UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

# Efeito da adição de PVP de diferentes massas molares na produção de fios submicrométricos de YBCO

**Discente: André Cunha de Paula**

**Orientador: Prof. Dr. Rafael Zadorosny**

**Coorientador: Prof. Dr Maycon Rotta**

Agosto /2023

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

# "Efeito da adição de PVP de diferentes massas molares na produção de fios submicrométricos de YBCO"

**André Cunha de Paula**

**Orientador**: Prof. Dr. Rafael Zadorosny
**Coorientador**: Prof. Dr. Maycon Rotta

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Ciência e engenharia dos Materiais

Ilha Solteira – SP

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

P324e

De Paula, André Cunha.
Efeito da adição de PVP de diferentes massas molares na produção de fios submicrométricos de YBCO / André Cunha de Paula. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
63 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2023

Orientador: Rafael Zadorosny
Coorientador: Mycon Rotta
Inclui bibliografia

1. Y123. 2. PVP. 3. Supercondutores.

Elaborada por Raiane da Silva Santos - CRB-8/9999

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

**Câmpus de Ilha Solteira**

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Efeito da adição de PVP de diferentes massas molares na produção de fios submicrométricos de YBCO

**AUTOR: ANDRÉ CUNHA DE PAULA**
**ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY**
**COORIENTADOR: MAYCON ROTTA**

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

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY (Participaçao Presencial)
Departamento de Fisica e Quimica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES (Participaçao Virtual)
Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Prof. Dr. FABIANO COLAUTO (Participaçao Virtual)
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Ilha Solteira, 28 de agosto de 2023

Agradecimentos

Agradecimentos ao orientador Rafael Zadorosny, pela oportunidade de realizar este trabalho e sua dedicação e paciência de orientar nos momentos críticos da pesquisa.

Agradecer também aos coorientador Maycon Rotta, que com sua experiencia e orientação possibilitou uma boa prática no desenvolvimento do procedimento experimental.

Aos companheiros de departamento, Milton, Alexander e Josiane pelo apoio e dicas sobre o cotidiano de uma pesquisa de mestrado.

Também presto os devidos agradecimentos às instituições que financiaram e permitiram a realização da pesquisa, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), código de financiamento 001, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (PPGCM-FEIS), Departamento de Física e Química (DFQ-FEIS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 310428/2021-1) e Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP, processo 2016/12390-6).

**Sumário de Figuras**

Figura 1: resistência de uma amostra de mercúrio a baixas temperaturas, gráfico histórico obtido por H. K. Onnes 14
Figura 2: Avanço das temperaturas críticas ao longo dos anos e faixas de resfriamento por diferentes líquidos; Adaptado de [9] e [16] 16
Figura 3: Descontinuidade do calor específico do alumínio nos estados normal e supercondutor [9] 17
Figura 4: Descontinuidade do calor específico do alumínio nos estados normal e supercondutor [9] 18
Figura 5:Gráfico Campo x Magnetização em supercondutores (a) Tipo I que após exceder o valor de campo crítico o material perde a supercondutividade e (b) do Tipo II com comportamento supercondutor até $H_{c1}$ e comportamento misto entre $H_{c1}$ e $H_{c2}$ [20] 19
Figura 6: Penetração de campo magnético (a) Supercondutor Tipo I acima de $T_c$,,´onde ocorre a penetração do campo em todo o interior da amostra (b) supercondutor do Tipo I, em que o o campo que antes penetrava a amostra é expulso para a superfície da mesma e (c) 19
Figura 7:Distorção da rede cristalina pela passagem de elétron em um supercondutor [24] 20
Figura 8:Célula unitária Y123, célula ortorrômbica com átomo de Ítrio no centro, simetricamente na vertical a partir do átomo de Ítrio os planos de cobre ($CuO_2$), seguidos dos reservatórios de carga (BaO e CuO) [9]. 22
Figura 9:Estrutura de um mero de PVP[33], onde o monômero de PvP ao perder a ligação dupla do grupo vinila passa ter funcionalidade dois e inicia o processo de poliadição. 23
Figura 10: Representação esquemática da ligação de cátions metálicos ao polímero[35], onde o anel de pirrolidona exercesse uma atração aos cátions metálicos, podendo se associar ao átomo de oxigênio ou ao de nitrogênio. 24
*Figura 11: Esquematização das agulhas concêntricas no SBS* [39] 26
*Figura 12:Esquematização do aparato de SBS:*[39] 27
Figura 13: Fluxograma das etapas do procedimento experimental. 28
Figura 14: Solução precursora após 24 horas em agitação 31
Figura 15:Ilustração de um viscosímetro Cannon Fenske [40]. 32
Figura 16: sólido aerado após o estagio I do tratamento térmico 34
Figura 17: Amostra macerada após o estágio I. 35
Figura 18:Amostra estagio II do tratamento térmico 35
Figura 19: Amostra estágio III do tratamento térmico 36
Figura 20:Amostra estagio IV (final) tratamento térmico 37
Figura 21:Esquema de incidência e difração em DRX 38
Figura 22: Difratômetro Shimadzu XRD-6000 com amostra de Y123 38
Figura 23: exemplificação de um padrão de DRX referente à carta de referência Y123 (JCPDS 78-1743) para o Y123 39
Figura 24:Espectroscopia padrão do polímero PvP. Fonte[42], onde da esquerda para a direita os primeiros dois picos são referentes ao anel de pirrolidona, o pico seguinte e mais alto é referente ao alceno. 40
Figura 25: exemplo de um curva característica de uma análise termogravimétrica[43], onde se observa a perda de massa de dada amostra, com o aumento da temperatura, tal perda está associada a processos como degradação de polímeros ou mesmo mudança de fases do material. 41
Figura 26:Curva com possíveis picos em uma análise DTA [43], (a) pico de transição de segunda ordem; (b) pico endotérmico de fusão; (c) pico endotérmico evido a dissociações ou decomposição e (d) pico exotérmico devido a mudança de fase cristalina 42
Figura 27:Resultados da caracterização por DRX amostras com PvP 360.000 g/Mol e referencias das fases Y123(COD 96-100-1456),Y211 (COD 96-210-0877), CuO (COD 96-901-5823),BaO (COD 96-101-1363) e $YCuO_2$ (COD 96-152-8510). 45

Figura 28: Resultados da caracterização por DRX amostras com PvP 1.300.000 g/Mol e referencias das fases Y123(COD 96-100-1456),Y211 (COD 96-210-0877), CuO (COD 96-901-5823),BaO (COD 96-101-1363), $YCuO_2$ (COD 96-152-8510) e $BaCuO_2$ (96-152-5986). 47
Figura 29:micrografia eletrônica de varredura com ampliação de 10,00k. (a) amostra A360 com formação de grãos regulares de Y123. B amostra B360 com aspecto mais regular quanto ao formato da amostra. c amostra C360 com surgimento de formas de agulhas na superfície no canto inferior esquerdo. d amostra D360 formato de agulhas presente em quase toda a amostra 49
Figura 30: Imagens MEV amostra E360 (a) escala 2μm e (b) escala 10 μm 50
Figura 31: imagem MEV (a) amostra A1300 e (b) B1300 51
Figura 32: Imagem MEV (a) amostra C1300 (b) amostra D1300 51
Figura 33: Imagem MEV amostra E1300 52
Figura 34: Espectroscopia de infravermelho das amostras com PvP 360.000 g/Mol 53
Figura 35:Espectroscopia de infravermelho das amostras com PvP 1.300.000 g/Mol 54
Figura 36: Análise termogravimétrica amostras com PvP 360.000 g/Mol 55
Figura 37: Análise diferencial de temperatura (DTA) das amostras com PvP 360.000 g/Mol 56
Figura 38: Análise termogravimétrica amostras com PvP 1.300.000 g/Mol 57
Figura 39: Análise térmica diferencial DTA amostras com PvP 1.300.000 g/Mol 58

## Sumário de Tabelas

Tabela 1: Recordes de temperatura em supercondutores ao longo dos anos 14
Tabela 2: Razão estequiométrica entre cations metálicos e monomeros de PvP 29
Tabela 3: Reagentes utilizados no procedimento experimental 29
Tabela 4: Dados de fábrica e massa necessária de acetato para o experimento 30
Tabela 5: Valor médio de viscosidade das soluções com PvP 360.000 g/Mol (360) e 1.300.000 g/Mol (1300) 43
Tabela 6:Fases identificadas na caracterização de DRX, com nomes e respectivos códigos de referência. 44
Tabela 7: Composição aproximada das amostras produzidas com PvP 360.000 g/Mol 46
Tabela 8:Composição aproximada das amostras produzidas com PvP 1.300.000 g/Mol 48

## SUMÁRIO


**RESUMO** 9

**ABSTRACT** 10

**1 INTRODUÇÃO** 11

**2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 13

**2.1 Resistividade** 13

**2.1 Calor Especifico** 16

**2.2 Efeito Meissner** 17

**2.3 Pares de Cooper** 19

**2.4 Supercondutores de alta temperatura crítica (High Temperature Superconductors, HTS)** 20

**2.5 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** 20

**2.6 Polivinilpirrolidona PVP** 22

**2.7 Métodos de síntese** 24

**2.8 Síntese de solução precursora do tipo *one pot*** 24

**2.9 *Solution Blow Spining* (SBS)** 25

**3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL** 27

**3.1 Determinação das amostras** 27

**3.2 Materiais usados** 28

**3.3 Cálculos dos reagentes** 28

**3.4 Produção da solução precursora** 30

**3.5 Viscosidade** 31

**3.6 Tratamento térmico** 33

**3.7 Difração de Raio X (DRX)** 36

**3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)** 38

**3.9 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)** 38

**3.10 Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)** 40

**4 RESULTADOS** **42**

**4.1 Análise de viscosidade** **42**

**4.2 Análise de difração de raio X** **42**

**4.3 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)** **48**

**4.4 Análise de infravermelho (FTIR)** **51**

**4.5 Análise termogravimétrica** **53**

**5 CONCLUSÃO** **58**

# Resumo

Neste trabalho foram obtidas amostras de $YBa_2Cu_3O_7$ (Y123) em pó seguindo duas etapas principais, i.e., (i) síntese da solução precursora polimérica e (ii) tratamento térmico. Todavia, mesmo simples, uma série de reações químicas estão envolvidas no processo as quais, sem o devido estudo e entendimento, inviabilizam a obtenção de um material cerâmico de alta pureza. Nos trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo GSMA foi observada a formação de fases de $Y_2O_3$, $BaCuO_x$ e $CuO_2$, ao alterar o uso do polímero PvP 360.000g/Mol pelo 1.300.000g/Mol e também a concentração destes em solução. Desta forma, neste trabalho foi realizado um estudo da influência do grau de polimerização do PvP e a sua relação estequiométrica com os cátions metálicos. Com as devidas caracterizações, as amostras obtidas por soluções precursoras com concentrações mais elevadas de PvP, observou-se a influência tanto na formação da fase supercondutora e fases secundárias quanto no tamanho e forma de grãos. Com o polímero 360.000g/Mol apenas na concentração 1:0,5 mols cátions:PvP é que foi verificada a formação de $BaCuO_2$, porém, com o PvP 1.300.000 houve ausência de fases secundárias apenas nas amostras com concentrações molares de 1:0,5 e 1:1 cátions:PvP. Interessante aspecto que pode estar relacionado com a propriedade do PvP de ser um agente redutor e estabilizante na solução precursora, é que na concentração 1:2, naturalmente ocorreu um crescimento dos grãos formando nanofios a partir de um núcleo maior. Esta ocorrência será melhor entendida em estudos posteriores.

Palavras chave: Y123, PvP, supercondutores

# Abstract

In this work, samples of YBa2Cu3O7 (Y123) powder were obtained through two main stages: (i) synthesis of the polymeric precursor solution and (ii) thermal treatment. However, despite its apparent simplicity, the process involves a series of chemical reactions whose understanding is crucial to enable the production of high-purity ceramic material. Previous studies conducted by the GSMA group identified the formation of Y2O3, BaCuOx, and CuO2 phases when varying the PvP polymer from 360,000g/mol to 1,300,000g/mol, as well as their concentration in the solution. In this study, we investigated the influence of the PvP polymerization degree and its stoichiometric relation with the metal cations. Through proper characterizations, we observed that samples obtained with higher concentrations of PvP in the precursor solution showed alterations in the formation of the superconducting phase and secondary phases, as well as in grain morphology and size. Notably, only with the 360,000g/mol polymer, at a molar ratio of 1:0.5 cations:PvP, was the formation of BaCuO2 observed, while with the 1,300,000g/mol PvP, the absence of secondary phases was verified only in samples with molar ratios of 1:0.5 and 1:1 cations:PvP. An interesting aspect, possibly related to the PvP's ability to act as a reducing and stabilizing agent in the precursor solution, is that, at a molar ratio of 1:2, grain growth occurred, forming nanowires from a larger nucleus. This occurrence will be the subject of future studies for a better understanding.



Keywords: Y123, PvP, superconductors

# 1 Introdução

Supercondutores são materiais que possuem características elétricas e magnéticas que os destacam dos condutores convencionais. Uma das delas de destaque é a alta densidade de corrente que suportam e, por isso, é possível promover a redução de tamanho e, consequentemente, da quantidade de materiais usados na construção de equipamentos em diversas áreas. Isso é de suma importância considerando os novos parâmetros tecnológicos que são almejados, dentre eles o uso de supercondutores "bulk" em equipamentos médicos como os de ressonância magnética, blindagem magnética e motores/geradores ultra leves [1].

A aplicação médica mais citada e conhecida está nos scanners de imagem por ressonância magnética, equipamento vital no diagnóstico de doenças e ferimentos. Há também estudos que visam o aproveitamento do forte campo gerado por bobinas supercondutoras para aplicação localizada de medicamentos ionizáveis e uso de hipertermia induzida por íons localizados [2-3]. No caso de medicamentos ionizáveis, os campos magnéticos seriam aplicados em regiões desejadas, como por exemplo, para focalizar quimioterápicos em tumores específicos. Isso garante maior eficácia do medicamento e diminui a concentração do mesmo no corpo, evitando efeitos colaterais e, dependendo do caso, aumentando as chances de sobrevivência e sobrevida do paciente. Quanto à hipertermia [3], é possível utilizar-se nanopartículas de óxido de ferro (IONP do inglês iron oxide nanoparticles) como a magnetita ($\gamma$-Fe2O3), com tamanhos entre 20 e 100 nm que, expostas a campos magnéticos ac de 1,2 MHz, gera um aquecimento de células cancerígenas a 42 ºC que, mantida por 30 min ou mais pode destruí-las.

Com relação às aplicações em blindagem magnética, estas são divididas em duas classes. A primeira consiste na blindagem de equipamentos ultrassensíveis à campos magnéticos como computadores quânticos[4]. A segunda classe é focada na blindagem de equipamentos que geram campos além da saturação dos materiais de revestimentos [5]. Dentro desta classe estão motores/geradores elétricos e passíveis de aplicação na construção de aceleradores de partículas [5].

Impulsionada pelos novos panoramas ambientais, os quais visam a redução da emissão de dióxido de carbono (CO2) e eventual substituição de motores a combustão por exemplares elétricos, a aplicação de bulks cerâmicos em motores e geradores elétricos passa a ter um papel de destaque e de grande interesse sócio-econômico-ambiental. Ao substituir imãs permanentes convencionais por supercondutores, ocorre algo comumente chamado de downsizing na indústria automobilística, que é a diminuição de tamanho do motor, mas com a manutenção ou até aumento da potência gerada por um equipamento de menor tamanho. No setor energético, isso permite redução significativa nos custos de construção de turbinas eólicas, tanto na construção do gerador quanto no tamanho de pás e da torre. O

uso de motores elétricos no setor de transportes é estudado não só em automóveis e caminhões como em navios [6] e aviões [7,8]. No setor aeroespacial, destacam-se o interesse e financiamento da Airbus [7] e da Nasa [8].

Dentre os materiais cerâmicos, o composto de alta temperatura (HTS) YBa2Cu3O7 (Y123) se destaca. Com Tc da ordem de 90 K [9] é possível o uso de nitrogênio líquido que, além de mais barato e de fácil obtenção em comparação ao hélio líquido (necessário para funcionamento de supercondutores de baixa temperatura (LTS)) exigem sistemas criogênicos mais simples e, consequentemente, mais baratos. Entretanto, apesar de possuírem Tc mais alta, os valores de campo crítico são dependentes da temperatura sendo interessante resfria-los abaixo de Tc para bons resultados. O Y123 apresenta características promissoras dentre os cerâmicos por apresentar as maiores densidades de corrente crítica e ser de fácil obtenção de fase pura. No grupo de pesquisa GSMA, Y123 tem sido obtido por rota de síntese do tipo one-pot [10] tanto na produção de pós [10] quanto de amostras de nanofios usando a técnica de solution blow sipinnig (SBS) [11]. Em ambas, a polimerização da solução é feita com o uso do polímero polivinilpirrolidona (PvP). Contudo, em vários trabalhos [10,12,13] tem se verificado a formação das fases BaCO3, Y2O3 e CuO, indicando que não houve reação total dos componentes da solução, o que diminui a fração supercondutora das amostras, implicando diretamente nas suas propriedades supercondutoras.

Assim, o trabalho tem como objetivo verificar a influência da concentração molar do PvP como o uso de polímeros com diferentes massas molares.

# 2 Revisão Bibliográfica

A supercondutividade é um fenômeno da matéria caracterizado por resistividade elétrica nula, diamagnetismo perfeito e descontinuidade do calor específico. Tal fenômeno foi descoberto em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, em Leiden, ao realizar experimentos com a finalidade de avaliar a influência da energia térmica na resistência de materiais. O experimento que levou a tal descoberta consistia em resfriar uma amostra de mercúrio até temperaturas extremamente baixas, próximas às do hélio líquido. Esse também foi um feito do próprio Onnes e sua equipe em 1908 e que lhe rendeu o prêmio Nobel de 1913[14].

## 2.1 Resistividade

Durante o resfriamento de uma amostra de mercúrio, foi observado um comportamento linear e decrescente da resistência elétrica à medida que a amostra era resfriada, porém em T ~ 4,2 K, a curva apresentou uma queda brusca para zero, se anulando abaixo de 4,15 K (como pode ser visto na Figura 1).

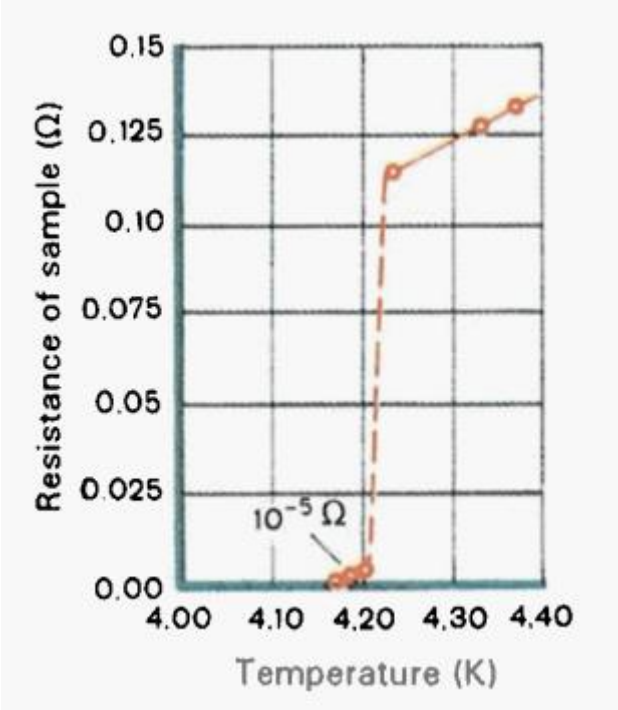


***Figura 1:*** *Gráfico histórico obtido por Onner da resistência elétrica de uma amostra de mercúrio em baixas temperaturas, i.e., abaixo de 4,15 K a resistência elétrica da amostra vai a zero.*

No ano seguinte, Onnes, juntamente com sua equipe de pesquisa, repetiram os experimentos com sucesso com outros dois elementos, estanho e chumbo, obtendo o estado supercondutor a 3,7 K e 7,2 K, respectivamente, demonstrando, então, que o mesmo não era exclusivo do mercúrio. Além disso, a temperatura a partir da qual o fenômeno da supercondutividade ocorre é denominada de temperatura crítica ($T_c$), e que cada substância possui sua própria. Dos materiais puros, o com maior $T_c$ é o Nióbio, sendo em torno de 9,2 K. Assim, na tentativa de aumentar a $T_c$, foi necessário o estudo de materiais compostos, tal como consta na Tabela *1* [9].

Nos anos seguintes, vários experimentos foram realizados cm foco na descoberta de novos materiais supercondutores. Tal progresso pode ser observado na Tabela *1*, onde são listados os materiais supercondutores, suas respectivas $T_c$´s e o ano da descoberta.

Tabela 1*:* Recordes de temperatura em supercondutores ao longo dos anos

| **Material** | **$T_c$(K)** | **Ano** |
|---|---|---|
| **Hg** | 4,1 | 1911 |
| **Pb** | 7,2 | 1913 |
| **Nb** | 9,2 | 1930 |
| **$NbN_{0,96}$** | 15,2 | 1950 |
| **$Nb_3Sn$** | 18,1 | 1954 |
| **$Nb_3(Al_{3/4}Ge_{1/4})$** | 20-21 | 1966 |
| **$Nb_3Ge$** | 23,2 | 1973 |
| **$Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_y$** | 30-35 | 1973 |
| **$(La_{0,9}Ba_{0,1})_2CuO_{4-\delta}$ a 1GPa** | 52 | 1986 |
| **$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** | 95 | 1987 |
| **$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$** | 110 | 1988 |
| **$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$** | 125 | 1988 |
| **$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ a 7GPa** | 131 | 1993 |
| **$HgBa_2Cu_3O_{8+\delta}$** | 133 | 1993 |
| **$HgBa_2Cu_3O_{8+\delta}$ a 25GPa** | 155 | 1993 |
| **$Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$** | 133 | 1994 |
| **$HgBa_2Cu_3O_{8+\delta}$ a 30GPa** | 164 | 1994 |

Fonte: adaptado de [9] e [13].

Como evidenciado na Tabela 1, há uma incessante busca por materiais com $T_c$´s maiores.

Um avanço significativo foi a descoberta dos supercondutores de alta temperatura (*High Temperature Superconductors*, HTS) [17], que são aqueles com $T_c$ superior à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). Essa descoberta foi impactante, também, pela possível redução dos custos com sistemas criogênicos que podem ser utilizados tanto nos estudos quanto nas aplicações desses materiais. A Figura 2 mostra um gráfico da evolução temporal das temperaturas críticas dos supercondutores, uma compilação da Tabela 1 para uma melhor visualização dos dados e destaque aos HTS.

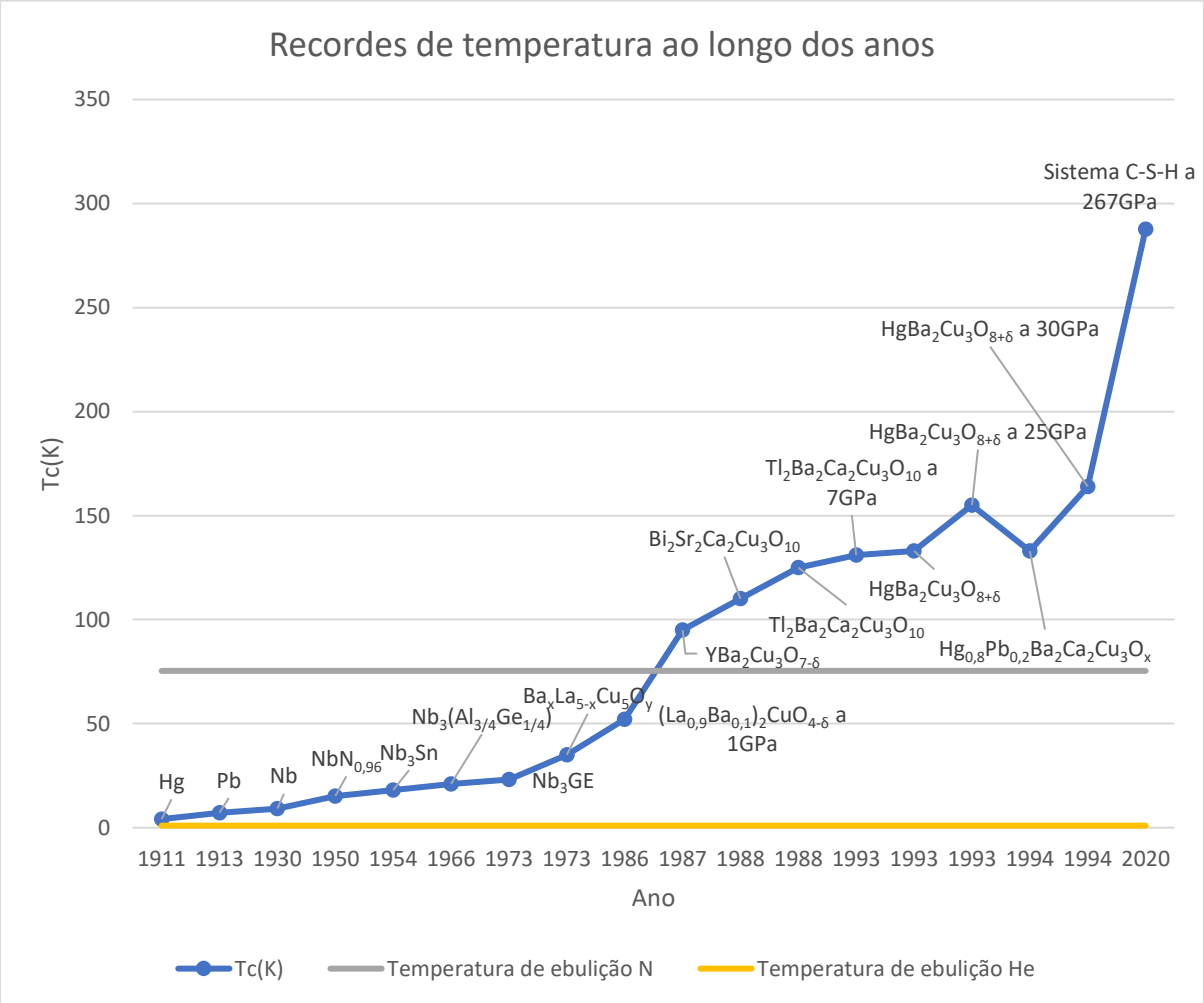


***Figura 2:*** *Avanço das temperaturas críticas ao longo dos anos e faixas de resfriamento por diferentes líquidos; Adaptado de [9] e [16]*

## 2.1 Calor Especí fico

Outra característica de um supercondutor é a descontinuidade do calor específico quando ocorre a mudança do estado normal para o de supercondução. No estado normal, o calor específico é regido pela equação de Debye,

$$C_n = \gamma T + AT^3, \tag{1}$$

onde $\gamma$ e A são constantes do material.

Na ausência de um campo magnético na amostra, no processo de resfriamento, quando material atinge $T_c$ ocorre uma transição de segunda ordem, isto é, não existe calor latente na mudança para o estado supercondutor em que a temperaturas muito abaixo de Tc a contribuição eletrônica para o calor especifico dependerá exponencialmente da temperatura.

$$C_{el} = exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right), \tag{2}$$

sendo $k_b$ a constante de Boltzmann ($k_b$=1,38*$10^{-23}$J/K) e 2Δ o gap de energia entre o estado normal e o supercondutor. Uma medida da descontinuidade do calor específico é mostrada na Figura 3, retirada da Ref. 9.

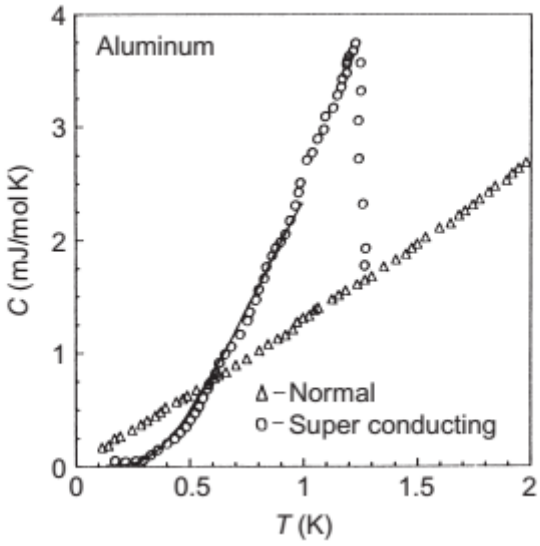


*Figura 3: Descontinuidade do calor específico do alumínio nos estados normal e supercondutor [9]*

## 2.2 Efeito Meissner

Vinte e dois anos após a descoberta de Onnes, em 1933, outra característica dos supercondutores foi descoberta por Walther Meissner e Robert Ochsenfeld, a de que são diamagnetos perfeitos. Este, além de ser um dos efeitos característicos de um supercondutor, também o diferencia de um possível condutor perfeito. Assim, ao resfriar um supercondutor na presença de um campo magnético não muito intenso (algumas dezenas de Gauss, por exemplo), ao atingir $T_c$ há a expulsão desse campo do interior do material. Esta é uma resposta a campo magnético constante, não tendo correlação com a lei de Faraday, ficando conhecida por efeito Meissner-Ochsenfeld ou simplesmente efeito Meissner. A Figura 4 ilustra tal efeito.

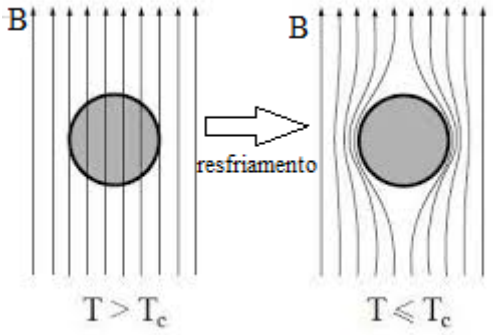


*Figura 4: Descontinuidade do calor específico do alumínio nos estados normal e supercondutor [9]*

A exclusão de campo magnético não ocorre de forma abrupta no material, havendo uma região no material na qual ele decai exponencialmente por uma distância tipicamente dada pela profundidade de penetração de London, λ [19]. A Equação 3 descreve este comportamento para o caso unidimensional.

$$B = B_0 e^{\frac{-x}{\lambda}}, \tag{3}$$

onde B é campo de indução magnética, sendo $B_0$ o seu valor na interface normal-supercondutor. Quando B for superior ao campo crítico $B_c$, ocorre o fim da supercondutividade e destruição do efeito Meissner. Entretanto, em alguns supercondutores ocorre uma mudança de comportamento magnético em certas faixas de campo. Esses diferentes comportamentos sob ação de campos magnéticos externos diferencia os supercondutores em aqueles do tipo I (que apresentam somente o efeito Meissner com transição de fase abrupta para o estado normal como visto na Figura 5(a)), e os do tipo II, onde o efeito Meissner está limitado pelo campo crítico inferior $H_{c1}(T)$. Entre $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$, torna-se energeticamente favorável a penetração de quanta de fluxo magnético, os vórtices, dando origem ao estado misto. Acima de $H_{c2}(T)$ há a transição para o estado normal. A Figura 6 ilustra essa diferença de comportamento, onde

no supercondutor do tipo I o campo é totalmente expulso do interior do material quando está abaixo de $T_c$, enquanto no supercondutor do tipo II ocorre a penetração de vórtices no interior do material.

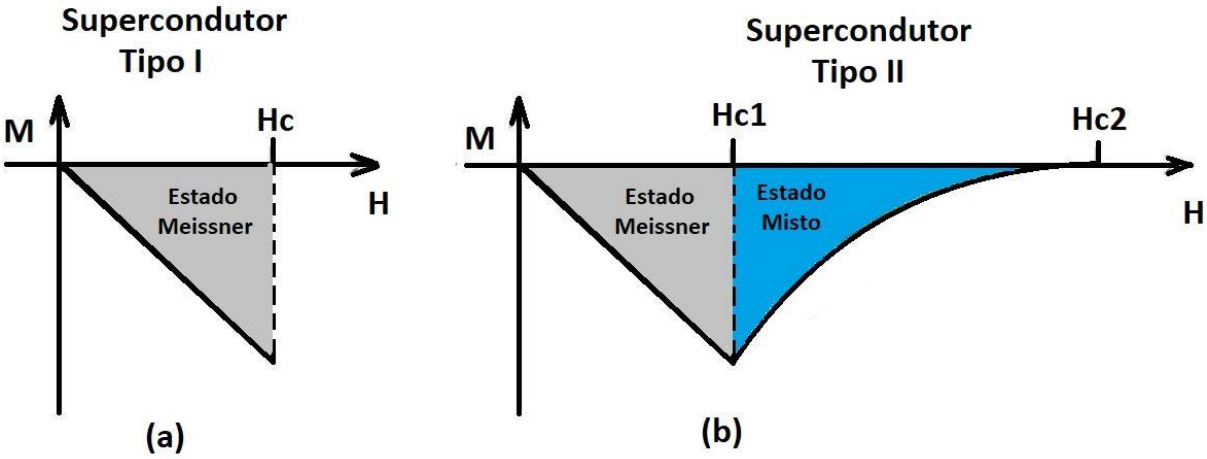


*Figura 5:Gráfico Campo x Magnetização em supercondutores (a) Tipo I que após exceder o valor de campo crítico o material perde a supercondutividade e (b) do Tipo II com comportamento supercondutor até Hc1 e comportamento misto entre $H_{c1}(T)$ e $H_{c1}(T)$ [20]*

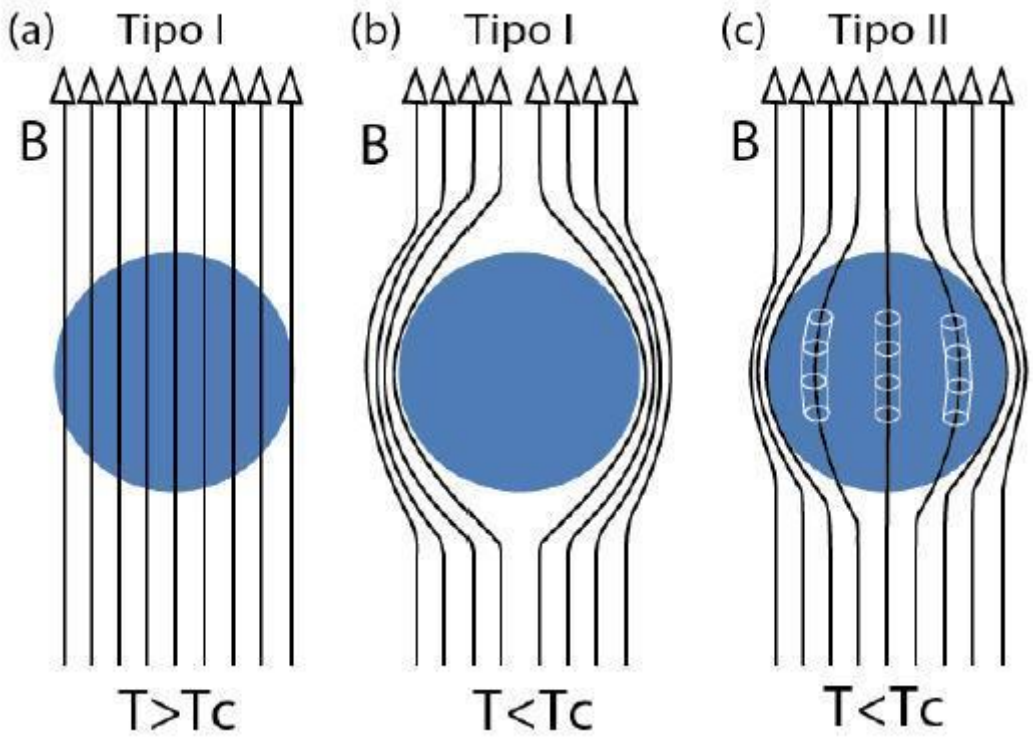


*Figura 6: Penetração de campo magnético (a) Supercondutor Tipo I acima de $T_c$, onde ocorre a penetração do campo em todo o interior da amostra (b) supercondutor do Tipo I, em que o campo que antes penetrava a amostra é expulso para a superfície da mesma e (c) representa casos mais gerais de um supercondutor do Tipo II onde há defeitos no material (buracos) nos quais fluxo permanecem aprisionados, uma vez que no interior desses defeitos há, naturalmente, um estado normal (ou não supercondutor).*

## 2.3 Pares de Cooper

Somente depois de 46 anos da descoberta da supercondutividade é que tal fenômeno foi explicado em primeiros princípios. Em 1957, John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer propuseram uma teoria quântica para explicar a supercondutividade. Esta teoria ficou conhecida por BCS [22]. Por ela, os portadores de carga no estado supercondutor são pares de elétrons conhecidos por pares de Cooper.

Em um condutor ou material no estado normal ($T>T_c$), as bandas de condução e valência praticamente se sobrepõem fazendo com que facilmente haja elétrons de condução. Estes, na presença de campos elétricos, entram em um movimento minimamente ordenado, mas devido à colisões inelásticas, principalmente com vibração dos íons (fônons) da rede cristalina, dissipam energia por efeito Joule. Contudo, resfriando o material até atingir o estado supercondutor ($T<T_c$), a energia vibracional cai a um estado mínimo fazendo com que as forças devido às cargas de elétrons passem a ter uma influência maior, ou seja, pictoricamente, a passagem do elétron entre íons positivos gera uma força que os aproxima gerando, consequentemente, uma distorção da rede cristalina. Tal distorção cria uma área com maior densidade de carga positiva que atrai um segundo elétron com momento igual em módulo ao do elétron que gerou a distorção, mas com direção e spin opostos. A Figura 7 exemplifica de forma pictórica a formação do par de Cooper. Genericamente, a interação eletrônica atrativa é mediada por fônons da rede onde um gap de energia está associado à formação desse par [23].

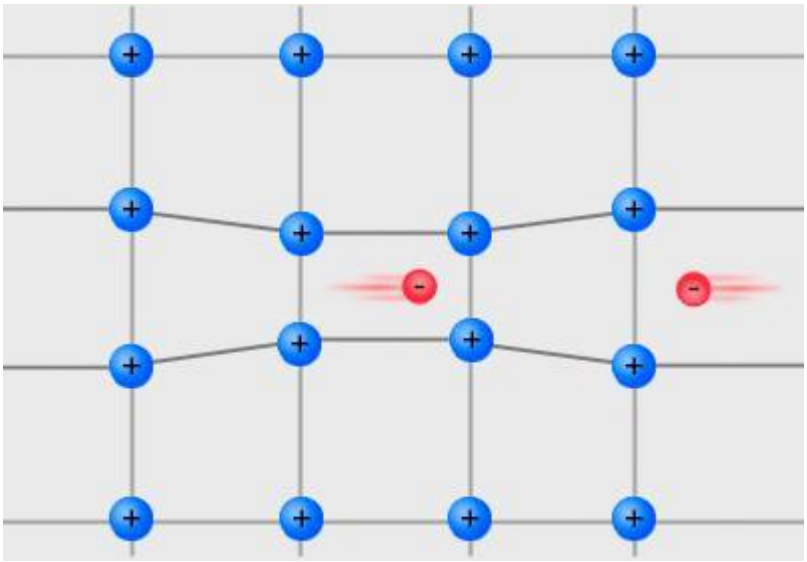

*Figura 7:Distorção da rede cristalina pela passagem de elétron em um supercondutor [24]*

## 2.4 Supercondutores de alta temperatura crítica (High Temperature Superconductors, HTS)

Em 1986, Karl Alex Muller e George Bednorz [17] publicaram resultados de um estudo com um material cerâmico composto por Lantânio, Bário, Cobre e Oxigênio que se tornava supercondutor a 30K. No mesmo ano foi verificado que ao substituir o bário por estrôncio na fórmula $La_{2-x}A_xCuO_4$ (A=Ba ou Sr com x≈0,15) era possível atingir $T_c$ = 40K. Em 1987, ambos dividiram o prêmio Nobel "pelo importante avanço na descoberta da supercondutividade em materiais cerâmicos" [25]. Inicia-se, então, os estudos dos cupratos $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Re = terra rara) supercondutores.

## 2.5 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

O composto cerâmico também abreviado por Y123 ou YBCO, é um cuprato cerâmico HTS com $T_c$ ~ 93 K. Material relativamente mais simples de se produzir e executar experimentos, tanto pelos métodos de produção quanto com relação à $T_c$, acima da temperatura de ebulição do nitrogênio (77 K). Possui estrutura cristalina do tipo perovskita com uma célula unitária ortorrômbica complexa, como ilustrado na Figura 8. A contagem dos átomos pertencentes à estrutura cristalina é feita com as partes contidas no volume do paralelepípedo mostrado; as partes externas são compartilhadas com outras células. Assim, o átomo de Y e os dois de Ba contidos no interior são contados inteiros. Os átomos representados pelas esferas brancas são O e os representados pelas esferas pretas menores são de Cu; os átomos nas faces são contados como ½, nas arestas como ¼ e nos vértices são contados como 1/8. [26]

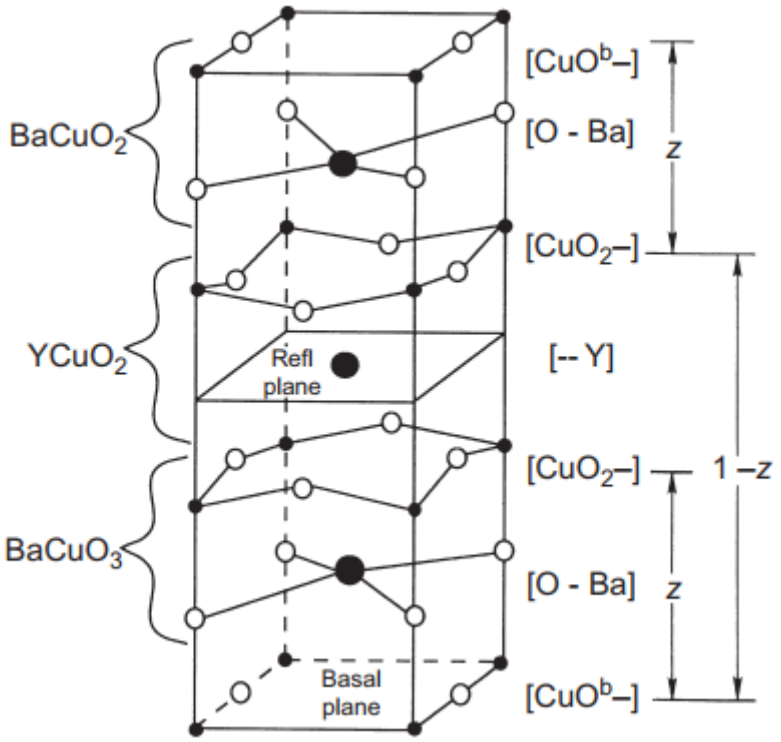


*Figura 8:Célula unitária Y123, célula ortorrômbica com átomo de Ítrio no centro, simetricamente na vertical a partir do átomo de Ítrio os planos de cobre (CuO2), seguidos dos reservatórios de carga (BaO e CuO) [9].*

Ao associar mais de uma célula unitária como a da Figura 8, tem-se a percepção de um plano de $CuO_2$ posicionado entre outros planos, os quais atuam como um reservatório de cargas. É por esse plano que ocorre a passagem de elétrons e, consequentemente, de corrente no Y123. Vale ressaltar que essa estrutura de planos de $CuO_2$ e reservas de cargas é característica de cupratos cerâmicos, essa estrutura é responsável pelo material ser anisotrópico, ou seja, dependendo da direção de fluxo de uma corrente elétrica, se obtém características distintas, sendo o sentido com menor resistividade aquele paralelo ao plano $CuO_2$ [9].

Esta estrutura gera uma forte anisotropia de duas ordens de grandeza quando comparada entre a resistividade perpendicular aos planos de $CuO_2$ e a de sentido paralelo [9]. A presença de impurezas ou contornos de grãos podem resultar em quedas dos parâmetros almejados para um supercondutor, tornando essencial a formação de compostos puros e de grão único (material texturizado, "*single-grain*") para garantir, principalmente, maiores densidades de corrente crítica do material.

No processo de síntese procura-se a seguinte reação,

$$[Y^{3+}] + 2[Ba^{2+}] + 3[Cu^{2+}] + 7[O^{-2}] \rightarrow YBa_2Cu_3O_7.$$

Entretanto, pode ocorrer a seguinte reação,

$$[Y^{3+}] + 2[Ba^{2+}] + 3[Cu^{2+}] + 7[O^{-2}] \rightarrow nYBa_2Cu_3O_7 + xBaCuO_x + yY_2O_3 + zCuO.$$

Gerando fases que atrapalham a condutividade do Y123

## 2.6 Polivinilpirrolidona PVP

O PVP é um polímero solúvel em água e ácidos orgânicos, com anéis de vinilpirrolidona com fórmula $(C_6H_9NO)n$ em cada monômero. Ele é comercializado com diferentes graus de polimerização, variando a massa molar de 2.500 a 2.500.000 g/mol, produzido pelo processo de poliadição, com aspecto de um pó branco à temperatura ambiente. Porém, por se tratar de um polímero amorfo, ele apresenta uma temperatura de transição vítrea ($T_g$) entre 110 e 180 ºC variando de acordo com o grau de polimerização [28]. Sua degradação inicia próxima à temperatura de 600 ºC [13,21,29,30], ocorrendo por processo de despolimerização [29,31], ou seja, ocorre o rompimento da cadeia principal resultando na separação dos monômeros e tendo como resultado a vinilpirrolidona.

Devido à sua baixa toxicidade, o PvP é amplamente utilizado em produtos cosméticos como maquiagens, cremes, desodorantes, xampu e outros. Já na indústria alimentícia é utilizado como emulsificante e estabilizante.

Pelo fato de ser inofensivo ao corpo humano, o PvP é também utilizado na indústria farmacêutica como expansor de plasma, atuando como coagulante em sangramentos críticos e como estabilizador de medicamentos, incluindo estudos com nanopartículas funcionalizadas com medicamentos ionizáveis [2] e IONPs [3].

O processo de polimerização ocorre com o rompimento da ligação dupla π entre $CH_2$ e CH permitindo a associação de mais meros e, assim, formando a cadeia polimérica tal como mostrada na Figura 9. Ainda, sendo um polímero com ligações intramoleculares covalentes C-C, tais ligações possuem 83 kcal/mol de energia de ligação [32], valor que é responsável pelas temperaturas de vitrificação ($T_g$), fusão ($T_m$) e degradação.

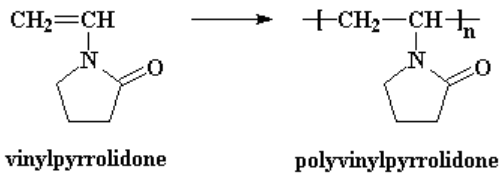


*Figura 9:Estrutura de um mero de PVP* [33], *onde o monômero de PvP ao perder a ligação dupla do grupo vinila passa ter funcionalidade dois e inicia o processo de poliadição.*

Quanto à sua aplicação em nanomateriais, o PVP age como redutor, permitindo a formação de cátions metálicos e como agente estabilizador [34] devido à ligação dos cátions ao átomo de oxigênio presente no anel de pirrolidona, tal como pode ser visto na Figura 10.

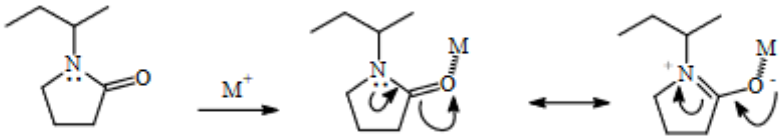


*Figura 10: Representação esquemática da ligação de cátions metálicos ao polímero* [35]*, onde o anel de pirrolidona exerce uma atração nos cátions metálicos, podendo se associar ao átomo de oxigênio ou ao de nitrogênio.*

## 2.7 Métodos de síntese

Existem diversos métodos para a síntese de Y123, mas como o foco do trabalho é voltado nas pesquisas realizadas pelo grupo GSMA, será abordada a síntese do tipo *one pot* [10] voltada para o uso da técnica de *solution blow spinning* (SBS) na produção de mantas cerâmicas contendo fios de diâmetro em escala sub-micrométrica [11,20–24].

## 2.8 Síntese de solução precursora do tipo *one pot*

Esta é basicamente uma rota química de acetatos que consiste na síntese de uma solução precursora contendo os reagentes que seguem:

- Polivinilpirrolidona (Mw 360.000 g/mol e/ou 1.300.000 g/mol)
- Acetato de Ítrio hidratado [Y(CH3CO2)3. xH2O] (99,9%)
- Acetato de Bário [Ba(CH3CO2)2] (99%)
- Acetato de Cobre monohidratado [Cu (CH3CO2)2.H2O] (99%)
- Metanol
- Ácido acético
- Ácido propiônico

Os reagentes sólidos são colocados em um recipiente (Becker) e nesse recipiente são adicionados 3,46 ml de ácido acético (20% vol), 5,20 ml ácido propiônico (30% vol) e 8,65 ml de metanol (50% vol). Por se tratar de uma solução que também pode ser empregada no método de SBS,

o metanol é utilizado ao invés de água como solvente devido à sua volatilidade, o que permite a evaporação dos solventes durante o processo de síntese de nanofios.

A solução é vedada hermeticamente de modo a prevenir a perda por evaporação e colocada sob agitação magnética por 30 minutos. Após esse tempo são adicionados 1,0823 g de PVP e o recipiente vedado novamente e colocado em agitação por 1 hora. Transcorrido esse tempo, é adicionado aproximadamente 0,5000 g de PVP, o recipiente é novamente vedado e a solução colocada em agitação por 30 min após o qual é adicionada a última fração de aproximada de 0,5000 g de PVP. Caso essa solução precursora vá ser queimada, o recipiente é colocado em agitação novamente sem a vedação por mais duas horas. Contudo, se a solução for ser usada no SBS, o recipiente é vedado novamente e deixado em agitação por 12h a 24h. Esse processo é para garantir homogeneidade e estabilidade da solução a fim de não haver precipitação ao longo de seu uso no SBS.

No experimento de M. Rotta [10], a quantidade de PVP foi calculada em razão estequiométrica, ou seja, um mero de PVP por cátion formador de Y123, assim temos,

$$\eta[Cátions] = \eta[Y^{3+}] + \eta[Ba^{2+}] + \eta[Cu^{2+}], \qquad (4)$$

$$\eta[Cátions] = 0{,}023027\ mols.$$

Na relação estequiométrica 1:1 de Ac:PVP, onde o $Mw_{PvP}$=111,1405 g/mol, tem-se $M_{PvP}$=2,0823 g.

## 2.9 *Solution Blow Spinning* (SBS)

O SBS é um método alternativo ao electrospinning na síntese de nanofibras, com viabilidade de uso na produção de mantas cerâmicas de Y123, como demonstrado por M. Rotta [36]. Essa técnica consiste de duas agulhas concêntricas onde na interna ocorre a passagem de uma solução polimérica com vazão controlada e, na externa, a passagem de ar comprimido (ou outro gás), como pode ser visto esquematicamente na Figura 11. Na interface solução/corrente de ar ocorre a formação de nanofios que são arrastados até um coletor. Esses fios são formados pela diferença de pressão e cisalhamento nesta interface.

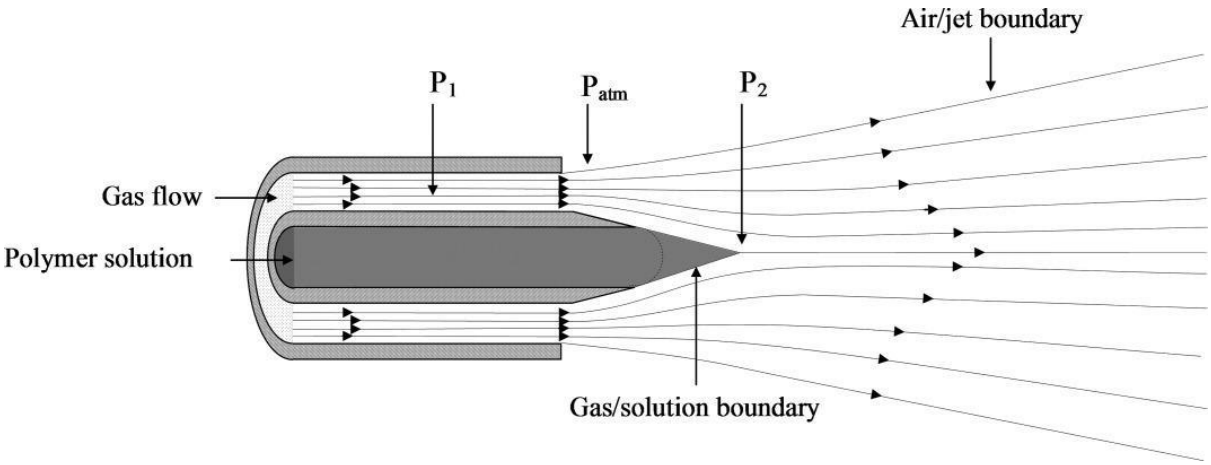


*Figura 11: Esquematização das agulhas concêntricas no SBS* [39]

Dos fatores que influenciam na síntese das fibras estão o fluxo da solução (taxa de injeção), pressão do ar, tamanho das cadeias dos polímeros, a distância de trabalho (que é a distância entre o bico e o coletor primário). O coletor primário por nós usado, é um aparato cilíndrico que fica perpendicular à direção do fluxo de solução e que pode ser mantido em rotação durante o processo. Como parte do fluxo passa direto por ele, é posicionado um coletor secundário para efetuar a coleta de todo o material utilizado. A Figura 12 mostra uma esquematização da montagem do sistema SBS sem o coletor secundário.

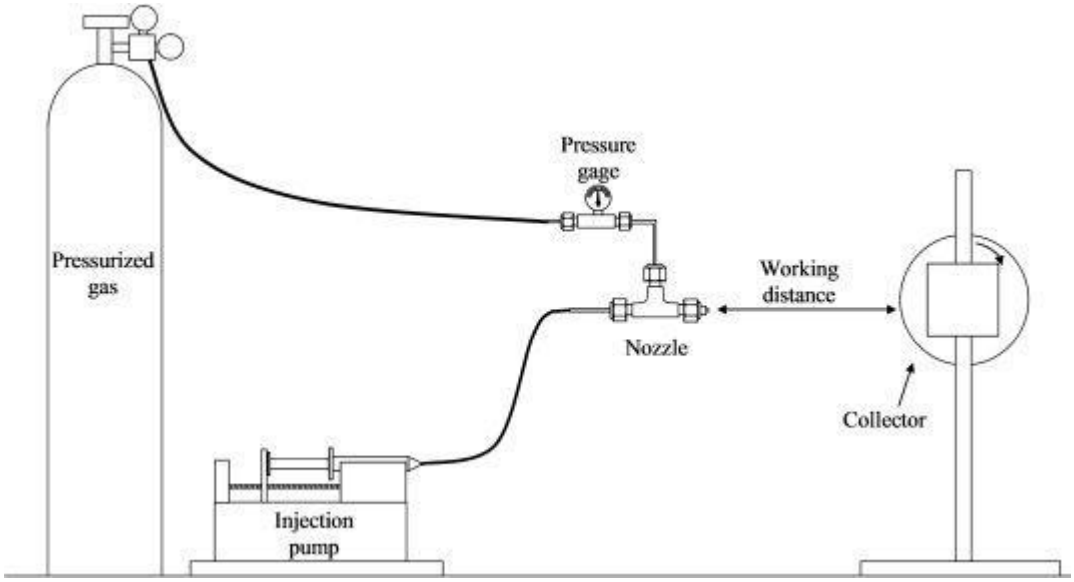


*Figura 12:Esquematização do aparato de SBS:*[39]

A solução polimérica é a mesma descrita na seção anterior, podendo ter algumas alterações e que serão descritas na análise de cada experimento realizado pelo grupo GSMA.

# 3 Procedimento experimental

O projeto seguiu uma série de etapas e caracterizações. Assim, para exemplificar e facilitar a compreensão da sequência dos eventos, na Figura 13 tem-se o fluxograma com a sequência do trabalho realizado.

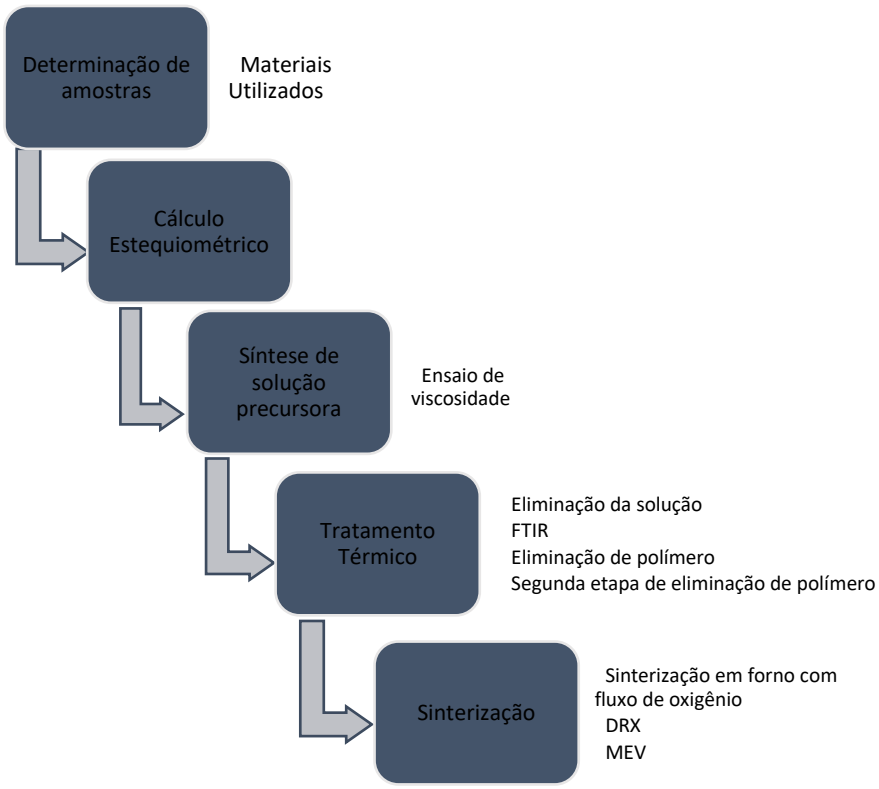


*Figura 13: Fluxograma das etapas do procedimento experimental.*

## 3.1 Determinação das amostras

Como o objetivo do trabalho é analisar as possíveis diferenças na fabricação de Y123 em polímeros de diferentes graus de polimerização (GP) e diferentes concentrações em relação aos cátions, foi determinado o uso de PVP de 360.000 e 1300.000 g/mol. Estas amostras foram rotuladas por 360 e 1300 respectivamente.

Quanto à concentração de polímeros, a mesma foi definida em cinco diferentes concentrações indo de 1:0,5 a 1:2 na relação de mols de cátions por monômeros de PVP, codificando as amostras como A, B, C, D e E de acordo com o aumento de concentração. A Tabela 2 reúne estes dados.

*Tabela 2: Razão estequiométrica entre cátions metálicos e monômeros de PvP*

| Razão em estequiométrica Cátions:PvP (Mero) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **1:0,5** | **1:0,75** | **1:1** | **1:1,5** | **1:2** |
| **Amostra** | A | B | C | D | E |
| **Massa Acetato** | 4,1649 | 4,1649 | 4,1649 | 4,1649 | 4,1649 |
| **Mols Acetato** | 0,0180 | 0,0180 | 0,0180 | 0,0180 | 0,0180 |
| **Mols PVP** | 0,0090 | 0,0135 | 0,0180 | 0,0270 | 0,0360 |
| **Massa PVP** | 1,0020 | 1,5030 | 2,0040 | 3,0059 | 4,0079 |

## 3.2 Materiais usados

Os reagentes usados no trabalho e suas respectivas purezas são mostrados na Tabela 3

*Tabela 3: Reagentes utilizados no procedimento experimental*

| Material | Fórmula química | Pureza |
|---|---|---|
| PVP Poliviniloirrolidona 360.000 g/mol | (C6H9NO)n | 99,90% |
| PVP Poliviniloirrolidona 1.300.000 g/mol | (C6H9NO)n | 99,90% |
| Acetato de Ítrio hidratado | Y(CH3CO2)3.xH2O | 99,90% |
| Acetato de Bário | Ba(CH3CO2)2 | 99,00% |
| Acetato de Cobre | Cu (CH3CO2)2.H2O | 99,00% |
| Álcool metílico | CH4O | PA |
| Ácido acético glacial | C2H4O2 | PA |
| Ácido propionico | C3H6O2 | PA |

## 3.3 Cálculos dos reagentes

Para garantir uma quantidade suficiente para realizar análises em cada estágio de tratamento térmico, foi fixada uma massa de 2g de Y123. Assim, os seguintes cálculos estequiométricos foram feitos.

O número de mols em uma amostra de 2g é dado por

$$\eta = \frac{m}{M_w}, \quad (5)$$

com $M_w$ (massa molar do composto $YBa_2Cu_3O_7$) sendo de 666,1909 g/mol, tem-se $\eta$ = 0,003002 mol. Dado que em um mol de $YBa_2Cu_3O_7$, Y:Ba:Cu = 1:2:3, tem-se,

Y=0,003002 mol,

Ba=0,006004 mol,

Cu=0,009006 mol.

Determinando a massa de acetatos por

$$m = \frac{Mw}{\eta}, \quad (6)$$

onde *m* é um valor teórico, ou seja, com produtos puros, sendo necessária a correção do valor de acordo com o valor de pureza indicado pelo fabricante, determinando, assim, o valor real da massa a ser utilizada no experimento ($m_r$), logo,

$$m_r = \frac{m}{Pureza} \quad (7)$$

Partindo dos dados fornecidos pelo fabricante temos:

*Tabela 4: Dados de fábrica e massa necessária de acetato para o experimento*

| Acetato | Mw | Pureza | Mols | Massa (g) |
|---|---|---|---|---|
| Ítrio | 266,04 | 99,90% | 0,003002 | 0,7995 |
| Bário | 255,42 | 99,00% | 0,006004 | 1,5491 |
| Cobre | 199,65 | 99,00% | 0,009006 | 1,8163 |
| Total | 1375,83 | | 0,018013 | 4,1649 |

Quanto à quantidade do polímero polivinilpirrolidona (PvP), com a razão estequiométrica de 1 mol de mero (com Mw=111,1404) para cara um mol de cátions dos acetatos tem-se,

$$\eta[Cátions] = x[C_6H_9NO],$$

$$\eta[Y^{3+}] + \eta[Ba^{2+}] + \eta[Cu^{2+}] = x[C_6H_9NO],$$

$\eta[Cátions] = 0{,}018013\ mol.$

Assim calculamos a massa de PvP referente a  0,01801 mols de meros com o mesmo procedimento para correção de massa usado nos acetatos, equação 7 chegando ao valor de 2,0040g de PvP.

## 3.4 Produção da solução precursora

As massas dos acetatos metálicos foram aferidas e colocadas em um Becker de 50ml, de modo a evitar o transbordamento tanto no processo de agitação quanto na eliminação de solventes no primeiro estágio do tratamento térmico, neste mesmo Becker foram adicionados os solventes com metanol (9,76 ml), ácido acético (2,74 ml) e ácido propionico (4,62 ml), totalizando um volume de 17,12 ml. Posteriormente foram colocados em um agitador magnético para dissolução dos acetatos e inserção gradual do polímero, esta ocorrendo a passos de 0,5010 g adicionados a cada 30 minutos permitindo uma melhor dissolução do mesmo. O Becker foi vedado hermeticamente para evitar a evaporação da solução e mantido em agitação por 24 horas. Ao final deste período foi obtida uma solução tal como a ilustrada na Figura 14. Trata-se de uma solução viscosa que pode ser trabalhada tanto na rota de produção *one pot* quanto na produção de nanofibras por *solution blow spinning* (SBS).

*Figura 14: Solução precursora após 24 horas em agitação*

## 3.5 Viscosidade

Como a solução precursora pode ser utilizada tanto no método *one pot* quanto no *solution blow spinning*, foi realizada a caracterização da sua viscosidade para avaliar como a concentração do polímero pode afetar formação do material final. Devido a acidez da solução, a caracterização foi realizada em um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske de vidro n° 350 semelhante ao da Figura 15

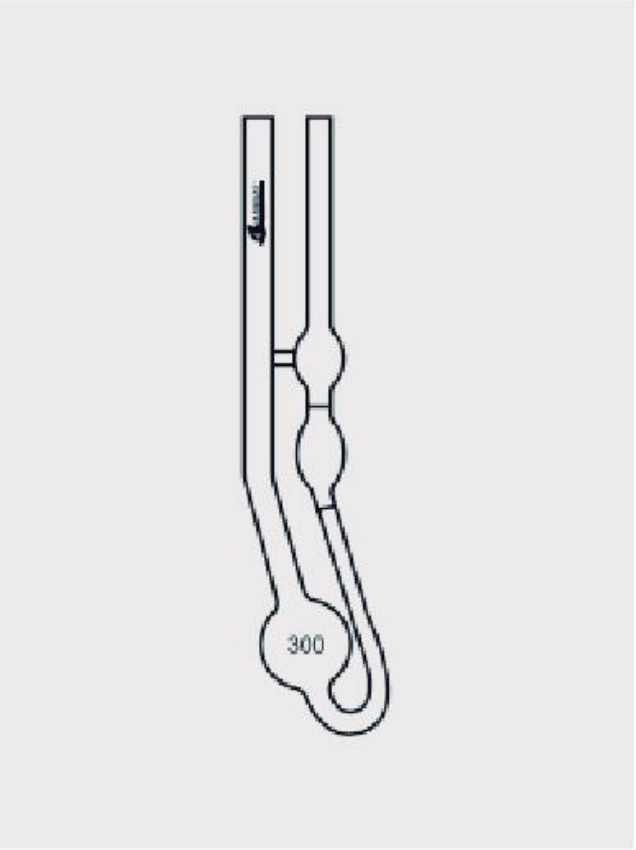


*Figura 15:Ilustração de um viscosímetro Cannon Fenske* [40].

O método consiste em aferir a massa de 10 ml da solução, calculando a massa especifica da mesma. Em seguida a solução é inserida no viscosímetro, e com um pipetador no tubo com os dois bulbos a solução é sugada até chegar no segundo bulbo. Retira-se o pipetador e cronometra a passagem

da solução entre os dois riscos que estão acima e abaixo do bulbo inferior direito do viscosímetro. Com os dados de tempo e da massa especifica, obtém-se a viscosidade da solução por,

$$\mu = k \cdot t \cdot \rho, \tag{8}$$

com μ sendo a viscosidade dada em Poise [g/(cm.s), k a constante do aparelho medida de forma empírica [$cm^2/s^2$], t o tempo [s] e ρ a massa especifica [$g/cm^3$].

## 3.6 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado em quatro estágios (I, II, III e IV). No primeiro estágio com finalidade de eliminar os solventes, o recipiente foi inserido em um forno com aquecimento de 3 ºC/min até 200 ºC permanecendo nesta temperatura por 3h. Depois foi resfriado a 3 ºC/min até a temperatura ambiente, formando um sólido aerado e com volume superior ao da solução como visto na Figura 16.

*Figura 16: sólido aerado após o estagio I do tratamento térmico*

O sólido foi retirado e macerado em um almofariz de ágata até o ponto de um pó fino e uniforme como mostra a Figura 17.

*Figura 17: Amostra macerada após o estágio I.*

O pó verde foi submetido ao estágio II do tratamento térmico para que ocorresse a eliminação do polímero presente. Este estágio foi realizado com aquecimento de 2 ºC/min até 600 ºC por 3h e resfriando a 2 ºC/min. Após este processo resultou em um pó preto e com alguma agregação como ilustrado na Figura 18.

*Figura 18:Amostra estagio II do tratamento térmico*

Este material resultante foi macerado novamente para desfazer os blocos formados no estágio II, permitindo certa homogeneidade para o próximo estágio com aquecimento de 3 ºC/min até 600 ºC por 3h e resfriando a 3 ºC/min e, então, novamente macerado como mostra a Figura 19.

*Figura 19: Amostra estágio III do tratamento térmico*

Com todo o polímero eliminado, a amostra foi colocada em um forno tubular com fluxo de oxigênio. Tal fluxo que permitiu a inserção de oxigênio para a formação do Y123. O pó foi aquecido a 3 ºC/min até 820 ºC por 14 h, aquecendo a 1 ºC/min com patamar de 925 ºC por 1h, resfriando a 1 ºC/min até 725 ºC por 6 h, depois a 3 ºC até 450 ºC por 24 h e finalmente resfriado a 3 ºC/min até a temperatura ambiente chegando ao resultado ilustrado na Figura 20

*Figura 20:Amostra estagio IV (final) tratamento térmico*

## 3.7 Difração de Raio X (DRX)

Finalizado o tratamento térmico, as amostras maceradas passaram pela caracterização de difração de Raio X (DRX). Aqui é fundamental que a amostra esteja pulverizada em pó fino, onde o arranjo aleatório dos cristais garante que alguns estarão orientados de modo ideal. Como mostra a Figura 21, a plataforma e o detector estão acoplados mecanicamente de modo que ao girar o ângulo θ, o detector gira um ângulo 2θ com velocidade angular constante.

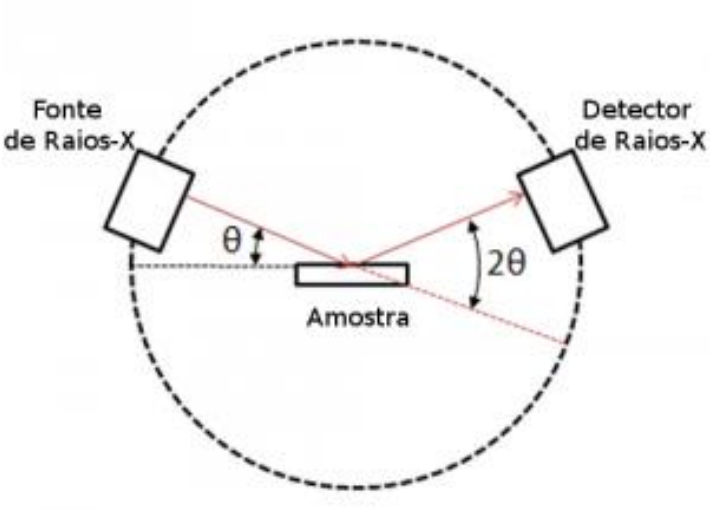


*Figura 21:Esquema de incidência e difração em DRX*

Neste trabalho foi utilizado um equipamento de difração da Shimadzu, modelo XRD-6000, radiação Cu-Kα com comprimento de onda λ = 1,54056 Å, velocidade de varredura 1º/min e passo de 0,02º com faixa angular 2θ de 15º a 60º. O equipamento é mostrado na Figura 22 e pertence ao grupo de Polímeros do DFQ-FEIS-UNESP

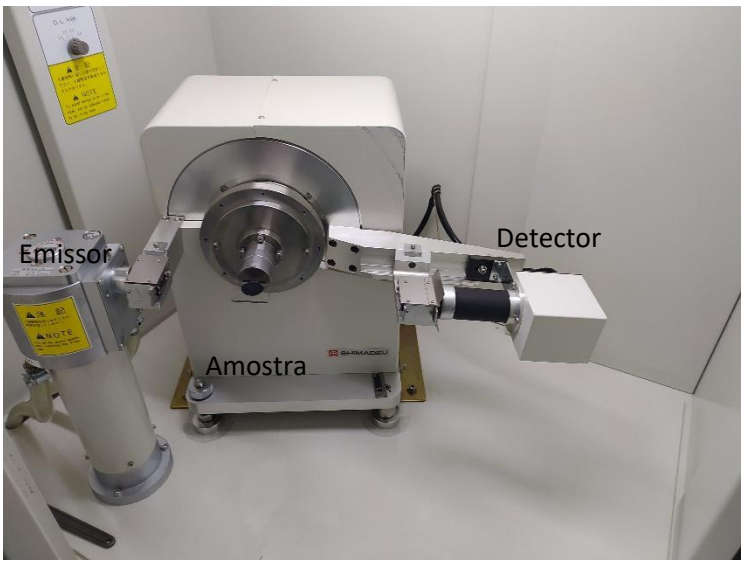


*Figura 22: Difratômetro Shimadzu XRD-6000 com amostra de Y123*

Durante a caracterização, a emissão de onda é constante, e à medida que a plataforma e detector giram, o detector registra a intensidade do raio difratado gerando um gráfico, cada material cristalino tem um gráfico característico análogo a uma impressão digital como na Figura 23.

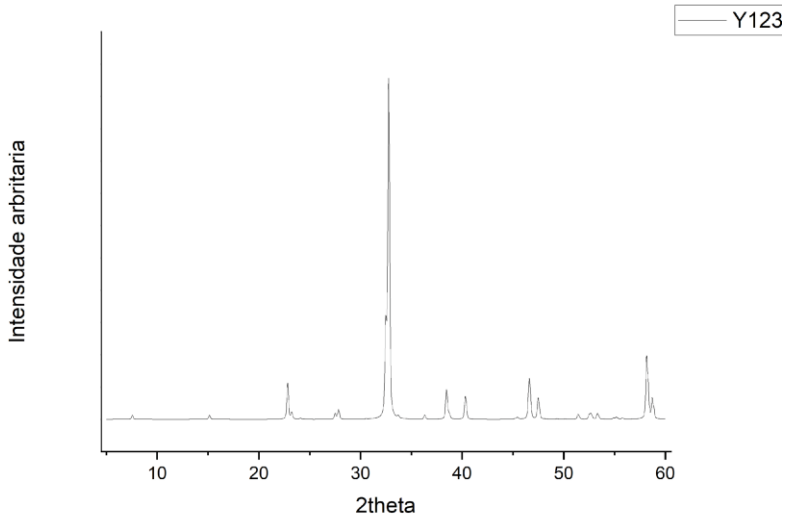


*Figura 23: exemplificação de um padrão de DRX referente à carta de referência Y123 (JCPDS 78-1743) para o Y123.*

## 3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por se tratar de material de escala nanométrica, a utilização de microscópio ótico é ineficaz na visualização das amostras, sendo necessário o uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica permite ampliações de até 50.000 vezes a depender do equipamento.

A caraterização por MEV foi realizada para permitir a análise morfológica das amostras. Tal processo foi executado nas 10 amostras do estágio de tratamento térmico IV (amostra pronta de Y123), com equipamento da Zeiss, modelo EVO LS15 operando a uma voltagem de 20 kV. Este é um equipamento multiusuário lotado no Departamento de Física e Química da UNESP campus de Ilha Solteira. As amostras em pó foram dispersas em álcool etílico usando um equipamento de ultrassom de banho em água, até que apresentasse uma coloração homogênea, então, com uma pipeta, cerca de duas gotas foram pingadas em um *stub* para cada amostra e esperada a evaporação do álcool. Por fim, foi depositada uma fina camada de ouro sobre cada amostra. O ouro é apenas para dar vazão ao feixe eletrônico incidido sobre as amostras, uma vez que estas são isolantes elétricos e o acúmulo de elétrons em sua superfície impede a geração de imagens.

## 3.9 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Este método permite a análise das ligações químicas do PvP, ou seja, quais são as ligações químicas presentes e onde ocorrem as ligações dos cátions metálicos com polímero. As unidades

estruturais e os grupos funcionais vibram de forma característica, criando uma “impressão digital” de suas ligações.

Ao estudarmos estruturas químicas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, temos a falsa noção que essas são fixas, porém há uma distribuição de energia nessas moléculas que provocam vibrações nas mesmas. Estas vibrações podem gerar movimentos unidimensionais como estiramento e compressão ou bidimensionais, como deformação angular. Este constante movimento possui uma energia que é quantizada, ou seja, só podem vibrar dentro de faixas específicas de frequência. É comum fazer analogias das ligações onde ocorrem esses movimentos com molas. Assim ao irradiar uma molécula com radiação eletromagnética, esta é absorvida e transmitida na forma de vibração. Assim, se a frequência da radiação for na banda quantizada da ligação é possível identificá-la [41].

A espectrometria de infravermelho faz uso da banda visível de infravermelho com comprimento de onda $\lambda = 2{,}5 \times 10^{-4} cm$ a $\lambda = 2{,}5 \times 10^{-3} cm$. Nos ensaios de espectroscopia utiliza-se o número de onda $k$ que é proporcional ao inverso do comprimento de onda, sendo expresso em $cm^{-1}$. Os grupos funcionais possuem bandas de absorção características e não alteram muito de um composto para outro, por exemplo, o alceno presente no monômero de PvP antes da adição, possui banda de absorção entre 1640 a 1680$cm^{-1}$, já a pirrolidona, apresenta valores de banda acima de 2500 $cm^{-1}$, como visto na Figura 24

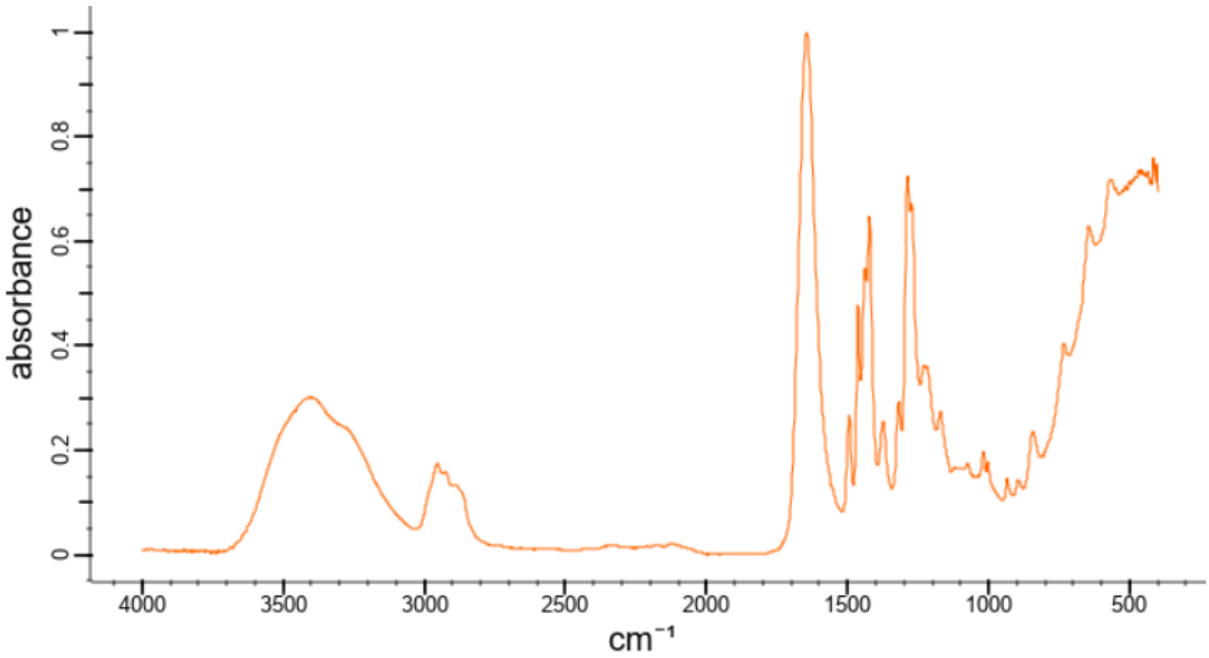


*Figura 24:Espectroscopia padrão do polímero PvP. Fonte*[42], *onde da esquerda para a direita os primeiros dois picos são referentes ao anel de pirrolidona, o pico seguinte e mais alto é referente ao alceno.*

## 3.10 Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA)

São análises usadas para determinar características físico-químicas do material no decorrer dos processos térmicos aos quais são expostos, permitindo uma melhor compreensão e optimização dos tratamentos térmicos neles realizados.

A termogravimetria (TG) é uma técnica que avalia a perda de massa de uma amostra, podendo ser isotérmica, semi-isotérmica e dinâmica. Na análise isotérmica, a temperatura permanece constante ao longo do tempo, isso permite estudar mudanças de arranjos cristalinos de amostras. Nas semi-isotermicas a temperatura varia linearmente até que ocorra a variação de massa, momento em que a temperatura passa a ficar constante até que cesse tal variação. Nas análises dinâmicas, a temperatura varia linearmente ao longo de todo o processo de aquecimento ou resfriamento. Em uma TG dinâmica, a Figura 25 apresenta uma curva característica que ilustrando a ocorrência da degradação do material que começa em $T_i$ e finaliza em $T_f$, onde cessa a perda de massa.

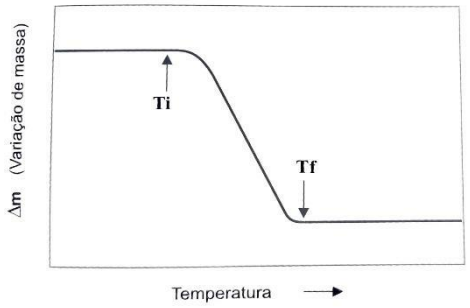


*Figura 25: exemplo de um curva característica de uma análise termogravimétrica*[43]*, onde se observa a perda de massa de dada amostra, com o aumento da temperatura, tal perda está associada a processos como degradação de polímeros ou mesmo mudança de fases do material.*

Os resultados de uma análise TG são muitos úteis quanto à perda de massa, mas é necessária uma técnica para obter dados complementares. No caso, a técnica utilizada foi a Análise Térmica diferencial (DTA). A DTA é uma técnica baseada na diferença de temperaturas entre uma amostra e uma substância inerte, onde ambas estão submetidas ao mesmo sistema de aquecimento ou resfriamento. Essa diferença de temperatura é resultado das reações que ocorrem na amostra podendo ser endo ou exotérmicas e que englobam transição de fases, cristalização, evaporação, desidratação, degradação, oxidação, redução e outras reações químicas. Na Figura 26 temos uma curva com os possíveis picos a serem identificados em uma análise DTA com a) pico de transição de segunda ordem;

b) pico endotérmico de fusão; c) pico endotérmico devido à dissociações ou decomposição e d) pico exotérmico devido a mudança de fase cristalina.

Com as duas técnicas torna-se viável uma análise que permite compreender os processos químicos presentes no tratamento térmico do Y123

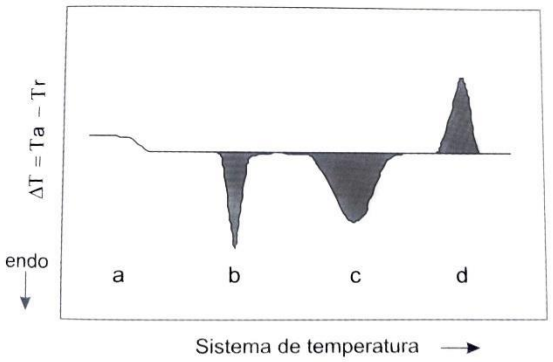


*Figura 26:Curva com possíveis picos em uma análise DTA* [43], (*a) pico de transição de segunda ordem; (b) pico endotérmico de fusão; (c) pico endotérmico devido à dissociações ou decomposição e (d) pico exotérmico devido à mudança de fase cristalina*

# 4 Resultados

## 4.1 Análise de viscosidade

Nesta caracterização, não foi possível realizar o ensaio com as amostras E360 e E1300, pois ao retirá-las do agitador magnético, por sua grande viscosidade, foi formado fio de escoamento como o visto na Figura 15, com diâmetro maior que o do viscosímetro, isto inviabilizou a caracterização das mesmas.

Por se tratar de uma solução volátil, o número de repetições das medidas foi limitado a cinco em cada amostra. Os valores médios de cada amostra foram organizados na Tabela 5.

*Tabela 5: valor médio de viscosidade das soluções com PvP 360.000 g/Mol (360) e 1.300.000 g/Mol (1300)*

| Amostras (acetato:PvP) | Viscosidade [g/(cm.s)] | | Variação percentual 1300/360 |
|---|---|---|---|
| | 360 | 1300 | |
| **A** | 140,66 | 93,68 | 67% |
| **B** | 320,60 | 213,40 | 67% |
| **C** | 626,40 | 389,89 | 62% |
| **D** | 789,61 | 918,57 | 116% |

Em ambos os polímeros ocorre o aumento da viscosidade juntamente com o aumento da concentração em solução, entretanto, no PvP 1.300.000 g/Mol esse aumento deixa de ser linear na amostra D1300, outro aspecto relevante é que se esperava que a viscosidade aumentasse com o aumento de massa molar do polímero, caso que não ocorreu. A hipótese é que o PvP é formado por uma cadeia linear com ligações simples e tais ligações fazem com que as cadeias sejam flexíveis. Uma grande massa molar significa que a cadeia polimérica é muito longa e ela pode acabar curvando. Quando isso ocorre os anéis de vinila podem reagir tornando o polímero mais rígido e impedindo sua dissolução. Com isso, com menor interação com o solvente, um número menor de partículas é dissolvida implicando numa menor viscosidade

## 4.2 Análise de difração de raio X

Para as amostras com PVP 360.000 g/Mol, a Figura 27 mostra os difratogramas resultantes da caracterização de DRX. É possível identificar os picos da fase Y123, presentes em todas as cinco amostras. À primeira vista, os difratogramas são muito semelhantes entre si, apresentando picos

característicos do Y123. Entretanto, há algumas diferenças discretas e extremamente difíceis de serem avaliadas por comparações apenas visuais entre as medidas e as cartas de referência. Mesmo ampliando as imagens, nota-se que há picos de fases secundárias também. Assim, é necessária uma análise mais refinada do tipo Rietvield. Estas análises foram realizadas , sendo identificadas seis fases distintas nas amostras, as quais são apresentadas na Tabela 6.

*Tabela 6:fases identificadas na caracterização de DRX, com nomes e respectivos códigos de referência.*

| **Nome** | **Fórmula** | **Referência COD** |
|---|---|---|
| Y123 | YBa2Cu3O7-$\delta$ | *96-100-1456* |
| Y211 | $Y_2BaCuO_5$ | 96-210-0877 |
| Óxido de Cobre | CuO | 96-901-5823 |
| Oxido de Bário | BaO | 96-101-1363 |
| Cuprato de Ítrio | $YCuO_2$ | 96-152-8510 |
| Cuprato de Bário | $BaCuO_2$ | 96-152-5986 |

Como já descrito, a identificação apenas comparativa é inviável e para possibilitar uma melhor interpretação dos resultados, por isso, apenas o difratograma de referência do Y123 foi ilustrado junto aos resultados do DRX.

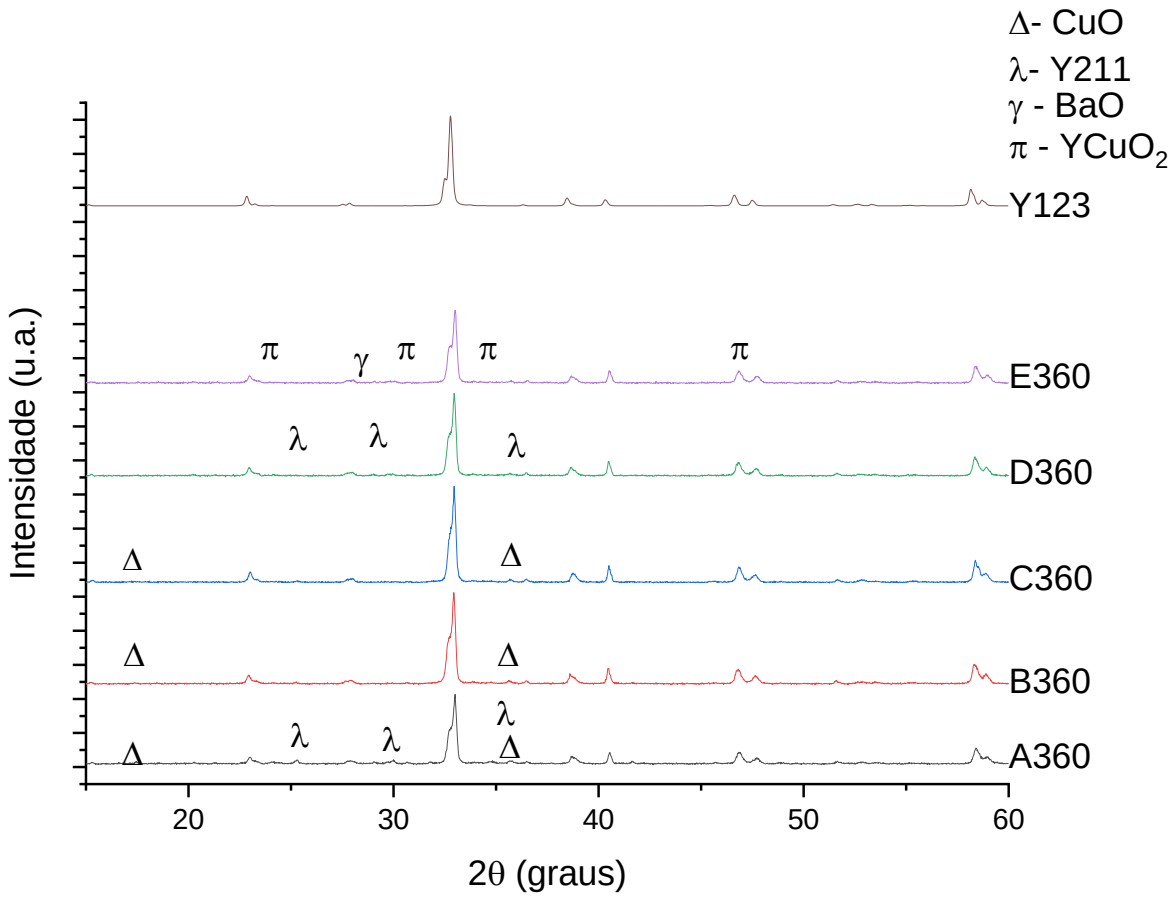


*Figura 27:Resultados da caracterização por DRX amostras com PvP 360.000g/Mol e referencias das fases Y123(COD 96-100-1456),Y211 (COD 96-210-0877), CuO (COD 96-901-5823),BaO (COD 96-101-1363) e $YCuO_2$ (COD 96-152-8510).*

Ao avaliar a caracterização das amostras com PvP 360.000g/Mol, foram identificadas a fase almejada na produção do supercondutor e mais quatro fases secundárias, não necessariamente presentes em todas as amostras. Na amostra A360 foram identificados picos das fases Y211 e óxido de cobre; nas amostras B360 e C360 apenas a presença do óxido de cobre foi detectada, já a amostra D360 apresentou apenas a fase Y211 e na E360 identificou-se o cuprato de ítrio e o óxido de cobre.

Ainda foi possível obter uma aproximação da concentração de cada fase com algoritmos que fazem uso no método Rietvield. Tal técnica fornece apenas um valor aproximado, sendo necessário o ensaio com o respectivo método para dados mais precisos, mas para uma ideia geral e melhor entendimento da composição, essa aproximação forneceu dados extremamente relevantes ao estudo. Os resultados deste método foram organizados na Tabela 7.

*Tabela 7: Composição aproximada das amostras produzidas com PvP 360.000g/Mol*

| **Amostra** | **Porcentagem aproximada das fases presentes nas amostras (%)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Y123** | **Y211** | **BaO** | **CuO** | **$YCuO_2$** |
| **A360** | 80 | 14 | - | 6 | - |
| **B360** | 97 | - | - | 3 | - |
| **C360** | 98 | - | - | 2 | - |
| **D360** | 93 | 7 | - | - | - |
| **E360** | 79 | - | 6 | - | 15 |

Partindo dos dados da Tabela 7 é verificado o aumento da concentração da fase desejada (Y123) com o aumento da concentração de PvP na solução precursora até a concentração molar cátions:PvP de 1:1 com valor de 98% da composição da amostra com Y123. Entretanto, nas amostras D360 e E360 com concentrações de 1:1,5 e 1:2, respectivamente, a concentração de Y123 é reduzida com o aumento da concentração do PvP tendo valores de 93% e 79% de Y123 respectivamente.

Para as amostras com uso de PvP 1.300.000 g/Mol, o mesmo procedimento de análise foi repetido com a diferença que, nesse caso, foi detectada uma quinta fase secundária, o cuprato de bário ($BaCuO_2$) como ilustrado na Figura 28.

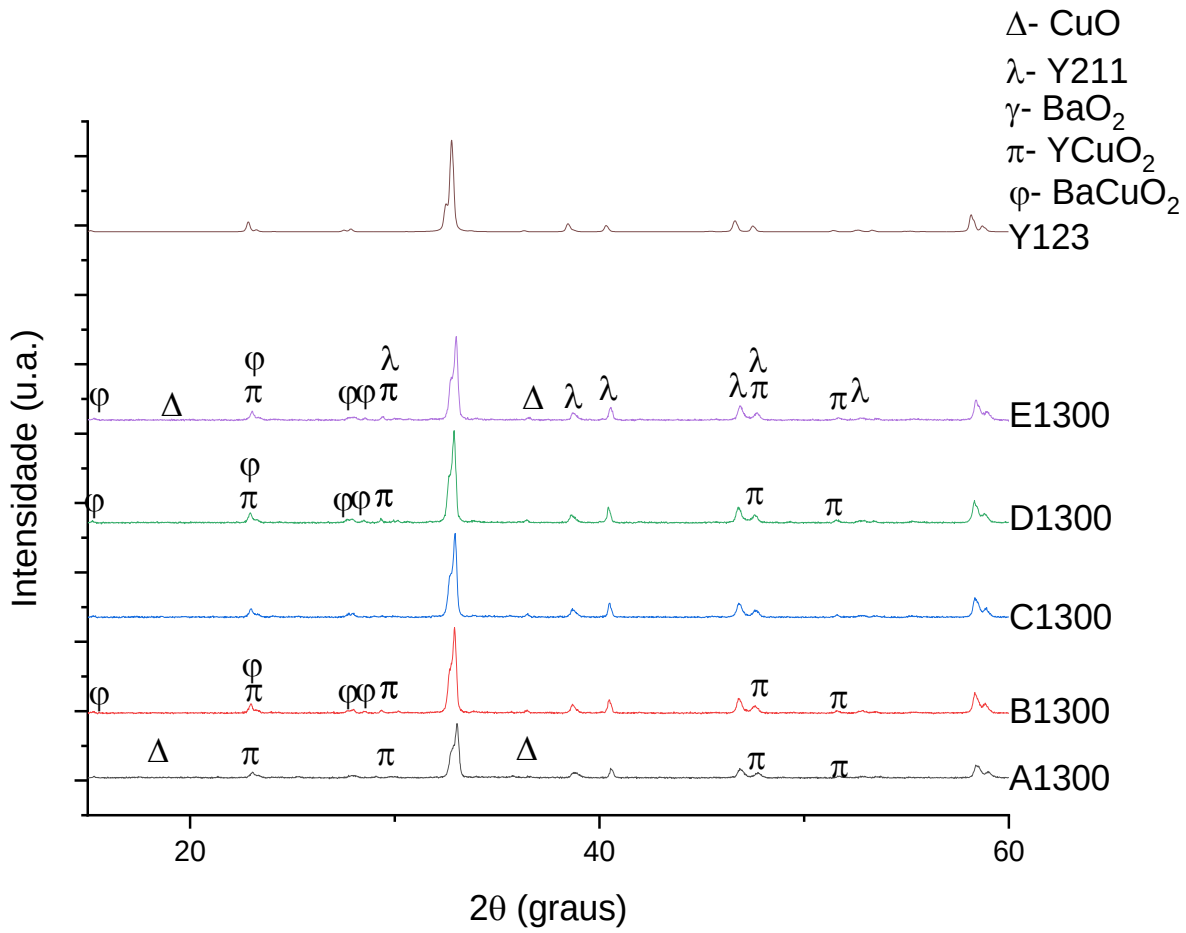


*Figura 28: Resultados da caracterização por DRX amostras com PvP 1.300.000g/Mol e referencias das fases Y123(COD 96-100-1456), Y211 (COD 96-210-0877), CuO (COD 96-901-5823), BaO (COD 96-101-1363), $YCuO_2$ (COD 96-152-8510) e $BaCuO_2$ (96-152-5986).*

Na amostra A1300 foi possível identificar duas fases secundárias (óxido de cobre e cuprato de ítrio); na amostra B1300 as fases secundárias são os cupratos de ítrio e de bário, composto ausente em todas as amostras com o PvP 360.000 g/Mol. O maior destaque das amostras com PvP 1.300.000g/Mol foi a C1300, onde nenhuma fase secundária foi detectada, obtendo apenas Y123 na sua composição. Nas amostras D1300 e E1300 ocorreu novamente a presença do cupratos e no caso da amostra E1300. houve também a presença da fase Y211. Com a mesma metodologia aplicada nas amostras com PvP 360.000 g/Mol, foi possível obter valores aproximados das concentrações em massa de cada fase das amostras resultando nos dados da Tabela 8.

*Tabela 8:Composição aproximada das amostras produzidas com PvP 1.300.000g/Mol*

| Amostra | Porcentagem aproximada das fases presentes nas amostras (%) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Y123** | **Y211** | **BaO** | **CuO** | **YCuO2** | **BaCuO2** |
| **A1300** | 66 | 33 | 1 | - | - | - |
| **B1300** | 92 | - | - | - | 5 | 3 |
| **C1300** | 100 | - | - | - | - | - |
| **D1300** | 90 | - | - | - | 5 | 5 |
| **E1300** | 69 | 21 | 5 | 2 | - | 3 |

O comportamento apresentado pelas amostras obtidas a partir do PvP 360.000 g/Mol foi também observado naquelas com PvP 1.300.000 g/Mol, ou seja, a concentração de Y123 aumenta juntamente com a concentração de PvP utilizado na solução até a estequiometria de cátions:PvP de 1:1 chegando a 100% de Y123 nesta última. A partir dela também ocorre o decréscimo da presença de Y123 nas amostras até a concentração de 69% na amostra E1300. Vale ressaltar que mesmo a amostra C1300 pode conter alguma fase secundária, mas sua concentração foi tão baixa que o equipamento não foi capaz de detectá-la. Contudo, mesmo sendo esse o caso, o resultado obtido é muito satisfatório cabendo a repetição deste experimento para verificação de reprodutibilidade das amostras C1300 com fase pura e das amostras B360 e C360, que também apresentaram resultados com alta concentração de Y123. Obviamente verificaremos a viabilidade de um ensaio de DRX com passos e velocidade de varredura menor para efetuar um refinamento Rietvield e obter valores mais precisos.

## 4.3 Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Outro fator de estudo do trabalho foi a influência do polímero na forma dos grãos de YBCO. Para tal análise foi realizado o imageamento por microscopia eletrônica de varredura em todas as amostras produzidas.

Nas imagens das amostras A360, B360, C360 e D360 mostradas na Figura 30 nota-se que apresentam formas e tamanhos muito semelhantes, como pequenos grãos aglomerados com formato semelhante.

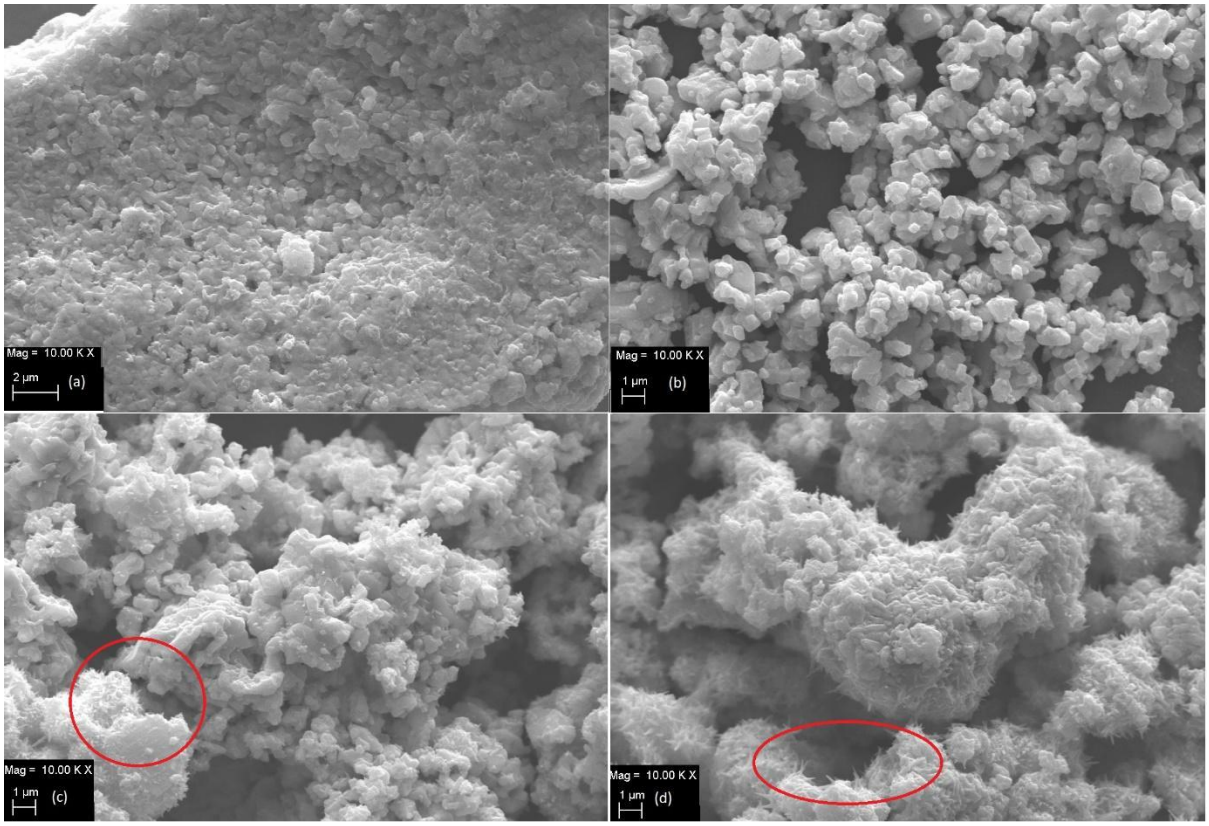


*Figura 29:micrografia eletrônica de varredura com ampliação de 10,00k. (a) amostra A360 com formação de grãos regulares de Y123. B amostra B360 com aspecto mais regular quanto ao formato da amostra. c amostra C360 com surgimento de formas de agulhas na superfície no canto inferior esquerdo. d amostra D360 formato de agulhas presente em quase toda a amostra*

Na Figura 30 (c), amostra C360, percebe-se que o formato das amostras permanece semelhante, mas no canto inferior esquerdo verificou-se a presença de pequenas agulhas na superfície dos grãos, podendo ser um uma fase secundária, que no caso desta amostra, pode ser o óxido de cobre.

Com aumento progressivo da concentração de PvP, o formato de grão também muda. Com a amostra D360 na Figura 30 (d), fica evidente esta mudança, fazendo o aumento da presença de agulhas na superfície dos grãos.

Ao aumentar a concentração para 2:1, na amostra E360, os grãos não apresentam mais as agulhas, mas passam a formar algumas estruturas alongadas semelhantes a nanofios como visto na Figura 33 (a). Nos painéis (a) e (b) é possível perceber um certo grau de alinhamento dos nanofios em um sentido. Em (b), na parte central da imagem, há três segmentos de fios em paralelo e diagonalmente dispostos; um pouco a esquerda deles, outro segmento em ângulo concorrente, mas com uma inclinação abaixo de 90 graus; e, na parte central superior, outros dois segmentos quase paralelos.

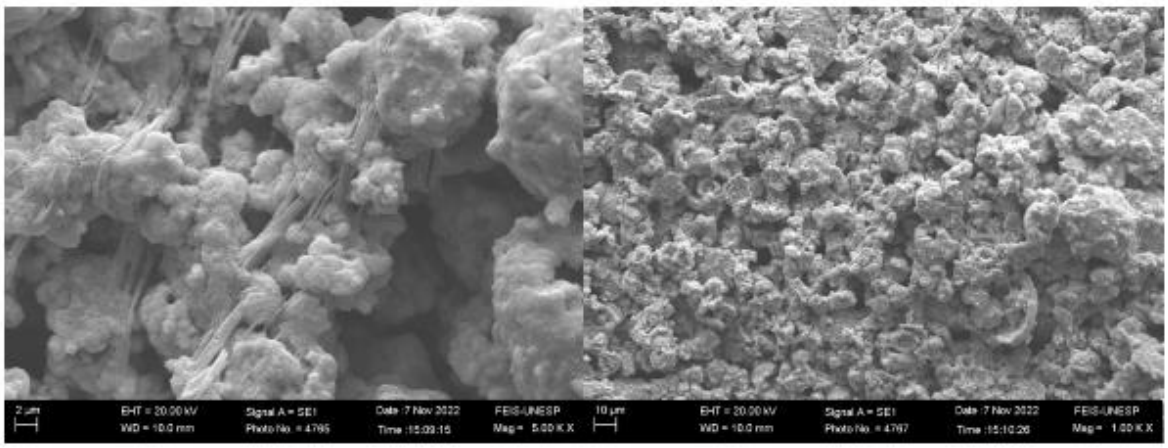

*Figura 30: Imagens MEV amostra E360 (a) escala 2µm e (b) escala 10 µm*

No aspecto morfológico, as amostras com PvP 1.300.000 g/Mol seguem um perfil semelhante às de 360.000 g/Mol com concentração de PvP abaixo de 1:1. Porém, nas duas de menor concentração, i.e., A1300 e B1300, o formato de grão é menor que nas amostras A36 e B360, talcomo visto na Figura 34.

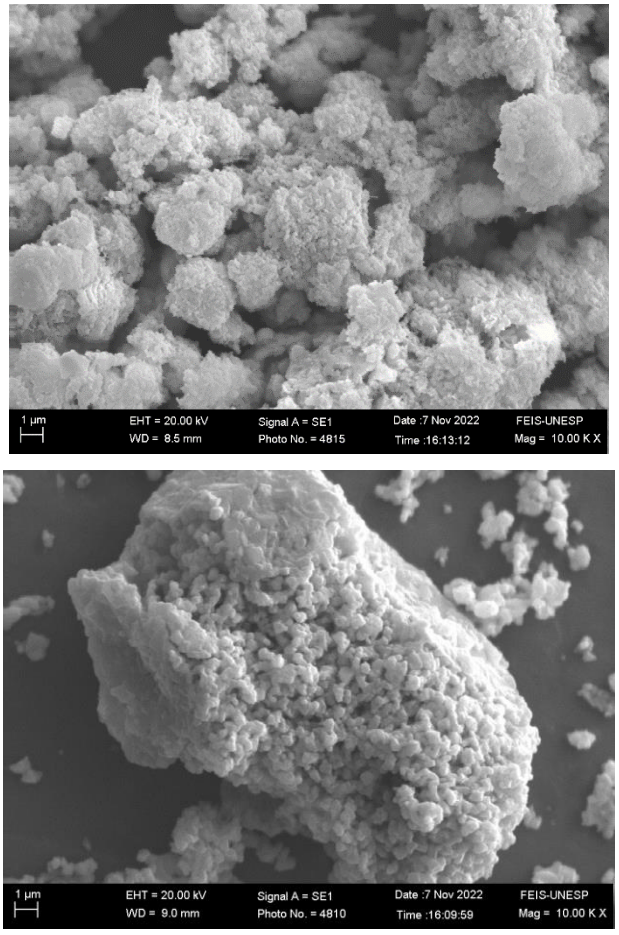


*Figura 31: imagem MEV (a) amostra A1300 e (b) B1300*

Entretanto, nas amostras C1300 e D1300, diferentemente das amostras com PvP 360.000 g/Mol, não ocorre o aparecimento gradual de agulhas, nem mesmo na amostra D1300, e o tamanho de grão também é menor que nas amostras de concentração igual, mas com PvP 360.000 g/Mol, como visto na Figura 30.

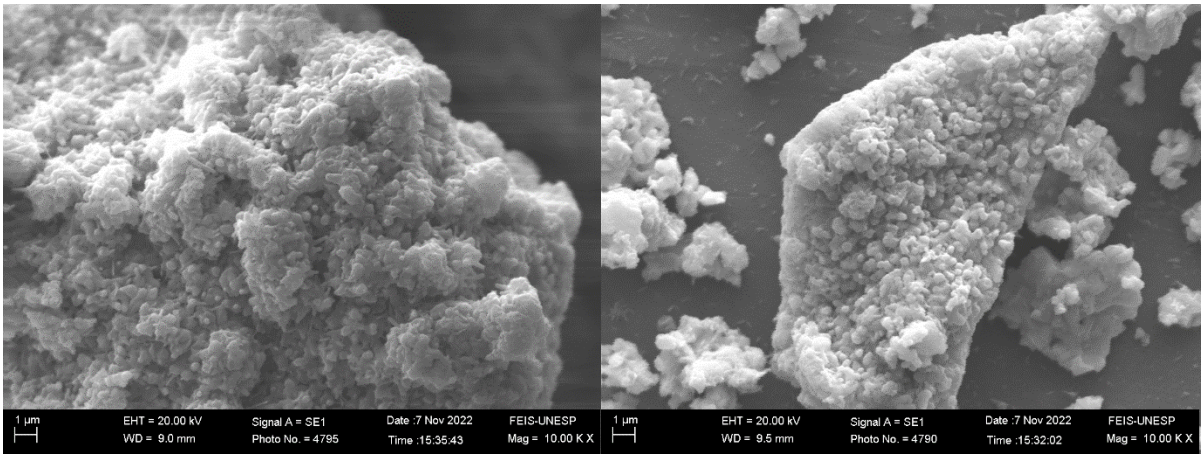


*Figura 32: Imagem MEV (a) amostra C1300 (b) amostra D1300*

Já na amostra E1300, o comportamento fibroso é muito forte e diferente da E360. Nele não é possível identificar uma orientação preferencial, visto que ocorreu a formação de vários núcleos dos quais saem fibras em todas as direções, semelhante a raízes de uma arvore, como pode ser visto na Figura 33. Esta amostra será refeita para verificar a reprodutibilidade do experimento. Outra possibilidade seria aumentar a concentração usada de PvP 1.300.00 g/Mol para averiguar se essa morfologia ocorreria com uma escala maior de tamanho. Contudo, como verificado na caracterização por DRX, sabe-se que a concentração da fase Y123 seria prejudicada com a concentração maior do PvP.

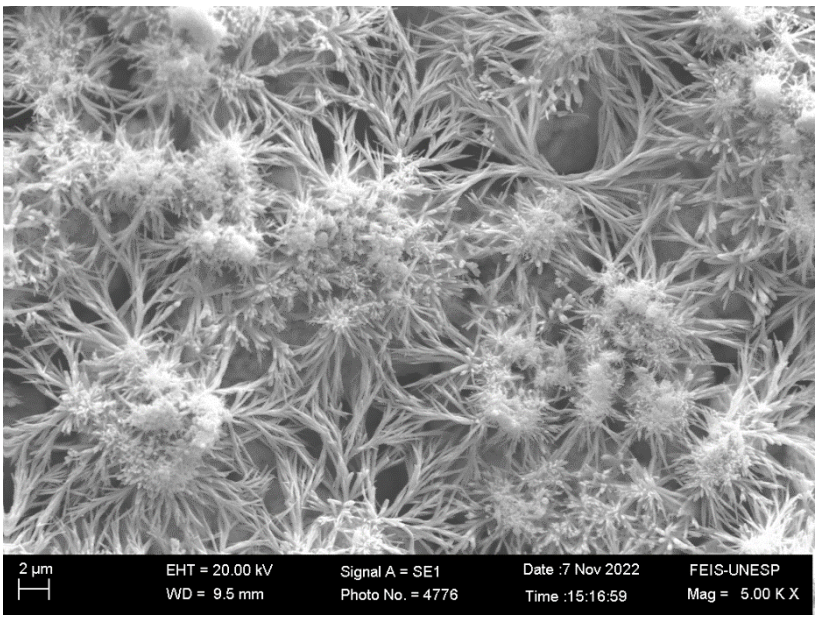

*Figura 33: Imagem MEV amostra E1300*

## 4.4 Análise de infravermelho (FTIR)

Como o foco desta caracterização são materiais poliméricos, a análise foi realizada com as amostras resultantes do primeiro tratamento térmico, onde apenas os solventes foram eliminados. Assim, de modo a facilitar a comparação entre as amostras, os resultados foram divididos em dois gráficos (Figura 37 e Figura 38) onde em cada um são comparados os resultados das diferentes amostras com a mesma massa molar de PvP. Da mesma forma como no DRX, essa comparação gera uma distorção nos picos, mas neste caso, não houve a necessidade de ampliar as imagens. Na amostra A360 temos um gráfico com o padrão do PvP, nem mesmo no anel de vinila é detectada alguma alteração, a associação do PvP com metais tende a não apresentar modificações no FTIR [44], justificada pela natureza da ligação metálica com o PvP. Tal ligação não é identificada por esse método, porém, conclui-se que a ligação ocorre como previsto na literatura, ou seja, não provoca alteração no polímero [45]. Contuydo, a partir da amostra B360, percebe-se uma modificação no primeiro pico de maior intensidade, onde nas faixas próximas a 1650 e 1610 cm-1, há o surgimento de novos picos. Estes picos aumentam de intensidade com o aumento da concentração do PvP e estão relacionados com a presença de alcenos (dois carbonos ligados entre si com uma ligação dupla) [41,42,46]. Para que ocorra esse tipo ligação há duas possibilidades. A primeira é de rompimento da cadeia, assim a ligação de um monômero com outro é rompida e o par de elétrons passa ser dividido entre os dois carbonos da linha do polímero; a segunda possibilidade é que, numa solução reativa com cátions e ácidos, alguma ligação entre carbono e hidrogênio se desfez gerando, assim, uma vacância em uma molécula de polímero. Com isso, a molécula pode se ligar a outra sem ser por meio da polimerização, ou seja, criado ligações que deixam as moléculas em paralelo.

A primeira possibilidade é muito provável, porém o rompimento da cadeia não justificaria a formação de fibras nas amostras com maior concentração. Depois da análise de MEV, a segunda hipótese parece mais próxima de explicar a presença das fibras em um material que não passou pelo processo de fibragem.

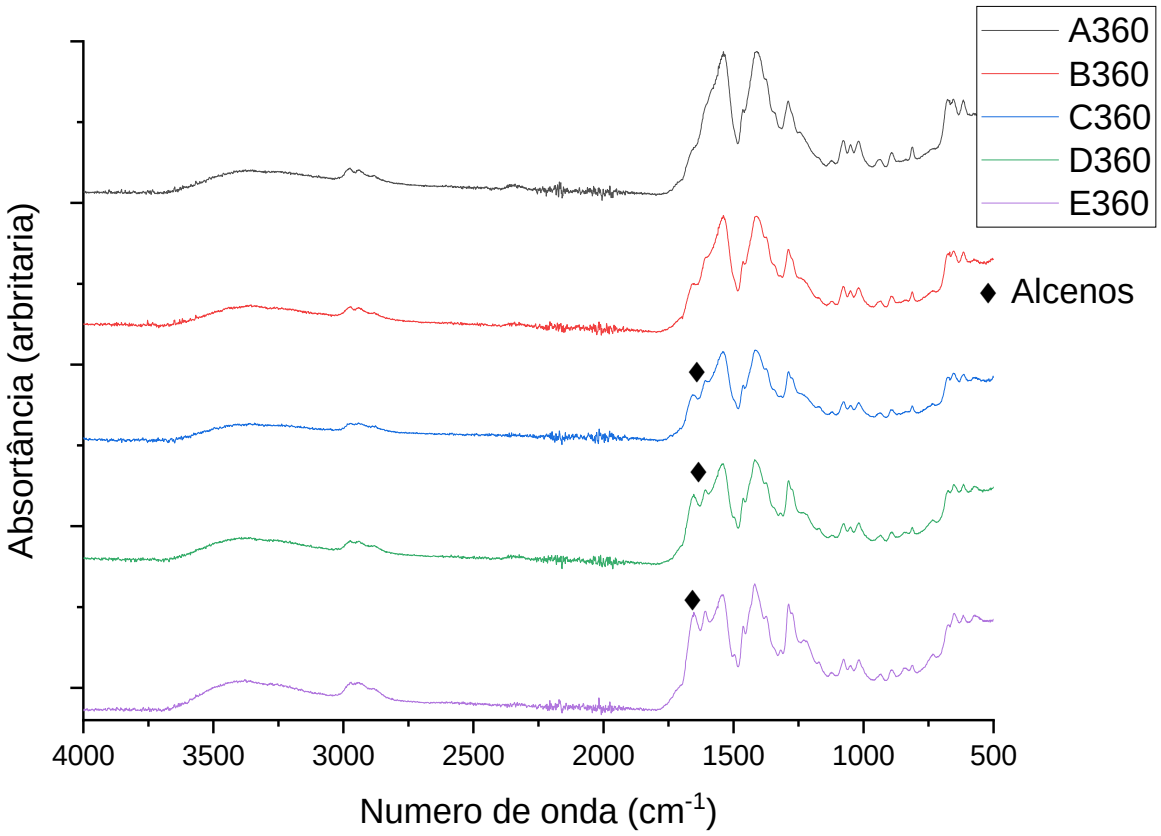


*Figura 34: Espectroscopia de infravermelho das amostras com PvP 360.000g/Mol*

O mesmo comportamento foi observado nas amostras com PvP 1.300.000 g/Mol, permitindo relacionar o surgimento destes picos com o aumento de concentração do PvP, além de ocorrer em diferentes massas molares com visto na Figura 35.

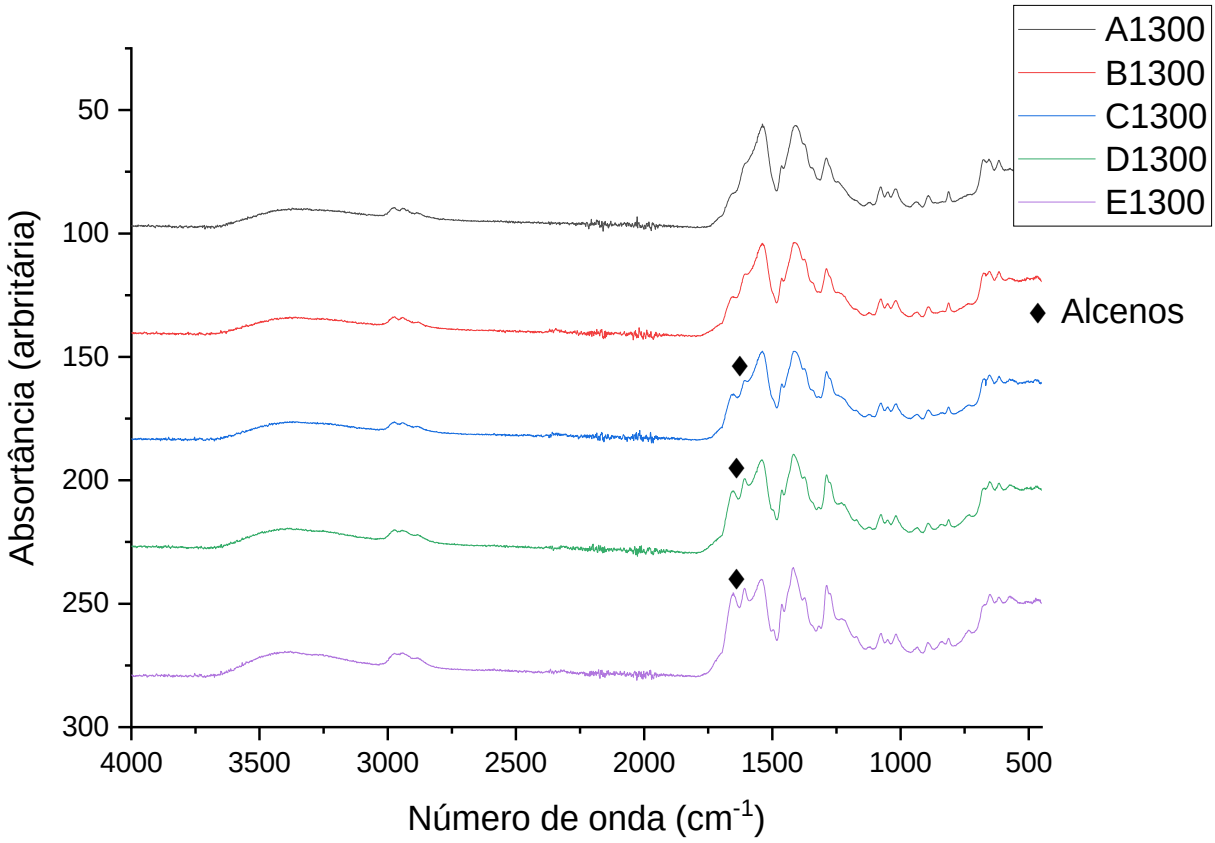


*Figura 35:Espectroscopia de infravermelho das amostras com PvP 1.300.000g/Mol*

## 4.5 Análise termogravimétrica

Para uma análise mais precisa do processo de formação das amostras, a caracterização foi realizada após o terceiro tratamento térmico.

No decorrer das caracterizações onde se percebeu as amostras com maiores diferenças, o ensaio de termogravimetria foi realizado apenas com três amostras de cada massa molar de PvP, selecionando as de maior destaque dentre os ensaios anteriores, sendo as amostras A360, B360, E360, A1300, C1300 e E1300. As amostras A360 e A1300, pois apesar de terem a mesma concentração molar de polímero, apresentaram alterações na presença de cuprato de bário; C360 por sua maior concentração de Y123 e C1300 porque apresentaram fase pura de Y123. Por fim, E360 e E1300 também apresentam distinção quanto a presença de cuprato de bário e devido à presença de formas fibrosas.

Para uma melhor comparação entre amostras as três de cada massa molar foram colocadas em um mesmo gráfico para cada gráfico de TG e DTA.

Nas três amostras ocorre uma perda média de 2% de massa até o início da formação de Y123. Esta perda possivelmente está relacionada com a degradação de resíduos de PvP. Na amostra A360, a formação ocorre antes em 733ºC, enquanto para C360 em 780 ºC e E360 em 750 ºC. Entretanto, a formação de Y123 termina na mesma temperatura para as três amostras em, i.e., 955 ºC e com uma perda média de 12% de massa nesse processo, como pode ser visto na Figura 39.

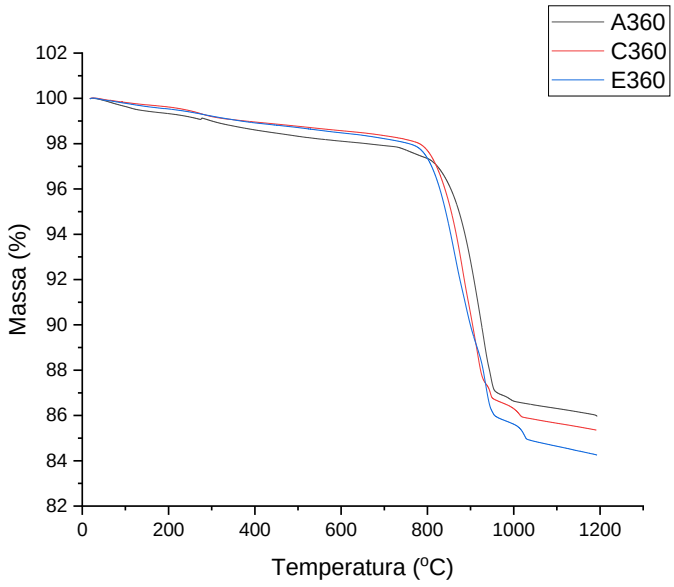


*Figura 36: Análise termogravimétrica amostras com PvP 360.000 g/Mol*

A temperatura de 35ºC apresenta um pico exotérmico em todas as três amostras. Esse pico geralmente indica a presença de uma reação de oxidação ou uma transição no arranjo cristalino. Inicialmente, cogitou-se a possibilidade de oxidação devido ao ensaio ser conduzido em fluxo de ar. No entanto, como as intensidades dos picos são significativamente diferentes e a quantidade de cátions metálicos nas amostras é a mesma, e visto que na temperatura de 60ºC ocorre outro pico relacionado a uma mudança de segunda ordem, o que não seria possível devido à falta de energia suficiente para promover uma mudança de fase cristalina, resta uma terceira hipótese: que os picos foram gerados pela perda de umidade das amostras. Um pico semelhante também é observado em T = 252 e 257 ºC nas amostras A360 e C360, respectivamente. Assim, é mais provável que este pico esteja relacionado a uma mudança de fase cristalina ou ao alívio de tensão devido ao tratamento térmico anterior. Mesmo que as amostras tenham passado pelo mesmo processo, como observado na caracterização por MEV, elas apresentaram estruturas distintas, justificando assim a diferença na intensidade desses picos e até mesmo a ausência do pico de transição de segunda ordem a 250ºC na amostra E360.

Quanto ao pico de cristalização, as temperaturas registradas pelos picos endotérmicos foram de 814, 817 e 831 ºC, nas amostras A360, B360 e C360 respectivamente, mostrando que o aumento da

concentração do PvP aumenta a temperatura de cristalização do Y123. Mesmo com o aumento da temperatura, essas ainda estão dentro do intervalo de formação comumente descrito na literatura, i.e., entre 820 e 850 ºC [47]. A amostra C360 possui um pico de degradação em 885 ºC, abaixo dos 925 ºC da temperatura final de sinterização no forno tubular com fluxo de oxigênio, porém, na caracterização por DRX não foi detectada a presença de alguma fase referente a esta temperatura. Já as amostras A360 e E360 apresentam tal pico de degradação em 950 e 1030 ºC, acima da temperatura de tratamento térmico e de degradação do Y123 [48], são as mesmas amostras que apresentam a fase Y211.

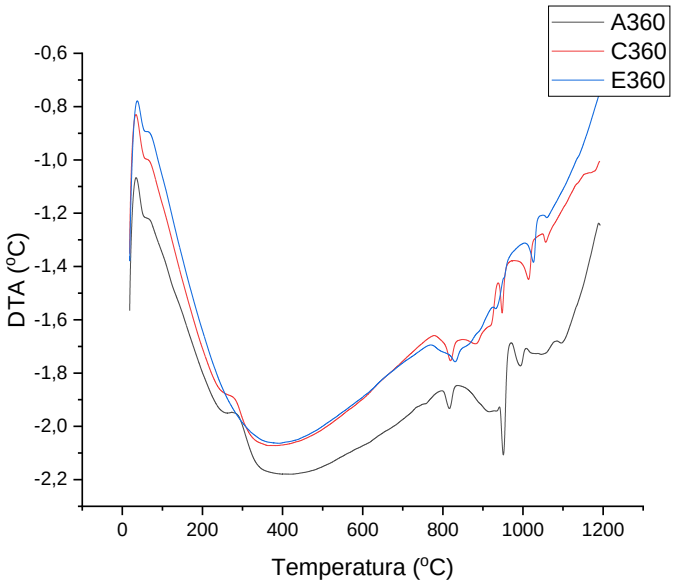


*Figura 37: Análise diferencial de temperatura (DTA) das amostras com PvP 360.000 g/Mol.*

Com as amostras feitas com PvP 1.300.000 g/Mol a perda residual e da cristalização manteve os valores semelhantes aos das amostras com 360.000 g/Mol, entretanto, ocorreu um aumento na temperatura de início da cristalização de 733 ºC da amostra A360 para 800 ºC na A1300; de 780 ºC na C360 para 790 ºC na C1300 e de 750º C na amostra E360 para 775 ºC na E1300. Isto evidencia que ao se utilizar o PvP de massa molar maior, a temperatura de cristalização também aumenta, como visto na Figura 41.

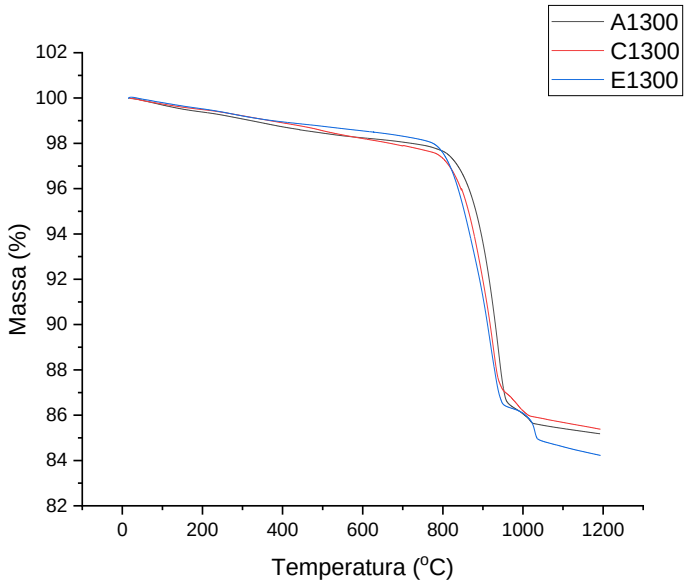


*Figura 38: Análise termogravimétrica amostras com PvP 1.300.000 g/Mol*

Diferentemente das amostras "X360", as amostras produzidas com PvP 1.300.000 g/Mol, cujos os dados de DTA estão mostrados na Figura 39, não apresentam uma ordem crescente com o aumento da concentração do PvP. Começando pela intensidade do pico exotérmico onde a ordem crescente passou a ser A1300, E1300 e C1300. Outra diferença é que nenhuma amostra apresenta alteração ao redor da temperatura de 250ºC, tal como se nota nas amostras A360 e C360. A mudança na ordem permeia também as temperaturas de pico de cristalização, sendo 813 ºC na C1300, 825 ºC na A360 e 835 ºC na E1300, sendo que houve queda da temperatura de pico na amostra C1300 de 4 ºC em relação à C360, aumento de 9 ºC e 4 ºC nas amostras A1300 e E1300 respectivamente.

Novamente, a amostra C apresenta um pico de degradação abaixo de 925ºC, enquanto na amostra A ocorre em 890ºC. Embora ambas as amostras tenham a mesma concentração, os resultados da DRX não apontam uma fase distinta da Y123. Por outro lado, na amostra A1300, também é observado um pico de degradação a 904 ºC, porém os resultados da DRX indicam a presença de fases de óxido de bário e Y211. Por fim, a amostra E1300 tem seu pico de degradação em 1030ºC. Esses resultados evidenciam a influência da concentração e massa molar do PVP na sinterização de Y123. No entanto, no caso do

polímero com massa molar de 1.300.000 g/mol, essa influência não apresenta uma linearidade como no caso do polímero com massa molar de 360.000 g/mol.

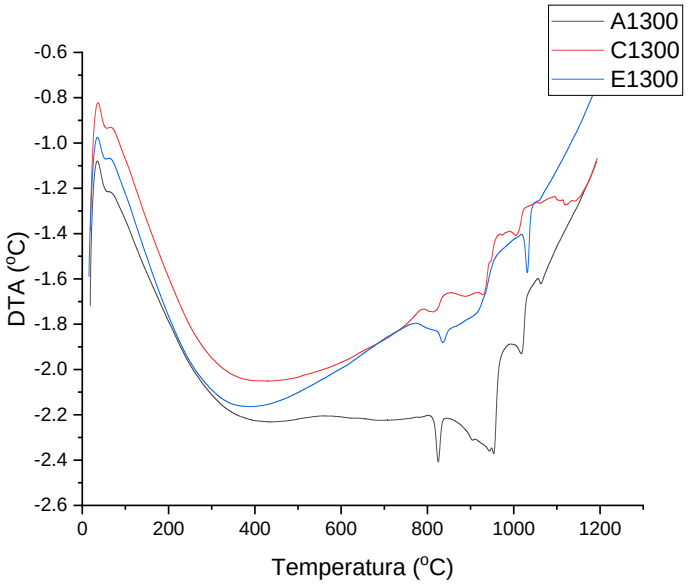


*Figura 39: Análise térmica diferencial DTA amostras com PvP 1.300.000g/Mol*

# 5 Conclusão

Com o uso de vários métodos de caracterização foi possível avaliar aspectos importantes na síntese de Y123. Em todos eles foram observados comportamentos diferentes tanto no aumento de concentração quanto no uso de polímero de massa molar diferente.

O comportamento inesperado dos resultados de viscosidade tem um fator importante em casos de uso da solução precursora usando o método SBS, onde a viscosidade é um fator determinante na formação dos nanofios, sendo indicado o levantamento de curvas de viscosidade em cada um dos polímeros utilizados.

Quanto à formação de fases, a concentração foi confirmada como fator de modificação e foi possível atrelar essa formação de modo que o aumento da pureza da fase Y123 aumenta com a concentração de 0,5:1 mols de meros por acetatos até concentração de 1:1, sendo esta a concentração ideal, uma vez que aumentando a concentração acima dessa, a pureza das fases Y123 diminui. Quanto ao peso molecular, na concentração ideal o PvP com 1.300.000 g/Mol foi verificada a ausência de fases secundárias, enquanto no PvP 360.000 g/Mol a amostra apresentou uma pureza de 98%. Entretanto, nas demais concentrações, o PvP com 360.000 g/Mol possui uma pureza superior ao outro PvP.

A morfologia das amostras vistas pelo MEV foi o aspecto mais notável da influência tanto da concentração quanto da massa molar, onde foi detectada a formação de estruturas fibrosas mesmo com o material passando apenas pelo processo de síntese de solução precursora, comportamento que teve uma hipótese a partir dos resultado de FTIR, e que levantam mais hipóteses sobre a possibilidade de criação de nanoestruturas como as das amostras E1300 com aumento de concentração, ou mesmo, com o uso de PvP com maior massa molar. Entretanto, apesar da diminuição da concentração de fase pura de Y123, este ainda é um aspecto relevante de estudo.

Finalizando, nota-se que o estudo apresenta de forma satisfatória a influência do polímero na produção de amostras de YBCO e fornece informações pertinentes aos estudos em andamento do grupo GSMA.

Referências


[1] J. H. Durrell *et al.*, “Bulk superconductors: A roadmap to applications,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 10, p. 17, Sep. 2018, doi: 10.1088/1361-6668/aad7ce.

[2] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, “Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 13. Jul. 07, 2003. doi: 10.1088/0022-3727/36/13/201.

[3] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and W. S. Kim, “Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, no. 2. Institute of Physics Publishing, Apr. 01, 2015. doi: 10.1088/1468-6996/16/2/023501.

[4] J. R. Claycomb, “Superconductive Passive Devices: Magnetic Shields,” in *Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications*, 2015. doi: 10.1002/9783527670635.ch6.

[5] D. Barna, “High field septum magnet using a superconducting shield for the Future Circular Collider,” *Phys. Rev. Accel. Beams*, 2017, doi: 10.1103/PhysRevAccelBeams.20.041002.

[6] T. Yanamoto, M. Izumi, M. Yokoyama, and K. Umemoto, “Electric Propulsion Motor Development for Commercial Ships in Japan,” *Proc. IEEE*, vol. 103, no. 12, pp. 2333–2343, Dec. 2015, doi: 10.1109/JPROC.2015.2495134.

[7] F. Berg, J. Palmer, P. Miller, and G. Dodds, “HTS System and Component Targets for a Distributed Aircraft Propulsion System,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 27, no. 4, pp. 1–7, Jun. 2017, doi: 10.1109/TASC.2017.2652319.

[8] M. J. Armstrong, C. A. H. Ross, M. J. Blackwelder, and K. Rajashekara, “Propulsion System Component Considerations for NASA N3-X Turboelectric Distributed Propulsion System,” *SAE International Journal of Aerospace*, vol. 5, no. 2. pp. 344–353, Oct. 22, 2012. doi: 10.4271/2012-01-2165.

[9] C. P. Poole, R. Prozorov, H. A. Farach, and R. J. Creswick, *Superconductivity: Third edition*. 2014.

[10] M. Rotta *et al.*, “One-pot-like facile synthesis of YBa2Cu3O7-δ superconducting ceramic: Using PVP to obtain a precursor solution in two steps,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 243, p. 122607, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122607.

[11] M. Rotta, L. Zadorosny, C. L. Carvalho, J. A. Malmonge, L. F. Malmonge, and R. Zadorosny, “YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning,” *Ceram.*

*Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.152.

[12] A. L. Pessoa, M. J. Raine, D. P. Hampshire, D. K. Namburi, J. H. Durrell, and R. Zadorosny, "Successful production of solution blow spun YBCO+Ag complex ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 15, pp. 24097–24101, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.188.

[13] A. M. Caffer *et al.*, "Optimum heat treatment to enhance the weak-linkresponse of Y123 nanowires prepared by SolutionBlow Spinning," *Supercond. Sci. Technol.*, Nov. 2020, doi: 10.1088/1361-6668/abc8d2.

[14] "Heike Kamerlingh Onnes - Facts - NobelPrize.org." https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/onnes/facts/ (accessed Dec. 13, 2020).

[15] V. L. Ginzburg and E. Andryushin, "SUPERCONDUCTIVITY Revised Edition," p. 105, 2004.

[16] E. Snider *et al.*, "Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride," *Nature*, vol. 586, no. 7829, pp. 373–377, Oct. 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2801-z.

[17] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system," *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, Jun. 1986, doi: 10.1007/BF01303701.

[18] "(No Title)." https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/190896/000917985.pdf?sequence=1&isAllowed=y (accessed Dec. 15, 2020).

[19] "The electromagnetic equations of the supraconductor," *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, vol. 149, no. 866, pp. 71–88, Mar. 1935, doi: 10.1098/rspa.1935.0048.

[20] M. Rotta, "Aplicação Da Nova Técnica De Solution Blow-Spinning (SBS) Na Produção De Fios Cerâmicos Supercondutores Nanométricos Dos Sistemas (TR)BCO E BSCCO," *Tese Doutorado*, p. 137, 2018.

[21] "Desenvolvimento de Mancais Magnéticos Supercondutores - PDF Download grátis." https://docplayer.com.br/65533077-Desenvolvimento-de-mancais-magneticos-supercondutores.html (accessed Nov. 29, 2020).

[22] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of superconductivity," *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 5, pp. 1175–1204, Dec. 1957, doi: 10.1103/PhysRev.108.1175.

[23] L. N. Cooper, "Bound Electron Pairs in a Degenerate Ferxai Gas."

[24] "Cooper_pairs.jpg (JPEG Image, 400 × 278 pixels)."

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/da/Cooper_pairs.jpg (accessed Dec. 01, 2020).

[25] "The Nobel Prize in Physics 1987 - NobelPrize.org." https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary/ (accessed Dec. 13, 2020).

[26] W. D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. 2007.

[27] P. PUREUR, "SUPERCONDUTIVIDADE: CEM ANOS DE DESAFIOS," *Rev. USP*, 2012, doi: 10.11606/issn.2316-9036.v0i92p142-156.

[28] E. B. Mano and L. C. Mendes, "Introdução a polímeros," *Ed. Edgard Blucher LTDA*, vol. 1, p. 191, 2004.

[29] M. I. Loría-Bastarrachea, • W Herrera-Kao, J. V Cauich-Rodríguez, J. M. Cervantes-Uc, • H Vázquez-Torres, and A. A. ´ Vila-Ortega, "A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone)", doi: 10.1007/s10973-010-1061-9.

[30] K. H. Wu, Y. R. Wang, and W. H. Hwu, "FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)–Cu(II) complex," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 2, pp. 195–200, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00261-6.

[31] C. Peniche, D. Zaldívar, M. Pazos, S. Páz, A. Bulay, and J. S. Román, "Study of the thermal degradation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry–FTIR," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 485–493, Oct. 1993, doi: 10.1002/APP.1993.070500312.

[32] S. V. Canevarolo Jr., "Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros," *Ciência dos Polímeros um texto básico para tecnólogos e Eng.*, pp. 139–168, 2006.

[33] "(No Title)." http://qnint.sbq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=jSk7dFagsfhIxlmNiCwDBhbFrE2eVdwlzWIRjNS4OJDbghVowVt3p8G3OYZMhLwlzpMtkTUulZA5zNo9VHGWwQ (accessed Oct. 06, 2022).

[34] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li, and Y. Xia, "Poly (vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions," *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8563–8570, Sep. 2006, doi: 10.1021/la061323x.

[35] A. Mara De Amorim, "UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESPECTROSCÓPICAS E ELETROQUÍMICAS DE COMPLEXOS FORMADOS ENTRE O POLÍMERO

POLIVINILPIRROLIDONA [PVP] E SAIS DE COBRE(II),” 2010.

[36] M. Rotta *et al.*, “Synthesis of Y2BaCuO5 nano-whiskers by a solution blow spinning technique and their successful introduction into single-grain, YBCO bulk superconductors,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 3, pp. 3948–3953, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.11.068.

[37] M. Rotta, M. Motta, A. L. Pessoa, C. L. Carvalho, W. A. Ortiz, and R. Zadorosny, “Solution blow spinning control of morphology and production rate of complex superconducting YBa 2 Cu 3 O 7−x nanowires,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 9, pp. 9045–9050, May 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01236-w.

[38] M. Rotta, L. Zadorosny, C. L. Carvalho, J. A. Malmonge, L. F. Malmonge, and R. Zadorosny, “YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning,” *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.152.

[39] E. S. Medeiros, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, W. J. Orts, and L. H. C. Mattoso, “Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, no. 4, pp. 2322–2330, Aug. 2009, doi: 10.1002/app.30275.

[40] “Viscosímetro Cannon Fenske Líquidos Transparentes - Laborglas.” https://www.laborglas.com.br/produtos/vidrarias-laborglas/pecas-para-derivados-do-petroleo-conforme-normas-astm/viscosimetro-cannon-fenske-liquidos-transparentes (accessed Aug. 10, 2023).

[41] J. McMurry, R. M. Matos, and Noveritis do Brasil., “Química orgânica : combo”.

[42] “Polyvinylpyrrolidone - Optional[ATR-IR] - Spectrum - SpectraBase.” https://spectrabase.com/spectrum/2iLmZSGrL5s (accessed Jan. 26, 2023).

[43] C. G. Mothé and A. D. Azevedo, “Análise Térmica de Materiais,” *Editora*, p. 325, 2002.

[44] A. M. Abdelghany, M. S. Mekhail, E. M. Abdelrazek, and M. M. Aboud, “Combined DFT/FTIR structural studies of monodispersed PVP/Gold and silver nano particles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 326–332, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.05.262.

[45] H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, and S. Ding, “Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 449–453, Dec. 2005, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2005.05.005.

[46] “Tabela de espectro IV.” https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table (accessed Jan. 26,

2023).

[47] L. C. Pathak and S. K. Mishra, “A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, no. 9. Sep. 01, 2005. doi: 10.1088/0953-2048/18/9/R01.

[48] N. Yahya and M. H. Zakariah, “Synthesis and characterization of YBa2Cu3O 7(Y123) via sol-gel method for development of superconducting quantum interference device magnetometer,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 10, pp. 8147–8152, Oct. 2012, doi: 10.1166/JNN.2012.4527.

encpan