-51B com os eletrodos dispostos na posição 1. A derivada foi obtida pela suavização da curva RxT . ____ 119
- Figura 57** – Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura (a) e derivada $dR/dTxT$ (b) para a amostra Y5-51B com os eletrodos dispostos na posição 2. A derivada foi obtida pela suavização da curva RxT . _____ 120
- Figura 58** – Medidas magnéticas da amostra Y5-51A de diâmetro médio de 375 nm. Em (a) é mostrado gráfico de MxT com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz. _____ 122
- Figura 59** – Medidas magnéticas da amostra Y5-51B de diâmetro médio de 984 nm. Em (a) é mostrado gráfico de MxT com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz. _____ 124
- Figura 60** – Medidas magnéticas da amostra Gd5-31A de diâmetro médio de 531 nm. Em (a) é mostrado gráfico de MxT com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz. _____ 125
- Figura 61** – Medidas magnéticas da amostra BS5-51A de diâmetro médio de 675 nm. Em (a) é mostrado gráfico de MxT com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz. _____ 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas críticas dos cupratos supercondutores mais estudados.	50
Tabela 2 – Características dos reagentes utilizados.	59
Tabela 3 - Nomenclatura das soluções sintetizadas. A letra inicial “Y” é referente ao sistema cerâmico, YBCO, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada.	62
Tabela 4 – Amostras puramente poliméricas sintetizadas. A letra inicial “P” representa que a amostra é puramente polimérica (PVP), o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 3%, 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes as taxas de injeção empregadas.	66
Tabela 5 – Nomenclatura das soluções sintetizadas. A letra inicial “Y” é referente ao sistema cerâmico, YBCO, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada. A letra “A” é referente à taxa de injeção de 60 µL/min e “B” á uma taxa de injeção de 100 µL/min.	67
Tabela 6 – Parâmetros usados na produção das amostras de GdBCO e BSCCO. As letras iniciais “Gd” ou “BS” se referem ao sistema cerâmico, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, é 5%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada. A letra “A” indica que a taxa de injeção empregada foi de 60 µL/min.	68
Tabela 7 – Viscosidade cinemática das soluções contendo de 0 à 10% em peso de PVP.	76
Tabela 8 – Taxa de injeção, pressão do ar e diâmetro médio das fibras poliméricas produzidas.	83
Tabela 9 – Diâmetro da agulha, pressão do ar, distancia de trabalho e diâmetro médio das fibras produzidas.	85
Tabela 10 – Viscosidade das soluções antes e após a adição dos acetatos metálicos.	87
Tabela 11 – Principais propriedades das mantas em estado verde.	92

Tabela 12 – Resumo das condições de produção e dos diâmetros médios das amostras em verde e após o tratamento térmico. Os dados foram organizados em ordem crescente dos diâmetros médios dos fios cerâmicos produzidos. _____ 101

Tabela 13 - Viscosidade das soluções empregadas na produção dos fios supercondutores de Gd5-31A e BS5-51A comparadas com a solução contendo PVP puro e Y551A(YBCO) utilizada como referência por ter apresentado os melhores resultados. _____ 106

Tabela 14 – Resumo das condições de produção e dos diâmetros médios das amostras Gd5-31A e de BS5-51A em verde e após o tratamento térmico. _____ 115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SBS - Solution Blow-Spinning
PVP - Poli(vinilpirrolidona)
1D - Uma dimensão
Bulk - Amostra de dimensões milimétricas ou ainda maior
Ni – Níquel
Ge – Germânio
Si – Silício
Bi – Bismuto
ES – Electrospinning
AC – Corrente alternada
DC – Corrente contínua
ddp – Diferença de potencial
PLA - Biopolímero ácido poliláctico
PMMA - Polimetil-metacrilato
DMF – Dimetilformamida
CVD - Deposição química a vapor
Beads – Gotas
Y – Ítrio
Ba – Bário
Cu – Cobre
O – Oxigênio
Gd – Gadolínio
Sr – Estrôncio
Ca – Cálcio
 T_c – Temperatura crítica de transição supercondutora
 H_c - Campo magnético crítico
Pb – Chumbo
Hg – Mercúrio
 J_c - Densidade de corrente crítica
GL - Teoria de Ginzburg – Landau

ξ - Comprimento de coerência
 λ_L - comprimento de penetração de London
HTSC - Supercondutores de alta temperatura crítica
La – Lantânio
YBCO - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
GdBCO - $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
BSCCO - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$
(TR) - Terras-raras
 i – Corrente elétrica
 i_c – Corrente elétrica crítica
 $\psi(\vec{r})$ – Parâmetro de ordem
 $\phi_L - \phi_R$ - Diferença de fase entre os parâmetros de ordem de dois supercondutores
 V – Diferença de potencial
 h - Constante de Planck
PS - Phase Slip
SI – Sistema internacional de unidades
Ac – Acetatos metálicos
 ω - Velocidade de rotação do coletor
 d - Distância de trabalho
MEV - microscopia eletrônica de varredura
TGA – análise termogravimétrica
DTA - análise térmica diferencial
DRX - Difratometria de Raios-X
 χ_{AC} – Susceptibilidade magnética em corrente alternada
 χ' - Susceptibilidade real
 χ'' - Susceptibilidade imaginária
ZFC – Resfriamento sob campo magnético nulo
FCC - Resfriamento na presença de campo magnético
 T_{irr} - Temperatura de irreversibilidade
 T_c^{wl} - Temperatura crítica de weak-links
 h_{AC} - Campo magnético de excitação

Sumário

Introdução	21
Capítulo 1	24
Revisão Literária	24
1.1 Materiais de tamanhos reduzidos	24
1.2 A técnica de eletrofiação – “electrospinning” (ES)	28
1.3 A técnica de fiação por sopro - “Solution Blow-Spinning”	30
1.3.1 Efeito do peso molecular e da concentração do polímero	34
1.3.2 Variáveis de produção	36
1.3.3 Fibras cerâmicas	40
1.4 O fenômeno da supercondutividade	43
1.4.1. Um pouco de história	43
1.4.2 Resistividade	44
1.4.3 Calor específico	44
1.4.4 Diamagnetismo perfeito	45
1.4.5 Supercondutores do Tipo I e do Tipo II	47
1.4.6 Supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)	49
1.4.7 Sistema (TR)BCO	51
1.4.8 Sistema BSCCO	52
1.5 Por que produzir supercondutores com escalas reduzidas?	54
Capítulo 2	58
Materiais e Métodos	58
2.1 Materiais	59
2.2 Preparo das soluções	60
2.2.1 Solução puramente polimérica	60
2.2.2 Solução contendo acetatos metálicos	60
2.2.2.1 Solução YBCO	60
2.2.2.2 Solução GdBCO	62
2.2.2.3 Solução BSCCO	62
2.3 Obtenção das nanoestruturas por Solution Blow-Spinning (SBS)	63
2.3.1 Produção das Nanofibras puramente poliméricas	66
2.3.2 Produção de nanofios YBCO	67
2.3.3 Produção de nanofios GdBCO e BSCCO	68
2.4 Tratamento térmico	68

2.5 Caracterizações	70
2.5.1 Viscosidade	70
2.5.2 Morfologia e diâmetro das amostras	71
2.5.3 Caracterização térmica	71
2.5.4 Difractometria de Raios-X (DRX)	72
2.5.5 Medidas elétricas	72
2.5.6 Medidas magnéticas	73
Capítulo 3	76
Resultados e Discussão	76
3.1 Fibras de PVP obtidas por Solution Blow-Spinning	76
3.1.1 Influência da concentração de PVP na reologia das soluções	76
3.1.2 Morfologia das fibras produzidas	77
3.1.3 Influência do diâmetro da agulha interna	83
3.2 Fios cerâmicos supercondutores obtidos por Solution Blow-Spinning	86
3.2.1 Fios supercondutores do sistema YBCO	86
3.2.1.1 Morfologia dos fios no estado verde e dificuldades de produção	87
3.2.1.2 Produtividade efetiva	92
3.2.1.3 Análises térmicas das amostras YBCO produzidas	93
3.2.1.4 Dificuldades observadas durante o tratamento térmico e reprodutibilidade.	95
3.2.1.5 Morfologia dos Fios cerâmicos de YBCO	98
3.2.1.6 Difractometria de Raios X dos Fios cerâmicos de YBCO	103
3.2.2 Fios supercondutores do sistema GdBCO e BSCCO	105
3.2.2.1 Morfologia dos fios de GdBCO e BSCCO no estado verde	106
3.2.2.2 Análises térmicas das amostras GdBCO e BSCCO produzidas	109
3.2.2.3 Morfologia dos Fios cerâmicos de GdBCO e de BSCCO	111
3.2.2.4 Difractometria de Raios X dos fios cerâmicos de GdBCO e de BSCCO	115
3.3 Comportamento supercondutor	117
3.3.1 Nanofios supercondutores de YBCO	117
3.3.1.1 Medidas elétricas dos nanofios de YBCO	117
3.3.1.2 Medidas Magnéticas dos nanofios de YBCO	121
3.3.2 Medidas magnéticas dos Nanofios supercondutores de GdBCO e de BSCCO	124
Capítulo 4	127
Conclusão	127
Referências	131

Introdução

Há algumas décadas a miniaturização de estruturas e dispositivos vêm se tornando essencial para a ciência e tecnologia moderna, em consequência a sociedade pode usufruir de seus benefícios ao tornar os produtos dela oriundos mais acessíveis. Um exemplo disto é o constante avanço dos materiais microestruturados, que são os responsáveis pelo desenvolvimento de uma microeletrônica de grande “performance”. Nesse sentido, destaca-se a invenção dos circuitos integrados e chips de fácil operação, sempre priorizando o baixo custo e consumo de energia^{1,2}. Nesse mesmo íterim foram desenvolvidas uma série de outras tecnologias, como os componentes de armazenamento de informações (memórias), ópticos e/ou magnéticos que possuem poucas dezenas de nanômetros³.

A miniaturização e popularização dos dispositivos tem gerado demanda industrial e incentivado pesquisas direcionadas à melhoria e/ou desenvolvimento de novos métodos de produção e também, das propriedades de diversos materiais em escala reduzida. Neste contexto, os supercondutores oferecem propriedades diferenciadas, o que abre grandes possibilidades na aplicação em escala industrial. Dispositivos como detectores de campos magnéticos (SQUIDS)⁴, detectores de fótons (single photon detectors)⁵, detectores de elétrons (single electron detectors)⁶, detectores de micro-ondas⁷ e infravermelho⁸ entre outros já foram produzidos. Propriedades diferenciadas como a dualidade entre phase slip⁹ e o tunelamento Josephson^{4,7} foram propostas^{9,10}. Estes argumentos juntos justificam o estudo, desenvolvimento e produção de dispositivos que se utilizem destas incríveis e peculiares propriedades, além do desenvolvimento de novas técnicas e

aprimoramento das já existentes na produção destes materiais em escalas reduzidas. Aqui, assim como propõe Vakifahmetoglu¹¹ e outros pesquisadores^{12,13}, serão considerados como nanoestruturas os materiais com diâmetro menor do que 1,0 μm . Também serão considerados como bons resultados, as amostras que apresentarem maior produtividade, reprodutibilidade, fios/fibras bem definidas, contínuas e com o menor diâmetro médio, pois, tem-se como um dos seus objetivos, a síntese de amostras de tamanhos reduzidos, submicro/nonométricos.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo principal a síntese de mantas fibrosas compostas por fios cerâmicos supercondutores dos sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ em escalas nano e submicrométricas. Para isso, foi empregada a recente e alternativa técnica de “Solution Blow-Spinning” (fiação por sopro, SBS). Proposta por Medeiros¹⁴ em 2009, esta técnica tem se mostrado eficiente, simples e barata na produção de fibras poliméricas e cerâmicas quando combinadas com processos sol-gel. Além disso, a técnica SBS, quando comparada com outras técnicas semelhantes, tal como, o electrospinning, apresenta vantagens como: maior taxa de produção sem perda de qualidade do material; não há necessidade da solução precursora ter uma constante dielétrica específica e não necessita de altíssimos campos elétricos (altas diferenças de potencial aplicada, da ordem de 20 kV) na região experimental.

A referida pesquisa foi subdividida em três etapas:

1. Produção de nanofibras puramente poliméricas com o objetivo de se observar e extrair informações referentes às variáveis de produção tais como: taxa de injeção, pressão do ar, distância de trabalho e escolha do diâmetro da agulha interna. Essas variáveis empregadas na técnica SBS, além de fornecerem informações sobre o comportamento do polímero adotado (Poli(vinilpirrolidona)-PVP) tal como a fiabilidade (capacidade de formar fios durante o processo), também fornecerem uma previsão dos diâmetros das nanoestruturas produzidas e dados sobre as condições de coleta.

2. Produção de fios cerâmicos supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de diâmetros nano e submicrométricos. Além disso, pela alteração da reologia da solução precursora usando diferentes concentrações de PVP e também diferentes razões acetato:PVP verificar sua influência na morfologia, produtividade, reprodutibilidade e

alterações nas propriedades físicas e químicas das amostras cerâmicas. Adicionalmente, todas as alterações realizadas também sofrem influência de parâmetros inerentes à técnica SBS, tais como taxa de injeção e pressão do ar. Estudos com esses fatores também foram feitos.

3. Emprego das melhores condições observadas na produção dos fios nano e submicrométricos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na produção de outros sistemas cerâmicos supercondutores tais como $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ e as consequentes caracterizações morfológica, física e química dos mesmos.

Capítulo 1

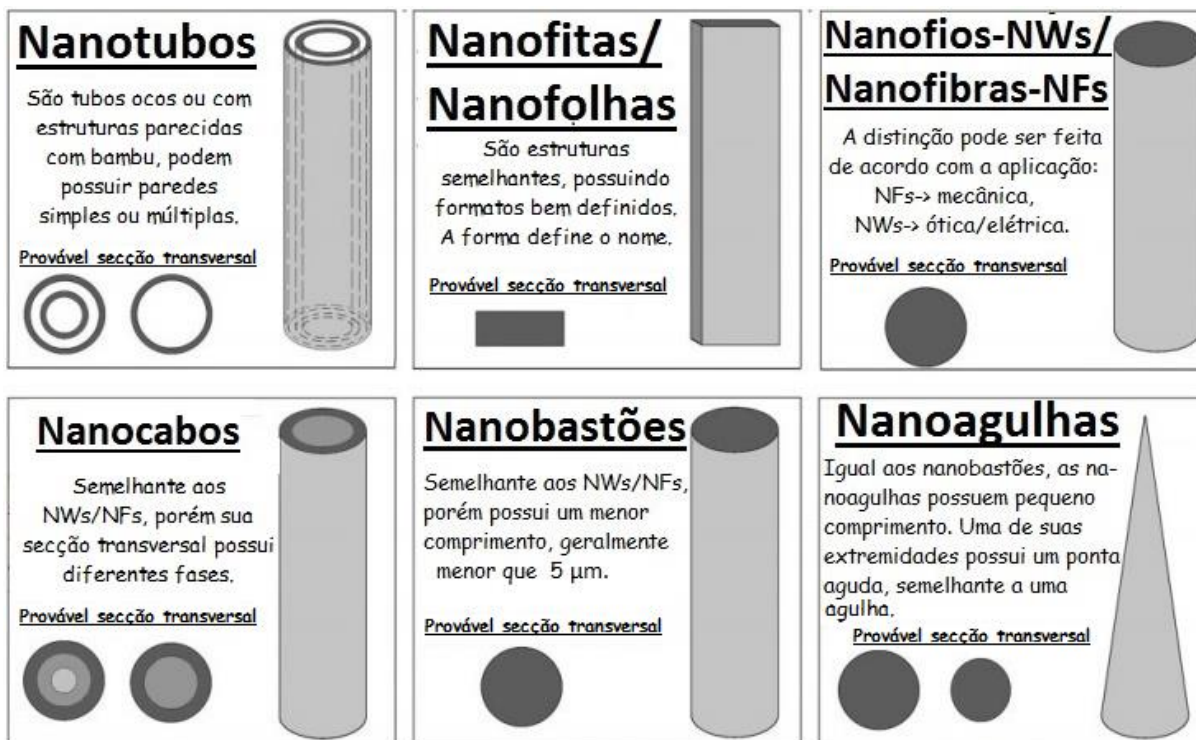
Revisão Bibliográfica

1.1 Materiais de tamanhos reduzidos

Na busca pela miniaturização, tem-se notado expressivo aumento das pesquisas em nanoestruturas, também chamadas de estruturas 1D (uma dimensão). As estruturas nanométricas mais estudadas estão mostradas na Figura 1. Observe que, dependendo da morfologia específica dessas “unidades básicas” e a aplicação final, diferentes nomes poderiam ser dados a uma nonanoestrutura, como exemplo podemos citar nanoaneis, nanohélices entre outras¹¹. É de grande importância deixar registrado que as terminologias utilizadas para descreverem as estruturas nanométricas não são padronizadas e muitas vezes podem gerar confusões.

Estas estruturas nanométricas 1D têm sido foco de intensivas pesquisas direcionadas à física mesoscópica e à fabricação de dispositivos em nanoescala^{15,16}. As nanoestruturas são bons sistemas para se investigar a dependência elétrica, o transporte térmico e/ou propriedades mecânicas em relação à redução de seus tamanhos quando comparados com seus análogos macroscópicos (bulks)^{3,17-22}.

Figura 1- Representação esquemática de nanoestruturas 1D juntamente com algumas de suas características distintas.



OBS: As secções transversais podem também ser poligonos e as superfícies transversais e laterais não necessariamente se apresentam bem definidas e uniformes.

Fonte: adaptado de Vakifahmetoglu ¹¹;

Além das características já mencionadas, estas nanoestruturas em 1D apresentam algumas peculiares e fascinantes propriedades, como:

- Em alguns casos são superiores aos seus semelhantes de maiores dimensões. Como exemplo, podemos citar os nanoeletrodos (nanodiscos de 10 nm de diâmetro) de ouro usados para detecção de voltagem cíclica em espécimes eletroativos que podem apresentar até três ordens de magnitude maior do que os apresentados pelos microelétrodos convencionais²³. Comportamento semelhante também é observado em um arranjo de nanofios de Ni (30 nm de diâmetro) que apresentam um campo coercivo maior do que 680 Gauss e magnetização remanente de até 90% deste valor, muito maior que o apresentado por um exemplar bulk (amostra de dimensões milimétricas ou ainda maior, geralmente em forma de pastilhas) as quais apresentam poucas dezenas de Gauss^{3,24,25}.

➤ Estabilidade Térmica: de fundamental importância para produção em escala industrial de aparelhos eletrônicos e fotônicos. Estudos mostram que o ponto de fusão de um material sólido é fortemente reduzido quando é processado em nanoescala²⁶⁻²⁹. Além disso, foram preparados Nanofios de Ge (10–100 nm de diâmetro) encapsulados em nanotubos de carbono (1–5 nm de espessura) para confinar o Ge fundido e evitar a formação de gotículas de líquido a elevadas temperaturas. Estudos revelaram dois comportamentos distintos no ciclo de fusão e recristalização do Ge. O primeiro foi a significativa redução do ponto de fusão, onde verificou ser inversamente proporcional ao diâmetro do nanofio^{27,30}. O outro foi o grande “loop” de histerese associado ao ciclo de fusão-recristalização. O nanofio de Ge de 55 nm de diâmetro e aproximadamente 1 μm de comprimento, começou a fundir por volta de 650°C (o ponto de fusão para o bulk é de 930°C) e a total fusão se deu à 848°C. No arrefecimento, a recristalização ocorreu à 558°C, muito inferior à temperatura de fusão inicial^{27,30}. Segundo Xia et al.³, esta considerável redução pode ter várias implicações importantes, tais como :

1. A temperatura de recozimento necessária para a recuperação de nanofios defeituosos pode ser apenas uma pequena fração da temperatura de recozimento requerido para a sua fabricação inicial.
2. Uma redução no ponto de fusão permite cortar, interconectar e soldar nanofios a temperaturas relativamente baixas. Esta capacidade pode fornecer uma nova ferramenta para integrar estas nanoestruturas de 1D em dispositivos funcionais e circuitos.
3. Uma vez que a espessura dos nanofios é reduzida para uma escala cada vez menor em comprimento, suas estabilidades podem se tornar extremamente sensíveis à mudanças ambientais como variação de temperatura e tensão superficial (traduzido de Xia et. al.³).

-
- Transporte dos fônons: Em contraste com os extensos estudos sobre transporte de elétrons, a investigação do transporte de fônons em estruturas de 1D não é muito intensa. À medida que a dimensão de uma nanoestrutura 1D é reduzida para a ordem de tamanhos próximos aos de livre caminhos médio dos fônons, a condutividade térmica será reduzida devida à dispersão por limites. Estudos teóricos sugeriram que se o diâmetro de um nanofio de silício se tornar menor do que 20 nm, a relação de dispersão de fônons pode ser modificada (como resultado do confinamento de fônons) de tal forma que as velocidades do grupo de fônons seriam significativamente menores daquelas observadas em um bulk³¹. A simulação de dinâmica molecular mostrou que entre 200 K e 500 K as condutividades térmicas dos nanofios de Si poderiam ser duas ordens de grandeza menores que a do silício bulk³². A condutividade térmica reduzida é desejável em aplicações como refrigeração termoelétrica e geração de energia, mas não é preferível para outras aplicações, como eletrônica e fotônica³.
 - Propriedades mecânicas: Sabe-se que a dureza e o limite de elasticidade de um material policristalino aumentam com a diminuição do tamanho do grão. Na escala micrométrica, este fenômeno é conhecido como efeito Petch Hall^{33,34} e, basicamente, diz que a medida que os grãos diminuem, as áreas dos seus limites aumentam e, deste modo, o material se torna mais resistente pelo fato dos deslocamentos interplanares serem bloqueados com maior eficácia. Shiotz et al.³⁵, através de simulações computacionais, observaram um comportamento diferente para uma amostra de cobre e de paládio em escala nanométrica. Esses estudos indicaram que a resistência de um material policristalino primeiro aumenta e depois diminui com o tamanho do grão decrescente e, além disto, também sugeriram que existe um comprimento característico para cada material sólido onde o mesmo apresenta maior resistência. Para os nanocristais de cobre e de paládio, esta largura característica é de cerca de 19,3 e 11,2 nm respectivamente^{3,35}.

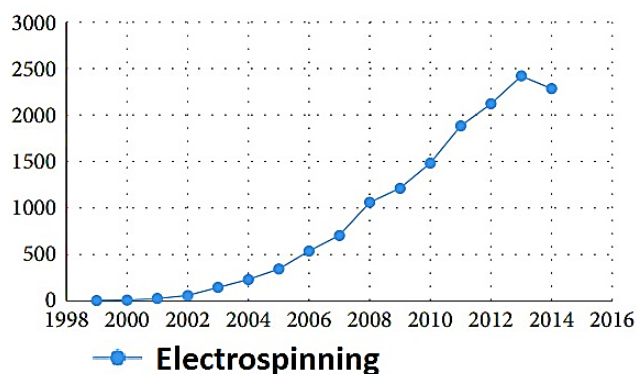
-
- Transporte de elétrons: Estudos indicaram que alguns nanofios de metal podem sofrer uma transição tornando-se semicondutores quando seus diâmetros são reduzidos. Por exemplo, as medições de duas sondas feitas por Dresselhaus et al.³⁶ sobre matrizes de nanofios de Bi monocristalinos de aproximadamente 52 nm, indicaram que esses materiais passaram por uma transição de metal semicondutor. Já as medidas de duas sondas realizadas por Choi et al.³⁷ em nanofios de Bi cristalinos de aproximadamente 40 nm de diâmetro, mostraram transição semicondutor isolante, pois suas resistências aumentam com o decréscimo da temperatura³.

Esses fascinantes comportamentos das propriedades dos materiais quando em escalas reduzidas vem chamando atenção de pesquisadores e gerando uma demanda no que diz respeito à sua produção. Sendo assim, técnicas como: nanolitografia avançada³⁸, “eléctron-beam (e-beam)” ou “focused-ion-beam (FIB)”^{39,40}, “proximal probe patterning”^{41,42}, síntese por “Vapor-phase (VP)”³, método “Vapor-liquid-solid (VLS)”^{3,11} entre outros^{43–47} vem sendo aprimoradas e aplicadas na produção destes materiais. No entanto, o desenvolvimento de técnicas mais simples para a produção de diversificados materiais em larga escala e de razoável baixo custo, requer grande engenhosidade. Uma técnica que se destacou por ser simples e de relativo baixo custo foi o de “electrospinning”⁴⁸.

1.2 A técnica de eletrofiação – “electrospinning” (ES)

A Figura 2 apresenta a evolução das pesquisas referentes a ES entre 1998 e 2014⁴⁹. Fica claro que nos últimos anos houve um crescente interesse por tal técnica. As estruturas nanométricas obtidas pelo emprego da ES possuem foco na aplicação em nanoeletrônica, nanofiltração, nanosensores, nanocompósitos de matriz polimérica e blendas, engenharia tecidual humana, agricultura, purificação de águas e também no processamento de nanoestruturas cerâmicas, porém, a maioria dos estudos se concentram em fibras poliméricas^{48,50}.

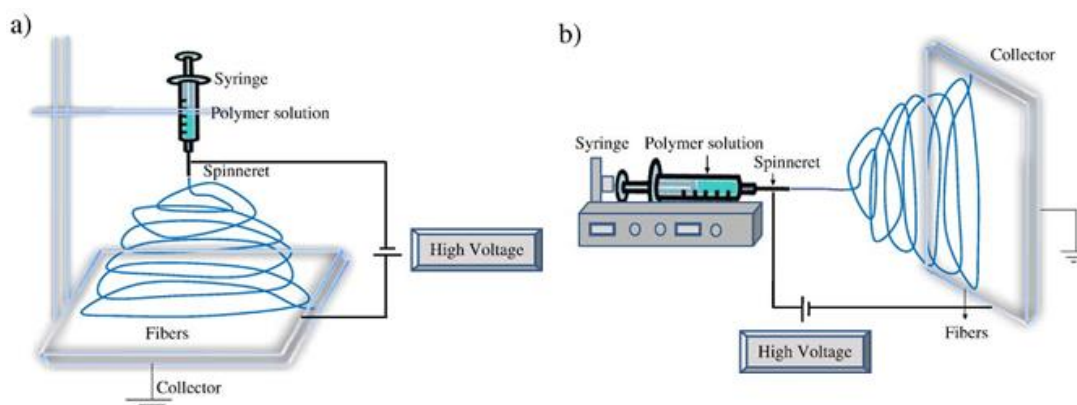
Figura 2– Número de publicações usando “electrospinning” entre 1998 e 2014.



Fonte: SHI⁴⁹

A Figura 3 mostra o arranjo experimental do equipamento em duas configurações: vertical e horizontal. No processo de eletrofiação, uma alta voltagem (que pode ser AC ou DC⁵¹) é aplicada entre uma agulha, chamada de “spinneret” e o coletor, os quais estão separados por uma distância “d”, chamada de distância de trabalho. A solução polimérica é carregada em uma seringa e, a única exigência é, que seu fluxo de injeção seja constante⁵⁰.

Figura 3 - Arranjo experimental básico da técnica de eletrofiação, (a) deposição vertical e (b) deposição horizontal.



Fonte: Bhardwaj⁵⁰

No processo, a solução polimérica injetada a uma taxa constante, forma uma gota na ponta da agulha devida à tensão superficial do líquido. A força elétrica, devida ao intenso campo elétrico entre a agulha e o coletor, supera essa tensão superficial

ejetando um fio polimérico em direção ao coletor metálico. Este pode ter vários formatos, geralmente é usada uma placa ou um cilindro rotativo^{11,48,52}.

Durante o deslocamento até o coletor, o solvente é evaporado diminuindo gradativamente o diâmetro da fibra produzida. Um requisito de extrema importância para a eletrofiação é a formação do cone de Taylor⁵¹⁻⁵⁴. Resumidamente, este faz com que uma gota formada na ponta da agulha, quando submetida a uma ddp cada vez maior, sofra um estiramento até obter um formato cônico. A má formação do cone e oscilações deste formato resultam em severas mudanças na estrutura das fibras.

Apesar de ser uma técnica simples e barata, ainda oferece obstáculos, como⁵⁰:

- O uso de alta voltagem, a solução não pode ser sensível ao calor e às voltagens elevadas;
- A necessidade do coletor ser metálico ou condutor elétrico;
- A solução deve possuir uma alta constante dielétrica (acima de 5);
- Baixa taxa de produção;

A baixa taxa de produção é o maior obstáculo oferecido por esta técnica, pois limita uma possível aplicação em larga escala. Geralmente boas nanoestruturas são obtidas com taxas entre 0,7 e 20 $\mu\text{L}/\text{min}$ ^{13,55-57}. Existem diferentes arranjos para esta técnica que buscam superar a baixa produtividade apresentada, entretanto, todos eles são variações daquele descrito anteriormente, apenas com pequenas modificações como o uso de vários spinnets (agulhas), injeções dentro de câmeras aquecidas, entre outros⁵⁸.

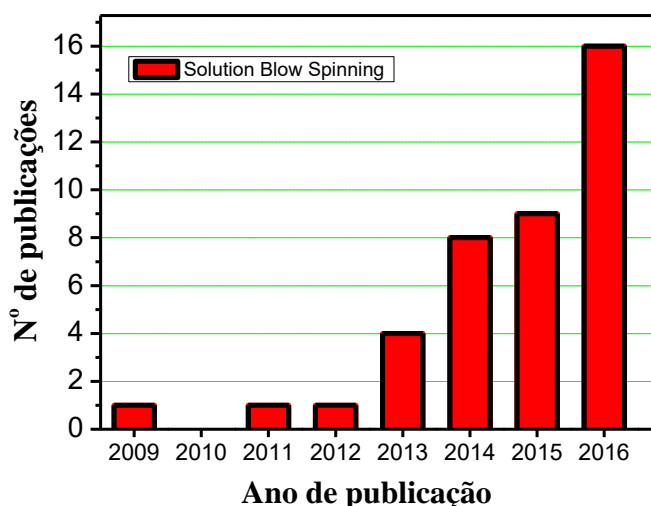
Diante destas limitações apresentadas pela eletrofiação, uma nova técnica vem se destacando. A fiação por sopro de solução é uma técnica pouco explorada que vem se apresentando como alternativa na produção de nanoestruturas. Denominada de “Solution Blow Spinning” ou simplesmente SBS¹⁴, esta técnica apresenta enormes vantagens frente ao electrospinning, e foi adotada neste presente trabalho com objetivo de se produzir nanofibras cerâmicas supercondutoras.

1.3 A técnica de fiação por sopro - “Solution Blow-Spinning”

Inicialmente reportado por Medeiros et al. em 2009¹⁴, a recente técnica de fiação por sopro chamada de “Solution Blow-spinning” (SBS) é uma alternativa à

de eletrofiação na produção de fibras cerâmicas e poliméricas. Devido às suas notáveis vantagens frente ao ES, tem se notado um aumento significativo do número de publicações. A Figura 4 mostra a quantidade de publicações entre 2009 e 2016⁵⁹. Estes números refletem o crescente interesse e importância desta técnica. Tal pesquisa foi feita usando o mecanismo de busca do Web of Science, cujas palavras chaves foram solution, blow e spinning⁵⁹.

Figura 4 – Número de publicações usando SBS entre 2009 e 2016.

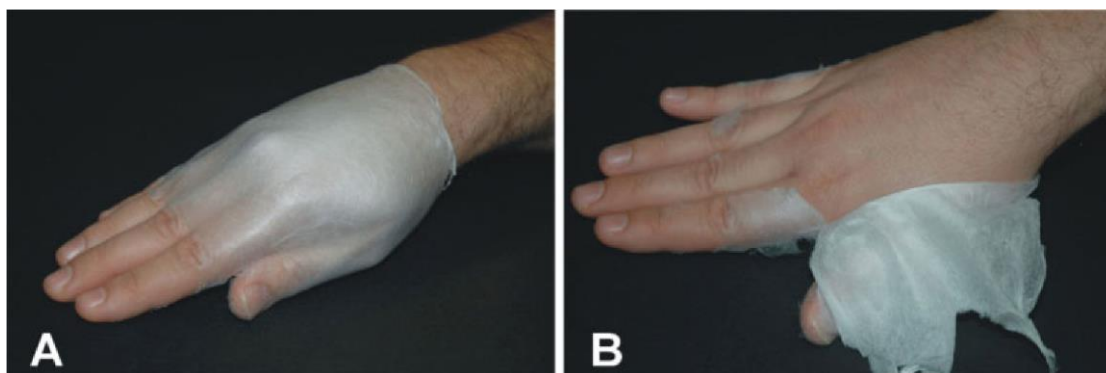


Fonte: Web of Knowledge⁵⁹

Sua principal vantagem é a maior capacidade de produção, que pode ser dezenas de vezes maior e com custo menor, quando comparado com o ES^{14,60,61}. Além disso, o SBS não necessita de equipamentos de altas voltagens e não há necessidade do coletor ser condutor elétrico, permitindo o uso da criatividade e facilitando o desenvolvimento de diferentes e novos sistemas de coleta. Pode, ainda, ser utilizada com uma grande variedade de soluções poliméricas, não importando a constante dielétrica destas e mesmo sua sensibilidade ao calor ou altas voltagens. Assim, pode-se usar algumas proteínas⁶¹ no preparo de amostras para uso biológico. Por não utilizar altas voltagens, o SBS permite a aplicação direta de suas nanoestruturas nos mais variados alvos. A Figura 5 ilustra o grande potencial de utilização do SBS na área médica e biológica, onde teias podem ser aplicadas diretamente na cultura de tecidos, ou mesmo em tecidos vivos para uma variedade de procedimentos médicos. Esse trabalho seria praticamente impossível com o ES,

devido à obrigatoriedade do coletor ser condutor e às altas tensões envolvidas no processo^{14,60}.

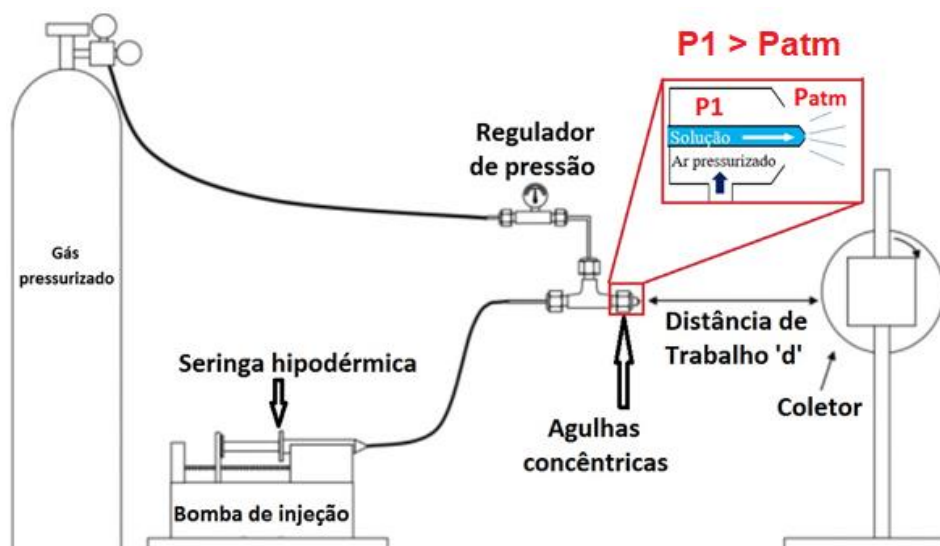
Figura 5 – Potencial utilização em tecidos vivos. As imagens mostram a aplicação de uma manta de PLA (Biopolímero Ácido Polilático). (a) Mão totalmente revestida pela manta de fibras poliméricas e (b) remoção parcial, demonstrando a formação de um revestimento sobre a pele, sem à ela nada causar.



Fonte: Medeiros¹⁴

A Figura 6 ilustra um arranjo experimental do SBS¹⁴. A técnica utiliza duas agulhas concêntricas: a interna é interligada a uma seringa que é responsável por injetar a solução polimérica a uma taxa controlada, enquanto um gás em alta pressão (ar, nitrogênio, argônio e etc.) é liberado pelo bocal externo.

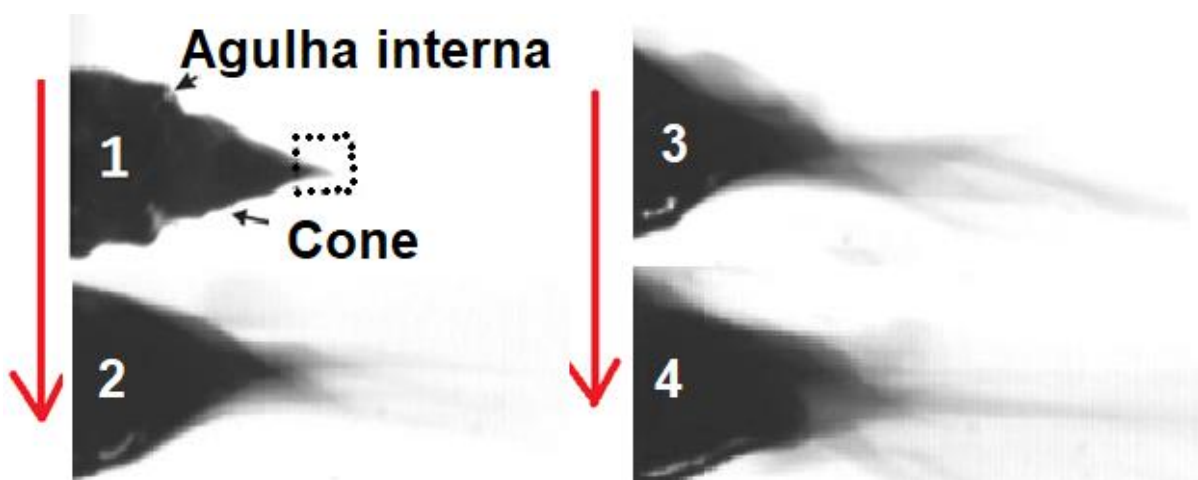
Figura 6 – Arranjo experimental básico da técnica de fiação por sopro (SBS).



Fonte: adaptado de Medeiros¹⁴

Com princípio de funcionamento muito parecido com o usado no ES, no SBS a solução precursora é injetada a uma taxa constante e forma uma gota na ponta da agulha interna. Esta gota é estirada pela corrente de gás em alta velocidade que flui pelo orifício exterior. Este estiramento é explicado pelo princípio de Bernoulli⁶², resumidamente, na ponta da agulha onde se encontra a gota, o gás que estava em alta pressão passa a ter a pressão atmosférica, este decréscimo de pressão acarreta em um aumento da velocidade, dando origem à força responsável pelo estiramento e aceleração da solução polimérica¹⁴. Após selecionada a taxa de injeção da solução polimérica, ajusta-se uma pressão ideal do gás de forma que a superfície da gota assume a forma de um cone, semelhante ao cone de Taylor no ES, como pode ser visto na Figura 7⁶¹. Na situação ideal, este cone é acelerado em direção ao alvo de coleta e, à medida que este jato percorre o caminho até o coletor, o solvente evapora formando as fibras poliméricas. Geralmente usa-se lâmpadas ou aquecedores entre o bico injetor e o coletor para facilitar a evaporação destes solventes durante o trajeto^{14,60,61,63}.

Figura 7 – Microfotografias obtidas por uma câmera de alta velocidade. Na ponta da agulha interna, a solução polimérica forma um cone (1). A região dentro das linhas tracejadas foi ampliada e é mostrada nas imagens de 2 a 4. Jatos da solução polimérica próximos à ponta do cone podem ser vistos fluindo em direção ao coletor (2-4)¹⁴.

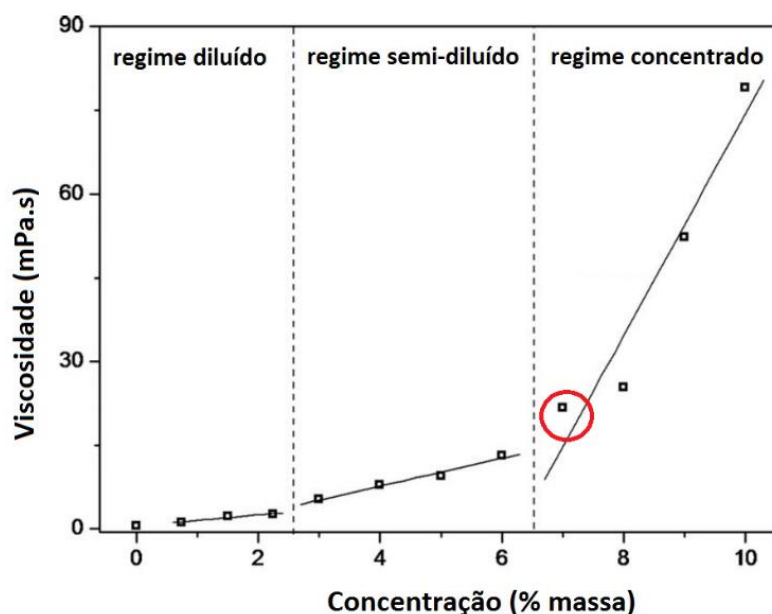


Fonte: adaptado de Medeiros¹⁴

1.3.1 Efeito do peso molecular e da concentração do polímero

Na obtenção da solução precursora polimérica a massa molecular, assim como a concentração do polímero são muito importantes na formação das estruturas almejadas. Fibras contínuas são obtidas quando a concentração polimérica é suficiente para emaranhar completamente as longas cadeias poliméricas com as moléculas do solvente. Oliveira et al.⁶¹, em estudos sobre a produção de fibras de poliácido láctico (PLA) em uma mistura de acetona e clorofórmio (usados como solventes), sugere que a concentração polimérica em uma solução pode ser dividida em três partes: regime diluído, semi-diluído e concentrado, como mostrado na Figura 8. Pode-se observar saltos na viscosidade com o aumento da concentração. Estudos mostram que a concentração ideal para a produção de fibras poliméricas é obtida no início do regime concentrado, representado por um círculo vermelho na Figura 8^{60,61,64}.

Figura 8 - Aumento da viscosidade da solução polimérica com o aumento da concentração de polímero.

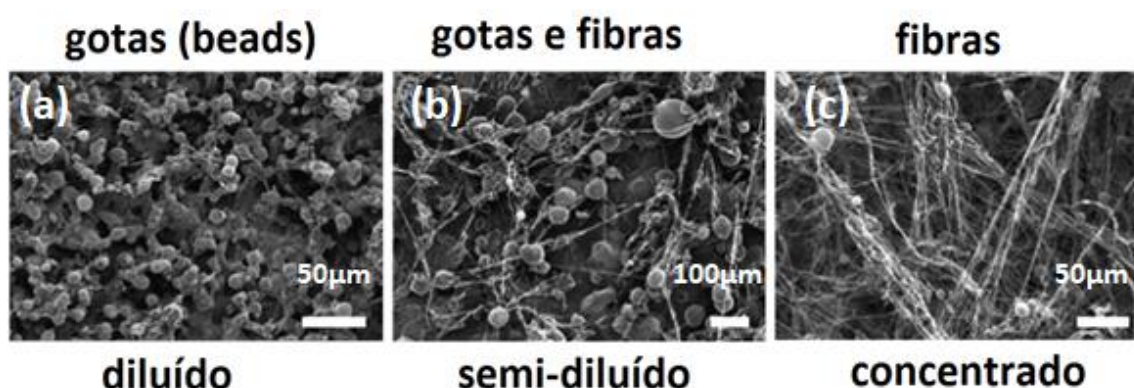


Fonte: adaptado de Oliveira⁶¹

No início do regime concentrado há um maior emaranhamento das cadeias poliméricas com as moléculas do solvente, resultando no aumento da viscosidade e

diminuindo a tensão superficial da solução, a qual é proveniente do excesso de solvente. Isso facilita a evaporação do mesmo na viagem até o coletor, resultando em fibras contínuas e diminuindo a formação de gotas (beads)^{60,61,64}. A Figura 9, mostra a correlação entre a formação de fibras poliméricas e a presença de “beads” de acordo com os regimes de concentração (Figura 8).

Figura 9 – Microscopia eletrônica do polimetil-metacrilato (PMMA) em pentafluorodecil, obtido por SBS para diferentes concentrações de PMMA em solução. (a) diluído, (b) semi-diluído e (c) concentrado.



Fonte: adaptado de Srinivasan⁶⁴

Por outro lado, a concentração é uma das variáveis que influencia no diâmetro das fibras. Viscosidades menores resultam em fibras mais finas, no entanto, aumenta o número de beads, Figura 9(a). Altas viscosidades resultam em fibras contínuas, porém muito grossas, o ideal é encontrar o equilíbrio entre estas variáveis^{60,61,64}. Outro fator importante a ser considerado é o peso molecular do polímero, Srinivasan et al.⁶⁴, mostram que polímeros de alto peso molecular podem ser transformados em fibras em concentrações inferiores, quando comparados aos seus semelhantes de menor peso molecular. Estes estudos ainda indicam que existe um mínimo de massa molecular necessário para sintetizar uma solução polimérica capaz de produzir fibras^{60,64}. O uso de polímeros de alto peso molecular pode resultar em fibras mais finas e de melhor morfologia, ou seja, fibras mais homogêneas, lisas e sem beads.

1.3.2 Variáveis de produção

O domínio do equipamento SBS e a capacidade do operador de propiciar condições ideais para a produção de micro e nanoestruturas poliméricas são imprescindíveis, pois uma adequada escolha de parâmetros do equipamento pode influenciar nas propriedades morfológicas do produto final.

Geralmente o início se dá com a síntese da solução e o estudo de suas propriedades, tais como a viscosidade e a volatilidade do solvente. Porém todas as variáveis, sejam elas provenientes da solução ou do equipamento, como diâmetro da agulha interna, taxa de injeção da solução, pressão do gás e distância de trabalho, estão interligadas, ou seja, a variação de uma acarreta na necessidade do ajuste da outra e vice-versa^{14,60,61}.

- Diâmetro das agulhas concêntricas: Não se tem dado importância na relação entre os diâmetros das agulhas interna e externa, no entanto, um bocal externo muito maior que o interno pode causar turbulência, além de ser necessário a aplicação de uma maior pressão, causando instabilidade no jato polimérico e dificultando a coleta das amostras. Quanto à agulha interna, a princípio, imagina-se que um maior diâmetro da referida agulha produziria uma fibra de diâmetro menor, pois a sua ampliação reduziria as forças de atrito por unidade de volume entre as paredes internas da agulha e a solução. Este fator combinado com a formação de uma gota maior na ponta da agulha, serviria como base para a formação de múltiplos jatos, resultando em fibras mais finas. No entanto, foi observado que o decréscimo do diâmetro da agulha interna na verdade é que resulta em fibras mais finas^{60,65}. Contudo, cuidados devem ser tomados, pois agulhas de diâmetros menores possuem maior facilidade de entupir e vibrar com a aplicação do gás, esta vibração faz com que a gota na ponta da agulha experimente forças diferentes e o jato seja momentaneamente interrompido, propiciando com que gotas sejam ejetadas formando beads no coletor⁶¹.
- Taxa de injeção da solução polimérica: Como citado anteriormente, todas as variáveis são dependentes umas das outras, como exemplo, temos a taxa de injeção e a pressão do gás externo que estão fortemente conectadas. Sabe-se que para a formação de fibras contínuas, a taxa de injeção deve ser suficiente para que uma gota seja formada na ponta da agulha e que a pressão do gás seja ideal para a formação

de um cone de solução polimérica na ponta da mesma. Assim, ao se selecionar a taxa de injeção, esta deve ser suficiente para manter um fluxo contínuo, pois o material expelido deve ser repostado sem interrupções^{14,60,61,65}. Sabe-se que, baixas taxas de injeção combinadas com altas pressões produzem fibras mais finas. Porém, cuidados devem ser tomados, pois, baixas e altas velocidades de alimentação podem causar instabilidade do jato e/ou obstrução do bocal. As taxas de alimentação mais utilizadas em SBS variam de 5 a 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ e representam a taxa de produção das fibras poliméricas^{14,60,61,65}.

- Pressão do gás: É pequena a influência da pressão do gás no diâmetro das fibras produzidas e a mesma está limitada à concentração do polímero na solução. Para baixas concentrações não houve contribuição significativa no decréscimo do diâmetro das fibras. Apenas em soluções com alta concentração polimérica e, em consequência, alta viscosidade, a pressão do gás resulta em um ligeiro decréscimo do diâmetro⁶⁵. A contribuição no decréscimo do diâmetro com o aumento da pressão do gás foi mais evidente quando utiliza-se uma baixa taxa de injeção da solução polimérica. Isso pode ser atribuído ao baixo fluxo de massa por unidade de tempo, assim a solução sofre maior interação com a força de alongamento devido à pressão do gás^{60,65}. É importante salientar que, apesar da pressão ter pouca influência no diâmetro das micro/nanoestruturas, a mesma deve ser cuidadosamente ajustada para que o jato polimérico seja contínuo, sem interrupções, pois a descontinuidade do jato resulta em beads. Gás em alta pressão pode resultar em turbulência e também aumentar drasticamente a aceleração das fibras produzidas, fazendo com que as mesmas se choquem com o coletor e se espalhem pelo ambiente, dificultando sua coleta. Outro fator importante é que o gás, ao sair pelo bocal, tem sua pressão diminuída para a pressão atmosférica, isto pode acarretar em um decréscimo de temperatura local, dificultando a evaporação do solvente na viagem até o coletor. Sendo assim, é necessário o uso de algum dispositivo como lâmpadas ou aquecedores, com o objetivo de aumentar a temperatura local⁶⁰.

- Distância de trabalho: Dependendo da concentração, volatilidade do solvente, taxa de injeção, diâmetro da agulha interna e da pressão, as micro ou nanoestruturas ejetadas terão que percorrer um caminho diferente para que ocorra a completa evaporação do solvente, evitando assim a fusão das fibras que faz com que percam

a sua morfologia fibrosa. Assim é extremamente importante a determinação de uma distância de trabalho adequada⁶¹.

Além das variáveis citadas anteriormente, não se deve desprezar outras que não são citadas na maioria dos artigos. Uma delas é a temperatura, que influencia diretamente na solubilidade do polímero em relação ao solvente e, conseqüentemente, ocasiona variações de viscosidade da solução. Já a umidade, interfere na morfologia de materiais higroscópicos e na volatilidade da solução precursora^{60,61}.

Resumidamente, pode se observar que a obtenção de micro e nanoestruturas poliméricas de qualidade usando a técnica de fiação por sopro, SBS, está diretamente relacionada com os ajustes de uma significativa quantidade de variáveis. Estas, por sua vez, fornecem ao pesquisador instrumentos para obtenção de diferentes estruturas e dos mais variados formatos e tamanhos^{60,61}.

1.3.3 Fibras poliméricas: Poli(vinilpirrolidona) – PVP

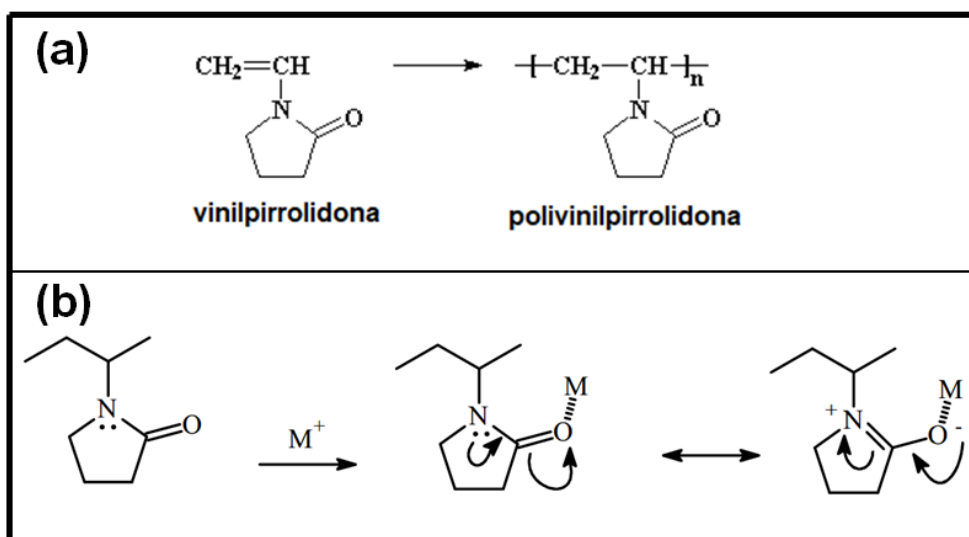
Existe uma grande variedade de polímeros capazes de formar fibras submicro/nanométricas por meio do uso de técnicas como ES e SBS^{14,66}. A escolha do polímero a ser utilizado dependerá da combinação entre as características do mesmo, e o tipo de aplicação final esperado^{66,67}. Podem ser utilizados polímeros sintéticos, naturais ou uma mistura de ambos, incluindo proteínas, ácidos nucleicos e até mesmo polissacarídeos⁶⁷. Podem ser aplicados na produção de membranas de filtração, separadores de baterias, curativos para feridas, enxertos vasculares, imobilização enzimática, detecção eletroquímica, materiais compósitos, engenharia de vasos sanguíneos e de tecidos, entre outras aplicações^{14,67}.

Descoberto e patenteado no final da década de 1930 pelo professor Walter Reppe da BASF, o polímero PVP de fórmula $(C_6H_9NO)_n$, por apresentar um baixo grau de toxicidade foi inicialmente usado na segunda guerra mundial como substituto de plasma sanguíneo^{68,69}. Gradualmente ganhou espaço e hoje é utilizado em uma variedade de produtos e processos industriais, como cosméticos, adesivos ou aglutinantes, tecidos, lentes de contato, espessantes, fármacos, como agente

estabilizador para a produção de nano partículas metálicas entre outras aplicações^{68,69}.

O PVP é um pó branco, higroscópico, pode ser preparado por polimerização de solução radical em água ou solventes orgânicos^{68,69}. É formado por unidades repetidas da N-vinilpirrolidona e contém um anel lactama “pendurado” na cadeia polimérica (Figura 10(a))⁷⁰. A alta polaridade do anel pode ser atribuída à forte estabilização de ressonância facilitada pela geometria quase planar do anel, como mostrado na Figura 10(b), a qual também ilustra a possibilidade de ligação entre o anel de PVP com um metal via oxigênio⁷⁰. Dependendo do processo de polimerização, o PVP pode conter um número muito variado de monômeros, fazendo com que apresente uma massa molar entre 2.500g/mol até 2.500.000 g/mol. Por isso, são também classificados por suas viscosidades intrínsecas, os chamados valores K, e que variam de K-12 a K-115⁶⁸.

Figura 10 – (a) Representação esquemática da vinilpirrolidona e de uma unidade monomérica de PVP contendo N-vinilpirrolidona; (b) Exemplo de ligação via oxigênio, entre o PVP e o metal. Também é representado um esquema de ressonância onde o elétron troca de posição no anel lactama sem, entretanto, mudar a posição dos átomos no mesmo.



Fonte: adaptado de Amorim⁷⁰

Devida à sua estrutura amorfa, o PVP não tem ponto de fusão, mas apenas uma temperatura de transição vítrea, que depende do grau de polimerização, estando entre 110 °C e 180 °C⁶⁸. Sua alta polaridade facilita formar ligações fortes de

hidrogênio, sendo assim, dissolve-se em água e em muitos solventes polares tais como metanol, etanol, dimetilformamida (DMF) e outros⁶⁸. Adicionalmente, outra interessante característica é que o PVP apresenta-se estável em uma extensa faixa de pH além de suas propriedades serem amplamente independentes do pH^{68,70}.

Vale ressaltar que o PVP é um ótimo estabilizante quando empregado na síntese de nanopartículas metálicas, podendo atuar como estabilizador e redutor, pois seu grupo final de hidroxila (-OH) é considerado como redutor ideal para tal aplicação⁷¹. Segundo Xiong et al.⁷¹ um controle ainda maior da cinética de redução pode ser obtido variando a proporção molar entre os monômeros de PVP e os sais metálicos e, ainda, a adsorção do PVP nas superfícies de nanoestruturas metálicas pode ser facilitada pelos átomos de oxigênio e nitrogênio da unidade pirrolidona, tornando-o um bom estabilizador, protegendo e evitando a aglomeração do material sintetizado⁷¹⁻⁷³.

1.3.4 Fibras cerâmicas

O potencial das nanoestruturas cerâmicas nas mais variadas aplicações exige que sua produção seja contínua, com dimensões controladas e de custo viável. Nas últimas décadas, foram desenvolvidos inúmeros procedimentos para obtenção de cerâmicas micro e nanoestruturadas e tais procedimentos foram classificados em duas categorias: “top-down” e “botton-up”⁴⁸. Entre os diferentes arranjos “top-down”, os mais proeminentes são as sínteses mecânicas e mecânico-químicas, tais como reações de moagem em moinhos de alta e baixa energia, atrito, ultra-sons e microondas. Embora as abordagens “top-down” sejam simples e economicamente viáveis, elas não oferecem controle dimensional das cerâmicas produzidas.

Técnicas “botton-up” surgem como possível solução, no entanto, rotas como sol-gel e técnicas de decomposição térmica (“hidrotermal” e “solvotermal”) apenas produzem cerâmicas na forma de nanopós⁴⁸. Outras técnicas como deposição química a vapor (CVD, em inglês) tem sido sugerido como alternativa, porém a produção é pequena, de custo elevado e o controle do diâmetro destas estruturas é muito complexo, muitas vezes requer o aumento do plasma. O EPCVD “plasma enhanced CVD electrical energy” que nada mais é do que a técnica de deposição química a vapor (CVD) com aumento de plasma através de aplicação de energia

elétrica. Neste arranjo, a mistura dos gases reativos, íons, átomos neutros, moléculas e outros espécimes altamente excitados, interagem com o substrato e, dependendo da natureza destas interações, podem ocorrer o ataque do mesmo⁷⁴. Porém, uma vez que as reações ocorrem por colisão na fase gasosa, o substrato em EPCVD pode ser usado em temperaturas menores que em CVD, e esta é a sua maior vantagem. É por isso que atualmente o EPCVD é mais utilizado para a síntese de nanotubos de carbono, uma vez que pode propiciar temperaturas de grafitação menores⁷⁵, no entanto, para obter diferentes morfologias como hastes, fios ou fibras em escalas reduzidas é clara a necessidade de adoção de novas técnicas de fabricação. Estas técnicas devem propiciar que as reações químicas necessárias para a formação do óxido metálico ocorram sob um controle preciso de tamanho e de estruturas e/ou formas particulares⁴⁸.

Neste contexto, a técnica SBS usada como uma etapa primária e seguida de reações químicas induzidas pelo tratamento térmico do produto fiado, supera estas limitações e vem emergindo como um dos métodos “bottom-up” amplamente aceitos para a produção de micro e nanoestruturas. O controle das propriedades químicas e dimensionais apresentado pelo SBS, resultam em cerâmicas diferenciadas tornando-as altamente adequadas para aplicações específicas⁶³.

Apesar do SBS ser uma técnica relativamente nova e pouco explorada para a produção de micro e nanoestruturas cerâmicas, já existem trabalhos que relatam o ótimo desempenho na produção de nanofibras supercondutoras $YBa_2Cu_3O_7$ ⁶³, mullita⁷⁶, TiO_2 , ZnO ⁷⁷ entre outras. Todos relatam o processo de produção em três partes:

1) Solução precursora: Considerada como a fase principal na obtenção das fibras cerâmicas. A síntese da solução requer uma cuidadosa escolha dos precursores para uma ideal combinação entre os sais metálicos, solventes e o polímero. Uma variedade de arranjos podem ser explorados para sua síntese, porém uma solução composta por multicomponentes tem que ser previamente e engenhosamente planejada para prevenir a segregação dos vários sais metálicos. Isso inevitavelmente acarretará em diferentes solubilidades, e possivelmente, será necessário o uso de diferentes solventes. Adicionalmente, é de essencial importância o controle da viscosidade e de uma interação ideal entre solvente e polímero que para a obtenção

de fibras contínuas de dimensões controladas e com o menor número de beads possível. Não há restrições, porém evita-se a presença de água com o objetivo de melhorar a volatilidade da solução e facilitar a evaporação dos solventes no trajeto entre o injetor e o coletor^{63,76-78}.

Em resumo, variações da rota sol-gel são utilizadas para a síntese das soluções a qual, basicamente, é composta de um alcoóxido metálico, formado pelos sais metálicos que irão compor a cerâmica almejada dissolvidos em um álcool, os mais utilizados são o metanol ou o etanol⁷⁸. Em seguida, adiciona-se o polímero escolhido à solução, deixando-a sob agitação até a obtenção de um gel sem precipitados. Na maioria das vezes, para acelerar a reação e obter uma solução mais estável, são adicionadas bases como amônia ou ácidos, como o ácido acético, fluorídrico e outros, porém os ácidos minerais são mais efetivos para a catálise quando comparados às bases em mesma concentração⁷⁹⁻⁸¹. Algumas vezes também usa-se aquecer para acelerar o processo e controlar a viscosidade da solução⁷⁸.

Por último, porém não menos importante, é a razão ([Sais Metálicos: Polímero] ou [SM:PO]) entre os sais metálicos que formarão a cerâmica almejada e o polímero, responsável, neste caso, apenas por dar o formato que se deseja a estas micro e nano estruturas. Quanto maior for esta razão, mais elevada é a produção final, pois neste caso, o importante é a quantidade de íons metálicos ejetados, uma vez que o polímero é retirado através de tratamento térmico⁶³.

2) Aplicação da técnica de Solution Blow-Spinning: Nesta etapa do processo, a aplicação do SBS para obtenção de micro e nanoestruturas cerâmicas em nada se altera em relação à aplicação da mesma para obtenção de estruturas puramente poliméricas. As mesmas variáveis do processo serão ajustadas no intuito de se obter tais estruturas com as morfologias desejadas^{63,76,77}.

3) Tratamento térmico: O tratamento térmico, basicamente, desempenha duas funções. A primeira é a retirada do polímero, geralmente aplica-se baixas taxas de aquecimento e resfriamento com objetivo de preservar a morfologia das estruturas produzidas. A segunda é onde se aplica o tratamento térmico convencional, como calcinação e sinterização, responsáveis por promover as reações químicas necessárias para obtenção da cerâmica na fase desejada. A retirada do polímero e o tratamento térmico convencional pode ser efetuado em um único ciclo de aquecimento

e resfriamento ou pode ser dividido. Tal procedimento dependerá da amostra a ser produzida^{63,76,77}.

1.4 O fenômeno da supercondutividade

1.4.1. Um pouco de história

Em 1908 o holandês Heike Kamerlingh Onnes anunciou a liquefação do gás Hélio, que ocorre a 4.2 K ($\sim 268^\circ\text{C}$)⁴. Onnes, então, começou a estudar o comportamento das propriedades dos materiais quando estavam sob baixíssimas temperaturas. Em 1911 estudando o comportamento da resistividade do mercúrio, observou que abaixo de 4.2 K a mesma caía abruptamente a zero, mostrando que o material havia passado de um estado resistivo para um estado de condutividade perfeita. Isso indicava uma transição de fase na qual as propriedades eletrônicas do material eram modificadas. A esse fenômeno deu-se o nome de supercondutividade. Em 1913, Onnes foi laureado com o prêmio Nobel de Física pela liquefação do He^{4,82,83}.

Além do mercúrio, outros materiais como estanho, chumbo e nióbio com temperaturas críticas de 3,7 K, 7,2 K e 9,2 K respectivamente, também apresentaram o mesmo comportamento supercondutor. Hoje são conhecidos 29 elementos puros, mas apenas 12 deles apresentam estado supercondutor sob condições normais de pressão^{4,84}.

Apesar da divulgação desta descoberta e da grande importância científica e tecnológica que ela representa, a utilização destes supercondutores fora do laboratório era financeiramente inviável devido ao alto custo de produção e refrigeração.

Um anúncio que parecia começar uma era revolucionária na tecnologia e fabricação destes materiais foi feito em 1987 quando um grupo de pesquisadores liderados por Paul Chu desenvolveram um material cerâmico, do sistema Y:Ba:Cu:O, que supercondizia a 94 K (-179°C). Esta temperatura bem acima da temperatura do ponto de ebulição do nitrogênio 77 K (-196°C), um fluido relativamente barato, o que tornava a utilização destes materiais comercialmente viável^{4,83,85}.

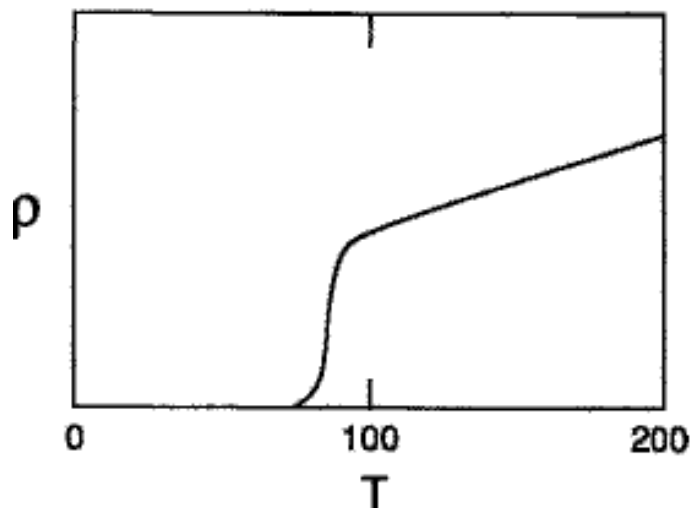
Após a descoberta das chamadas cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica, uma corrida mundial foi iniciada à procura de novos compostos e

métodos de preparação destes materiais. Atualmente, são conhecidos supercondutores que possuem temperatura crítica (T_c) ~ 150 K (~ -129 °C), como por exemplo o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ que tem $T_c \sim 133$ K, que quando submetido a uma pressão de 25 GPa, apresenta $T_c \sim 155$ K, podendo passar de 160 K quando submetido a pressão de 30 GPa ^{4,83}.

1.4.2 Resistividade

Quando um material supercondutor é resfriado abaixo da sua temperatura crítica (T_c), a condutividade desse material é infinita (apresenta resistividade nula), como esquematizado na Figura 11. Desta forma, o transporte de corrente elétrica ocorre sem perda de energia por Efeito Joule^{4,83,85}.

Figura 11 – Comportamento da resistividade em função da temperatura.



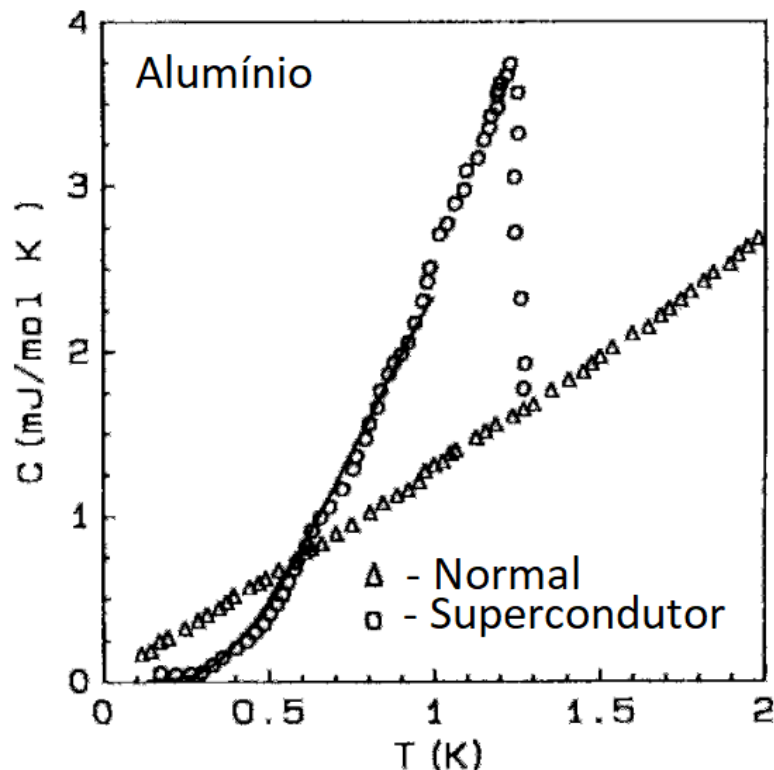
Fonte: Poole⁴

1.4.3 Calor específico

Outra importante característica dos materiais supercondutores é a descontinuidade do calor específico quando atinge-se T_c . O calor específico acima de T_c obedece a equação de Debye ($C_n = \gamma T + AT^3$), como pode ser visto na Figura 12 representada pela parte linear da curva. Exatamente em T_c o valor do calor específico tem um aumento abrupto que decai com a diminuição da temperatura. Em

temperaturas muito baixas, este decaimento é exponencial como mostrado na Figura 12. Esta salto abrupto ocorre na ausência de campos magnéticos externos, caracterizando uma transição de fase de segunda ordem^{4,84}.

Figura 12 - Descontinuidade do calor específico em função da temperatura em um supercondutor de Alumínio comparado com o estado normal.

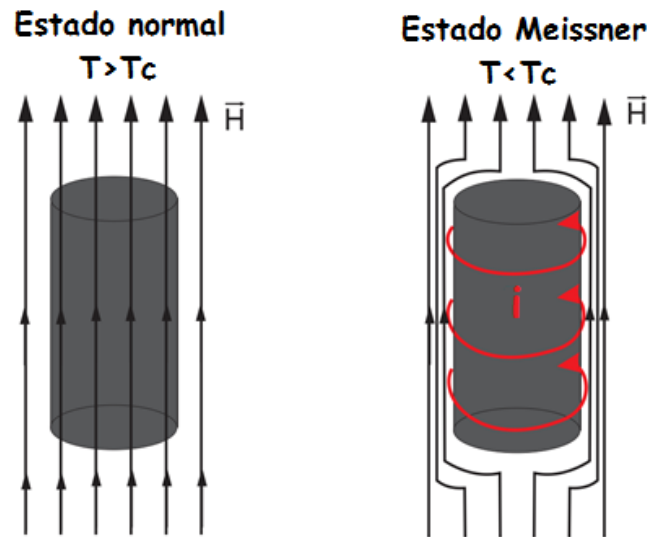


Fonte: adaptado de Poole⁴

1.4.4 Diamagnetismo perfeito

Quando um material no seu estado supercondutor, com temperatura abaixo de T_c é exposto a um campo magnético fraco, surgem correntes de blindagem na superfície do material (ou supercorrentes) que produzem um campo magnético induzido que se opõe ao campo magnético externo, impedindo que o mesmo penetre no seu interior, como representado na Figura 13. Este comportamento é chamado de efeito Meissner e é considerado um dos comportamentos mais característicos e importantes do estado supercondutor⁴.

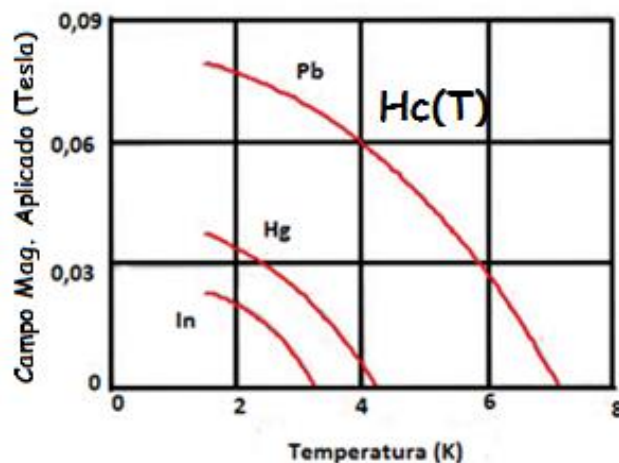
Figura 13 - Diamagnetismo perfeito apresentando abaixo da temperatura crítica do supercondutor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Também foi observado que qualquer supercondutor possui um campo magnético máximo ao qual ele pode ser exposto sem perder suas propriedades supercondutoras. Este campo é chamado de campo magnético crítico (H_c). Com isso, quando aumentamos a intensidade do campo magnético sobre um supercondutor, observamos que a sua T_c diminui e, quando o campo alcança H_c , as propriedades supercondutoras são totalmente suprimidas, como mostrado na Figura 14^{4,82-84}.

Figura 14 – Campo magnético crítico para Pb, Hg e In em função da temperatura. Acima de $H_c(T)$ os materiais perdem sua característica supercondutora.



Fonte: adaptado de Ostermann⁸⁴

1.4.5 Supercondutores do Tipo I e do Tipo II

O efeito Meissner é observado em todo supercondutor quando exposto a um campo magnético relativamente fraco. No entanto, a resposta do supercondutor quando exposto à presença de um campo magnético qualquer, levou a sua classificação em dois tipos.

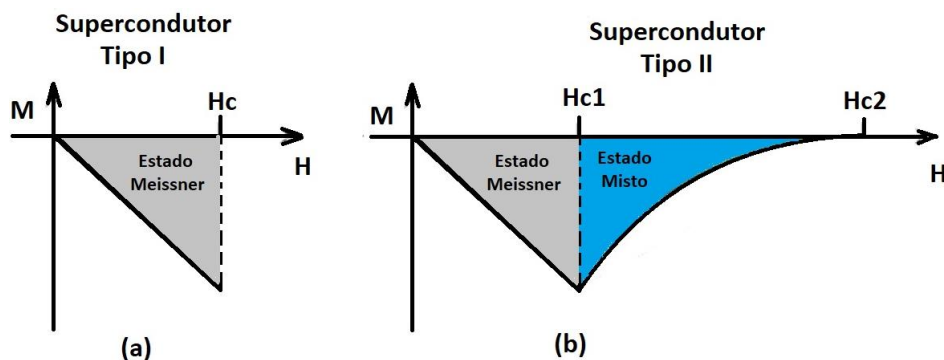
Os supercondutores do tipo I são aqueles que apresentam o efeito Meissner (se comportam como materiais diamagnéticos perfeitos) até um certo valor crítico de campo magnético externo H_c . Ao ultrapassar este valor o material deixa de ser supercondutor. Devido a este comportamento, os supercondutores do Tipo I apresentam apenas transporte de corrente superficial, o que resulta na redução da densidade de corrente crítica " J_c " suportada por estes materiais. A maioria dos elementos metálicos supercondutores são do Tipo I exceto nióbio, germânio e ligas compostas por esses metais^{4,82-84}. O seu comportamento magnético pode ser observado na Figura 15a.

Os supercondutores do Tipo II apresentam dois campos críticos. O efeito Meissner é observado apenas no intervalo de campos magnéticos abaixo de H_{c1} onde não há penetração do campo externo no material. Aplicando campos superiores a H_{c1} torna-se favorável a penetração quantizada do fluxo magnético " $\Phi_0 = h/2e$ " no seu interior em coexistência com o seu estado supercondutor, caracterizando o estado misto ou estado dos vórtices. Este fluxo magnético que penetra na amostra tem sentido contrário ao das correntes de blindagem, diminuindo a magnetização da amostra até o limite H_{c2} , onde a mesma se anula, ocorrendo a transição do estado supercondutor para o estado normal^{4,82-84}, Figura 15b.

Os supercondutores Tipo II tem mais aplicabilidade tecnológica, pois possuem valores de H_{c2} bastante elevados e, conseqüentemente, a capacidade de transportar maiores densidades de corrente elétrica, ou seja, maior J_c ^{4,82-84}.

A fenomenologia dos supercondutores do tipo II, em geral, é descrita pela "Teoria de Ginzburg – Landau (GL)", introduzida pelos russos Vitaly Ginzburg e Lev Landau em 1950. Por sua simplicidade e abrangência na descrição macroscópica da supercondutividade ela é muito usada até hoje⁴.

Figura 15 – Campo magnético crítico para Pb, Hg e In em função da temperatura. Acima de $H_C(T)$ os materiais perdem sua característica supercondutora.



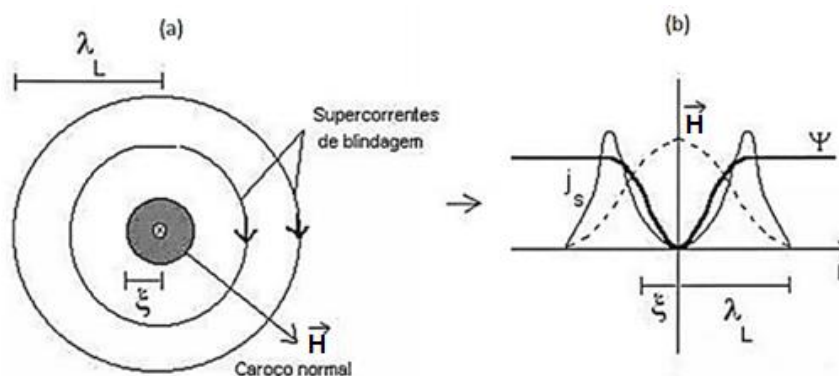
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ginzburg e Landau consideraram que o estado supercondutor é governado por um parâmetro de ordem complexo da forma: $\psi(\vec{r}) = \psi e^{i\theta(\vec{r})}$, onde a fase $\theta(\vec{r})$ está relacionada com as supercorrentes[‡] que circulam no material em temperaturas abaixo de T_c , ainda, $\psi(\vec{r}) \neq 0$ no estado supercondutor e nulo no estado normal. No estado supercondutor, o módulo quadrado do parâmetro de ordem, $|\psi(\vec{r})|^2$, representa a densidade de superelétrons n_s . Após a proposição da GL, foi demonstrado pela teoria de primeiros princípios para os supercondutores (teoria BCS) que os superelétrons são formados por pares de elétrons que se atraem devido à uma interação com os fônons da rede. São conhecidos por pares de Cooper. Assim na GL, que é um caso particular da BCS, define-se a carga do superelétron e^* como $2e$ e sua massa $m^* = 2m$ ^{4,86}.

A teoria de GL aplicado ao sistema supercondutor do Tipo II revela a presença de uma energia negativa de superfície para campos superiores a H_{c1} . Isso favorece a formação de interfaces normal-supercondutor (N-S) com estrutura em forma de tubo que transpassa o volume do material na direção do campo externo aplicado, composto por apenas um quantum de fluxo magnético, $\Phi_0 = h/2e$. Tal estrutura é denominada por vórtice. A Figura 16a mostra a estrutura do vórtice em um supercondutor, também chamado de “vórtices de Abrikosov”^{4,86}.

[‡] - Supercorrentes são correntes no estado supercondutor onde os portadores de carga são os superelétrons, i.e., os pares de Cooper.

Figura 16 – Em (a), temos a estrutura de um vórtice de Abrikosov isolado e em (b), as supercorrentes J_S , a indução magnética B e o parâmetro de ordem Ψ nas proximidades de um vórtice.



Fonte: desconhecida.

O parâmetro ' ξ ' chamado de comprimento de coerência, na teoria BCS define a distância média entre os elétrons que compõem o par de Cooper, nos supercondutores metálicos ' ξ ' situa-se entre 10 e 100nm⁸⁴. No GL, ' ξ ' é a medida do alcance das correlações das flutuações de ψ , esta distância representa o raio do cone normal onde é confinado o fluxo magnético que penetra o material^{4,86}. Outro parâmetro importante é o comprimento de penetração, $\lambda_L = (m^*/n_s \mu_0 e^{*2})^{1/2}$. Ele fornece uma medida da extensão em que o campo magnético penetra na amostra, e delimita o raio onde estão confinadas as supercorrentes condutoras que circulam cada vórtice^{4,86}. Na Figura 16b estão apresentados os comportamentos das principais grandezas de um vórtice de Abrikosov.

1.4.6 Supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)

Na década de 80 foi observada a supercondutividade em óxidos cerâmicos, especialmente nos chamados cupratos^{4,83,84}. O primeiro foi descoberto no início de 1986, por Karl Alex Müller e Georg Bednorz, descoberta que lhes rendeu o prêmio Nobel em 1987^{83,84}. Este composto, formado por lantânio, bário, cobre e oxigênio, cuja fórmula química é $La_{5-x}Ba_xCu_5O_{13}$, apresentou T_c em torno de 30 K. Uma modificação na estequiometria, com fórmula química, $La_{2-x}A_xCuO_4$ (em que $A = Ba$ ou Sr) elevou a T_c para 38 K⁸³. A estrutura cristalina dos cupratos supercondutores caracteriza-se pela presença de planos atômicos paralelos de CuO_2 , que são os responsáveis pelas

propriedades eletrônicas das fases normal e supercondutora, os quais são separados por átomos de Y, La, Ba (ou Sr)^{83,84,87}. Além dos planos de CuO₂, a estrutura dos óxidos supercondutores possui reservatórios de cargas constituídos de cadeias de CuO. O trabalho de Müllher e Bednorz motivou um extraordinário esforço de pesquisa científica e tecnológica que conduziu à descoberta de vários outros cupratos supercondutores com T_c ainda mais elevadas. Posteriormente verificou-se em novos cupratos contendo bismuto (Bi), tálio (Tl) ou mercúrio (Hg), que a T_c aumenta com o número de planos de CuO₂, o que evidencia a importância desses planos para a supercondutividade dos óxidos cerâmicos^{83,84,87}. Na Tabela 1 apresentam-se os principais cupratos estudados e suas respectivas T_{cs}.

Tabela 1 – Temperaturas críticas dos cupratos supercondutores mais estudados.

Material	T _c (K)
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	40
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	92*
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8-x}	89
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ O _{10-x}	110
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10-x}	125
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	133

(*). Neste composto, o Y pode ser parcialmente ou totalmente substituído por Nd, Sn, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou Lu sem diminuição de T_c^{84,87}

Fonte: Ostermann⁸⁴

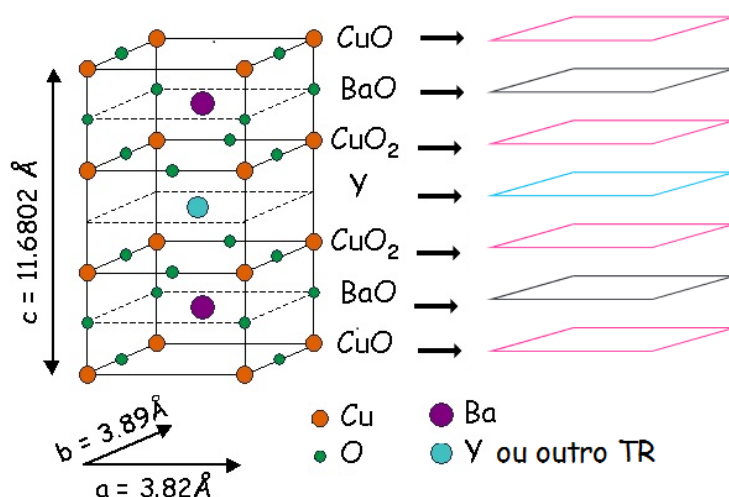
Inicialmente, havia um certo pessimismo sobre os materiais compostos de bismuto, tálio e mercúrio, pois o tálio apesar de apresentar T_c de 125 K é altamente tóxico, assim como o Hg. O bismuto, por sua vez, é considerado um elemento escasso e seu composto supercondutor chegou a ser considerado um material com importância apenas científica e tecnológica⁸⁷. No entanto, os compostos BSCCO se mostraram muito aplicáveis na produção de longos fios e fitas supercondutoras^{83,87}. Já o YBCO, apesar do seu menor T_c quando comparado aos dos compostos contendo Tl e Hg, não apresenta os mesmos problemas de toxicidade e é facilmente sintetizado em grande quantidade, ainda oferece uma grande quantidade de bons compostos parentais para estudos de substituição⁸⁷.

1.4.7 Sistema (TR)BCO

Em 1987 foi descoberto por C.W. Chu e colaboradores⁸⁵, o primeiro cuprato com T_c acima do ponto de liquefação do nitrogênio (77 K). Este composto constituído por ítrio, bário, cobre e oxigênio, apresenta $T_c \sim 92$ K e sua fórmula química é $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Este sistema apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, comumente denotada por Y123 ou YBCO. Quando o ítrio é substituído por outros lantanídeos da série das terras-raras “TR” como Gd, Dy, Er e outros, não ocorrem grandes variações nas propriedades supercondutoras do material, geralmente estes sistemas são representados por (TR)BCO^{87,88}.

A estrutura cristalina deste sistema está representada na Figura 17. A principal característica desta cela unitária é a presença de dois planos de CuO_2 . O plano de CuO_2 é denominado plano de condução, no qual o estado supercondutor se estabelece. Estes são separados por um átomo de ítrio, o plano que contém tal átomo, não possui átomos de oxigênio. O papel do ítrio é secundário, ou seja, ele separa os planos de CuO_2 ^{84,87}. Acima e abaixo deste empilhamento, estão localizados os planos BaO, onde um átomo de bário é compartilhado por quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices do plano. Finalmente, nos extremos superior e inferior da cela unitária, estão as cadeias CuO, que apresentam deficiência de oxigênio, e formam o reservatório de cargas do sistema^{4,83,84,87}.

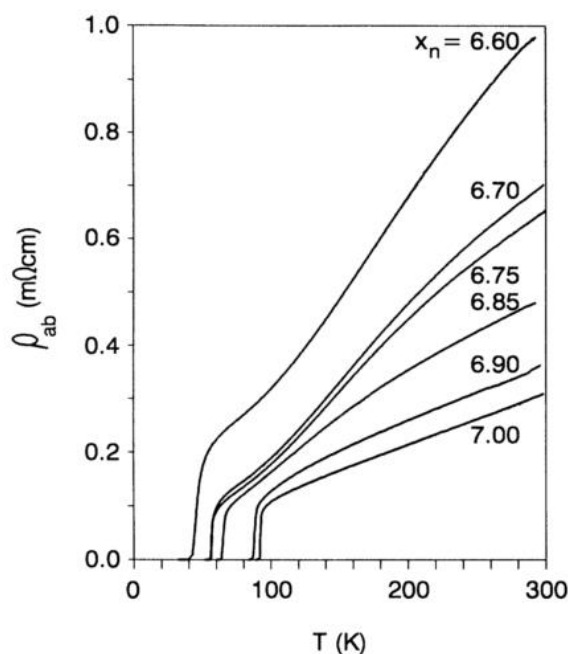
Figura 17– Estrutura ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



Fonte: adaptado de Hoffman⁸⁹

Este tipo de estrutura apresenta uma acentuada anisotropia planar o que implica em fortes anisotropias em suas propriedades tanto no estado normal como no estado supercondutor. A supercondutividade é um fenômeno quase bidimensional que se estabelece paralelamente ao plano a-b, ou seja, no plano de condução no sentido de formação dos planos de Cu-O₂. No eixo c, a condutividade é bem mais fraca que a estabelecida no plano a-b^{4,83,84,90}. Outro importante fator nos sistemas (TR)Ba₂Cu₃O_{xn} é garantir uma ideal oxigenação no processo de obtenção do supercondutor, pois quanto mais próximo de Xn = 7 maior é a T_c do material^{4,83,87,91}, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Resistividade no plano a-b em função da temperatura para YBCO com diferentes quantidades de oxigênio (xn).



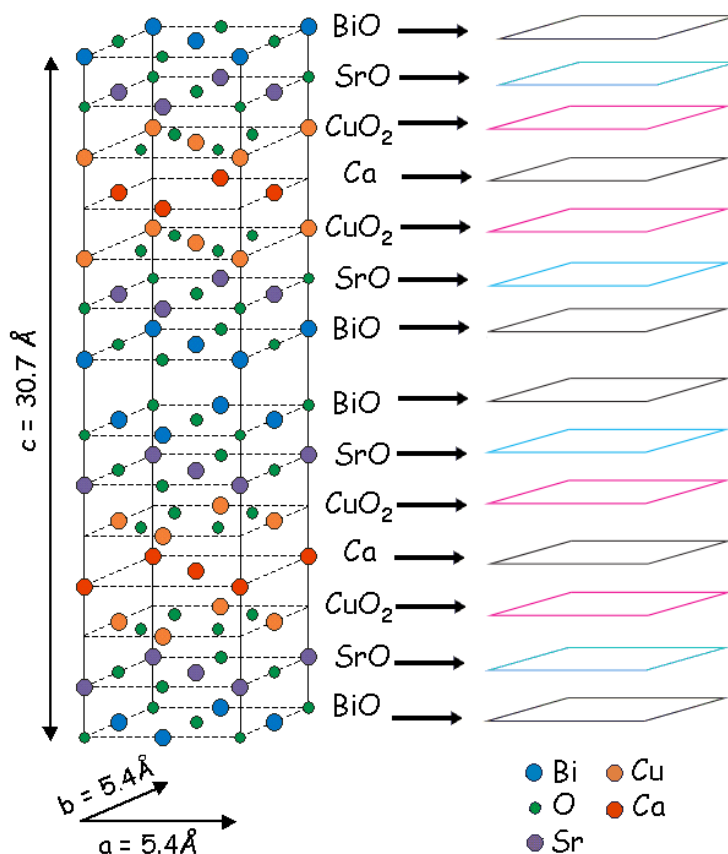
Fonte: Wuyts⁹¹

1.4.8 Sistema BSCCO

Outro composto muito estudado é o Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-x} (chamado de BSCCO-2212), cuja T_c ~ 89 K. Outras fases também constituem este sistema, como BSCCO 2201 e 2223, a primeira apresenta baixo T_c, por volta de 20 K e a segunda, 2223, possui alto T_c (110 K), no entanto, é considerada uma fase altamente instável e

de difícil obtenção. A peculiaridade deste composto é a anisotropia planar extremamente elevada, tanto que, em amostras de boa qualidade, a resistividade na orientação perpendicular aos planos Cu-O₂ é milhares de vezes maior que na orientação paralela^{83,84}, esta estrutura está representada pela Figura 19. No sistema BSCCO, as camadas de reservatório de cargas são formadas pela presença dos planos de BiO e SrO e as de condução são referentes aos planos de Cu-O₂. Esses planos são mantidos unidos pela presença dos íons de cálcio (Ca²⁺) que estão localizados entre eles na estrutura cristalina^{4,83}.

Figura 19 – Estrutura ortorrômbica do Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8-x}.



Fonte: adaptado de Hoffman⁸⁹

É importante enfatizar que as cerâmicas são por natureza frágeis, assim como o óxido de cobre. Dessa forma, a idéia de se fazer fios cerâmicos seria um assunto desinteressante se não fosse o exemplo das fibras óticas que são semelhantemente frágeis⁸³. Porém, compostos de bismuto exibem a interessante propriedade de sua

rede cisalhar facilmente ao longo dos planos de óxido de bismuto. Isso permite que o BSCCO seja deformado e moldado com menos dificuldade do que os outros supercondutores cerâmicos⁸³. Esta vantagem levou os pesquisadores a investir mais esforço na fabricação de fios de BSCCO e comprimentos de mais de um quilômetro já foram produzidos⁸³.

1.5 Por que produzir supercondutores com escalas reduzidas?

Como mencionado no início deste trabalho, materiais com escalas reduzidas podem apresentar diferenças no comportamento de suas propriedades quando comparados com seus pares de tamanhos maiores. Além disso, a miniaturização de dispositivos gera uma alta demanda industrial por materiais de tamanhos cada vez menores, fato que incentiva a pesquisa destes em formatos e escalas diferenciadas¹⁻³.

Neste contexto, somando às características dos materiais supercondutores, é de extrema importância direcionar esforços para a pesquisa das propriedades e do desenvolvimento de novas técnicas (ou aprimoramento das já existentes) para obtenção de supercondutores de diferenciados formatos e tamanhos.

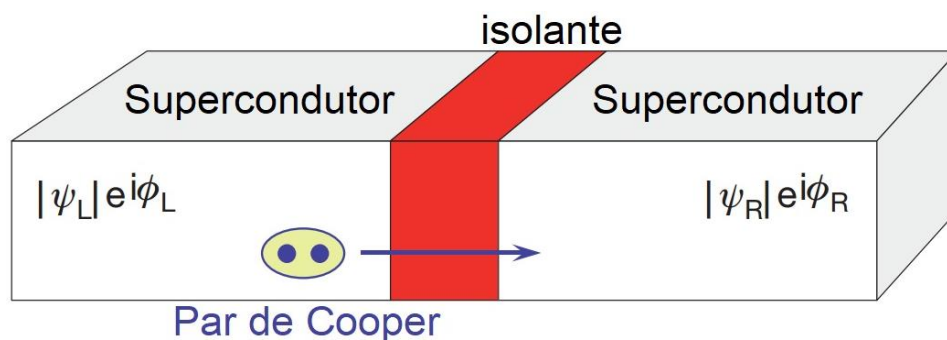
O efeito Josephson, conhecido há décadas, é o principal fenômeno supercondutor explorado na produção de dispositivos eletrônicos. Baseados em filmes finos ou pequenas amostras supercondutoras, a junção Josephson é composta por dois supercondutores separados por uma barreira isolante muito fina, como exemplificado na Figura 20^{4,7,84,92}. Como citado anteriormente (item 1.4.5), o estado supercondutor pode ser representado por uma função de onda efetiva $\psi(\vec{r}) = \psi e^{i\phi(\vec{r})}$, sendo assim, cada lado da junção pode ser representado por um parâmetro de ordem. Josephson observou que na ausência de campo elétrico e de magnético externos, é possível o tunelamento de pares de Cooper de um supercondutor para outro, sem resistência elétrica. Esta corrente proveniente dos pares de Cooper através da junção, é expressa pela Eq. (1.1). Este é o chamado efeito Josephson DC (Corrente contínua)^{7,84}.

$$i = i_c \sin(\phi_L - \phi_R) \quad (1.1)$$

Onde $\phi_L - \phi_R$, representa a diferença de fase entre os parâmetros de ordem dos supercondutores que compõem a junção Josephson, como mostrado na Figura 20.

Enquanto a corrente externa não for maior que i_c , a corrente i dependerá da temperatura em que se encontra o dispositivo (tem que estar abaixo de T_c), da intensidade de um possível campo magnético externo aplicado e proporcional à diferença de fase mostrada na Eq. (1.1). Acima de i_c não haverá tunelamento dos pares de Cooper^{7,84}.

Figura 20 – Junção Josephson composta por dois supercondutores separados por uma fina camada de material isolante. Um espaçador constituído de um metal normal ou um supercondutor mais fraco também pode ser usado.



Fonte: adaptado de You⁹²

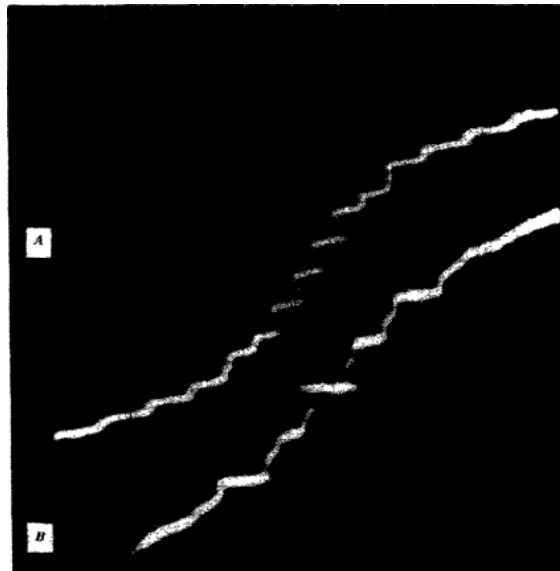
Quando uma diferença de potencial (DC) constante $V \neq 0$ é aplicada a junção, é observada uma corrente alternada fluindo e não uma corrente contínua como nos dispositivos comuns. Esta corrente está expressa na Eq. (1.2), e este é o chamado efeito Josephson AC (corrente alternada)^{7,84}:

$$i = i_0 \text{sen} \left(\Delta\phi - \frac{2eVt}{\hbar} \right) \quad (1.2)$$

Onde, $\Delta\phi = \phi_L - \phi_R$ e \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , “ e ” é a carga do elétron. Fato interessante deste efeito é a presença de uma corrente que oscila com frequência $f = 2eV/h$, onde V é a diferença de potencial aplicada. Isto significa que uma junção Josephson pode atuar como um perfeito conversor de tensão para frequência da ordem de gigahertz^{7,84}. Medindo-se, ainda, a voltagem e a frequência, é possível obter valores muito precisos da constante fundamental $\Phi_0 = h/2e$, referente ao quantum de fluxo magnético⁸⁴.

Outra importante interação foi a observada por Shapiro. Ele mostrou que junções Josephson DC quando irradiadas por micro-ondas com frequência ν_0 resultam em picos de corrente separados por $\nu_0/2e$. Na Figura 21, é mostrado o gráfico original publicado por Shapiro em 1963⁹³ onde foi comprovado este fenômeno.

Figura 21 – Saltos de Shapiro obtidos através da irradiação da Junção Josephson por diferentes níveis de potência de micro-ondas, onde pode-se ver os picos de corrente separados por $\nu_0/2e$. Na vertical a escala é em $\mu\text{V}/\text{cm}$ e na horizontal nA/cm .



Fonte: Shapiro⁹³

Este efeito é chamado de degraus de Shapiro⁷, e está mostrado na Eq. (1.3). E pode ser usado como detector de micro-ondas e infravermelho.

$$V_n = \frac{nh}{2e} \nu_0 \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1.3)$$

Formação de Phase Slip (PS) é outro comportamento observado em fios supercondutores de escala nanométrica. Ele é considerado um fenômeno dual do efeito Josephson^{9,10}. Perturbações térmicas, magnéticas e eletromagnéticas causam flutuações que podem levar à limitações de fases quânticas, resultando em uma diferença de 2π em Ψ . Isto ocorre quando utilizamos nanofios supercondutores com

seção transversal da ordem do tamanho do comprimento de coerência ' ξ ' e com resistência no estado normal adequadamente alta^{10,94–99}.

Em um processo de PS, Ψ torna-se zero por um curto intervalo de tempo em uma estreita região, fazendo com que sua fase dê um salto múltiplo de 2π . Cada salto gera um pulso de tensão, fazendo com que as quase partículas geradas se difundam em ambas as direções, dando origem a um estado onde dissipação e supercondutividade coexistem⁹⁸. Por comparação, o efeito Josephson DC é caracterizado pelo fluxo de corrente sem resistência até uma corrente crítica i_c . Abaixo de i_c , uma junção Josephson é um condutor perfeito, mas acima, uma tensão aparece e o dispositivo se comporta como um resistor ôhmico. Por analogia, o efeito de “Phase Slip” permite que uma tensão seja mantida sem a passagem da corrente até um valor crítico V_c . Abaixo desse, um nanofio supercondutor apresentando PS é um isolador perfeito. Acima de V_c , aparece uma corrente e o dispositivo se comporta como uma resistência ôhmica. Em regiões onde ocorre a PS a tensão pode ser expressa como a taxa de saltos 2π em um ponto^{10,97}. Assim, um nanofio pode ser interpretado como uma cadeia de pequenas junções Josephson em que as regiões em estado normal, devido à ocorrência de PS, se comportam como o isolante da junção. Esta dualidade no comportamento entre a tensão e a corrente permite que uma seja substituída pela outra, com isso, pode-se usar as equações do efeito Josephson AC e DC para prever efeitos de PS^{9,10,94–97}.

Características como os efeitos Josephson e também a “phase slip” tornam os nanoestruturas e em particular, os nanofios supercondutores, materiais promissores e indispensáveis na construção de dispositivos para detecção de fótons (single photon detectors)^{5,100–102}, nos chamados qubits^{94,103} que possuem grande potencial de utilização em supercomputadores quânticos, sensores de micro-ondas⁸, infravermelho⁹⁸ entre outros. Estudos também mostram potencialidade de aplicação nos chamados ‘quantum current standard’ que são dispositivos nanométricos empregados para mover elétrons um a um, por um circuito elétrico^{6,104}. Estes circuitos podem formar a base de uma futura definição do padrão SI do Ampère.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Com o objetivo de produzir nanofios supercondutores através do método SBS, um estudo sistemático foi conduzido e dividido em três partes: (1) escolha dos materiais, (2) produção da fibra polimérica e (3) produção dos nanofios cerâmicos supercondutores.

1. A escolha dos materiais utilizados é de extrema importância, pois são eles que oferecerão condições para a formação das nanofibras, sejam elas, poliméricas ou cerâmicas. Como mostrado nos itens 1.3.1 e 1.3.3 deste trabalho, na produção de nanofibras cerâmicas é necessária a escolha de sais metálicos que apresentem alta solubilidade em relação aos solventes, resultando em uma solução rica em cátions metálicos, facilitando o controle da razão entre os sais metálicos e o polímero [SM:PO]. Este, que por sua vez, é o responsável pela morfologia final das nanoestruturas.

2. A obtenção e o estudo prévio das nanofibras puramente poliméricas antes da produção definitiva dos nanofios cerâmicos, tem a função de auxiliar no ajuste das variáveis de produção, como a taxa de injeção, pressão do ar, distância de trabalho e escolha do diâmetro da agulha interna. Além de fornecer informações sobre a relação entre a concentração/solvente e viscosidade do polímero, previsão dos diâmetros das nanoestruturas produzidas e condições de coleta.

3. De posse dos dados fornecidos através dos estudos das nanofibras puramente poliméricas, nanofios cerâmicos supercondutores foram produzidos com diferentes taxas de injeção, viscosidades e razão [SM:PO].

2.1 Materiais

A Tabela 2 mostra os reagentes utilizados na produção das nanoestruturas e suas propriedades. Com o objetivo de diminuir a influência de contaminantes, todos os reagentes foram obtidos da Sigma Aldrich.

Tabela 2 – Características dos reagentes utilizados.

	Fórmula	Pureza
Poli(vinilpirrolidona) – PVP (Mm = 360,000)	$(C_6H_9NO)_n$	99,9%
Acetato de ítrio hidratado	$Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$	99.9%
Acetato de bário	$Ba(CH_3CO_2)_2$	99%
Acetato de cobre monohidratado	$Cu (CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$	99%
Acetato de gadolínio (III) hidratado	$C_6H_9GdO_6 \cdot xH_2O$	99,9%
Acetato de cálcio monohidratado	$C_4H_6CaO_4 \cdot H_2O$	99%
Acetato de estrôncio	$C_4H_6O_4Sr$	99%
Acetato de bismuto (III)	$Bi(CH_3COO)_3$	99,99%
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	PA
Ácido propiônico	$C_3H_6O_2$	PA
Álcool metílico	CH_4O	PA

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O uso do metanol, ácido acético glacial e propiônico como solventes proporcionaram suficiente solubilidade quando utilizamos os acetatos metálicos e PVP, o qual é altamente solúvel em solventes polares. Outra vantagem desta combinação é a baixa presença de água, fato que, aumenta a volatilidade da solução, facilitando a evaporação do solvente no trajeto até o coletor durante o processo de fiação por SBS. Já o uso do PVP é de crucial importância, ele atua como estabilizador e redutor, pois seu grupo final de hidroxila (-OH) é considerado como redutor ideal para síntese de nanoestruturas metálicas⁷¹. Segundo Xiong et al.⁷¹ um controle ainda maior da cinética de redução pode ser obtida variando a proporção molar entre os monômeros de PVP e os sais metálicos, e ainda, a adsorção do PVP nas superfícies de nanoestruturas metálicas pode ser facilitada pelos átomos de oxigênio e nitrogênio da unidade pirrolidona, tornando-o um bom estabilizador, protegendo e evitando a aglomeração do material sintetizado^{71,72}.

2.2 Preparo das soluções

2.2.1 Solução puramente polimérica

Em temperatura de 25 ± 2 °C e sob agitação constante, o PVP foi vagorosamente dissolvido em uma combinação (usada como solvente) de 65% de metanol, 21% de ácido acético e 14% de ácido propiônico. Após a adição do PVP, o béquer foi hermeticamente fechado e a solução foi deixada sob agitação constante durante 24h para garantir completa homogeneidade e dissolução do PVP. As concentrações de PVP em solução foram variadas de 0% até 10% de massa por volume de solvente (g/ml). Esta variação foi efetuada com o objetivo de observar a influência da concentração de PVP na viscosidade da solução, na formação e morfologia das nanofibras produzidas.

2.2.2 Solução contendo acetatos metálicos

Em relação ao supercondutor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) foi conduzido um estudo mais elaborado sobre as condições de produção e morfologia dos nanofios. Os melhores resultados (maior fiabilidade, reprodutibilidade, produtividade e que resultaram nos fios mais finos) foram também utilizados na produção de fios supercondutores de $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (GdBCO) e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ (BSCCO).

2.2.2.1 Solução YBCO

A obtenção da solução cerâmica precursora foi através de síntese do tipo “One-pot”^{105,106}. Foram adicionados, sequencialmente e em um único pote, primeiramente os acetatos em quantidades previamente estabelecidas (a fim de se obter a composição estequiométrica correcta de Y: Ba: Cu = 1: 2: 3). Em seguida sob temperatura ambiente e agitação constante, foram adicionados o ácido acético, o propiônico, o álcool metílico e, por fim, e vagorosamente o PVP. O béquer foi hermeticamente fechado e a solução foi deixada sob agitação constante durante 24h.

As seguintes regras foram adotadas para estimar as quantidades de cada reagente presente na solução:

1º Os solventes (65% de metanol, 21% de ácido acético e 14% de ácido propiônico) estão relacionados apenas com a concentração de PVP da solução almejada, em g/ml;

2º A massa dos acetatos metálicos a serem adicionados na solução tem relação apenas com a massa de PVP Ac:PVP previamente estabelecida (ver exemplo a seguir).

Exemplo de solução com 5% PVP e razão Ac:PVP = 1:1

Para produção de **0,5 g de YBCO** utilizamos 0,1997 g de acetato de Ítório, 0,4538 g de acetato de cobre e 0,3870 g de acetato de Bário. Com isso, tem-se um **total de 1,0405 g de acetatos metálicos**. Como a razão Ac:PVP = 1:1, serão utilizados **1,0405 g de PVP**. Sendo assim, pode-se calcular a quantidade de solventes necessários a serem utilizados.

Para 1,0405 g de PVP, serão necessários **20,81 ml de solventes** (lembrando que a solução terá 5% de PVP, com razão g/ml). Assim, tem-se 13,52 ml de metanol, 4,37 ml de ácido acético e 2,92 ml de ácido propiônico, que correspondem respectivamente a 65%, 21% e 14% da solução.

O estudo que será mostrado no item 3.1 deste trabalho, revela que as amostras provenientes do PVP puro, cujo as soluções eram compostas de 5%, 10% PVP, proporcionaram a maior fiabilidade, estabilidade do jato e as fibras mais finas (5%) e bem definidas. Assim, soluções com concentração de 5%, 10% PVP e com razões Ac:PVP de 1:1 e de 5:1 foram sintetizadas a fim de se produzir nanofios cerâmicos YBCO. A nomenclatura adotada para as soluções sintetizadas é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura das soluções sintetizadas. A letra inicial “Y” é referente ao sistema cerâmico, YBCO, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada.

Amostra	PVP (%)	Razão Ac:PVP
Y5-11	5	1:1
Y5-51	5	5:1
Y10-11	10	1:1

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.2.2.2 Solução GdBCO

A solução utilizada para produção dos nanofios de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (GdBCO), seguiu os mesmos procedimentos utilizados para síntese do YBCO, apenas foi substituído o ítrio (Y) pelo gadolínio (Gd) em quantidade suficiente para manter a relação estequiométrica correta de Gd: Ba: Cu = 1: 2: 3. Foram realizadas tentativas de adoção dos mesmos parâmetros utilizados na síntese da solução YBCO (amostra Y5-51A), no entanto, devido à baixa solubilidade do acetato de gadolínio em relação aos solventes previamente estabelecidos, houve a necessidade de diminuir a concentração dos sais metálicos em solução de 5:1 para uma razão Ac:PVP = 3:1. Porém, a concentração de PVP em solução foi mantida em 5%, pois, segundo análises dos dados obtidos através da produção dos fios YBCO (mostradas no capítulo seguinte), estes foram os parâmetros que apresentaram melhores resultados.

2.2.2.3 Solução BSCCO

Uma concentração de 5% de PVP em solução e uma razão Ac:PVP = 5:1, os quais apresentaram os melhores resultados na produção dos fios YBCO (maior fiabilidade, reprodutibilidade, produtividade e que resultaram nos fios mais finos), foram aqui empregados. Os acetatos referentes ao $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (BSCCO) em uma relação estequiométrica Bi: Sr: Ca: Cu = 2:2:1:2 foram selecionados e

aconicionados em um béquer. Sob temperatura de 25 ± 2 °C e agitação constante, foram adicionados o ácido acético, o propiônico, o álcool metílico e, por fim e vagarosamente, o PVP. O béquer foi hermeticamente fechado e a solução foi deixada sob agitação constante durante 24h (mesmo procedimento empregado na produção da solução YBCO).

2.3 Obtenção das nanoestruturas por Solution Blow-Spining (SBS)

Neste trabalho, um equipamento de sopro (SBS) foi exclusivamente construído para obtenção das nanoestruturas propostas. Baseado no equipamento sugerido e idealizado por MEDEIROS, E.S. et. al¹⁴, o mesmo foi construído com apoio do grupo de polímeros (DFQ-FEIS) e da oficina mecânica do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira. Porém, seu projeto, montagem, programação e calibração foram integralmente efetuados pelo autor do presente trabalho e fizeram parte das inúmeras tarefas realizadas pelo mesmo. A Figura 22 mostra as principais partes do equipamento, cujos os componentes são descritos na sequência.

1. O controle dos motores de passo que compõem o injetor e o cilindro, é feito através de um PC antigo e do Software Mach3 da empresa ArtSoft, muito utilizado para automação de fresas, CNC e equipamentos de corte a Plasma. Este Software foi utilizado em sua versão gratuita para teste, que permite usar apenas 30 linhas de códigos, mais do que o necessário para o emprego no SBS.

2. Sistema de injeção composto por motor de passo configurado com uma relação de 1800 passos /volta, fuso e castanha. Nesse, uma volta completa faz com que a castanha se mova por 3mm. Assim, o conjunto fornece uma resolução de 1,67 µm por passo, com isso, pode-se utilizar o equipamento para taxas de injeção entre 20 µL/min até mais de 20 mL/min.

3. Unidade de preparação de ar de 6mm. Geralmente utilizado para filtrar, regular a pressão e lubrificar redes de ar comprimido utilizado em ferramentas pneumáticas. Nesse trabalho foi utilizado para regular a pressão do ar comprimido que flui pelo orifício externo do bico ejetor.

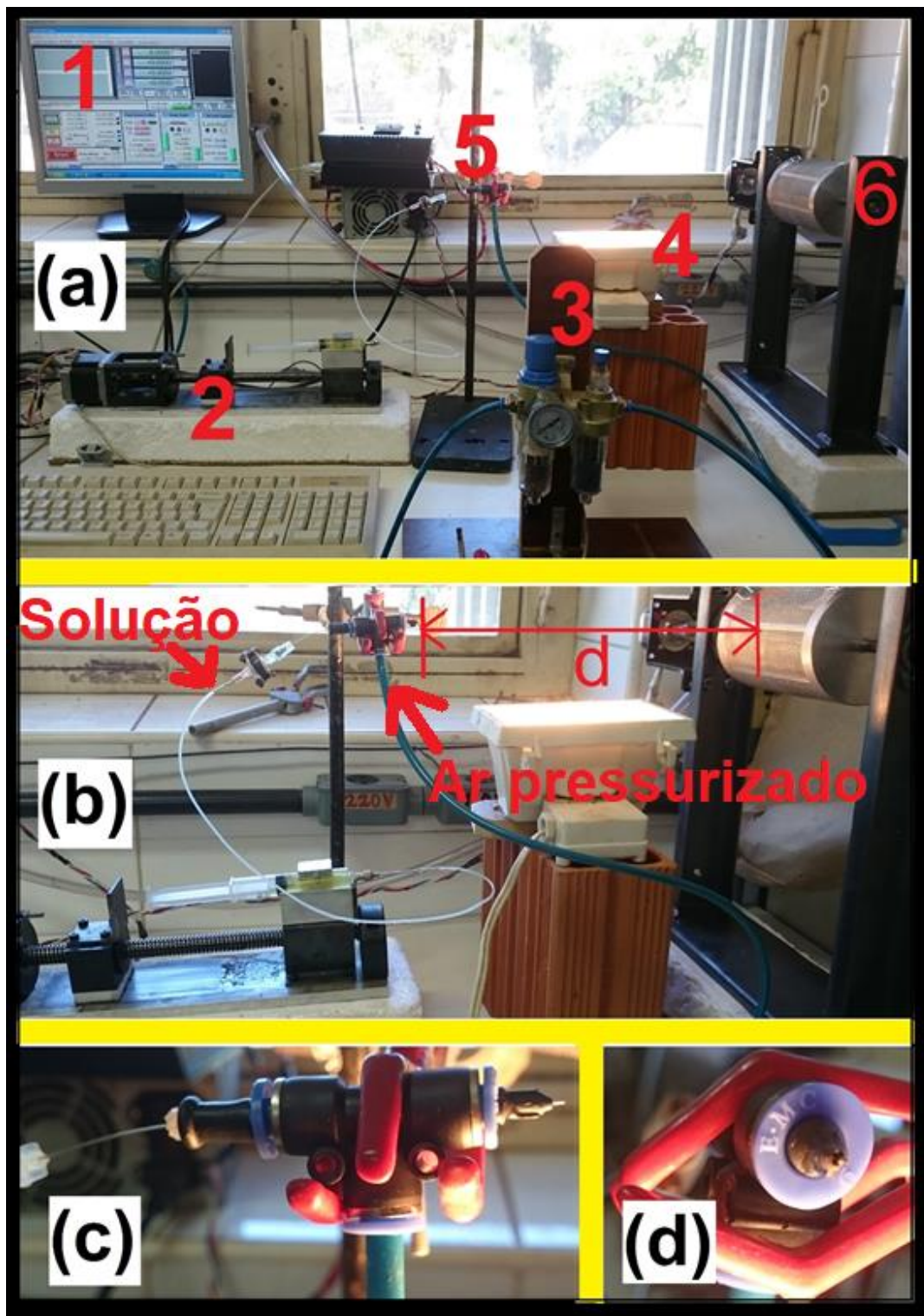
4. Lâmpada halogênica disposta entre o bico ejetor e o cilindro de coleta. Produz calor e facilita a evaporação dos solventes.

5. O bico ejetor foi concebido a partir de um conector pneumático de engate rápido “Tê” de 6 mm transpassado por uma agulha peridural (utilizada em anestesia raquidiana), por onde é injetada a solução. O orifício externo foi confeccionado a partir de um tampão para conexões pneumáticas de 6mm de diâmetro. Neste tampão foi feito um furo de 2,5 mm de diâmetro por onde flui o ar pressurizado. Este é o orifício externo, ou agulha externa, como idealizado por MEDEIROS, E.S. et. al¹⁴. Maiores detalhes estão presentes nas Figuras 22 (c) e (d).

6. O cilindro de coleta foi confeccionado em alumínio e envolto por uma rede de aço onde é depositado o material ejetado. A tela por ser perfurada, o ar pode transpassá-la diminuindo a turbulência do ar em torno do cilindro. Um motor acoplado ao eixo permite que o cilindro possa girar com velocidades entre 10 rpm e 400 rpm.

Na Figura 22(b) estão destacadas a distância de trabalho ‘d’ entre o cilindro e o bico ejetor, o caminho por onde é injetada a solução precursora e a mangueira pneumática por onde passa o ar pressurizado. Na Figura 22(c) pode-se observar em detalhes os componentes que compõem o bico ejetor e na Figura 22(d) pode-se ver com detalhes a agulha interna por onde flui a solução precursora e o orifício externo (tampão furado) por onde flui o ar pressurizado.

Figura 22 - Equipamento para aplicação da técnica de SBS construído para estudo e produção das nanoestruturas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.3.1 Produção das Nanofibras puramente poliméricas

Primeiramente foram estudadas a influência da taxa de injeção e da concentração do polímero na morfologia e formação das fibras poliméricas. A pressão do ar que flui pela agulha externa de diâmetro 2,5 mm foi ajustada em cada processo, de forma que um jato contínuo fosse formado possibilitando a coleta de uma manta com um menor o número de “beads” e menos necessidade de intervenções para limpar a ponta da agulha ou até mesmo desentupi-la. A distância de trabalho e a velocidade de rotação do cilindro coletor foram mantidas constantes com $d = 35$ cm e $\omega = 100$ rpm, respectivamente. A Tabela 4 traz detalhes de cada amostra produzida.

Tabela 4 – Amostras puramente poliméricas sintetizadas. A letra inicial “P” representa que a amostra é puramente polimérica (PVP), o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 3%, 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes as taxas de injeção empregadas.

Amostra	PVP (%)	Taxa injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Pressão do ar (kPa)
P3-30	3	30	79,5
P3-50	3	50	86,7
P3-100	3	100	173,2
P5-30	5	30	103,8
P5-50	5	50	95,7
P5-100	5	100	73,6
P10-30	10	30	100
P10-50	10	50	190
P10-100	10	100	200

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Como a amostra P10-100, que contém uma concentração de 10% de PVP e foi injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, observou-se melhores fibras e uma maior estabilidade (jato contínuo) no momento do sopro, a mesma foi utilizada para a análise da influência do diâmetro da agulha interna na morfologia das fibras. Sendo assim, também foram produzidas fibras utilizando agulhas de 4 diferentes diâmetros, 18G (1,25 mm), 22G (0,70 mm), 25G (0,50 mm) e 27G (0,40 mm).

2.3.2 Produção de nanofios YBCO

Considerando os dados obtidos no estudo das fibras puramente poliméricas e no intuito de fabricar os fios cerâmicos e avaliar suas propriedades, foram selecionadas as concentrações de 5 e 10% de PVP, taxas de injeção de 60 e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e diâmetro da agulha de 25G (0,50 mm). Também foram usados outros parâmetros que apresentaram os melhores resultados (produtividade, estabilidade do jato e morfologia esperada), como distância de trabalho de 35 cm, velocidade de rotação do cilindro coletor $\omega = 100$ rpm. No entanto, é importante destacar que a taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ que apresentou menores diâmetros para fibras puramente poliméricas, foi levemente aumentada para 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ em busca de obter uma maior produtividade, estabilidade do jato durante o sopro combinadas com diâmetros menores. As amostras com diferentes razões Ac:PVP que foram submetidas ao processo de SBS, estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura das soluções sintetizadas. A letra inicial “Y” é referente ao sistema cerâmico, YBCO, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, pode ser 5% ou 10%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada. A letra “A” é referente à taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e “B” á uma taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Amostra	Taxa injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	PVP (%)	Razão Ac:PVP (g/g)
Y5-11A	60	5	1:1
Y5-11B	100	5	1:1
Y5-51A	60	5	5:1
Y5-51B	100	5	5:1
Y10-11	100	10	1:1

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.3.3 Produção de nanofios GdBCO e BSCCO

Os resultados provenientes do estudo dos nanofios de YBCO, indicaram que uma melhor relação entre diâmetro do nanofios, maior produtividade e reprodutibilidade é obtida quando emprega-se uma concentração de PVP de 5%, razão Ac:PVP de 5:1 e taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ (amostra Y5-51A). Assim, além do emprego destas variáveis, os nanofios de GdBCO e BSCCO foram produzidos via SBS também com o emprego das outras variáveis, como a distância de trabalho ($d = 35\text{cm}$ e a velocidade de rotação do cilindro coletor ($\omega = 100\text{ rpm}$), como mostrado na Tabela 6. A pressão do ar que flui pela agulha externa, de diâmetro 2,5 mm, foi ajustada em cada processo, possibilitando a coleta de uma manta com um menor número de “beads” e menos necessidade de intervenções durante a fiação. Vale ressaltar que, devido a baixa solubilidade do gadolínio (Gd), a razão Ac:PVP adotada foi de 3:1(ver item 2.2.2.2).

Tabela 6 – Parâmetros usados na produção das amostras de GdBCO e BSCCO. As letras iniciais “Gd” ou “BS” se referem ao sistema cerâmico, o número que segue a letra se refere a concentração de PVP, que neste caso, é 5%. Após o hífen, os próximos números são referentes a razão Ac:PVP adotada. A letra “A” indica que a taxa de injeção empregada foi de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Amostra	Taxa injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	PVP (%)	Razão Ac:PVP (g/g)	Diâmetro da agulha interna (mm)	Pressão do ar (kPa)
Gd5-31A	60	5	3:1	0,50	75
BS5-51A	60	5	5:1	0,50	60

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico das amostras foi dividido em três etapas. As duas primeiras foram aplicadas em todas as cerâmicas supercondutoras estudadas, pois estão relacionadas à desidratação, eliminação do PVP e outros materiais orgânicos. A terceira etapa seguiu diferentes rotas de tratamentos para os diferentes sistemas

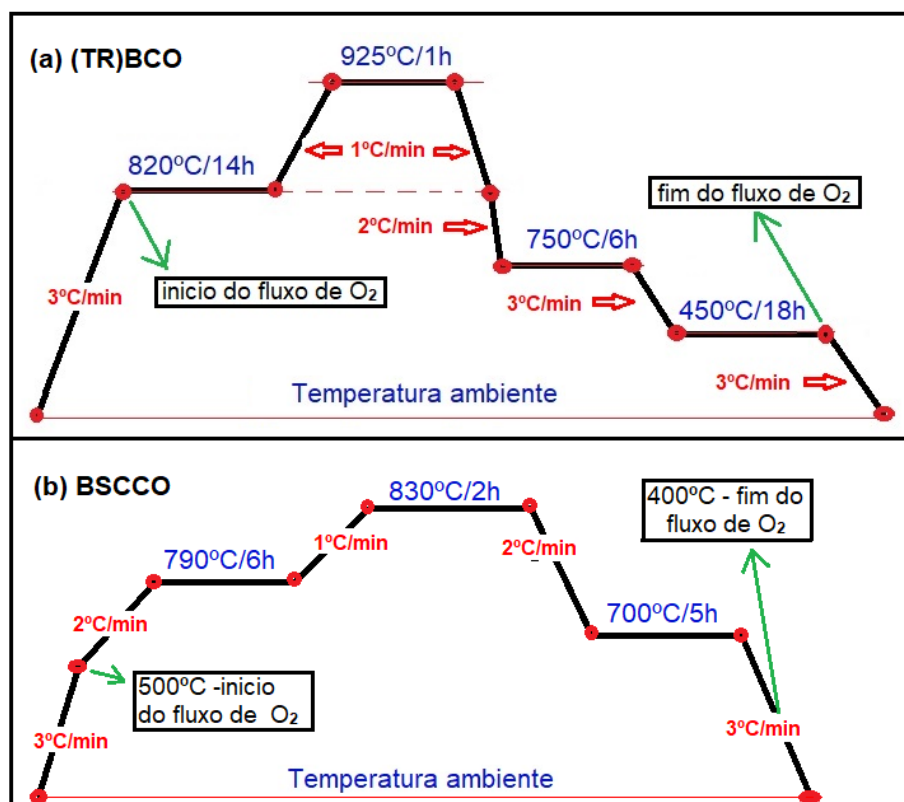
cerâmicos estudados, i.e., (TR)BCO e BSCCO pois, a formação da fase supercondutora se dá em temperaturas distintas.

1ª etapa - Em um forno elétrico convencional, imediatamente após o sopro da solução por SBS e obtenção das mantas, estas foram submetidas a um aquecimento de 120°C/30 min a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O intuito desse processo foi desidratar e eliminar o excesso de solventes que pudessem estar presentes nas amostras, evitando a fusão entre os nanofios que compõem as mantas. Estas mantas foram, então, armazenadas em uma estufa a 80°C até o momento de serem submetidas à segunda etapa de tratamento térmico.

2ª etapa – Em um forno do tipo mufla, as mantas foram submetidas à temperatura de 500°C/3h sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. Nesta etapa busca-se eliminar o PVP e outros materiais orgânicos presentes na amostra. Uma taxa de aquecimento e resfriamento lento têm o objetivo de prevenir a fusão dos nanofios no momento da queima do polímero e também manter seu formato fibroso.

3ª etapa – Na Figura 23(a) é mostrada a rota de tratamento térmico e oxigenação empregada para a obtenção das amostras de YBCO e GdBCO^{107–109}. A Figura 23 (b) mostra a rota de tratamento térmico e oxigenação utilizada na obtenção da amostra de BSCCO¹². Ambos os gráficos são representativos e, portanto, se encontram fora de escala.

Figura 23 – Representação esquemática das rotas de tratamento e oxigenação a que foram submetidas as amostras produzidas (a) (TR)BCO e (b) BSCCO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

2.5 Caracterizações

2.5.1 Viscosidade

A viscosidade das amostras é de extrema importância, pois uma solução de baixa viscosidade oferece dificuldades de formação de fibras durante a ejeção, por outro lado, resulta em estruturas mais finas, que é um dos objetivos deste trabalho. Logicamente, soluções de alta viscosidade resultam em amostras mais grossas. Assim, neste trabalho foi utilizado o viscosímetro de capilar Cannon-Fenske para líquidos transparentes¹¹⁰, operado à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ para determinação da viscosidade cinemática das soluções estudadas. Foram feitas 5 tomadas de tempo para cada solução e sua média foi considerada para a determinação da viscosidade. Neste tipo de viscosímetro, um fluido é obrigado a passar por um capilar devido à

força da gravidade e, então mede-se o tempo de escoamento do mesmo. Este tempo é proporcional à viscosidade do fluido.

2.5.2 Morfologia e diâmetro das amostras

A morfologia das amostras no estado verde (antes do tratamento térmico) e após o tratamento térmico foi observada através do emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram efetuadas em um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO LS15, da UNESP campus de Ilha Solteira, operando com voltagem de 20 kV. Foram utilizadas ampliações entre 1k e 15k vezes. As amostras em forma de manta foram fixadas sobre um *stub* (utilizado como porta amostras) com o auxílio de fita de carbono condutora. Para observar a morfologia de um único nanofio cerâmico, mantas foram dispersas em álcool isopropílico com agitação em ultrassom. Com uma pipeta, os fios dispersos foram depositados diretamente sobre o *stub*. Por fim, e usando um *Sputter Coater*, foi depositada uma fina camada de ouro sobre todas as amostras antes das análises. Os diâmetros médios das fibras foram mensurados utilizando o software ImageJ para analisar as micrografias obtidas pelo MEV. Os histogramas foram construídos a partir da medição do diâmetro de 100 fios (fibras).

2.5.3 Caracterização térmica

Para produção dos nanofios cerâmicos, é de extrema importância conhecer o comportamento térmico das amostras desde o estado verde até a temperatura de formação da fase desejada. Com esses dados, foi possível determinar as diferentes etapas de tratamento térmico citadas no item 2.4. As análises simultâneas de termogravimetria e de térmica diferencial (TGA/DTA) foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo Q600 do Departamento de Física e Química da UNESP Ilha Solteira. Para as medidas, foram utilizados aproximadamente 10 mg de amostra, as quais foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min numa faixa de temperaturas de 25 a 1000°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

2.5.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise de raios-x foi empregada com a finalidade de observarmos a formação das fases almeçadas e a presença de fases cristalinas secundárias (indesejadas). As medidas de Difração de raios-x foram efetuadas utilizando um difratômetro da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, do Grupo de Polímeros da UNESP campus de Ilha Solteira, com radiação Cu - K α ($\lambda=1,54056\text{\AA}$), e velocidade de varredura de 1°/min e passo de 0,02° na faixa angular 2 θ de 5° a 60°. As amostras em verde foram fixadas sobre uma lâmina de vidro e as amostras cerâmicas foram levemente maceradas e colocadas em um suporte de alumínio. Pelos difratogramas, e com o emprego da formula de Scherrer¹¹¹ (equação 2.1), também foi possível estimar o tamanho médio do cristalito.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.1)$$

onde, d é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do elemento que produz os raios-X usado, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg.

2.5.5 Medidas elétricas

Com o objetivo de observar a transição do estado normal para o supercondutor em função da temperatura, foi utilizado um equipamento de caracterizações elétricas “home-made” baseado no método de quatro pontas^{4,112} e que pertence ao Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) da UNESP campus Ilha Solteira. Este equipamento pode efetuar medidas com temperatura mínima de 77 K. No entanto, uma das características das mantas obtidas é a fragilidade, típica das cerâmicas, sendo assim, foi possível efetuar tais medidas somente nas amostras YBCO de 5% de PVP e razão Ac:PVP = 5:1 injetada a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Y5-51B), que resultaram em fios mais grossos e suportaram o processo de fixação dos contatos. Várias tentativas de fixação dos contatos foram feitas nas outras amostras, porém sem sucesso.

2.5.6 Medidas magnéticas

É importante frisar que as medidas magnéticas presentes neste trabalho foram realizadas em um volume da manta cerâmica supercondutora, sendo assim, as respostas observadas são referentes a um conjunto de fios e não a um único fio isoladamente.

Foram efetuadas medidas de magnetização-DC vs temperatura ($M \times T$) e de susceptibilidade-AC vs temperatura ($\chi_{AC}(T)$) das amostras Y5-51A e Y5-51B que apresentaram o maior e o menor diâmetro médio entre as amostras do sistema YBCO estudadas, i. e., 359 nm e 984 nm, respectivamente. Além disso, elas foram escolhidas devido às facilidades durante o processo de produção e alta reprodutibilidade. Também foram analisadas as amostras GdBCO e BSCCO.

As medidas de $M \times T$ são geralmente realizadas seguindo o procedimento ZFC (*Zero Field cooling*) e FCC (*Field Cooled Cooling*). Em ZFC, sob campo nulo, a amostra é resfriada de uma temperatura acima de T_c até a temperatura em que se deseja iniciar as medidas. A partir deste ponto, um campo magnético é aplicado (neste trabalho foi aplicado um campo de 10 Oe) e as medidas são realizadas enquanto a amostra é aquecida até uma temperatura acima de T_c . No procedimento FCC, a amostra no estado normal (acima de T_c) é submetida a um campo magnético e então resfriada até temperaturas abaixo de T_c . Durante o resfriamento, são realizadas as medidas. Usualmente, o procedimento FCC é realizado em sequência e após ao ZFC.

Além de mostrar a temperatura crítica T_c , na qual ocorre a transição normal/supercondutor do material, a diferença entre as curvas ZFC e FCC pode revelar informações sobre a homogeneidade do material (i.e., informações sobre a presença de centros de aprisionamentos de vórtices). Amostras homogêneas e sem defeitos, apresentam curvas ZFC e FCC totalmente reversíveis. No entanto, o efeito de aprisionamento dos vórtices é sensível ao tamanho e energia térmica dos mesmos. Assim, em altas temperaturas, as curvas ZFC e FCC podem estar sobrepostas, significando que os vórtices se movem livremente pela amostra. Abaixo de uma certa temperatura, sob um campo magnético fixo, chamada de temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , as curvas ZFC e FCC se diferem e, a diferença entre elas está associada à quantidade de vórtices (ou de fluxo magnético) aprisionados nos defeitos da amostra^{113,114}. Esses defeitos são formados pela presença de fases secundárias e

defeitos estruturais como planos de maclas, deficiência de oxigênio e contornos de grãos, também conhecidos por weak-links.

A medida de $\chi_{AC}(T)$ é composta por uma grandeza real (χ') que descreve as correntes de blindagem da amostra e uma imaginária (χ'') ligada aos processos dissipativos. A susceptibilidade real (χ'), a mais utilizada neste trabalho, é capaz de fornecer informações sobre a presença ou não de outras fases supercondutoras, revelar a T_c além de fornecer, separadamente, informações sobre as correntes intragranulares e intergranulares (correntes através dos weak-links) presentes na amostra^{4,113–115}.

Abaixo de T_c , até a chamada “temperatura crítica de weak-links” (T_c^{wl}), as supercorrentes que circulam dentro dos grãos supercondutores (correntes intragranulares) são as responsáveis pela resposta diamagnética observada. Esta resposta, por sua vez, é independente do campo magnético de excitação h_{AC} em que a amostra está submetida (desde que h_{AC} , não seja superior ao campo crítico da amostra). Para temperaturas abaixo de T_c^{wl} , ocorre o tunelamento das supercorrentes pelos intergrãos (weak-links) e, a partir daí, observa-se também uma resposta diamagnética proveniente das supercorrentes de blindagem que circulam de um grão para outro^{4,113–115}. Weak-links fortes permitem o tunelamento da corrente pelos intergrãos a temperaturas próximas de T_c , já os fracos, só permitem à temperaturas menores.

Se a amostra analisada for inomogênea, ou melhor, apresentar diferentes classes de weak-links, cada uma destas classes possuirá uma corrente crítica onde, ao ser ultrapassada, a corrente do intergrão cessará. Para temperaturas abaixo de T_c^{wl} há uma dependência em relação ao campo de excitação (h_{AC}). O aumento de h_{AC} resulta na necessidade de uma densidade de corrente de blindagem intergranular maior, sendo assim, com o aumento de h_{AC} , gradativamente os weak-links mais fracos vão perdendo a capacidade de conduzir corrente, ou seja, a sua corrente crítica é ultrapassada, com isso, um volume (massa) da amostra que blinda o campo magnético deixa de dar sua contribuição, resultando no decréscimo do sinal diamagnético^{4,113–115}.

Para este trabalho, as medidas de $\chi_{AC}(T)$ foram conduzidas em uma frequência de 100 Hz com campos variando de 0,5 até 3,8 Oe. Tais medidas, somadas às de

MxT foram realizadas em um magnetômetro MPMS-5S (SQUID) da Quantum Design que trabalha com hélio líquido entre 1,8 K e 350 K do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3.1 Fibras de PVP obtidas por Solution Blow-Spinning

3.1.1 Influência da concentração de PVP na reologia das soluções

Na Tabela 7 são mostradas as alterações da viscosidade cinemática devida à variação da concentração de PVP onde, como esperado, uma maior concentração de PVP resultou em uma solução de maior viscosidade.

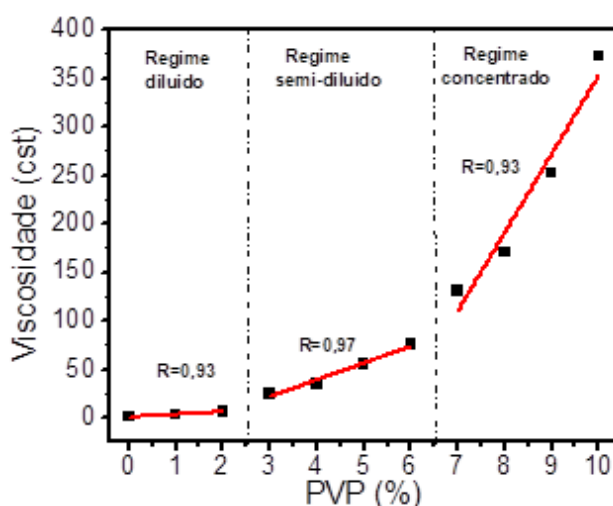
Tabela 7 – Viscosidade cinemática das soluções contendo de 0 à 10% em peso de PVP.

Amostra	PVP (%)	Viscosidade cinemática ν (cSt)
Solvente puro	0	1,17 \pm 0,01
1	1	2,89 \pm 0,01
2	2	6,29 \pm 0,02
3	3	25,04 \pm 0,08
4	4	35,4 \pm 0,1
5	5	55,4 \pm 0,2
6	6	75,8 \pm 0,2
7	7	130,6 \pm 0,4
8	8	170,9 \pm 0,5
9	9	252,9 \pm 0,8
10	10	373 \pm 1

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 24, a viscosidade foi plotada em função da concentração de PVP, pode-se facilmente identificar os três regimes mencionados por Oliveira et al⁶¹. Cada regime apresenta aumento linear da viscosidade em relação à concentração. A passagem de um regime para outro é identificada por um salto na viscosidade acompanhado de uma mudança na inclinação da reta que identifica cada regime. O regime diluído ficou entre 0 e 2% de PVP, regime semi-diluído entre 3 e 6% de PVP e regime concentrado de 7 a 10% de PVP.

Figura 24 – Viscosidade cinemática em função da concentração de PVP. Onde R é a qualidade do ajuste da curva. Quanto mais próximo de 1,0, mais próximo do real.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

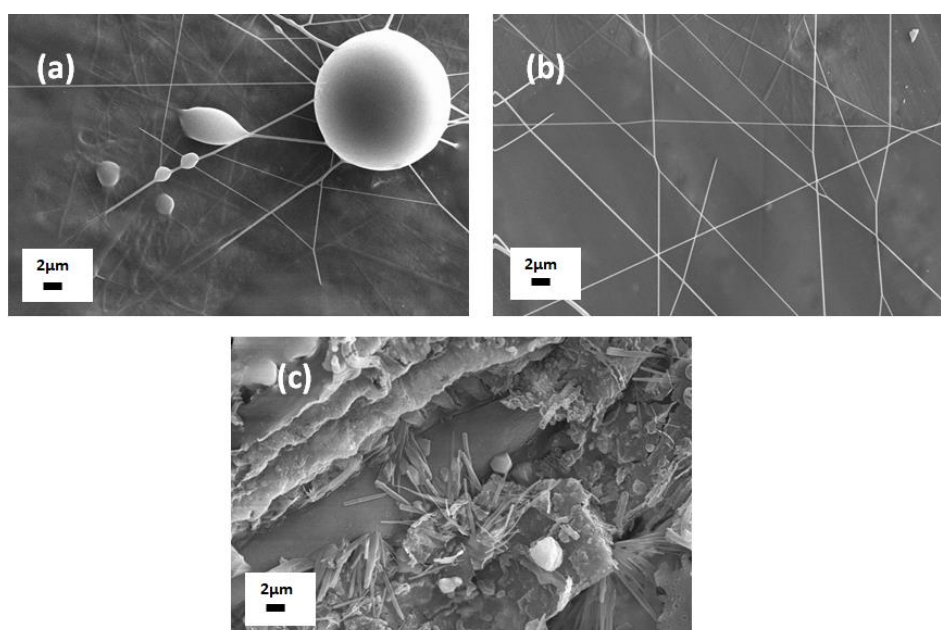
3.1.2 Morfologia das fibras produzidas

Buscando produzir amostras com baixa presença de *beads* e com o menor diâmetro possível, foram feitas tentativas de produção de fibras com 3, 5 e 10% de PVP em solução. Essas concentrações contemplam o início do regime semi-diluído, meio do regime semi-diluído e o extremo do regime concentrado. Não foram estudadas soluções pertencentes ao regime diluído, pois neste regime a solução se comporta como uma tinta, não sendo observada a formação de fibras.

As morfologias das amostras contendo 3% de PVP são mostradas na Figura 25. Foi observado no momento da injeção grande dificuldade na formação de fibras e na coleta das amostras, independente da taxa de injeção, pois, visualmente não haviam fibras no coletor. Através das micrografias, foi constatado que houve produção

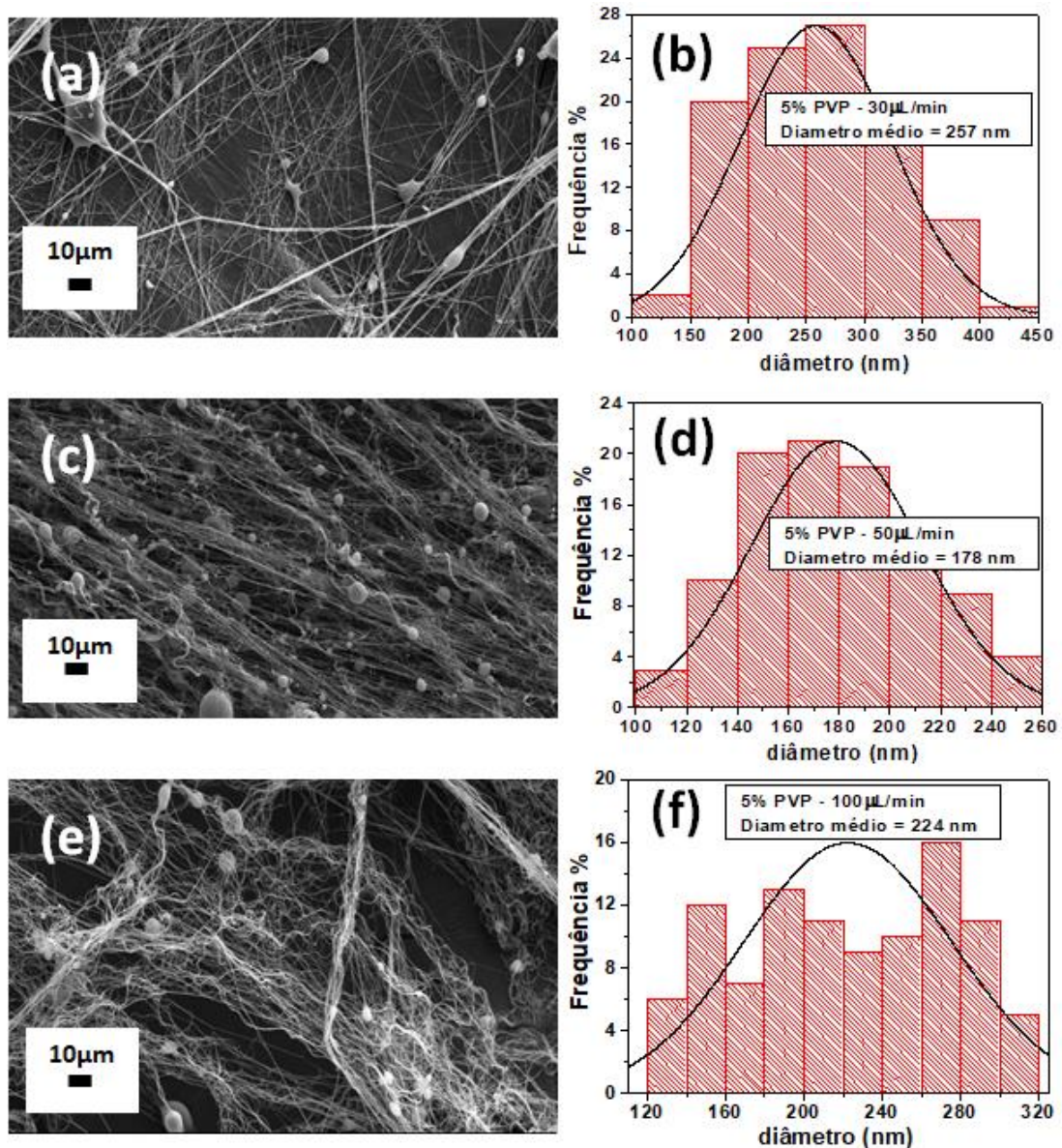
de fibras, no entanto, em pouquíssima quantidade. A Figura 25(a) mostra a morfologia resultante para amostra P3-30 de taxa de injeção de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ e a Figura 25(b) mostra a morfologia da amostra P3-50, de taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Devido à pequena quantidade de fibras não foi possível efetuar uma análise estatística do diâmetro das mesmas, porém com o uso do MEV foi possível mensurar um diâmetro médio de aproximadamente 290 nm e 200 nm para as amostras P3-30 e P3-50 respectivamente. Para taxa de injeção a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, Figura 25(c), nenhuma formação de fibra foi observada, mas uma espécie de filme sobre o coletor. Estas dificuldades já eram previstas, pois o estudo da viscosidade para esta concentração mostrou que a solução estava no limite entre os regimes diluído e semi-diluído. Neste limite, a solução contém muito mais solventes do que polímero, o que dificulta a evaporação da solução durante seu trajeto entre o injetor e o coletor. Também, devida à maior quantidade de solução presente, quando a solução é injetada a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, o sopro por Blow-spinning tomou forma de spray, formando uma espécie de filme sobre o coletor. Tentativas com maiores distâncias de trabalho foram feitas, mas os resultados os resultados foram semelhantes.

Figura 25 – MEV das amostras produzidas com 3% de PVP. (a) amostra P3-30 com taxa de injeção de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$, (b) amostra P3-50 com taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ e (c) amostra P3-100 com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 26 – As micrográficas das amostras produzidas com 5% de PVP e seus respectivos histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras: (a-b) amostra P5-30 com 30 $\mu\text{L}/\text{min}$; (c-d) amostra P5-50 com taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$; (e-f) amostra P5-100 com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As micrografias da Figura 26 revelam a morfologia e seus respectivos histogramas da distribuição dos diâmetros das fibras para cada taxa de injeção do precursor contendo 5% de PVP. No geral, e em comparação à concentração de 3%, a amostra com 5% de PVP apresentou melhor formação de fibras. A Figura 26(a), mostra a morfologia das fibras injetadas a uma taxa de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$ (amostra P5-30).

Seu histograma, Figura 26(b) revela que o diâmetro médio observado foi de 257 nm. Foi constatada grande dispersão das fibras produzidas, que se espalharam por toda a câmara de coleta e, em consequência disto, poucas fibras foram efetivamente depositadas no coletor. Assim, apesar de aparentemente o processo produzir boas fibras, o procedimento de coleta foi difícil, o rendimento muito baixo e não foi possível visualizar a formação de uma manta no coletor como era esperado. Uma maior taxa de injeção (100 $\mu\text{L}/\text{min}$), como adotado para a amostra P5-100, resultou em um jato mais instável gerando dificuldades no momento da coleta e baixa quantidade de fibras presente no coletor. Porém, as fibras apresentaram menos *beads* como pode ser observado na Figura 26(e). O diâmetro médio da amostra P5-100 foi de 224 nm como mostrado na Figura 26(f).

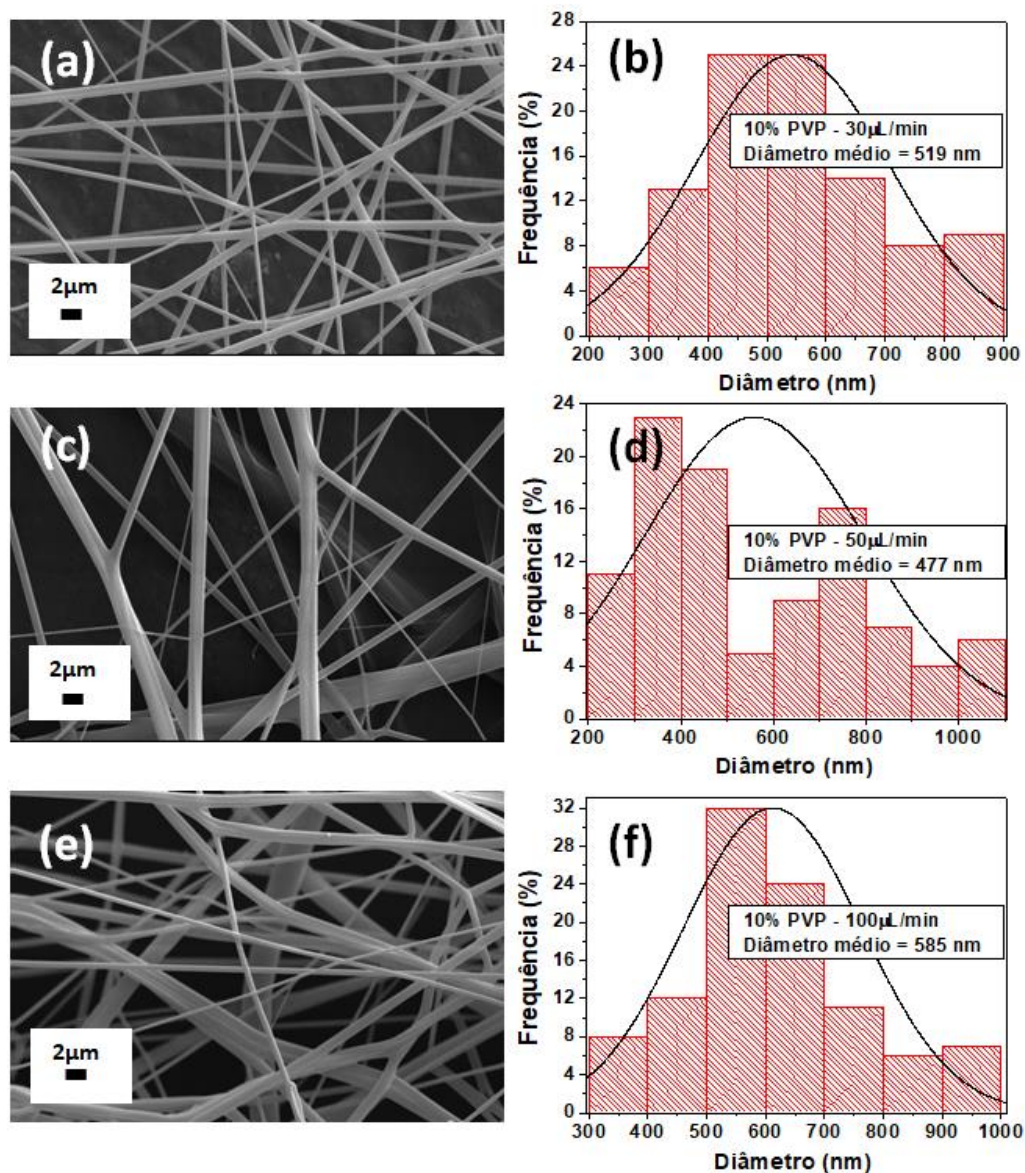
Apesar de apresentar mais *beads*, a amostra P5-50 mostrada na Figura 26 (c), resultou em um jato mais concentrado, facilitando a coleta da amostra. Seu histograma, Figura 26(d), revelou fibras com diâmetro médio de 178 nm, o menor entre as três taxas de injeção adotadas. Destaca-se, também, que essa taxa de injeção (50 $\mu\text{L}/\text{min}$) foi a única, entre as três adotadas (30, 50 e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$), que resultou em uma manta, como mostrada na Figura 27. A mesma ficou colada no coletor, fato que pode ser atribuído à pequena espessura da manta e/ou a não evaporação total do solvente ao percorrer a distância de trabalho “d”.

Figura 27 – Fina manta polimérica referente a amostra P5-50 depositada sobre uma tela de aço usada como anteparo sobre o coletor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28 – As micrografias das amostras produzidas com 10% de PVP e seus respectivos histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras: (a-b) amostra P10-30 com 30 $\mu\text{L}/\text{min}$; (c-d) amostra P10-50 com taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$; (e-f) amostra P10-100 com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As micrografias da Figura 28 revelam a morfologia e seus respectivos histogramas da distribuição dos diâmetros das fibras para cada taxa de injeção da solução precursora contendo 10% de PVP. As amostras produzidas com esta concentração apresentaram-se de fácil fiação e coleta, independentemente da taxa de injeção empregada. A Figura 28(a), (c) e (e) mostram a morfologia das amostras

P10-30, P10-50 e P10-100, respectivamente. Seus histogramas revelam que para esta concentração não houve grande variação no diâmetro das fibras, a maior diferença foi de aproximadamente 18,5% entre as taxas de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ e 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ apresentando diâmetros médios de 477 nm (Figura 28(d)) e 585 nm (Figura 28(f)), respectivamente. Quando usada a taxa de injeção de 30 $\mu\text{L}/\text{min}$, o diâmetro médio obtido foi de 519 nm, como mostrado na Figura 28 (b). Entre as amostras produzidas com 10% de PVP, destaca-se o uso da taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, que resultou em uma manta de boa qualidade e que não grudou no coletor, como mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Manta de polimérica referente a amostra P10-100, com 10% de PVP injeta a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 8 mostra as principais características das amostras poliméricas estudadas. Em resumo, a obtenção de uma manta fibrosa apenas com uso do PVP puro é de grande dificuldade, pois o PVP é muito higroscópico fazendo com que as fibras grudem umas nas outras criando muitas interconecções. A dificuldade de coleta pode estar associada à massa molar do PVP que é de apenas 360.000 g/mol, uma massa molar maior pode diminuir a dispersão do jato polimérico no momento do sopro, fazendo com que as fibras se concentrem no coletor. Para as três concentrações e taxas de injeção adotadas, a que ofereceu menor diâmetro médio das fibras foi a taxa de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. No entanto, a concentração de 10% de PVP, apesar das fibras serem as mais grossas observadas, resultou em uma manta com menos beads e mais seca,

ou seja, mais fácil de retirar do coletor. Foi observado também que a concentração de PVP e a taxa de injeção tem influência no ajuste pressão, ajuste esse necessário para o estabelecimento de um jato contínuo. Para as amostras com 5% de PVP, que estão no regime semi-diluído, um aumento na taxa de injeção resultou na necessidade do decréscimo do ar pressurizado externo, indicando que a força com que a solução é ejetada também auxilia no processo de sopro. Nesse caso, quanto maior a taxa de injeção maior a pressão exercida sobre a solução precursora. No entanto, para a concentração 3% de PVP, que está no limite mínimo do regime semi-diluído, foi necessário um aumento da pressão conforme se empregava taxas de injeções maiores.

Tabela 8 – Taxa de injeção, pressão do ar e diâmetro médio das fibras poliméricas produzidas.

Amostra	Taxa injeção ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Pressão do ar (kPa)	Diâmetro médio (nm)
P3-30	30	79,5	290
P3-50	50	86,7	200
P3-100	100	173,2	-
P5-30	30	103,8	257
P5-50	50	95,7	178
P5-100	100	73,6	224
P10-30	30	100	519
P10-50	50	190	477
P10-100	100	200	585

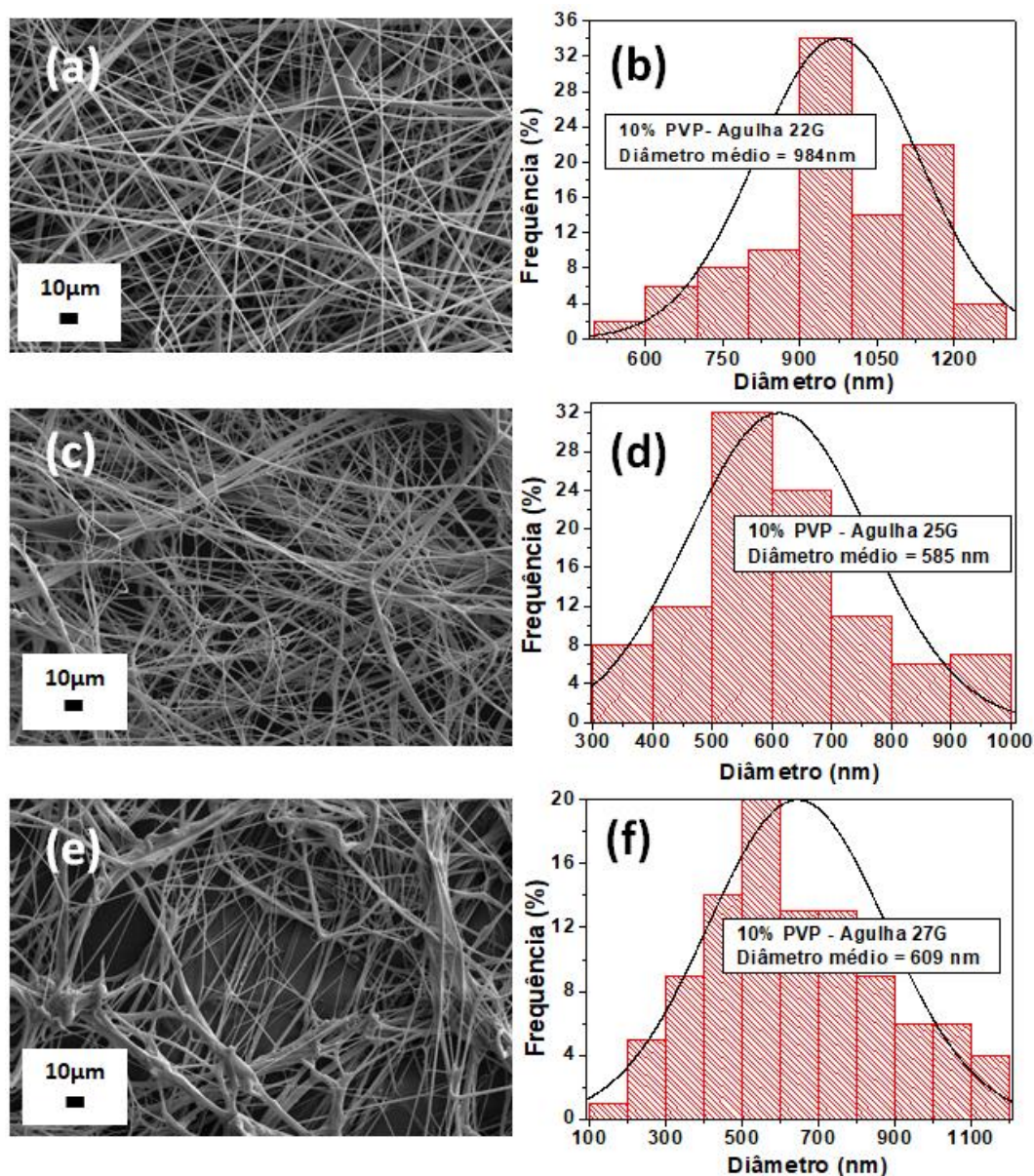
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.1.3 Influência do diâmetro da agulha interna

As análises anteriores indicaram que a amostra P10-100 de 10% de PVP e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, apresentou maior estabilidade do jato no momento do sopro e facilidade de coleta, facilitando também o processo de obtenção da manta polimérica. Sendo assim, estas propriedades foram utilizadas para estudar a influência do diâmetro da agulha interna no processo de produção e na morfologia das fibras. O

diâmetro da agulha externa por onde é expelido o ar pressurizado, foi mantido constante e igual a 2,5 mm. Além da agulha 25G (0,50 mm) adotada no estudo conduzido anteriormente, foram analisadas outras 3 agulhas com diferentes diâmetros: 18G (1,25mm), 22G (0,70 mm) e 27G (0,40mm).

Figura 30 - Morfologia e a distribuição dos diâmetros das fibras produzidas empregando agulhas de diferentes diâmetros: (a-b) agulha 22G de 0,70 mm; (c-d) agulha 25G de 0,50 mm; (e-f) agulha 27G de 0,40 mm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No momento da produção foi observado que o uso da agulha 18G não resultou em fibras, e sim em um filme no coletor, houve até a tentativa de variar a taxa de injeção e a pressão, no entanto, fibras não foram obtidas. A agulha 22G (Figura 30(a)) resultou, aparentemente, em fibras de boa qualidade, no entanto, constatou-se grande dificuldade em se manter o jato de solução estável durante o processo de sopro, necessitando constantemente de ajustes na pressão. A agulha 25G (Figura 30(c)) resultou, aparentemente, em boas fibras. O destaque para o uso desta agulha foi a facilidade em estabilizar o jato que, uma vez ajustada a pressão, o mesmo ficou constante por todo o processo de fiação. O uso da agulha 27G (Figura 30(e)), propiciou uma maior dificuldade para a estabilização do jato no momento do sopro, no entanto, o que mais prejudicou a produção foi o fato de que resíduos se acumulavam na ponta da agulha, levando-a interrupções intermitentes do jato e, com isso, aumentando a formação de *beads*. O uso da agulha 22G resultou em fibras de diâmetro médio de 984 nm (Figura 30(b) que é aproximadamente 40% maior que as obtidas com as outras agulhas. Com a agulha 25G, produziu-se fibras com diâmetro médio de 585 nm (Figura 30(d)) e, com a agulha 27G, fibras de 609 nm. O emprego das agulhas 25G e 27G resultou em fibras de diâmetros médios equivalentes, em torno de 600 nm, a grande diferença está no processo de produção e na morfologia, pois o uso da agulha 25G resultou em fibras mais soltas e uma maior estabilidade do jato polimérico durante o sopro, não sendo necessário intervenções regulares. A Tabela 9 apresenta as condições de ejeção[§] e o diâmetro médio das fibras para cada agulha analisada.

Tabela 9 – Diâmetro da agulha, pressão do ar, distancia de trabalho e diâmetro médio das fibras produzidas.

Agulha	Pressão (kPa)	D (cm)	Diâmetro médio (nm)
18G (1,25mm)	---	----	Sem formação
22G (0,70mm)	110	35	984
25G (0,50mm)	100	35	585
27G (0,40mm)	90	35	609

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

§ - ejetar significa expulsar ou lançar para fora, não confundir com injetar.

A Tabela 9 sugere que, diminuindo o diâmetro da agulha interna, uma menor pressão do ar externo será necessária para estabelecer jatos estáveis. Assim, a princípio, o uso de agulhas mais finas foi uma alternativa, pois o peso molecular do PVP usado neste trabalho (360.000 g/mol) é baixo quando comparado aos usados em outros trabalhos^{12,116,117}. Dessa forma, agulhas mais finas proporcionam uma maior pressão (força de ejeção) e, conseqüentemente, uma maior velocidade da solução no momento da ejeção, sendo possível o uso de menores pressões do ar externo para obtenção de um jato estável. Adicionalmente, diminuiu-se a turbulência e o espalhamento das fibras produzidas, fato que facilita a coleta e a formação das mantas poliméricas fibrosas.

3.2 Fios cerâmicos supercondutores obtidos por Solution Blow-Spinning

3.2.1 Fios supercondutores do sistema YBCO

No intuito de se produzir fios com menores diâmetros, menos *beads*, e em busca de uma maior produtividade e estabilidade durante sua fabricação, as melhores condições observadas na síntese das fibras de PVP puro foram combinadas, levemente modificadas e então, empregadas (ver item 2.3.2). Foram mantidos fixos os parâmetros: diâmetro da agulha 25G, velocidade de rotação do cilindro $\omega = 100$ rpm e distância de trabalho $d = 35$ cm. Amostras em concentrações de 5% e 10% de PVP que apresentaram os melhores resultados foram aqui empregadas, porém com concentrações diferentes de acetatos metálicos em relação ao polímero. Também foram empregadas taxas de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, que propiciou uma maior estabilidade e produtividade para o PVP puro, no entanto, com fibras de diâmetros muito maiores. Neste contexto, a taxa de injeção de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, a qual apresentou os menores diâmetros, foi aumentada para 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ em busca de obter uma maior estabilidade e produtividade combinadas com menores diâmetros. A pressão do ar externo foi ajustada para que um jato de maior estabilidade fosse estabelecido no momento do sopro.

A Tabela 10 mostra a viscosidade observada para cada amostra estudada. Quando comparadas com as soluções de PVP puro, é observado que, para a razão

Ac:PVP = 1:1, ou seja, quando são adicionados a mesma quantidade de acetatos metálicos que o polímero, existe uma tendência de decréscimo da viscosidade, como observado para as amostras Y5-11 e Y10-11. Porém, uma maior razão Ac:PVP = 5:1 (5 vezes mais acetatos metálicos que polímero), resultou em um aumento da viscosidade de aproximadamente 31%.

Tabela 10 – Viscosidade das soluções antes e após a adição dos acetatos metálicos.

Amostra	PVP (%)	Razão Ac:PVP	Viscosidade cinemática ν (cSt)
Puro-PVP(5%)	5	0:1	55,4 ± 0,2
Y5-11	5	1:1	48,9 ± 0,2
Y5-51	5	5:1	71,2 ± 0,2
Puro-PVP(10%)	10	0:1	373 ± 1
Y10-11	10	1:1	235,8 ± 0,7

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.1.1 Morfologia dos fios no estado verde e dificuldades de produção

O termo “estado verde” aqui empregado, refere-se às amostras que ainda não foram submetidas ao tratamento térmico pelo qual foram extraídos os fios supercondutores almejados. Na Figura 31 é mostrada a manta fibrosa em estado verde referente a solução Y10-11B após o emprego do SBS. Uma manta contínua sem gotas (*beads*) aparentes foi produzida.

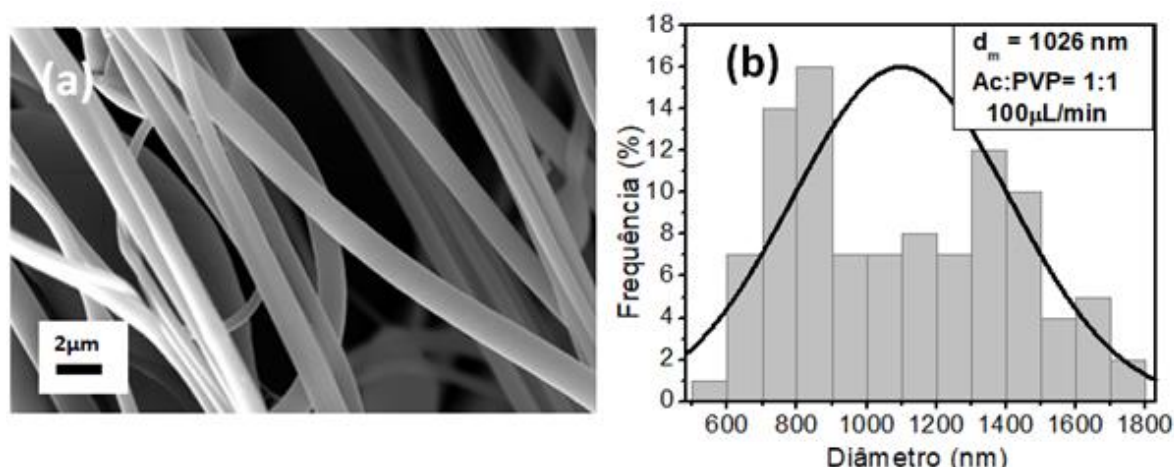
Figura 31 – Manta no estado verde referente a amostra Y10-11B, com 10% de PVP e razão Ac:PVP = 1:1 injetada a uma taxa de 100 μ L/min.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 32 (a) e (b) mostram a morfologia e o histograma da amostra Y10-11B em estado verde. A alta viscosidade da solução precursora resultou em fios bem definidos, contínuos e de diâmetro médio de 1026 nm. Uma grande heterogeneidade no diâmetro dos fios que compõe a amostra pode ser observada pelo histograma e, apenas 37%, dos fios, apresentaram diâmetros inferiores a 900 nm. Por outro lado, a alta viscosidade da solução precursora resultou em jatos de alta estabilidade no momento do sopro por SBS, facilitando o processo de produção e coleta da amostra em estado verde.

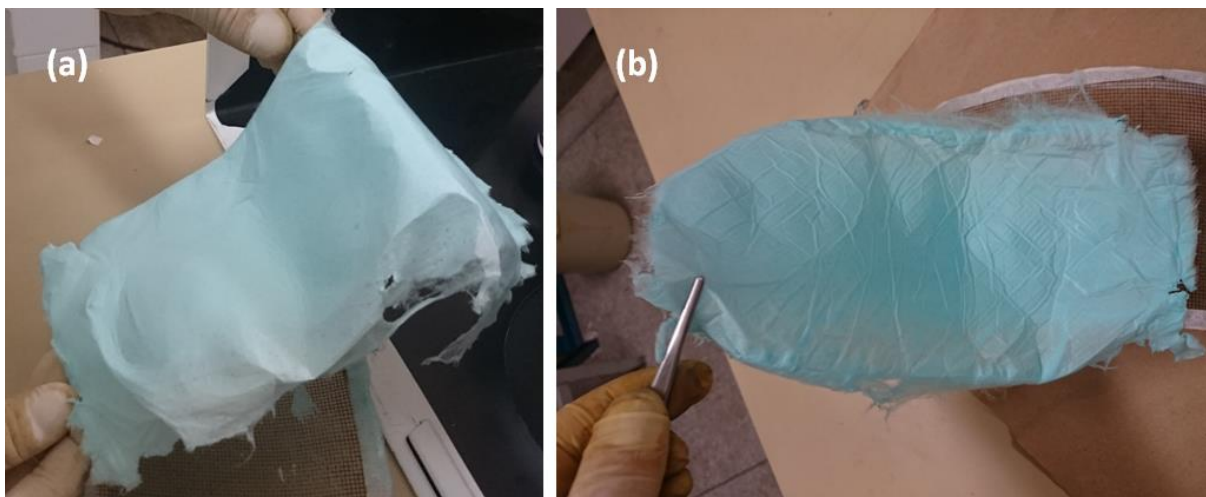
Figura 32 - Morfologia e distribuição dos diâmetros dos fios produzidos a partir da amostra Y10-11B composta por 10% de PVP e uma razão Ac:PVP = 1:1 e injetada a uma taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, (a) micrografia e (b) histograma.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Visualmente, todas as mantas no estado verde apresentam-se muito semelhantes e, na maioria das vezes, indistinguíveis. Sendo assim, foi julgado desnecessário adicionar neste trabalho uma grande quantidade de fotos das referidas mantas. No entanto, na Figura 33 (a) e (b) são mostradas as mantas referentes às amostras Y5-11A e Y5-51A, respectivamente, onde foi empregada uma taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Como veremos a seguir, estas amostras foram as que apresentaram fios com os menores diâmetros.

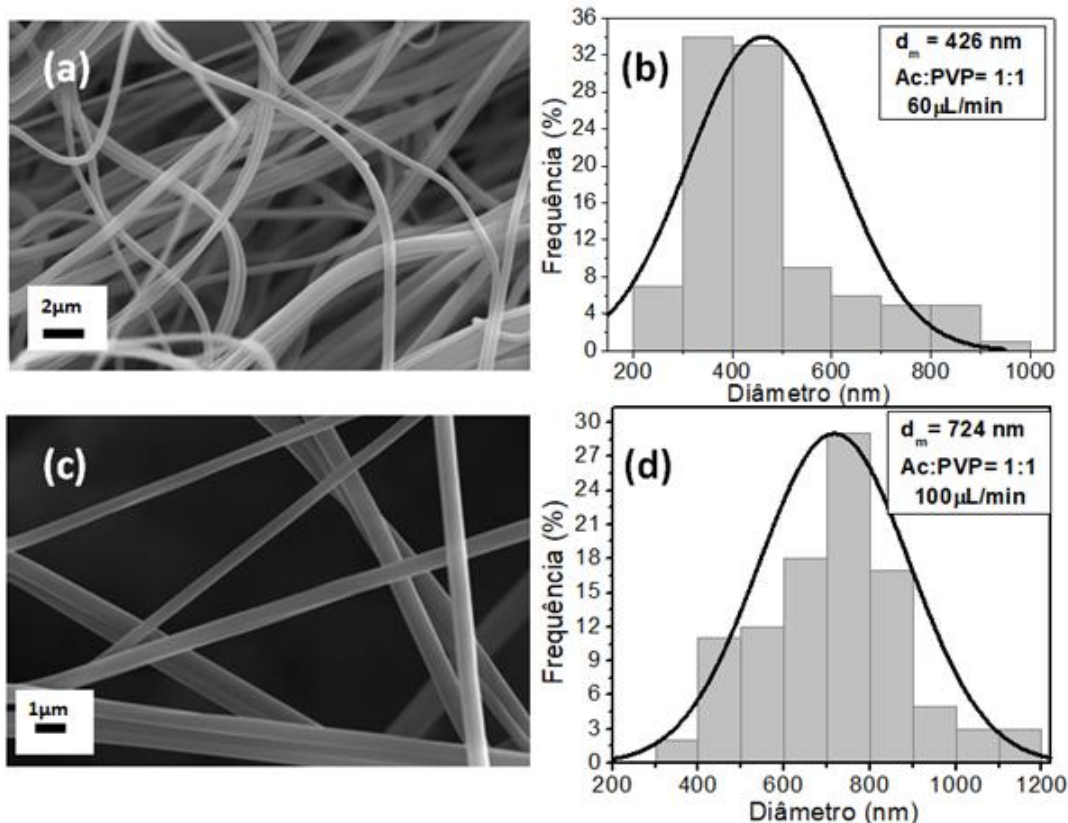
Figura 33 – Manta no estado verde com concentração de 5% de PVP e injetadas a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (a) Y5-11A de razão Ac:PVP = 1:1 e (b) Y5-51A de razão Ac:PVP = 5:1.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Figuras 34 (a) e (b) mostram a morfologia e o histograma da amostra Y5-11A em estado verde injetadas a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Fios contínuos e bem definidos são observados, o diâmetro médio foi de 426 nm sendo que 67% dos fios que compõe a manta estão entre 300 nm e 500 nm. O aumento da taxa de injeção para 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, como mostrado na Figura 34 (c) e (d) para a amostra Y5-11B, também resultou em fios bem definidos e contínuos. No entanto, seu diâmetro médio foi 70% maior do que o obtido empregando a taxa de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. O diâmetro médio observado para a amostra injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ foi de 724 nm onde e 64% dos fios que compõe a manta tiveram diâmetros entre 600nm e 900 nm. A adição dos acetatos acarretou em um decréscimo da viscosidade quando comparada com a solução contendo 5% de puro PVP. No entanto, foi possível produzir mantas com relativa facilidade para ambas as taxas de injeção adotadas. O jato se apresentou por vezes instável, fato que exigiu pequenas intervenções (maior número de ocorrências quando empregado taxa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$), porém, em um contexto geral, a produção foi mais fácil do que quando comparado com a solução de puro PVP.

Figura 34 – MEV e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-11 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 1:1: (a-b) Y5-11A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c-d) Y5-11B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.

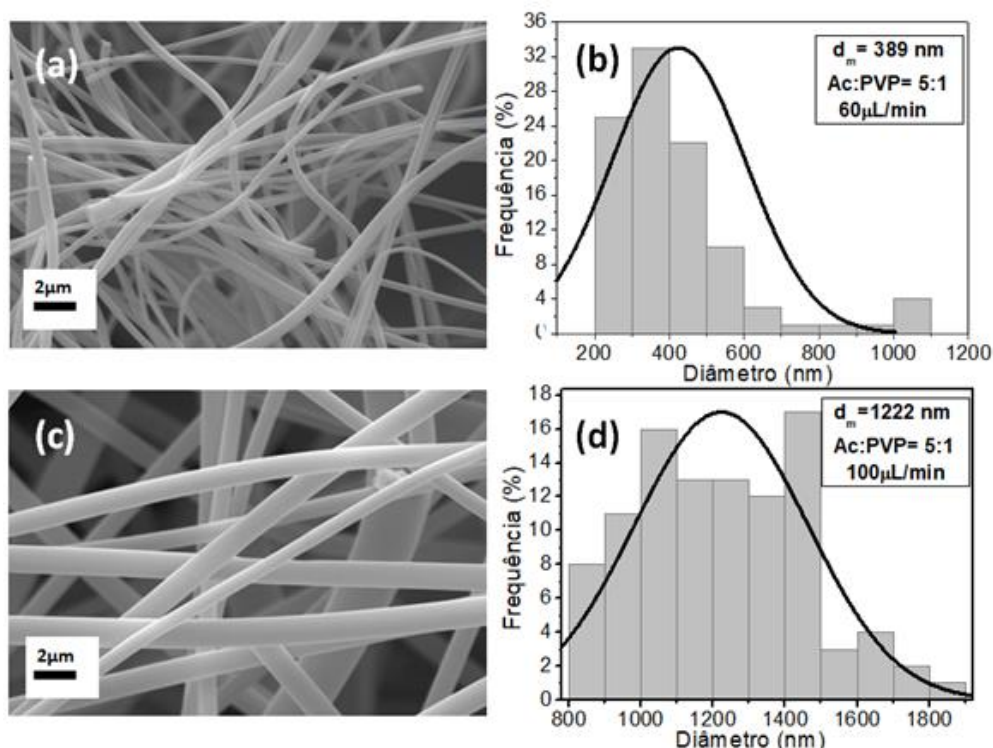


Fonte: Elaborado pelo próprio autor⁶³

As Figuras 35 (a) e (b) mostram a morfologia e o histograma da amostra Y5-51A no estado verde injetadas a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Fios contínuos e bem definidos são observados. O diâmetro médio foi de 389 nm, onde 80% dos fios que compõe a manta possuem diâmetro abaixo de 500 nm. Outro fator a se destacar é a grande quantidade de fios com diâmetros abaixo de 400 nm, 58%. O aumento da taxa de injeção para 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, como mostrado na Figura 35 (c) e (d) referente à amostra Y5-51B, também resultou em fibras bem definidas e contínuas, no entanto, de diâmetro médio 314% maior do que o obtido com uma taxa de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. O diâmetro médio observado para a amostra injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ foi de 1222 nm. Assim, como na amostra Y10-11 da Figura 32, o emprego de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ em Y5-51B resultou em uma grande heterogeneidade no diâmetro dos fios que compõem a amostra, comportamento que pode ser observado pelo histograma, apenas 8% dos fios apresentaram diâmetros inferiores a 900 nm. Não houveram dificuldades no processo de produção nem

necessidade de intervenções constantes, fato que pode se atribuir ao aumento da viscosidade da solução quando foi adicionado uma maior concentração Ac:PVP = 5:1.

Figura 35 – MEV e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-51 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 5:1: (a-b) Y5-51A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c-d) Y5-51B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor⁶³

Em resumo pode-se observar que o aumento da taxa de injeção resulta em um aumento no diâmetro dos fios produzidos. No entanto, apesar da amostra Y5-51B com taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ possuir menor viscosidade quando comparado com a solução contendo 10% de PVP (Y10-11), a mesma apresentou fios de diâmetro muito maiores. Já quando comparamos a amostra Y5-51A e Y5-11A de mesma taxa de injeção (60 $\mu\text{L}/\text{min}$) e de razões Ac:PVP diferentes, 5:1 e 1:1 respectivamente, observamos uma pequena diferença em torno de apenas 9% no diâmetro médio dos fios, sendo que a amostra Y5-51A (de maior razão Ac:PVP) apresentou uma maior quantidade de fios com diâmetros abaixo de 500 nm, maior fiabilidade e reprodutibilidade. Possivelmente esta melhora seja proveniente do aumento da viscosidade da solução precursora devido a maior concentração de acetatos

metálicos, ver tabela 9. Esta maior razão Ac:PVP = 5:1, aproximou a reologia da solução do regime concentrado como mencionado no item 1.3.1. Esse resultado indica que o diâmetro dos fios, e melhores condições de produção estão relacionados a uma combinação entre a taxa de injeção e a razão Ac:PVP, e não apenas de variáveis isoladas. Outro fator observado foi que a adição dos sais metálicos melhorou e facilitou significativamente o processo de produção e coleta quando comparadas com as soluções puramente poliméricas.

3.2.1.2 Produtividade efetiva

A maioria dos estudos referentes à produção de nanoestruturas por “Electrospinning” e “Blow-Spinning” se concentram em fibras puramente poliméricas, onde a taxa de injeção da solução precursora já é suficiente para mensurar e comparar e mensurar a produtividade alcançada. No entanto, como o objetivo deste trabalho é a obtenção de nanoestruturas cerâmicas supercondutoras e, nesse caso específico, nanofios de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123), se torna mais importante a análise e comparação da taxa de injeção dos íons de Y, Ba e Cu injetados. Esses que, por sua vez, estequiometricamente combinados, resultam nos fios cerâmicos almejados, assim, pode-se estimar a taxa efetiva de produção dos fios de Y123.

A Tabela 11 traz um resumo com as principais características das amostras em estado verde produzidas e nela a chamada taxa de injeção efetiva (mg de Y123/min) revela que uma maior produtividade e também a obtenção de uma manta de menor diâmetro do fio em estado verde, foi observado para amostra Y5-51A.

Tabela 11 – Principais propriedades das mantas em estado verde.

Amostra	Taxa de injeção (μL/min)	Taxa de Injeção Efetiva (mg de Y123/min)	Pressão do ar (kPa)	Diâmetro médio Estado verde (nm)
Y10-11	100	4,23	100	1026
Y5-11A	60	1,35	133	426
Y5-11B	100	2,25	55	724
Y5-51A	60	6,15	66	389
Y5-51B	100	10,25	55	1222

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.1.3 Análises térmicas das amostras YBCO produzidas

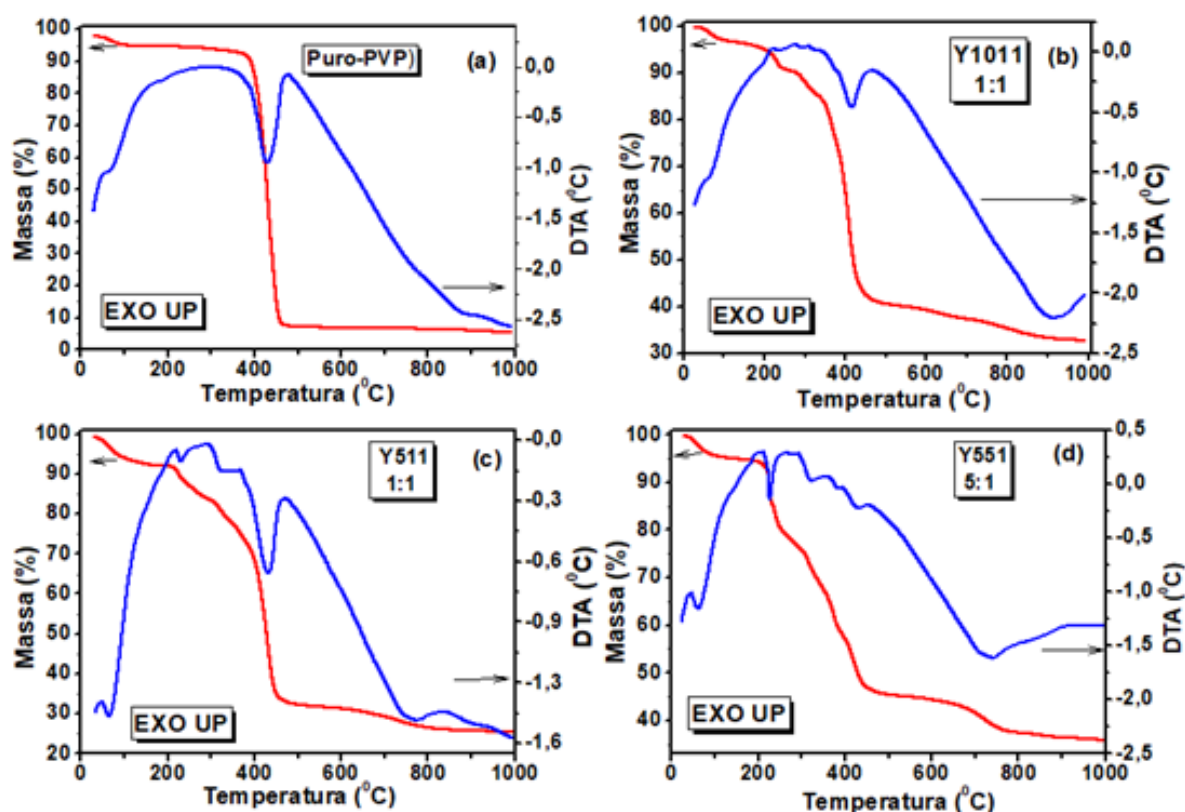
Na Figura 36(a) é mostrado o TGA/DTA da manta puramente polimérica composta por 10% de PVP e injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ (amostra 10-100). A perda de massa de aproximadamente 7% entre 20°C e 290°C está relacionada à desidratação e eliminação de voláteis. O pico agudo endotérmico (DTA) em 430°C está relacionado à degradação do PVP, resultando em uma perda de massa de 87% entre 290°C e 500°C^{63,118}. A partir de 500°C, como esperado, não foram observados outros picos e a perda total de massa desde a temperatura ambiente até 950°C, foi de aproximadamente 95%. Isso indica que um tratamento térmico em torno de 500°C é suficiente para extrair o polímero e obter uma amostra cerâmica com uma quantidade reduzida de impurezas provenientes do PVP.

Na Figura 36(b) é mostrado o TGA/DTA da amostra Y10-11B composta por 10% de PVP, uma razão Ac:PVP: 1:1 e injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Houve aproximadamente 3% de perda de massa por volta de 100°C, devido à evaporação da água. A perda de aproximadamente 5% de massa entre 19°C e 250°C está relacionada com a desidratação e eliminação de voláteis. A perda de massa de aproximadamente 51% entre 250°C e 550°C correspondem à queima completa do polímero e à decomposição de grupos orgânicos provenientes dos acetatos utilizados na solução precursora^{63,117-119}. A perda total de massa desde a temperatura ambiente até 950°C foi de 77%. Uma análise comparativa entre as Figuras 35(b), (c) e (d) revela que uma maior concentração de PVP suprime alguns picos exotérmicos e endotérmicos do DTA referentes à evaporação da água, eliminação de voláteis, compostos orgânicos provenientes dos pós precursores e até mesmo dificulta a identificação e estimativa de uma temperatura referente à cristalização da fase YBCO. No entanto, a perda final de massa entre 700°C e 900°C são indicativos do início da cristalização do YBCO^{63,117-119}.

A Figura 36(c) mostra a análise térmica da amostra Y5-11 composta por 5% de PVP e uma razão Ac:PVP = 1:1. É possível observar picos (DTA) mais aparentes, onde, aquele em torno de 100°C é referente à evaporação da água. Há perda de massa de aproximadamente 5% entre 215°C e 245°C, associada à desidratação e eliminação de voláteis. Entre 245°C e 560°C, a perda de massa foi de aproximadamente 56% relacionada com a degradação do PVP e dos grupos

orgânicos que compõe os pós precursores^{63,117-119}. A perda total de massa desde a temperatura ambiente até 950°C foi de aproximadamente 74%. Para esta amostra o pico exotérmico em torno de 800°C e a perda final de massa deixa mais evidente o início da cristalização da fase YBCO almejada^{63,117-119}.

Figura 36 – Análises térmicas TGA/DTA das amostra estudadas. (a) amostra puramente polimérica, usada como referência, (b) Y10-11, (c) Y5-11 e (d) Y5-51. O pico endotérmico em (a) em 430°C é referente a degradação do PVP. Em (c) e (d), o pico próximo a 740°C indica o começo da cristalização da fase YBCO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor⁶³

Na Figura 36(d), referente às análises térmicas da amostra Y5-51, a maior razão Ac:PVP = 5:1 usada (5 vezes mais acetatos metálicos do que PVP), torna mais evidente as interações térmicas dos outros componentes, como eliminação de voláteis e a decomposição dos grupos orgânicos provenientes dos acetatos que fazem parte da amostra em verde. O pico endotérmico observado no DTA em torno de 100°C é referente à evaporação da água. A perda de massa por volta de 16,5% entre 210°C e 280°C é associada à desidratação e eliminação de voláteis. Entre 280°C e 560°C os

sucessivos picos endotérmicos (DTA) correspondem à combustão completa do polímero e a decomposição de grupos orgânicos provenientes dos acetatos utilizados na solução precursora^{63,117-119}. Isso resulta em uma perda de massa de 33%. Pode-se observar ainda que os picos exotérmicos (DTA) acima de 740°C cessam e assumem um caráter constante acima de 910°C. Este comportamento, aliado com a perda final de massa, indica a cristalização da fase YBCO^{12,63,117-119}. A perda total de massa desde a temperatura ambiente até 950°C foi de 64%.

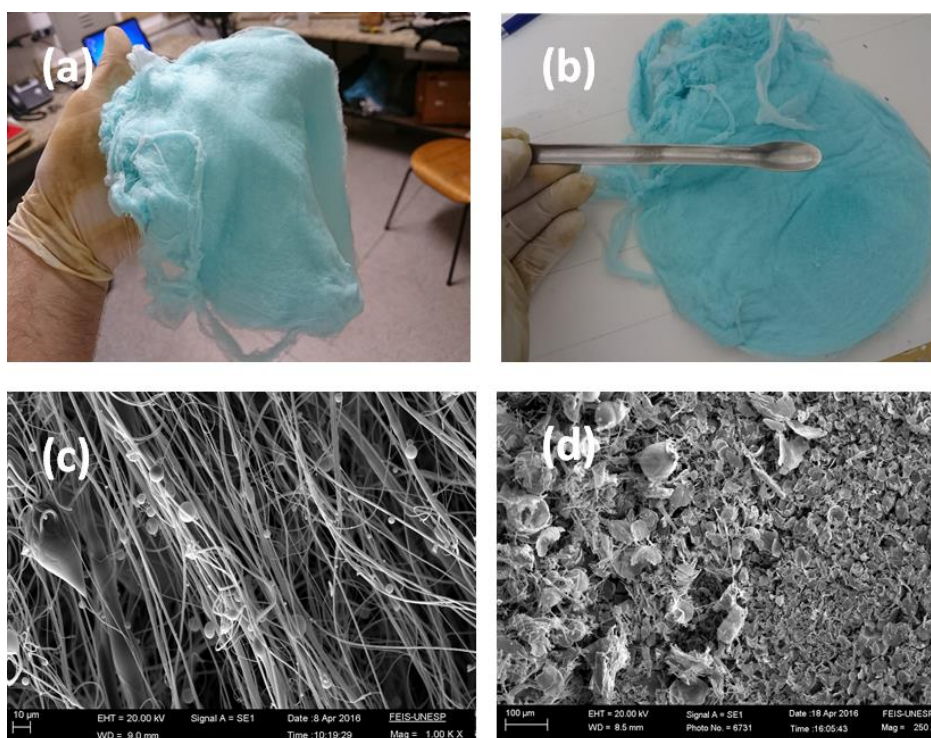
As análises térmicas anteriores em conjunto com dados retirados da literatura^{63,117-119} foram utilizadas como base para a obtenção dos fios cerâmicos YBCO. Assim foram adotadas as 3 etapas de tratamento térmico como mencionado no item 3.4 deste trabalho. Primeiramente as amostras foram submetidas a 120°C no intuito de promover uma desidratação inicial. Em seguida, as amostras foram submetidas a tratamento em 500°C para a retirada do PVP e, por último, foram tratadas a uma temperatura de 925°C sob fluxo de oxigênio para formação da fase YBCO.

3.2.1.4 Dificuldades observadas durante o tratamento térmico e reprodutibilidade.

Levando em consideração o que foi estudado até aqui e, também, após um certo domínio da técnica SBS, foi alcançado um alto grau de reprodutibilidade das diferentes mantas no estado verde. No entanto, obstáculos tiveram que ser vencidos, e um dos maiores estava relacionado ao tratamento térmico. Para a obtenção de fios cerâmicos foi constatado ser imprescindível que a manta no estado verde não seja muito grossa, pois isto pode inviabilizar a efetiva eliminação do PVP, fazendo com que o material perca o seu formato de fio após o tratamento térmico, como mostrado na Figura 37. Explicamos esse comportamento pelo fato de que, em uma manta grossa, o caminho percorrido pelos gases provenientes do polímero degradado é maior. Assim, o PVP proveniente de uma certa camada fibrosa pode interagir com outras antes de deixar o material, resultando em uma alteração morfológica. Com isso, as estruturas observadas nas mantas no estado verde não são mantidas após o tratamento térmico. Foi constatado, e neste trabalho é sugerido, que o ideal é que a manta em estado verde tenha espessura em torno de 1 mm.

Outra característica observada é referente ao segundo passo do tratamento térmico que é responsável pela eliminação do PVP. Visualmente durante este processo, constatou-se que, com o aumento da temperatura, há uma grande contração da manta antes de se iniciar a degradação do polímero. Sendo assim, acredita-se que se a manta for muito grossa, a contração não será predominantemente linear e sim volumétrica, com isso os fios tenderão a se romper e/ou se unir, formando flocos ou estruturas muito curtas como “wiskers”.

Figura 37 – Uma manta no estado verde muito grossa dificulta o processo de obtenção dos fios cerâmicos. (a-b) Foto de uma manta de espessura da ordem e 3,0 mm referente à amostra Y10-11, (c) micrografia obtida por MEV da manta no estado verde, confirmando a presença de fios e (d) micrografia onde pode-se observar que o formato de fio deu lugar a uma estrutura parecida com flocos.



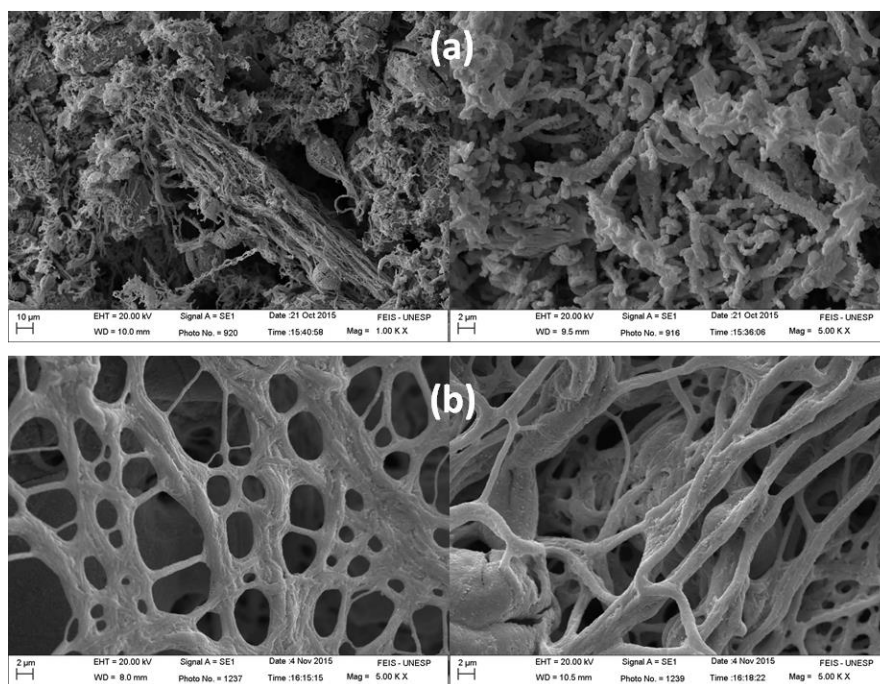
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A reprodutibilidade também foi baixa para a amostra Y5-11A e Y5-11B. Para obtenção de uma amostra composta de fios cerâmicos, foram necessárias várias tentativas, ou seja, o mesmo processo de tratamento térmico, minuciosamente empregado duas vezes em partes diferentes da mesma manta nem sempre

resultaram em uma amostra composta de fios cerâmicos. Contudo, com a alteração da taxa de aquecimento e resfriamento adotada no segundo passo do tratamento térmico para 1°C/min, o problema foi amenizado. Porém, sempre que houve a necessidade de reproduzir especificamente estas amostras (Y5-11A e Y5-11B), foram necessárias, pelo menos, duas tentativas de tratamento térmico. O mesmo comportamento não foi observado em nenhuma outra amostra. As Figuras 38 (a) e (b) são exemplos de amostras obtidas após o tratamento térmico da Y5-11.

Figura 38 – Problemas observados durante o tratamento térmico da amostra Y51-1.

(a) amostra sem formato específico e (b) os fios que faziam parte da manta no estado verde se fundiram.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

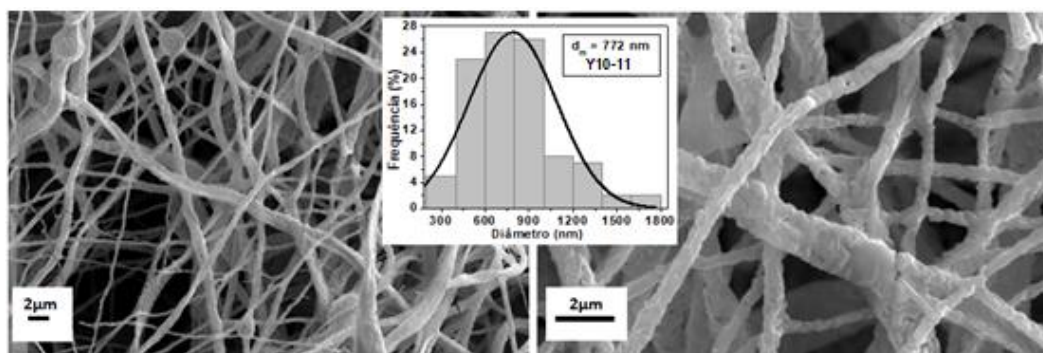
As amostras mais grossas, injetadas a 100 µL/min, Y10-11 e Y5-51B não apresentaram o comportamento citado anteriormente e foram de fácil reprodutibilidade. A amostra Y5-51A, de razão Ac:PVP =5:1, que apresentou o menor diâmetro e muito próximo aquele observado para a amostra Y5-11A, foi produzida sob mesma taxa de injeção, de 60 µL/min, contudo, apresentou alta reprodutibilidade. Sendo assim, para amostras compostas de fios mais finos, verificou-se que a utilização de uma maior quantidade de sais metálicos (5:1) em relação ao polímero preserva a estrutura em forma de fios previamente observada no estado verde. Isso

se deve ao fato de que a quantidade de íons metálicos por unidade de volume de cada fio é maior, assim a estrutura inicial é menos afetada pela saída do PVP.

3.2.1.5 Morfologia dos Fios cerâmicos de YBCO

Na Figura 39 estão mostradas as imagens obtidas a partir do MEV da amostra Y10-11B de concentração 10%, razão Ac:PVP = 1:1 e injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ após completo tratamento térmico e oxigenação. As duas diferentes ampliações revelam que fios cerâmicos foram obtidos com sucesso. Através do seu histograma pode-se observar que o diâmetro médio dos fios que compõem a amostra é de 772 nm. Ainda, 76% dos fios apresentaram diâmetro entre 400 nm e 1 μm e apenas 5% apresentaram diâmetros abaixo de 400 nm. Comparando o diâmetro médio da amostra no estado verde com aquele após o tratamento térmico, constatou-se um decréscimo de aproximadamente 25%. Outra importante constatação foi a presença de fios longos, alguns alcançando algumas dezenas de micrômetros.

Figura 39 – MEV dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico da amostra Y10-11B em duas diferentes ampliações e seu respectivo histograma.

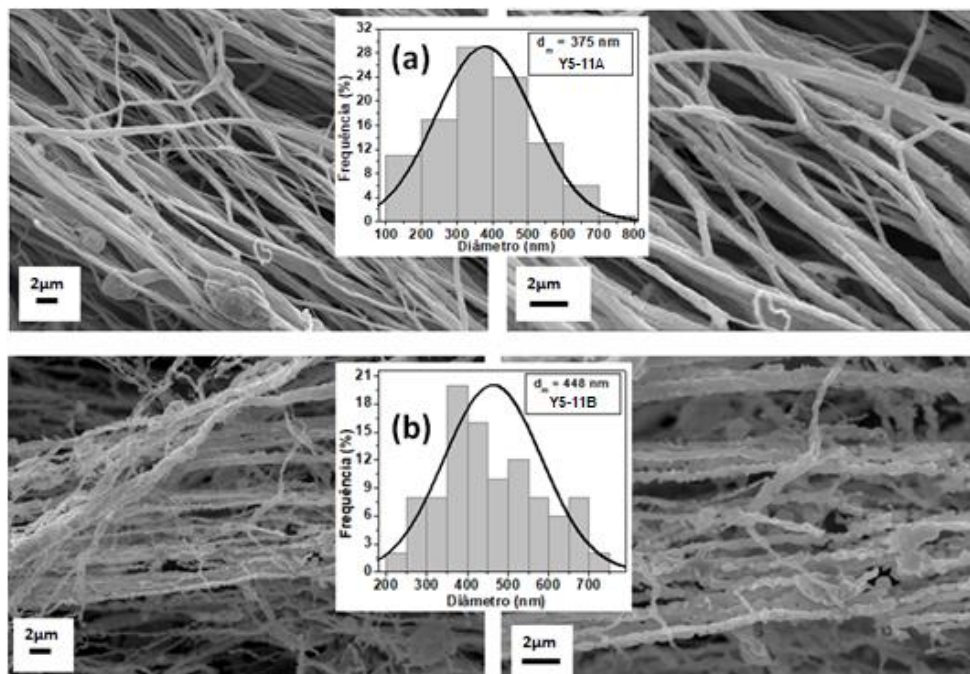


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 40 (a) estão mostradas as micrografias em duas diferentes ampliações e o histograma das estruturas cerâmicas obtidas a partir do tratamento térmico da amostra Y5-11A inicialmente produzida com 5% de PVP, uma razão Ac:PVP = 1:1 e injetada à taxa de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Foram obtidos fios longos, contínuos e com considerável orientação preferencial. O histograma revelou um diâmetro médio de 375 nm, sendo que 53% dos fios apresentaram diâmetro entre 300 nm e 500 nm, 28% apresentaram diâmetros menores que 300 nm. Adicionalmente, constatou-se a

presença de fios longos com algumas dezenas de micrometros. Comparando o diâmetro médio da amostra no estado verde com o da amostra após o tratamento térmico, foi constatado um decréscimo de aproximadamente 12%. Para a amostra injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ (Y5-11B), mostrada na Figura 40(b), o tratamento térmico também resultou em fios longos e contínuos, porém, o que mais chamou a atenção foi o grande decréscimo do diâmetro, o qual foi de aproximadamente 38% quando comparado com mesma amostra no estado verde. Essa grande diminuição do diâmetro médio pode ser o motivo dos fios apresentarem uma morfologia diferente, parecendo que são compostos por pequenos grãos conectados sequencialmente. O diâmetro médio observado foi de 448 nm, sendo que 58% dos fios possuem diâmetro entre 350 nm e 550 nm e apenas 10% possuem diâmetro menor que 300 nm.

Figura 40 – Micrografias dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico em duas diferentes ampliações e seus respectivos histogramas. Amostra Y5-11 de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP= 1:1, (a) amostra Y5-11A de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e (b) Y5-11B de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.

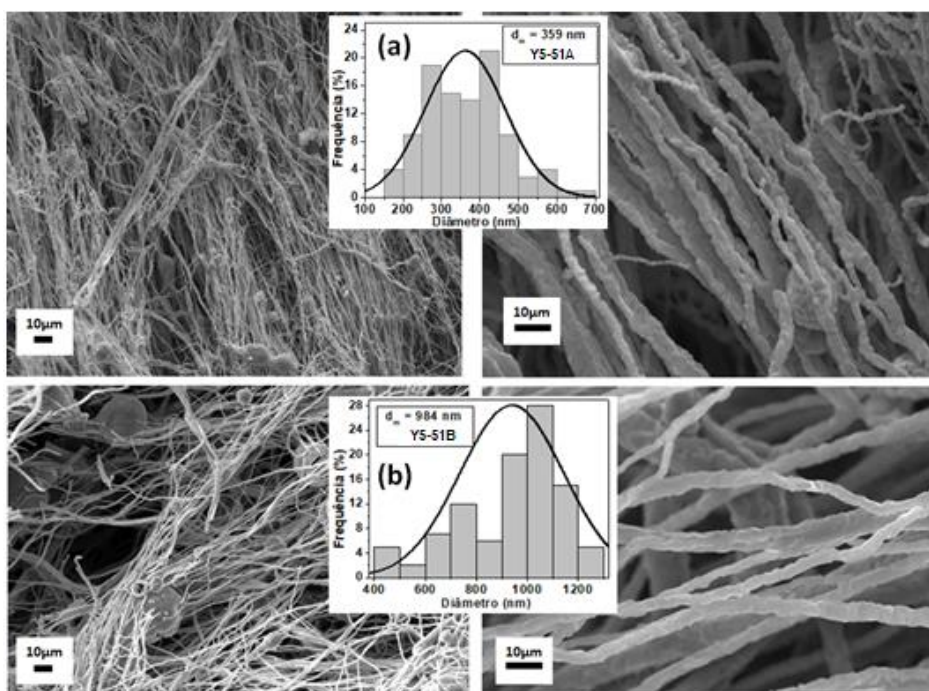


Fonte: Elaborado pelo próprio autor⁶³

Na Figura 41 (a) estão mostradas as micrografias, em duas diferentes ampliações, e o histograma das estruturas cerâmicas obtidas a partir do tratamento

térmico da amostra Y5-51A inicialmente produzida com 5% de PVP em uma razão Ac:PVP = 5:1 e injetada à taxa de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. Foram obtidos fios longos, contínuos e com considerável orientação preferencial. O histograma revelou um diâmetro médio de 359 nm, o menor entre todas as amostras estudadas. Nessa amostra, 69% dos fios apresentaram diâmetro entre 250 nm e 450 nm, 22% apresentaram diâmetros menores que 300 nm, foi ainda, constatada a presença de fios longos que possuem algumas dezenas de micrometros. O decréscimo do diâmetro médio da amostra, quando comparado com seus valores antes e após o tratamento térmico, foi de apenas 8%. A amostra Y5-51B, injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e mostrada na Figura 41(b), foi a que apresentou maior diâmetro entre as amostras estudadas, 984 nm. Nela, 46% dos fios possuem diâmetro maior que 1 μm e apenas 7% deles apresentaram diâmetros menores que 500 nm. Morfologicamente, apesar de terem um maior diâmetro, os fios são longos e contínuos. Quando comparados os tamanhos médios dos fios antes e após o tratamento térmico, constata-se um decréscimo de aproximadamente 20 % no diâmetro.

Figura 41 – Micrografias dos fios cerâmicos obtidos após o tratamento térmico em duas diferentes ampliações e seus respectivos histogramas da mostra Y5-51 (concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP= 5:1). (a) amostra Y5-51A, de taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, e (b) Y5-51B, de taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor⁶³

A Tabela 12 traz um resumo com as principais características das amostras tanto no estado verde quanto após o tratamento térmico em ordem crescente dos seus respectivos diâmetros médios observados. O aumento da taxa de injeção resultou em fios com diâmetros maiores. Pode-se observar que as amostras de maior concentração Ac:PVP possuem um menor decréscimo no diâmetro médio dos fios após o tratamento térmico e, como citado anteriormente, uma maior reprodutibilidade foi obtida para as amostras produzidas com maiores razões, i. e., Ac:PVP= 5:1.

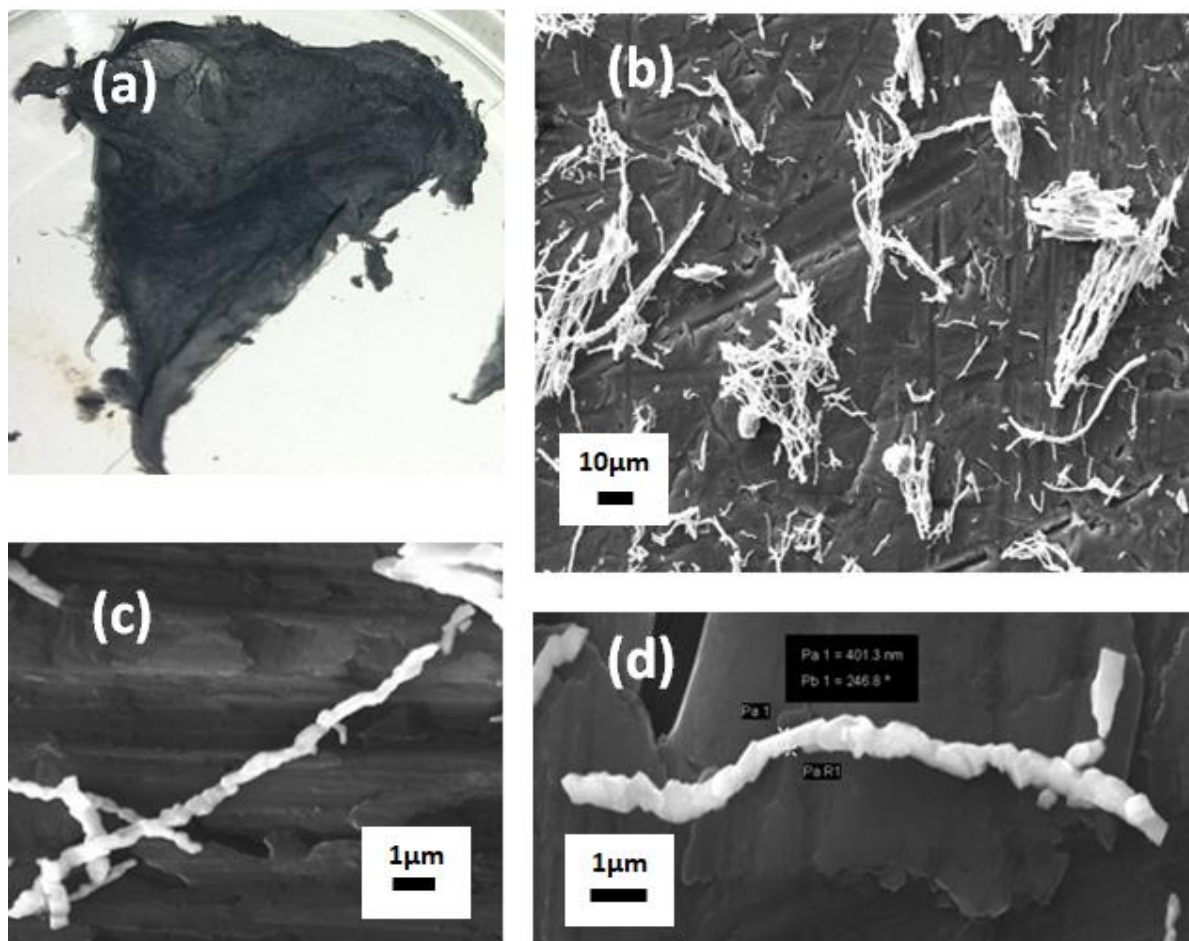
Tabela 12 – Resumo das condições de produção e dos diâmetros médios das amostras em verde e após o tratamento térmico. Os dados foram organizados em ordem crescente dos diâmetros médios dos fios cerâmicos produzidos.

Amostra	Taxa injeção (µL/min)	Pressão do ar (kPa)	Diâmetro médio Estado verde (nm)	Diâmetro médio Fios cerâmicos (nm)
Y5-51A	60	66	389	359
Y5-11A	60	133	426	375
Y5-11B	100	55	724	448
Y10-11B	100	100	1026	772
Y55-1B	100	55	1222	984

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Figura 42 (a), pode-se ver a manta após o tratamento térmico da amostra Y5-51A, a qual apresentou os fios com menores diâmetros. Nas Figuras 41 (b-c-d) estão mostrados os nanofios cerâmicos isoladamente. Esses foram obtidos após uma parte da manta ser submetida ao ultrassom submersa em álcool isopropílico. Os nanofios são longos e de diâmetro de aproximadamente de 400 nm.

Figura 42 – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra Y5-51A. Os fios foram obtidos ao submergir um pedaço da manta em álcool isopropílico e ser agitada em ultrassom. (a) manta cerâmica após tratamento térmico, (b) vários fios cerâmicos após banho em ultrassom, (c) e (d) nanofios cerâmicos de YBCO isolados apresentando diâmetro da ordem de 400 nm.



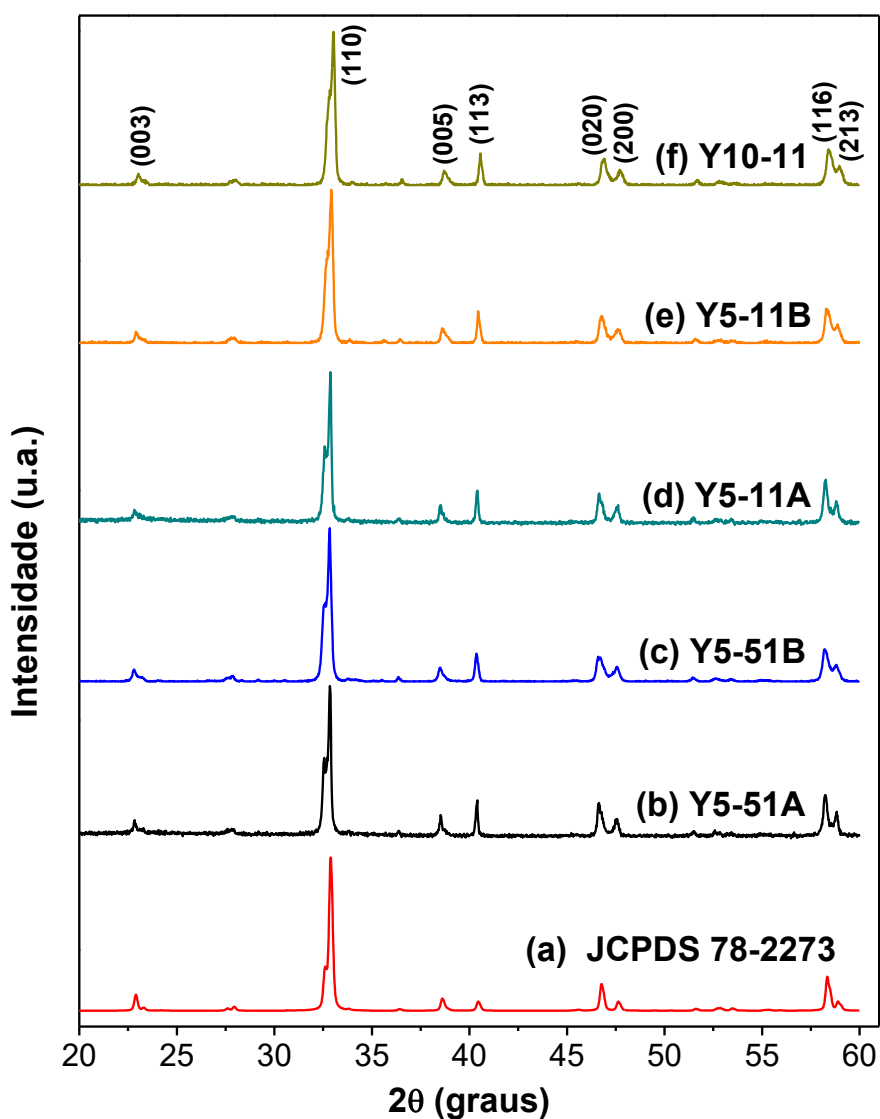
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.1.6 Difractometria de Raios X dos Fios cerâmicos de YBCO

Na Figura 43, estão mostrados os difratogramas obtidos por DRX dos fios de YBCO produzidos. Na curva 42(a) é mostrado a ficha JCPDS de número 78-2273 com o padrão de raios-X utilizado como referência para identificação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e também de onde foram extraídos os índices de Miller referentes aos principais picos do YBCO. Pode-se observar que não houveram grandes diferenças entre os difratogramas das amostras produzidas e a ficha padrão, indicando a formação da fase YBCO de alta qualidade e pureza, uma vez que não foram observados picos relevantes referentes a fases secundárias. Todas as amostras analisadas apresentaram difratogramas muito parecidos. Este fato reflete o extremo cuidado no momento da síntese, onde sempre buscou-se sintetizar as amostras de forma sistematizada e seguindo os mesmos passos desde o momento da obtenção da solução precursora até o processo de tratamento térmico e armazenamento das mantas. A Semelhança entre os difratogramas indica que a rota de tratamento térmico adotada foi ideal para obtenção da fase almejada. Este processo pode ter sido auxiliado pelo fato de que a formação de uma fase qualquer durante um tratamento térmico é um processo difusivo que, em fornos do tipo mufla (aquecimento por resistências elétricas) acontece de fora para dentro da amostra¹²⁰. Como estas amostras possuem diâmetros reduzidos, o processo de coalescência e formação das fases pode ter sido facilitado.

Figura 43 – Difratoformas de raios-x dos fios cerâmicos produzidos : (a) Ficha padrão JCPDS-78-2273 referente à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), (b) amostra Y5-51A de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1 e taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (c) amostra Y5-51B de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, (d) amostra Y5-11A de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$, (e) amostra Y5-11B de concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ e (f) amostra Y10-11B de concentração 10% de PVP, razão Ac:PVP = 1:1 e taxa de injeção de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$.

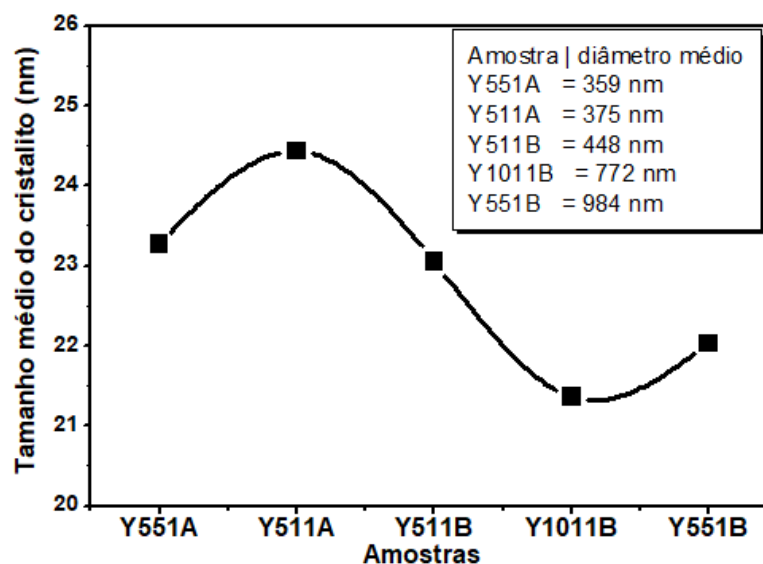
Note que as amostras apresentam grande correspondência com a carta de referência.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Aplicando a equação de Debye-Scherrer¹¹¹ no pico $2\theta = 32.88^\circ$ que é característico do YBCO, foi possível estimar o tamanho médio do cristalito. Por conveniência, o gráfico foi organizado da amostra que apresentou o menor diâmetro médio para a que apresentou o maior. É possível observar na Figura 44 que não há grande diferença no tamanho médio dos cristalitos. A amostra Y10-11 apresentou o menor tamanho, que foi de 21,36 nm e a amostra Y5-11A o maior, igual a 24,3 nm. A diferença máxima observada entre todas as amostras foi de menos de 13%, fato já esperado, uma vez que os difratogramas se mostraram muito semelhantes. Isso indica que, nas amostras estudadas, o diâmetro das fibras não está relacionado com o tamanho do cristalito e vice-versa.

Figura 44 – Tamanho médio do cristalito das amostras produzidas. Os dados foram organizados das amostras de menor para as de maior diâmetro médio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.2 Fios supercondutores do sistema GdBCO e BSCCO

Como mencionado anteriormente no item 2.3.3, na tentativa de produzir fios supercondutores de GdBCO e BSCCO foram adotadas as variáveis que apresentaram os melhores resultados na produção dos fios YBCO. Contudo, a pressão do ar que flui pela agulha externa, de diâmetro 2,5 mm, foi ajustada de forma a produzir um jato contínuo para se obter maior produtividade, reprodutibilidade e amostras mais finas.

A Tabela 13 mostra a viscosidade observada para cada amostra. Quando comparada com a solução contendo puro PVP, a adição dos sais metálicos provoca um aumento na viscosidade, assim como observado para a solução Y5-51. A solução BSCCO, de razão Ac:PVP = 5:1, apesar de composta por cátions metálicos diferentes, apresentou viscosidade muito semelhante à da amostra de mesma razão de YBCO. Quando comparadas as amostras YBCO de razão 5:1 e GdBCO com razão 3:1, observa-se que a simples substituição do ítrio (Y) pelo gadolínio (Gd) acarretou em uma grande alteração na solução e na viscosidade, fato que já havia sido constatado devido à frequente presença de precipitados de Gd na solução. Isso, então, gerou a necessidade de diminuir a razão Ac: PVP de 5:1 para 3:1. No intuito de se aumentar a solubilidade e tornar possível a síntese da solução.

Tabela 13 - Viscosidade das soluções empregadas na produção dos fios supercondutores de Gd5-31A e BS5-51A comparadas com a solução contendo PVP puro e Y551A(YBCO) utilizada como referência por ter apresentado os melhores resultados.

Amostra	PVP (%)	Razão Ac:PVP	Viscosidade cinemática v (cSt)
Puro-PVP (5)	5	0:1	55,4 ± 0,2
Y5-51A(YBCO)	5	5:1	71,2 ± 0,2
Gd5-31A(GdBCO)	5	3:1	97,5 ± 0,3
BS5-51A(BSCCO)	5	5:1	74,2 ± 0,2

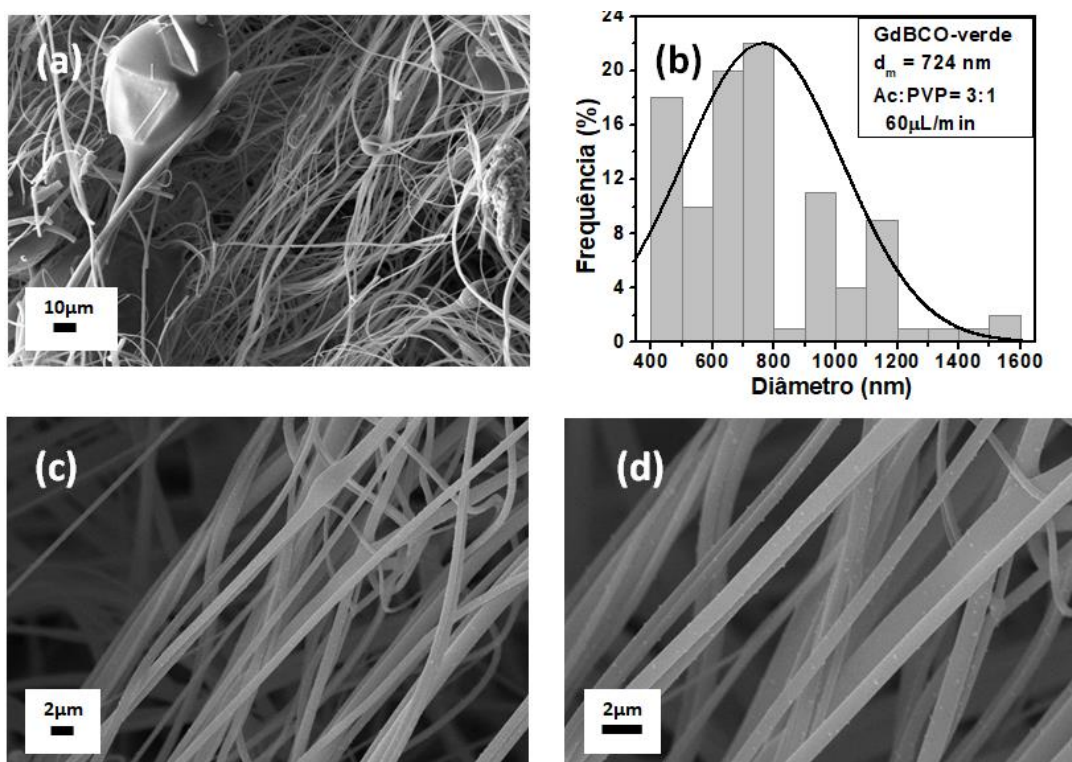
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.2.1 Morfologia dos fios de GdBCO e BSCCO no estado verde

As Figuras 44 (a -c -d) mostram a morfologia da amostra GdBCO (Gd5-31A) em três diferentes ampliações, i. e., 1k, 5k e 10k vezes, respectivamente. Pode-se observar a presença de alguns beads, porém constata-se que foram produzidos fios contínuos e bem definidos. O histograma da Figura 45 (b) revela que o diâmetro médio dos fios de GdBCO, no estado verde, foi de 724 nm, onde 70% dois fios que compõe a manta estão entre 400 nm e 800 nm. Não foram constatadas dificuldades durante o

processo de sopro, que apresentou jatos estáveis, fácil coleta e foi efetuado sob uma pressão do ar externo de 75 kPa.

Figura 45 – Micrografias da amostra GdBCO (Gd5-31A) no estado verde em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. Amostra de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 3:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 75 kPa : (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x.



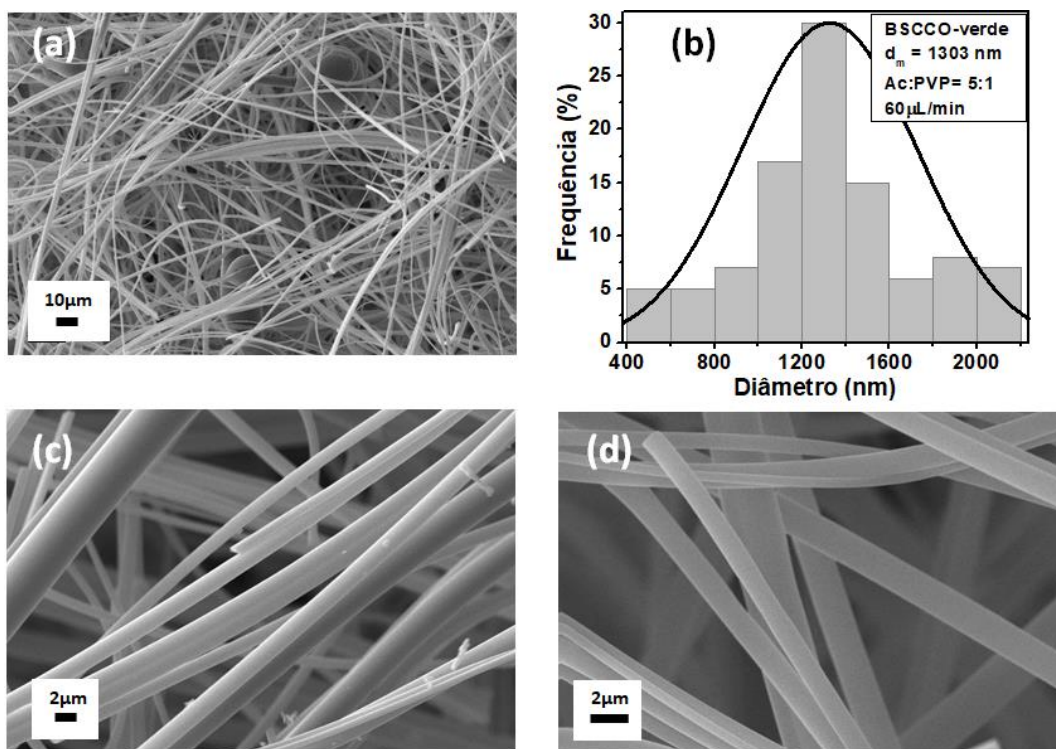
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As Figuras 45 (a -c -d) mostram a morfologia da amostra BSCCO (BS5-51A) em três diferentes ampliações, i. e., 1k, 5k e 10k vezes, respectivamente. A formação de beads foi bem menor quando comparada com a amostra de Gd5-31A. A pressão do ar externo adotado para o sopro foi de 60 kPa e não foram observadas dificuldades durante o processo produção. O material produzido foi de fácil coleta e o jato estabelecido apresentou alta estabilidade, não necessitando de intervenções durante o processo. O histograma da Figura 46 (b) revela que o diâmetro médio dos fios de

BSCCO no estado verde foi de 1303 nm, apenas 17% dos fios apresentaram tamanho menor que 1,0 μm e 62 % dos fios que compõe a manta estão entre 1,0 μm e 1,6 μm .

Apesar das condições de síntese da solução e do processo de produção serem as mesmas que as da amostra Y5-51A e além de possuírem viscosidades muito parecidas, o diâmetro médio observado para a amostra BS5-51A foi 3,3 vezes maior. Isso revela que, apesar dos parâmetros adotados serem os mesmos e resultarem em fibras de qualidade, a diferença entre os sais metálicos precursores que compõe as amostras Y5-51A e BS5-51A tem grande influência na solução e no produto final. Tal fato indica que não existe um ajuste padrão no SBS, com isso, para cada sistema cerâmico em que se queira produzir fios, um estudo minucioso e sistemático deve ser feito a fim de se estabelecer os melhores parâmetros de ajuste.

Figura 46 – Micrografias da amostra de BSCCO (BS5-51A), em verde, em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. Amostra de concentração 5% de PVP e razão Ac:PVP = 5:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 60 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x.

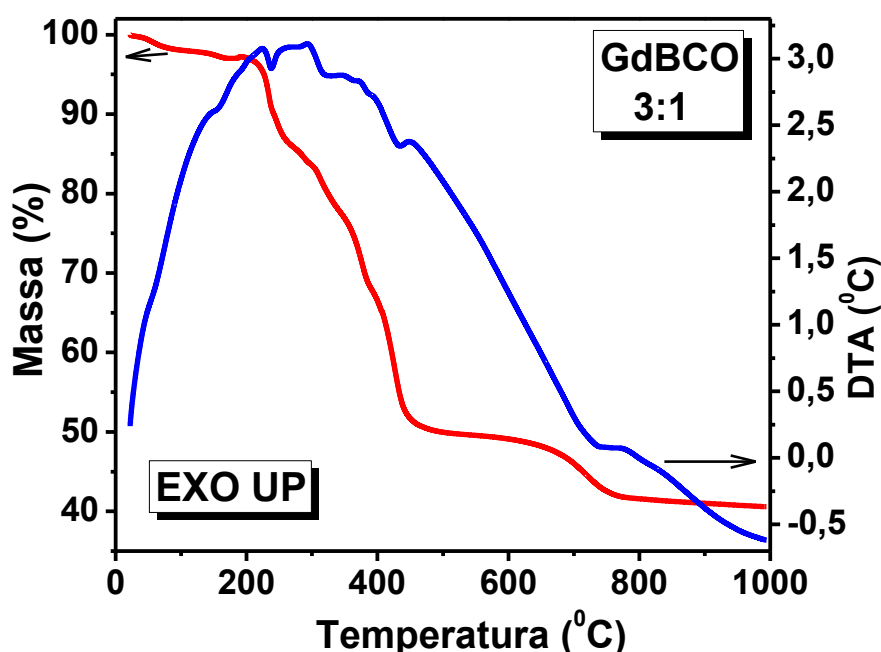


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.2.2.2 Análises térmicas das amostras GdBCO e BSCCO produzidas

Na Figura 47 é mostrado o TGA/DTA da amostra Gd5-31A composta por 5% de PVP, uma razão Ac:PVP: 3:1 e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. A perda de massa de aproximadamente 2% por volta de 100°C é devido à evaporação da água. A perda de aproximadamente 12% entre 130°C e 270°C está relacionada com a desidratação e eliminação de voláteis. A perda de massa de aproximadamente 36% entre 250°C e 550°C correspondem à combustão completa do polímero e à decomposição de grupos orgânicos provenientes dos acetatos utilizados na solução precursora^{63,117–119}. A perda total de massa desde a temperatura ambiente até 950°C foi de aproximadamente 59%. O pico exotérmico mostrado pelo curva do DTA, em torno de 800°C e a perda final de massa indicam o início da cristalização da fase do GdBCO^{63,117–119,121}.

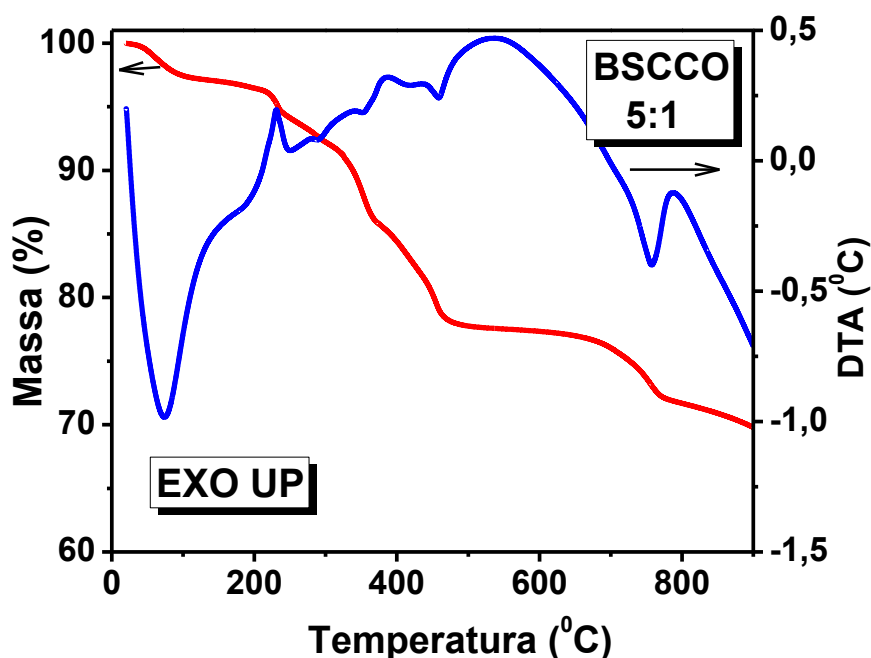
Figura 47 – Análise térmicas TGA/DTA da amostra de Gd5-31A.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Figura 48 é mostrado o TGA/DTA amostra BSCCO composta por 5% de PVP, uma razão Ac:PVP: 5:1 e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. A perda de aproximadamente 6% entre 20°C e 250°C está relacionada com a desidratação e eliminação de voláteis. Os sucessivos picos exotérmicos mostrados pela análise de DTA, entre 250°C e 600°C, são provenientes da queima e eliminação do polímero, da decomposição de grupos orgânicos dos acetatos e intermediários que podem se formar no processo de pirólise, a perda de massa nesse intervalo é de aproximadamente 17%. O pico exotérmico em torno de 785°C e a perda final de massa de aproximadamente 5% entre 650°C e 780°C indicam o começo da cristalização da fase do BSCCO^{12,63,118,119}. A perda total de massa desde a temperatura ambiente até 840°C foi de 39%.

Figura 48 – Análise térmicas TGA/DTA da amostra BS5-51A.



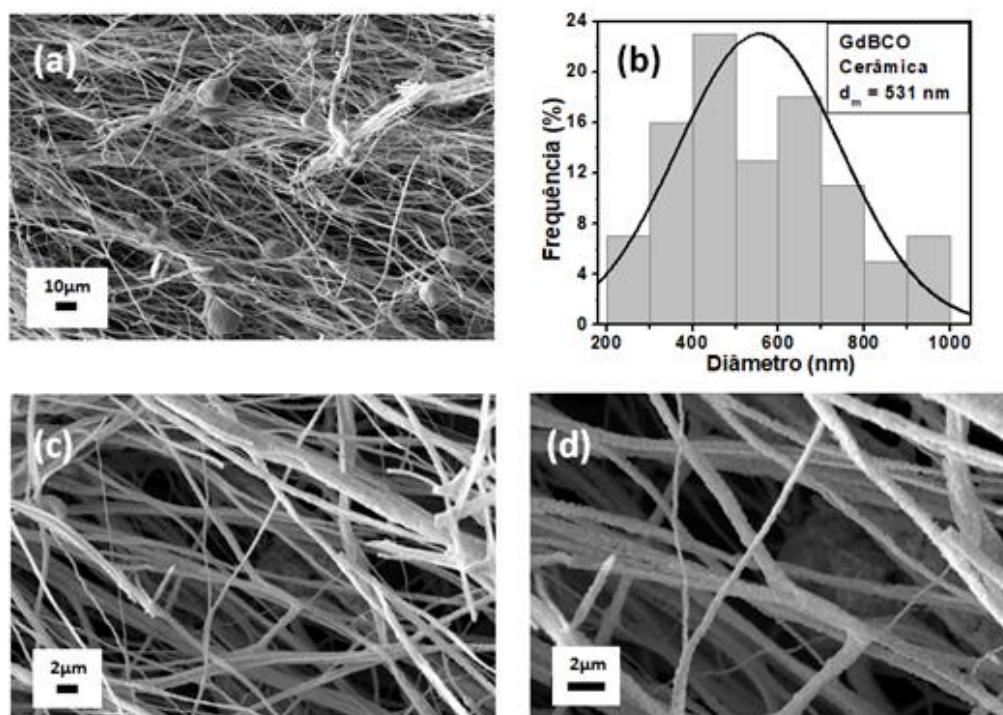
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Assim como feito para as amostras de YBCO, as análises térmicas anteriores em conjunto com dados retirados da literatura^{12,63,117–119,121} serviram como base para confecção e adoção de rotas de tratamentos térmicos mais adequados para obtenção das fases GdBCO e BSCCO almeçadas.

3.2.2.3 Morfologia dos Fios cerâmicos de GdBCO e de BSCCO

As Figuras 48 (a-c-d) mostram a morfologia da amostra Gd5-31A em três diferentes ampliações, i. e., 1k, 5k e 10k vezes, respectivamente. Pode-se observar a presença de alguns beads como já se havia constatado na amostra em verde. Porém, igualmente constata-se que fios cerâmicos contínuos, bem definidos e com considerável orientação preferencial foram produzidos. O histograma da Figura 49 (b) revela que o diâmetro médio dos fios cerâmicos de GdBCO foi de 531 nm, sendo que 46% dos fios que compõem a manta apresentaram diâmetros entre 200 nm e 500 nm e não foram observados fios de diâmetros maiores que 1,0 μm . Comparando o diâmetro médio da amostra no estado verde e após o tratamento térmico, foi constatado um decréscimo de aproximadamente 27% no diâmetro médio.

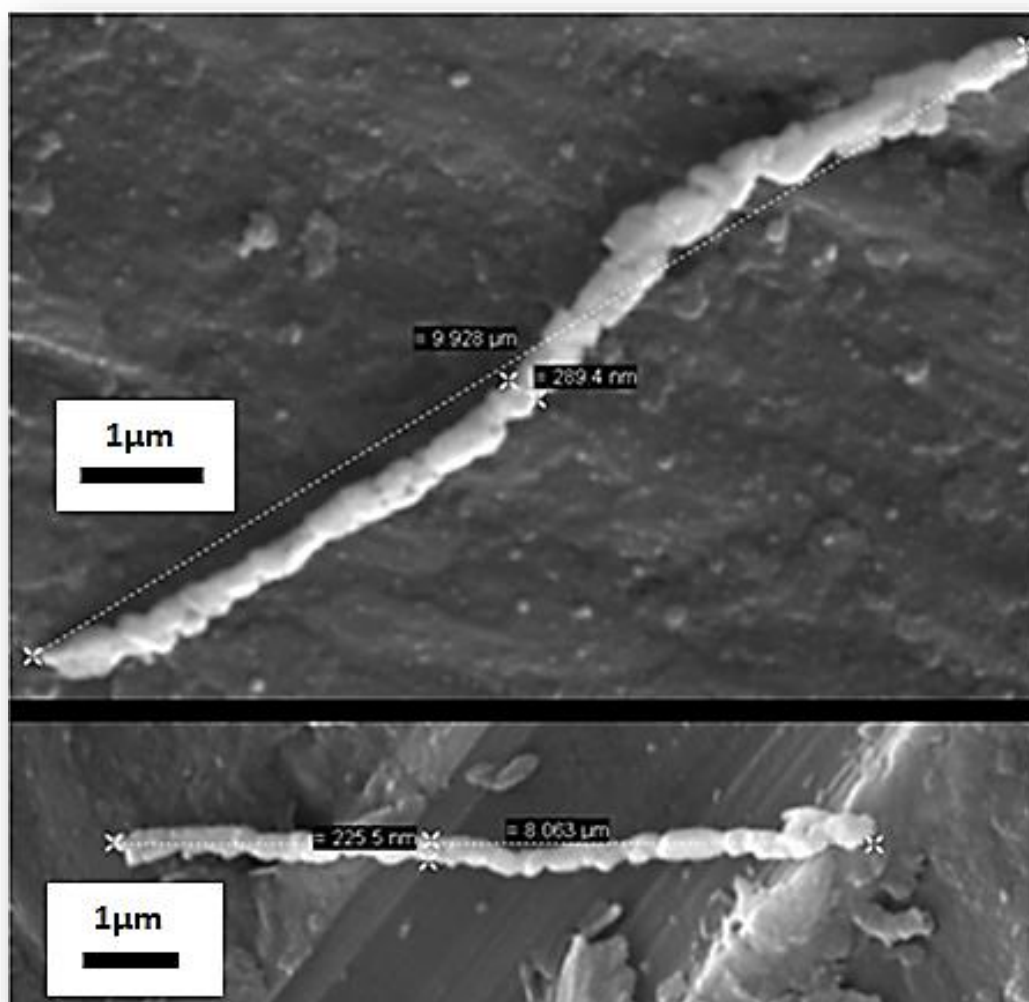
Figura 49 – Micrografias da amostra Gd5-31A após o tratamento térmico em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. A amostra foi produzida com concentração 5% de PVP, razão Ac:PVP = 3:1, e injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 75 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Figura 50 são mostrados dois nanofios cerâmicos isoladamente, os quais foram obtidos após uma parte da manta ser submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. Os dois fios isolados apresentam comprimentos maiores que 8,0 μm e diâmetros abaixo de 300 nm.

Figura 50 – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra Gd5-31A após a manta ser submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. Os nanofios cerâmicos isolados são longos e possuem diâmetro da ordem de 300 nm.

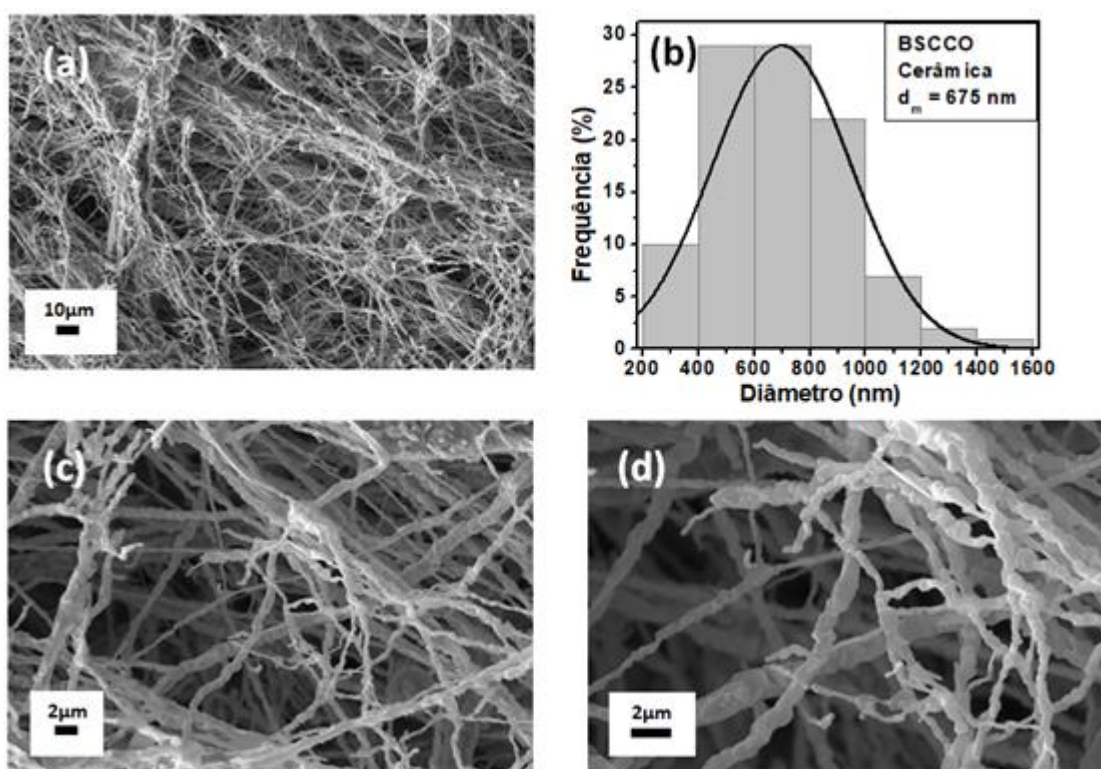


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As Figuras 50 (a-c-d) mostram a morfologia da amostra BS5-51A em três diferentes ampliações, i. e., 1k, 5k e 10k vezes, respectivamente. Não se observa a presença considerável de beads e as micrografias comprovam a formação de fios

cerâmicos. O histograma da Figura 51 (b) revela que o diâmetro médio dos fios cerâmicos de BSCCO foi de 675 nm, onde 90% dos fios possuem menos de 1,0 μm , sendo que, 54% apresentam diâmetro médio de 400 nm a 800 nm. Comparando o diâmetro médio da amostra no estado verde e após o tratamento térmico, foi constatado um decréscimo de aproximadamente 48%.

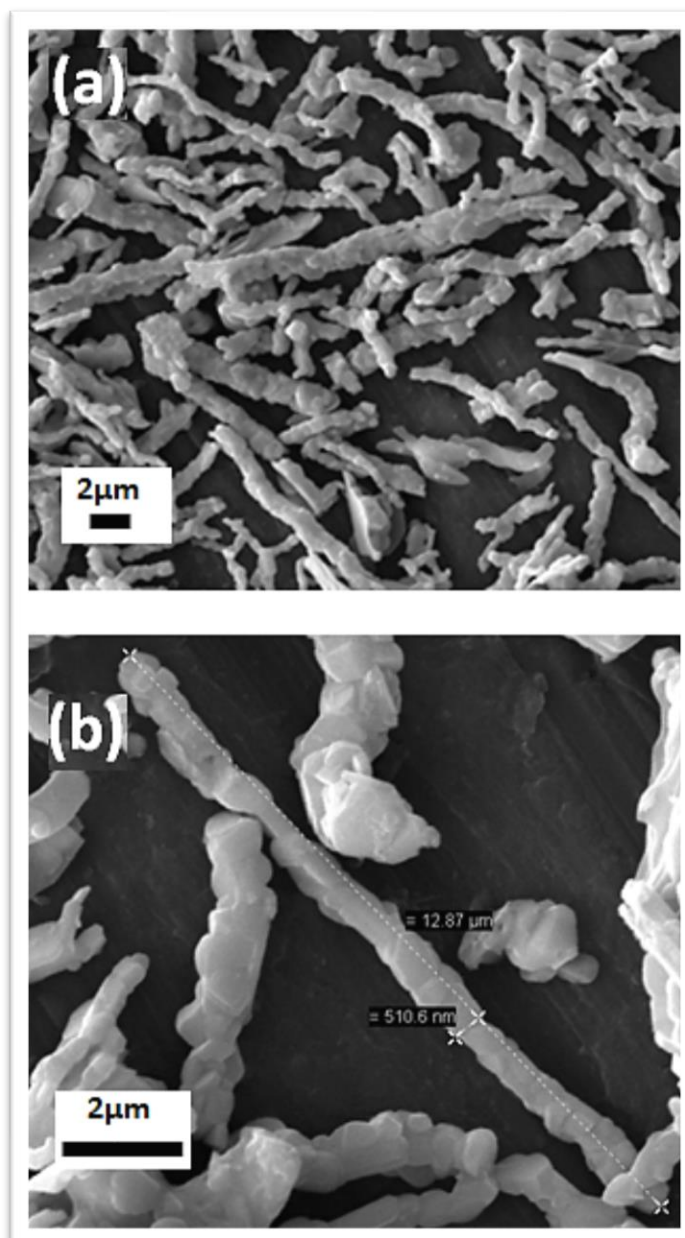
Figura 51 – Micrografias da amostra BS5-51A após o tratamento térmico em três diferentes ampliações e seu respectivo histograma. A amostra foi produzida com concentração de 5% de PVP, razão Ac:PVP = 5:1, injetada a 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e pressão do ar externo de 60 kPa. (a) ampliação de 1000 x, (b) histograma referente aos diâmetros dos fios produzidos, (c) ampliação de 5000 x e (d) ampliação de 10000 x.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Figura 52 estão mostrados nanofios cerâmicos, obtidos após uma parte da manta ser submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. No painel (a) nota-se a grande facilidade de obter os nanofios de BSCCO isoladamente e no painel (b) são mostrados detalhes de um fio do sistema BSCCO isolado, onde o mesmo possui comprimento de aproximadamente 13 μm e diâmetro em torno de 500 nm.

Figura 52 – Nanofios cerâmicos isolados provenientes da amostra BS5-51A após submersa em álcool isopropílico e submetida ao ultrassom. Em (a) é mostrada uma grande quantidade de fios e em (b), um longo nanofio cerâmico de diâmetro da ordem de 500 nm e comprimento de ~13 μm .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A Tabela 14 traz um resumo com as principais características das amostras no estado verde e após o tratamento térmico. Ela também mostra a taxa de injeção efetiva (mg/min) empregada na produção do GdBCO e do BSCCO. Vale ressaltar que no cálculo da taxa de injeção efetiva do BSCCO, foi utilizado a densidade do nitrato

de bismuto (III), que possui massa molar de 394,99 g/mol, muito próximo da massa molar do acetato de bismuto (III) utilizado neste trabalho. Esta substituição aconteceu porque não foi encontrada na literatura a densidade do acetato de bismuto (III). Sendo assim, a taxa de injeção efetiva para o BSCCO relatada na Tabela 14 é uma boa extimativa.

Tabela 14 – Resumo das condições de produção e dos diâmetros médios das amostras Gd5-31A e de BS5-51A em verde e após o tratamento térmico.

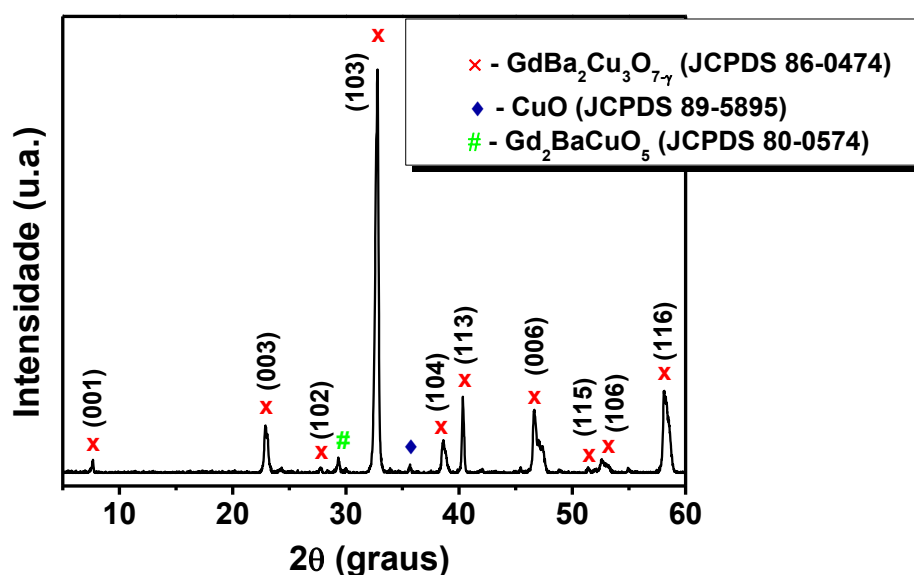
Amostra	Taxa injeção (µL/min)	Taxa de Injeção Efetiva (mg/min)	Pressão do ar (kPa)	Diâmetro médio Estado verde (nm)	Diâmetro médio Fios cerâmicos (nm)
Gd5-31A	60	4,064	75	724	531
BS5-51A	60	6,523	60	1303	675

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.2.2.4 Difratomia de Raios X dos fios cerâmicos de GdBCO e de BSCCO

Na Figura 53 é mostrado o difratograma obtido por DRX da amostra cerâmica Gd5-31A. Por comparação com a ficha cristalográfica, JCPDS 86-0474, pode-se observar a presença predominante da fase $GdBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ com os principais picos de reflexão em $2\theta = 7,62^\circ; 22,96^\circ; 32,74^\circ; 38,63^\circ; 40,38^\circ; 46,65^\circ; 47,41^\circ; 52,62^\circ; 53,16^\circ$ e $58,17^\circ$, o tamanho médio do cristalito foi de aproximadamente 27 nm¹²¹. No entanto, constata-se também a presença de fases secundárias tais como o CuO e o Gd_2BaCuO_5 que podem ser provenientes de fatores como precipitação da solução (amostra apresentou baixa solubilidade no momento da síntese), temperatura de tratamento térmico e taxa de aquecimento inadequadas ou, ainda, tempo de sinterização abaixo do necessário para completa reação de difusão e consequente formação da fase almejada com maior pureza¹²⁰.

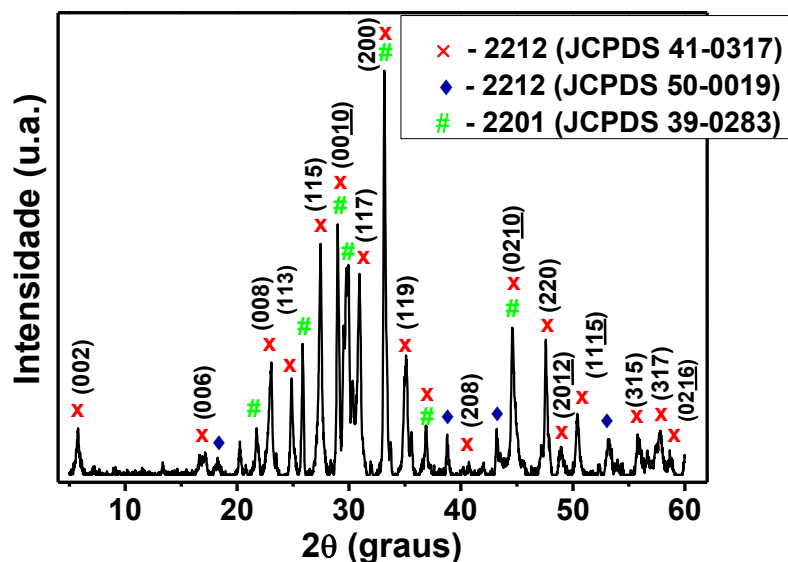
Figura 53 – Difratoograma de raios-x da amostra cerâmica Gd5-31A. Os índices de Miller são referentes a carta JCPDS 86-0474 da fase $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 54 mostra o difratograma obtido por DRX da amostra cerâmica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Duas fichas cristalográficas confirmaram a obtenção da fase BSCCO-2212 almejada, a qual apresentou tamanho médio de cristalito de ~39 nm. A ficha JCPDS 41-0317 foi a que apresentou maior número de picos que correspondem à referida fase. Nesta ficha, está descrito que o material foi obtido por reação em estado sólido e tratado termicamente por 5 dias à temperatura de 880°C. A outra ficha, JCPDS de número 50-0019, também referente à fase 2212 foi compatível com os picos em $2\theta = 18,32^\circ; 38,90^\circ; 43,20^\circ$ e $53,13^\circ$, não havendo detalhes sobre o processo de síntese. Porém, tal ficha revela que o tratamento térmico se deu à 850°C com posterior recozimento à 700°C/12h sob fluxo de oxigênio. Apesar de condições de sínteses diferentes entre as fichas JCPDS e o método adotado neste trabalho, a análise do difratograma revela a obtenção de uma fase 2212. Também foi constatada a possível presença da fase BSCCO-2201 através da ficha JCPDS 39-0283, ambas as fases tendem a ser supercondutoras porém, com temperaturas de transição diferentes, conforme mencionado anteriormente no item 1.4.8 e relatado na literatura^{4,83,84}.

Figura 54 – Difratoograma de raios-x da amostra cerâmica de BS5-51A. Apesar de haver duas fichas JCPDS que representam os picos da fase $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, os índices de Miller são referentes à carta JCPDS 41-0317, a qual apresentou maior compatibilidade.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3 Comportamento supercondutor

3.3.1 Nanofios supercondutores de YBCO

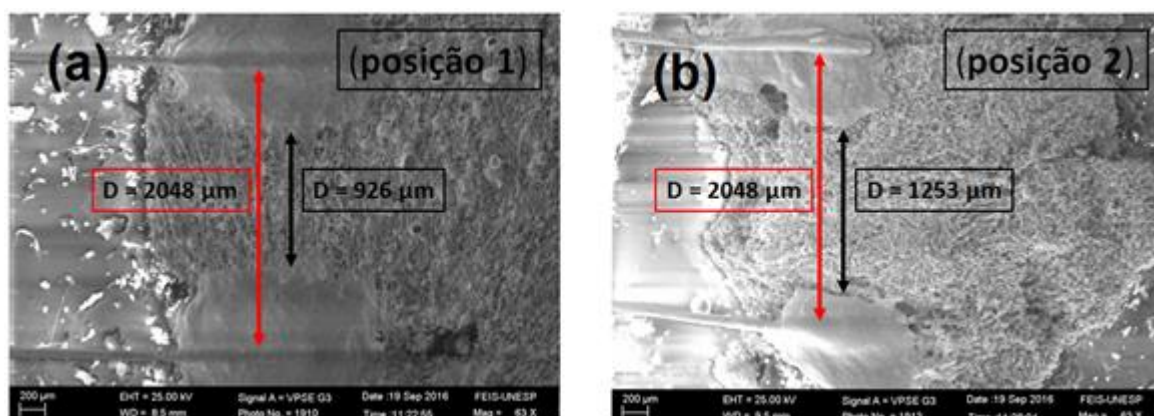
3.3.1.1 Medidas elétricas dos nanofios de YBCO

Como citado no item 2.5.5, a única amostra que suportou o processo de fixação dos eletrodos foi a amostra Y5-51B (composta por 5% de PVP em uma razão de Ac:PVP = 5:1, injetada a uma taxa de 100µL/min apresentando uma manta composta por nanofios com diâmetro médio da ordem de 984 nm). Sabe-se que as mantas cerâmicas que compõe este trabalho são formadas por fios que possuem uma orientação preferencial, como mencionado nos itens anteriores deste trabalho. Duas amostras da mesma manta foram preparadas para serem submetidas as medidas elétricas. Em uma, os eletrodos foram fixados transversalmente à direção preferencial

dos nanofios e na outra paralelamente a esta. Com isso, foi possível analisar alguma possível influência de tal ordenamento na resposta elétrica da amostra. Na Figura 55 pode-se observar a disposição dos eletrodos nas mantas. Por conveniência, essas amostras foram denominadas como (a) posição 1 e (b) posição 2.

Figura 55 – Micrografias mostrando a disposição e a distância entre os eletrodos.

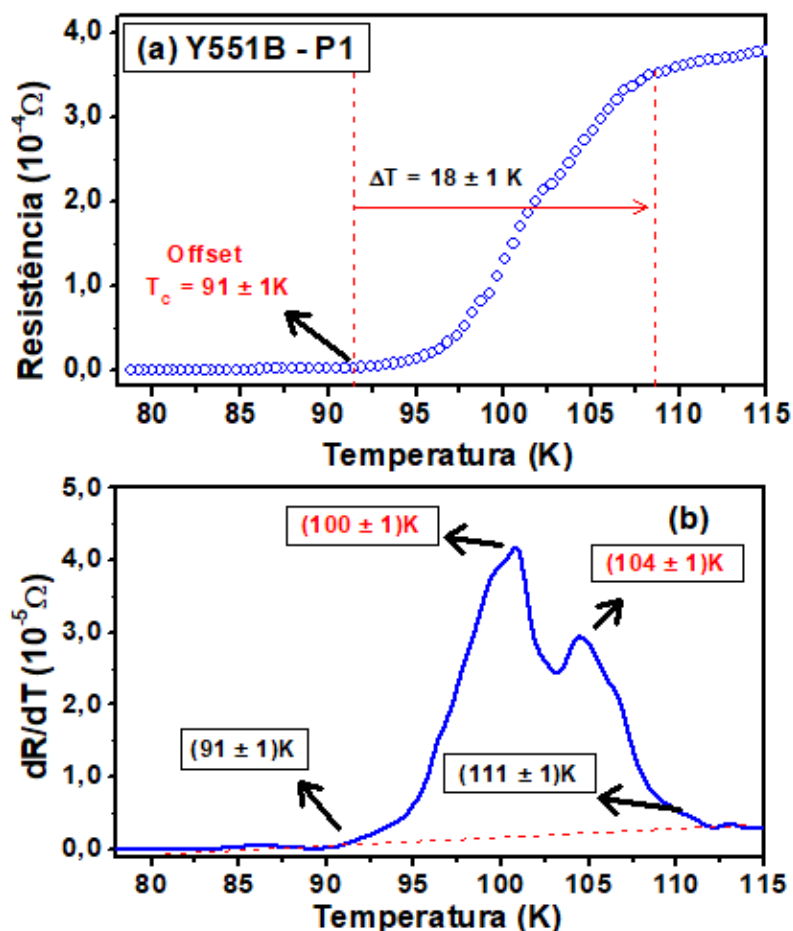
Estes foram feitos com o uso de tinta prata em dois pedaços da mesma manta da amostra Y5-51B. Em (a), por conveniência, chamada de posição 1 e, em (b) posição 2. Os pares de eletrodos foram fixados transversalmente uns aos outros.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 56 (a) e (b) são mostradas as curvas $R_x T$ e $dR/dT \times T$ para a amostra “posição 1”. Pelo painel (a) pode-se observar que a transição completa do estado normal para o estado supercondutor, também chamada de ‘ T_c offset’, se deu $T_c \sim 91$ K, apresentando uma largura de transição de aproximadamente $\Delta T = 18$ K. De outra forma, o início da transição normal/supercondutora (‘ T_c onset’) se deu em proximamente 109 K. As temperaturas críticas, T_c de onset e de offset, podem ser melhor visualizadas na Figura 56 (b), que além de informações sobre o início e fim da transição normal/supercondutora também indica que ocorreram outras transições intermediárias, onde as mais proeminentes ocorreram em 100 K e 104 K. Destaca-se que as derivadas foram obtidas após uma suavização das curvas $R_x T$, com objetivo de minimizar a influência de ruídos.

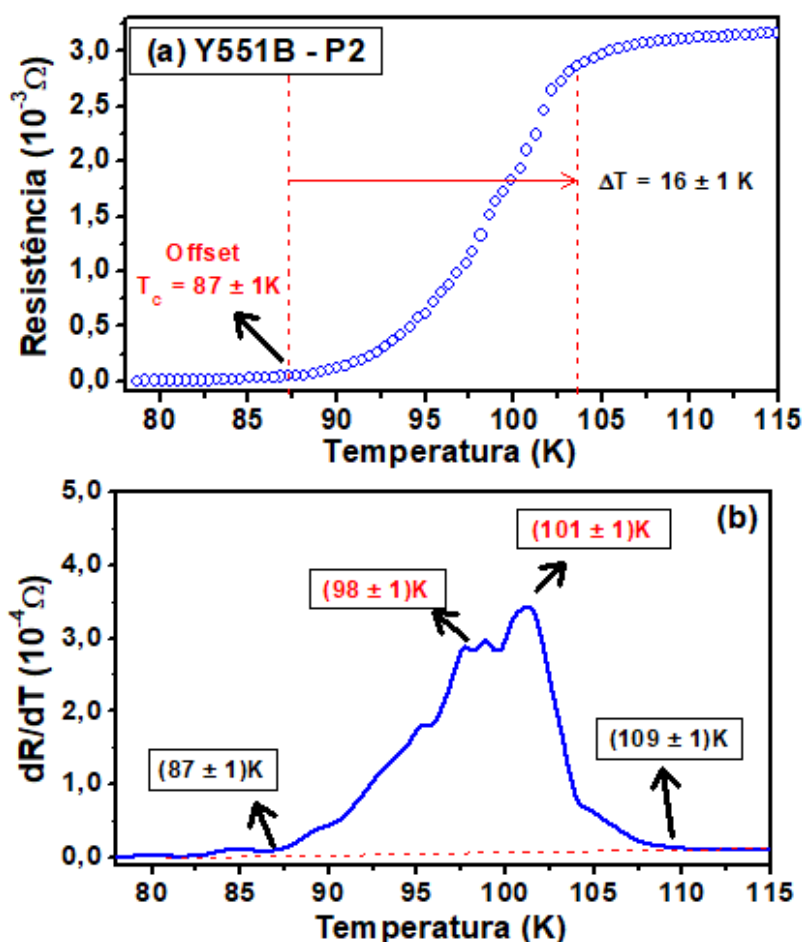
Figura 56 – Em (a) é mostrado Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dT para a amostra Y5-51B com os eletrodos dispostos na posição 1. A derivada foi obtida pela suavização da curva $R \times T$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para a amostra na “posição 2”, curvas $R \times T$ e $dR/dT \times T$ estão mostradas nas Figuras 56 (a) e (b), respectivamente. A Figura 57 (a) mostra uma T_c offset de 87 K e uma largura de transição de $\Delta T = 16$ K, i. e., T_c onset ~ 103 K. Em (b) é confirmada a transição do normal para o estado supercondutor completo, em torno de 87 K. Também pode-se constatar as duas transições mencionadas anteriormente para a amostra na posição 1, porém em temperaturas menores, de aproximadamente 98 K e 101 K.

Figura 57 – Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura (a) e derivada dR/dT (b) para a amostra Y5-51B com os eletrodos dispostos na posição 2. A derivada foi obtida pela suavização da curva $R \times T$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em amostras no formato de “bulks” a larga transição ‘ ΔT ’ é geralmente associada à inhomogeneidade dos grãos que compõe a amostra, à presença de fases supercondutoras de diferentes T_{cs} , ou ainda, mesma fase com diferença estequiométrica de oxigênio^{4,83,87,91}. As amostras pertencentes a este trabalho são compostas por fios que podem estar conectados ou distantes uns dos outros e, ainda, dispostos quase aleatoriamente, como mostrado anteriormente nas Figuras 40 e 41. Estes fios, contudo, são compostos por grãos interconectados sequencialmente como evidenciados nas Figuras 41 (c-d). Sendo assim, além dos fatores citados em relação ao “bulk”, o largo ΔT observado pode ser atribuído ao conjunto de todos estes fatores mencionados, o que torna a medida elétrica apenas qualitativa, pois não oferece

detalhes intrínsecos do comportamento supercondutor. Para este tipo de análise, seria necessário medir os nanofios separadamente.

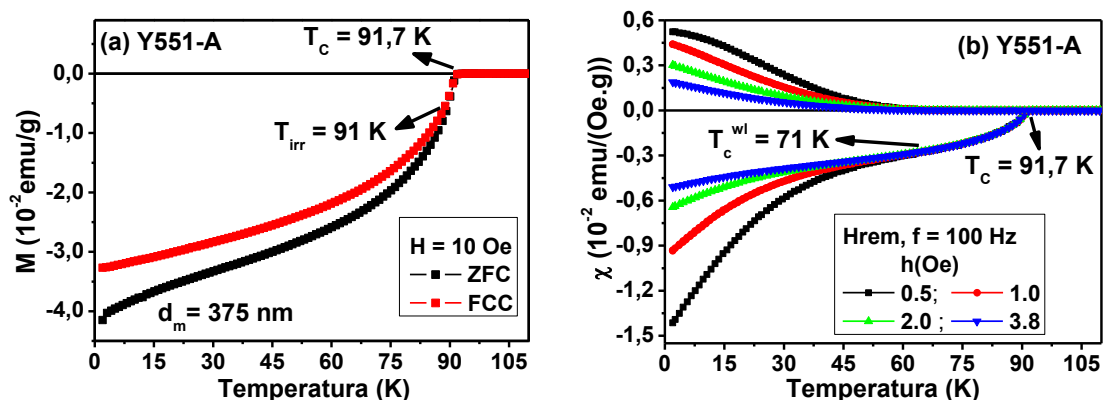
Comparando os resultados da Figura 56, referente à posição 1, e da Figura 57 referente a posição 2, fica evidenciado que, de fato, há uma orientação preferencial dos fios, pois observa-se que na posição 1, todas as transições ocorreram em temperaturas maiores do que aquelas respectivas para os eletrodos fixados na posição 2. A resistência na posição 1, no estado normal, é uma ordem de grandeza menor do que na posição 2, ou seja, essa amostra é anisotrópica, indicando que a corrente flui mais facilmente pela posição 1. Em resumo, os resultados comprovam a obtenção de nanofios supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ com temperatura crítica ' T_c ' que condiz com os melhores valores encontrados na literatura^{4,83,87,91}, confirmando também os dados obtidos por DRX.

3.3.1.2 Medidas Magnéticas dos nanofios de YBCO

As medidas magnéticas referentes à amostra Y5-51A com fios de diâmetro médio de 375 nm são mostradas na Figura 58. Na figura 58 (a), as curvas de $M \times T$ revelam uma $T_c = 91,7$ K e uma temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) bem próxima de T_c em 91 k, indicando possível presença de defeitos, tais como microestruturais e heterogeneidade química (diferentes estequiometrias de oxigênio). Estes defeitos atuam como centros de aprisionamento de vórtices (centros de pinning) e o comportamento reversível/irreversível das curvas ZFC e FCC estão relacionadas com a mobilidade dos vórtices no material¹¹⁴. Em altas temperaturas, além do núcleo de vórtice ser maior do que em temperaturas baixas, a energia térmica faz com que os mesmos não sejam aprisionados. Assim, estando livres para se moverem, a curva ZFC (associada à entrada de vórtices) e a curva FCC (associada à saída de vórtices) são coincidentes. A diferenciação de tais curvas passa a ocorrer quando os vórtices vão sendo efetivamente aprisionados com o decréscimo da temperatura. Como o processo ZFC está relacionado ao impedimento da penetração de fluxo magnético pelo surgimento de correntes de blindagem e FCC à expulsão das linhas de fluxo do material supercondutor, a diferença entre FCC e ZFC está associada ao fluxo de aprisionamento tanto nos defeitos da amostra quanto nos contornos de grão (weak-

links). A medida $\chi_{AC}(T)$, Figura 58(b), também indica uma $T_c = 91,7$ K. Nessas curvas, obtidas com diferentes campos de excitação, h_{ac} , não são observadas transições secundárias. Isso mostra que não há presença relevante de outras fases supercondutoras tal como observado na análise de DRX. Entretanto, a T_c dos weak-links observada é de $T_c^{wl} = 71$ K indicando que, acima desta temperatura, apenas as correntes intragranulares são as responsáveis pela resposta diamagnética da amostra. Associando a isso a $T_c \sim 92$ K, é um indicativo de que os grãos supercondutores possuem boa estequiometria de oxigênio, e como verificado na literatura está próximo de sete^{4,83,87,91}. Abaixo de T_c^{wl} , pode-se observar a dependência da resposta diamagnética em relação a h_{ac} , no entanto, até a temperatura de aproximadamente 30 K a diferença entre as respostas é muito pequena, o que pode indicar uma distribuição estreita dos weak-links.

Figura 58 – Medidas magnéticas da amostra Y5-51A de diâmetro médio de 375 nm. Em (a) é mostrado gráfico de $M \times T$ com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

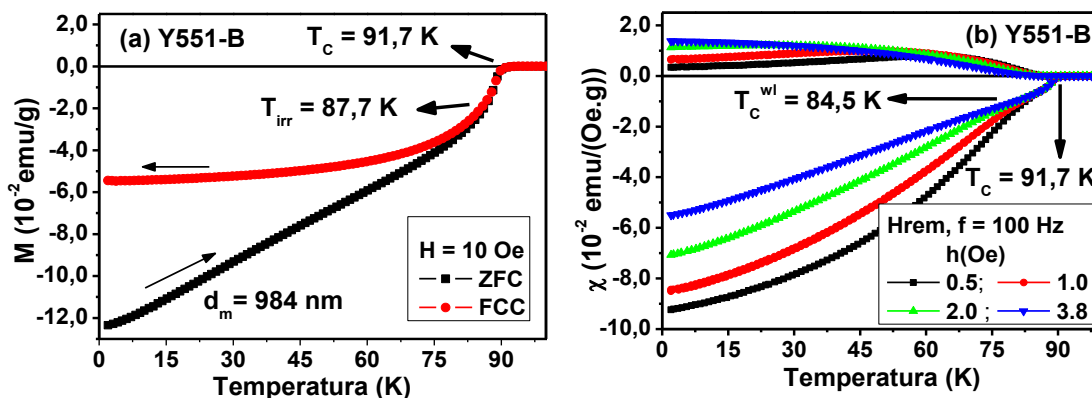
As medidas magnéticas referentes à amostra Y5-51B com fios de diâmetro médio de 984 nm são mostradas na Figura 59. Na Figura 59 (a), as curvas de $M \times T$ apresentam uma $T_c = 91,7$ K, a mesma observada para a amostra Y5-51A de menor diâmetro, porém com temperatura de irreversibilidade bem menor, por volta de $T_{irr} =$

87,7 K. Isso indica uma menor presença de defeitos ou heterogeneidades quando comparada com a amostra Y5-51A. No entanto, a diferença entre as curvas FCC e ZFC é maior do que para outra amostra. Associamos esse comportamento à presença de centros de aprisionamento de campo magnético mais efetivos, os quais podem estar relacionados aos espaços livres resultantes da reticulação entre os fios da malha. Isso, então, é uma característica da amostra medida.

A medida χ_{AC} (T), Figura 59(b), também indica uma $T_c = 91,7$ K, não sendo observadas transições secundárias, ou seja, é um indicativo de que não há presença relevante de outras fases supercondutoras. A temperatura crítica dos weak-links observada é de $T_c^{wl} = 84,5$ K, bem maior que os 71 K observados para a amostra Y5-51A indicando que as correntes de blindagem intragranulares para esta amostra atuam em uma faixa de temperatura mais estreita, deixando o material mais dependente do weak-links. Porém, a T_c indica que os grãos supercondutores possuem boa estequiometria de oxigênio, sendo ela próxima de sete, como indicado na literatura^{4,83,87,91}. Este fato comprova o que já se havia observado nas análises de DRX.

Abaixo de T_c^{wl} , pode-se observar a dependência da resposta diamagnética em relação a h_{AC} , a maior resposta diamagnética e a maior variação das curvas com o aumento de h_{AC} , são indicativos de uma larga distribuição de weak-links. Esta maior distribuição ou maior presença de diferentes classes de weak-links associada à maior resposta diamagnética para a amostra Y5-51B (quando comparada a amostra Y5-51A) pode também ser atribuído às dimensões da amostra. Devido ao formato dos fios, com diâmetros maiores, pode-se considerar que a amostra Y5-51B apresenta grãos supercondutores maiores e com menos defeitos, resultando em uma menor T_{irr} . Porém, esses podem apresentar contornos de grãos maiores, ou seja, weak-links menos efetivos (onde as supercorrentes experimentam maior dificuldade para tunelarem) ou até mesmo uma maior variedade de weak-links, resultando em uma resposta diamagnética maior, mas com maior dependência do campo magnético h_{AC} .

Figura 59 – Medidas magnéticas da amostra Y5-51B de diâmetro médio de 984 nm. Em (a) é mostrado gráfico de $M \times T$ com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de χ_{AC} (T) para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

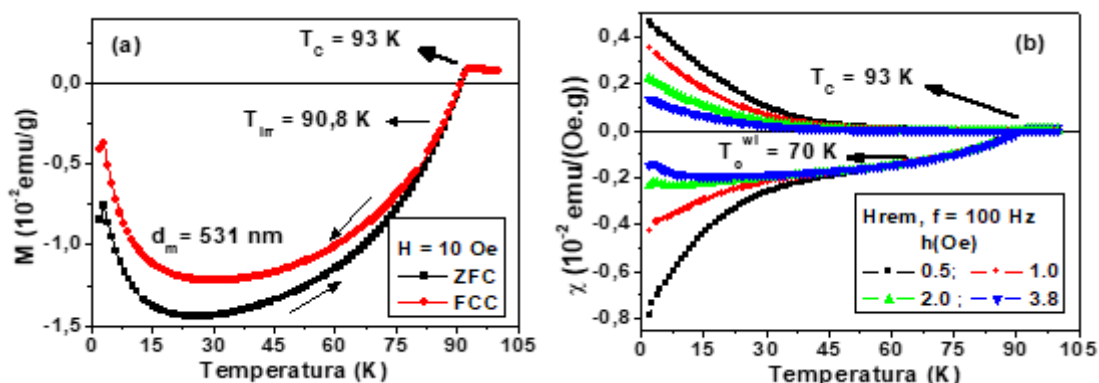
3.3.2 Medidas magnéticas dos Nanofios supercondutores de GdBCO e de BSCCO

As medidas magnéticas referentes à amostra Gd5-31A com fios de diâmetro médio de 531 nm são mostradas na Figura 60. Foi observada uma $T_c = 93$ K tanto nas medidas de $M \times T$ (Figura 60 (a)) quanto nas de χ_{AC} (T) (Figura 60 (b)). $T_{irr} = 90,8$ K e, por estar próxima de T_c , indica a possibilidade de haver defeitos microestruturais e heterogeneidade química. Observa-se, por conta da pequena diferença entre as curvas ZFC e FCC, que o material aparentemente não apresenta fortes centros de *pinning*. As respostas paramagnéticas no início da transição normal/supercondutora e abaixo de 30 K indicam a presença de fases secundárias, comprovando os resultados obtidos através das análises de raios-X. Estas fases podem ser provenientes da possível precipitação da solução precursora, uma vez que, o acetato de gadolínio apresentou baixa solubilidade entre os solventes utilizados.

A medida χ_{AC} (T), Figura 60(b), não apresenta transições secundárias. Observa-se, ainda, $T_c^{wl} = 70$ K, indicando que acima desta temperatura, apenas as correntes intragranulares são as responsáveis pela resposta diamagnética. Esse comportamento associado com uma $T_c = 93$ K indicam que os grãos supercondutores

possuem boa estequiometria de oxigênio. Abaixo de T_c^{wl} , pode-se observar pequena variação da resposta diamagnética em relação a h_{AC} até $T \sim 30$ K, indicando uma possível distribuição estreita dos weak-links.

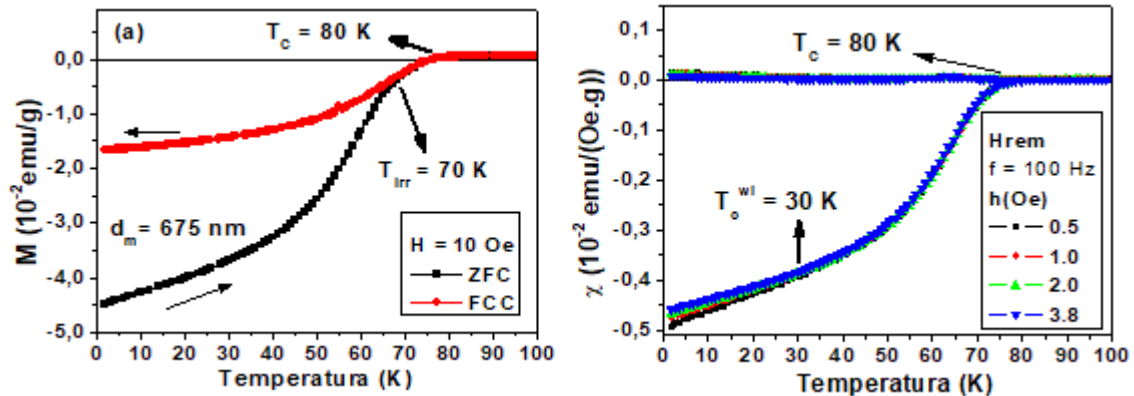
Figura 60 – Medidas magnéticas da amostra Gd5-31A de diâmetro médio de 531 nm. Em (a) é mostrado gráfico de $M \times T$ com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de χ_{AC} (T) para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Uma manta cerâmica composta de fios supercondutoras do sistema BSCCO foi obtida com sucesso por SBS e suas análises magnéticas estão presentes na Figura 61. Na Figura 61(a), nota-se nas curvas de $M \times T$, uma $T_c = 80$ K e uma temperatura $T_{irr} = 70$ K. A temperatura de irreversibilidade e a considerável diferença entre as curvas ZFC e FCC indicam a presença de defeitos estruturais e/ou heterogeneidade química além de reticulações entre os fios (os quais aprisionam grande quantidade de fluxo em seu interior) atuando como centros de *pinning*. Na Figura 61(b), referente à medida de χ_{AC} (T) também podemos confirmar uma $T_c = 80$ K que comprova a qualidade e a presença da fase 2212. Na literatura reporta-se temperaturas de transição semelhantes a por nós obtida^{4,12,83,115}. No entanto, não foi observada transição secundária referente à fase 2201, tal como como sugeria as análises de raios-X. A baixa $T_c^{wl} = 30$ K, indica weak-links pouco eficientes, porém, homogênea, já que, para $T < 30$ K, a dependência com h_{AC} é muito pouca.

Figura 61 – Medidas magnéticas da amostra BS5-51A de diâmetro médio de 675 nm. Em (a) é mostrado gráfico de $M \times T$ com as curvas ZFC e FCC sob um campo de 10 Oe e (b), a medida de $\chi_{AC}(T)$ para diferentes amplitudes (0,5, 1, 2, e 3,8 Oe) e frequência de 100 Hz.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Vale ressaltar que para um supercondutor ideal e homogêneo, não há T_{irr} , pois os vórtices não são aprisionados. Como esses se movem livremente e, sendo o seu movimento dissipativo, o material apresentaria $J_c = 0$. Sendo assim, a presença de defeitos são importantes e necessários para se estabelecer uma densidade de corrente crítica não nula. Resumidamente, supercondutores com T_{irr} menores são mais homogêneos (puros), porém, possuem J_{cs} menores com isso, classificar se um material é “melhor” ou “pior” que um outro, dependerá das aplicações que se quer dos mesmos.

Capítulo 4

Conclusão

Fios supercondutores cerâmicos nano e submicrométricos dos sistemas (TR)BCO e BSCCO, foram produzidos via técnica de Solution Blow-Spinning.

Um estudo preliminar das condições de produção envolvendo o polímero puro e os solventes empregados, se mostrou fundamental, através deste, foram obtidas as variáveis de produção de fibras por SBS que indicavam maior chance de sucesso. No entanto, também foi revelado que existem muitas diferenças entre a produção das fibras puramente poliméricas e das fibras cerâmicas. Nem sempre as melhores condições divulgadas na literatura para produção das fibras poliméricas por SBS resultam nas melhores fibras cerâmicas. Como exemplo, neste trabalho observou-se que as características reológicas da solução puramente polimérica foram fortemente alteradas com a adição dos sais metálicos (acetatos). Inicialmente os regimes diluídos, semi-diluídos e concentrado foram identificados no intuito de facilitar o processo de produção por SBS. No entanto, a adição dos acetatos, primeiramente, diminuiu a densidade da solução e, com o respectivo aumento da sua concentração, de (Ac:PVP) 1:1 para 5:1, a densidade voltou a aumentar. Isso mostra que a produção de estruturas cerâmicas via SBS é mais complexa e que, apesar da grande quantidade de trabalhos referentes à produção de fibras poliméricas, poucos trabalhos trazem conteúdos específicos e puramente voltados para a produção de estruturas cerâmicas.

Outro dado que necessita revisão é a produtividade das técnicas Electrospinning e Blow-spinning, quando aplicadas à produção de amostras cerâmicas. Autores relatam em seus trabalhos uma produtividade relacionada à taxa de injeção da solução precursora, aqui denominada '*amostra no estado verde*'. No entanto, defende-se neste trabalho que a produtividade a ser relatada em publicações deve ser a '*produtividade efetiva*', a qual corresponde à taxa de injeção dos íons que, estequiometricamente combinados, formarão a fase cerâmica almejada, evitando falsas interpretações. Este é um exemplo claro mostrando que a produção de estruturas cerâmicas pelas técnicas citadas é um tema com questões inéditas que foram exploradas nesta tese.

A estabilidade da solução precursora está diretamente associada à interação entre o polímero e os cátions que são estericamente capturados pela cadeia polimérica. Sendo assim, a boa formação dos fios cerâmicos está especialmente relacionada à escolha adequada do polímero e dos sais precursores em relação aos solventes, i. e., quanto maior a solubilidade, mais eficiente é o processo. Neste trabalho, tal fato é claramente observado na amostra de GdBCO (Gd5-31A), que foi a única que apresentou baixa solubilidade e mostrou fases secundárias após o tratamento térmico. A alta solubilidade também é capaz de possibilitar a variação das proporcionalidades de polímero e sais metálicos que compõem a solução, facilitando a busca por uma solução que apresente uma reologia mais adequada para o tipo de morfologia estrutural que se deseja produzir.

As amostras de razão Ac:PVP = 5:1 apresentaram ótima reprodutibilidade, ao contrário do que foi observado para aquelas contendo menor concentração dos acetatos em relação ao PVP (Ac:PVP = 1:1). Isso indica que uma concentração maior de acetatos em relação ao polímero, facilita que o padrão fibroso do estado verde seja mantido após o tratamento térmico e conseqüente a retirada do polímero. Outro fator que dificulta a manutenção do formato de fio após o tratamento térmico é a espessura das mantas em estado verde, ou seja, mantas grossas dificultam a eliminação efetiva do polímero. Acredita-se que, durante o tratamento térmico, o caminho percorrido pelos gases gerados pela queima do polímero é maior, possibilitando que aqueles provenientes de uma camada fibrosa possa interagir com as outras antes de deixar o material, causando alterações morfológicas. Neste trabalho, verificou-se que uma

manta de 1,0 mm de espessura na fase verde é mais adequada para a manutenção da morfologia fibrosa após o tratamento térmico.

As análises por MEV dos fios de YBCO revelaram que uma maior taxa de injeção e maior densidade da solução precursora resultam em amostras compostas de fios de diâmetros maiores. A mostra Y5-51A com 5% de PVP, taxa de injeção de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$ e razão Ac:PVP = 5:1, apresentou manta composta por fios cerâmicos de menor tamanho médio, 359nm e a amostra Y5-51B cuja a única mudança foi a taxa de injeção para 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, apresentou uma manta formada por fios cerâmicos mais grossos, de 984 nm. A amostra de maior densidade, Y10-11 de razão Ac:PVP = 1:1, também injetada a 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, porém, de concentração de 10% de PVP, apresentou fios com o segundo maior diâmetro médio, de 772 nm. As micrografias das amostras Gd5-31A e de BS5-51A revelaram mantas compostas por fios cerâmicos de diâmetros médios de 531 nm e 675 nm, respectivamente.

As imagens obtidas por MEV ainda revelaram que todas as mantas produzidas, tanto do sistema (TR)BCO quanto do BSCCO, são compostas por fios longos de formato bem definido. As imagens obtidas dos fios isolados comprovam a sua qualidade e a facilidade em obtê-los separadamente. Pode-se também observar que os fios são longos, sendo a maioria com comprimento superior a 8 μm e diâmetros inferiores a 550 nm.

As análises de DRX da amostra de YBCO indicam a obtenção da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de alta qualidade e pureza, uma vez que, não foram observados picos relevantes referentes às fases secundárias. O DRX do BSCCO indicou uma possível formação da fase 2201 em conjunto com a fase 2212, no entanto, não formam constatadas a presença relevante de outras fases ou impurezas. A baixa solubilidade do acetato de gadolínio, verificada no momento da síntese da solução precursora, e possível precipitação de um de seus componentes, pode ser a responsável pela presença das fases secundárias observadas nos difratogramas obtidos por DRX da amostra GdBCO.

As medidas elétricas efetuadas na amostra Y5-51B indicam que os fios cerâmicos que compõem as mantas possuem uma direção preferencial, tal como observado nos MEVs. Também é possível verificar a alta qualidade da amostra, a qual

apresentou T_c (onset) acima de 103 K e uma transição bem clara, tanto para a medida de R_{XT} , quanto para sua derivada.

As medidas magnéticas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ revelaram a obtenção de fios supercondutores com boa qualidade, com $T_c = 91,7$ K, muito próximo ao relatado na literatura, comprovando os dados observados nas análises de raios-x. A amostra composta de fios de menor diâmetro médio (Y5-51A), apresentou a menor diferença ZFC-FCC indicando que esta possui menos centros de aprisionamentos de vórtices em relação à amostra composta de diâmetros maiores. No entanto, a sua T_{irr} revela que estes centros de aprisionamentos são “ativados” bem próximo de T_c . Já a medida $\chi_{AC}(T)$ da amostra Y5-51A mostrou T_c^{wl} e resposta diamagnética menores, revelando a presença de weak-links mais fracos.

A resposta paramagnética observada nas análises de $\chi_{AC}(T)$ da amostra Gd5-31A, comprovam os indícios da presença de fases secundárias observadas nos difratogramas obtidos por DRX. Porém, também verificou-se a presença da fase $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ de boa qualidade e $T_c = 93$ K. A $T_{irr} = 90,8$ K, indica a presença de defeitos microestruturais ou heterogeneidade química influenciando o comportamento supercondutor bem próximo de T_c . No entanto, aparentemente, o material não apresenta fortes centros de *pinning*, devido à pequena diferença observada entre ZFC-FCC.

A temperatura de transição normal/supercondutora $T_c = 80$ K proveniente das medidas magnéticas da amostra BS5-51A comprovam a obtenção da fase 2212 de excelente qualidade. Contudo, a presença da segunda transição referente à fase 2201, conforme revela os dados de DRX, não foi confirmada na curva de magnetização. Em $\chi_{AC}(T)$ observou-se uma T_c^{wl} pequena, em torno de 30 K, mostrando que as correntes intragranulares atuam por uma larga extensão de temperaturas, indicando que a amostra possui uma distribuição bem estreita de weak-links, mas os mesmos são ativados apenas em temperaturas baixas.

Referências

1. ZIEMELIS, K. The future of microelectronics. *NATURE*. **406**, 1021 (2000).
2. LURYI, S., XU, J. & ZASLAVSKY, A. . *Future Trends in Microelectronics - Up the Nano Creek, John Wiley & Sons, INC.* (2007).
3. XIA, B. Y. *et al.* One-Dimensional Nanostructures : Synthesis , Characterization , and Applications **. *Adv. Mater.* **15**, 353–389 (2003).
4. Poole, C. P., Farach, H. a., Creswick, R. J. & Prozorov, R. Superconductivity. *Elsevier*, **2ed**, 870 (2007).
5. Gaudio, R., Op 'T Hoog, K. P. M., Zhou, Z., Sahin, D. & Fiore, A. Inhomogeneous critical current in nanowire superconducting single-photon detectors. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 1–5 (2014).
6. Giblin, S. P. *et al.* Towards a quantum representation of the ampere using single electron pumps. *Nat. Commun.* **3**, 930–936 (2012).
7. Barone, A. & Paterno, G. Physics and applications of the Josephson effect. *John Wiley Sons* **1 ed.**, 529 (1982).
8. Webster, C. H. *et al.* NbSi nanowire quantum phase-slip circuits: Dc supercurrent blockade, microwave measurements, and thermal analysis. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–13 (2013).
9. Mooij, J. E. & Nazarov, Y. V. Superconducting nanowires as quantum phase-slip junctions. *Nat. Phys.* **2**, 169–172 (2006).
10. CAROL, H. Quantum phase slip. *McGraw-Hill Educ. United Kingdom*, 5 (2013).
11. VAKIFAHMETOGLU, C. . Fabrication and properties of ceramic 1D nanostructures from preceramic polymers : a review. *Adv. Appl. Ceram.* **110**, 188–205 (2011).
12. Duarte, E. A., Quintero, P. A., Meisel, M. W. & Nino, J. C. Electrospinning synthesis of superconducting BSCCO nanowires. *Phys. C Supercond. its Appl.* **495**, 109–113 (2013).
13. DUARTE, E. A., RUDAWSKI, N. G., QUINTERO, P. A., MEISEL, M. W. & NINO, J. C. . Electrospinning of superconducting YBCO nanowires. *Supercond. Sci. Technol*, **28**, 15006 (2015).
14. Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczyski, A. P., Orts, W. J. & Mattoso, L. H. C. *Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. Journal of Applied Polymer Science* **113**, 2322–2330 (2009).
15. WANG, B. Z. . Characterizing the Structure and Properties of Individual Wire-Like Nanoentities **. *Adv. Mater.* **12**, 1295–1298 (2000).

-
16. HU, J., ODOM, T. W. & LIEBER, C. M. . Chemistry and Physics in One Dimension : Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435–445 (1999).
 17. MURRAY, C. B. & KAGAN, C. R. . Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close -packed nanocrystal assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 545–610 (2000).
 18. ALIVISATOS, A. P. . Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Sci.* **271**, 933–936 (1996).
 19. KRANS, J. M., VAN RULTENBEEK, J. M., FISUN, V. V., YASON, I. K. & JONGH, L. J. . The signature of conductance quantization in metallic point contacts. *Lett. to Nature*, **375**, 767–769 (1995).
 20. AL'TSHULER, B. L. & LEE, P. A. . *Disordered electronic systems. Physics Today*, **41**, (1988).
 21. LIKHAREV, K. K. & CLAESON, T. . Single Electronics. *Sci. Am.* 80–85 (1992).
 22. MARKOVICH, G. *et al.* Architectonic Quantum Dot Solids. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 415–423 (1999).
 23. MENON, V. P. & MARTIN, C. R. . Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. *Anal. Chem. Color.* **67**, 1920–1928 (1995).
 24. SELLMYER, D. J., ZHENG, M. & SKOMSKI, R. . Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, R433–R460 (2001).
 25. WU, S. H. & CHEN, D. H. . Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 282–286 (2003).
 26. BUFFAT, P. & BOREL, J. P. . Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, **13**, 2287–2298 (1976).
 27. WU, Y. & YANG, P. . Melting and welding semiconductor nanowires in nanotubes. *Adv. Mater.* **13**, 520–523 (2001).
 28. HONG, Y. P. *et al.* Temperature Dependence of Si Nanowire. *Adv. Mater.* **13**, 317–320 (2001).
 29. PAN, Z. W., DAI, Z. R., XU, L., LEE, S. T. & WANG, Z. L. . Temperature-Controlled Growth of Silicon-Based Nanostructures by Thermal Evaporation of SiO Powders. *J. Phys. Chem.* **105**, 2507–2514 (2001).
 30. WU, Y. & YANG, P. . Germanium/carbon core–sheath nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 43–45 (2000).
 31. SCHWAB, H., WORLOCK, J. M., HENRIKSEN, E. A. & ROUKES, M. L. . Measurement of the quantum of thermal conductance. *Nature*, **404**, 974–7 (2000).
 32. VOLZ, S. G. & CHEN, G. . Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2056–2058 (1999).
 33. HALL, E. O.; The deformation and ageing of mild steel III Discussion of results. *Proc. Phys. Soc.*, **64**, 747 (1951).
 34. PETCH, N. J. . The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25–28 (1953).
 35. SCHIOTZ, J., TOLLA, F. D. & JACOBSEN, K. W. . Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*, **391**, 561–563 (1998).
 36. ZHANG, Z., SUN, X., DRESSELHAUS, M. S., YING, J. Y. & HEREMANS, J. . Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Phys.*

-
- Rev. B*, **61**, 4850–4861 (2000).
37. CHOI, S. H. *et al.* Fabrication of bismuth nanowires with a silver nanocrystal shadowmask. *J. V. Sci. Technol. A*, **18**, 1326 (2000).
 38. CERRINA, F. & MARRIAN, C. . A path to Nanolithography. *MRS Bull*,**11**, 1–12 (1996).
 39. GIBSON, J. M. . Reading and writing with electron beams. *Phys. Today*, **50**, 56–61 (1997).
 40. MATSUI, S. & OCHIAI, Y. . *Focused ion beam applications to solid state devices*. *Nanotechnology*, **7**, (1999).
 41. HONG, S., ZHU, J. & MIRKIN, C. A. . Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter. *Sci.*, **286**, 523–525 (1999).
 42. DAGATA, J. A. . Device Fabrication by Scanned probe Oxidation. *Sci.* **270**, 1625–1627 (1995).
 43. HEATH, J. R. & LEGOUES, F, K, ; A Liquid Solution Synthesis of Single-Crystal Germanium Quantum Wires. *Chem. Phys. Lett.*, **208**, 263–268 (1993).
 44. ALIVISATOS, A. P. *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, **404**, 59–61 (2000).
 45. SUN, Y. & XIA, Y. . Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. *Adv. Mater.* **14**, 833–837 (2002).
 46. SUN, Y., GATES, B., MAYERS, B. & XIA, Y. . Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.*, **2**, 165–168 (2002).
 47. SUN, Y., YIN, Y., MAYERS, B. T., HERRICKS, T. & Xia, Y. . Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.***14**, 4736–4745 (2002).
 48. RAMASESHAN, R., SUNDARRAJAN, S., JOSE, R. & RAMAKRISHNA, S. . Nanostructured ceramics by electrospinning. *J. Appl. Physics*, **102**, 1–17 (2007).
 49. SHI, X. *et al.* Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices. *J. Nanomater.*, **140716**, 1–20 (2015).
 50. BHARDWAJ, N. & KUNDU, S. C. . Electrospinning : A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
 51. LI, D. & Xia, Y. . Electrospinning of Nanofibers : Reinventing the Wheel ? *Adv. Mater.* **16**, 1151–1170 (2004).
 52. COSTA, R. G. F. *et al.* Eletrofiaco de Polímeros em Soluo. Parte I: Fundamentao Teórica. *Polímeros, Embrapa*, **22**, 170–177 (2012).
 53. COSTA, R. G. F. *et al.* Parte II : Aplicaes e Perspectivas. *Polímeros, Embrapa*, **22**, 178–185 (2012).
 54. DOSHI, J. & RENEKER, D. H. . Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **35**, 151–160 (1993).
 55. ZONG, X. *et al.* Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polym.*, **43**, 4403–4412 (2002).
 56. MEGELSKI, S., STEPHENS, J. S., CHASE, B. D. & RABOLT, J. F. . Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromol.*, **35**, 8456–8466 (2002).
 57. YANG, G., YAN, W., WANG, J. & YANG, H. . Fabrication and characterization of CoTiO₃ nanofibers by sol-gel assisted electrospinning. *Mater. Lett.*, **122**, 117–120 (2014).
 58. NAYAK, R., PADHYE, R., KYRATZIS, I. L., TROUGH, Y. B. & ARNOLD, L. .
-

-
- Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Text. Res. Journal*, **82**, 129–147 (2012).
59. WEB OF KNOWLEDGE. Consulta numero de artigos publicados de 2009 até 2016. *disponivel em: http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?action=home&SID=2FxQtf7TMkNOxG315B9&product=WOS&cr_pqid=113&qid=113&search_mode=CitationReport* acesso em : 31/03 (2017).
60. DARISTOTLE, J. L., BEHRENS, A. M., SANDLER, A. D. & KOFINAS, P. . A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. *Appl. Mater. interfaces*, **8**, 951–963 (2016).
61. OLIVEIRA, J. E. *et al.* Nano and submicrometric fibers of Poly(D,L-Lactide) obtained by solution Blow spinning : Process and solution variables. *J. Appl. Polym. Sci.* **122**, 3396–3405 (2011).
62. EISBERG, R. M. & LERNER, L. S. . Física fundamentos e aplicações. *MacGraw-Hill v.2*, 23–35 (1982).
63. ROTTA, M. *et al.* YBCO ceramic nano fibers obtained by the new technique of solution blow spinning. *Ceram. Int.*, **42**, 16230–16234 (2016).
64. SRINIVASAN, S., CHHATRE, S. S., MABRY, J. M., COHEN, R. E. & MCKINLEY, G. H. . Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. *Polym.*, **52**, 3209–3218 (2011).
65. LOU, H., LI, W., LI, C. & WANG, X. Systematic investigation on parameters of solution blown micro/nanofibers using response surface methodology based on box-Behnken design. *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1383–1391 (2013).
66. Juliano E. Oliveria, Luiz H. C. Mattoso, William J. Orts, and E. S. M. Structural and Morphological Characterization of Micro and Nanofibers Produced by Electrospinning and Solution Blow Spinning: A Comparative Study. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, (2013).
67. Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
68. Fischer, F. & Bauer, S. Ein Tausendsassa in der Chemie: Polyvinylpyrrolidon. *Chemie Unserer Zeit*, **43**, 376–383 (2009).
69. BASF SE. PVP and more.... LUVITEC VAL - BASF Corporation. *disponivel em: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Luvitec-Brochure--PVP+and+more+Versatile+specialty+polymers+for+technical+applications-English.pdf>* acesso em 14/02/2018 (2018).
70. Amorim, A. M. de. ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS DE COMPLEXOS FORMADOS ENTRE O POLÍMERO POLIVINILPIRROLIDONA [PVP] E SAIS DE COBRE(II). *Tese Doutorado, Univ. Fed. St. Catarina* 132 (2010).
71. Xiong, Y. *et al.* Poly (vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions., **22**, 8563–8570 (2006).
72. Choo, H. P., Liew, K. Y. & Liu, H. Factors affecting the size of polymer stabilized Pd nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **12**, 934–937 (2002).
73. Materials, N. *Nanoscale Materials*. (2003).
74. CANTORO, M. *et al.* Plasma restructuring of catalysts for chemical vapor

-
- deposition of carbon nanotubes. *J. Appl. Physics*, **105**, 1–10 (2009).
75. KUMAR, N., CURTIS, W. & HAHM, J. . Laterally aligned, multiwalled carbon nanotube growth using *Magnetospirillum magnetotacticum*. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 1–3 (2005).
76. FARIAS, R. M. C., MENEZES, R. R., OLIVEIRA, J. E. & MEDEIROS, E. S. . Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). *Mater. Lett.*, **149**, 47–49 (2015).
77. COSTA, D. L. *et al.* Synthesis of TiO₂ and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. *Mater. Lett.* **183**, 109–113 (2016).
78. BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. . Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 462 (1990).
79. AIROLDI, C. & DE FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Quim. Nova*, **27**, 84–88 (2004).
80. MEHROTRA, R. C. . Synthesis and reactions of metal alkoxides. *J. Non-Crystalline Solids*, **100**, 1–15 (1988).
81. BRADLEY, D. C. . Metal alkoxides as precursors for thin-film growth. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A330**, 167–171 (1990).
82. BRANÍCIO, P. S. . Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MgB₂: uma abordagem didática. *Rev. Bras. Ensino Física*, **23**, 381 (2001).
83. SHEAHEN, T. P. . Introduction to High-Temperature superconductivity. *Publ. Kluwer Acad.*, 580 (2002).
84. OSTERMANN, F. & PUREUR, P. Temas Atuais de Física: Supercondutividade. *Ed. Livraria da Física SBF*, **1ª edição**, (2005).
85. Wu, M. K. *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987).
86. KETTERSON, J. B. & Song, S. N. Superconductivity. *Cambridge Univ. Press. Northwest.*, 497 (1999).
87. Skakle, J. M. S. Crystal chemical substitutions and doping of YBa₂Cu₃O_x and related superconductors. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, **23**, 1–40 (1998).
88. Coombs, T. A. Superconductors, analysis and applications, with special reference to the utilisation of bulk (Re)BCO materials. *Phys. C Supercond. its Appl.*, **470**, 1845–1852 (2010).
89. Lab Hoffman. Superconducting Cuprates. *Disponível em: <http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/CuprateIntro.php>*, acesso em: 24/05 (2017).
90. Friedmann, T. A., Rabin, J., Giapintzakis, J., Rice, J. P. & Ginsberg, D. M. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Physical Rev. B*, **42**, 6217–6221 (1990).
91. Wuyts, B. *et al.* Influence of the oxygen content on the normal-state Hall angle in YBa₂Cu₃O_xn films. *Phys. Rev. B* **47**, 5512–5515 (1993).
92. You, J. Q. & Nori, F. Atomic physics and quantum optics using superconducting circuits. *Nature* **474**, 589–597 (2012).
93. Shapiro, S. Josephson currents in Superconducting tunneling: The effect of microwaves and other observations. *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 80–82 (1963).
94. Mooij, J. E. & Harmans, C. J. P. M. Phase-slip flux qubits. *New J. Physics*, **7**, 1–7 (2005).

-
95. Astafiev, O. V. *et al.* Coherent quantum phase slip. *Nature* **484**, 355–358 (2012).
 96. Makise, K., Terai, H., Tominari, Y., Tanaka, S. & Shinozaki, B. Duality picture of Superconductor-insulator transitions on Superconducting nanowire. *Sci. Rep.* **6**, 27001 (2016).
 97. Fenton, J. C. & Burnett, J. Superconducting NbN Nanowires and Coherent Quantum Phase-Slips in DC Transport. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26**, 505 (2016).
 98. Chen, Y., Lin, Y.-H., Snyder, S., Goldman, A. & Kamenev, A. Dissipative superconductivity: a universal non-equilibrium state of nanowires. **10**, 567–571 (2014).
 99. Schön, G. Superconducting nanowires. *Nature* **404**, 948–949 (2000).
 100. Kerman, A. J. *et al.* Constriction-limited detection efficiency of superconducting nanowire single-photon detectors. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 18–21 (2007).
 101. Dorenbos, S. N. *et al.* Low noise superconducting single photon detectors on silicon. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 3–5 (2008).
 102. Kerman, A. J. *et al.* Kinetic-inductance-limited reset time of superconducting nanowire photon counters. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 0–3 (2006).
 103. Bouchiat, V., Vion, D., Joyez, P., Esteve, D. & Devoret, M. H. Quantum Coherence with a Single Cooper Pair. *Phys. Scr.* **T76**, 165 (1998).
 104. Kaneko, N.-H., Nakamura, S. & Okazaki, Y. A review of the quantum current standard. *Meas. Sci. Technol.* **27**, 32001 (2016).
 105. Ishikawa, H., Suzuki, T., Orita, H., Uchimaru, T. & Hayashi, Y. High-yielding synthesis of the anti-influenza neuraminidase inhibitor (-)-oseltamivir by two ‘one-pot’ sequences. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 12616–12626 (2010).
 106. Lebel, H., Ladjel, C. & Bréthous, L. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in one-pot multicatalytic processes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13321–13326 (2007).
 107. JORGENSEN, J. D. *et al.* Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Physical Rev. B*, **41**, 1863–1877 (1990).
 108. JORGENSEN, J. D. *et al.* Oxygen orderin and th orthorhombic-totetragonal phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Physical Rev. B*, **36**, 3608–3616 (1987).
 109. Alikhanzadeh-Arani, S., Kargar, M. & Salavati-Niasari, M. Biopolymer-protected GdBa₂Cu₃O_{7-x} nanoparticles: Morphology, structure and superconducting properties. *J. Alloys Compd.* **614**, 35–39 (2014).
 110. Comision venezolana de normas industriales ministerio de fomento. Especificaciones e instrucciones de operación para viscosímetros cinemáticos capilares de vidro., *Ed. Fondonoma* 1–31 (1991).
 111. Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction, 2nd edition.* Addison-Wesley Publishing Co. Reading MA (1978).
 112. Giroto, E. M. *et al.* Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova*, **25**, 639–647 (2002).
 113. Motta, M. Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica. *Diss. (Mestrado em Ciência e Tecnol. Mater. – Fac. Ciências, Univ. Estadual Paulista)*, 124 (2009).
 114. Deimling, C. V. Propriedades inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de YBa₂Cu₃O₇ preparadas por síntese química. *Tese (Doutorado em física), Cent. ciências exatas e Tecnol. Universsidade Fed. São*
-

-
- Carlos, São Carlos*, 165f (2010).
115. Lima, R. G. de. Síntese de supercondutores cerâmicos à base de bismuto produzidos pelo método pechini associado ao processo de hidrotermalização assistido por micro-ondas. *Diss. (Mestrado em ciências dos Mater. - Universidade estadual Paul. Ilha Solteira*, 92f (2013).
 116. Yuh, J., Perez, L., Sigmund, W. M. & Nino, J. C. Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **42**, 323–329 (2007).
 117. Duarte, E. A., Rudawski, N. G., Quintero, P. A., Meisel, M. W. & Nino, J. C. Electrospinning of superconducting YBCO nanowires. *Supercond. Sci. Technol* **28**, 15006 (2015).
 118. Shen, Z. *et al.* Electrospinning preparation and high-temperature superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x} nanotubes. *J. Mater. Sci.* **48**, 3985–3990 (2013).
 119. Yuh, J., Perez, L., Sigmund, W. M. & Nino, J. C. Electrospinning of complex oxide nanofibers. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **37**, 254–259 (2007).
 120. Vlack;, L. H. Van. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. *Elsevier Ed. Ltda*, **4a edição**, 567 (2003).
 121. Alikhanzadeh-Arani, S., Mahboubeh Kargar & Masoud Salavati-Niasari. Biopolymer-protected GdBa₂Cu₃O_{7-x} nanoparticles: Morphology, structure and superconducting properties. *Journal Alloy. Compunds*, **614**, 35–39 (2014).