

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JESIEL VIEIRA LINO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS DE FOSFATO DE
TUNGSTÊNIO CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA,
OURO E PLATINA

Poços de Caldas/MG

2013

Jesiel Vieira Lino

Preparação e caracterização de vidros de Fosfato de Tungstênio contendo nanopartículas metálicas de prata, ouro e platina.

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas. Área de concentração: Materiais Amorfos e Semicristalinos.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

Poços de Caldas-MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo em minha vida.

Aos meus pais, Geraldo Lino e Maria do Rosário pelo amor, carinho, oportunidades que me deram e que sempre apoiaram as minhas escolhas. E minhas irmãs Erica e Juliana por sempre me incentivar nos estudos.

A minha namorada Carolina, pelo amor, companheirismo, paciência e compreensão que tem comigo.

Ao meu orientador Dr. Gaël Yves Poirier pela orientação desde a graduação, por todos os conhecimentos me passado, incentivos, sugestões e pela grande ajuda tanto na graduação quanto no mestrado.

Aos diretores do L.A Teixeira pelas horas de trabalho cedidas para meus estudos.

Ao LabIQ da Unifal-Mg, pelas medidas de Análise Térmica Diferencial

Ao Lab. De Cristalografia da Unifal-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto pela medida de Difração de Raio-X.

Ao Laboratório de Materiais Fotônicos da UNESP-Araraquara coordenado pelo Prof. Dr. Sidney J.L Ribeiro pelas medidas de espalhamento Raman.

Ao Prof. Dr. Leonardo Damasceno pela disponibilização do espectrofotômetro UV-Visível.

A todos os meus amigos, que mesmo muitos estando longe, sempre me apoiaram e ajudaram quando precisei.

RESUMO

Foram preparadas amostras vítreas no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com porcentagens de WO_3 de 30%, 40% e 50% em mol. Agentes oxidantes como CeO_2 e Sb_2O_3 foram utilizados para obter vidros com maior transparência no visível. Foi possível obter amostras vítreas transparentes e homogêneas com porcentagem em mol de 0,1% de Au^{3+} , 0,1% de Pt^{4+} e 0,1% de Ag^+ . Foi observado que a incorporação de agentes oxidantes influencia nas propriedades térmicas dos vidros obtidos e que o mecanismo predominante de cristalização é superficial em todas as amostras. Medidas de espalhamento Raman permitiram acessar parâmetros estruturais da rede vítrea, a qual é composta por cadeias mistas de tetraedros PO_4 e octaedros WO_6 , com presença de agregados de octaedros WO_6 para as amostras contendo 40% e 50% em mol de WO_3 . Os vidros dopados (Ag, Au e Pt) e tratados termicamente apresentaram uma intensa banda de absorção na região do visível atribuída à ressonância de plasmons de nanopartículas metálicas presentes na rede vítrea, visto que a amostra não dopada assim como as amostras não tratadas não apresentam os mesmos padrões de absorção nessa região. Os resultados de DSC em conjunto com resultados de difração de raios X sugerem que a presença de nanopartículas induz a precipitação volumétrica de WO_3 monoclinico, o qual nucleia a fase principal de fosfato duplo de tungstênio e sódio NaWO_2PO_4 para cristalização da matriz vítrea. Finalmente, medidas de espalhamento Raman mostraram que a amostra dopada com nanopartículas de ouro apresenta um espectro Raman diferente das demais amostras (dopadas com Ag, Pt e não dopada), sugerindo a ocorrência de um possível efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) nessa amostra dopada com ouro.

Palavras Chaves: Vidros, tungstênio, fosfato, nanopartículas, ouro, prata, platina.

ABSTRACT

Glass samples were prepared by the melt-quenching method using sodium polyphosphate and tungsten oxide with WO_3 contents varying from 30 mole% to 50 mole%. Oxidizing agents (CeO_2 and Sb_2O_3) have been used to avoid tungsten reduction and produce glass samples with higher transparency in the visible. These glasses were doped with noble metals using salts precursors Au_2O_3 , PtCl_4 and AgNO_3 . Transparent and homogeneous glasses containing 0,1 mole% of each metallic salt were successfully obtained. UV-visible spectra confirmed transparency of the doped and undoped glasses containing oxidizing agents CeO_2 and Sb_2O_3 . Raman spectroscopy was useful to access structural parameters of the glass network, which is built-up of PO_4 and WO_6 units, with WO_6 clusters in the most WO_3 concentrated samples. The doped glasses (Ag, Au and Pt) heat treated above the glass transition temperature exhibit an intense absorption band in the visible with a specific absorption maximum for each doped sample which has been attributed to surface plasmon resonance of metallic nanoparticles precipitated inside the glass network. DSC together with X-ray diffraction results allowed proposing a crystallization mechanism in which metallic nanoparticles are able to induce precipitation of monoclinic WO_3 and further precipitation of tungsten sodium phosphate NaWO_2PO_4 . Finally, Raman investigations showed that the gold-doped sample exhibits a different Raman spectrum when compared with the other doped and undoped samples, suggesting a possible SERS effect which can be related with a resonance between the laser wavelength (633nm) and the plasmon resonance absorption band in this gold-doped sample.

Key Words: Glass, tungsten, phosphate, nanoparticles, gold, silver, platinum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) Representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.....	15
Figura 2 – Volume versus Temperatura de um líquido submetido a resfriamento.....	16
Figura 3 – Sítios tetraédricos fosfato, Q^3 ultrafosfato - Q^2 metafosfato - Q^1 pirofosfato - Q^0 ortofosfato.....	18
Figura 4 – Deslocamento da nuvem de elétrons livre em relação ao núcleo.....	20
Figura 5 – Curva típica de uma análise térmica diferencial de um vidro, onde a T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x temperatura de cristalização, T_m temperatura de fusão...	28
Figura 6 - Espalhamento RAMAN stokes (a) anti-stokes (b).....	31
Figura 7 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.....	34
Figura 8 – Vidros NW50, NW40 e NW30 sem agente oxidante.....	37
Figura 9 – Vidros dopados com cério NW50Ce, NW40Ce e NW30Ce e dopados com antimônio NW50Sb, NW40Sb e NW30Sb.....	37
Figura 10 – Vidros dopados com metais nobres (Au, Pt).....	38
Figura 11 - Espectros de absorção das amostras NW50Sb, NW50SbAg, NW50SbAu e NW50SbPt entre 400nm e 1100nm (a) e espectro ampliado na região de 500nm a 650nm (b).....	39
Figura 12 – Espectros Raman das amostras NW30, NW40 e NW50 e referências cristalinas $NaPO_3$, WO_3 e Na_2WO_4	40
Figura 13 – Curvas DTA dos vidros NW30, NW40 e NW50.....	42
Figura 14 – Curvas DTA dos vidros NW40, NW40Ce e NW40Sb.....	43
Figura 15 – Curvas DTA dos vidros NW50, NW50Ce e NW50Sb.....	44

Figura 16 – Curvas DTA dos vidros NW40Ce, NW40CeAu e NW40CePt.....	45
Figura 17 – Curvas DTA dos vidros NW50Ce, NW50CeAu e NW50CePt.....	46
Figura 18 – Curvas DTA dos vidros NW40Sb, NW40SbAu e NW40SbPt.....	46
Figura 19 – Curvas DTA dos vidros NW50Sb, NW50SbAu e NW50SbPt.....	47
Figura 20 – Curvas DTA da amostra NW50CePt maciça e em pó.....	49
Figura 21 – Curva DTA da amostra NW50CeAu maciça e em pó.....	49
Figura 22 – Curvas DTA da amostra NW50SbAu maciça e em pó.....	50
Figura 23 – Curvas DTA da amostra NW50SbPt maciça e em pó.....	50
Figura 24 – Fotografias dos vidros dopados e não dopados antes e após tratamento térmico.....	53
Figura 25 – Fotografias dos vidros dopados e não dopados antes e após tratamento térmico com iluminação posterior.....	54
Figura 26 – Espectros de absorção no UV-Vis dos vidros NW50Sb não tratado e tratados...56	56
Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbAg01 não tratado e tratados.....	57
Figura 28 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbAu01 não tratado e tratados.....	58
Figura 29 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbPt01 não tratado e tratados.....	59
Figura 30 - Curvas DSC do vidro NW50Sb não dopado e dopado com nanopartículas metálicas de Ag, Au e Pt.....	60
Figura 31 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de transição vítrea T _g	61
Figura 32 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de início de cristalização T _x	63

Figura 33 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de cristalização T_c	64
Figura 34 – Difratoogramas de raios X da amostra NW50Au01 tratada a 550°C durante 6 horas, 96 horas e 168 horas.....	65
Figura 35 – Espectros Raman dos vidros NW50Sb não dopados e dopados após tratamento térmico a 550°C.....	66
Figura 36 – Espectros Raman dos vidros NW50Sb não dopados e dopados após tratamento térmico a 550°C normalizados no máximo do espectro.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados.....	27
Tabela 2 – Vidros obtidos.....	35
Tabela 3 – Temperaturas características dos vidros preparados.....	47
Tabela 4 – Composição dos vidros dopados com metais nobres.....	52
Tabela 5 – Espessura dos vidros após o polimento.....	55
Tabela 6 – Temperaturas características dos vidros após tratamento térmico.....	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

% – Porcentagem

a.C – Antes de Cristo

Ag – Prata

AgNO₃ – Nitrato de Prata

Au – Ouro

Au₂O₃ – Óxido de ouro

CeO₂ – Óxido de cério

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

FTIR – Espectroscopia Infravermelho

Na₂CO₃ – Carbonato de sódio

Na₂O – Óxido de sódio

NaPO₃ – Fosfato de sódio

NH₄H₂PO₄ – Fosfato de amônio

NPs – Nanopartículas

P – Fósforo

P₂O₅ – Pentóxido de fósforo

Pt – Platina

PtCl₄ – Cloreto de platina

Q⁰ – Ortofosfato

Q¹ – Pirofosfato

Q² – Metafosfato

Q³ – Ultrafosfato

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Sb₂O₃ – Óxido de antimônio

SERS – Espalhamento Raman intensificado por superfície

SPR – Ressonância de plasmons superficiais

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_L – Temperatura de líquido

T_m – Temperatura de fusão

T_x – Temperatura de início de cristalização

UV – ultravioleta

VIS – Visível

WO₃ – Óxido de tungstênio

SUMÁRIO

I – Introdução	13
I.1 – História do vidro	14
I.2 – Vidros: definição e conceitos	15
I.3 – Vidros fosfatos	17
I.4 – Vidros fosfatos de tungstênio	18
I.5 – Nanopartículas metálicas e plasmons de superfície	19
I.6 – Efeito SERS	20
II – Justificativa e resultados esperados	22
III – Objetivos	23
III.1 – Objetivos gerais	23
III.2 – Objetivos específicos	23
IV – Metodologia	26
IV.1 – Síntese dos vidros	26
IV.2 – Precipitação de nanopartículas	27
IV.3 – Técnicas de caracterização	27
IV.3.1 – Análise térmica DSC e DTA	27
IV.3.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível	30
IV.3.3 – Espectroscopia de espalhamento Raman	30
IV.3.4 – Difração de raios X pelo método do pó	33

V – Resultados e Discussão	35
V.1 – Vidros precursores sem tratamento térmico	35
V.1.1 – Obtenção e aspecto dos vidros precursores	35
V.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível	39
V.1.3 – Espectroscopia Raman	40
V.1.4 – Análise térmica	41
V.2 – Vidros após tratamento térmico	51
V.2.1 – Obtenção e aspecto dos vidros tratados	51
V.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível	54
V.2.3 – Análise térmica	60
V.2.4 – Difração de raios X pelo método do pó	64
V.2.5 – Espectroscopia Raman	66
VI – Conclusão	68
VII – Referências	69

I - Introdução

Vidros hospedeiros de nanopartículas metálicas de metais nobres apresentam interessantes aplicações em fotônica¹ devido, principalmente, ao efeito de ressonância de plasmons superficiais (SPR). Este fenômeno, proveniente de efeitos quânticos nos nanocristais metálicos, pode ser explicado como oscilações coletivas de elétrons na superfície das nanopartículas² e vem sendo utilizado em dispositivos plasmônicos³ e sensores⁴.

Vidros óxidos contendo metais pesados têm aplicações em óptica por apresentarem altos valores de índice de refração linear e não linear⁵. Além dos efeitos não lineares, outras propriedades como baixa absorção de dois fótons e efeito Kerr ultra-rápido, classificam estes materiais como candidatos a chaveadores ou fibras ópticas para aplicações no campo da fotônica apresentando grande interesse tecnológico⁵.

Vidros de fosfato de tungstênio apresentam interessantes propriedades ópticas como fotocromismo volumétrico quando exposto a laser no visível, o que torna possível sua aplicação como memórias ópticas^{6,7}, índice de refração comparável aos vidros Calcogenetos⁸, ótima estabilidade térmica, sendo que vidros com porcentagem em mol maior ou igual a 20% em WO_3 não apresentam cristalização ou fusão no intervalo de 200-1200 °C⁹.

A proposta principal desse trabalho é preparar e caracterizar vidros transparentes de fosfato de tungstênio no sistema binário $NaPO_3-WO_3$ contendo nanopartículas metálicas de Ag, Au e Pt. Espera-se que estes materiais vítreos apresentem diversas novas propriedades em relação ao vidro precursor. Assim, pretende-se avaliar principalmente a influência da presença dessas nanopartículas nos comportamentos térmicos e ópticos dos vidros. Estudos anteriores mostraram que os vidros de fosfato de tungstênio apresentam cristalização predominantemente nucleada pela superfície, o que impede a obtenção de vitrocerâmicas contendo cristalitos de WO_3 de tamanho controlado e com distribuição homogênea. A obtenção desses vidros contendo nanopartículas de metais nobres pode modificar os mecanismos de cristalização dos vidros hospedeiros assim como permitir novas propriedades ópticas como efeitos não lineares, aumento da eficiência de luminescência de terras raras ou ainda aumento da intensidade de espalhamento Raman (efeito SERS).

I.1 - História do Vidro

Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia “*Naturalis Historia*” atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis¹⁰.

Até 1500 a.C., o vidro tinha pouca utilidade prática e era empregado principalmente como adorno. A partir desta época, iniciou-se no Egito a produção de recipientes da seguinte maneira: a partir do vidro fundido faziam-se filetes que eram enrolados em forma de espiral em moldes de argila. Quando o vidro se esfriava tirava-se a argila do interior e se obtinha um frasco, que pela dificuldade de obtenção era somente acessível aos muito ricos.

Por volta de 300 a.C., uma grande descoberta revolucionou o vidro: o sopro, que consiste em colher uma pequena porção do material em fusão com a ponta de um tubo (o vidro fundido é viscoso como o mel) e soprar pela outra extremidade, de maneira a se produzir uma bolha no interior da massa que passará a ser a parte interna da embalagem¹¹.

Durante o Império Romano houve um grande desenvolvimento dessa atividade, produzindo-se fornos capazes de atingir temperaturas suficientemente altas para fundir matérias-primas diversas.

Porém, só no final do século XVIII foi que a indústria prosperou. Em meados desse século, o rei francês Luís XIV reuniu alguns mestres vidreiros e montou a Companhia de Saint-Gobain, uma das mais antigas empresas do mundo. A indústria de vidro baseada na produção em massa nasceu da Revolução Industrial, em particular na indústria automotiva do século XX.

Atualmente as maiorias das pesquisas estão concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão. Nos últimos 20 anos foram desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel (totalmente químico em que não se usa a fusão) e os processos baseados na deposição química de vapor. No que diz respeito às outras famílias de vidros que não os óxidos, têm sido objeto de estudo os vidros haletos, calcogenetos e calcohaletos¹⁰.

I.2 - Vidros: definição e conceitos

Na literatura encontram-se várias definições para o vidro. Michael Faraday, em 1830, definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”.

Em 1947, Zachariasen publicou um artigo, intitulado “*The Atomic Arrangement in Glass*” (O Arranjo Atômico em Vidros), onde afirmava que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade¹⁴ (FIGURA 1).

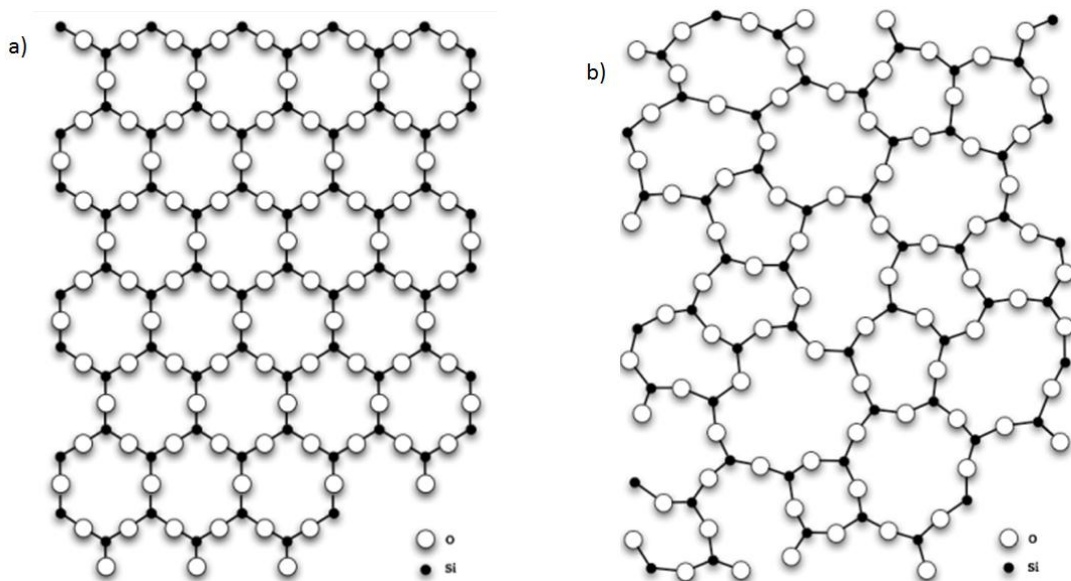


Figura 1 - (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O.(2001, p. 9-22)

As definições mais modernas para vidros usam expressões como “sólido não-cristalino” e “sólido amorfo”. Em 1991 Zarzycki definiu vidro como sendo um “sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”, mas uma das definições mais completas para o vidro foi formulada por Shelby em 1997 onde ele diz que “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de

transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro¹⁰.

A produção de vidro pelo método convencional de fusão/resfriamento tem como princípio a mistura de materiais de partida que são fundidas a certa temperatura para que o líquido homogêneo seja super-resfriado sem cristalizar-se. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea, na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas. (FIGURA 2)

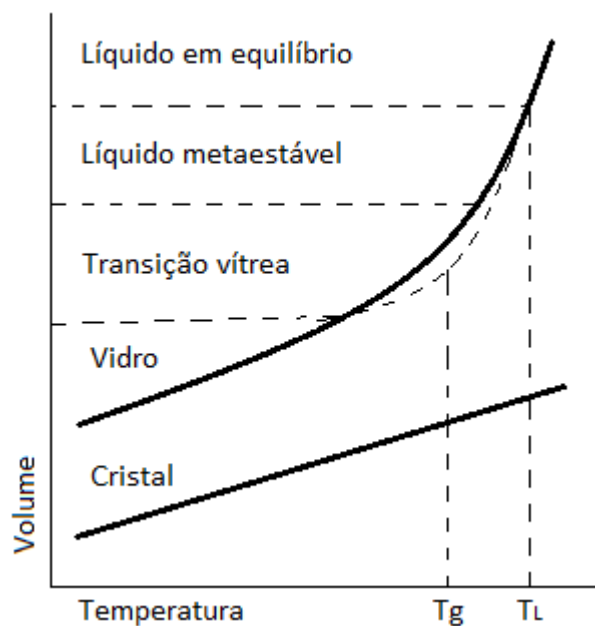


Figura 2 – Volume versus Temperatura de um líquido submetido a resfriamento.

Fonte: ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O.(2001, p. 9-22)

O fundido ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de líquido (T_L) atravessa uma região de equilíbrio metaestável. Durante o processo de cristalização, faz-se necessário certo tempo para que as pequenas unidades se orientem, até atingirem as posições adequadas para formar o cristal. É por isto, que um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se a cristalização não ocorrer o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de T_L . Conforme a temperatura diminui, aproxima-se de uma condição em que a mobilidade, em nível atômico, dentro do líquido, torna-se bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de

temperaturas denominada transição vítrea. Por definição, o ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como T_g . A T_g é o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional). Reiterando: quando um vidro é formado a partir de um fundido, o processo envolve a homogeneização dos componentes acima de T_L , e o resfriamento abaixo de T_g . A velocidade de resfriamento deve ser suficientemente elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais, uma vez que o vidro completamente não-cristalino é uma situação ideal. No outro extremo, temos o cristal ideal. A velocidade de resfriamento necessária depende das cinéticas de nucleação e crescimento¹⁰.

I.3 - Vidros fosfatos

Os vidros de fosfato são formadores vítreos bem conhecidos pelo fato de ter uma alta capacidade de vitrificação assim como dissolver elevadas quantidades de outros formadores vítreos e modificadores de rede sem perder estabilidade térmica¹⁶. Essas propriedades específicas se devem à habilidade dos óxidos de fósforo de formar redes covalentes lineares, bidimensionais e tridimensionais que aumentam a viscosidade no estado líquido e favorecem a formação vítrea. A incorporação de modificadores de rede como óxidos alcalinos no pentóxido de fósforo P_2O_5 resulta na despolimerização progressiva da rede covalente tridimensional formada pelos tetraedros PO_4 formando três ligações P-O-P de ponte. Essa despolimerização resulta na diminuição progressiva da viscosidade e formação de unidades de fosfato terminais (ligações P-O terminais). Por isso, a incorporação de grande quantidade de modificadores resulta na quebra da rede covalente e formação de unidades iônicas isoladas sem habilidade de vitrificação¹⁷. A Figura 3 mostra os diferentes sítios tetraédricos de um vidro fosfato.

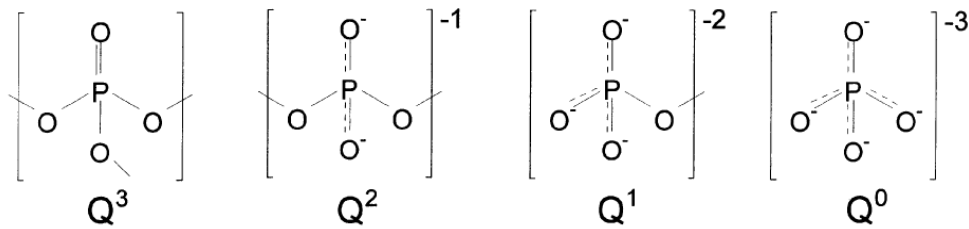


Figura 3 –Sítios tetraédricos fosfatos , Q³ ultrafosfato - Q² metafosfato - Q¹ pirofosfato - Q⁰ ortofosfato.

Fonte: BROW, R. K. (2000, p. 1-28)

O composto NaPO₃ conhecido como metafosfato de sódio ou sal de Graham, é formado pela mistura em proporção 1:1 de P₂O₅ e Na₂O e é constituído de cadeias lineares de tetraedros PO₄ possuindo dois oxigênios terminais (P-O⁻ e P=O) e dois oxigênios de ponte com outros tetraedros (P-O-P). Os produtos comerciais vendidos como sal de Graham ou metafosfato de sódio ou hexametafosfato de sódio são geralmente compostos semi-cristalinos obtidos do resfriamento da mistura líquida de P₂O₅-Na₂O. Entretanto, esses compostos, apesar de serem vendidos com a mesma denominação e mesma fórmula NaPO₃, apresentam propriedades diferentes em função do fornecedor ou lote devido às diferenças nos parâmetros de síntese como temperatura de fusão, tempo de fusão e velocidade de resfriamento do líquido. Essas variações resultam em compostos apresentando tamanho de cadeias variáveis (número médio de tetraedros por cadeia) e, portanto, propriedades físico-químicas diferentes (viscosidade, habilidade de vitrificação).

I.4 - Vidros de fosfatos de tungstênio

Vidros de fosfato de tungstênio foram amplamente investigados devido às diversas propriedades específicas oriundas da incorporação de WO₃ na matriz fosfato. Esses vidros apresentam uma estabilidade térmica extremamente alta e algumas composições não apresentam o fenômeno de cristalização geralmente observado no aquecimento de vidros⁹. Essa propriedade foi relacionada com o caráter de intermediário do WO₃ que se insere dentro da rede covalente de fosfato na forma de octaedros WO₆, aumentando assim consideravelmente a conectividade da rede vítrea e a viscosidade do composto no estado líquido. As composições com altas porcentagem em mol de WO₃ apresentam ainda

propriedades ópticas não-lineares e propriedades fotossensíveis associadas à formação de clusters de WO_6 altamente polarizáveis na matriz vítrea^{18,19}.

A obtenção de vitrocerâmicas contendo WO_3 cristalino seria, portanto, interessante e inovador do ponto de vista fundamental e tecnológico. Entretanto, a alta estabilidade térmica dessas composições impede a cristalização controlada da fase desejada. Núcleos de cristalização como nanopartículas de metais nobres podem favorecer essa cristalização no meio amorfo a permitir o controle das etapas de nucleação e crescimento. Além disso, a obtenção de nanopartículas metálicas de Pt e Au nesses vidros nunca foi reportada e deve conferir novas propriedades ópticas como não linearidade, aumento de luminescência ou aumento da intensidade de espalhamento Raman (efeito SERS).

I.5 - Nanopartículas metálicas e Plasmons de superfície

Nanopartículas é o nome dado a materiais com tamanhos de 1 a 100 nm. Devido a essa dimensão reduzida, materiais contendo nanopartículas apresentam propriedades ópticas, termodinâmicas, mecânicas, magnéticas e elétricas que diferem das observadas nos materiais macroscópicos e essas propriedades dependem do tamanho e forma das nanopartículas^{20,24}.

Vidros contendo nanopartículas (NPs) metálicas são definidos na literatura como nanocompósitos metal-dielétrico^{13,25}.

A obtenção de nanopartículas metálicas em vidros também é bastante estudada devido às propriedades ópticas específicas que podem ser obtidas como comportamento não linear ou aumento de luminescência quando dopados com terras raras.

O efeito de ressonância de plasmons superficiais ocorre quando há absorção da luz pelas nanopartículas metálicas. A ressonância de plasmons superficiais é descrita na literatura como sendo a oscilação coerente dos elétrons, oscilação da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo que cria uma densidade de carga (FIGURA 4), induzida por interação com o campo eletromagnético da radiação eletromagnética incidente^{13,26}. Esses efeitos causam uma mudança nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas nos vidros contendo nanopartículas. A suscetibilidade óptica não-linear é o efeito de maior interesse nos vidros para utilização como dispositivo fotônico^{15,27,28}.

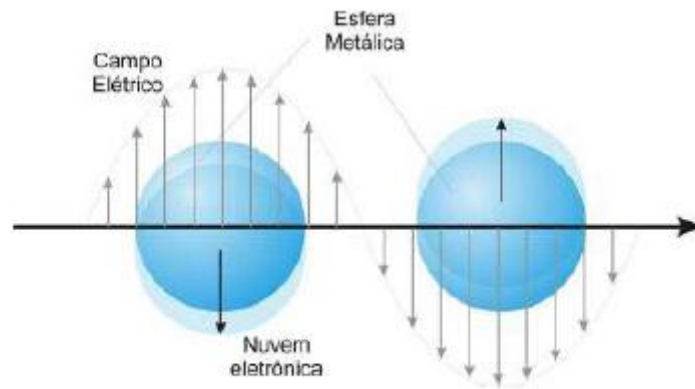


Figura 4 – Deslocamento da nuvem de elétrons livre em relação ao núcleo.

Fonte: LINK, S.: EL-SAYED, M. A. (2003, p. 331-366).

A ressonância de plasmons de superfícies ocorre quando a frequência da luz incidida é a mesma da ressonância, induzindo o aparecimento de uma banda de absorção que depende da natureza do metal, tamanho e formato das nanopartículas^{13, 26, 29}.

I.6 - Efeito SERS

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética incidente, de tal forma que a diferença entre as energias das radiações incidente e espalhada inelasticamente consiste em um quantum vibracional^{30, 31}. Essa técnica apresenta baixa seção de choque (cerca de 10^{-30} cm^2)³² tornando difícil sua aplicação na detecção em baixas concentrações de espécies moleculares.

O efeito SERS consiste em um aumento significativo do espalhamento Raman, e foi observado pela primeira vez por Fleischmann no estudo de espécies adsorvidas em superfície de eletrodos através de espectroscopia Raman³³.

Dois modelos, de mecanismo responsável pelo aparecimento do efeito SERS, são mais aceitos:

O modelo molecular, ou modelo químico, leva em consideração a formação de novos estados de energia com a adsorção da molécula na superfície metálica, modificando a

polarizabilidade molecular do momento dipolo induzido pela radiação incidente, que é importante para o efeito Raman^{34, 35}

O modelo eletromagnético considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o plasmon de superfície³⁶. A ressonância de plasmon de superfície leva à intensificação do campo local na superfície metálica e, conseqüentemente, do sinal Raman das moléculas próximas à superfície, que depende da intensidade da radiação incidente. Esta intensificação do campo elétrico local à superfície é o fator mais importante na intensificação do sinal Raman pelo efeito SERS^{32, 35, 37}.

Cu, Ag e Au mostram-se eficientes em experimentos SERS³⁸, devido ao fato da absorção do plasmon de superfície desses metais situar-se na região do visível, onde geralmente se encontram os comprimentos de onda das linhas lasers disponíveis em espectrômetros Raman³⁹.

II - Justificativas e resultados esperados

Neste trabalho pretende-se obter novos materiais vítreos transparentes no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$. Esses vidros serão dopados com sais de metais nobres como óxido de ouro Au_2O_3 , nitrato de prata AgNO_3 e cloreto de platina PtCl_4 . Tratamentos térmicos posteriores serão aplicados para reduzir o metal nobre e precipitar nanopartículas metálicas no meio vítreo. Esses vidros nanoestruturados poderão apresentar novas propriedades físicas e com potenciais aplicações tecnológicas. A presença de nanopartículas pode modificar o comportamento de cristalização das matrizes vítreas hospedeiras e favorecer os processos de cristalização volumétrica heterogênea necessária para a obtenção de vitrocerâmicas com tamanho de cristalito controlado. Essas novas vitrocerâmicas devem apresentar propriedades ópticas não lineares e fotossensíveis específicas e inovadoras. Os vidros nanoestruturados propostos, quando dopados com terras raras, podem ainda apresentar um aumento de eficiência de luminescência devido ao processo de transferência de energia entre os íons terras raras e as nanopartículas metálicas presentes no meio. Finalmente, esses vidros nanoestruturados podem apresentar um aumento da eficiência de espalhamento Raman devido ao efeito SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), efeito útil para aplicações em monitoramento por fibras. Não há relatos na literatura de vidros de fosfato de tungstênio contendo nanopartículas de ouro e platina.

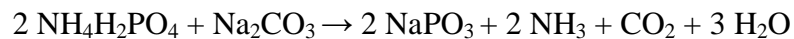
III - Objetivos

III.1 - Objetivos gerais

Preparar e caracterizar amostras vítreas a base de NaPO₃ e WO₃ contendo nanopartículas de metais nobres (Au, Pt e Ag). Caracterizar as propriedades térmicas, ópticas e estruturais dos materiais vítreos nanoestruturados obtidos.

III.2 - Objetivos específicos

- Preparar NaPO₃ à partir da fusão e resfriamento em condições específicas e constantes da mistura 2:1 de NH₄H₂PO₄ e Na₂CO₃.



- Preparar amostras vítreas por fusão-choque térmico nos seguintes sistemas:

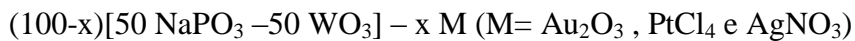
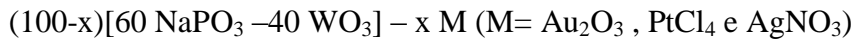
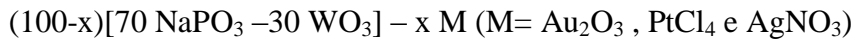
70% NaPO₃ – 30% WO₃

60% NaPO₃ – 40% WO₃

50% NaPO₃ – 50% WO₃

- Aperfeiçoar os parâmetros de síntese para obtenção de vidros transparentes e se necessário adicionar agente oxidante, óxido de cério CeO₂ e óxido de antimônio Sb₂O₃.

- Preparar amostras vítreas por fusão introduzindo metais nobres (Au, Ag e Pt) nos seguintes sistemas:



- Determinar a transparência das amostras na região do UV e visível por espectroscopia de absorção UV-Visível.
- Determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e de fusão (T_m) das amostras vítreas na forma maciças e em pó, assim como o mecanismo predominante de cristalização. Essas temperaturas serão obtidas através de Análises térmicas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial);
- Realizar tratamentos térmicos nas amostras vítreas variando a temperatura e o tempo de tratamento para precipitação das nanopartículas metálicas na matriz vítrea.
- Caracterizar a presença de nanopartículas metálicas na matriz vítrea através da identificação da banda de absorção por ressonância de plasmons superficiais usando espectroscopia de absorção UV-visível.
- Caracterizar as propriedades térmicas das amostras não dopadas e dopadas com nanopartículas metálicas por DSC para avaliar a influência da presença das nanopartículas no comportamento térmico (transição vítrea, cristalização e quantidade de fases cristalinas).

- Caracterizar as fases cristalinas precipitadas por tratamento térmico nesses vidros por difração de raios X.
- Avaliar a influência da presença das nanopartículas na intensidade de espalhamento Raman das amostras vítreas.

IV - Metodologia

IV.1 – Síntese dos vidros

Amostras de vidros foram preparadas pelo método clássico de fusão/resfriamento. Os componentes de partida foram pesados, triturados e homogeneizados em almofariz de ágata e transferidos para um cadinho de platina antes de serem levados à fusão em um forno convencional a 1050 °C por 120 minutos. O líquido foi então vertido em um molde de aço inoxidável a 390 °C e recozido por 12 horas, a 390°C, para minimizar o estresse mecânico resultante do choque térmico. Após 12 horas o molde com o vidro foi retirado do forno e deixado na bancada para resfriar até temperatura ambiente. Os vidros foram polidos em uma Politriz Teclago PVV com lixas de granulometria de 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 e 4000.

O cadinho de platina foi usado por ser inerte em relação aos componentes do vidro durante as elevadas temperaturas de fusão. A mufla utilizada foi uma EDG 1800 localizada na UNIFAL-MG, Campus de Poços de Caldas.

Foram realizados vários testes com diferentes porcentagem em mol de CeO_2 e Sb_2O_3 para se obter uma amostra mais transparente na região do visível. As porcentagens em mol definidas e utilizadas dos agentes oxidante nas amostras, foram de 0,6% de CeO_2 e 4% Sb_2O_3 .

A preparação do próprio NaPO_3 a partir de, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3 na proporção de 2:1, é necessária para se ter uma melhor reprodutibilidade no tamanho de cadeia de fosfato, visto que cada fabricante fornece um NaPO_3 com tamanho de cadeia diferente. O tamanho da cadeia influencia na capacidade de formação vítrea. Compostos com cadeias maiores apresentam maior viscosidade e maior habilidade de formação vítrea.

Tabela 1 – Reagentes utilizados.

Componente	Nome	Fabricante	Pureza
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Dihidrogeno Fosfato de Amônio	Sigma Aldrich	98%
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio	Sigma Aldrich	95 %
WO_3	Óxido de tungstênio	Sigma Aldrich	99 %
Au_2O_3	Óxido de ouro	Sigma Aldrich	99,9%
AgNO_3	Nitrato de Prata	Sigma Aldrich	99%
PtCl_4	Cloreto de platina	Sigma Aldrich	99,9%
CeO_2	Óxido de Cério	Sigma Aldrich	99%
Sb_2O_3	Óxido de Antimônio	Sigma Aldrich	99%

IV.2 – Precipitação de nanopartículas

Após determinação das temperaturas características dos vidros dopados conforme resultados apresentados na parte V.1.3, foram observadas temperaturas de transição vítrea em torno de 490°C e início de cristalização em torno de 610°C. Foi escolhida uma temperatura de tratamento térmico intermediária entre Tg e Tx de 550°C e foram estabelecidos tempos de tratamento térmico de 30min, 3 horas e 6 horas para avaliar a influência do tempo de tratamento na precipitação e crescimento de nanopartículas. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno EDG 1800 presente no Campus Poços de Caldas.

IV.3 – Técnicas de caracterização

IV.3.1 – Análise térmica por DTA e DSC

Condições gerais:

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre um material de referência e a amostra é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento ou resfriamento, se alguma alteração física ou química ocorrer na amostra ela será detectada e registrada. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base ⁴⁰, como exemplificado na Figura 5.

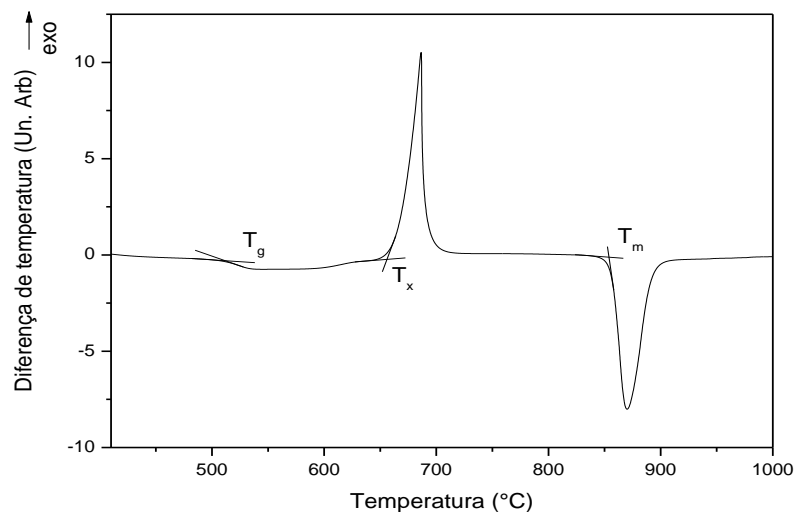


Figura 5 – Curva típica de uma análise térmica diferencial de um vidro, onde T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a temperatura de cristalização e T_m é a temperatura de fusão.

O princípio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é baseado na compensação de potência para manter uma amostra e uma referência na mesma temperatura durante um programa de aquecimento. Teoricamente, a referência e amostra devem se encontrar em fornos separados para que o sistema de aquecimento possa compensar as diferenças de temperatura entre amostra e referência usando energia elétrica. Nesse sistema, a diferença de energia elétrica fornecida entre a referência e a amostra para manter suas temperaturas iguais permite uma medida quantitativa precisa dos fluxos de calor associados às transformações ocorridas no material.

Na realidade, a maioria dos equipamentos DSC não é de compensação de potência mas de fluxo de calor que possui similaridades com o DTA visto que a referência e amostra estão posicionadas no mesmo forno. Os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. A precisão do sistema de detecção de temperatura permite calcular as entalpias envolvidas a partir do registro da diferença de temperatura. O registro posteriormente corrigido da curva DSC, é expresso em termos de temperatura ou tempo na abscissa, e mW/mg (miliwatts por miligramas) na ordenada ⁴⁰.

Condições experimentais:

No caso de todas as amostras vítreas sem tratamento térmico (resultados apresentados na parte V.1.3), as caracterizações térmicas foram realizadas por DTA usando um TG/DTA simultâneo SDTQ600 da TA Instruments entre 350°C e 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em cadinho de platina e com atmosfera de nitrogênio. As medidas foram realizadas em pó para determinação das temperaturas características e também na forma maciça para comparação com as medidas em pó, para determinação do mecanismo predominante de cristalização.

As medidas DSC das amostras após tratamento térmico (resultados apresentados na parte V.2.3) foram realizadas usando um DSC/TG simultâneo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch entre 400°C e 900°C com taxa de aquecimento de 20°C/min em cadinho de platina e atmosfera de nitrogênio.

Os valores de T_g , T_x e T_f foram obtidos por intersecção das tangentes antes e após o ponto de inflexão, resultando em erro de $\pm 1^\circ\text{C}$. Os valores de T_c foram obtidos no máximo de pico de cristalização, resultando em erro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

IV.3.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível

Condições gerais:

A espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS), utiliza radiação eletromagnética na faixa espectral compreendida entre 200 e 1500 nm. Quando submetida a essa radiação, a molécula, íon ou matriz sólida de um composto pode sofrer transições eletrônicas por ocasião da absorção de energia quantizada. A radiação UV-VIS possui geralmente energia suficiente apenas para promover a excitação de elétrons de ligações de valência. Os espectros UV-VIS são usualmente obtidos com um espectrofotômetro e consistem de um gráfico de absorbância versus comprimentos de onda. As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende essencialmente de dois fatores: da probabilidade de transição e da energia dos orbitais moleculares^{41, 42}.

Condições experimentais:

Os espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos entre 300nm e 1100nm com passo de 1nm por segundo usando um espectrofotômetro DR3900 Benchtop. Os espectros foram normalizados pela espessura das amostras e estão apresentados em coeficiente de absorção.

IV.3.2 – Espectroscopia de espalhamento Raman

Condições gerais:

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética incidente, de tal forma que a diferença entre as energias das radiações incidente e espalhada inelasticamente consiste em um quantum vibracional^{30, 31}. A instrumentação é formada por um laser incidente na amostra com comprimento de onda e frequência fixos, a radiação espalhada depois da interação com a amostra é detectada pelo detector. Este tipo de espalhamento com alteração da frequência da radiação é chamado de espalhamento inelástico, podendo ser do tipo Stokes (ocorre com diminuição da frequência da radiação depois da interação) ou anti-stokes (ocorre com o aumento da frequência da radiação depois da interação), esses dois tipos de espalhamentos inelásticos estão esquematizados na Figura 6.

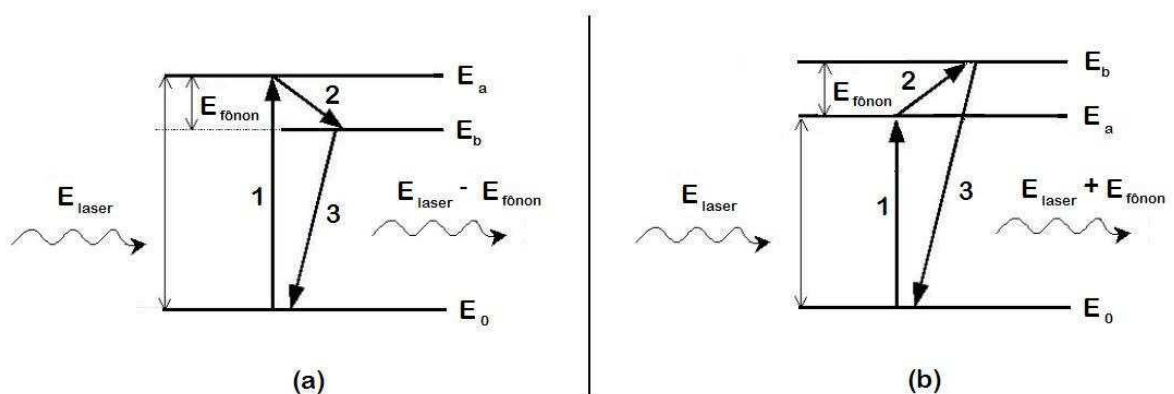


Figura 6 - Espalhamento RAMAN stokes (a) anti-stokes (b).

Essa variação de frequência causada pela interação com a amostra é responsável por gerar alteração de polarizabilidade nas ligações, podendo então relacionar cada frequência com um tipo de vibração molecular.

A atividade na espectroscopia Raman está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico de radiação, classicamente este momento pode ser escrito: $P = \alpha E$, sendo α a polarizabilidade da molécula e E o vetor de campo elétrico da radiação

incidente ³⁰. E pode ser descrito por $E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$, assim $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$. A polarizabilidade e a coordenada interna da ligação são descritos por:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad \text{e} \quad q = q_0 \cos 2\pi \nu_i t$$

Assim substituindo as equações, o momento de dipolo induzido P será descrito por:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_i t$$

Usando a transformação trigonométrica

$$\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} \cos(a + b) + \frac{1}{2} \cos(a - b)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t] \}$$

O primeiro termo é referente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), no segundo termo os termos $\nu + \nu_i$ e $\nu - \nu_i$ referentes as radiações espalhadas anti-stokes e Stokes, respectivamente ³⁰.

É visto nos espectros Raman de materiais amorfos que as bandas são alargadas em relação a bandas referentes a materiais cristalinos. Esse alargamento se deve a falta de simetria em materiais amorfos, que faz com que os níveis vibracionais não sejam discretos como em cristais, assim as bandas são alargadas. Mas um espectro Raman pode ser muito útil para se ter uma estimativa da estrutura amorfa. Para vidros é feita a comparação de bandas a uma referência de composição similar no estado cristalino. A espectroscopia Raman possui algumas vantagens em relação ao infravermelho para a análise de materiais amorfos, tais como:

- Bandas geralmente mais definidas e menos numerosas;
- Espectros mais simples que dependem fortemente da composição;
- Espectros pouco sensíveis às contaminações de superfície e à presença de água;

- Medidas realizadas em amostras maciças: medida do volume;
- Medidas em altas temperaturas mais acessíveis.

A aplicação da espectroscopia Raman para a caracterização estrutural de materiais vítreos, se dá pela análise e comparação da presença de bandas relativas a vibração de fragmentos de formadores vítreos fazendo diferentes tipos de ligações. Assim é possível identificar por comparação das bandas de fragmentos, já conhecidos na literatura, qual tipo de estrutura está presente no material. A partir disso é possível prever se ocorre um aumento ou diminuição da conectividade da rede vítrea com a variação da composição. Também é possível fazer a quantificação de cada tipo de fragmento pela deconvolução das bandas, e a integração das áreas é igual à quantidade de cada fragmento.

Condições experimentais:

As medidas, de espalhamento Raman, foram realizadas no Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro e a Dra. Silvia Santagneli, com um equipamento LabRam Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8nm, na região de 100 a 2000 cm^{-1} .

IV.3.4 – Difração de raios X pelo método do pó

Aspectos gerais:

A difração de raios X além de permitir verificar o caráter amorfo das amostras vítreas pode também ser útil para a identificação das fases cristalinas formadas pela cristalização de algumas amostras vítreas. Os vidros apresentam uma desordem do arranjo atômico que é visto pela difração de raios X como mostrado na Figura 7. Percebe-se a ausência de picos discretos de difração no difratograma de um vidro e sim a presença de um alargamento, chamado de halo-difuso de difração, criado pela distribuição de picos relacionados com a desordem inerente ao sólido.

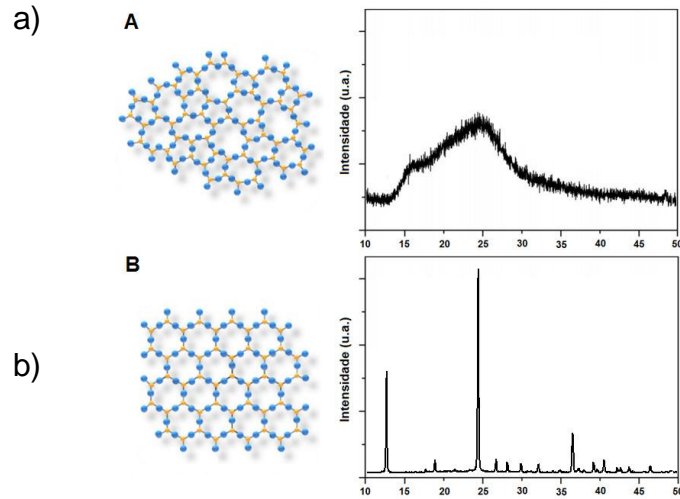


Figura 7 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) um cristal.

Condições experimentais:

As medidas de difração de raios X de pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfnas. As medidas foram realizadas utilizando o comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), medida de varredura contínua, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usado uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

V - Resultados e Discussão

V.1 - Vidros precursores sem tratamento térmico

V.1.1 – Obtenção e aspecto dos vidros precursores

Com o intuito de obter vidros homogêneos e com maior transparência no visível, diversas sínteses foram realizadas variando-se temperaturas e tempos de fusão. Em temperaturas entre 800°C e 950°C, o vidro apresenta uma alta viscosidade, dificultando o processo de vertimento do líquido em molde necessário para o choque térmico. Os vidros foram obtidos primeiramente por fusão a 1050°C durante 120 minutos. Esse conjunto de tempo e temperatura permite uma boa homogeneização do líquido assim como viscosidade adequada para vertimento e choque térmico. Entretanto, os vidros obtidos apresentam uma coloração escura, atribuída à redução parcial dos íons W^{6+} (d^0) para W^{5+} e/ou W^{4+} (d^1 e d^2). Essa redução do tungstênio no banho líquido pode ser relacionada à possível perda de oxigênio do banho com aumento da temperatura. Por essa razão, foram utilizados óxido de cério (CeO_2) e óxido de antimônio (Sb_2O_3) como agentes oxidantes na composição inicial com o intuito de obter vidros com maior transparência no visível. Após diversas sínteses variando a porcentagem em mol dos agentes oxidantes, foram obtidos vidros com boa transparência utilizando 0,6% de CeO_2 e 4% de Sb_2O_3 . As composições e sigla dos vidros sintetizados e estudados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Vidros obtidos.

(continua)

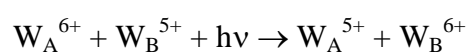
Amostra	NaPO ₃ (%)	WO ₃ (%)	CeO ₂ (%)	Sb ₂ O ₃ (%)	Au ₂ O ₃ (%)	PtCl ₄ (%)
NW30	70	30	-	-	-	-
NW40	60	40	-	-	-	-
NW50	50	50	-	-	-	-

Tabela 2 – Vidros obtidos.

(conclusão)

Amostra	NaPO₃ (%)	WO₃ (%)	CeO₂ (%)	Sb₂O₃ (%)	Au₂O₃ (%)	PtCl₄ (%)
NW30Ce	69,3	29,7	0,6	-	-	-
NW40Ce	59,7	39,7	0,6	-	-	-
NW50Ce	49,7	49,7	0,6	-	-	-
NW30Sb	68	28	-	4	-	-
NW40Sb	58	38	-	4	-	-
NW50Sb	48	48	-	4	-	-
NW40CePt	59,695	39,695	0,6	-	-	0,01
NW50CePt	49,695	49,695	0,6	-	-	0,01
NW40CeAu	59,65	39,65	0,6	-	0,1	-
NW50CeAu	49,65	49,65	0,6	-	0,1	-
NW40SbPt	57,995	37,995	-	4	-	0,01
NW50SbPt	47,995	47,995	-	4	-	0,01
NW40SbAu	57,95	37,95	-	4	0,1	-
NW50SbAu	47,95	47,95	-	4	0,1	-
NW50SbAu2	47	47	-	4	2	-

Os vidros NW30, NW40 e NW50 apresentam uma coloração azul escuro (FIGURA 8). Essa coloração é atribuída às transições d-d causadas pela presença de espécies reduzidas W^{5+} e W^{4+} assim como às transições de cargas entre átomos oxidados e reduzidos ⁴³ conforme equação abaixo:



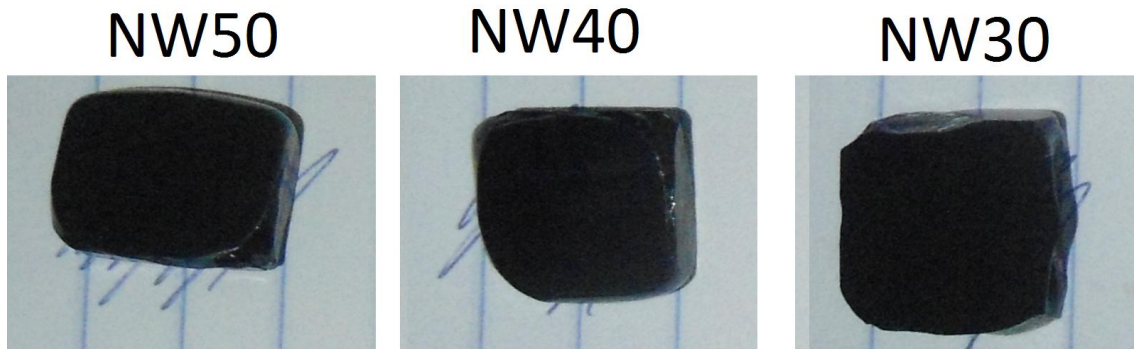


Figura 8 – Vidros NW50, NW40 e NW30 sem agente oxidante.

A Figura 9 apresenta os vidros sintetizados com agentes oxidantes, óxido de cério (CeO_2) e óxido de antimônio (Sb_2O_3).

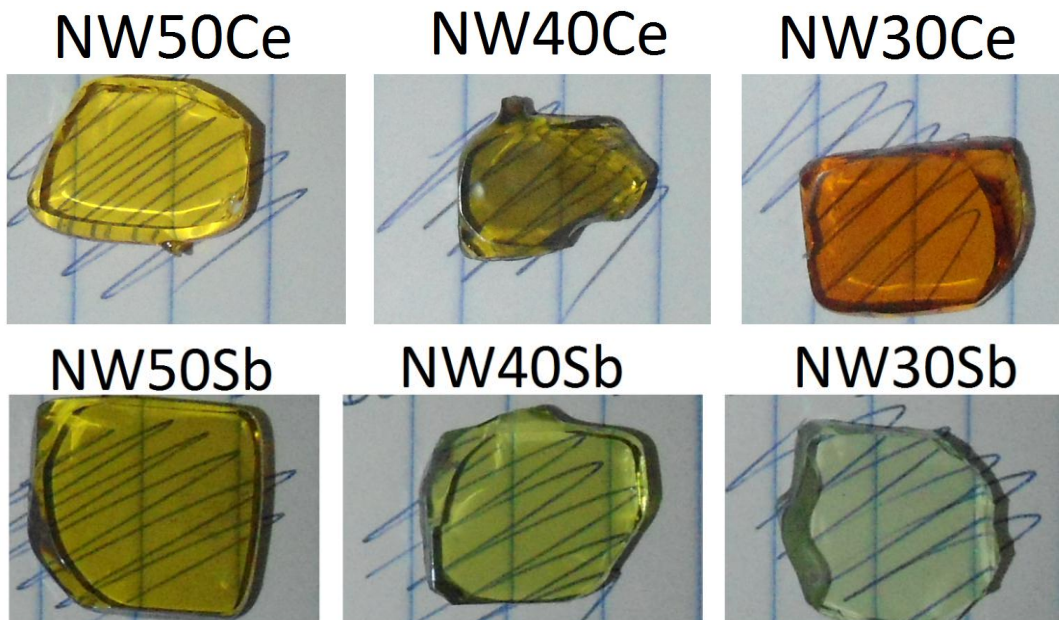


Figura 9 – Vidros dopados com cério NW50Ce, NW40Ce e NW30Ce e dopados com antimônio NW50Sb, NW40Sb e NW30Sb.

Nas amostras contendo CeO_2 , os íons Ce^{4+} reduzem para Ce^{3+} , oxidando as espécies W^{5+} e W^{4+} para W^{6+} . Essa última espécie, por não possuir elétrons d, não apresenta transições d-d e conseqüente absorção no visível. Segundo a literatura, o óxido de antimônio Sb_2O_3

reage com o oxigênio atmosférico oxidando para Sb_2O_5 . Os íons Sb^{5+} são oxidantes no meio líquido, favorecendo a formação de Sb^{3+} e W^{6+} .

A partir das imagens apresentadas na Figura 9, pode-se concluir que o uso dos agentes oxidantes escolhidos é eficiente para inibir, pelo menos parcialmente, a redução dos átomos de tungstênio e permitir a obtenção de vidros transparentes no visível. Portanto, apenas os vidros contendo CeO_2 e/ou Sb_2O_3 foram escolhidos na segunda parte do trabalho para dopagem com metais nobres.

As composições contendo altas porcentagens em mol de WO_3 (maior que 40% molar) exibem absorção óptica não-linear e índice de refração comparável aos vidros calcogenetos⁸. Esta propriedade deve-se ao fato dos vidros com alta porcentagem em mol de WO_3 possuírem *clusters* de octaedros WO_6 que são altamente polarizáveis. Estes vidros também exibem aplicações como limitadores ópticos nas regiões do visível e infravermelho próximo⁶ e efeito fotocromico volumétrico sob exposição a laser no visível, o que sugere uma nova aplicação como memórias ópticas^{44, 45}. Por essas razões, somente os vidros com 40% e 50% em mol de óxido de tungstênio foram dopados com metais nobres (Pt e Au).

As imagens dos vidros com 40% e 50% de óxido de tungstênio e dopados com metais nobres (Pt e Au) estão apresentadas na Figura 10.

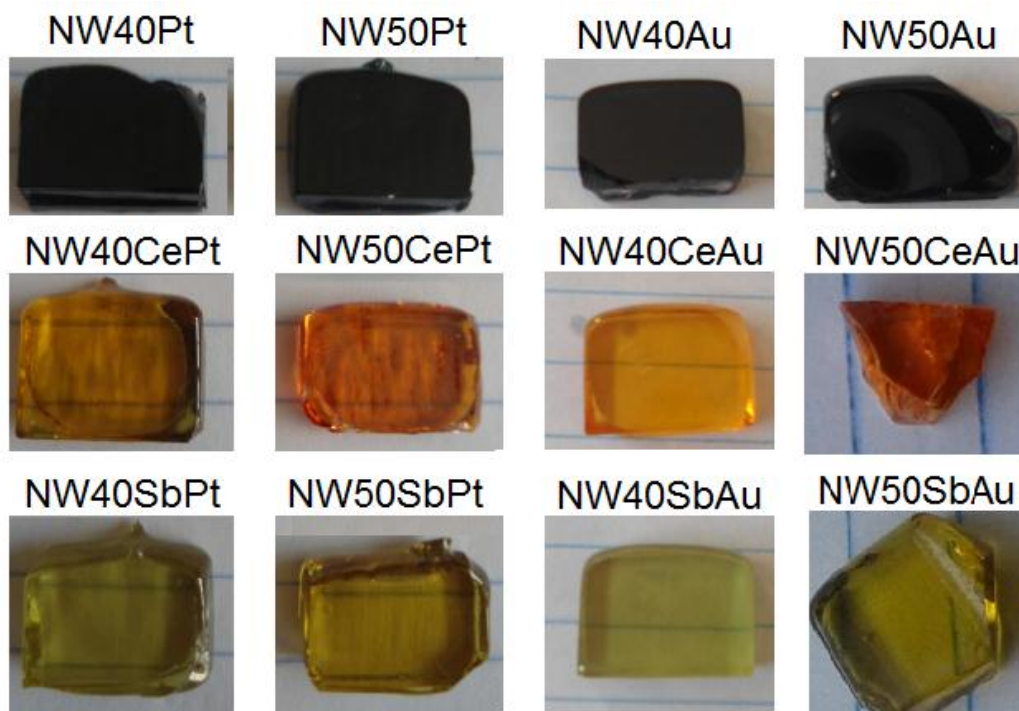


Figura 10 – Vidros dopados com metais nobres (Pt e Au).

V.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível

A fim de verificar experimentalmente a transparência dos vidros obtidos com agentes oxidantes e dopados com sais de metais nobres, foram realizadas medidas de absorção na região do UV-visível, as quais comprovaram a boa transparência das amostras contendo agentes oxidantes, assim como a não dependência da dopagem com sais de metais nobres na transparência dos vidros. A título de exemplo, a Figura 11 apresenta os espectros de absorção no UV-visível das amostras NW50Sb não dopada e dopadas com AgNO_3 , Au_2O_3 e PtCl_4 . Os espectros apresentados comprovam a transparência das amostras na região do visível e infravermelho próximo. Uma observação mais detalhada na região de 500nm a 650nm dos espectros mostra uma fraca banda de absorção centrada em 560nm na amostra dopada com Au_2O_3 . Essa banda de absorção pode ser devida à ressonância de plasmons de nanopartículas metálicas precipitadas na fase de síntese das amostras vítreas.

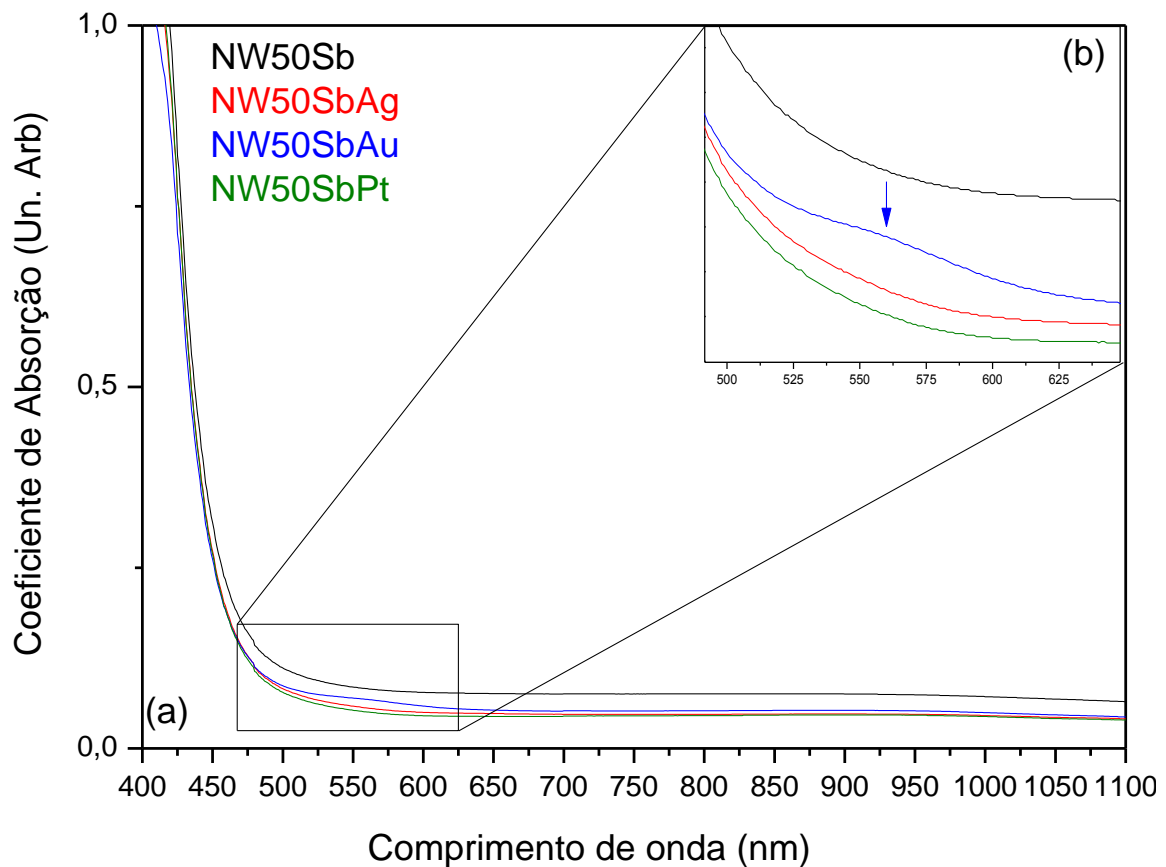


Figura 11 - Espectros de absorção das amostras NW50Sb, NW50SbAg, NW50SbAu e NW50SbPt entre 400nm e 1100nm (a) e espectro ampliado na região de 500nm a 650nm (b).

V.1.3 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras NW30, NW40 e NW50 apresentados na Figura 12 foram obtidos com o intuito de extrair informações estruturais a respeito das evoluções e mudanças da rede vítrea em função da composição. A título de comparação e referência, os espectros dos padrões cristalinos NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 estão apresentados na Figura 12 em conjunto com as amostras vítreas NW30, NW40 e NW50.

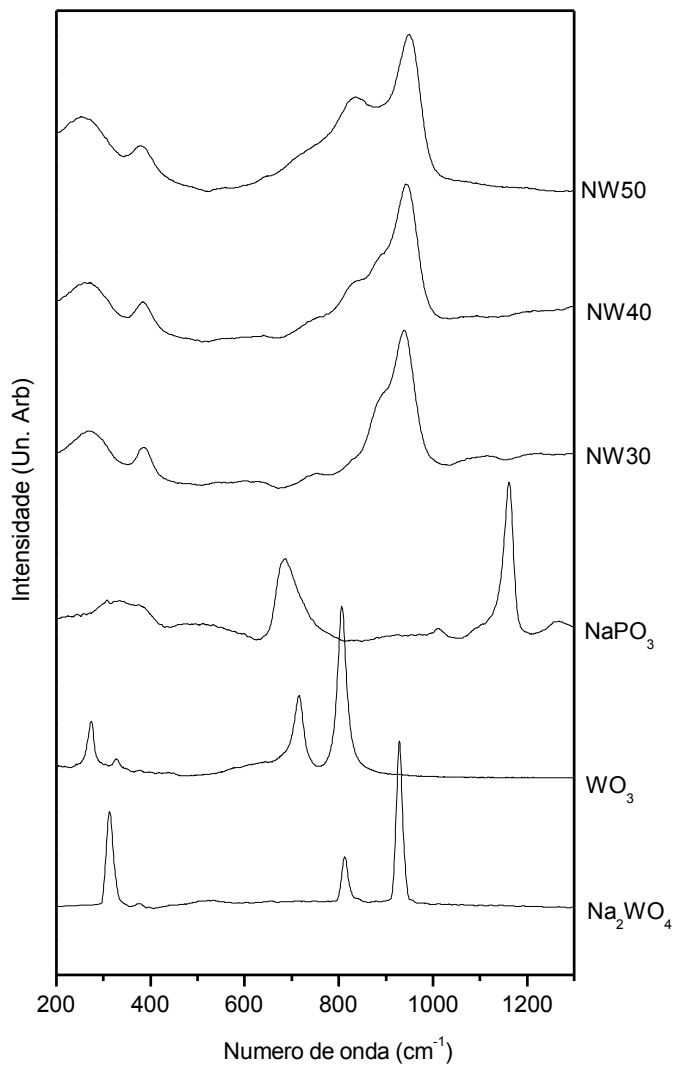


Figura 12 – Espectros Raman das amostras NW30, NW40 e NW50 e referências cristalinas NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 .

Em baixas frequências, as bandas Raman em 280cm^{-1} e 330cm^{-1} presentes também no espectro de WO_3 cristalino se devem as vibrações de deformação dos octaedros WO_6 , indicando a presença de tungstênio com número de coordenação 6 nos vidros ⁴⁶.

As bandas observadas no NaPO_3 em 700cm^{-1} e 1150cm^{-1} são atribuídas respectivamente as ligações de ponte P-O-P e vibrações de ligações P-O terminais em tetraedros Q^2 de metafosfatos ^{47, 49}. Essas bandas desaparecem nas amostras vítreas, indicando uma modificação da rede fosfato pelo WO_3 com inserção dos octaedros WO_6 nas redes covalentes de tetraedros PO_4 e confirmando o caráter de intermediário de rede do WO_3 em vidros fosfatos.

Os espectros dos vidros são dominados por uma banda intensa em 925cm^{-1} , também presente como banda principal no tungstato de sódio Na_2WO_4 constituído de ânions tungstato $[\text{WO}_4]^{2-}$. Essa banda intensa é atribuída as vibrações de estiramento das ligações W-O terminais (W=O e W-O⁻) em poliedros de óxidos de tungstênio mas não é característica do número de coordenação do tungstênio (WO_4 ou WO_6) ^{46, 50, 51}. Portanto, nos vidros de fosfato de tungstênio, essa banda é atribuída às vibrações W-O terminais nos octaedros WO_6 identificados previamente.

Finalmente, um ombro aparece em 880cm^{-1} na amostra NW40 e aumenta sua intensidade na amostra NW50. Baseado no espectro de WO_3 cristalino apresentando também essa banda, o sinal é atribuído as vibrações de estiramento de ligações em ponte W-O-W, indicando ligações diretas entre octaedros WO_6 ⁴⁶. Esse resultado é de grande importância porque significa a formação de agregados (clusters) de octaedros WO_6 nos vidros com maiores porcentagem em mol de WO_3 (NW40 e NW50). A formação desses agregados é apontada como responsável pelas propriedades ópticas específicas desses vidros como absorção não linear ou fotocromismo.

V.1.4 – Análise térmica

Foram realizadas análises térmicas por DTA nas amostras contendo 30%, 40% e 50% de tungstênio, para se obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_m).

A Figura 13 apresenta as curvas DTA das amostras NW50, NW40 e NW30. Percebe-se que a T_g aumenta com o aumento da porcentagem de WO_3 nas amostras. Esse comportamento já foi descrito na literatura como devido à incorporação de octaedros WO_6 na rede covalente linear de metafosfatos resultando no aumento da conectividade da rede vítrea pela substituição de átomos de fósforo, formando apenas duas ligações em ponte por átomos de tungstênio octaédricos capazes de formar mais ligações cruzadas entre as cadeias de fosfatos e produzindo, assim, progressivamente uma rede covalente tridimensional polimérica muito estável e rígida apresentando, portanto um valor de T_g maior. Além disso, essa rede tridimensional confere ao material uma alta viscosidade acima da temperatura de transição vítrea dificultando os movimentos e rearranjos atômicos, e, portanto dificultando a cristalização da amostra^{9, 52, 53}. Por essa razão, o WO_3 é utilizado como intermediário de rede e permite a obtenção de vidros muito estáveis frente à cristalização. Além disso, as curvas não apresentam nenhum evento exotérmico intenso até 1000°C , comprovando uma alta estabilidade de formação vítrea dessas composições e alta resistência à devitrificação.

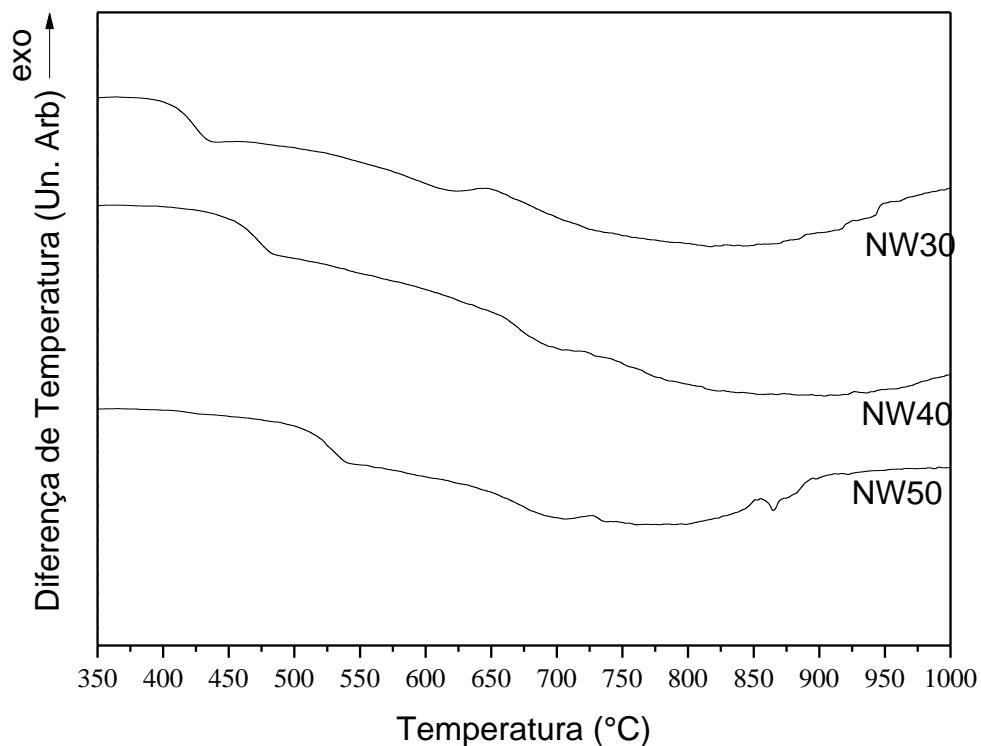


Figura 13 – Curvas DTA dos vidros NW30, NW40 e NW50.

A Figura 14 apresenta as curvas DTA das amostras NW40, NW40Ce e NW40Sb, evidenciando uma pequena variação do valor de T_g entre as amostras. Como o Sb_2O_3 foi incorporado numa porcentagem em mol de 4%, ele não age apenas como dopante, mas como formador de rede, devendo possivelmente ser inserido nas cadeias de fosfatos. A maior diferença entre as amostras dopadas e não-dopadas é referente ao fenômeno de cristalização. Enquanto a amostra não dopada não apresenta o fenômeno de cristalização no intervalo de temperatura investigado, os vidros dopados apresentam um intenso pico de cristalização em torno de 650 °C a 700°C e subsequente fusão dessa fase cristalina em 800°C. Esse resultado evidencia o fato que os dopantes favorecem os processos de cristalização nessa amostra vítrea de fosfato de tungstênio. O cério e antimônio são conhecidos na literatura como possíveis agentes nucleantes em matrizes silicatos. A amostra contendo Sb_2O_3 apresenta um menor valor de $T_x - T_g$, caracterizando uma menor estabilidade frente à cristalização. Esse resultado pode ser entendido pela maior porcentagem em mol de Sb_2O_3 , promovendo os mecanismos de cristalização. Resultados similares foram obtidos das amostras NW50, principalmente no comportamento de cristalização da amostra contendo Sb_2O_3 (FIGURA 15).

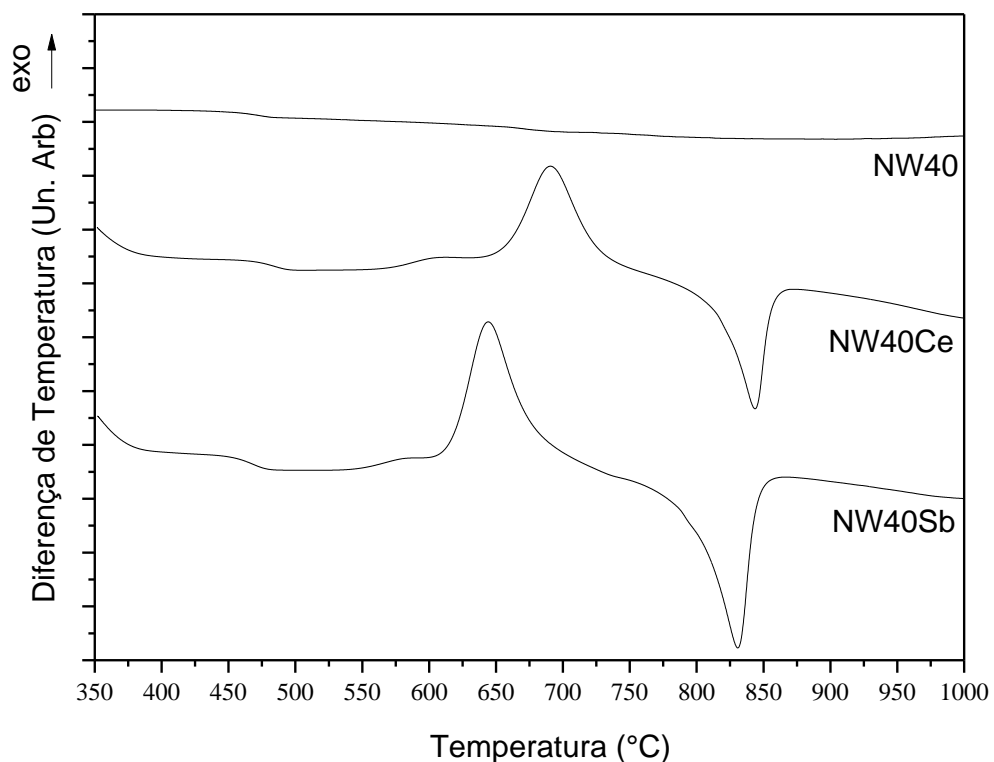


Figura 14 – Curvas DTA dos vidros NW40, NW40Ce e NW40Sb

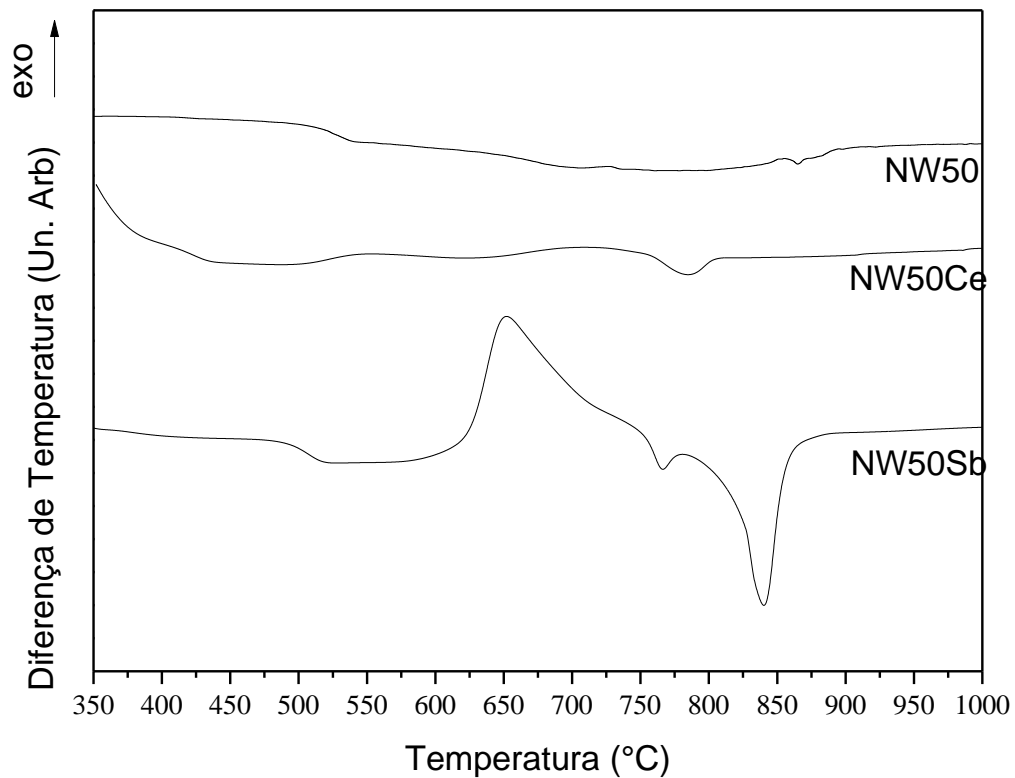


Figura 15 – Curvas DTA dos vidros NW50, NW50Ce e NW50Sb.

As Figuras 16 e 18 apresentam as curvas DTA das amostras contendo 40% de WO_3 e dopadas com sais de ouro e platina (série NW40Ce, NW40CeAu, NW40CePt e série NW40Sb, NW40SbAu e NW40SbPt). O comportamento térmico das três amostras é similar, sugerindo que a inclusão de sais de metais nobres na rede vítrea não modifica significativamente as propriedades térmicas do vidro, especificamente quanto ao fenômeno de cristalização. Pode-se observar apenas um pequeno deslocamento do pico de cristalização da ordem de 10 °C para temperaturas menores nas amostras dopadas. O metal nobre foi incorporado na sua forma iônica, devendo portanto atuar como modificador ou intermediário de rede vítrea e favorecer o processo de cristalização, provavelmente diminuindo a viscosidade da rede vítrea e aumentando assim a mobilidade iônica. A capacidade de nucleação desses metais se refere à sua presença nos vidros na forma de cristalitos metálicos, promovendo uma diferença de energia substancial na superfície da nanopartícula entre a matriz vítrea e o material metálico. A redução do metal e precipitação das nanopartículas é geralmente obtida por tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea. No caso das amostras contendo 50% de WO_3 , observa-se uma maior diferença entre as curvas DTA

das amostras dopadas e não dopadas, principalmente com evento de cristalização mais intenso e ocorrendo em menores temperaturas. Essa composição é conhecida por possuir em sua estrutura vítrea agregados (*clusters*) de octaedros WO_6 , os quais formam regiões ricas em WO_3 e que formam ligações cruzadas com as cadeias de polifosfato. Essa estrutura resulta em alta viscosidade do líquido com conseqüente estabilidade frente à cristalização. Os sais metálicos incorporados podem favorecer a precipitação desses agregados e da matriz vítrea, atuando como núcleos de cristalização nessa rede vítrea. (FIGURAS 17 e 19).

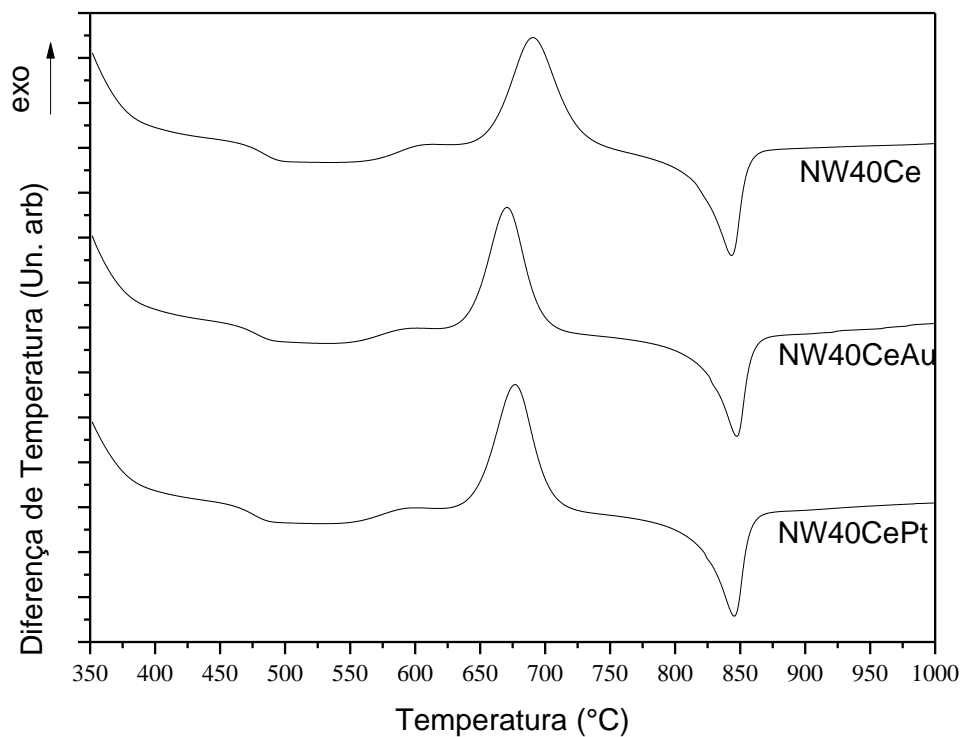


Figura 16 – Curvas DTA dos vidros NW40Ce, NW40CeAu e NW40CePt.

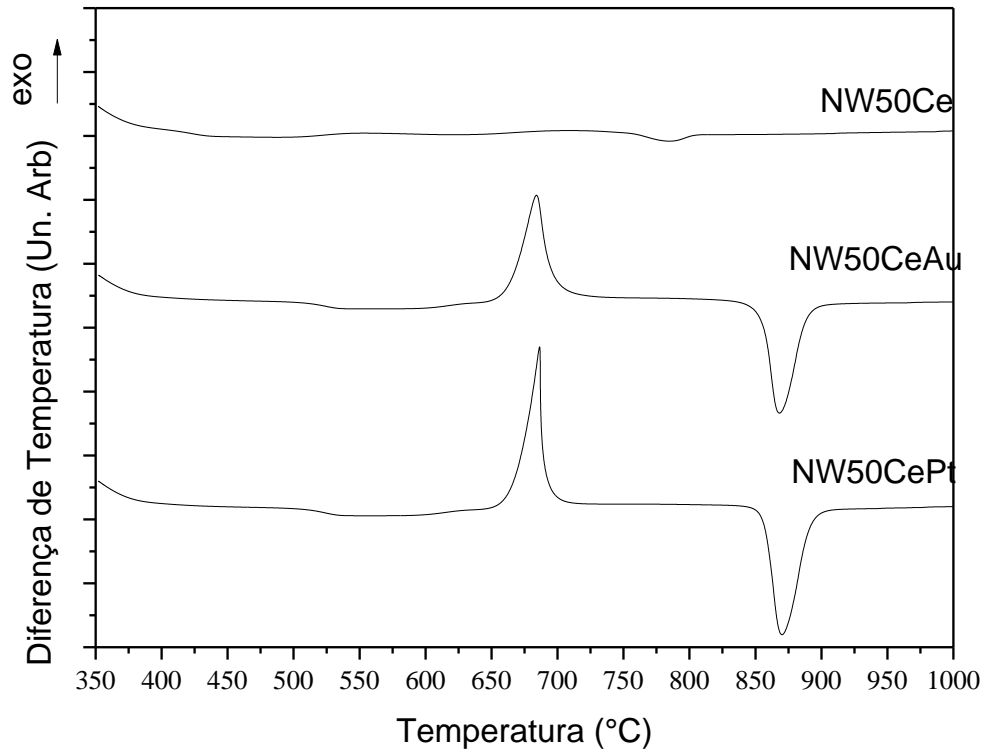


Figura 17 – Curvas DTA dos vidros NW50Ce, NW50CeAu e NW50CePt.

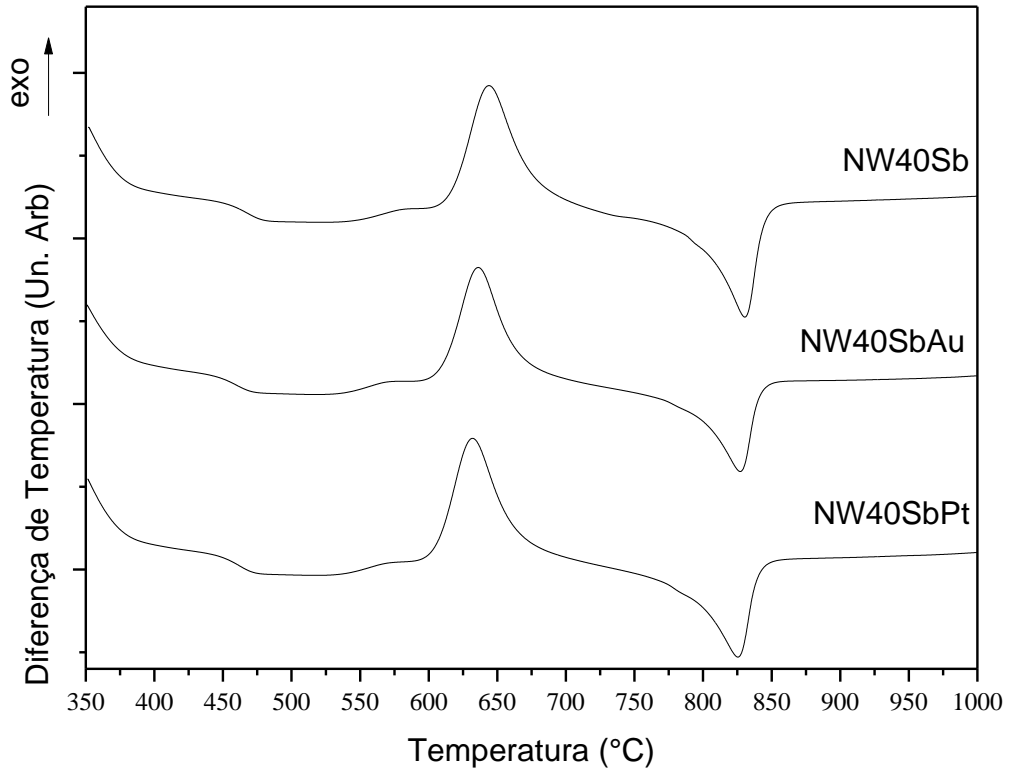


Figura 18 – Curvas DTA dos vidros NW40Sb, NW40SbAu e NW40SbPt.

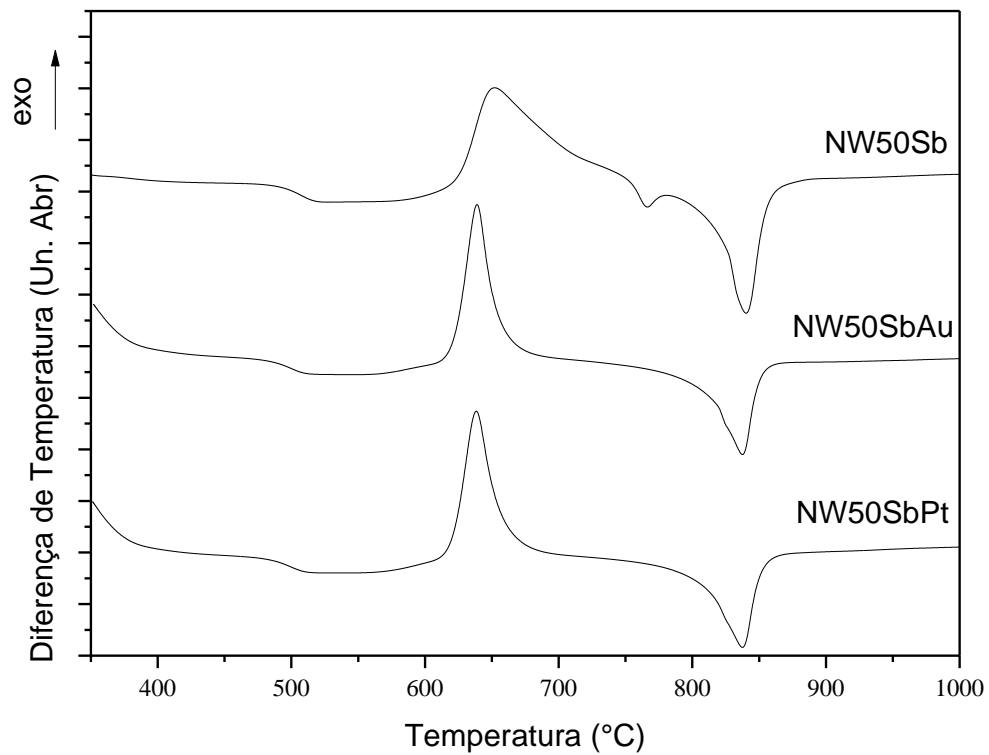


Figura 19 – Curvas DTA dos vidros NW50Sb, NW50SbAu e NW50SbPt.

A Tabela 3 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x), temperatura de fusão (T_m) e estabilidade térmica ($T_x - T_g$) das amostras preparadas.

Tabela 3 – Temperaturas características dos vidros preparados.

(continua)

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_m (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
NW40Ce	472	654	813	182
NW50Ce	515	679	865	164
NW40Sb	452	608	800	156
NW50Sb	490	622	813	132
NW40CePt	461	638	803	177

Tabela 3 – Temperaturas características dos vidros preparados.

Amostra	(conclusão)			
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_m (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
NW50CePt	508	656	852	148
NW40CeAu	465	638	814	173
NW50CeAu	508	654	850	146
NW40SbPt	448	602	794	154
NW50SbPt	481	616	806	135
NW40SbAu	450	607	797	157
NW50SbAu	483	617	810	134

A estabilidade térmica nos vidros é calculada fazendo a subtração do valor de temperatura de início de cristalização pelo valor da temperatura de transição vítrea ($T_x - T_g$).

Em vidros contendo altas porcentagem em mol de WO_3 , clusters de WO_6 são progressivamente formados através de ligações W-O-W e essas microregiões amorfas ricas em WO_3 agem como núcleos de cristalização homogênea. Esse comportamento justifica a diminuição progressiva da estabilidade térmica com o aumento da porcentagem em mol de WO_3 nas amostras estudadas ⁴⁵.

Com o intuito de investigar o mecanismo de cristalização das amostras (superficial ou volumétrica), foram realizadas análises térmicas por DTA em amostras NW50 dopadas com metais nobres na forma maciça e de pó (FIGURAS 20, 21, 22 e 23).

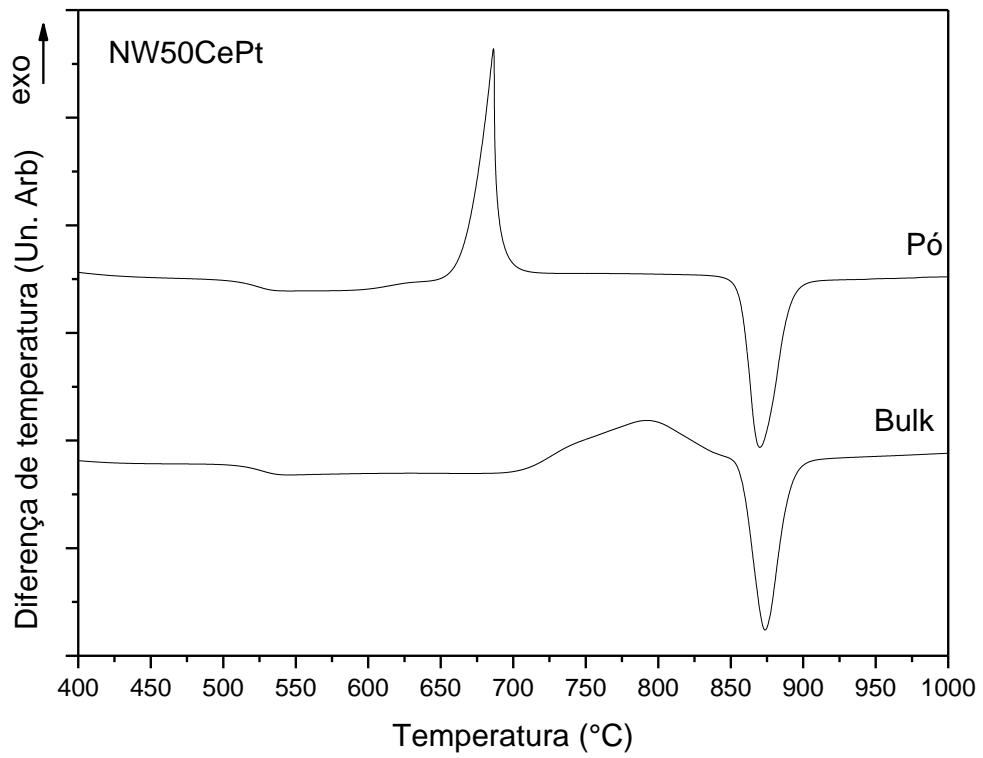


Figura 20 – Curvas DTA da amostra NW50CePt maciça e em pó.

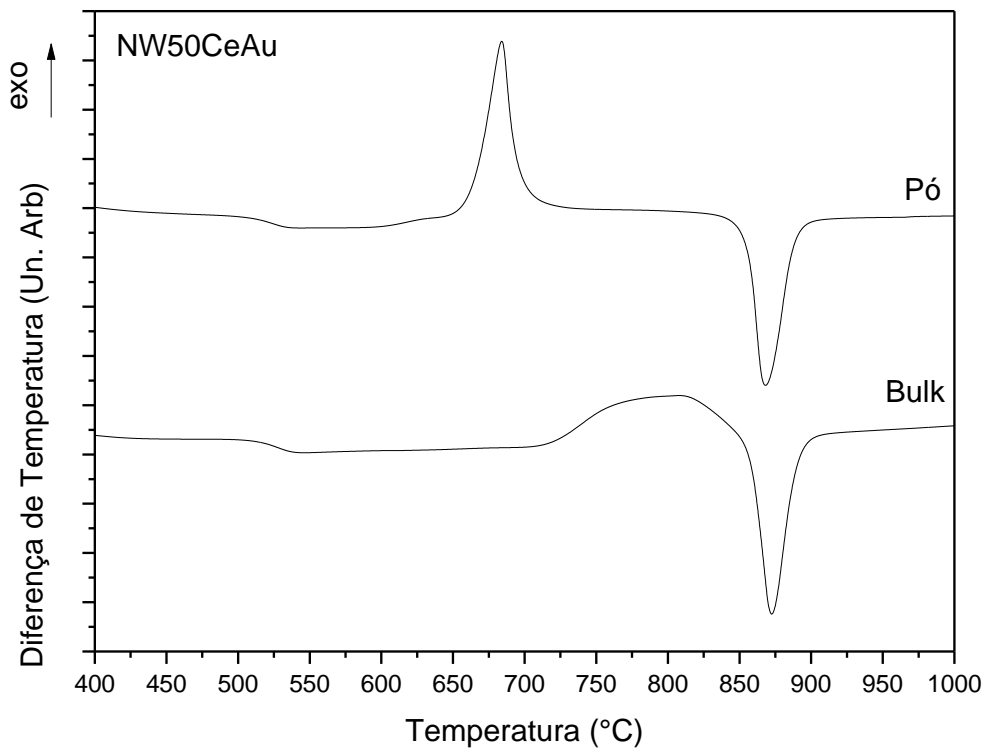


Figura 21 – Curva DTA da amostra NW50CeAu maciça e em pó.

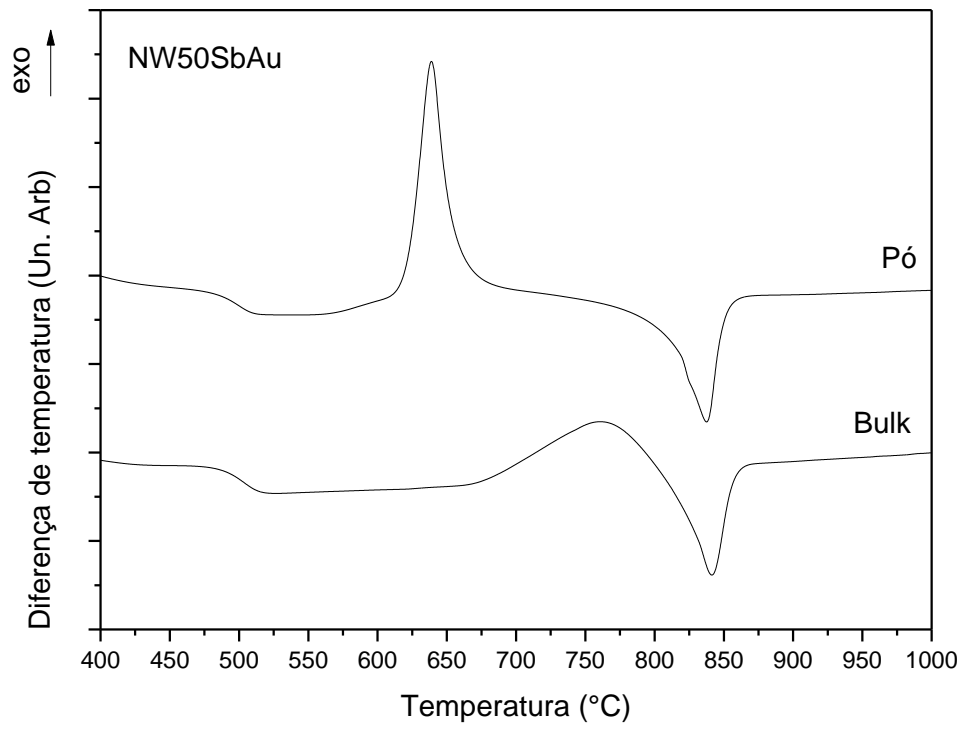


Figura 22 – Curvas DTA da amostra NW50SbAu maciça e em pó.

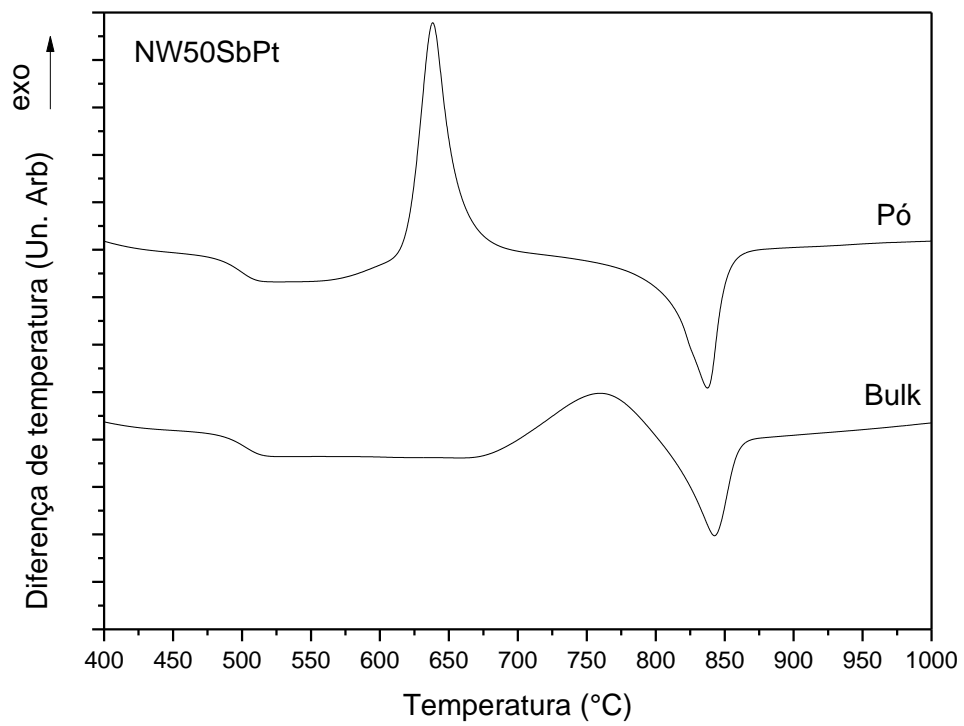


Figura 23 – Curvas DTA da amostra NW50SbPt maciça e em pó.

As curvas DTA de todas as amostras, em pó, evidenciam um evento de cristalização mais intenso e ocorrendo em temperaturas menores, quando comparado com a amostra maciça. Esses resultados mostram que as amostras possuindo área superficial maior (pó) têm o processo de cristalização favorecido em relação ao material maciço com área superficial menor. Esse comportamento é comum em materiais vítreos e está relacionado com a formação de núcleos de cristalização na superfície do material devido aos defeitos presentes. A fase cristalina cresce à partir desses núcleos superficiais, promovendo uma cristalização da superfície para o interior da amostra.

A interpretação das curvas DTA das Figuras 15 e 17 apresentadas anteriormente sugeriu que a presença de metais nobres em amostras contendo 50% de WO_3 promovia o evento de cristalização em relação aos vidros não-dopados, sugerindo a atuação dos íons de metais nobres como núcleos de cristalização. Os resultados apresentados nessa última parte (FIGURAS 20 a 23) mostram que esses núcleos continuam sendo predominantemente superficiais apesar da dopagem realizada. Cabe ressaltar que os processos de cristalização superficial e volumétrica ocorrem ao mesmo tempo, sendo processos concorrentes. A velocidade de cada processo em relação ao outro determinará o mecanismo predominante. Nesses vidros, a formação de núcleos internos, embora provável, ocorre com velocidade inferior à formação de núcleos superficiais, não sendo portanto o mecanismo predominante nas amostras vítreas estudadas.

V.2 – Vidros após tratamento térmico

V.2.1 – Obtenção e aspecto dos vidros tratados

Para nucleação e formação das nanopartículas dos metais nobres nas amostras, foram realizados tratamento térmicos nos vidros contendo 50% de WO_3 (TABELA 4). Os tratamentos térmicos foram realizados a 550°C durante 30min, 3 horas e 6 horas.

Tabela 4 – Composição dos vidros dopados com metais nobres.

Amostra	NaPO₃ (%)	WO₃ (%)	Sb₂O₃ (%)	Au₂O₃ (%)	AgNO₃ (%)	PtCl₄ (%)
NW50Sb	48	48	4	-	-	-
NW50SbAu01	47,95	47,95	4	0,1	-	-
NW50SbAg01	47,95	47,95	4	-	0,1	-
NW50SbPt01	47,95	45,95	4	-	-	0,1

Foram sintetizadas 4 amostras de cada composição (TABELA 4). As amostras foram separadas em 4 conjuntos contendo um vidro NW50Sb, um vidro NW50SbAu, um vidro NW50SbAg e um vidro NW50SbPt.

O primeiro conjunto foi separado sem tratamento térmico (0 min) como referência para comparação. O segundo conjunto teve um tratamento térmico a 550 °C por 30 minutos, o terceiro conjunto teve um tratamento térmico a 550 °C por 3 horas e o quarto conjunto teve um tratamento térmico a 550°C por 6 horas. Todos os vidros de um conjunto foram colocados junto no forno, em uma placa de aço inoxidável, para receber o tratamento térmico nas mesmas condições. Esse procedimento foi adotado para minimizar as diferenças entre o tempo de tratamento térmico dos vidros de um mesmo conjunto. (FIGURA 24).

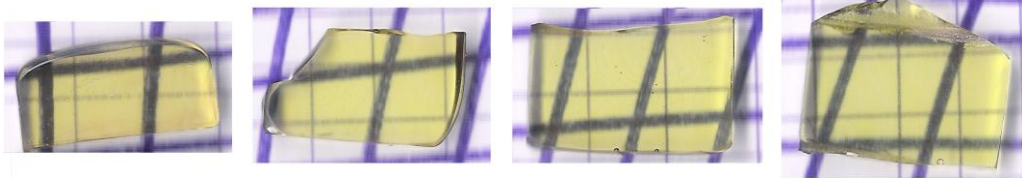
Conjunto 1 – Sem tratamento térmico

NW50SbAu01

NW50SbAg01

NW50SbPt01

NW50Sb



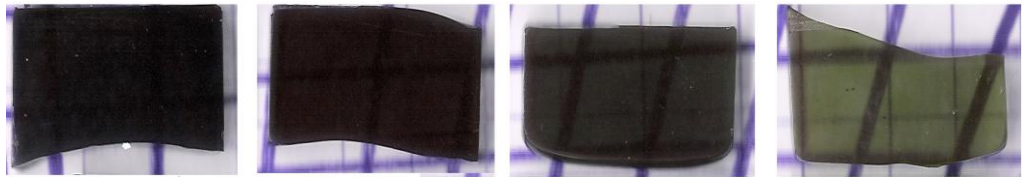
Conjunto 2 – Tratamento térmico por 30 minutos a 550°C

NW50SbAu01

NW50SbAg01

NW50SbPt01

NW50Sb



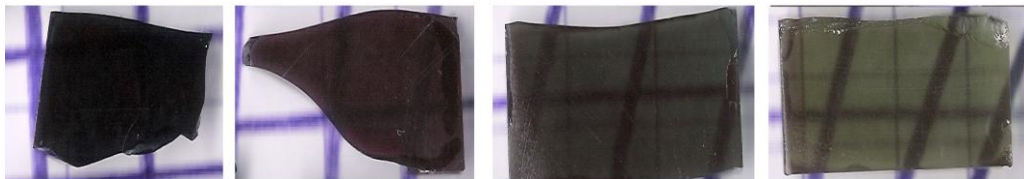
Conjunto 3 – Tratamento térmico por 3 horas a 550°C

NW50SbAu01

NW50SbAg01

NW50SbPt01

NW50Sb



Conjunto 4 – Tratamento térmico por 6 horas a 550°C

NW50SbAu01

NW50SbAg01

NW50SbPt01

NW50Sb

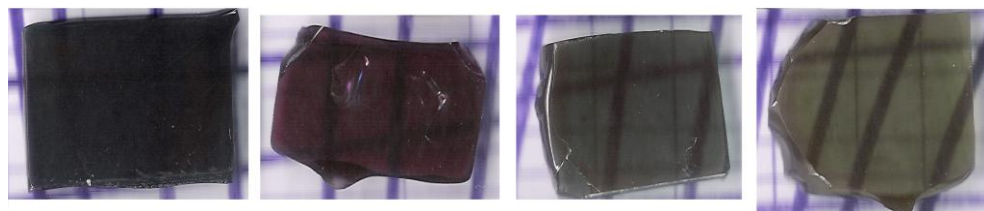


Figura 24 – Fotografias dos vidros dopados e não dopados antes e após tratamento térmico.

Os vidros obtidos após tratamento térmico apresentam colorações específicas para cada dopagem sendo a amostra dopada com prata de coloração roxa, a amostra dopada com ouro de coloração azul e a amostra dopada com platina de coloração verde. A Figura 25 apresenta uma fotografia dos vidros com iluminação posterior à amostra para melhor visualização das colorações obtidas. Além disso, a amostra não dopada apresentou também uma coloração cinza amarelada fraca após tratamento térmico. Esses resultados serão discutidos em detalhes na parte de absorção no UV-visível à seguir.

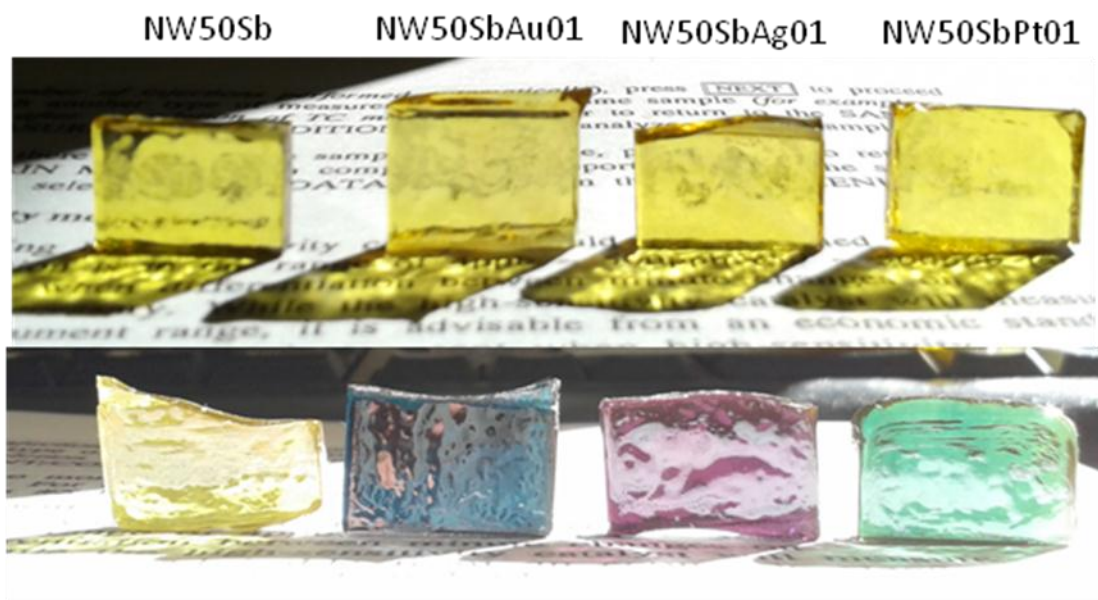


Figura 25 – Fotografias dos vidros dopados e não dopados antes e após tratamento térmico com iluminação posterior.

V.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-visível

A espessura de cada amostra foi medida (TABELA 5), utilizando um paquímetro, para normalizar os espectros obtidos em absorbância e obter os coeficientes de absorção.

Tabela 5 – Espessura dos vidros após polimento.

Amostra	Sem Tratamento (mm)	Tratamento 30 minutos (mm)	Tratamento 3 horas (mm)	Tratamento 6 horas (mm)
NW50Sb	2,77	3,25	3,16	3,23
NW50SbAg01	2,96	3,27	2,67	2,29
NW50SbAu01	3,27	2,80	2,70	2,31
NW50SbPt01	2,88	3,30	3,03	2,59

Espectros de absorção na região do UV-visível e infravermelho próximo (300nm-1100nm) foram obtidos para avaliar o efeito do metal nobre e tratamento térmico na absorbância nessa região e avaliar a formação de nanopartículas metálicas.

A Figura 26 apresenta os espectros de absorção UV-Vis-NIR do vidro NW50Sb não tratado e tratado por 30min, 3 horas e 6 horas. O vidro não tratado apresenta uma boa transparência entre 500nm e 1100nm sem existência de bandas de absorção aparente (FIGURAS 24 e 25). Os vidros tratados apresentam uma banda de absorção larga entre 500nm e 1100nm com máximo em 900nm. Medidas de difração de raios X foram realizadas para avaliar a presença de fase cristalina mas o difratograma obtido confirmou o caráter amorfo da amostra após tratamentos térmicos. A origem dessa absorção é incerta e deve ser investigada com mais detalhes mas sugere-se que pode ser devida à redução de átomos de tungstênio do estado de oxidação W^{6+} para W^{5+} . A presença conjunta de vários estados de oxidação do tungstênio é conhecida na literatura por resultar em uma banda larga na região do visível e infravermelho próximo devido às transições eletrônicas d-d dos íons W^{5+} assim como transições eletrônicas entre W^{6+} e W^{5+} conhecidas como transições de polarons ⁴³. Essa hipótese é ainda consolidada pela ausência dessa banda larga nas amostras dopadas com metais nobres como será mostrado nas Figuras 27, 28 e 29 à seguir. De fato, será proposto a redução e precipitação dos íons de metais nobres durante o tratamento térmico. Nessas amostras, a redução dos íons de metais nobres com potencial de redução menor que o W^{6+} pode impedir a redução das espécies de tungstênio.

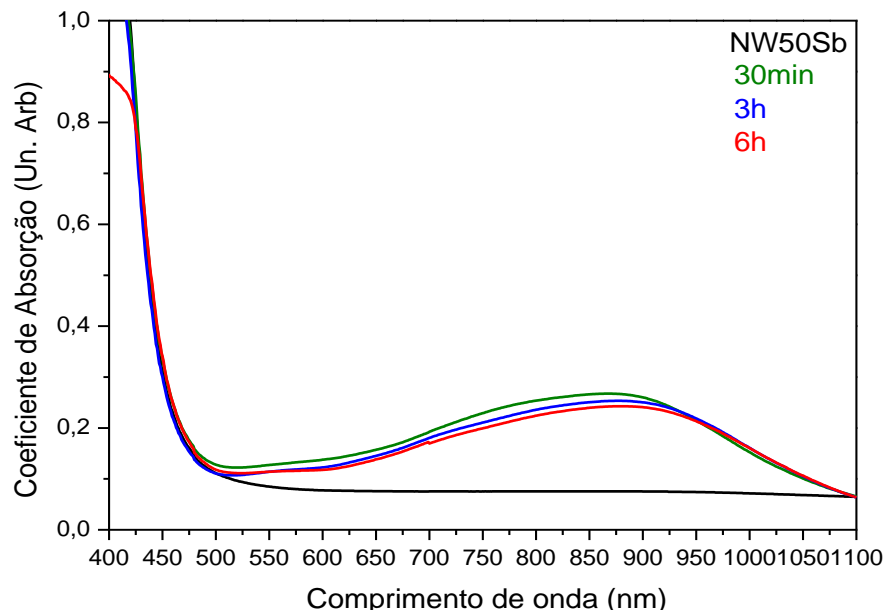


Figura 26 – Espectros de absorção no UV-Vis dos vidros NW50Sb não tratado e tratados.

Os espectros de absorção UV-Vis da amostra vítrea dopada com prata antes e após tratamento térmico estão apresentados na Figura 27. Como pode ser observado, a amostra não tratada apresenta uma boa transparência na região do visível e infravermelho próximo entre 500nm e 1100nm, sugerindo a presença de prata na forma iônica Ag^+ ou ainda na forma reduzida Ag^0 mas sem agregação desses átomos na forma de partículas. Entretanto, os vidros tratados apresentam uma intensa banda de absorção centrada em torno de 570nm. Bandas de absorção no visível de amostra contendo prata são bastante conhecidas na literatura e geralmente atribuídas à ressonância de plasmons superficiais de nanopartículas metálicas de prata ⁵⁴. A partir dos dados da literatura para nanopartículas esféricas de Ag ^{54, 56}, a banda de absorção observada no espectro do vidro NW50SbAg01 é atribuída a ressonância de plasmons superficiais de nanopartículas de Ag^0 formadas na matriz vítrea de fosfato de tungstênio durante o tratamento térmico em 550°C. De acordo com a teoria de Mie para descrever a interação de ondas eletromagnéticas com partículas esféricas metálicas, a largura a meia altura da banda de absorção de plasmons é diretamente dependente do tamanho das nanopartículas esféricas. A posição da banda de absorção é dependente do tamanho das nanoesferas, mas também do índice de refração do meio ao redor das nanopartículas. Segundo a teoria de Mie modificada por Drude ^{57, 58}, o tamanho médio de nanopartículas metálicas pode ser relacionado à largura a meia altura da banda de absorção pela equação:

$$2R = v_F / \Delta W$$

Onde $2R$ representa o diâmetro médio das nanopartículas esféricas em metros, v_F expressa a velocidade de Fermi dos elétrons na prata metálica ($1,39 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$) e ΔW representa a largura a meia altura da banda de absorção em (s^{-1})⁵⁵.

Considerando a presença de nanopartículas esféricas no meio vítreo, o uso da expressão acima permitiu avaliar um tamanho médio de nanopartículas de Ag da ordem de 15nm. A morfologia e tamanho médio das nanopartículas serão investigados posteriormente por microscopia eletrônica de transmissão.

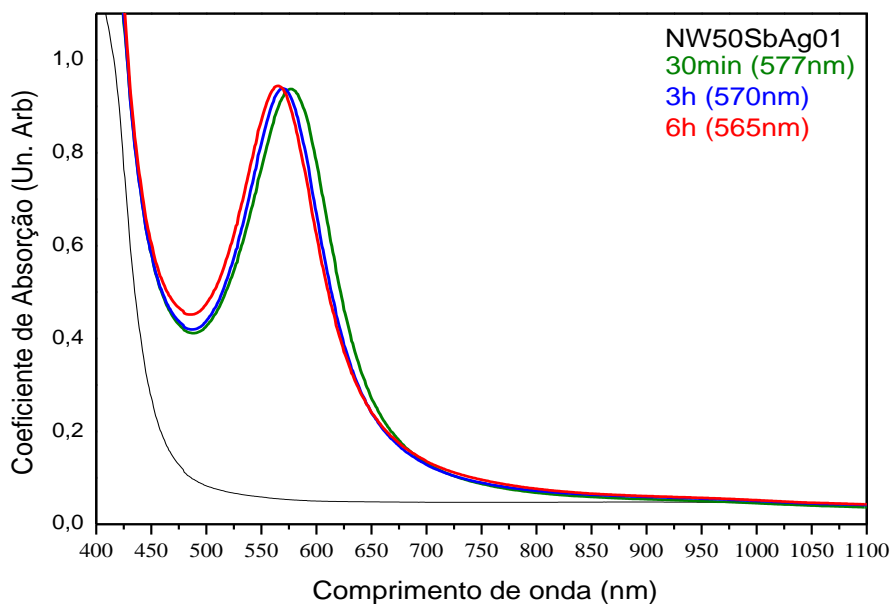


Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbAg01 não tratado e tratados.

Os espectros apresentam ainda um pequeno deslocamento para comprimentos de onda menores com aumento do tempo de tratamento térmico. Esse efeito não é esperado visto que partículas maiores apresentam bandas de absorção deslocadas para comprimentos de onda maiores e que tempos de tratamento maiores deveriam resultar em crescimento das partículas no meio vítreo. Esse efeito pode ser devido à agregação das nanopartículas em clusters e é explicado pela interferência que sofrem os campos evanescentes das partículas adjacentes⁵³.

Os espectros de absorção no UV-Vis apresentados na Figura 28 são referentes aos vidros dopados com ouro antes e após o tratamento térmico em 550°C. Similarmente aos resultados obtidos para a amostra dopada com prata, a amostra não tratada apresenta uma boa transparência entre 500nm e 1100nm sem bandas de absorção aparentes conforme

observações visuais das amostras nas Figuras 24 e 25. Após tratamento térmico, as amostras apresentam uma intensa e larga banda da absorção entre 500nm e 750nm com máximo variando entre 594nm (3 horas de tratamento) e 640nm (30min de tratamento). Novamente, após consulta na literatura, essa banda de absorção apresenta largura e posição condizente com a absorção de plasmons de nanopartículas de ouro metálico precipitadas na matriz vítrea durante o tratamento térmico ^{54, 59, 60}. O tamanho médio das nanopartículas, baseado na largura da banda de absorção centrada em 640nm para a amostra tratada durante 30min, é estimado em torno de 13nm. Entretanto, tanto o ombro observado na banda da absorção da amostra tratada durante 30min centrado em 545nm como o deslocamento da banda de absorção da ordem de 40nm para menores comprimentos de onda com aumento do tempo de tratamento sugerem que o modelo de distribuição homogênea de nanopartículas esféricas não seja adequado para descrever esses vidros nanoestruturados. Tanto o crescimento de partículas não esféricas como processos de agregação de nanopartículas podem estar ocorrendo no vidro e deverão ser identificados por microscopia eletrônica de transmissão para divulgação dos resultados.

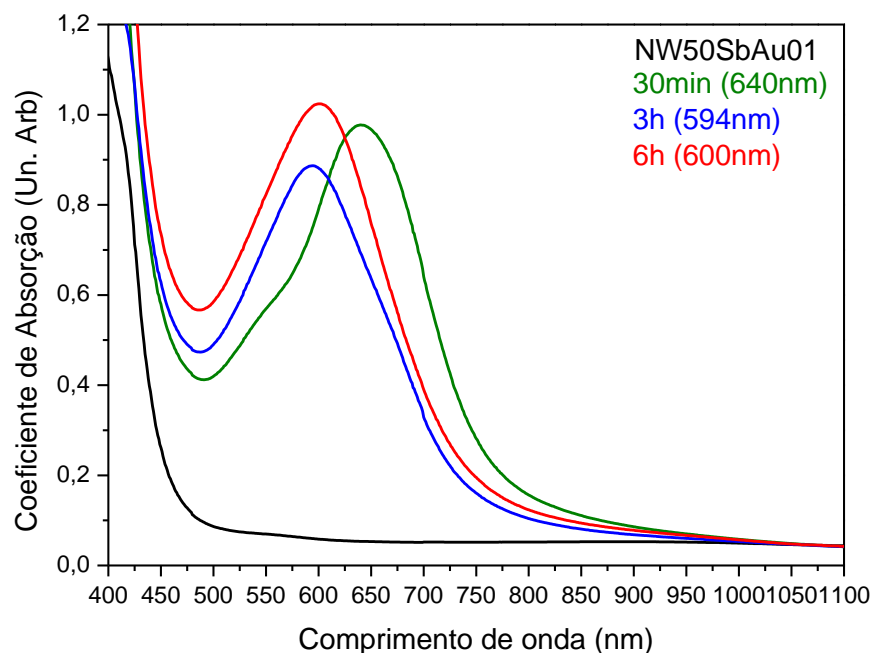


Figura 28 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbAu01 não tratado e tratados.

Finalmente, foram obtidos os espectros UV-Vis da amostra vítrea dopada com Platina antes e após tratamento térmico conforme apresentado na Figura 29. Novamente, o vidro não tratado apresenta ampla transparência na faixa de 450nm a 1100nm. Por outro lado, os vidros tratados a 550°C apresentam uma larga banda de absorção assimétrica aparecendo entre 500nm e 950nm com dois máximos centrados em 670nm e 750nm e um ombro centrado em 560nm. Dados coletados na literatura apontam que a ressonância de plasmons para nanopartículas metálicas de platina ocorre na região do ultravioleta ^{61, 62}. Entretanto, a obtenção de nanopartículas anisotrópicas como nanodiscos ou nanobastões de platina metálicas permite o deslocamento da ressonância de plasmons para comprimentos de onda na região do visível e infravermelho próximo ⁶³. Nesses casos, são observadas várias bandas de absorção de plasmons superficiais, visto que o material apresenta propriedades anisotrópicas. Por exemplo, nanobastões exibem longitudinais e transversais que oscilam ao longo dos eixos curtos e longos, resultando em ressonâncias de plasmons distintas. Portanto, uma hipótese plausível para a interpretação dos dados de absorção apresentados na Figura 29 é a formação de nanoestruturas de platina metálica não esférica. Entretanto, os resultados obtidos até o presente momento não permitem comprovar essa proposta e investigações adicionais por microscopia eletrônica de transmissão devem ser realizadas para identificação do tamanho e morfologia das nanoestruturas formadas.

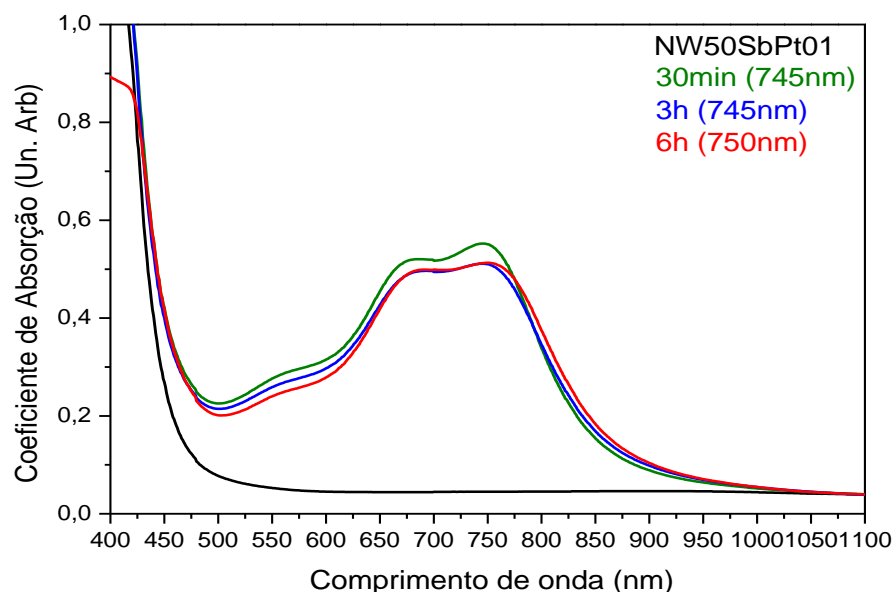


Figura 29 – Espectro de absorção no UV-Vis dos vidros NW50SbPt01 não tratado e tratados.

V.2.3 – Análise térmica

Análises térmicas por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas nas amostras maciças NW50Sb não dopada e dopadas com metais nobres Ag, Au e Pt após tratamento térmico em 550°C durante 6 horas para avaliar a influência das nanopartículas metálicas precipitadas no comportamento térmico da amostra vítrea original. As curvas DSC das amostras não dopadas e dopadas estão apresentadas na Figura 30 entre 400°C e 900°C. Todas as amostras apresentam comportamento térmico geral similar com temperatura de transição vítrea em torno de 500°C, processo de cristalização centrado em torno de 660°C e fusão da fase cristalina precipitada em torno de 800°C.

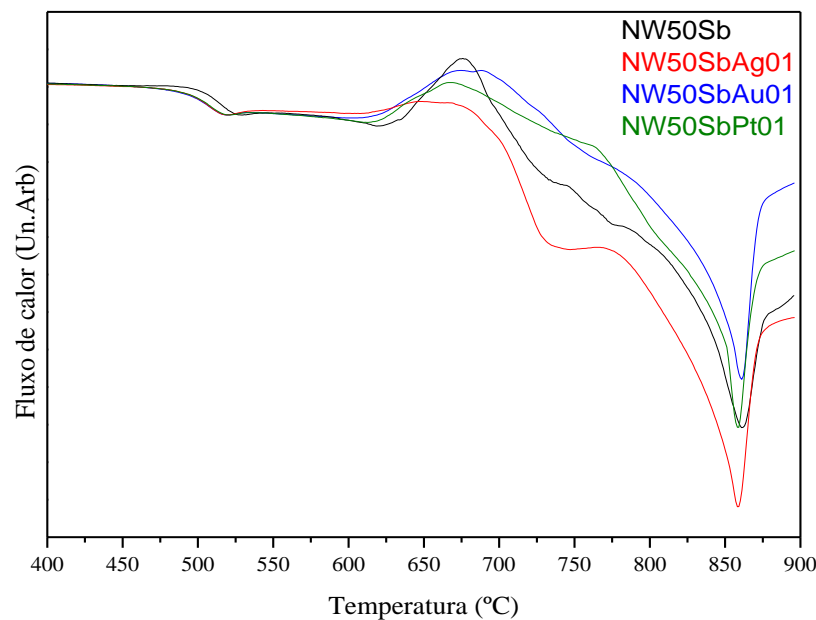


Figura 30 - Curvas DSC do vidro NW50Sb não dopado e dopado com nanopartículas metálicas de Ag, Au e Pt.

Entretanto, uma análise mais detalhada desses resultados permitiram evidenciar algumas variações no comportamento térmico das amostras com a dopagem com nanopartículas metálicas. Primeiramente, a Figura 31 apresenta as curvas DSC na região da transição vítrea. Os valores de temperatura de transição vítrea foram obtidos pelo método de intersecção das tangentes antes e após o ponto de inflexão e apresentam um erro de $\pm 1^\circ\text{C}$. Os valores obtidos estão listados na Tabela 6. Os resultados apresentados na Figura 31 e Tabela 6 evidenciam

uma diminuição da temperatura de transição vítrea da ordem de 10°C nas amostras vítreas dopadas com nanopartículas metálicas em relação à amostra não dopada. Esse resultado sugere uma influência da presença de nanopartículas metálicas na estrutura vítrea. Uma abordagem possível para esse comportamento é que nas amostras vítreas contendo nanopartículas metálicas, a presença de interface metal-vidro pode promover uma maior mobilidade das cadeias covalentes da rede vítrea em relação ao vidro não dopado.

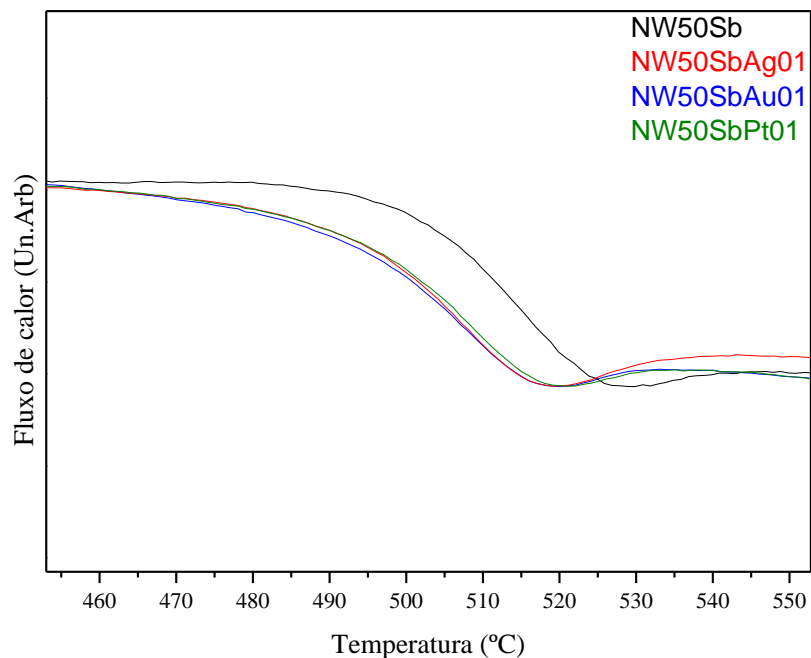


Figura 31 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de transição vítrea T_g .

Tabela 6 – Temperaturas características dos vidros após tratamento térmico.

Amostra	T_g	T_x
NW50Sb	500	631
NW50SbAg01	491	617
NW50SbAu01	490	618
NW50SbPt01	492	618

Além da variação na temperatura de transição vítrea, a determinação dos valores de início de cristalização T_x realizada pelo método das tangentes também apresentou um comportamento similar com valores de T_x mais baixos em relação ao vidro precursor como apresentado na Figura 32 e Tabela 6. Esse comportamento é de grande importância para esse trabalho porque sugere que as nanopartículas metálicas formadas no meio vítreo induzem o mecanismo de cristalização, provavelmente agindo como núcleos de cristalização na matriz de fosfato de tungstênio. Essa capacidade de partículas metálicas atuarem como núcleos heterogêneos em vidros óxidos é devida à energia de interface entre o meio metálico e meio óxido. Esse comportamento é essencial nesses vidros de fosfatos de tungstênio porque indica a possibilidade de induzir cristalização volumétrica em amostras conhecidas por apresentar um mecanismo de cristalização predominantemente superficial. A possibilidade de induzir cristalização volumétrica é uma condição necessária para o controle do crescimento de cristais e distribuição homogênea de cristais de tamanho monodisperso no volume do vidro, podendo resultar na obtenção de vitrocerâmicas transparentes. Cabe ressaltar que as medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 20°C/min. Essa taxa de aquecimento, considerada padrão para medidas rotineiras, permite uma melhor visualização dos eventos térmicos, porém limita a precisão na determinação das temperaturas características. É reportado na literatura que o deslocamento em temperatura de eventos térmicos entre amostras a serem comparadas aumenta com menores taxas de aquecimento (5°C/min ou 10°C/min) devido ao aumento de resolução e minimização do tempo de resposta térmico no aparelho. Portanto, a confirmação do comportamento de nucleação heterogênea das nanopartículas metálicas no vidro estudado será investigada com medidas DSC em taxas de aquecimento de 2°C/min, 5°C/min e 10°C/min.

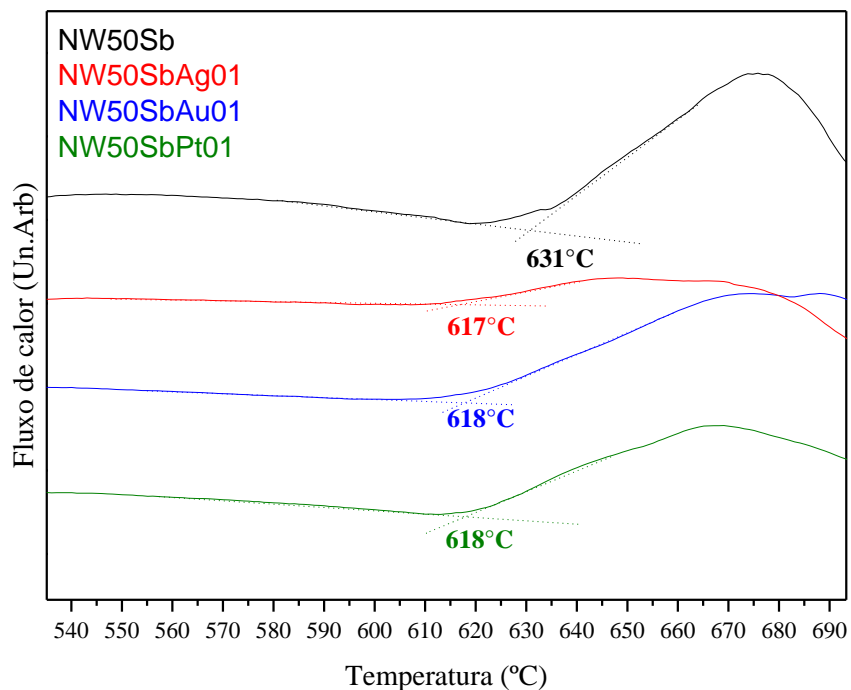


Figura 32 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de início de cristalização T_x .

Finalmente, o formato do pico de cristalização para cada amostra vítrea foi analisado conforme apresentado na Figura 33 para sugerir a possibilidade de precipitação de mais de uma fase cristalina na matriz vítrea na região de temperatura de 660°C. Conforme sugerido na Figura 33 usando setas, o vidro NW50Sb não dopado apresenta um pico de cristalização simétrico com um único máximo, sugerindo a precipitação de apenas uma fase cristalina chamada Fase C1 que deve apresentar sua fusão em 800°C. No caso das amostras vítreas dopadas com nanopartículas metálicas, o pico de cristalização apresenta-se claramente não simétrico, indicando que é formado de no mínimo dois picos elementares referentes à precipitação de no mínimo duas fases cristalinas C1 (observada na amostra não dopada) e C2. Esse resultado sugere que a presença das nanopartículas promove a precipitação da fase C2 na matriz vítrea. Além disso, a proximidade dos dois eventos exotérmicos atribuídos à cristalização das duas fases sugere que a primeira fase cristalina a aparecer promove a cristalização da segunda, fenômeno comum na precipitação de matrizes vítreas. Em outras palavras, o mecanismo de cristalização sugerido até o momento é que o vidro não dopado apresenta cristalização nucleada pela superfície da fase C1 com respectiva fusão em 800°C. Nas amostras dopadas com metais nobres, as nanopartículas metálicas agem como núcleos de

crystalização para precipitação de uma fase C2 nucleada no volume da amostra devido à distribuição homogênea das nanopartículas metálicas no volume do vidro, a qual promove a precipitação da fase C1, novamente com fusão da fase C1 em 800°C. Essas hipóteses levantadas à partir dos dados de análise térmica foram investigadas por difração de raios X das matrizes vítreas após tratamentos térmicos adequados e estão apresentados a seguir.

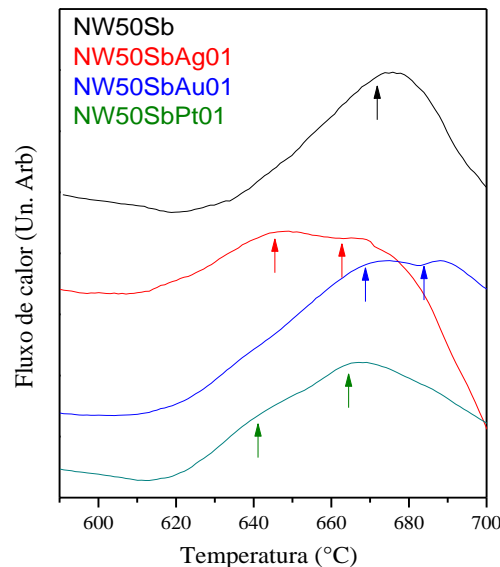


Figura 33 - Curvas DSC dos vidros não dopados e dopados com nanopartículas metálicas na região de temperatura de cristalização T_x .

V.2.4 – Difração de raios X pelo método do pó

Como objetivo de confirmar os resultados de análise térmica, foram realizados tratamentos térmicos na mesma temperatura de 550°C utilizada para precipitação das nanopartículas mas por tempos maiores com objetivo de induzir a precipitação das fases cristalinas principais da matriz vítrea. O vidro NW50SbAu01 dopado com ouro foi tratado a 550°C por 96 horas e 168 horas e os difratogramas de raios X obtidos nessas amostras tratadas estão apresentados na Figura 34 em conjunto com a amostra tratada durante 6 horas contendo as nanopartículas metálicas de ouro.

Os resultados apresentados na Figura 34 evidenciam o caráter não cristalino da amostra tratada durante 6 horas e identificada na parte V.2.2 como contendo as nanopartículas

metálicas de ouro. Após tratamento durante 96 horas (4 dias) na temperatura de 550°C, o difratograma apresentado na Figura 34, quando comparado com referências cristalinas, permite a identificação da fase de WO_3 monoclinico com picos de difração pouco intensos, sugerindo uma baixa porcentagem de fase cristalina nessa amostra. O difratograma da amostra tratada durante 168 horas permite a identificação de duas fases cristalinas: o óxido de tungstênio WO_3 monoclinico como fase minoritária e a fase fosfato duplo de tungstênio e sódio NaWO_2PO_4 como fase principal. Esse resultado está de acordo com o modelo de cristalização proposto inicialmente com os dados de análise térmica. Sugere-se que as nanopartículas de ouro podem nuclear a cristalização do WO_3 cristalino monoclinico (fase identificada como C2 na parte V.2.3) no vidro. Em seguida, a fase principal NaWO_2PO_4 (identificada como C1 na parte V.2.3) precipita resultando em cristalização completa da matriz vítrea, já que o NaWO_2PO_4 (NaWPO_6) possui composição muito próxima da matriz vítrea ($\text{SbNa}_6\text{W}_6\text{P}_6\text{O}_{37,5}$ ou $\text{Sb}_{0,16}\text{NaWPO}_{6,25}$). Esses resultados comprovam a hipótese emitida pela análise do formato dos picos de cristalização. Além disso, esse resultado é importante para preparação de vitrocerâmicas contendo a fase cristalina WO_3 para propriedades ópticas, visto que a fase WO_3 é a primeira fase a precipitar na amostra contendo nanopartículas de ouro.

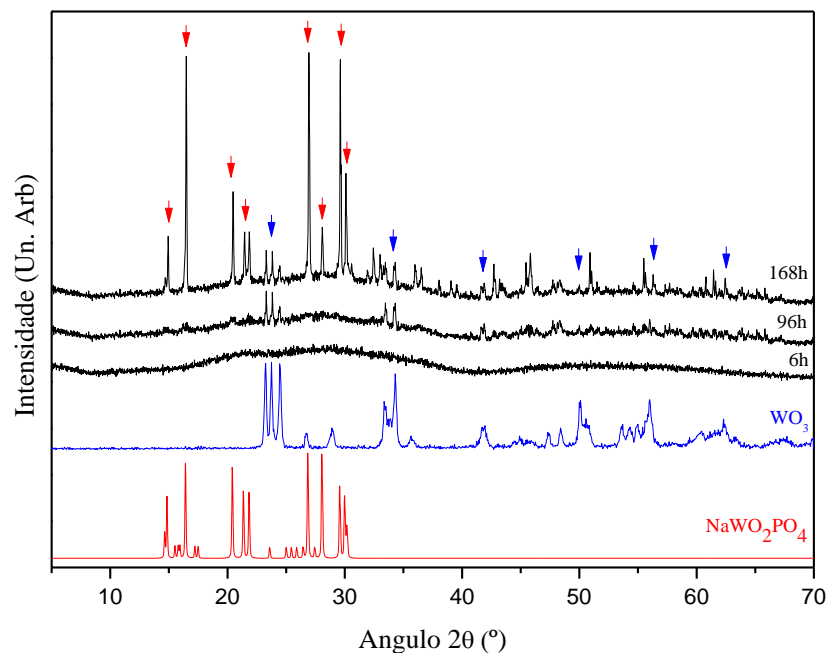


Figura 34 – Difratogramas de raios X da amostra NW50Au01 tratada a 550°C durante 6 horas, 96 horas e 168 horas.

V.1.5 – Espectroscopia Raman

Foram obtidos os espectros Raman dos vidros NW50Sb não dopado e dopados com prata, ouro e platina após tratamento térmico para avaliar a influência das nanopartículas nas propriedades de espalhamento Raman dos vidros. Esse estudo teve dois intuitos específicos: verificar possíveis variações estruturais, apesar da baixa porcentagem em mol de metais nobres e avaliar a possibilidade de possível efeito de intensificação de espalhamento Raman (efeito SERS) com a presença de nanopartículas. As medidas de espalhamento Raman foram realizados com foco do laser de excitação na superfície da amostra vítrea polida e com profundidade de penetração do foco de 150 μ m. Os resultados obtidos foram similares nos dois casos. A Figura 35 apresenta os espectros Raman como obtidos após a medida e a Figura 36 apresenta os mesmos espectros normalizados no pico mais intenso do espectro em 925 cm^{-1} para verificar possíveis variações entre os espectros das amostras estudadas.

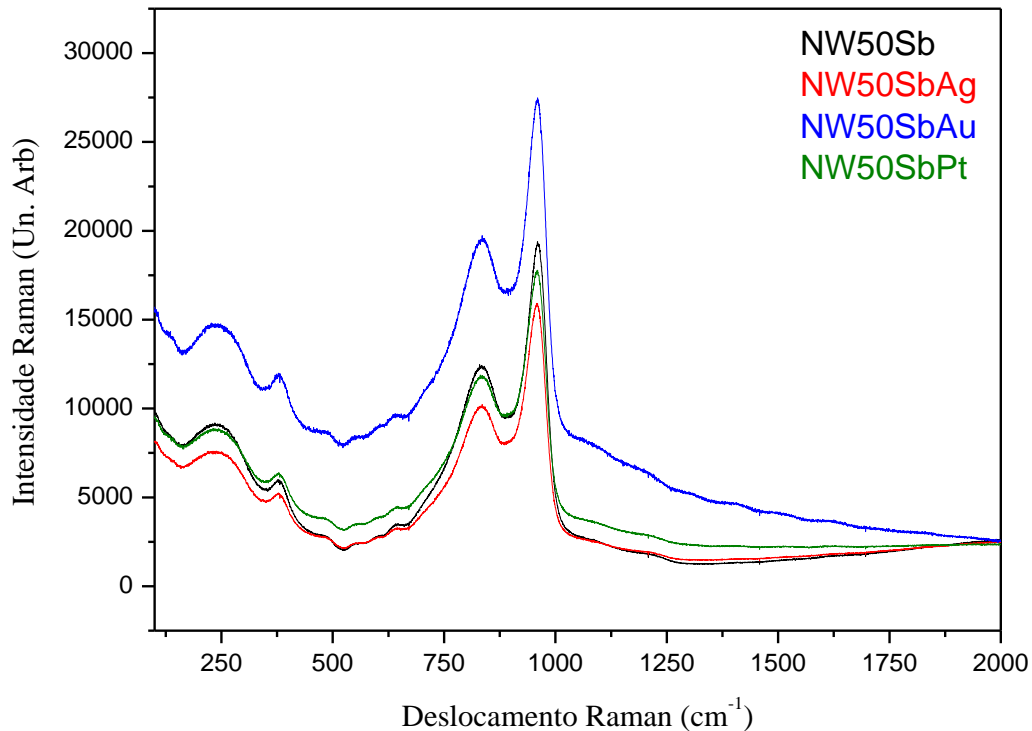


Figura 35 – Espectros Raman dos vidros NW50Sb não dopados e dopados após tratamento térmico a 550°C.

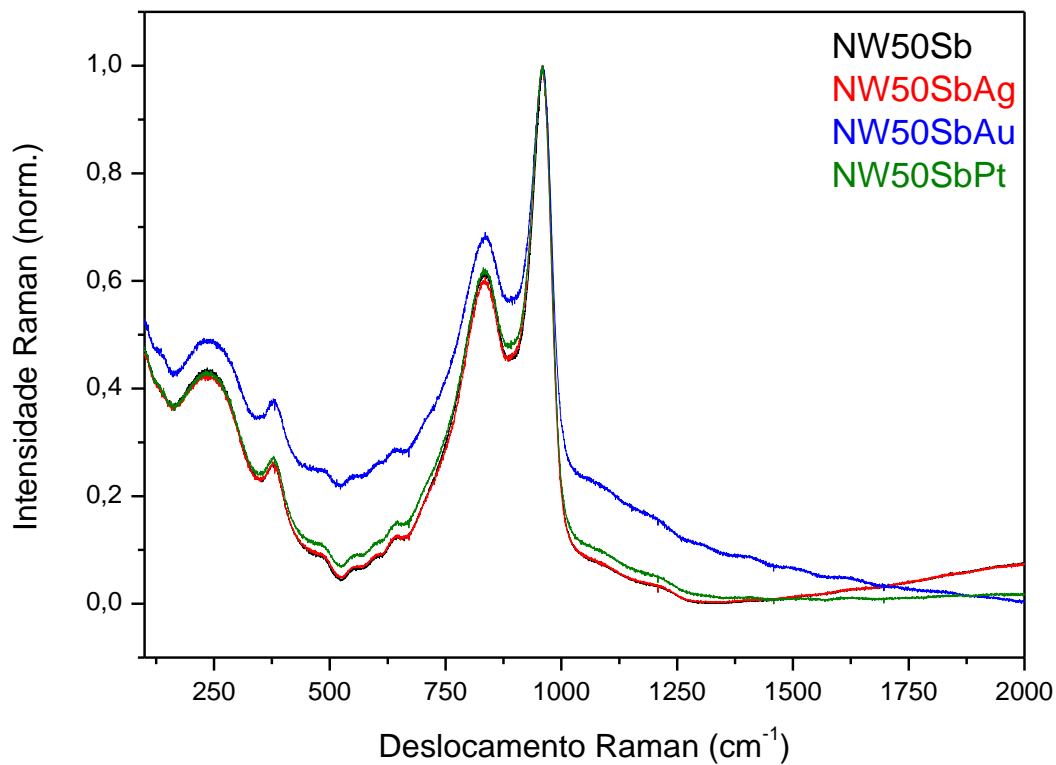


Figura 36 – Espectros Raman dos vidros NW50Sb não dopados e dopados após tratamento térmico a 550°C normalizados no máximo do espectro.

Os resultados preliminares obtidos com excitação Raman em 633nm indicam variações no espectro da amostra vítrea contendo nanopartículas de ouro em relação às demais amostras como evidenciado nas Figuras 35 e 36. A Figura 35 sugere um aumento da intensidade de espalhamento Raman na amostra NW50SbAu01 quando comparada com as demais amostras, fenômeno associado a amplificação do espalhamento devido à ressonância entre a linha do laser em 633nm e a ressonância de plasmons das nanopartículas de ouro. Na Figura 36, percebe-se que a banda de maior intensidade apresenta um aumento de espalhamento menor que as demais bandas. Essa intensificação preferencial de diversos modos de espalhamento Raman em relação a outros não está reportada na literatura em matrizes vítreas contendo nanopartículas metálicas mas pode ser devida a maior seção de choque de ressonância de determinados modos em relação a outros. De qualquer maneira, os resultados preliminares obtidos sugerem a capacidade da amostra dopada com ouro de intensificar sinais Raman quando excitada em 633nm. Maiores estudos específicos serão realizados em diversos comprimentos de onda de excitação para comprovar o efeito SERS nesses vidros.

VI - Conclusão

Amostras vítreas foram obtidas no sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com porcentagens de WO_3 de 30%, 40% e 50% em mol. O uso de agentes de oxidação como CeO_2 e Sb_2O_3 na composição permitiu a obtenção de amostras vítreas com maior transparência no visível, provavelmente pela oxidação das espécies reduzidas presentes no banho líquido como W^{5+} e W^{4+} . As análises térmicas realizadas permitiram determinar um aumento da T_g com o aumento da porcentagem em mol de WO_3 atribuído ao aumento da conectividade da rede covalente devido à incorporação de WO_6 na rede vítrea. Essa hipótese estrutural foi confirmada por espectroscopia Raman que identificou uma rede covalente constituída por tetraedros PO_4 e octaedros WO_6 . Os octaedros formam ligações cruzadas entre as cadeias lineares de metafosfatos, aumentando a conectividade da rede. Em altas concentrações de WO_3 , foi ainda observada a formação de ligações W-O-W devido à formação de agregados de octaedros WO_6 . Análises térmicas evidenciaram uma influência da incorporação dos agentes oxidantes nas propriedades térmicas dos vidros. Sais de metais nobres como AgNO_3 , Au_2O_3 e PtCl_4 foram incorporados nas amostras com maior transparência e esses materiais foram novamente caracterizados termicamente. Após tratamento térmico dos vidros contendo sais de metais nobres, as caracterizações por espectroscopia de absorção UV-visível permitiram a identificação de uma intensa banda de absorção no visível centrada em comprimento de onda específico para cada metal nobre. Essa banda de absorção foi atribuída à ressonância de plasmons superficiais de nanopartículas metálicas precipitadas durante o tratamento térmico. Investigações por análise térmica e difração de raios X das amostras contendo nanopartículas metálicas sugerem que as nanopartículas favorecem a formação de WO_3 monoclinico, o qual induz a precipitação de fosfato duplo de tungstênio e sódio NaWO_2PO_4 como cristalização da matriz vítrea. Esses resultados apontam a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo WO_3 cristalino com potenciais aplicações em óptica. Finalmente, resultados preliminares sugerem uma intensificação do sinal Raman por excitação em 633nm na amostra dopada com nanopartículas de ouro, indicando a potencialidade desses vidros para materiais apresentando efeito SERS.

VII – Referências

- [1] SPERANZA, G. et al. Quantum Confinement and Matrix Effects in Silver-Exchanged Soda Lime Glasses. **Journal of Physical Chemistry**, v. 113, p. 4445-4450, 2009.
- [2] EICHELBAUM, M; RADEMANN, K. Plasmonic enhancement or energy transfer? On the Luminescence of gold-, silver-, and Lanthanide-Doped Silicate Glasses and its Potential for Light-Emitting Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2045–2052, 2009.
- [3] NIKONOROV, N. V. et al. Electron-beam modification of the near-surface layers of photosensitive glasses. **Technical Physics Letters**, v. 35, p. 309–311, 2009.
- [4] HOMOLA, J.; YEE, S. S.; GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 54, p. 3–15, 1999.
- [5] VARMA, K. B. R.; PARAMESH, G. Near Constant Loss Dielectric Response in $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Glasses. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 2, p. 235–242, 2011.
- [6] POIRIER, G. Y. et. al. Tungstate fluorophosphate glasses as optical limiters. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 12, p. 10221-10223, 2002.
- [7] POIRIER, G. Y. et. al. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: a new optical memory material. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 161101-161103, 2006.
- [8] FALCÃO, E. L. et. al. Nonlinear optical properties of tungstate fluorophosphates glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 5, p. 2525-2529, 2004.

- [9] POIRIER, G. **Nouveaux verres à base d'oxyde de tungstène**. 2003. 172 f. Thèse (Doctorat en Chimie) – L'Université de Rennes, Rennes, 2003.
- [10] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova: química de novos materiais**, v. 2, p. 9-22, 2001.
- [11] AKERMAN, M., **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. São Paulo: CETEV, 2000,. p. 5.
- [12] GUPTA, P.K., Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p.158-164, 1996.
- [13] PRASAD, P.N. **Nanophotonics**, New Jersey, Wiley Interscience, 2004.
- [14] ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [15] HAMANAKA Y.; et al. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glasses. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 1712-1714, 1999.
- [16] POIRIER, G.; et al. Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 4481-4487, 2008.
- [17] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, p. 1-28, 2000.

[18] SANTAGNELI, S. H.; et al. Structural investigations of tungsten silver phosphate glasses by solid state NMR, vibrational and X-ray absorption near edge spectroscopies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 2126 – 2131, 2011.

[19] FERNANDES, N.I.; et al. Thermo and photochromic properties of Na₂O–WO₃–SbPO₄ glasses. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 1125–1130, 2010.

[20] BURDA, C.; et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025-1102, 2005.

[21] ZEMIKE, F.; MIDWINTER, J.E. **Applied Nonlinear Optics**, New York, Wiley Interscience, 1973

[22] CRAIEVICH, A. F.; ALVES, O. L.; BARBOSA, L. C. In situ SAXS study of nucleation and growth of CdTe_xS_{1-x} semiconductor nanocrystals in borosilicate glasses. **Journal of Physics**, v. 3, p. 373, 1993.

[23] KELLERMANN, G. **Nanoagregados em matrizes vítreas**. 2003, Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física “Gleb Wataghin”; Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

[24] HADIJAPANAYIS, G. C.; SIEGEL, W. **Nanophase materials: synthesis, properties and applications**. Kluwer Academic Publishers, 1994.

[25] CHIASERA, A.; et al. Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange. **Optical Materials**, v. 27, p. 1743-1747, 2005.

- [26] HUNTER, E.; FENDLER, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1685-1706, 2004.
- [27] PODLIPENSKY, A.; et al. Dissolution of Silver Nanoparticles in Glass through an Intense dc Electric Field. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108 p. 17699-17702, 2004.
- [28] QU, S.; et al. Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses. **Chemical Physics Letters**, v. 368, p. 352-358, 2003.
- [29] YANG, L. et al. Fine structure of the plasmon resonance absorption peak of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized Si matrix. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 102-104, 2001.
- [30] SALA, O.; **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, 2.ed., São Paulo, UNESP, 2008.
- [31] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrustals. **Annual Reviews of Physical Chemistry**, v. 54, p. 331-366, 2003.
- [32] AROCA, R. **Surface-enhanced vibrational spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons: 2006.
- [33] FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, p. 541-552, 1999.
- [34] OTTO, A. The ‘chemical’ (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, p. 497-509, 2005.

- [35] LOMBARDI, J. R.; BIRKE, R. L. A Unified View of Surface-Enhanced Raman Scattering. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p. 734-742, 2009.
- [36] MOSKOVITS, M. Surface-enhanced spectroscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, p. 783-826, 1985.
- [37] ETCHEGOIN, P. G. et. al. Electromagnetic contribution to surface enhanced Raman scattering revisited. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, p. 5281-5289, 2003.
- [38] PETTINGER, B.; WENNING, U.; WETZEL, H. Surface plasmon enhanced Raman scattering frequency and angular resonance of Raman scattered light from pyridine on Au, Ag and Cu electrodes. **Surface Science**, v. 101, p. 409-416, 1980.
- [39] SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. **Química Nova**, v. 29, p. 805-810, 2006.
- [40] BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis : Techniques and Applications**, 2.ed, New York, Kluwer Academic publishers, 2001
- [41] SKOOG, D. A. et al. **Princípios de análise instrumental**, 5.ed, Porto Alegre, Bookman, 2002.
- [42] WALKER, S.; STRAW, H. **Spectroscopy**, London, Chapman and Hall, 1962.
- [43] LU, Y. F.; QIU, H.; Laser coloration and bleaching of amorphous WO₃ thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 88, p. 1082-1087, 2000.
- [44] POIRIER, G.; **Composições vítreas fotossensíveis, processo para a fabricação de uma composição vítrea fotossensível, processos de gravação e desgravação de dados, uso de ditas composições e materiais vítreos**. BR PI0502711-0, 12 jul. 2005, 27 fev. 2007.

[45] POIRIER, G. New tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 293-298, 2005.

[46] SEKIYA, T. ; MOCHIDA, N.; OGAWA, S.; Structural study of WO_3 - TeO_2 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 176, p. 105-115, 1994

[47] TATSUMISAGO, M.; KOWADA, Y.; MINAMI, T. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 29, p. 63, 1988.

[48] MORGAN, S. H.; MAGRUDER, R. H. Raman Spectra of Molybdenum Phosphate Glasses and Some Crystalline Analogues. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 753-756, 1990.

[49] NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J.; Vibrational spectroscopy os cation-site interactions in phosphate glasses. **Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 2739, 1979.

[50] AUGSBURGER, M.S.; PEDREGOSA, J.C. Vibrational investigation of isolated molybdate and tungstate ions with large cations in condensed lattices. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, p. 1081-1084, 1995.

[51] LESNE, J.P.; CAILLET, P. Theoretical and experimental Study of vibrations of compounds with wolframite structure, **Annales de Chimie**, v. 9, p. 57, 1974.

[52] ARAUJO, C. C. et al.; Structural studies of $NaPO_3$ - WO_3 glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 3277-3284, 2006.

[53] BONIFÁCIO, L. S. **Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: Uma abordagem química**. Dissertação(Mestrado Química Inorgânica) 2006. Instituto de Química, USP , São Paulo, 2006.

[54] CLEMENS, B. et. al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025-1102, 2005.

[55] HAYAKAWA, T.; SELVAN, S. T.; NOGAMI, M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu³⁺-doped SiO₂ glass. **Applied Physics Letters**. v. 74, p. 11-15, 1999

[56] AMOLD, G. W.; BORDERS, J. A. Aggregation and migration of ion-implanted silver in lithiaalumina-silica glass. **Journal of Applied Physics**, v. 48, p. 1488-1497, 1977.

[57] BOM, M.; WOLF, E. **Principles of Optics**, 6th ed. Pergamon, Oxford, 1980.

[58] KITTEL, C. **Introduction of Solid State Physics**, 7th ed., New York, Wiley, 1996.

[59] SHIN, J. et. al. Formation and control of Au and Ag nanoparticles inside borate glasses using femtosecond laser and heat treatment. **Applied Physics A**, v. 93, p. 923–927, 2008.

[60] SIMIN, S. et. al. Gold nanoparticles developed in sol–gel derived apatite-bioactive glass composites. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 23, p. 1193–1201, 2012.

[61] HENGLEIN, A.; ERSHOV, B. G.; MALOW, M. Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 14129–14136, 1995.

[62] XIONG, Y. et al. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of Pd and their SPR/SERS properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 17118-17127, 2005.

[63] XIONG, Y. et al. Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties. **Angewandte Chemie International** v.44, p. 7913–7917, 2005.