RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 02/03/2021.

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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA

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

Ilha Solteira

2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

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

ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA

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

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

Ilha Solteira – SP

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586a

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

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

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

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

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

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTOR: ALEX NASCIMENTO BITENCOURT DA SILVA
ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

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

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

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

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

Ilha Solteira, 02 de setembro de 2019

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

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

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

Marie Curie

Agradecimentos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

Obrigado.

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

Lista de Figuras

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

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

Lista de Tabelas

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

Lista de Quadros

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

Lista de Abreviações

Ac – ácido cítrico

Ac:PVP – razão acetato por PVP

Beads – gotas

Co – cobalto

Cu – cobre

CuO – óxido de cobre II

DRX – difratometria de raio-x

DTG – termogravimetria derivada

EG – etileno glicol

Eu – európio

Fe – ferro

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HTSC – supercondutores de alta temperatura crítica

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

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MO – óxidos de metais de transição

MPPM – método dos precursores poliméricos modificados

N – nitrogênio

Ni – níquel

O – oxigênio

PVP – poli(vinilpirrolidona)

SBS – fiação por sopro (Solution Blow Spinning)

TG – analise termogravimétrica

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

Zn – zinco

ω – velocidade de rotação do coletor

Sumário

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

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

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

Capítulo 5

CONCLUSÃO

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

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

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

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

5.1 - Perspectivas de trabalhos futuros

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

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

doi:10.1007/BF00402588

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

599. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.266

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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