

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JOSÉ TADEU GOUVÊA JUNIOR

**PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DE VIDROS
NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
METAIS NOBRES**

Poços de Caldas/MG
2016

JOSÉ TADEU GOUVÊA JUNIOR

**PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DE VIDROS
NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
METAIS NOBRES**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais
pela Universidade Federal de
Alfenas *campus* Poços de Caldas –
MG como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.
Orientador: Gaël Yves Poirier

Poços de Caldas/MG
2016

G719p Gouvêa Junior, José Tadeu.

Propriedades térmicas e ópticas de vidros nanoestruturados
dopados com nanopartículas de metais nobres / José Tadeu Gouvêa
Junior. – Poços de Caldas, 2016.

114 f. –

Orientador: Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Vidros óticos. 2. Nanopartículas. 3. Ouro. 4. Prata. 5. Platina. 6.
Paládio. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD: 620.144

JOSÉ TADEU GOUVÊA JUNIOR

**PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DE VIDROS
NANOESTRUTURADOS DOPADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
METAIS NOBRES**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 08 de julho de 2016.



Prof. Dr. Gaël Yves Poirier (Orientador)

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Celso Molina

Instituição: Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP - SP



Profa. Dra. Tânia Regina Giraldo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Dedico a meus pais que tanto me ensinaram, aos meus irmãos e a minha sobrinha
Sara Ramos Vicente Gouvêa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas graças concedidas e pela força de me manter nesse caminho.

Aos meus pais, Claudia Regina Vicente Gouvêa e José Tadeu Gouvêa, por todo apoio, amor, por seus valores transmitidos e por me ensinarem o valor do conhecimento e educação.

A toda minha família, principalmente meus irmãos, Maira e Almir pela presença e paciência comigo ao longo desses dois anos.

A meu namorado Diego Afonso Marques Galdino, pela força e compreensão sem o qual esse trabalho não teria sido concluído.

Ao meu orientador Gaël Yves Poirier, pela atenção e disposição na orientação desse trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e pela confiança.

A prof. Sylma Carvalho Maestrelli por despertar meu amor pela Ciência e Engenharia dos Materiais.

A prof. Carolina Del Roveri pela amizade, atenção, paciência e sempre boa disposição em tirar dúvidas e auxiliar no trabalho.

A secretária do PPGCEM Mayara Matos pela paciência e por todo auxílio para produção deste trabalho.

A Clarissa Justino, por compartilhar comigo seu vasto conhecimento sobre vidros e pela amizade.

A Carolina Freschi por todo seu conhecimento compartilhado, pela paciência e sempre boa disposição em nos ajudar e guiar neste mundo fantástico dos vidros.

A Caroline Gaglieri por seu auxílio com as medidas de análise térmica, pelo apoio e pelas inúmeras risadas impagáveis ao longo deste.

A Sandra Nakamatsu pela amizade, por compartilhar sempre sua experiência e principalmente pelos momentos e conversas inesquecíveis.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa de vidros Fabia, Rachel, Brenno, Cristiano, Camila, Ana Carolina, Lucas Coutinho e Lia.

A V Turma de Engenharia de Minas, em especial a Paula Volpe e Gabri Giarola por todo apoio e carinho.

Ao laboratório de Cristalografia da Unifal – MG, *campus* Alfenas, pela realização da difração de Raios-X.

Aos professores Roberto Bertholdo e Gian Freschi pela disponibilização do Espectrofotômetro de absorção UV-Vis.

A Profa. Dra Andrea S. S. C. A. Bernardez, à colega Tássia e os demais colaboradores do LEMAF pela receptividade e pelas análises de luminescência realizadas na USP-São Carlos.

A todos os professores do mestrado, os técnicos de laboratório e funcionários da Unifal – MG *campus* Poços de Caldas.

"We must not forget that when radium was discovered no one knew that it would prove useful in hospitals. The work was one of pure science. And this is a proof that scientific work must not be considered from the point of view of the direct usefulness of it. It must be done for itself, for the beauty of science, and then there is always the chance that a scientific discovery may become like the radium a benefit for humanity."

Marie Curie

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas vidros à base de polifosfato de potássio e óxido de nióbio dopados com sais de metais nobres, no sistema $(99 - x - y)(0,66KPO_3 - 0,33Nb_2O_5) - xM - ySb_2O_3$, com x representando diferentes concentrações de sais de metais nobres $M = PtCl_4, PdCl_2, AgNO_3$ e Au_2O_3 . O óxido de antimônio Sb_2O_3 foi adicionado para favorecer maior transparência no visível das amostras vítreas assim como atuar como possível agente redutor para precipitação do metal nobre na forma metálica. Os vidros foram preparados pelo método de fusão em torno de $1100^\circ C$ e choque térmico em molde pré-aquecido. O aspecto visual foi avaliado para determinar a quantidade máxima de dopante a ser incorporado sem prejudicar a transparência. Todas as amostras foram analisadas por análise térmica e difração de raios X para confirmar o caráter vítreo assim como determinar as temperaturas características como transição vítrea, cristalização e fusão. Algumas amostras foram tratadas termicamente com o intuito de favorecer a precipitação do metal nobre na forma de nanopartículas metálicas. As amostras contendo Pt e Pd não apresentaram mudança no aspecto visual relacionado com absorção por ressonância de plasmons superficiais na região do visível. Por outro lado, amostras vítreas contendo Ag e Au apresentaram uma coloração intensa após tratamentos térmicos em temperaturas específicas relacionado com precipitação de nanopartículas metálicas. As propriedades térmicas e transparência no UV-visível das amostras antes e após tratamento térmico foram investigadas. Finalmente, amostras contendo nanopartículas de prata e ouro foram dopadas com íons terras raras Eu^{3+} e Er^{3+} para investigar a influência dessas nanopartículas nas propriedades de luminescência desses íons. Foi determinado que a presença de nanopartículas de prata e ouro diminui a intensidade de luminescência do Eu^{3+} no visível apesar de ligeiro aumento do tempo de vida. Por outro lado, a intensidade de emissão do Er^{3+} no infravermelho diminui com a presença de nanopartículas de Ag^0 , mas aumenta na presença de nanopartículas de Au^0 no meio vítreo, sendo esse fenômeno relacionado com mecanismos de transferência de energia entre as nanopartículas e os níveis de energia do Er^{3+} .

Palavras-chave: Vidros fosfatos de potássio. Nanopartículas. Ouro. Prata. Platina. Paládio.

ABSTRACT

In this work, glass were prepared based on potassium polyphosphate and niobium oxide doped with noble metal salts were prepared in the system $(99 - x - y)(0,66KPO_3 - 0,33Nb_2O_5) - xM - ySb_2O_3$, with M being noble metal salts $PtCl_4$, $PdCl_2$, $AgNO_3$ and Au_2O_3 . Antimony oxide Sb_2O_3 was added to favor higher transparency in the visible of the glass samples in the visible as well as acting as reducing agent for precipitation of metallic nanoparticles. Glass samples were prepared by melting around 1100°C and quenching in a preheated mold. The visual aspect of the final glass samples was checked to determine the highest doping content to be incorporated without loss of transparency. All glasses were analyzed by thermal analysis and X-ray diffraction to check the glass state of the materials as well as determining characteristic temperatures such as glass transition, crystallization and melting. Some glass samples were heat-treated above T_g for precipitation of metallic nanoparticles. Glass samples doped with Pt and Pd did not exhibit any visual changes related with with absorption from surface plasmon resonance of metallic nanoparticles in the visible range. However, Ag and Au-doped glasses presented a dark color after heat-treatment in specific temperatures related with metallic nanoparticles precipitation. Thermal and optical transparency of as-prepared glasses and hest-treated samples were investigated and compared. Finally, these Ag and Au-doped glasses were doped with Eu^{3+} and Er^{3+} in order to investigate the influence of metallic NPs on luminescent properties. Ag and Au NP embedded in glasses decrease the Eu^{3+} luminescence intensity in the visible despite the slightly higher excited state lifetime. On the other hand, Er^{3+} luminescence intensity in the infrared decreases with Ag^0 NPs but is enhanced by the presence of Au^0 NPs in the glass matrix. This behavior has been related with energy transfer between Au NPS and Er^{3+} energy levels.

Keywords: Potassium phosphate glasses. Nanoparticle. Gold. Silver. Platinum. Palladium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação bidimensional: (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.....	18
Figura 2 -	Diagrama Volume versus temperatura para os possíveis caminhos do material fundido.....	19
Figura 3 -	Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.....	21
Figura 4 -	Representação esquemática do nióbio na estrutura de vidros fosfatos. ...	23
Figura 5 -	Espectro UV-Vis coletado durante o tratamento térmico acima da T_g de uma amostra vítrea de germanato de chumbo destacando a banda de plasmon em 485 nm das nanopartículas de Ag^0	26
Figura 6 -	Material dielétrico com filme fino metálico.....	27
Figura 7 -	Oscilação da nuvem eletrônica das nanopartículas frente a uma radiação.	28
Figura 8 -	Abundância relativa dos elementos na crosta terrestre.....	29
Figura 9 -	Esquematização do “efeito antena” de um complexo contendo európio. Sendo: Absorção (A), transferência de energia (TE), emissão de luminescência (E).....	31
Figura 10 -	Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+}	32
Figura 11 -	Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} mostrando conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado.	34
Figura 12 -	Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+}	36
Figura 13 -	Etapas do processo de conformação de vidros	41
Figura 14 -	Diagrama das etapas de produção de vidros e crescimento das nanopartículas metálicas.....	42
Figura 15 -	Diferença instrumental entre DTA e DSC.....	43

Figura 16 - Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.....	45
Figura 17 - Difração de raios X por um cristal.	46
Figura 18 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro de mesma composição do e b) um cristal do tipo A_2O_3	47
Figura 19 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro.....	50
Figura 20 - Amostra vítrea sem dopante.	54
Figura 21 - Curva DSC da amostra KN.	54
Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR da amostra KN.	57
Figura 23 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de platina; a) amostra com 0,1% de $PtCl_4$; b) amostra com 0,01% de $PtCl_4$; c) amostra com 0,005% de $PtCl_4$; d) amostra com 0,0025% de $PtCl_4$; e) amostra com 0,001% de $PtCl_4$	58
Figura 24 - Curva DSC das amostras KNPt0,1, KNPt0,01, KNPt0,005, KNPt0,0025 e KNPt0,001.	59
Figura 25 - Difração de raios X das amostras KNPt0,1 e KNPt0,01.....	60
Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para as amostras vítreas KNPt0,1, KNPt0,01, KNPt0,005, KNPt0,0025 e KNPt0,001.	61
Figura 27 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de paládio; a) amostra com 0,5% de $PdCl_2$; b) amostra com 0,001% de $PdCl_2$	63
Figura 28 - Curva DSC das amostras KNPd0,05 e KNPd0,01.	63
Figura 29 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para as amostras vítreas KNPd0,05 e KNPd0,01.....	65
Figura 30 - Vidro obtido com 0,1% $AgNO_3$	67
Figura 31 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de $AgNO_3$, Eu_2O_3 e Sb_2O_3 . a) vidro com 0,1% de $AgNO_3$; b) vidro com 1,0% de $AgNO_3$; c) vidro com 5,0% de $AgNO_3$; d) vidro com 7,5% de $AgNO_3$ com molde a 450°C; e) vidro com 7,5% de $AgNO_3$ com molde a 500°C; f) vidro com 10% de $AgNO_3$	68
Figura 32 - Amostras com 5% de nitrato de prata em diferentes tempos de tratamento. a) sem tratamento térmico; b) 12 h tratamento; c) 24 h de tratamento.	68
Figura 33 - Amostra vítrea com 1,0% de cloreto de prata.	69
Figura 34 - Curva de DSC para a amostra KNAg0,1.....	71

Figura 35 -	Curvas DSC das amostras Ag _{0,1} Eu, Ag _{1,0} Eu, Ag _{5,0} Eu, Ag _{7,5} Eu e Ag ₁₀ Eu.	72
Figura 36 -	Curva DSC da amostra AgCl _{1,0}	74
Figura 37 -	Difração de raios X para amostra Ag ₁₀ Eu.	75
Figura 38 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra KNAg _{0,1}	76
Figura 39 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras vítreas Ag _{0,1} Eu, Ag _{1,0} Eu, Ag _{5,0} Eu, Ag _{7,5} Eu e Ag ₁₀ Eu.	77
Figura 40 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra AgCl _{1,0}	78
Figura 41 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostra com 5% de AgNO ₃ em diferentes intervalos de tempo.	80
Figura 42 -	Amostras vítreas dopadas com AgNO ₃ e AgCl tratadas a 650°C com diferentes intervalos de tempo. a) amostra Ag _{5,0} Eu tratada por 5 minutos.; b) amostra AgCl _{1,0} tratada por 5:30h.	81
Figura 43 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra Ag _{5,0} Eu sem e com tratamento térmico de 5min.	81
Figura 44 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra com AgCl _{1,0} com diferentes tempos de tratamento térmico.	82
Figura 45 -	Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de ouro; a) amostra com 0,05% de Au ₂ O ₃ ; b) amostra com 0,1% de Au ₂ O ₃ ; c) amostra com 0,005% de Au ₂ O ₃	83
Figura 46 -	Curva DSC das amostras KNAu _{0,05} , KNAu _{0,01} , KNAu _{0,005}	84
Figura 47 -	Difração de raios X das amostras KNAu _{0,05} e KNAu _{0,01}	86
Figura 48 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR das amostras vítreas KNAu _{0,05} , KNAu _{0,01} e KNAu _{0,005}	87
Figura 49 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras de ouro tratadas em diferentes intervalos de tempo a 650°C.	89
Figura 50 -	Amostras de ouro metálico precipitado. a) sem tratamento térmico; b) 12h tratamento; c) 24 h tratamento; d) 96 h tratamento.	90
Figura 51 -	Vidros obtidos com diferentes concentrações de óxido de európio. a) 0,1% de Eu ₂ O ₃ ; b) 0,5% de Eu ₂ O ₃ ; c) 1,0% de Eu ₂ O ₃	91
Figura 52 -	Curva DSC característica para as amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de európio.	91
Figura 53 -	Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras com diferentes concentrações de európio.	93

Figura 54 - Amostras de ouro dopadas com európio tratadas termicamente a 96h. ...	94
Figura 55 - Representação dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Eu^{3+} e bandas de absorção de plasmons de NPs de Ag e Au identificadas nos vidros....	95
Figura 56 - Espectros de excitação das amostras com prata e ouro, com emissão fixa em 610 nm.....	96
Figura 57 - Espectros de excitação normalizado em 393nm das amostras de prata e ouro com emissão fixa em 610 nm.....	97
Figura 58 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 393 nm.	98
Figura 59 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 463 nm.	99
Figura 60 - Espectro de emissão normalizado das amostras de prata e ouro com excitação em 393 nm.	100
Figura 61 - Espectro de emissão normalizado das amostras de prata e ouro excitadas a 463 nm.	101
Figura 62 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de prata não tratada.	102
Figura 63 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de prata tratada.	102
Figura 64 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de ouro não tratada.	103
Figura 65 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de ouro tratada.	103
Figura 66 - Espectros de excitação das amostras com prata e ouro, com emissão fixa em 1535 nm.....	105
Figura 67 - Aumento das principais bandas de excitação em 375nm, 520nm, 650nm e 980nm.	105
Figura 68 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 375 nm.	106
Figura 69 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 520 nm.	107
Figura 70 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 650 nm.	107

Figura 71 -	Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 980 nm.	108
--------------------	--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Reagentes utilizados.....	40
Tabela 2 -	Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.	51
Tabela 3 -	Amostras vítreas obtidas e suas diferentes concentrações.	53
Tabela 4 -	Espessuras utilizadas para realizar a normatização pela Lei de Beer.	56
Tabela 5 -	Temperaturas características das amostras dopadas e não dopada com sais de platina.	59
Tabela 6 -	Amostras vítreas com diferentes composições.	70
Tabela 7 -	Temperaturas características das amostras obtidas.	72
Tabela 8 -	Espessuras das amostras da segunda etapa usadas para normatização pela Lei de Beer.	75
Tabela 9 -	Temperaturas características das amostras dopadas com sais de ouro..	84
Tabela 10 -	Amostras de ouro com diferentes concentrações de Eu^{3+}	90
Tabela 11 -	Temperaturas características das amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de Eu.	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

%	– Porcentagem
a.C	– Antes de Cristo
Ag	– Prata
AgNO₃	– Nitrato de Prata
Au	– Ouro
Au₂O₃	– Óxido de ouro
DSC	– Calorimetria exploratória diferencial
DTA	– Análise Térmica Diferencial
ETR	– Elementos de terras raras
Ln	– Lantanídeos
NPs	– Nanopartículas
Pt	– Platina
Pd	– Pládio
PtCl₄	– Cloreto de platina
PdCl₂	– Cloreto de paládio
Q⁰	– Ortofosfato
Q¹	– Pirofosfato
Q²	– Metafosfato
Q³	– Ultrafosfato
Sb₂O₃	– Óxido de antimônio
SERS	– Espalhamento Raman intensificado por superfície
SPR	– Ressonância de plasmons de superfície
SPRL	– Ressonância de plasmons de superfície localizada
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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	DEFINIÇÃO E CONCEITOS DE VIDROS	17
1.2	VIDROS FOSFATOS	20
1.3	VIDROS NIOBOFOSFATOS	22
1.4	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	24
1.5	RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE (SPR) E RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADA (LSPR).	26
1.6	LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS TERRAS RARAS.....	28
1.6.1	Elementos de terras raras (ETR)	28
1.6.2	O Európio	31
1.6.3	O Érbio	33
2	OBJETIVOS	37
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	37
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3	JUSTIFICATIVA	39
4	METODOLOGIA	40
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	40
4.2	PRECIPITAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	41
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
4.3.1	Análise térmica	43
4.3.1.1	Condições experimentais	45
4.3.2	Difração de Raios X	45
4.3.2.1	Condições experimentais	47
4.3.3	Espectroscopia de absorção UV-VIS	47
4.3.3.1	Condições experimentais	48
4.3.4	Fotoluminescência	49
4.3.4.1	Condições experimentais	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	VIDROS NÃO DOPADOS COM METAIS NOBRES (KN).....	53
5.1.1	Análise térmica	54
5.1.2	Espectroscopia UV-Vis	55
5.2	VIDROS DOPADOS COM PLATINA (KNPT)	57
5.2.1	Análise térmica	58

5.2.2	Difração de raios x	60
5.2.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	61
5.2.4	Testes de precipitação.....	62
5.3	VIDROS DOPADOS COM PALÁDIO.....	62
5.3.1	Análise térmica.....	63
5.3.2	Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	64
5.3.3	Testes de precipitação.....	66
5.4	VIDROS DOPADOS COM PRATA	66
5.4.1	Composições preparadas de Ag.....	66
5.4.2	Análise térmica.....	70
5.4.3	Difração de raios X.....	74
5.4.4	Espectroscopia UV-Vis	75
5.4.5	Testes de precipitação.....	78
5.5	VIDROS DOPADOS COM OURO.....	83
5.5.1	Análise térmica.....	84
5.5.2	Difração de raios X.....	85
5.5.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	86
5.5.4	Testes de precipitação.....	88
5.5.5	Dopagem com íons lantanídeos	90
5.5.5.1	Análise térmica.....	91
5.5.5.2	Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	92
5.5.5.3	Testes de precipitação	93
5.6	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	94
5.6.1	Luminescência do Eu^{3+}	95
5.6.1.1	Espectros de excitação	95
5.6.1.2	Espectros de emissão	98
5.6.1.3	Tempos de vida.....	101
5.6.2	Luminescência do Er^{3+}	104
5.6.2.1	Espectros de excitação	104
5.6.2.2	Espectros de emissão	106
6	CONCLUSÕES	110
	REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

1.1 DEFINIÇÃO E CONCEITOS DE VIDROS

A definição de vidros nunca foi unânime ao longo dos tempos devido a suas características comuns ao estado sólido e ao estado líquido [1,2]. Podem ser considerados líquidos devidos às características de isotropia (propriedades que não variam com a direção) e arranjo atômico amorfo (sem periodicidade a longo alcance), podem também serem considerados como sólidos devido a aparência (sólida), densidade, propriedades mecânicas e térmicas [1].

Sendo assim, na literatura podemos encontrar diversas definições para os mesmos ao longo dos tempos.

Michael Faraday, em 1830, a partir de estudos científicos sobre este material vítreo os definiu como sendo “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [1].

Lebedev, em 1931, propôs a hipótese do Cristalino. Nesta hipótese, o material vítreo era caracterizado como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”, contudo esta hipótese está em desuso nos dias de hoje [1]

Zachariasen publicou um artigo, em 1932, denominado “The Atomic Arrangement in Glass” (O Arranjo Atômico em Vidros), onde ele afirmava que o fator primordial para a formação de vidros a partir do método de fusão/resfriamento seria a formação de um arranjo atômico onde a rede tridimensional estendida, apresentaria ausência de simetria e periodicidade (Figura 1) [1].

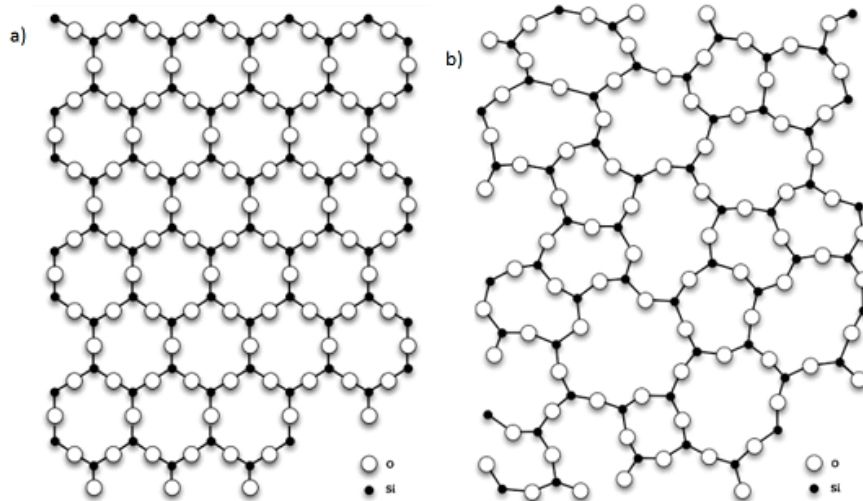


Figura 1 - Representação bidimensional: (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: ALVES; GIMENEZ; MAZALI (2001, p 12) [1].

Zarzycki, em 1991, definiu o vidro como sendo um “sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”, sendo esta uma definição de grande importância para a classificação dos vidros. Em 1997, Shelby formulou a definição mais completa, sendo usada até os dias de hoje, sobre vidros sendo ela: “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, orgânico, inorgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe o fenômeno de transição vítrea é um vidro” [1,2].

A forma mais usual para obtenção de vidros segue um modelo estrutural que foi adotado até 1974. De acordo com esse modelo as redes vítreas devem ser formadas por compostos que apresentem estruturas covalentes tridimensionais ou bidimensionais o que geraria uma alta viscosidade e uma dificuldade de cristalizar, ou seja, de formar estruturas ordenadas a curto e longo alcance. Os primeiros vidros formados apresentavam esse caráter covalente, contudo, nos dias atuais é possível formar vidros covalentes, iônicos e metálicos, tais como: Polietileno, Borosilicatos e ligas metálicas Fe-Ni, respectivamente.

A técnica mais comumente usada é a de fusão/resfriamento (*quenching*) [2]. Este método tem por princípio a mistura de matérias precursoras do vidro e a fusão das mesmas em altas temperaturas. Após a fusão o material é um líquido fundido que, ao ser resfriado rapidamente, assume as propriedades de um sólido.

Vidros, como dito anteriormente, são sólidos amorfos, contudo nem todo sólido amorfo pode ser considerado um vidro. Para um sólido amorfo possa ser considerado um vidro ele tem a apresentar, durante seu resfriamento, o fenômeno de transição vítrea, sendo esta uma região de equilíbrio metaestável, o qual a menor perturbação pode facilitar a cristalização. O diagrama volume versus temperatura (Figura 2) demonstra o comportamento de um vidro sendo resfriado.

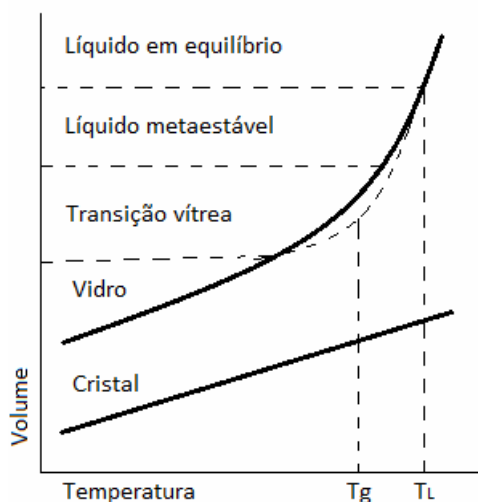


Figura 2 - Diagrama Volume versus temperatura para os possíveis caminhos do material fundido.

Fonte: ALVES; GIMENEZ; MAZALI (2001, p. 14) [1].

Segundo o diagrama pode-se notar que para formar vidros deve ocorrer uma mudança do volume do composto e, conseqüentemente, da temperatura envolvida no processo. O fundido deve ser resfriado abaixo da temperatura de fusão (T_L). Se o processo de resfriamento for suficientemente lento para que as pequenas unidades se orientem, até atingirem posições ordenadas, ocorrerá a cristalização. Sendo o resfriamento um processo rápido, não há ordenação a longo alcance e o líquido permanece em um estado metaestável abaixo da temperatura de fusão (T_L). Com a diminuição da temperatura ocorre o aumento rápido da viscosidade e com isso os átomos tendem a perder a mobilidade. Esse fenômeno é conhecido como transição vítrea. Por definição, o ponto de intersecção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de formação do vidro, é o parâmetro conhecido como T_g [1].

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica dos vidros e corresponde ao intervalo de temperaturas no qual tem se o início da chamada relaxação estrutural. Neste intervalo, algumas propriedades como viscosidade,

capacidade calorífica e expansão térmica começam a apresentar comportamentos diferentes do esperado até então. Uma característica que é bem observada e típica da chamada relaxação estrutural é o estado viscoelástico. Esse estado originalmente apresenta a resposta elástica do corpo a uma força externa aplicada, sem que haja uma deformação permanente. Considerando ainda o ambiente viscoso, o qual é típico aos vidros, a resposta a esta força externa não seria instantânea. Contudo, os vidros estão associados a corpos que não podem se deformar nem elasticamente nem permanentemente, sendo assim a força aplicada não apresenta o comportamento esperado sendo esta absorvida e dissipada na estrutura fazendo com que o vidro quebre. Quando um vidro é aquecido acima da T_g seu comportamento viscoelástico tem início, devido a possibilidade de escoamento das cadeias umas sobre as outras dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade baixa devido a elevada viscosidade [1].

1.2 VIDROS FOSFATOS

Os vidros de compostos de fosfato são conhecidos como ótimos formadores vítreos, sendo usados como matrizes formadoras devido a sua alta capacidade de vitrificação assim como sua capacidade de dissolver altas concentrações de outros compostos sem perder sua estabilidade térmica. Dentre os compostos que podem ser dissolvidos estão: metais alcalinos, óxidos de terras raras e de metais de transição [3, 4, 5]. Os vidros fosfatos podem obter diversas aplicações tecnológicas devido a sua estrutura molecular.

Os óxidos de fósforo podem formar redes covalentes lineares, bidimensionais e tridimensionais que aumentam a viscosidade do líquido e favorecem a formação de estruturas vítreas. [5]

Dentre os vidros óxidos os fosfatos, silicatos e boratos são os de maior importância tecnológica [3]. Os vidros fosfatos em relação aos demais apresentam vantagens como: baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e maior transparência na região do ultravioleta. Contudo, dentre suas limitações para a produção de vidros voltados para óptica podem ser notadas a baixa resistência química, alta higroscopia e volatilidade o que impossibilita que eles sejam usados em algumas aplicações tecnológicas, como agentes absorventes para tratamento de

águas pesadas e dispersantes para produção de argilas e pigmentos. [3, 5, 6]. Entretanto, nos últimos anos, devido ao advento dos lasers, principalmente, pesquisas envolvendo a adição de óxidos modificadores e intermediários vem possibilitando vencer as limitações desses formadores vítreos, fazendo com que eles possam ser usados para diversas aplicações, como lasers de alta potência, por exemplo [4, 6].

Os vidros fosfato são constituídos por redes tetraédricas, formadas por unidades PO_4 . Estas são interligadas por ligações covalentes através de oxigênios em ponte, formando cadeias aniônicas. Cada tetraedro compartilha no máximo três oxigênios com a unidade vizinha; a quarta ligação fósforo-oxigênio é terminal. Os Tetraedros são classificados utilizando a terminologia Q_n , onde n ($n = 0, 1, 2$ ou 3) representa o número de oxigênio em ponte ligado por tetraedro, sendo os outros oxigênios de ligação terminal, conforme mostrado na Figura 3. Esses grupos estruturais, quando presente na matriz vítrea, aumentam o caráter higroscópico de acordo com o aumento do valor de n [5].

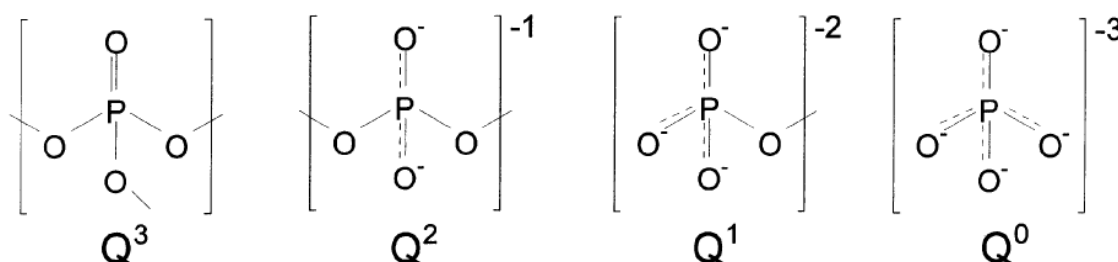


Figura 3 - Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.

Fonte: BROW (2000, p. 2) [5].

Pelo fato da rede tetraédrica dos vidros fosfatos apresentarem, no máximo, três oxigênios em ponte, esses tetraedros são ligados entre si por apenas três vértices e, portanto, essas ligações são facilmente interrompidas quando comparadas as ligações dos vidros silicatos. Isto resulta em uma temperatura de transição vítrea relativamente baixa.

A incorporação de modificadores, como óxidos alcalinos, na rede vítrea, 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 vitrificação [5].

1.3 VIDROS NIOBOFOSFATOS

O Brasil é o maior possuidor das reservas de óxido de nióbio do planeta, cerca de 98% da produção se encontram em território nacional, o que viabiliza estudos a partir desse elemento [7]. E, quanto adicionados a matrizes de vidros fosfatos, o óxido de nióbio proporciona aumento de sua durabilidade química e boa transparência óptica [8].

Esses vidros são mais estáveis quimicamente, quando comparados aos vidros fosfatos, pois a inserção do nióbio na estrutura faz com o que haja modificações na mesma, formando estruturas O-Nb-O [8].

Estudos em relação a estrutura molecular desses tipos de vidros, usando Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), mostraram que Nb^{+5} pode substituir os P^{+5} , que correspondem a coordenações tetraédricas das cadeias de P-O-P (vidros fosfatos). Sendo assim, os oxigênios que antes seriam usados como pontes aumentando a estruturas desses vidros, podem, agora, fazer ligações diferenciadas com o nióbio e formar ligações do tipo O-P-O-Nb-O, ligações P-O, essas localizadas em terminais de cadeia e ligações do tipo Nb-O no meio das cadeias [8].

E, de acordo com a Espectroscopia Raman, notou-se, também o aparecimento de ligações do tipo O-Nb-O, O-P-O e O-P-O-Nb-O. Ou seja, de acordo com o aumento da concentração de Nb_2O_5 um maior número de ligações Nb-O-Nb e O-P-Nb-O aparece. Isso faz com que os grupos tipo Q^2 e Q^3 diminuam dando lugar a ligações mistas como demonstra o modelo da Figura 4 abaixo [8]:

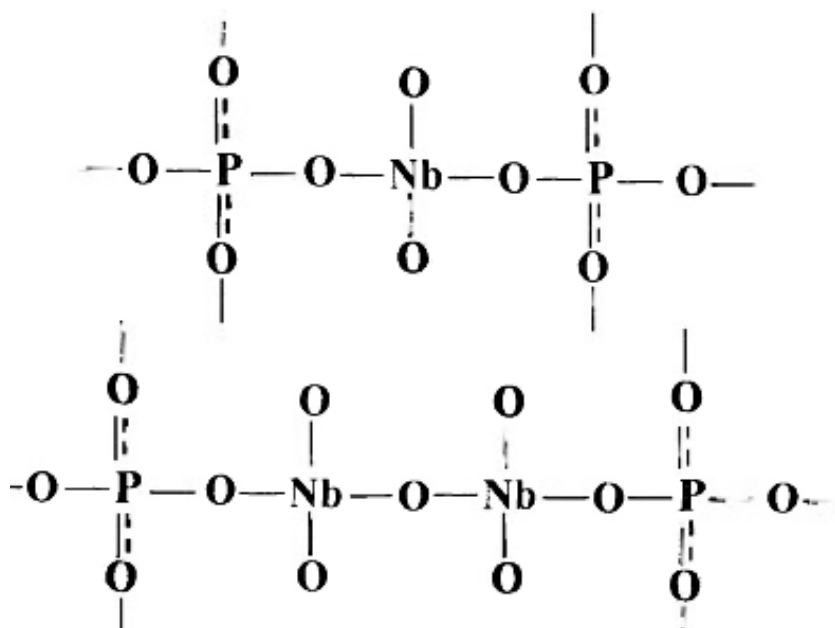
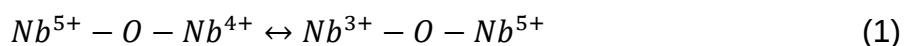


Figura 4 - Representação esquemática do nióbio na estrutura de vidros fosfatos.

Fonte: SENNE (2002, p.16) [8].

A inserção do óxido de nióbio nos vidros fosfatos faz com que a cor desses vidros seja modificada, variando desde incolores, amarelados até azuis dependendo da composição vítrea e das condições de preparação [9,10].

A coloração dos vidros niobofosfatos tem sido muito estudada e, de acordo com as pesquisas, a presença de outros óxidos componentes na matriz vítrea, sua proporção na matriz e seu grau de oxidação acaba influenciando na cor do vidro final [9,10] e, também, o grau de oxidação do próprio nióbio, variando entre amarelo e azul, segundo a proporção [9]:



Segundo Möncke e Ehrt reportaram, os íons de Nb^{4+} (configuração d^1) não foram detectados por Espectroscopia Óptica ou Espectroscopia ESR, apresentando a desproporção rapidamente entre Nb^{5+} (configuração d^0), o qual, a partir de sua redução, pode ser responsável pela coloração azul desses vidros e Nb^{3+} (configuração d^2), responsável pela coloração amarelada desses vidros [9].

1.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanomateriais, com o nome sugere, são materiais que apresentam em sua estrutura partículas da ordem de 1 a 100 nm e, devido a essas pequenas dimensões, esses materiais apresentam propriedades diferenciadas em relação aos materiais correspondentes em maior escala. Os materiais que possuem nanopartículas em sua composição apresentam diferenças nas propriedades ópticas, termodinâmicas, mecânicas, magnéticas, elétricas e químicas, quando comparados aos materiais que as contém de forma macroscópica, o que justifica o estudo desses e sua aplicabilidade [11].

Sendo assim, o advento da nanociência possibilitou a abertura de novos campos de aplicação para esses sistemas, os quais podem incluir fontes de campo próximo, circuitos fotônicos, marcações biológicas, nanoesferas para tratamento de câncer entre outros [11, 12].

As propriedades das nanopartículas metálicas, principalmente as de metais nobres (Cu, Ag, Au), são extremamente interessantes no que se diz respeito ao espectro de absorção no UV-Vis, sendo esse efeito de espalhamento de luz, um fato quantificado teoricamente por Mie, no qual ele descreve a interação do campo elétrico da luz com as nanopartículas metálicas e, essa interação levando a uma ressonância também conhecida por de Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR) ou Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR) de acordo com a disposição dessas nanopartículas no sistema [11, 12, 13]

Dentre os metais que apresentam o efeito de SPR como Pb, In, Hg, Sn e Cd, os metais nobres geralmente são os mais escolhidos para estudos a cerca deste fenômeno. Pois, diferente dos metais nobres, os demais materiais tendem a se manter em sua forma oxidada, mais estável, dificultando com que os experimentos acerca desse fenômeno físico sejam estudados. Outro fator importante a ser considerado é que a frequência de plasmons frequentemente se localiza na região UV do espectro podendo ou não ter correlações com mudanças de cor no visível, devendo se precaver que alguns fatores em relação as nanopartículas afetam diretamente no SPR como seu tamanho, formato, a função dielétrica do meio, a presença de outras espécies que possam estar adsorvidas na superfície, a densidade eletrônica que pode ser controlada por reações de redução na superfície destas partículas, entre outras [11, 12].

Em vidros, a incorporação de nanopartículas pode estar relacionada a potencialização das propriedades ópticas lineares e não lineares destes e pode ter influência direta em relação a sua coloração, onde, na conformação ou mesmo do recozimento dos vidros, com tempo e temperaturas apropriados, as nanopartículas metálicas possam se agregar e precipitar, sendo esse material conhecido como nanocompositos metal-dielétrico [13]. Em vidros a precipitação de nanopartículas metálicas além de propiciar propriedades singulares e únicas, se torna interessante pois a formação desses cristais metálicos dispersos na matriz está abaixo da resolução tanto do olho humano quanto do microscópio comum (intervalos de 1-50 nm) [11], sendo assim a transparência do vidro não é afetada.

A figura 5 mostra um espectro de UV-VIS de uma amostra vítrea a base de germanato de chumbo ($\text{PbGeO}_3\text{-SbPO}_4\text{-AgCl}$), onde é possível observar a partir da seta o início e a intensificação de uma larga banda de absorção na região do visível centrada em 485nm, sendo esta devida ao crescimento de nanopartículas metálicas de prata (Ag^0). O surgimento das nanopartículas metálicas de prata se deu a partir de um tratamento térmico acima da T_g por 10 min, sendo os espectros coletados em tempo real [12].

As características das bandas de ressonância de plasmons estão diretamente ligadas a composição química das NPs (ouro, prata, platina, entre outros), sua morfologia e seu processo de formação [12].

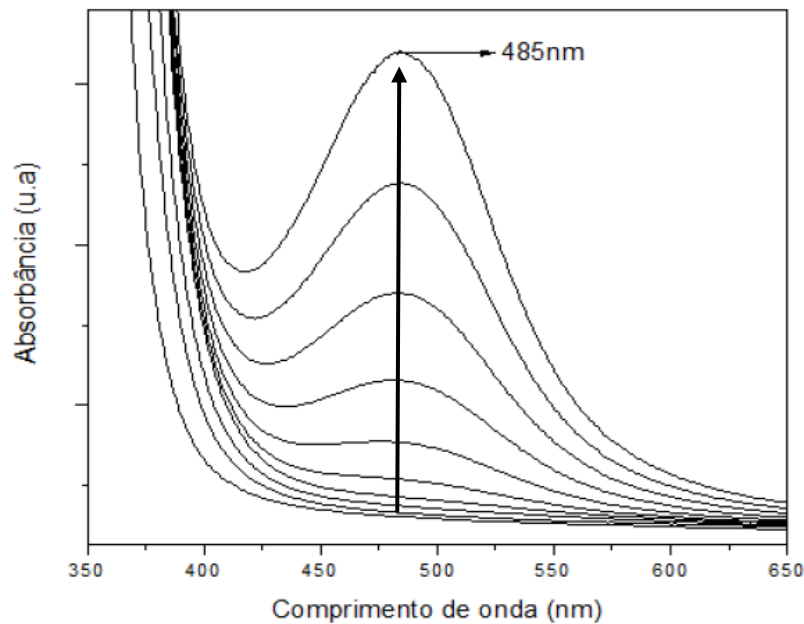


Figura 5 - Espectro UV-Vis coletado durante o tratamento térmico acima da T_g de uma amostra vítrea de germanato de chumbo destacando a banda de plasmon em 485 nm das nanopartículas de Ag^0 .

Fonte: Adaptado de MONTESSO (2012) [12].

1.5 RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE (SPR) E RESSONÂNCIA DE PLASMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADA (LSPR).

Muito utilizada na área de sensoriamento, a Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR – Surface Plasmon Resonance) é um fenômeno físico que acontece quando há a reflexão total de determinada radiação incidente na interface de um material metal-dielétrico e a energia evanescente é propagada de forma perpendicular ao filme metálico.

Na figura 6, onde ε_m é a permissividade do meio, q é a espessura, n_d índice de refração da camada dielétrica, n_p índice de refração do prisma ótico, θ ângulo de incidência, k_{sp} vetor de onda evanescente, k_x ressonância de plasmons e k é a radiação incidente, pode-se observar este fenômeno. Sendo que, a partir de uma radiação policromática incidente sobre um prisma que contém um filme metálico em uma de suas faces parte da energia evanesce e parte dela sofre reflexão total, deve-se considerar, ainda, que parte da energia evanescente faz com que os plasmons de superfície sejam excitados, e em determinados comprimentos de onda, ela seja absorvida pelo metal que compõe esse composto [13, 15, 17].

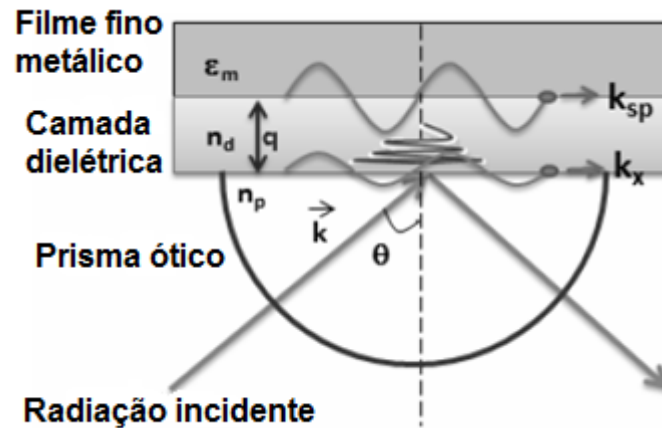


Figura 6 - Material dielétrico com filme fino metálico.

Fonte: MAO et al. (2011, p. 590) [17].

Sendo assim, a SPR depende do comprimento de onda da fonte de radiação, portanto conforme muda-se o ângulo de luz que incide nesse, pode ou não haver absorção, devendo ser considerados, além disso, os índices de refração desses diferentes ambientes [15].

A Ressonância de Plasmons de Superfície Localizada (LSPR – Localized Surface Plasmon Resonance), por sua vez, não utiliza filmes metálicos finos como a SPR, sendo utilizado nanopartículas metálicas.

A diferença entre a SPR e a LSPR não se encontra unicamente no uso de materiais com diferentes tamanhos (vantagem econômica) e sim, no fato de que, devido as nanopartículas apresentarem tamanhos diminutos (poucas dezenas de nanômetros), não há mais a dependência do ângulo de incidência da luz (centenas de nanômetros), pois ocorre a oscilação coletiva e local da nuvem de elétrons em torno das nanopartículas no material, assim como demonstra a Figura 7 [14, 15].

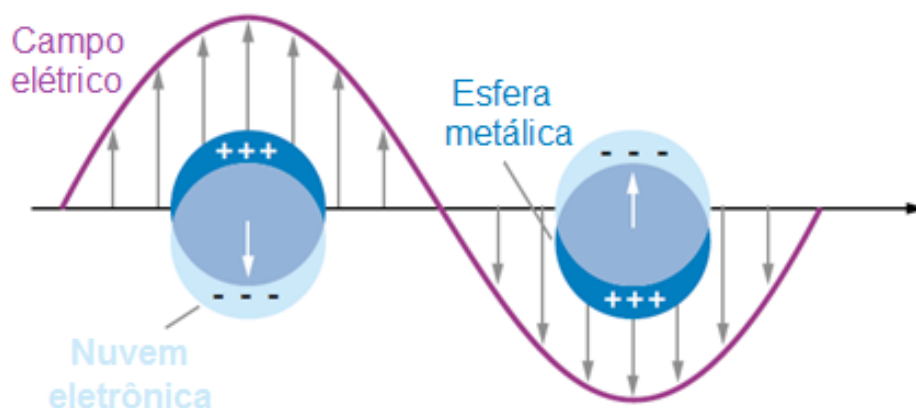


Figura 7 - Oscilação da nuvem eletrônica das nanopartículas frente a uma radiação.

Fonte: WILLETS; VAN DUYNE (2007, p.269) [14].

Outra vantagem sobre os compostos de metais-dielétricos é que esses materiais exibem forte absorção e espalhamento da radiação incidente, contudo, assim como os dispositivos de SPR esse são extremamente sensíveis as características do ambiente o qual elas estão inseridas [13, 14, 16].

Alguns outros fatores que influenciam nas bandas de absorção e aos seus comportamentos frente ao LSPR se referem à natureza do metal que compõem as amostras, ao formato das nanopartículas e ao seu tamanho [13, 14, 15, 17].

1.6 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS TERRAS RARAS

1.6.1 Elementos de terras raras (ETR)

Presentes no 6º período da tabela periódica entre os blocos *s* e *d*, os elementos terras raras ou terras raras são constituídos por 17 elementos químicos, cujos números atômicos estão entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio) devendo ser incluídos, segundo a norma da IUPAC (*International Union of Pure Applied Chemistry*) o Escândio ($Z=21$) e o Ítrio ($Z=39$), pois ambos apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos lantanídeos [19, 20].

Esses elementos receberam essa nomenclatura de “terras raras” no final do século XVIII, primeiramente por se apresentarem na natureza na forma de óxidos, o que os assemelha a materiais terrosos e “raros” por serem considerados pouco abundantes na natureza, contudo, ambas as afirmações estão errôneas [20].

trivalência (+3), bivalência (+2) ou tetravalência (+4), onde a forma iônica mais estável é a forma de íon trivalente, pois os orbitais 4f ficam protegidos pelos orbitais 5s e 5p. [20].

O uso desses íons se torna interessante pois eles podem emitir radiações no visível e no infravermelho quando submetidos a fontes de radiações eletromagnéticas como: Raios X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, feixe de elétrons, reações químicas e biológicas, entre outras [21].

Dentre os elementos terras raras somente 13 deles possuem propriedades luminescentes quando inseridos em algum material, sendo excluídos em relação a essa propriedade o Escândio, Ítrio, Lantânio e Lutécio por serem opticamente inativos (Escândio e Ítrio com subcamadas incompletas; Lantânio não possui elétrons 4f; Lutécio possui subcamada totalmente preenchida) [24].

A propriedade de luminescência dos demais elementos se devem a transições f-f, contudo, como os elétrons 4f são internos, os efeitos dos campos de ligantes são muito fracos, em consequência, tem-se que as propriedades eletrônicas acabam sendo pouco afetadas pelo ambiente químico e que suas transições ópticas sendo muito finas. Deve-se considerar, ainda, que as transições entre os níveis f-f são proibidas sendo a regra de Laporte, por isso, essas transições são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos (microssegundos a milissegundos) [22].

Transições entre outros níveis como 4f-5d também são possíveis, e, diferentemente das transições f-f, elas originam bandas mais largas e mais intensas. O uso de íons como o Eu^{2+} (4f⁷) e Ce^{3+} (4f¹) se justifica, entre outras razões, por apresentarem transições deste tipo [22].

A excitação direta de íons lantanídeos para geração de luminescência é pouco eficaz, pois esses íons não possuem absortividade molecular alta, sendo assim, a fim de se vencer essa barreira, o uso de outros ligantes que absorvam essa radiação e transfiram para os lantanídeos se faz necessário para que eles emitam sua luminescência [22]. Sendo esse efeito conhecido como “efeito antena”, como exemplificado na Figura 9 [23].

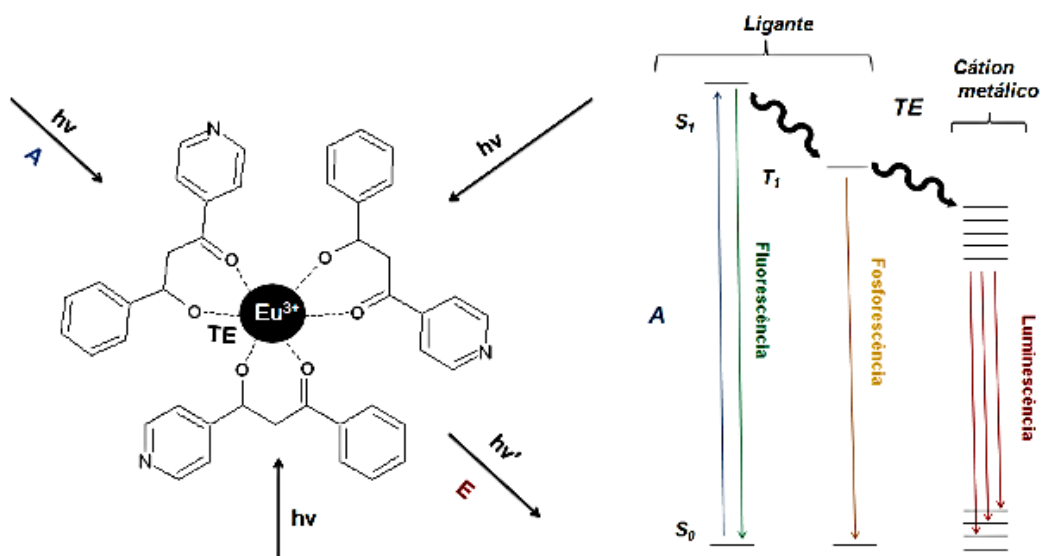


Figura 9 - Esquematisação do “efeito antena” de um complexo contendo európio. Sendo: Absorção (A), transferência de energia (TE), emissão de luminescência (E).

Fonte: BATISTA (2011 p. 8) [23].

A eficiência dessa transferência de energia depende, entre outros fatores da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo [22].

1.6.2 O Európio

O Európio, pertencente à família dos lantanídeos, símbolo Eu, possui número atômico 63 e uma distribuição eletrônica de $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, ele é considerado um ETR de peso intermediário cuja valência varia entre 2 e 3, com as configurações $[\text{Xe}] 4f^7$ e $[\text{Xe}] 4f^6$ respectivamente [20, 25].

Sua camada 4f é completamente blindada por camadas externas 5s e 5d, as quais estão completamente preenchidas, de forma que os elétrons opticamente ativos na forma trivalente têm pouca ou nenhuma interação com o campo ligante, sendo assim, seu espectro de absorção é semelhante ao íon livre [25].

Dentre suas aplicações a mais comumente usada é como sonda analítico-estrutural, na qual, através de espectros de emissão é possível investigar a estrutura ao redor desse lantanídeo, sendo assim ele pode ser usado para determinar sistemas cristalinos, amorfos e biológicos [25].

A configuração eletrônica dos lantanídeos é representada a partir de níveis discretos de energia e são caracterizadas pelo número quântico L (S, P, D, F, G, H,...),

pelos números quânticos de momento angular total de spin S e pelo número quântico total J , resultando em diferentes níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$ [25].

Sendo assim, as principais configurações eletrônicas observadas para o Európio ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0,1..6}$, podendo ocorrer transições intermediárias, como pode-se observar na Figura 10, sendo as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ as mais intensas, com emissões na região do vermelho [26].

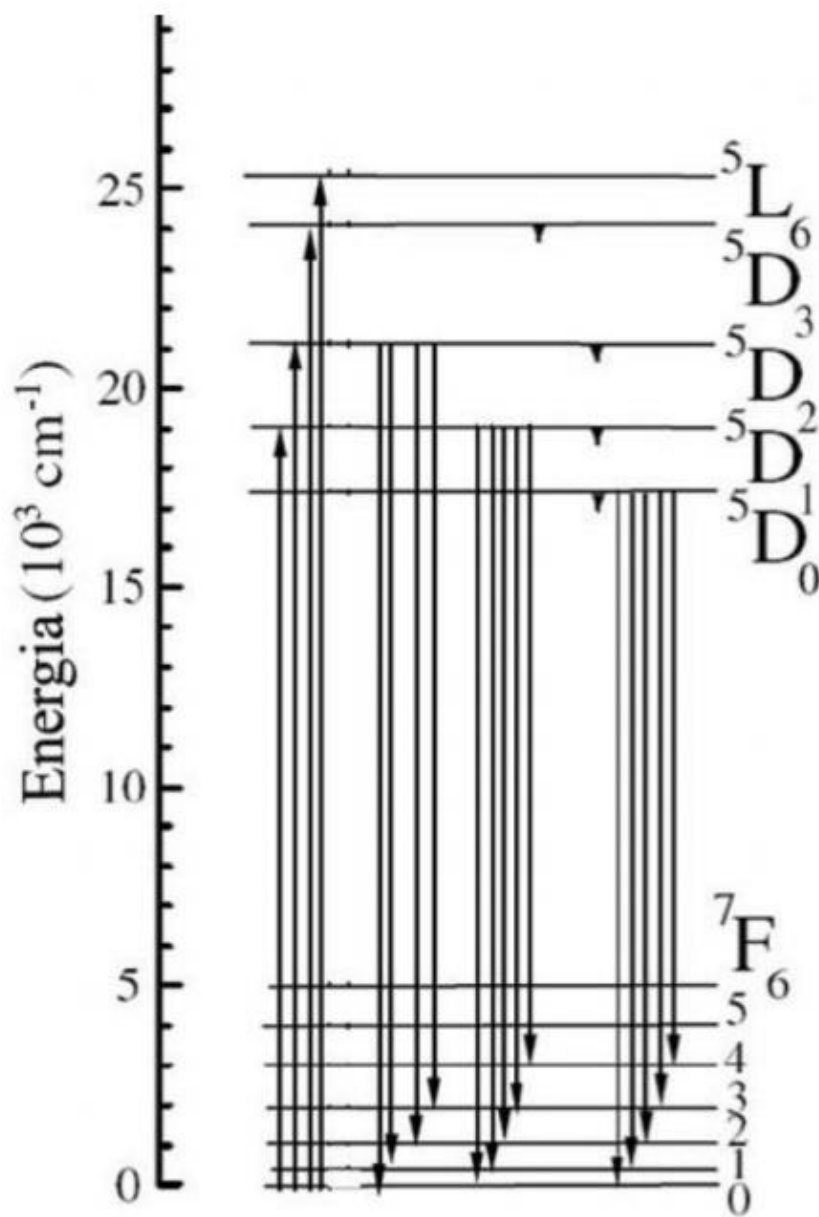


Figura 10 - Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} .

Fonte: REMONTE (2008, p. 20) [26].

A aplicação do Eu como sonda estrutural se dá, na maioria das vezes, pela facilidade de interpretar seus espectros, os quais são baseados na estrutura de seus níveis de energia. Sendo o 5D_0 o principal estado emissor desse íon e não havendo demais desdobramentos ($2 \times 0 + 1 = 1$), diferentemente dos outros lantanídeos, esse acaba por ser um centro emissor conhecido muito estudado e empregado em análises [25].

1.6.3 O Érbio

O Érbio, também pertencente à família dos lantanídeos, é o elemento químico de número atômico 68, símbolo Er e configuração eletrônica $[Xe] 4f^{12}6s^2$. Geralmente encontrado no estado oxidado trivalente Er^{3+} onde sua configuração eletrônica é $4f^{11}$ e, por isso, apresenta grande número de níveis nessa configuração.

Sendo um íon com bastante interesse tecnológico devido as suas transições características. Dentre estas transições está a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, ou seja, de seu primeiro estado excitado para o estado fundamental, correspondendo a aproximadamente $1,53 \mu m$, a qual equivale ao comprimento máximo de transmissões em fibras óticas de sílica usadas em telecomunicações, podendo assim ser utilizado na dopagem de fibras óticas, na produção de amplificadores ópticos ou na fabricação de lasers [27,28]; outra transição bastante interessante é a transição de $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, sendo esta do segundo estado excitado para o estado fundamental a qual corresponde a aproximadamente $2,7 \mu m$ a qual ocorre em proximidade com uma das bandas de absorção da molécula de água sendo possível o desenvolvimento de aparelhos médicos hospitalares [28].

A figura 11 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado do íon Er^{3+} mostrando diferentes mecanismos de transferência de energia quando ele é bombeado por uma radiação de 980 nm , sendo o mecanismo de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado e as emissões em $2,7 \mu m$ e $1,5 \mu m$ destacadas em laranja e azul respectivamente [28].

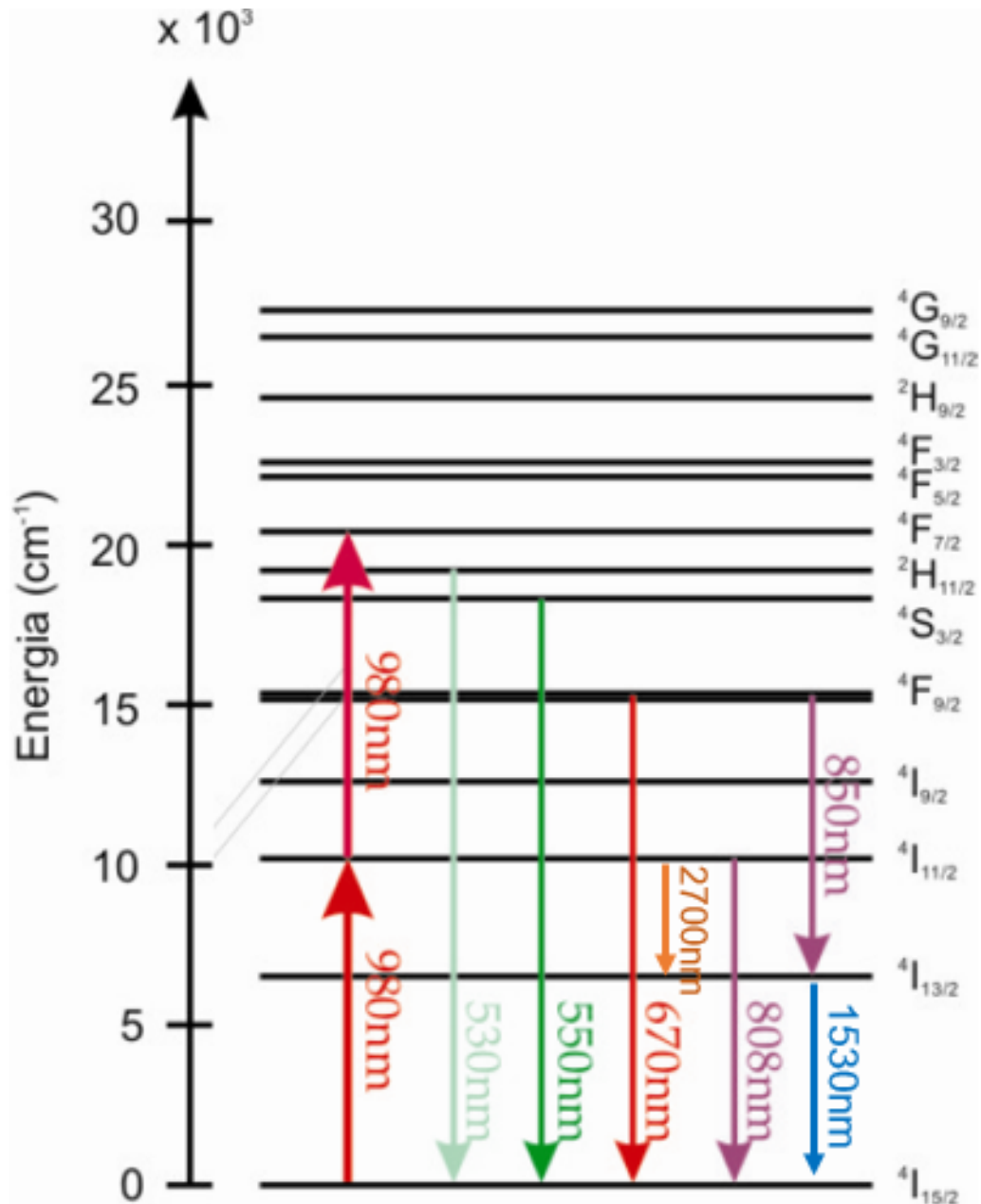


Figura 11 - Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} mostrando conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado.

Fonte: Adaptado de SILVA (2007) [28]

O surgimento de novas emissões pode ocorrer dependendo da quantidade de fótons envolvida no processo de conversão ascendente de frequências, havendo trabalhos que buscam diferentes comprimentos de onda característicos a fim de se verificar as possíveis emissões dos íons lantanídeos, a influência da concentração dos mesmos e de seus processos de transferência de energia [28, 29].

Dentre os processos de transferência de energia o processo por conversão ascendente de frequências (*up conversion*) foi apresentado pela primeira vez em 1996

por Auzel em matrizes vítreas co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ quando excitadas na região do infravermelho [29].

A excitação dos íons de Er^{3+} com comprimentos de onda em 980 nm para emissão em torno de 1,5 μm é bastante interessante em relação aos demais comprimentos de onda no visível em vista que lasers trabalhando neste comprimento de onda apresentam custos e tamanhos reduzidos, os tornando fontes viáveis para aplicação em amplificadores ópticos. Contudo, a excitação nesse comprimento de onda não é muito eficiente, pois o segundo nível de excitação do Er^{3+} , ou seja, $^4\text{I}_{11/2}$, apresenta baixa seção de choque, que faz com que parte da energia possa ser absorvida quando o nível considerado é excitado e, devido a essa baixa seção de choque, a absorção em 980 nm acaba sendo pequena, resultando em baixas intensidades em torno de 1,5 μm [30].

Dentre as alternativas para contornar esse problema a utilização de um outro lantanídeo com íon sensibilizador no meio amplificador se mostra bastante eficiente, uma vez que, ele possa absorver o comprimento de onda de excitação com maior eficiência e transferir essa energia ao íon emissor. Assim, a utilização do Yb^{3+} como sensibilizador do Er^{3+} acaba sendo possível, uma vez que a seção de choque deste íon é dez vezes maior do que os do érbio o que possibilita maior absorção dos fótons excitados em 980 nm e a transição desses níveis $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) para os níveis de mesma energia de transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), aumentando a intensidade de luminescência e aumento da intensidade na região do infravermelho próximo, conforme demonstra figura 12 [30,31].

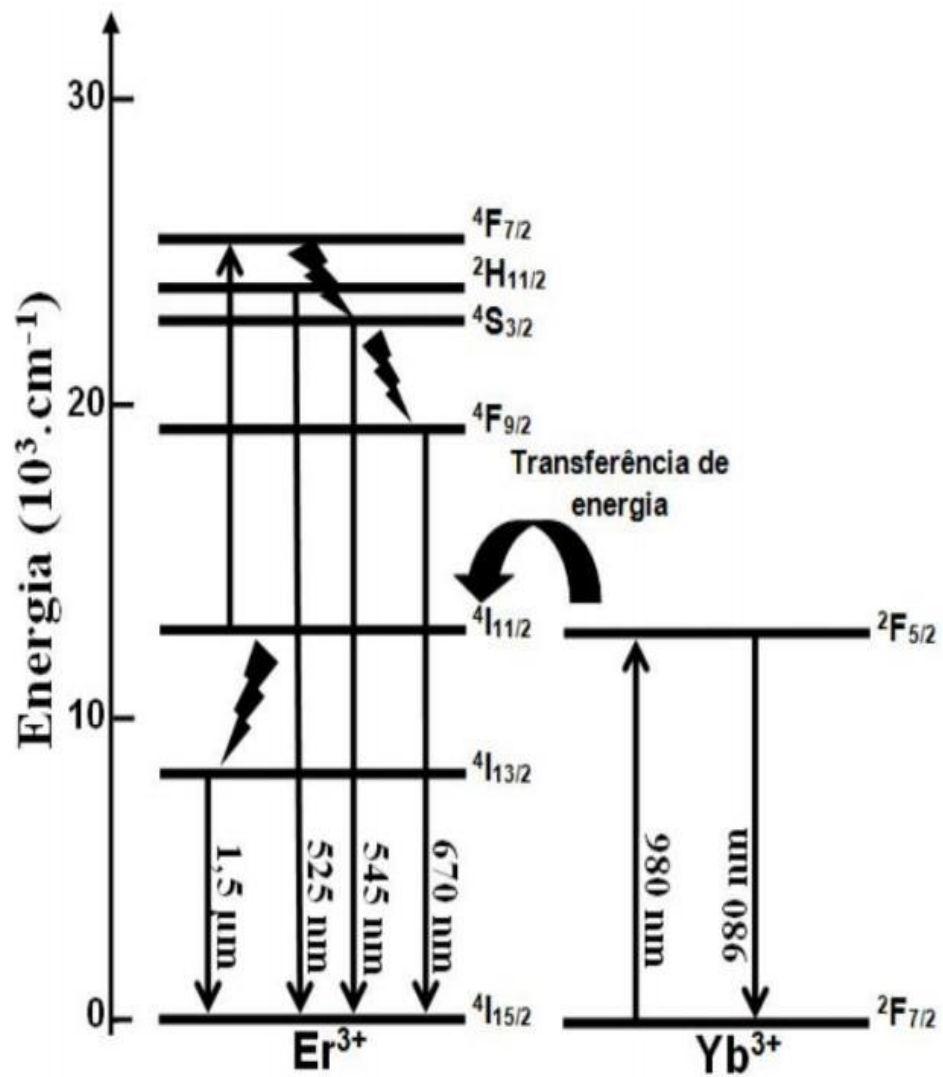


Figura 12 - Níveis de energia dos íons Er^{3+} e íons Yb^{3+} e intensificação das emissões na região do infravermelho próximo e no visível decorrentes de processos de conversão ascendente, evidenciando a transferência de energia entre os íons Er^{3+} e os íons Yb^{3+} .

Fonte: AQUINO (2013, p. 19) [31].

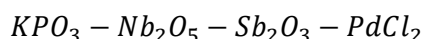
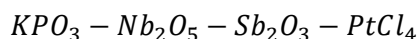
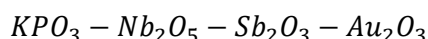
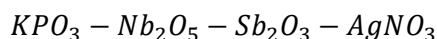
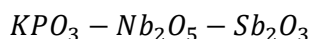
2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar amostras vítreas transparentes e de boa estabilidade térmica no sistema $KPO_3 - Nb_2O_5 - Sb_2O_3$, dopadas com sais de ouro, prata, platina e paládio para precipitação de nanopartículas metálicas através de tratamento térmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar amostras vítreas a partir da fusão e choque térmico nos seguintes sistemas:



- b) Caracterizar suas propriedades térmicas a partir das técnicas de DSC para determinação das temperaturas características e estabilidade térmica das amostras.
- c) Caracterizar as propriedades ópticas no UV-Visível para determinação da janela de transparência em função da composição.
- d) Realizar tratamentos térmicos em temperaturas e tempos específicos para precipitação de nanopartículas de tamanho, morfologia e distribuição desejados.
- e) Caracterizar as nanopartículas obtidas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e absorção no UV-visível.
- f) Obter vidros contendo nanopartículas metálicas dopados com íons luminescentes Eu^{3+} .
- g) Caracterizar as propriedades ópticas dos vidros nanoestruturados obtidos.

- h) Avaliar a possibilidade de codopagem dos vidros com dois metais nobres distintos e do efeito do tratamento térmico (precipitação separada dos metais ou obtenção de nanopartículas de tipo núcleo-casca).

3 JUSTIFICATIVA

Em 2013 foi realizado um estudo a respeito da incorporação e precipitação de nanopartículas de metais nobres no trabalho de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pelo mestrando Jesiel Vieira Lino [13], o qual utilizou matrizes vítreas de fosfato de tungstênio ($\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$). Neste trabalho, foi possível observar a precipitação, após tratamento térmico, de nanopartículas de ouro, prata e platina na matriz sendo a porcentagem molar dos sais desses metais nobres de 0,1%, contudo, o tratamento térmico realizado em conjunto com a matriz sem dopantes demonstrou mudanças em sua coloração, passando de um amarelo claro para um amarelo acizentado, podendo essa precipitação ser atribuída a matriz em si.

Em 2014 foi realizado um estudo a respeito de novas matrizes vítreas com a introdução de óxidos de nióbio e óxido de tungstênio em matrizes de fosfato de potássio ($\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$), ainda não descritos na literatura, no trabalho de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela mestrandia Clarissa Luiza Justino de Lima [10], onde foi possível obter amostras de boa qualidade óptica, estáveis quimicamente e com propriedades promissoras para dopagem como sais de metais nobres, visto que as matrizes não apresentavam mudanças no tratamento térmico.

Nesse sentido, o presente trabalho pretende investigar essas novas composições ternárias do sistema $\text{KPO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ para obtenção de vidros estáveis e de boa qualidade óptica com a incorporação de sais de metais nobres para precipitação de nanopartículas.

A incorporação e precipitação de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag, Pt e Pd) nesses vidros pode permitir a realização de diversos estudos inovadores na área de óptica como: investigação das propriedades ópticas não lineares oriundas da presença das nanopartículas, aumento de eficiência de luminescência de terras raras por processos de transferência de energia entre as nanopartículas pelo “efeito antena” ou ainda avaliação de efeitos SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Cabe ainda ressaltar que não há relatos na literatura de vidros contendo nanopartículas nessas composições assim como não há relatos de estudo óptico de vidros contendo nanopartículas de platina.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram fundidas pelo método clássico de fusão/resfriamento [1]. De acordo com a massa de cada amostra a ser obtida, a proporção dos reagentes a ser utilizada foi definida através de cálculos estequiométricos. Os reagentes, apresentados na Tabela 1, foram pesados, triturados em almofariz de ágata, a fim de se obter misturas homogêneas.

Tabela 1- Reagentes utilizados.

Fórmula química	Nome	Fabricante	Pureza
KH_2PO_4	Fosfato de potássio monobásico anidro	Synth®	99%
Nb_2O_5	Óxido de nióbio (V)	Sigma - Aldrich®	99,9%
Sb_2O_3	Óxido de antimônio (III)	Emsure®	99,9%
$\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Óxido de ouro hidratado	Sigma - Aldrich®	82-87% Au
PtCl_4	Cloreto de Platina (IV)	Sigma - Aldrich®	98%
PdCl_2	Cloreto de Paládio (II)	Synth®	99,9%
AgNO_3	Nitrato de prata	Proquímicos	99%
Eu_2O_3	Óxido de Európio	Sigma - Aldrich®	99,9%

Fonte: Do autor

As misturas homogêneas foram então colocadas em cadinhos de Pt/Au, os quais suportam longos períodos de fusão sem ser atacados quimicamente pela massa do fundido, e levadas a fornos convencionais EDG 3000 a 1100°C por 60 minutos. O fundido, por sua vez, foi acondicionado em moldes de aço inoxidável, previamente aquecidos em fornos convencionais EDG 1800, a 500°C, sendo essa uma temperatura já reportada abaixo da Tg [10], e recozidos nesta mesma temperatura por um período de quatro horas, a fim de diminuir as tensões internas resultantes do resfriamento do vidro. Após o recozimento, os moldes com o vidro, foram deixados dentro do forno até chegar a temperatura ambiente. Após esse processo de conformação, os vidros passaram por uma etapa de lixamento em uma Politriz da

marca Teclago PVV com as lixas de granulometria 400, 600, 800, 1000, 1200 e 2400 afim de se obter superfícies lisas para as etapas de caracterização posteriores.

As etapas do processo de conformação vítrea se encontram na Figura 13 abaixo:



Figura 13 - Etapas do processo de conformação de vidros

Fonte: Do autor

4.2 PRECIPITAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A precipitação das nanopartículas nos vidros dopados ocorreu após a determinação das temperaturas características deles (as quais serão explanadas no tópico de 'Análise térmica' a seguir), segundo a Figura 14.

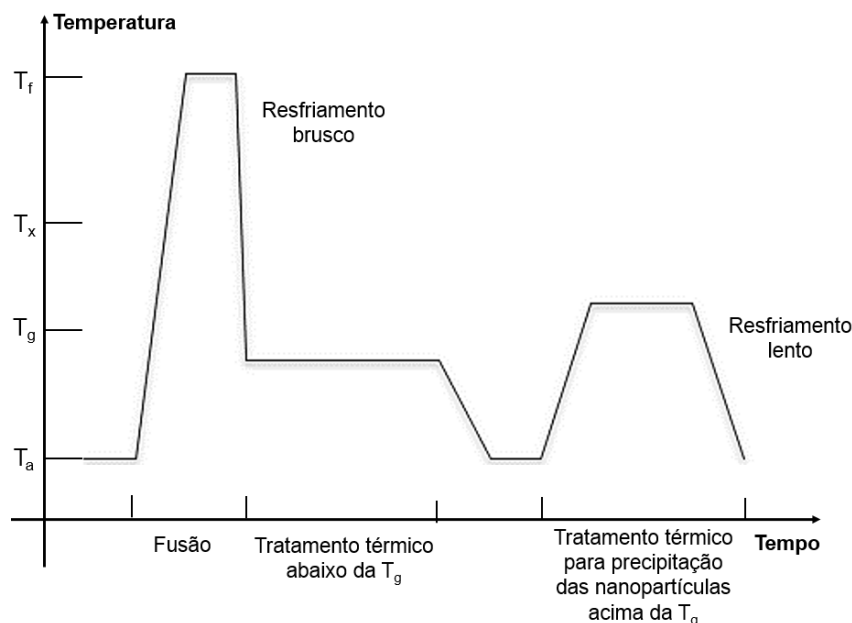


Figura 14 - Diagrama das etapas de produção de vidros e crescimento das nanopartículas metálicas.

Fonte: Do autor

Onde T_f é a temperatura de fusão, T_g é a temperatura de transição vítrea T_x é a temperatura de início de cristalização e T_a é a temperatura ambiente. Sendo assim, após a determinação das temperaturas características com o auxílio da Análise térmica, as amostras foram colocadas por um determinado período abaixo da T_g , a fim de se diminuir as tensões internas do vidro evitando sua quebra, e em temperaturas acima T_g para se verificar o crescimento das nanopartículas, sendo que a essa temperatura é variada para cada matriz vítrea, devendo ser evidenciada e controlada para o crescimento total das nanopartículas.

A temperatura escolhida para avaliar o crescimento das nanopartículas neste trabalho começou abaixo da T_g e se manteve abaixo da T_x , sendo esse intervalo entre a T_g e a T_x o estado viscoelástico necessário para que as nanopartículas metálicas possam migrar e se precipitar sem que houvesse a cristalização da matriz. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno EDG 1800 no LabMat – Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas no *campus* de Poços de Caldas – MG.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Análise térmica

Segundo Mackenzie e a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) a Análise Térmica é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” [32]. Sendo as mais conhecidas a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua na qual a temperatura da amostra e de um material de referência são aquecidos ou resfriados em um forno, sendo que o registro das temperaturas é feito a partir da diferença de temperatura do material de referência e da amostra ($T_r - T_a = \Delta T$) em função do tempo ou da temperatura. A Calorimetria exploratória diferencial (DSC), por sua vez, é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e ao material de referência, enquanto ambos são submetidos a programação controlada de temperatura, ambas mostradas na Figura 15 [32].

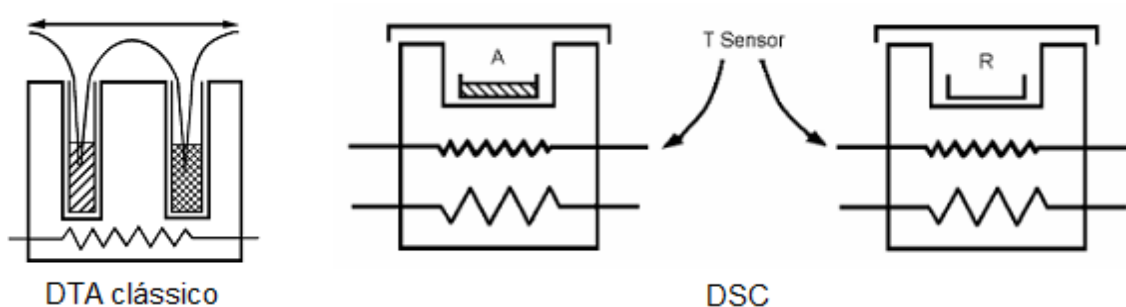


Figura 15 - Diferença instrumental entre DTA e DSC.

Fonte: IONASHIRO; GIOLITO (2004, p. 74) [32].

A calorimetria exploratória diferencial pode ser de dois tipos: por compensação de potência e por fluxo de calor [33].

- Calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência – a amostra e a referência são mantidas em aquecedores individuais na mesma temperatura e a medida da potência que é dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia com os processos endotérmicos/exotérmicos;

- Calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor – nesse arranjo as amostras, mantidas em seus respectivos suportes, são colocadas sobre um disco de metal, onde ocorre a troca de calor entre o forno e as amostras. Sendo que a condição para o fluxo de calor é apresentada por:

$$\Delta\phi = \phi_A - \phi_R = -k \Delta T \quad (2)$$

Onde $\Delta\phi$ é a diferença de fluxo de calor, ϕ_A fluxo de calor da amostra, ϕ_R fluxo de calor da referência sendo proporcional a uma constante k que é calibrada de acordo com padrões conhecidos (entalpia de fusão, p.e.) e a ΔT diferença de temperatura entre a amostra e a referência.

Nas análises térmicas de materiais vítreos alguns fenômenos típicos podem ser observados, sendo eles característicos para o estudo dos mesmos. Entre os fenômenos que podem ser observados o primeiro é variação da capacidade calorífica da amostra, que é indicada pela mudança da linha base correspondendo a temperatura de transição vítrea (T_g), com o aumento da temperatura observa-se a temperatura do início da cristalização (T_x) e a temperatura de cristalização (T_c), sendo ambos fenômenos exotérmicos, em seguida observa-se a temperatura correspondente ao início da fusão (T_f) e a temperatura final de fusão (T_l), sendo esses dois fenômenos endotérmicos. A curva típica para materiais vítreos de uma Análise térmica por DSC pode ser observada na Figura 16.

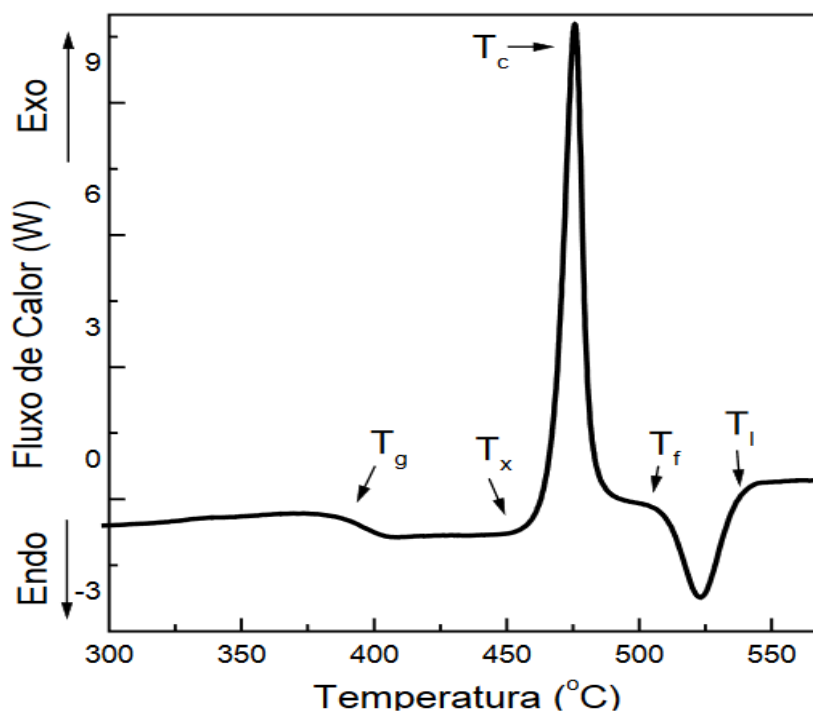


Figura 16 - Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.

Fonte: CASSANJES (2003, p. 41) [40].

4.3.1.1 Condições experimentais

As medidas de análise térmica das amostras vítreas foram realizadas no LabMat – Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas no *campus* de Poços de Caldas – MG. Foi utilizado um equipamento DSC/TG simultâneo STA 449 F3 Júpiter da marca NETZSCH em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL por minuto, utilizando cadinhos de platina, em temperaturas entre 100 e 1100°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min, sendo as amostras em *bulk* (monólito) com uma massa média de 34 mg.

4.3.2 Difração de Raios X

Descoberta em 1912 por von Laue, a técnica de difração, consiste na interação de ondas eletromagnéticas na faixa dos raios X com os planos atômicos de um determinado material, sendo que os vetores elétricos da radiação interagem com os elétrons da matéria produzindo um espalhamento [35,36].

O espalhamento, devido aos planos atômicos dos materiais, permite determinação de características físicas estruturais de materiais metálicos, materiais

poliméricos e outros sólidos analisados e a definição de caráter cristalino ou amorfo dos mesmos. Sendo assim, a determinação da estrutura dos materiais pode ser determinada a partir da correlação com as condições geométricas da lei de Bragg, onde duas radiações monocromáticas com comprimento de onda λ incidem na superfície de um sólido com ângulo θ e o espalhamento ocorre de acordo com a interação nos átomos P e Q separados por uma distância d (distância interplanar do cristal, como demonstra a Figura 17 [34].

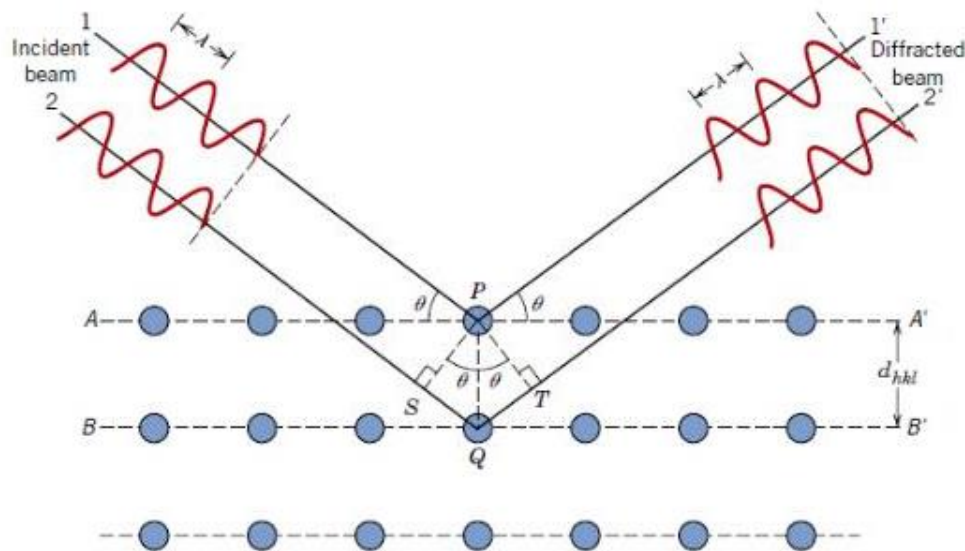


Figura 17 - Difração de raios X por um cristal.

Fonte: CALLISTER (2012, p. 65) [35].

Sendo assim, pela Lei de Bragg, tem-se [34]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Onde n é um número inteiro (0, 1, 2, 3...) segundo a ordem de reflexão e $\sin\theta$ não pode exceder a unidade.

A difração de Raios X de materiais vítreos, por serem amorfos (não apresentarem ordem no arranjo atômico a longas distâncias), não apresentam os picos característicos da amostra cristalina, sendo assim, esses materiais apresentam um alargamento conhecido como halo-difuso, conforme a Figura 18 [36]:

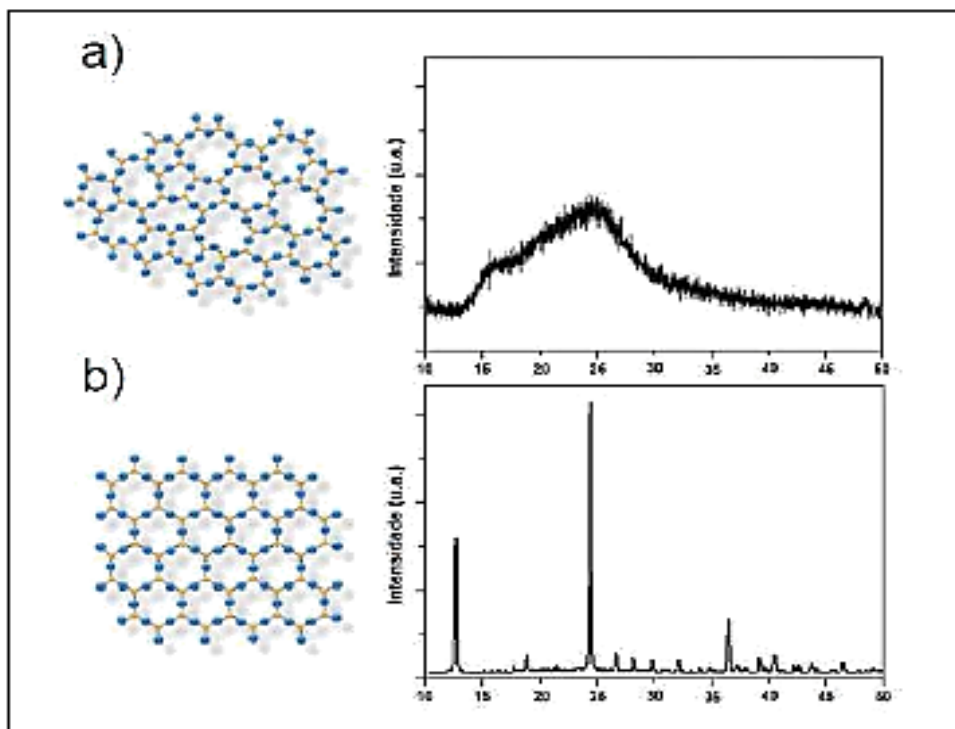


Figura 18 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro de mesma composição do e b) um cristal do tipo A_2O_3 .

Fonte: MANZONI (2011, p. 81) [36].

4.3.2.1 Condições experimentais

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas *campus* Alfenas – MG. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Ultima IV e as medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5418$), sendo em varredura contínua, com uma fenda de 10 mm, e um passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foram usadas voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

4.3.3 Espectroscopia de absorção UV-VIS

A espectroscopia de absorção no UV-Visível é comumente utilizada para a caracterização das propriedades de espécies orgânicas e inorgânicas, seu uso se deve ao fato da absorção da energia estar correlacionada com a estrutura eletrônica das moléculas [34, 37].

Esta técnica envolve absorção da radiação eletromagnética dos átomos, moléculas ou sólidos em diferentes comprimentos de onda (λ), sendo 200-400 (ultravioleta), 400-700 (visível) [37].

As medidas de absorção são usualmente obtidas através da intensidade da radiação incidente (I_0) e da radiação transmitida (I). Sendo c a concentração molar das espécies que absorvem e l a espessura do caminho óptico e, de acordo com a Lei de Lambert-Beer, tem-se [34, 37]:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (4)$$

Onde ϵ é a absortividade molar ou coeficiente de absorção, A é a absorbância l é o caminho óptico e c a concentração da espécie absorvedora.

A instrumentação de um espectrofotômetro UV-Vis é basicamente constituída por fontes, seletores de comprimento de onda, recipientes para amostras, transdutores de radiação e processadores de sinal e dispositivos de leitura, podendo ser dos mais diversos arranjos de feixes simples, duplos, duplos com separados pelo tempo [34].

4.3.3.1 Condições experimentais

As medidas de Espectroscopia de absorção UV-Vis foram realizadas no LabMat – Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas no *campus* de Poços de Caldas – MG. O equipamento utilizado foi um Agilent Technologies Cary 7000 UV-Vis. de modo a identificar as bandas de absorção referentes aos vidros antes e após o tratamento térmico, as bandas de absorção da ressonância de plasmons de superfície e as bandas de transição eletrônicas referente aos lantanídeos.

As amostras foram analisadas em *bulk* (monólito) com as superfícies previamente planas e polidas, realizando varreduras entre 190 e 1100 nm com um passo de 22,50 nm por segundo. Devendo se considerar as espessuras das mesmas para, através da Lei de Beer ($A = \epsilon \cdot c \cdot l$), realizou-se a sua normalização. Sendo assim, a partir da Absorbância (A), fornecida pelo equipamento, da espessura (l) medida com paquímetro e, a partir da concentração (c) sendo igual a 1 para as amostras, a normalização pôde ser feita para que todas as medidas fossem obtidas em função do coeficiente de absorção (ϵ).

4.3.4 Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência pode ser definido pela emissão de luz de um material quando este é excitado através da absorção de fótons. Sendo as análises destes materiais baseadas de acordo com a luz emitida quando o material é excitado a um determinado comprimento de onda característico.

O material fotoluminescente quando exposto a uma fonte de excitação pode ou não ter seus elétrons promovidos a um estado excitado de energia. Para que essa absorção ocorra é preciso que os fótons tenham energia específica, sendo que só serão absorvidos aqueles cuja energia é igual a diferença de energia de um nível populado e outro nível de maior energia do material absorvedor. Após a excitação os elétrons tendem a voltar para o estado fundamental (estado de menor energia) e, para que isso ocorra é necessário com que a energia da absorção do fóton seja perdida, sendo esse fenômeno chamado de relaxação eletrônica [30].

A relaxação eletrônica pode se dar de duas maneiras distintas: não radiativa e radiativa. A relaxação eletrônica não radiativa pode ocorrer quando o intervalo entre dois níveis de energia for pequeno em relação a energia de fônons da matriz (energia de vibração de rede), sendo assim, a energia perdida passa a ser absorvida, promovendo a vibração da rede e aquecimento do material sem a emissão de fótons. A relaxação eletrônica radiativa, por sua vez, ocorre quando a diferença de energia entre os dois níveis é superior a energia de fônons da rede, 3 a 4 vezes o valor máximo da energia de fônons da rede. Essa diferença de energia é perdida na forma de fótons, sendo energia emitida igual a diferença de energia entre os níveis de energia (fenômeno conhecido como fotoluminescência) [30].

As análises de fotoluminescência são feitas através de um equipamento denominado Espectrofluorímetro, conforme figura 19. O projeto óptico desses equipamentos, geralmente, emprega uma fonte de excitação policromática, sendo esta em equipamentos comerciais de fonte contínua ou pulsada, como xenônio ou mercúrio; um módulo de porta amostra o qual posiciona a amostra em relação à fonte de excitação; dois monocromadores de rede, sendo um monocromador de excitação, o qual sintoniza o comprimento de onda de excitação e um monocromador de emissão, o qual é utilizado para separação dos comprimentos de onda emitidos pela amostra; e um detector o qual mede a intensidade de cada comprimento de onda separado pelo monocromador de emissão.

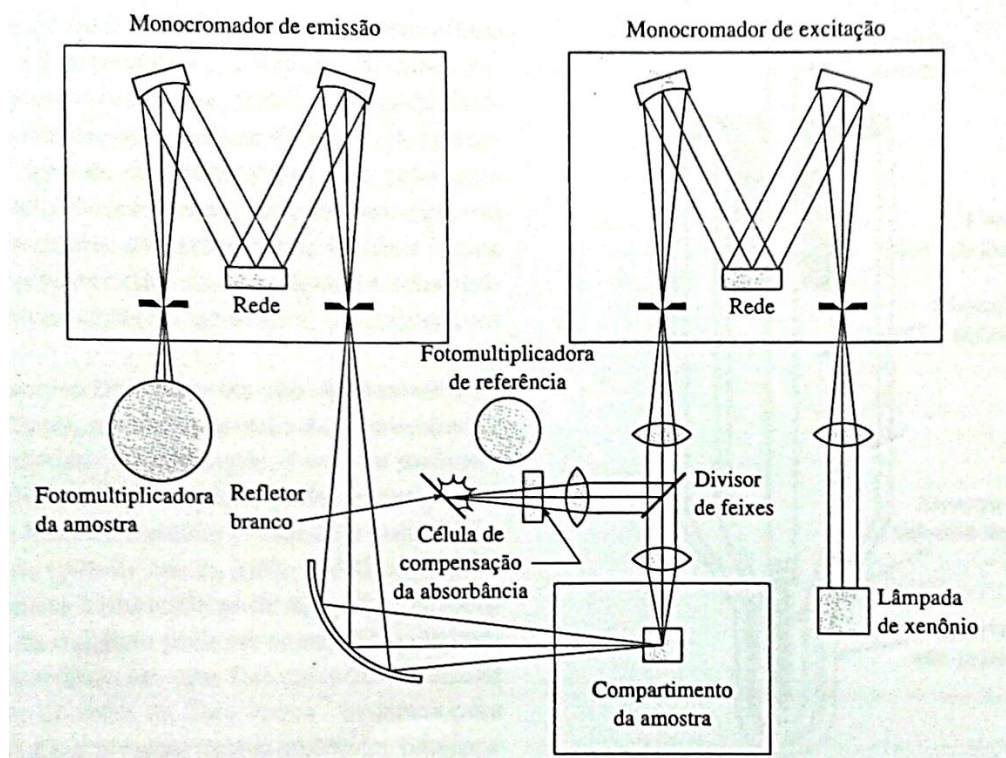


Figura 19 - Esquema óptico de um espectrofluorímetro.

Fonte: SKOOG (2009, p. 429) [34].

Neste tipo de análise diversas informações podem ser extraídas a respeito material fotoluminescente, uma vez que a configuração do equipamento permite que tanto o monocromador de excitação, quanto o monocromador de emissão, possam ser fixados, extraindo informações complementares a essas medidas. As medidas denominadas espectro de emissão são realizadas quando a amostra é excitada em um comprimento de onda fixo (monocromador de excitação fixo), de modo a varrer a amostra em uma faixa espectral com o monocromador. O objetivo da obtenção desse espectro é verificar quais comprimentos de onda a amostra emitem luz e qual a intensidade dessa emissão, a partir de um comprimento de onda específico. Para isso é preciso ter um conhecimento prévio dos comprimentos de onda de absorção da amostra, os quais permitam a excitação de níveis eletrônicos para escolha do comprimento de onda de excitação. Medidas de excitação também podem ser obtidas utilizando o procedimento inverso ao espectro de emissão, ou seja, o monocromador de emissão é fixo em um comprimento de onda conhecido, enquanto o monocromador de excitação varre a amostra em uma determinada faixa espectral para determinação dos comprimentos de onda de excitação os quais a emissão possa ser mais intensa. Esses espectros são similares aos de absorção, pois permitem verificar diferentes

níveis de energia de um material, molécula ou íon luminescente. Contudo, eles se diferem pela possibilidade de identificar quais níveis podem ser excitados para realizar uma emissão de maior intensidade no comprimento de onda escolhido [30].

Através do espectrofluorímetro também é possível determinar o tempo de vida de um nível emissor, sendo que este tempo se refere ao tempo médio necessário para os elétrons excitados de um determinado nível de energia relaxem de maneira radiativa para o nível energético inferior, podendo haver variações de decaimento radiativo de nanosegundos (fluorescência), minutos ou mesmo horas (fosforescência).

4.3.4.1 Condições experimentais

As medidas de fotoluminescência foram realizadas do LEMAF: Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais, da Universidade de São Paulo – USP, *campus* São Carlos – SP, utilizando um espectrofluorímetro FluorologTM Horiba Scientific – TCSPC sob coordenação da Prof. Dra. Andrea Simone Stuchi de Camargo A. Bernardez, nas condições listadas na tabela 2.

Tabela 2 - Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.

Espectros de Excitação						
	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	Fenda (nm)	Passo (nm)	Tempo (s)	Ângulo
Eu ³⁺	350-600	610	4	0,1	0,1	45°
Er ³⁺	350-1020	1532	4	0,1	0,1	45°
Espectros de Emissão						
Eu ³⁺	393, 463	500-750	4	0,1	0,1	45°
Er ³⁺	375, 520, 650, 980	1400-1650	4	0,1	0,1	45°
Tempo de vida						
Eu ³⁺		610	1	0,05		
Er ³⁺		1532	1	0,05		

Fonte: Do autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com objetivo de obter amostras vítreas homogêneas, transparentes e estáveis termicamente, os precursores foram levados a fusão a 1100°C, por 60 minutos, sendo essa temperatura e tempo adequados para que o material fundido apresentasse homogeneidade e viscosidade adequadas para o vertimento. Após a conformação, foi feito o recozimento das amostras em fornos a 500°C por 240 minutos, o recozimento sendo necessário para aliviar as tensões mecânicas oriundas do gradiente térmico sofrido durante o resfriamento.

Os resultados e discussão foram organizadas em função da composição das amostras e dos dopantes utilizados, sendo que cada sub-capítulo apresenta todas as caracterizações realizadas nessas composições.

As amostras foram preparadas com base no sistema vítreo $(99 - x - y)(0,66KPO_3 - 0,33Nb_2O_5) - xM - ySb_2O_3$, com x representando diferentes concentrações de sais de metais nobres M sendo eles: $PtCl_4$, $PdCl_2$, $AgNO_3$, $AgCl$ e Au_2O_3 . As amostras dopadas foram comparadas visualmente com a amostra padrão sem dopante ($x = 0$), a fim de se determinar o teor máximo de M sem prejudicar a transparência da amostra e seu aspecto vítreo. Neste sentido, as amostras que não tiveram boa transparência na região do visível em relação à amostra não dopada tiveram a concentração dos sais de metais nobres (dopantes) reduzidas até obtenção de amostras transparentes, similares a amostra padrão. A fim de facilitar a leitura e análise dos resultados as amostras produzidas foram denominadas, doravante, de acordo com a nomenclatura $KNxz$, onde x é o dopante utilizado e z é sua concentração molar.

As concentrações molares de cada um dos sistemas trabalhados nesta primeira etapa do trabalho estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras vítreas obtidas e suas diferentes concentrações.

Amostras	Au_2O_3 (%)	$AgNO_3$ (%)	$PdCl_2$ (%)	$PtCl_4$ (%)
KN	-	-	-	-
KNAu0,05	0,05	-	-	-
KNAu0,01	0,01	-	-	-
KNAu0,005	0,005	-	-	-
KNAg0,1	-	0,1	-	-
KNPd0,05	-	-	0,05	-
KNPd0,01	-	-	0,01	-
KNPt0,1	-	-	-	0,1
KNPt0,01	-	-	-	0,01
KNPt0,005	-	-	-	0,005
KNPt0,0025	-	-	-	0,0025
KNPt0,001	-	-	-	0,001

Fonte: Do autor

Os resultados das análises das caracterizações das amostras vítreas serão apresentados de acordo com o tipo de dopante de sais metálicos e das amostras obtidas.

5.1 VIDROS NÃO DOPADOS COM METAIS NOBRES (KN)

A amostra KN, sem dopante ($x=0$), representada pela Figura 20, foi utilizada como amostra padrão para as demais amostras, utilizando suas análises como parâmetro para as demais, com dopantes metálicos, podendo aferir sobre sua estabilidade térmica e verificar a influência da adição dos sais de metais nobres sobre essas características e sobre o padrão de cor da amostra.



Figura 20 - Amostra vítrea sem dopante.

Fonte: Do autor.

5.1.1 Análise térmica

A partir da análise térmica das amostras pôde-se determinar as temperaturas características das mesmas como temperatura de transição vítrea, temperaturas de início de cristalização, entre outras, assim como a estabilidade térmica das mesmas frente a cristalização (T_x - T_g). Sendo as análises realizadas pelo DSC das amostras em *bulk* e comparadas a análise da amostra padrão, demonstrada na Figura 21.

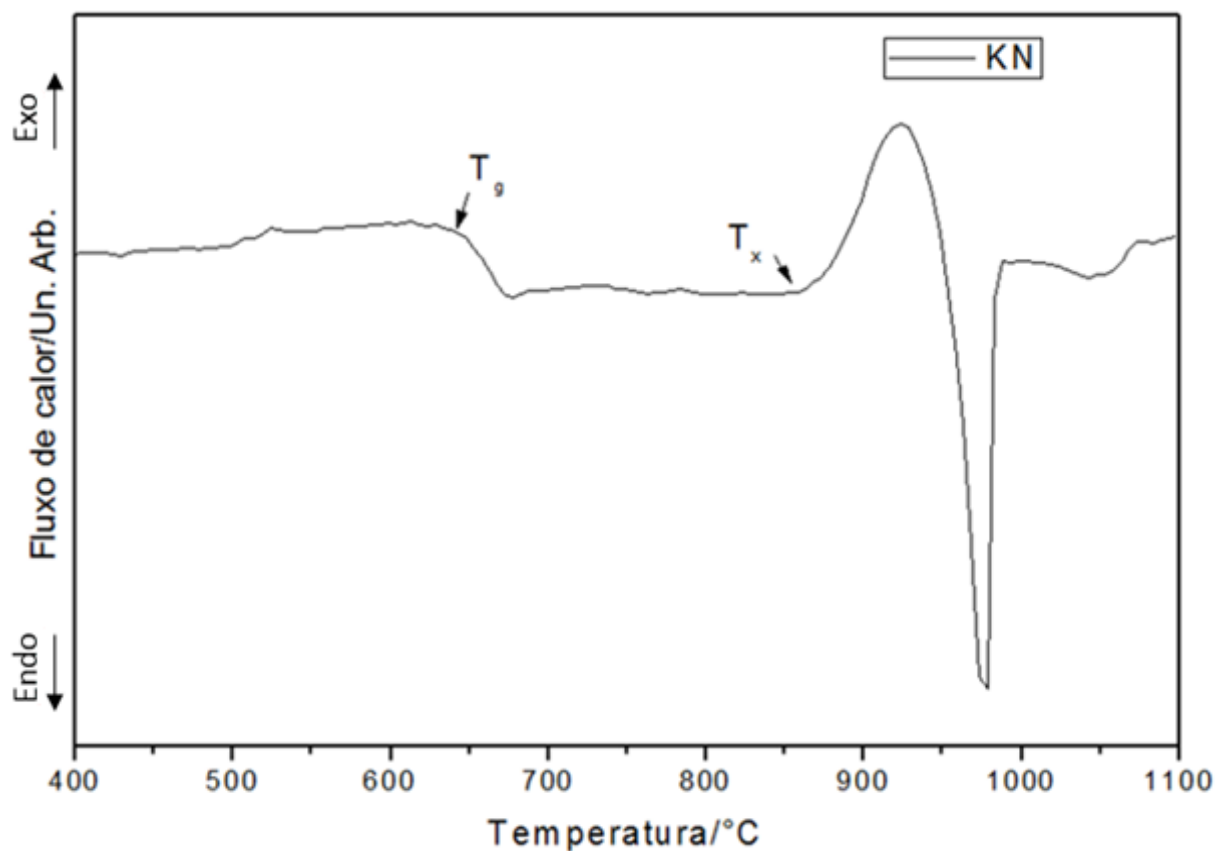


Figura 21 - Curva DSC da amostra KN.

Fonte: Do autor.

A amostra KN apresenta uma ampla estabilidade térmica, sendo a temperatura de transição vítrea (T_g) observada em torno de 642°C , o início de sua cristalização (T_x) em torno de 870°C e sua estabilidade térmica $T_x - T_g$ como 228°C . O parâmetro de estabilidade térmica para este trabalho é bastante interessante, pois corresponde a faixa de temperatura que será analisada para precipitação das nanopartículas metálicas dos vidros dopados através de tratamentos térmicos, a fim de precipitar as NPs e sem induzir a precipitação da matriz, ou seja, abaixo de 870°C . Os altos valores de estabilidade térmica assim como a alta temperatura de transição vítrea desses vidros está de acordo com o caráter intermediário do nióbio em vidros fosfatos. De fato, os átomos de nióbio, geralmente hexacoordenados, se inserem entre os teraedros de fosfatos PO_4 , resultando em ligações cruzadas entre as cadeias covalentes de fosfatos gerando maior conectividade da rede vítrea e consequentemente maior viscosidade, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica, sendo este um padrão a ser avaliado nas demais amostras dopadas.

5.1.2 Espectroscopia UV-Vis

Todas as amostras vítreas obtidas foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo para identificar o limite de transparência devido a transições eletrônicas entre banda de valência e banda de condução assim como possíveis bandas de absorção devido as transições eletrônicas d de metais de transição ou devido à ressonância de plasmons no caso de presença de nanopartículas metálicas.

A realização da espectroscopia de absorção óptica, como citado anteriormente, se baseia na intensidade da luz transmitida pela amostra em função da luz incidente, atendendo assim a lei de Beer $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ onde, portanto, a comparação de espectros entre amostras distintas necessita a normalização da absorbância obtida da medida pela espessura da amostra, considerando a absorbância (A) fornecida pelo equipamento, a concentração (c) como 1 para as amostras vítreas, a espessura (l) medida com auxílio de um paquímetro digital, pode-se determinar ' ε ' (absortividade molar) e, com auxílio do *software Origin*, a absorbância obtida pôde ser normalizada por sua respectiva espessura, resultando na absortividade molar de cada amostra. Os valores obtidos para todas as amostras se encontram reportados na Tabela 4.

Tabela 4 - Espessuras utilizadas para realizar a normatização pela Lei de Beer.

Amostras	Espessura (mm)
KN	2,67
KNPt0,1	3,39
KNPt0,01	2,84
KNPt0,005	3,57
KNbPt0,0025	3,36
KNPt0,001	2,73
KNPd0,05	2,74
KNPd0,01	2,83
KNAg0,1	2,70
KNAu0,05	3,62
KNAu0,01	2,74
KNAu0,005	3,19

Fonte: Do autor.

Para a amostra sem dopantes o resultado da espectroscopia UV-Vis-NIR, pode ser observado na Figura 22.

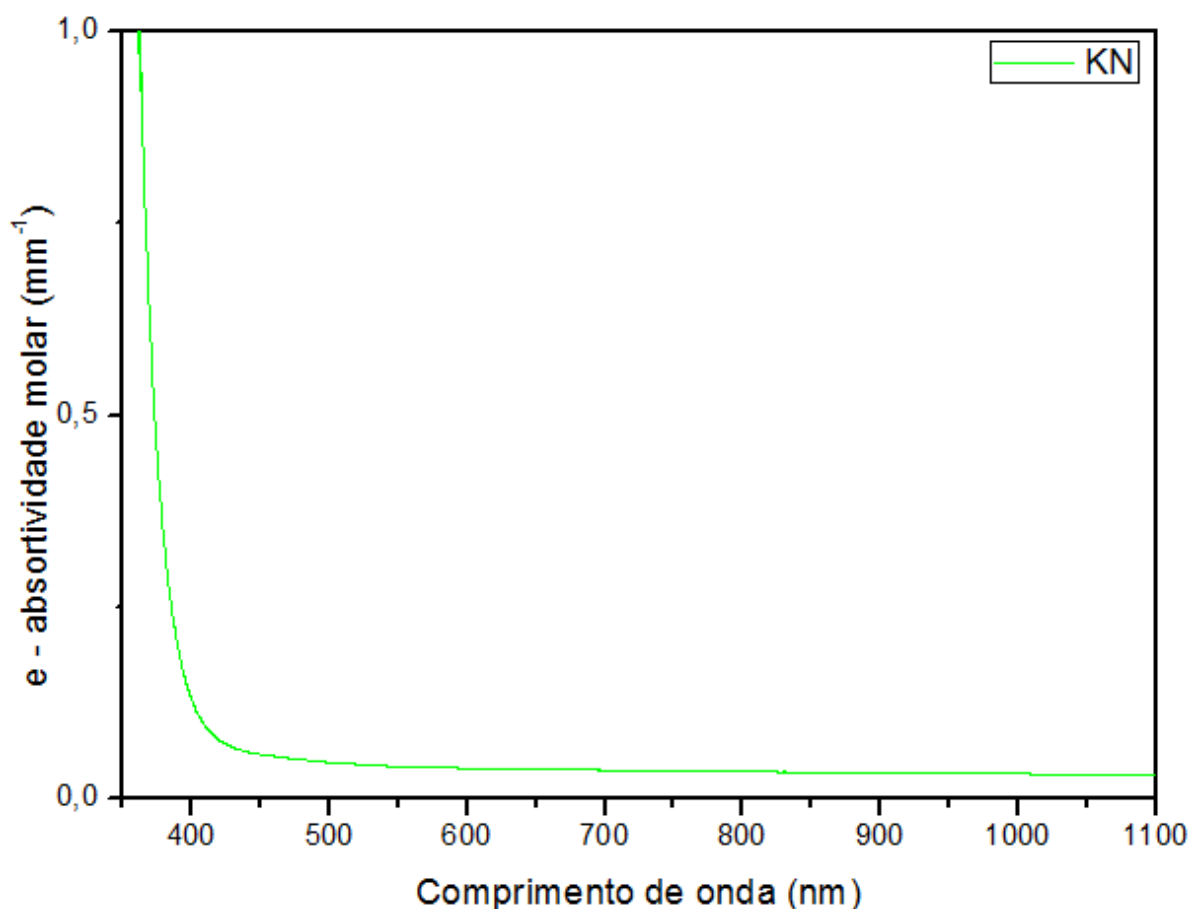


Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR da amostra KN.

Fonte: Do autor.

A partir da análise desse espectro pode-se aferir que a amostra KN apresenta boa transparência, sem bandas de absorção aparentes em toda a faixa do visível, com início de absorção abaixo de 420nm, de acordo com a coloração amarela da amostra conforme observado na Figura 20. O aspecto visual e espectro UV-visível, assim como as demais análises, dessa amostra foram utilizados como referência para analisar o efeito da dopagem nas propriedades ópticas das demais amostras.

5.2 VIDROS DOPADOS COM PLATINA (KNPT)

As amostras dopadas com platina foram produzidas a fim de manter a concentração de 0,1% do íon metálico como já reportadas na literatura [13]. Contudo, a medida que as amostras produzidas não obtiveram boa transparência no visível em relação a amostra não dopada, sua concentração dos sais metálicos foi reduzida até a obtenção de amostras transparentes e com coloração próxima as amostras padrão,

conforme já reportado na literatura [38], produzindo um total de 5 amostras, como pode-se observar na Figura 23.

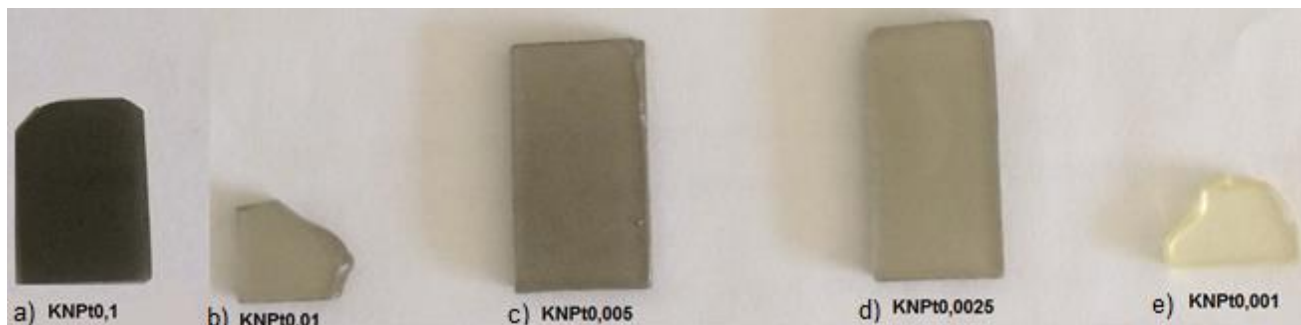


Figura 23 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de platina; a) amostra com 0,1% de PtCl_4 ; b) amostra com 0,01% de PtCl_4 ; c) amostra com 0,005% de PtCl_4 ; d) amostra com 0,0025% de PtCl_4 ; e) amostra com 0,001% de PtCl_4 .

Fonte: Do autor.

5.2.1 Análise térmica

A análise térmica das amostras dopadas com sais de platina se deu a fim de determinar as temperaturas características das amostras, sua estabilidade térmica frente a cristalização e a influência da concentração molar desses sais em relação a amostra não dopada, como pode-se observar na Figura 24 e na Tabela 5.

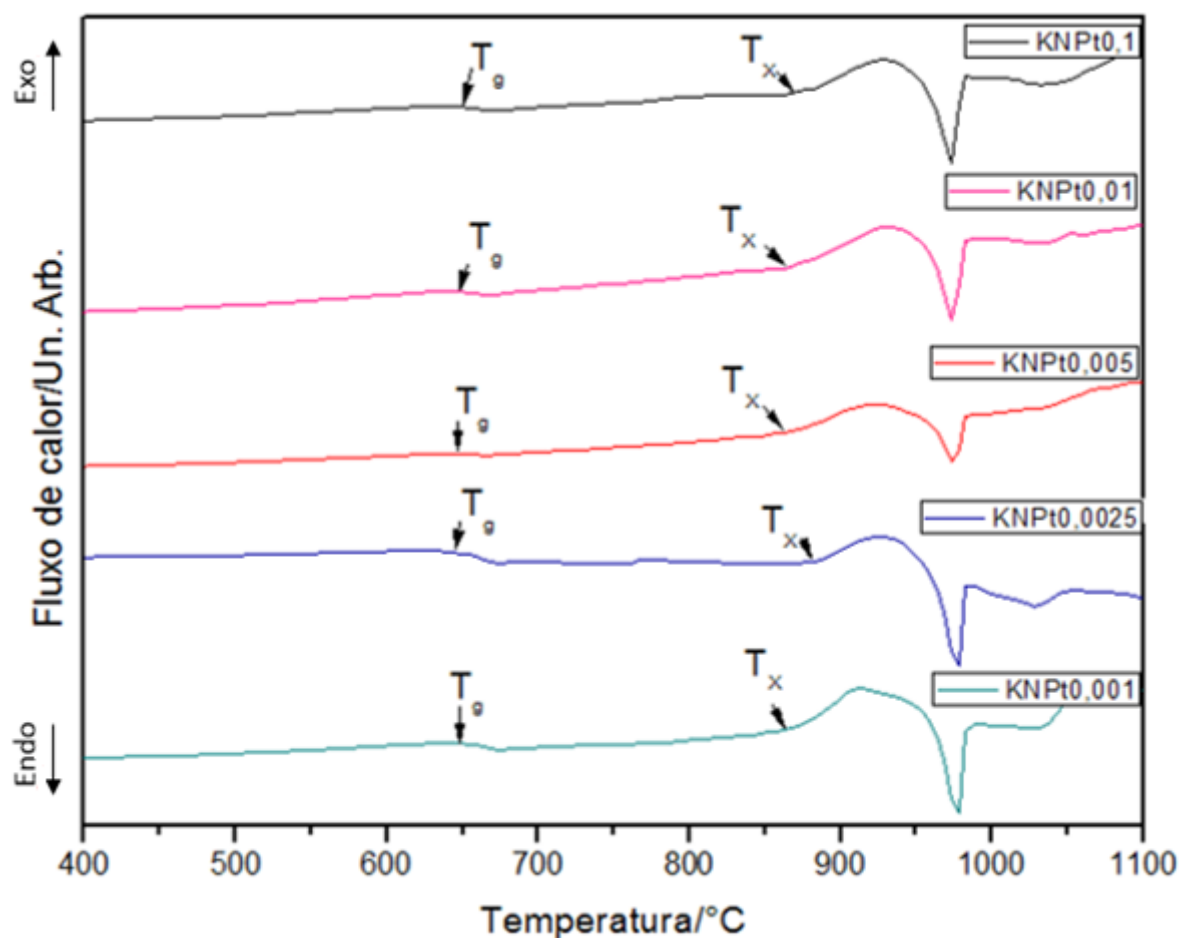


Figura 24 - Curva DSC das amostras KNPt0,1, KNPt0,01, KNPt0,005, KNPt0,0025 e KNPt0,001.

Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Temperaturas características das amostras dopadas e não dopada com sais de platina.

Amostras	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_x - T_g$
KN	642	870	228
KNPt0,1	648	868	220
KNPt0,01	643	863	219
KNPt0,005	645	855	210
KNPt0,0025	640	880	240
KNPt0,001	649	860	210

Fonte: Do autor.

A análise das curvas características de DSC para as amostras dopadas com platina, representadas na Figura 24 e na Tabela 5, sugerem um comportamento muito

similar entre as amostras com temperaturas características e estabilidade térmica próximos, considerando o erro na determinação das temperaturas. Esses resultados indicam que a incorporação e concentração de Pt no vidro não influencia diretamente no comportamento térmico do vidro sob aquecimento. Dentre as amostras somente a amostra KNPt0,0025 apresentou a formação de picos de cristalização e fusão diferenciados das demais, sugerindo a formação de uma nova fase cristalina distinta, sendo esse comportamento não esperado em relação as demais. Devendo-se realizar novas medidas para confirmar esse comportamento.

5.2.2 Difração de raios x

As amostras com maiores concentrações de platina apresentaram coloração escura, podendo ter diversas causas para isso, como por exemplo da precipitação de partículas metálicas ou de outra fase cristalina. Nesse sentido, a presença de possíveis fases cristalinas nessas amostras foi investigada por difração de raios X.

A análise dos difratogramas, ilustrados na Figura 25 para as amostras dopadas com 0,1% de PtCl_4 e 0,01% de PtCl_4 foram analisadas, comprovando seu caráter amorfo, visto que elas apresentam o halo característico de materiais vítreos sem a presença de picos de difração nessas amostras. Portanto, apesar da coloração escura e da opacidade apresentadas, pode-se dizer que estas amostras obtidas com diferentes concentrações de metais nobres são vítreas.

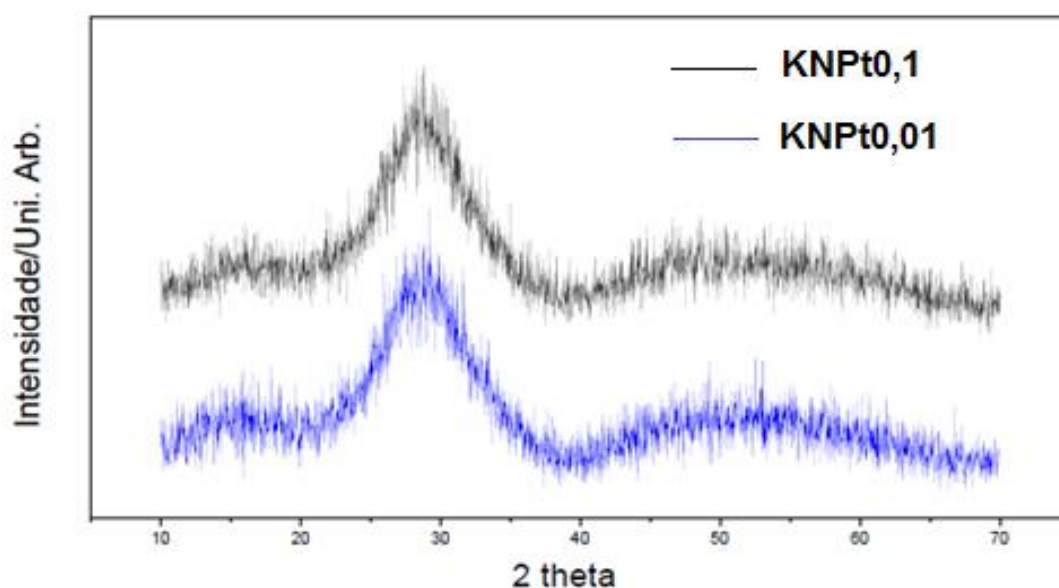


Figura 25 - Difração de raios X das amostras KNPt0,1 e KNPt0,01.

Fonte: Do autor.

5.2.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR

As espectroscopias das amostras dopadas com sal de platina foram realizadas a fim de identificar os limites de transparência no visível dessas amostras devido as transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução, assim como possíveis bandas de absorção devido a transições d de metais de transição ou devido a SPR das nanopartículas metálicas, como demonstra a Figura 26.

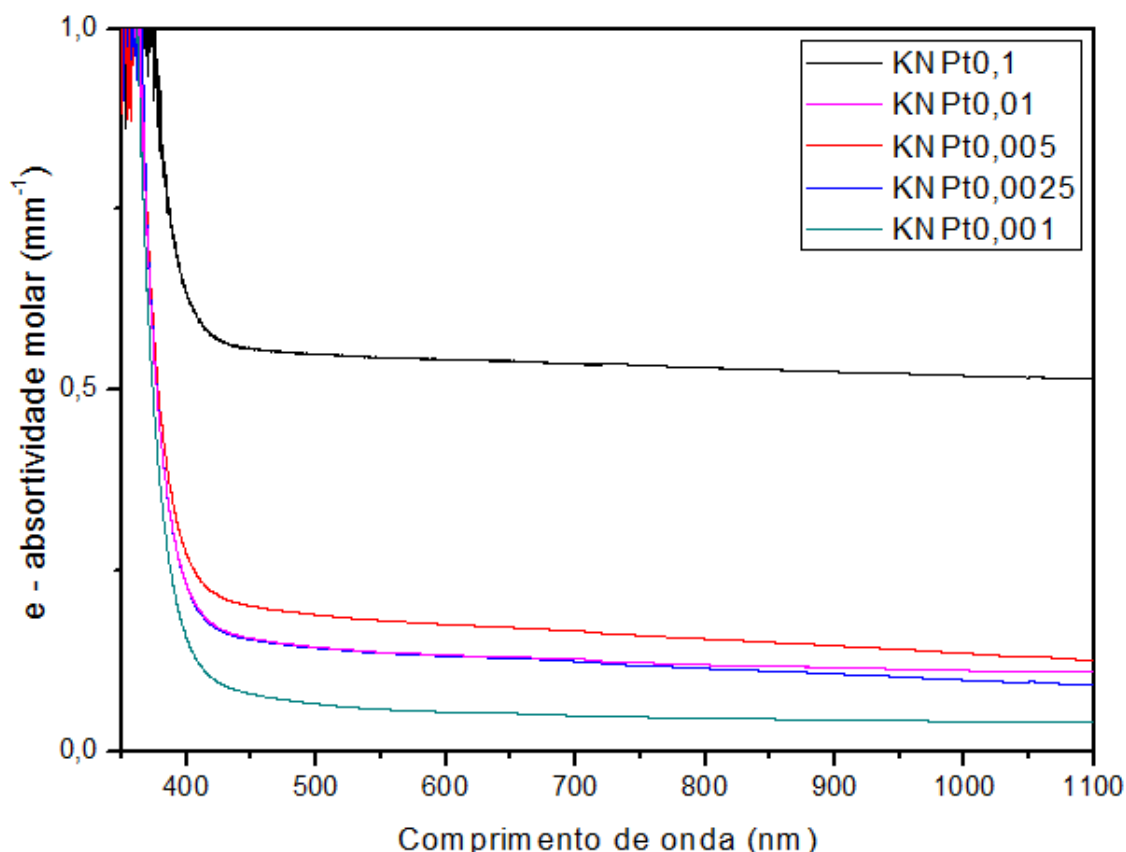


Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para as amostras vítreas KNPt0,1, KNPt0,01, KNPt0,005, KNPt0,0025 e KNPt0,001.

Fonte: Do autor.

A partir dos espectros de absorção das amostras com diferentes concentrações de platina, exibidos na Figura 26, pode se notar que todas as amostras são transparentes entre 400nm e 1100nm, contudo com diferentes colorações e absorbâncias na região do visível. Essas amostras se tornaram um desafio em termos de controle de coloração, pois todas apresentavam colorações escuras próximas ao cinza e preto com altos índices de absorvidade molar. Sendo assim a concentração delas foi sendo diminuída até chegar a uma coloração próxima da amostra não dopada e baixa absorção no visível. Nessa amostra, sugere-se a precipitação de platina

metálica com ampla distribuição de tamanho similar ao observado nas amostras dopadas com ouro à seguir nesse trabalho. Podemos citar aqui que amostras vítreas de fosfato de tungstênio dopadas com 0,1% de Pt apresentaram boa transparência no visível [18], sugerindo a menor capacidade de dissolução da matriz de fosfato de nióbio.

5.2.4 Testes de precipitação

Após a determinação das temperaturas características das amostras e da redução da concentração do sal de platina, foram realizados testes para a precipitação das nanopartículas desse metal nobre na amostra com coloração próxima a amostra padrão, escolhendo uma temperatura inicial e a mantendo em um patamar (conforme Figura 14) inicialmente controlado de 15 em 15 minutos, depois de meia em meia hora e, conseqüentemente, de hora em hora totalizando 12 horas, a fim de avaliar o crescimento e precipitação das mesmas, detectadas por variações no aspecto visual da amostra. A variação visual almejada durante este tipo de experimento se justifica, pois, quando precipitadas as nanopartículas podem absorver comprimentos de onda visível relacionadas a ressonância de plasmons superficiais. Após as 12 horas de testes, não havendo precipitação aparente das amostras, a temperatura do patamar foi aumentada em 10°C, desde que longe da temperatura de cristalização T_x para evitar a cristalização da matriz vítrea. A variação de temperatura avaliada nessa amostra foi de 620°C à 770°C, sempre respeitando patamares de 12 horas consecutivas. Contudo, a amostra com platina, em oposição a literatura [13], não apresentou mudanças de coloração e, em 770°C começou a apresentar a cristalização da matriz, tornando-se opaca.

5.3 VIDROS DOPADOS COM PALÁDIO.

As amostras dopadas com paládio foram obtidas após as amostras com platina sob concentração menor do que 0,1% do íon metálico, devido a sua massa molar ser próxima da massa da platina, contudo, a medida que as amostras produzidas não obtiveram boa transparência no visível em relação a amostra não dopada, produzindo 2 amostras, como pode-se observar na Figura 27.



Figura 27 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de paládio; a) amostra com 0,5% de PdCl_2 ; b) amostra com 0,001% de PdCl_2 .

Fonte: Do autor.

5.3.1 Análise térmica

A análise térmica das amostras dopadas com sais de paládio se deu a fim de determinar as temperaturas características das amostras, sua estabilidade térmica frente a cristalização e a influência da concentração molar desses sais em relação a amostra não dopada, como pode-se observar na Figura 28.

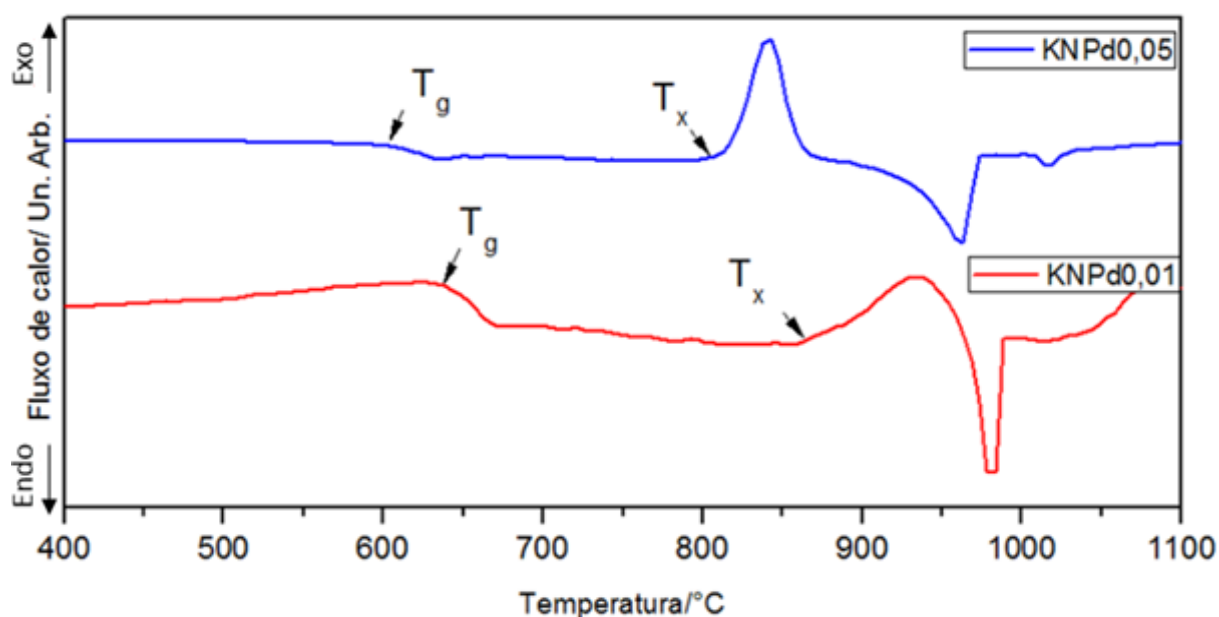


Figura 28 - Curva DSC das amostras KNPd0,05 e KNPd0,01.

Fonte: Do autor.

Na análise das curvas de DSC para as amostras dopadas com paládio, representada na Figura 28, pode-se verificar que a amostra contendo 0,01% de Pd apresenta um comportamento térmico similar às amostras não dopadas e dopadas

com Pt, com um evento de cristalização iniciando em torno de 860°C e fusão em torno de 980°C. Nesse sentido, pode se sugerir que a dopagem com Pd não influencia as propriedades térmicas do vidro. No caso da amostra dopada com 0,05% de Pd, a curva DSC obtida apresenta diferenças em relação a amostra com 0,01% de paládio em relação ao valor da Tg e Tx. O deslocamento da Tx para menores temperaturas (deslocamento da curva para esquerda) poderia se justificar pela capacidade do Pd de agir como núcleo de cristalização. Entretanto, a variação de Tg é geralmente devida a mudanças significativas da estrutura da rede vítrea, o que não deve ocorrer com incorporação de Pd, haja visto o baixo teor do sal metálico.

5.3.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR

As espectroscopias das amostras dopadas com sal de paládio foram realizadas a fim de identificar os limites de transparência dessas amostras devido as transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução assim como possíveis bandas de absorção devido a transições d de metais de transição ou devido a SPR das nanopartículas metálicas, como demonstra a Figura 29.

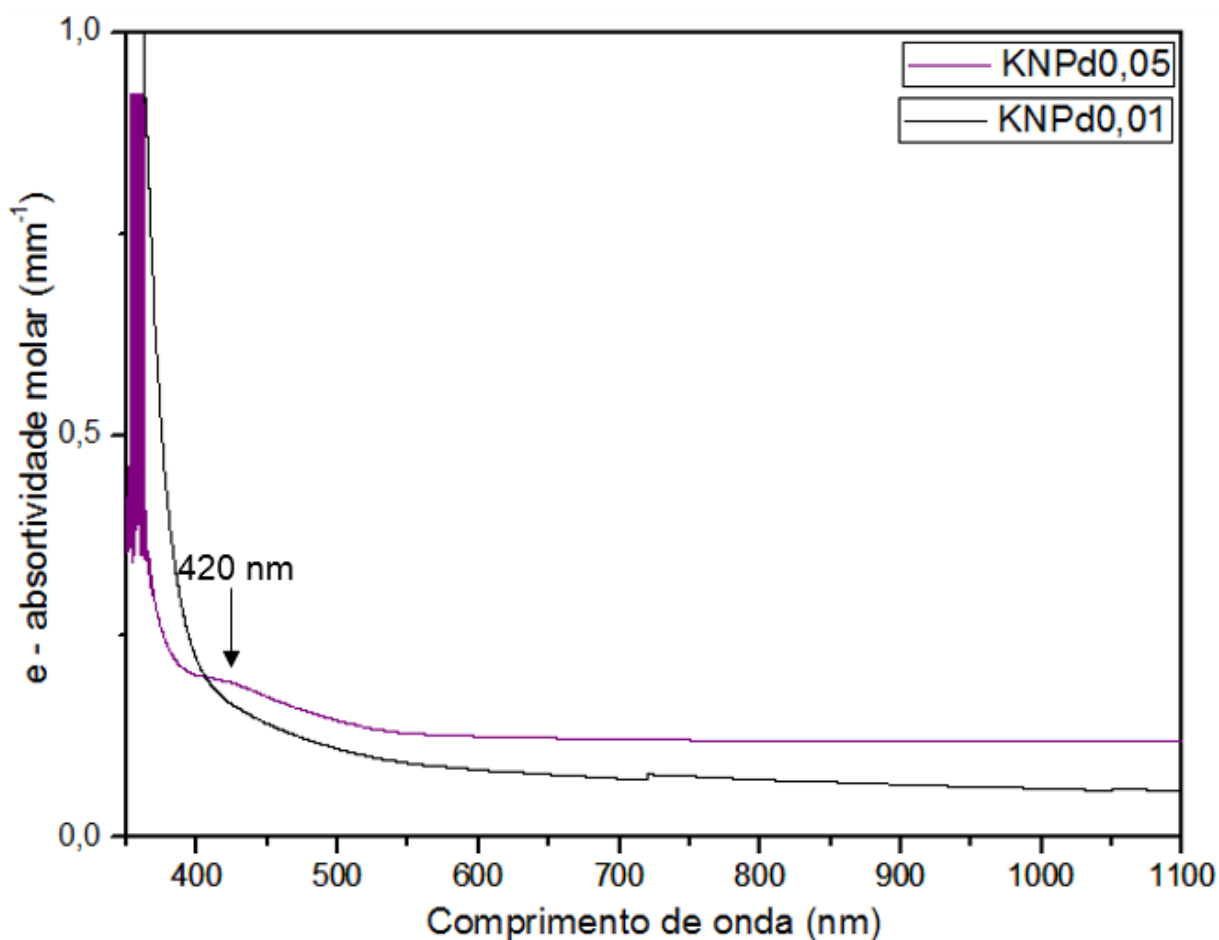


Figura 29 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para as amostras vítreas KNPd0,05 e KNPd0,01.

Fonte: Do autor.

A partir da análise dos espectros de absorção das amostras dopadas com Pd, apresentados na Figura 29, pode-se notar que ambas as amostras apresentam boa transparência acima de 400 nm. Conforme observado na Figura 27, a amostra mais concentrada em Pd apresenta uma coloração amarelada devido à banda de absorção observada em torno de 420nm. Essa banda de absorção pode ser atribuída tanto à ressonância de plasmons de nanopartículas de paládio metálico tanto à banda de transferência de carga entre íons Pd²⁺ e ligantes de oxigênio em geometria quadrada planar. Ambas formas de paládio foram reportadas na literatura como podendo apresentar bandas de absorção nessa região. De qualquer maneira, a formação de partículas metálicas de maior tamanho pode ser descartada nessa amostra, haja visto a boa transparência da amostra na região visível e infravermelho próximo.

5.3.3 Testes de precipitação

Após a determinação das temperaturas características das amostras e da redução da concentração do sal de paládio, foram realizados testes para a precipitação das nanopartículas desse metal em ambas as amostras obtidas. Escolhendo uma temperatura inicial e a mantendo em um patamar (conforme Figura 14) inicialmente controlado de 15 em 15 minutos, depois de meia em meia hora e, conseqüentemente, de hora em hora totalizando 12 horas, a fim de avaliar o crescimento e precipitação das mesmas, detectadas por variações no aspecto visual da amostra. A variação visual almejada, assim como nas amostras com dopadas com sal de platina, durante este tipo de experimento se justifica, pois, quando precipitadas as nanopartículas podem absorver comprimentos de onda visível relacionadas a ressonância de plasmons superficiais. Após as 12 horas de testes, não havendo precipitação aparente as amostras, a temperatura do patamar era aumentada em 10°C, desde que longe da temperatura de cristalização T_x para evitar a cristalização da matriz vítrea. A variação de temperatura avaliada nessa amostra foi de 620°C à 770°C, sempre respeitando patamares de 12 horas consecutivas, contudo, assim como nas amostras com platina, essas amostras não apresentaram mudanças de coloração e, em 770°C apresentaram o começo da cristalização da matriz, tornando-as opacas.

5.4 VIDROS DOPADOS COM PRATA

5.4.1 Composições preparadas de Ag.

Inicialmente as amostras de prata foram produzidas a fim de manter a concentração de 0,1% do íon metálico, como já reportado na literatura [13], utilizando nitrato de prata como material precursor, produzindo a amostra representada na Figura 30.



Figura 30 - Vidro obtido com 0,1%AgNO₃.

Fonte: Do autor.

Contudo, ao se realizar os testes de precipitação da amostra, como será demonstrado a seguir, ela não apresentou a precipitação das nanopartículas de prata, sendo este um evento inesperado devido a estabilidade química e facilidade de precipitação desse metal nobre em vidros óxidos.

Sendo assim, a segunda etapa da preparação dos vidros dopados com prata, consistiu em aumentar a concentração dos íons metálicos, aumentar a concentração do óxido de antimônio, o qual tem a função de agente redutor, a fim de induzir a precipitação da prata metálica Ag⁰, juntamente com a dopagem com óxido de európio a fim de avaliar as possíveis transferências de energia entre as NPs precipitadas e os íons terras raras. Nesta etapa foram produzidas 5 amostras distintas com 0,1% de AgNO₃, 1,0% de AgNO₃, 5,0% de AgNO₃, 7,5% de AgNO₃ e 10% de AgNO₃, sendo elas identificadas de acordo com sua concentração de prata como sendo AgxEu, onde x é a concentração do óxido de prata. Nesta etapa, contudo, a metodologia de preparo das amostras teve de ser alterada, pois a medida em que as amostras eram vertidas e recozidas em moldes a 500°C elas começaram a apresentar colorações avermelhadas, as quais estão indicadas pelas setas na Figura 31. A coloração vermelha dispersa na matriz poderia indicar possíveis precipitações de prata na fusão de maneira descontrolada. A fim de controlar a precipitação da prata metálica, os moldes, então passaram a ser pré-aquecidos a 450°C, conseguindo produzir as 6 amostras.

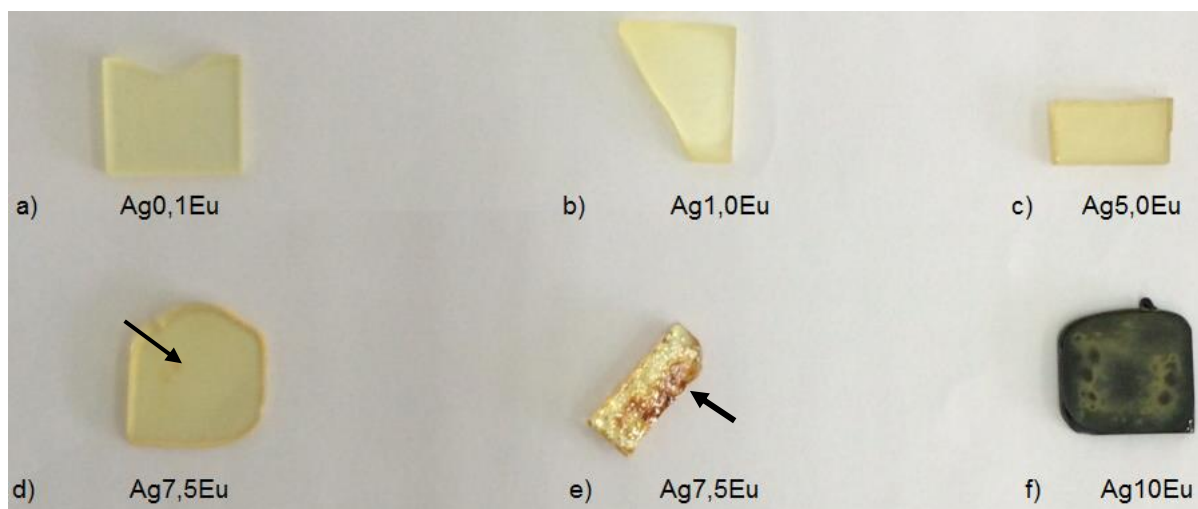


Figura 31 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de AgNO_3 , Eu_2O_3 e Sb_2O_3 . a) vidro com 0,1% de AgNO_3 ; b) vidro com 1,0% de AgNO_3 ; c) vidro com 5,0% de AgNO_3 ; d) vidro com 7,5% de AgNO_3 com molde a 450°C ; e) vidro com 7,5% de AgNO_3 com molde a 500°C ; f) vidro com 10% de AgNO_3 .

Fonte: Do autor.

Os testes de precipitação, por sua vez, foram realizados nas amostras com 0,1%, 1% e 5% de AgNO_3 , escolhendo como temperatura inicial para tratamento a temperatura do molde a 450°C e mantendo patamares de 12 horas cada para cada temperatura, sendo o acréscimo de 10 em 10°C a cada patamar analisado.

Em 500°C as amostras com 5,0%, por sua vez começou a apresentar mudanças na coloração enquanto as demais seguiram o aumento da temperatura até 780°C e cristalizaram, contudo, apesar da aparente precipitação das análises de UV-Vis-NIR não demonstraram a absorção dos comprimentos de onda dos plasmons da prata esperados, sugerindo a precipitação de algum outro composto da matriz ou processo redox que favoreceria o escurecimento da matriz, como pode ser observado na Figura 32.



Figura 32 - Amostras com 5% de nitrato de prata em diferentes tempos de tratamento. a) sem tratamento térmico; b) 12 h tratamento; c) 24 h de tratamento.

Fonte: Do autor

Sendo assim, os testes de precipitação continuaram de 10 em 10°C até a temperatura de 650°C, onde a matriz, sob luz externa apresentou tonalidades de vermelho indicando a precipitação almejada das nanopartículas metálicas devendo ser identificadas por espectroscopia de absorção para posterior dopagem com Ln, como será apresentado a seguir.

Uma terceira etapa foi a sintetização de cloreto de prata a partir de nitrato de prata e cloreto de sódio a fim de verificar se a precipitação da prata metálica a partir desse composto seria mais eficiente, devido a sua decomposição por calor como sendo:



Neste sentido, as amostras produzidas levariam a produção da prata metálica na própria fusão sendo necessário somente o tratamento térmico para a precipitação das mesmas.

A amostra obtida nessa terceira etapa se mostrou promissora, pois apresentaram mudanças na coloração indicando a precipitação, conforme demonstra a Figura 33, sendo identificada de acordo com seu precursor e sua concentração na matriz.

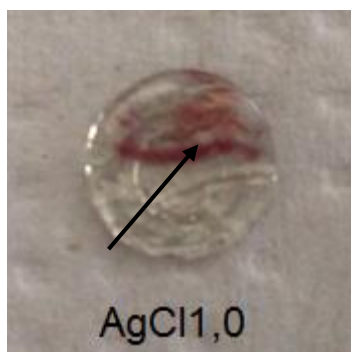


Figura 33 - Amostra vítrea com 1,0% de cloreto de prata.

Fonte: Do autor.

Contudo essa precipitação ocorreu de maneira difusa, como pode-se ver na Figura 33, com destaque para a seta indicando a possível precipitação. Sendo assim, uma quarta etapa foi estudada com a adição de 0,25% Sb_2O_3 + 0,5% NaNO_3 , sendo estes compostos usados na indústria vidreira a fim de melhorar as condições de síntese e, conseqüentemente, a coloração dos vidros, devido a formação de bolhas e, conseqüentemente, maior homogeneização.

Contudo, ao realizar novamente os testes de precipitação dessas matrizes com e sem a adição desses compostos as mesmas não apresentavam mudanças na coloração, sendo este um composto instável para esta finalidade.

O conjunto de amostras estudadas para precipitação das NPs de Ag pode ser resumido pela seguinte tabela.

Tabela 6 - Amostras vítreas com diferentes composições.

Amostras	AgNO₃ (%)	Sb₂O₃ (%)	Eu₂O₃ (%)	AgCl (%)	NaNO₃ (%)
KNAg0,1	0,1	1	-	-	-
Ag0,1Eu	0,1	4	0,5	-	-
Ag1,0Eu	1,0	4	0,5	-	-
Ag5,0Eu	5,0	4	0,5	-	-
Ag7,5Eu	7,5	4	0,5	-	-
Ag10Eu	10	4	0,5	-	-
AgCl	-	4	-	1	-
AgClNa	-	4	-	1	8

Fonte: Do autor.

Sendo que suas análises serão mostradas em relação as amostras dopadas com prata apresentadas na tabela 6 acima.

5.4.2 Análise térmica

A partir da análise térmica dessas amostras foi possível determinar suas temperaturas características, sua estabilidade térmica frente a cristalização, permitindo a identificação da faixa de trabalhabilidade dessas amostras, e a influência da concentração dos dopantes metálicos, de diferentes precursores utilizados. A fim de manter a metodologia para esta análise todas as análises realizadas pelo DSC foram realizadas em *bulk* e estão dispostas de acordo com a tabela 6. Sendo a primeira amostra a amostra com 0,1% de nitrato de prata como demonstra a Figura 34.

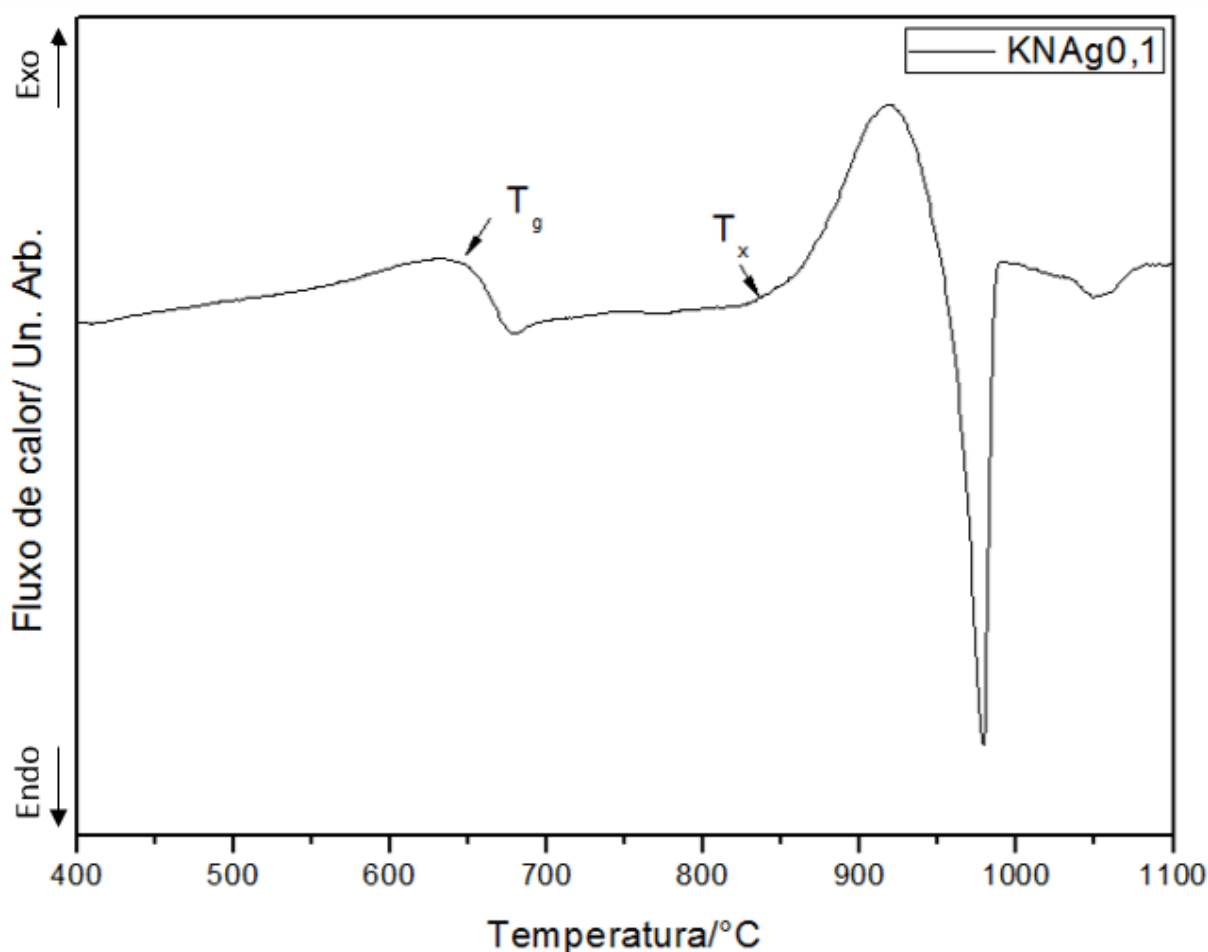


Figura 34 - Curva de DSC para a amostra KNAg0,1.

Fonte: Do autor.

A partir da curva característica do DSC da amostra dopada com prata, representada pela Figura 34, pode-se aferir suas temperaturas características como T_g em 645,6, T_x em 836,7 e o parâmetro de estabilidade térmica de $T_x - T_g$ de 191.1°C, demonstrando altos valores de estabilidade térmica, correspondendo a uma grande faixa de análise para precipitação de nanopartículas de prata.

Contudo, nos testes de precipitação de NPs de prata esta amostra não apresentou mudança visual de cor em sua matriz, como dito anteriormente, levando a segunda etapa do trabalho a qual consistiu em aumentar a quantidade dos sais de prata e do óxido de antimônio a fim de induzir a precipitação da prata metálica. O aumento da concentração de sais de prata na matriz, acabou influenciando a coloração das mesmas, sendo necessários análises térmicas a fim de identificar a influência dessas concentrações como pode ser observado na Figura 35 e Tabela 7.

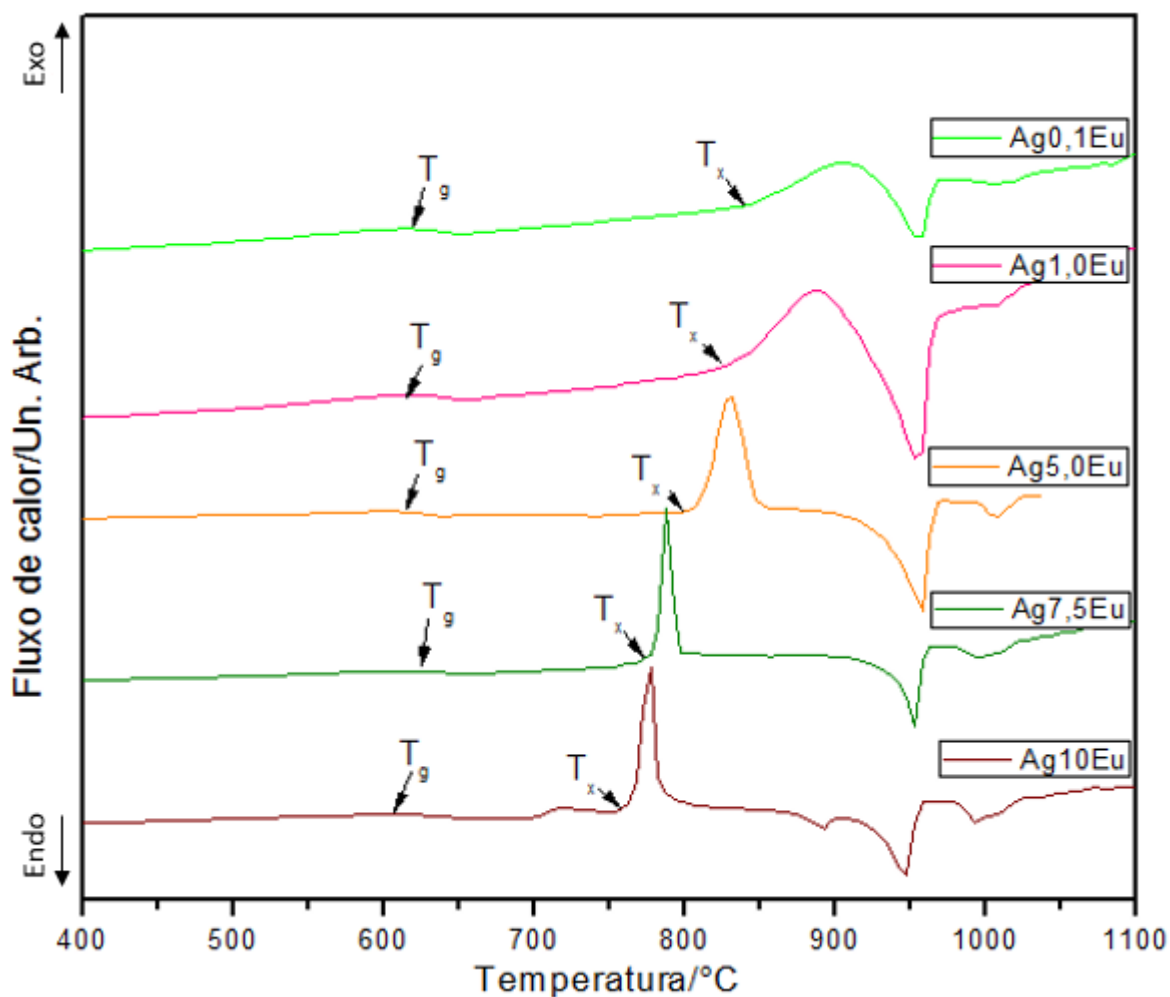


Figura 35 - Curvas DSC das amostras Ag0,1Eu, Ag1,0Eu, Ag5,0Eu, Ag7,5Eu e Ag10Eu.

Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Temperaturas características das amostras obtidas.

Amostras	T _g (°C)	T _x (°C)	T _x -T _g
Ag0,1Eu	620	842	222
Ag1Eu	620	821	202
Ag5,0Eu	610	798	188
Ag7,5Eu	626	780	154
Ag10Eu	608	754	146

Fonte: Do autor.

Na análise das curvas de DSC para as diferentes concentrações de nitrato de prata a 0,1%, 1,0%, 5,0% 7,5% e 10% pode-se verificar que, a estabilidade térmica da amostra com 0,1% é bem superior as demais amostras e que a medida que a

concentração de nitrato de prata aumenta os picos de fusão e cristalização são mais bem definidos. Sendo que o pico de cristalização se desloca para temperaturas menores, indicando o papel de agente de nucleação das NPs de prata.

A mudança na estabilidade térmica das amostras, por sua vez, se deve ao deslocamento da T_x para baixas temperaturas, havendo um favorecimento da formação de fases cristalinas e, o aumento da intensidade desses picos demonstra que a cinética de cristalização aumenta ao longo do tempo, como esperado.

Nota-se que em todas as amostras ocorre a fusão de uma fase cristalina a 950°C podendo esta fase ser associada a algum fosfato de nióbio, pois somente na amostra com 10% de nitrato de prata, pode-se notar um evento de fusão mais fraca a 890°C, podendo este ser associado a fusão da prata metálica (em excesso na matriz), sendo ele correspondente ao pico de cristalização anterior a cristalização principal, observado em torno de 730°C.

Sendo assim, esta amostra, como apresentada na Figura 31 f, apresentou uma coloração mais escura que as demais sugerindo a formação de fases cristalinas distintas na amostra, portanto, esta foi submetida a análise no DRX para confirmar seu caráter vítreo, como será demonstrado a seguir.

A análise térmica para a amostra com precursor de prata sintetizado, por sua vez, foi realizada a fim de determinar a influência de diferentes precursores em relação a matriz, como pode-se observar na Figura 36.

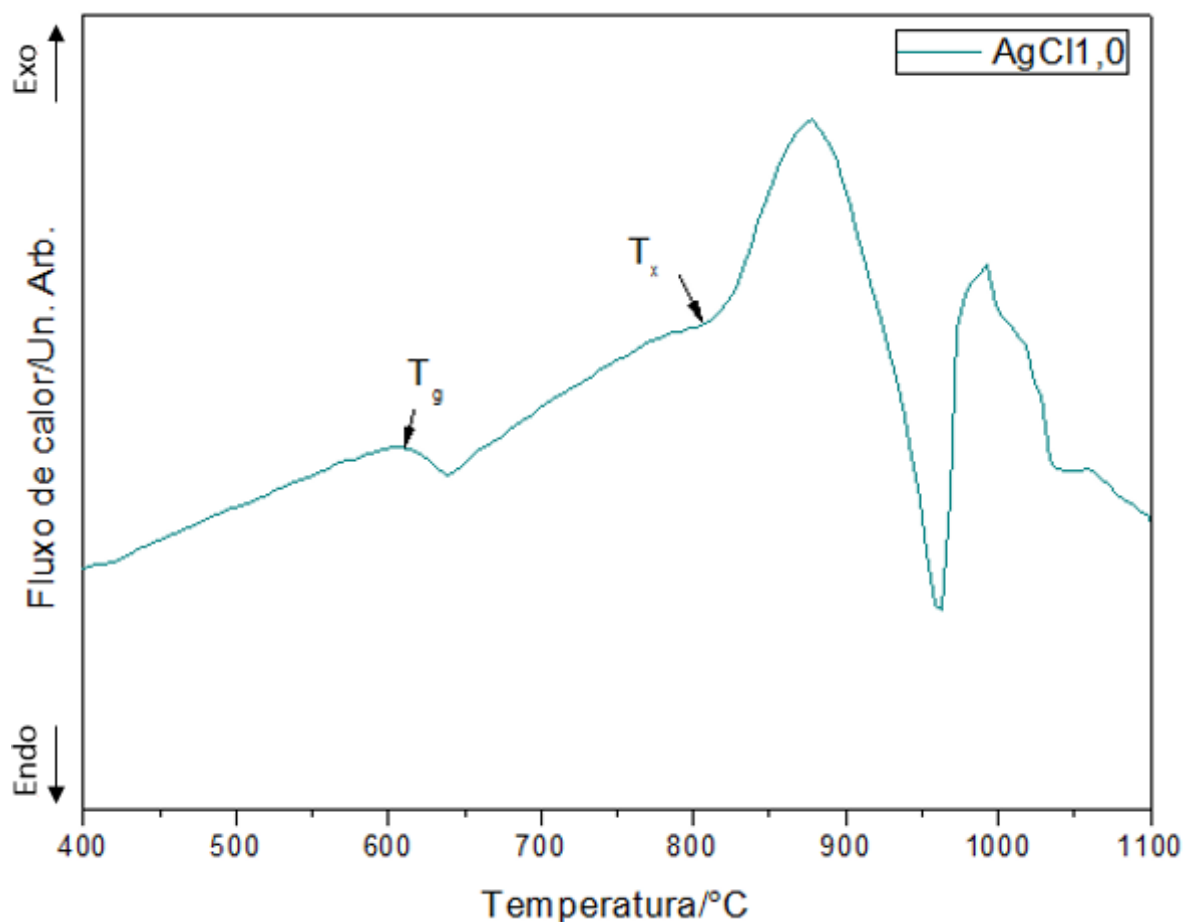


Figura 36 - Curva DSC da amostra AgCl1,0.

Fonte: Do autor.

A partir da análise da curva característica de DSC para a amostra dopada com cloreto de prata sintetizado, apresentada na Figura 36, pode-se aferir suas temperaturas características como T_g em 642, T_x em 870, sendo sua estabilidade térmica $T_x - T_g$ de 228°C, valores similares aos vidros preparados com nitrato de prata.

5.4.3 Difração de raios X

A análise de DRX foi realizada para a amostra com 10% de AgNO_3 , assim como para as amostras de ouro e platina afim de se confirmar o caráter vítreo ou presença de fases cristalinas desta amostra em vista de apresentar uma coloração ainda mais escura do que as amostras anteriores.

A análise do difratograma, ilustrado na Figura 37, demonstrou o halo característico de materiais vítreos, comprovando, assim, o caráter amorfo dessa

amostra, não sendo possível, assim como as demais, realizar a identificação das fases presentes nela.

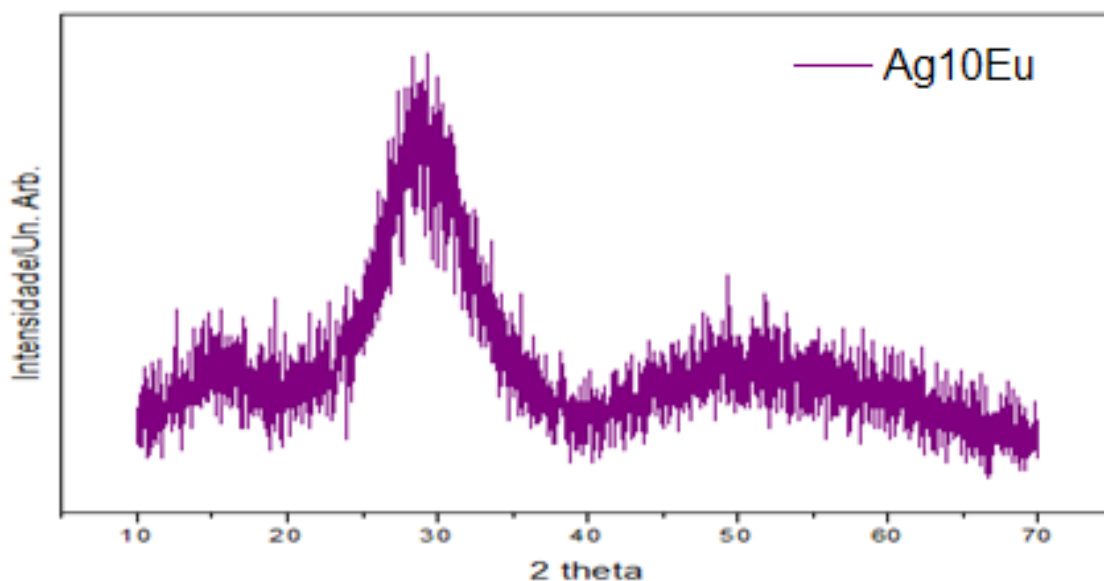


Figura 37 - Difração de raios X para amostra Ag10Eu.

Fonte: Do autor.

5.4.4 Espectroscopia UV-Vis

Todas as amostras vítreas obtidas foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo para identificar a janela de transparência do material.

Sendo assim, a espessura das amostras também foi medida com o auxílio de um paquímetro digital e seus valores estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Espessuras das amostras da segunda etapa usadas para normatização pela Lei de Beer.

Amostras	Espessura (mm)
Ag0,1Eu	2,30
Ag1,0Eu	2,69
Ag5,0Eu	2,52
Ag7,5Eu	2,36
Ag10Eu	2,37
AgCl1,0	2,67

Fonte: Do autor.

A partir dos valores de A (absorbância) e l (espessura), pode-se determinar ' ϵ ' (absortividade molar) e, com auxílio do *software Origin*, a absorbância obtida pôde ser normalizada por sua respectiva espessura, resultando na absortividade molar de cada amostra. Os resultados se encontram na Figuras 38, 39 e 40.

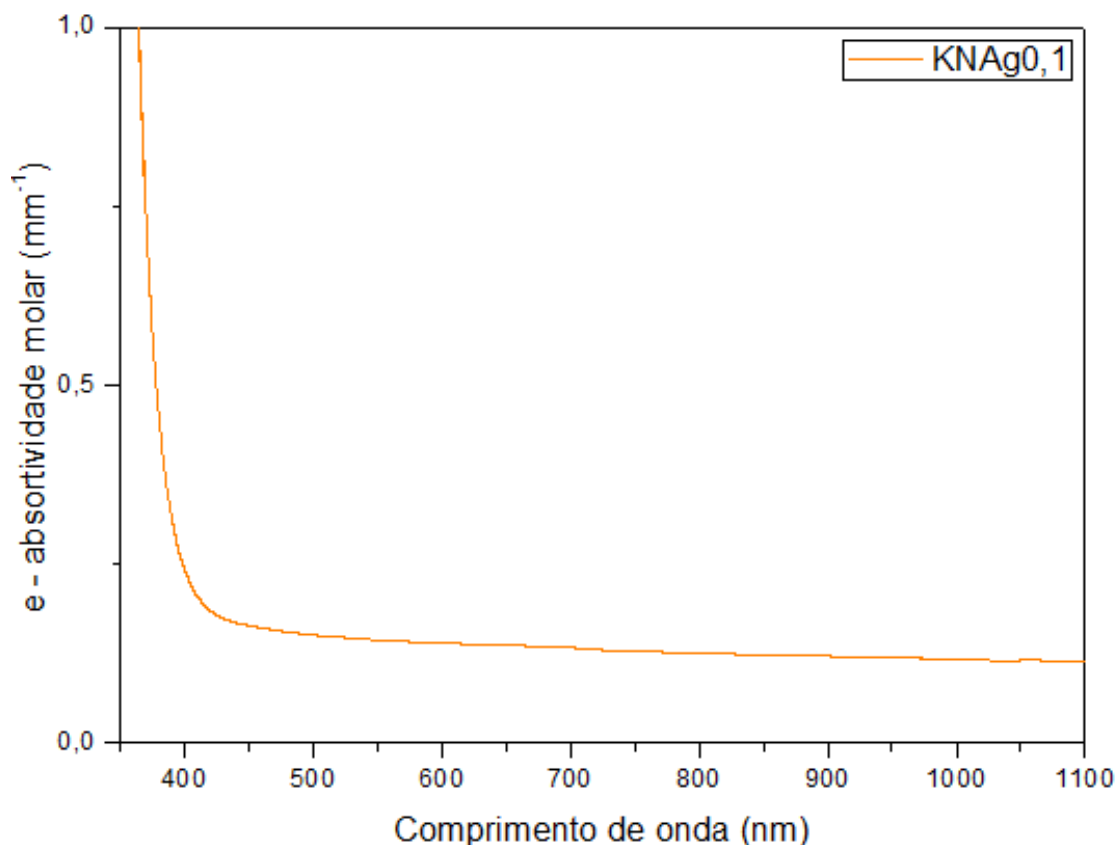


Figura 38 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra KNAg0,1.

Fonte: Do autor.

A análise de espectroscopia de absorção da amostra dopada com prata, representada na Figura 38, se mostrou promissora por já apresentar uma mesma coloração da amostra padrão, uma boa transparência e sem bandas de absorção aparentes, sendo que, assim como para amostra padrão a faixa de transparência dessa amostra começa em 399 nm. A ausência de bandas de absorção indica a provável ausência de nanopartículas metálicas de prata, tendo, portanto, a prata ainda presente na forma de Ag^+ ou Ag^0 na forma atômica sem agregados podendo realizar a precipitação das nanopartículas metálicas Ag^0 de forma controlada por tratamento térmico.

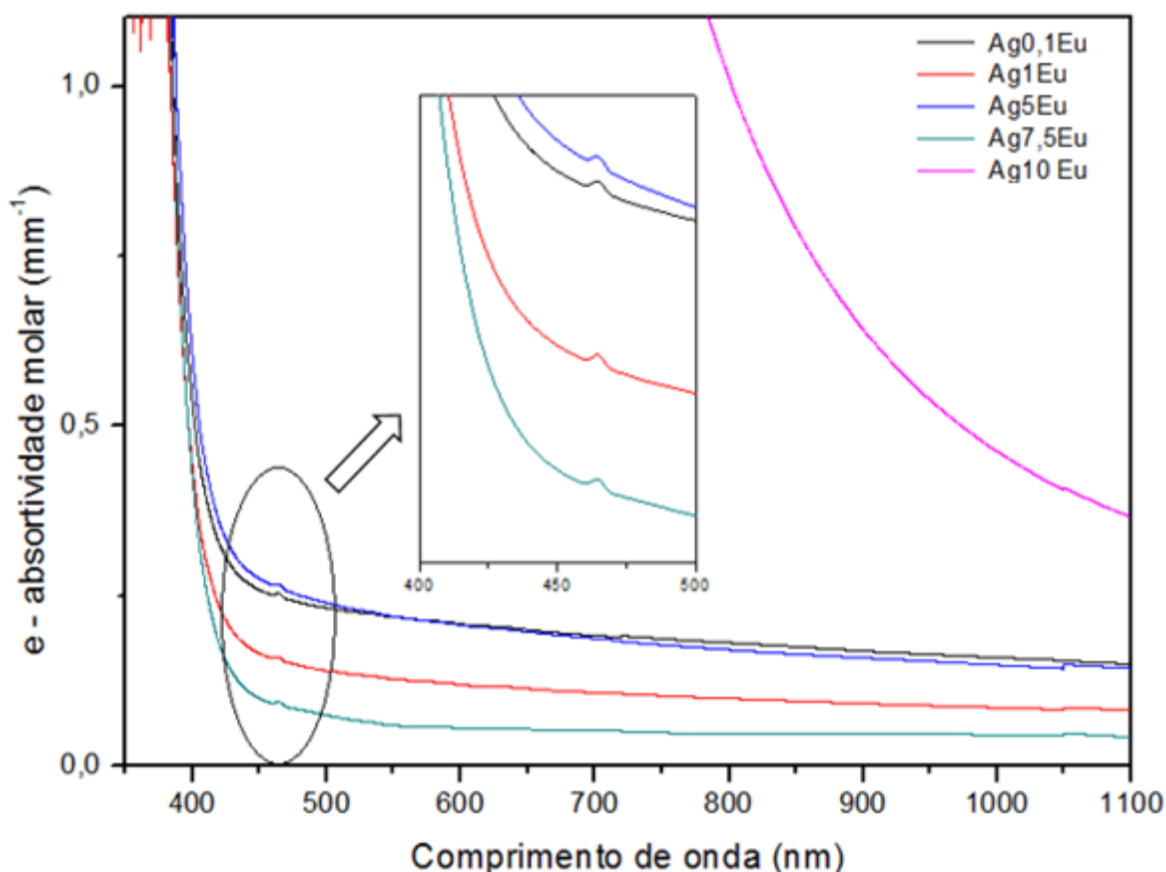


Figura 39 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras vítreas Ag0,1Eu, Ag1,0Eu, Ag5,0Eu, Ag7,5Eu e Ag10Eu.

Fonte: Do autor.

A partir da análise do espectro de absorção das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de nitrato de prata, exibida na Figura 39, pode-se notar que estas apresentam boa faixa de transparência em torno de 400 nm, com exceção da amostra com maior concentração (10% AgNO₃), sendo que esta apresenta baixa transparência, iniciando em torno de 800 nm; nota-se, também, que há pequenas variações em relação a absorptividade molar dessas amostras sugerindo diferentes colorações para as mesmas, contudo, como pode-se ver na Figura 31 elas possuem aspectos muito parecidos, podendo esta diferença estar relacionada ao polimento das mesmas.

A análise da espectroscopia de absorção dessas amostras permitiu, ainda, a identificação de um dos picos característicos do európio presente nessas amostras, sendo que ele se encontra na faixa de 464 nm referente a transição $^7F_0 \rightarrow ^2D_2$.

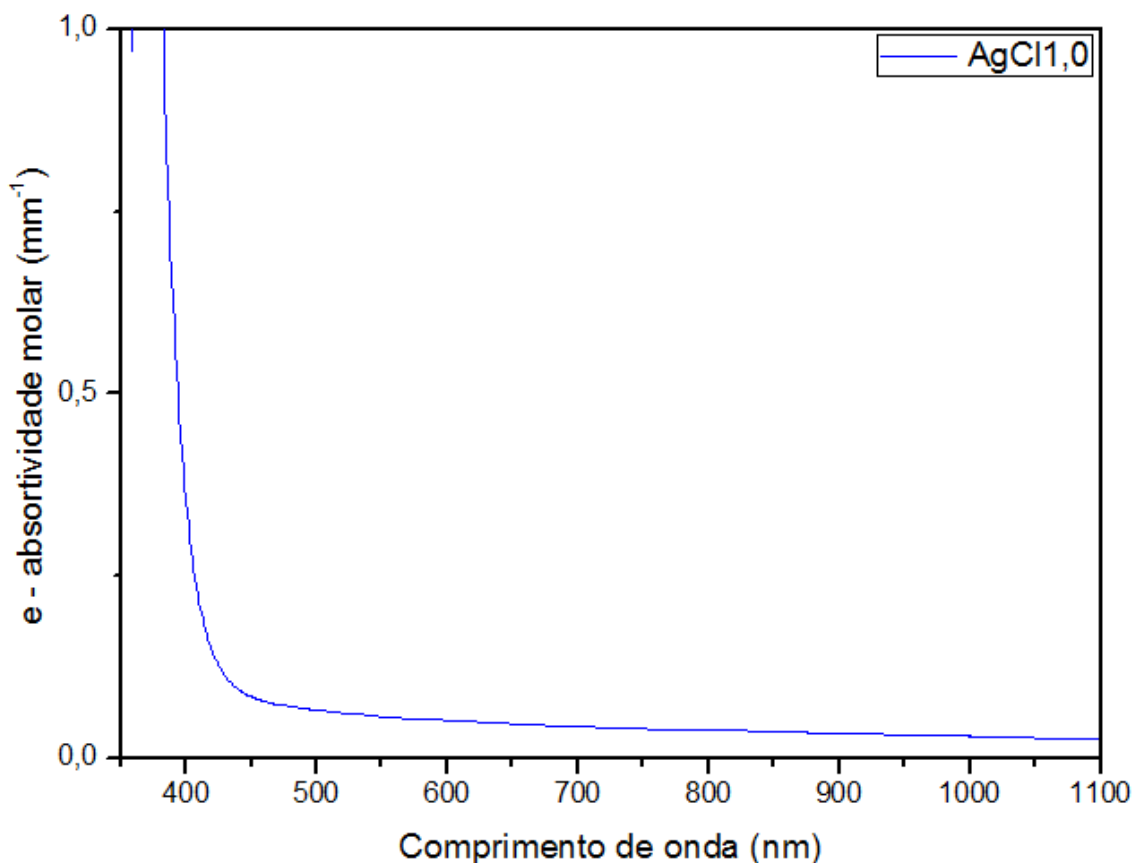


Figura 40 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra AgCl1,0.

Fonte: Do autor.

A análise da espectroscopia de absorção da amostra dopada com cloreto de prata se mostrou bastante promissora por apresentar a mesma coloração da amostra padrão, tendo uma boa transparência e sem bandas de absorção aparentes, tendo sua faixa de transparência começando, também, em torno de 399 nm.

5.4.5 Testes de precipitação

Após a determinação das temperaturas características das amostras realizou-se os testes para a precipitação das nanopartículas em todas as amostras a fim de se verificar a mudança visual delas, sendo este um indicativo da precipitação das nanopartículas metálicas. Sendo que o tratamento térmico começando em 620°C em patamares de 12h e, após esse período aumentando a temperatura para mais 10°C.

A amostra KNAg0,1 foi a primeira a ser testada, chegando a cristalizar em torno de 780°C, após a cristalização desta fez-se testes de precipitação das amostras com diferentes concentrações de nitrato a fim de verificar a eficiência do aumento da concentração do nitrato de prata e óxido de antimônio nas amostras vítreas. Sendo

assim, o tratamento térmico foi realizado a partir da temperatura de recozimento 500°C para as amostras com 0,1% e 1% de AgNO_3 e 450°C para a com 5% de nitrato e prata, sendo que as demais não passaram por tratamento térmico.

Após os testes de precipitação somente a de maior porcentagem analisada (5% AgNO_3) apresentou mudanças na coloração (conforme Figura 31), contudo sua coloração não sugeria a precipitação das nanopartículas de prata. Sendo esta mudança de cor a 500°C (antiga temperatura do molde e do tratamento térmico) e as demais amostras, mesmo seguindo os testes de precipitação até 770°C não demonstraram mudanças na coloração, todas apresentando cristalização da matriz vítrea.

A fim de comprovar a precipitação das nanopartículas de prata na matriz as amostras foram analisadas a partir da espectroscopia de absorção do UV-Vis-NIR., conforme demonstra Figura 41, contudo, as amostras não demonstraram banda de absorção de plasmons de superfície localizada, sugerindo que outro componente da matriz possa ter precipitado ou mesmo que para essa matriz a precipitação das nanopartículas deveria ser caracterizada por outra técnica.

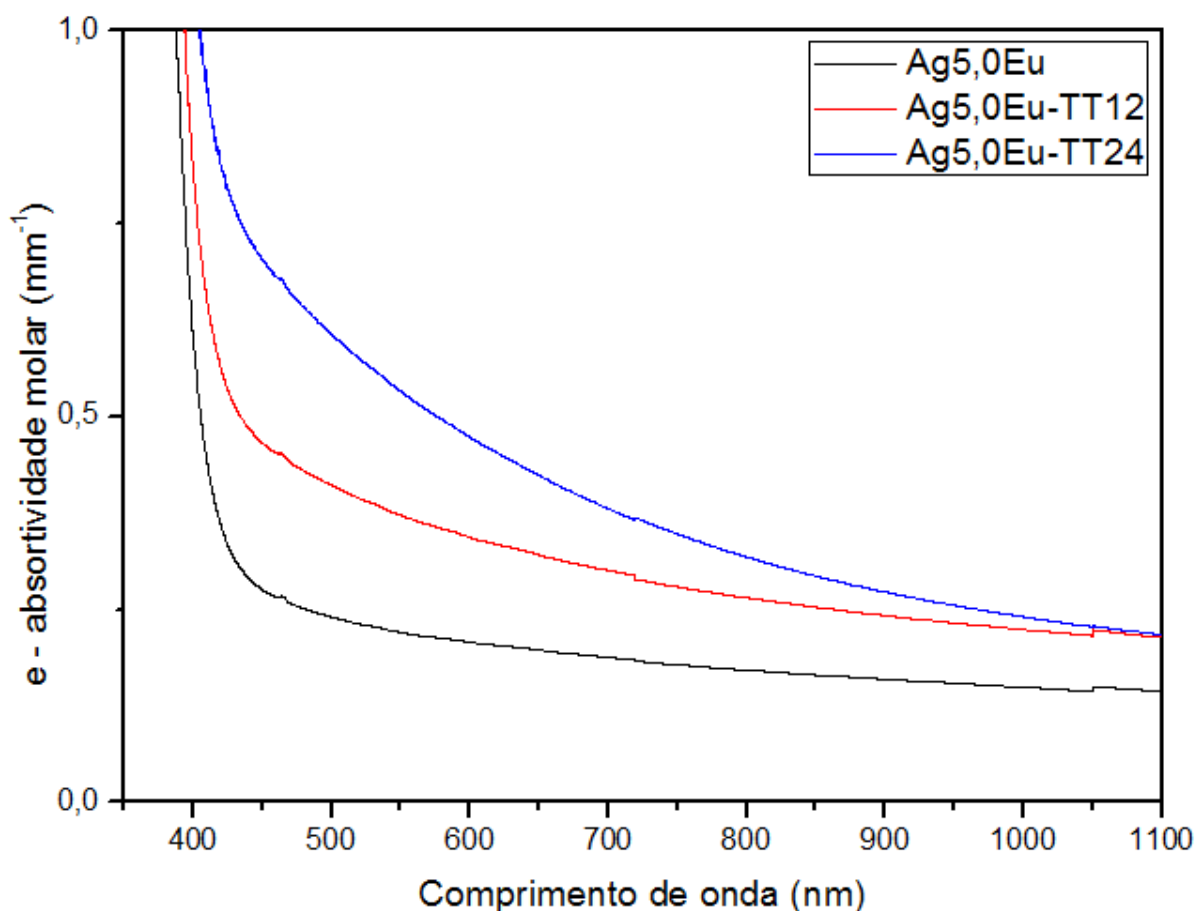


Figura 41 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostra com 5% de AgNO_3 em diferentes intervalos de tempo.

Fonte: Do autor.

Como pode-se notar a partir da espectroscopia apresentada na Figura 41 não há bandas de absorção características para a absorção de plasmons de superfície localizada, havendo somente pequenas inclinações na curva sugerindo aumento da absorvidade, ou seja, um escurecimento das amostras.

Visto que o teste de precipitação realizado a 500°C das amostras com 5% não apresentou a precipitação das NPs de prata, confirmado através da espectroscopia de absorção, a temperatura para este e para a amostra com cloreto de prata continuaram a ser aumentadas até 650°C onde as amostras, demonstraram colorações avermelhadas características, sendo na amostra com 5% de AgNO_3 possível de ver somente com luz externa, conforme demonstra a Figura 42.



Figura 42 - Amostras vítreas dopadas com AgNO_3 e AgCl tratadas a 650°C com diferentes intervalos de tempo. a) amostra Ag5,0Eu tratada por 5 minutos.; b) amostra AgCl1,0 tratada por 5:30h.

Fonte: Do autor.

A fim de confirmar a precipitação aparente das nanopartículas nesta temperatura foram realizadas as análises de UV-Vis para ambas as amostras, como demonstra as Figuras 43 e 44.

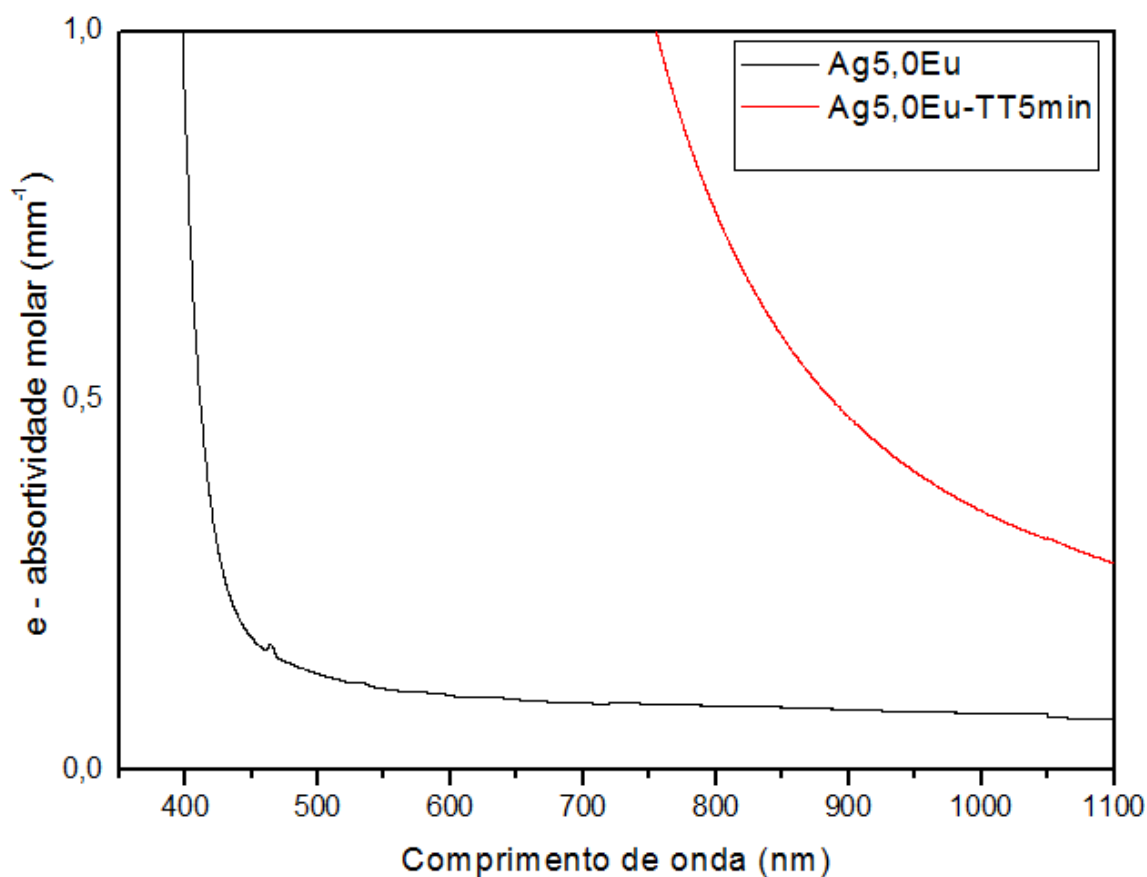


Figura 43 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra Ag5,0Eu sem e com tratamento térmico de 5min.

Fonte: Do autor.

A partir do espectro de absorção UV-Vis-NIR pode-se que esta amostra apresenta baixa transparência, iniciando em torno de 800 nm e alta absorptividade

molar, não apresentando plasmons característicos da prata como era esperando devido a sua coloração avermelhada quando exposto a uma luz externa. Como a coloração avermelhada por exposição a luz sugere claramente a presença de nanopartículas de prata, uma possível explicação para a ausência de banda de absorção de plasmons consiste na alta concentração de centros absorvedores (NPs de Ag) no vidro devido à alta concentração de AgNO_3 no vidro. Sendo assim, a absorção pelas NPs apresenta uma saturação e o aumento de absorção abaixo de 900nm observado na Figura 43 pode ser relacionado com início da banda de absorção de plasmons.

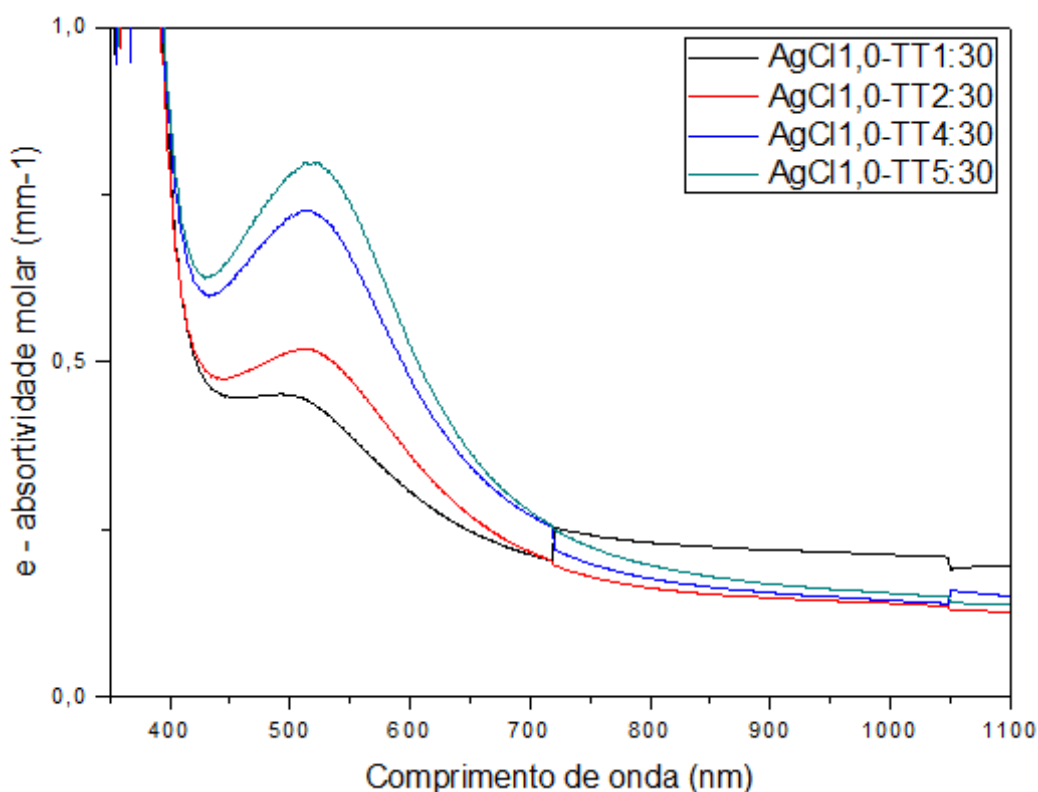


Figura 44 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR para a amostra com AgCl1,0 com diferentes tempos de tratamento térmico.

Fonte: Do autor.

O espectro de absorção da amostra AgCl1,0, contudo, apresentou comprimentos de onda característicos de ressonância de plasmons localizados de prata nessa matriz, como demonstra a Figura 44, sendo de 505 nm para a amostrada tratada por 1:30h, de 515 nm para a amostra tratada por 2:30h, de 518 nm para a amostra tratada por 4:30 e de 520 nm para a amostra tratada a 5:30h. O deslocamento

da banda de absorção sugere o crescimento das NPs de prata enquanto o aumento de sua intensidade sugere o aumento progressivo de sua concentração.

Embora a amostra AgCl1,0 tenha mostrado os espectros de absorção com comprimentos correspondentes com a ressonância de plasmons da prata, esta se mostrou instável, obtendo resultados diferentes a cada amostra preparada, podendo isto ser relacionado com a decomposição do composto em exposição a luz a as variações de temperatura. Nesse sentido, não houve boa reprodutibilidade desses resultados e amostras de mesma composição dopados com Eu^{3+} não apresentaram precipitação das NPs de Ag.

5.5 VIDROS DOPADOS COM OURO

As amostras dopadas com sais de ouro foram produzidas a fim de manter a concentração de 0,1% do íon metálico como já reportadas na literatura [13], contudo, a medida que as amostras produzidas não obtiveram boa transparência no visível em relação a amostra não dopada, como pode-se observar na Figura 45, a concentração dos sais metálicos foi reduzida até a obtenção de amostras transparentes e com coloração próxima as amostras padrão. A baixa transparência novamente foi associada à presença de partículas metálicas de Au com diâmetro relativamente grande, resultando em espalhamento da luz visível.



Figura 45 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de sais de ouro; a) amostra com 0,05% de Au_2O_3 ; b) amostra com 0,1% de Au_2O_3 ; c) amostra com 0,005% de Au_2O_3 .

Fonte: Do autor.

5.5.1 Análise térmica

A análise térmica das amostras dopadas com sais de ouro se deu a fim de determinar as temperaturas características das amostras, sua estabilidade térmica frente a cristalização e a influência da concentração molar desses sais em relação a amostra não dopada, como pode-se observar na Figura 46.

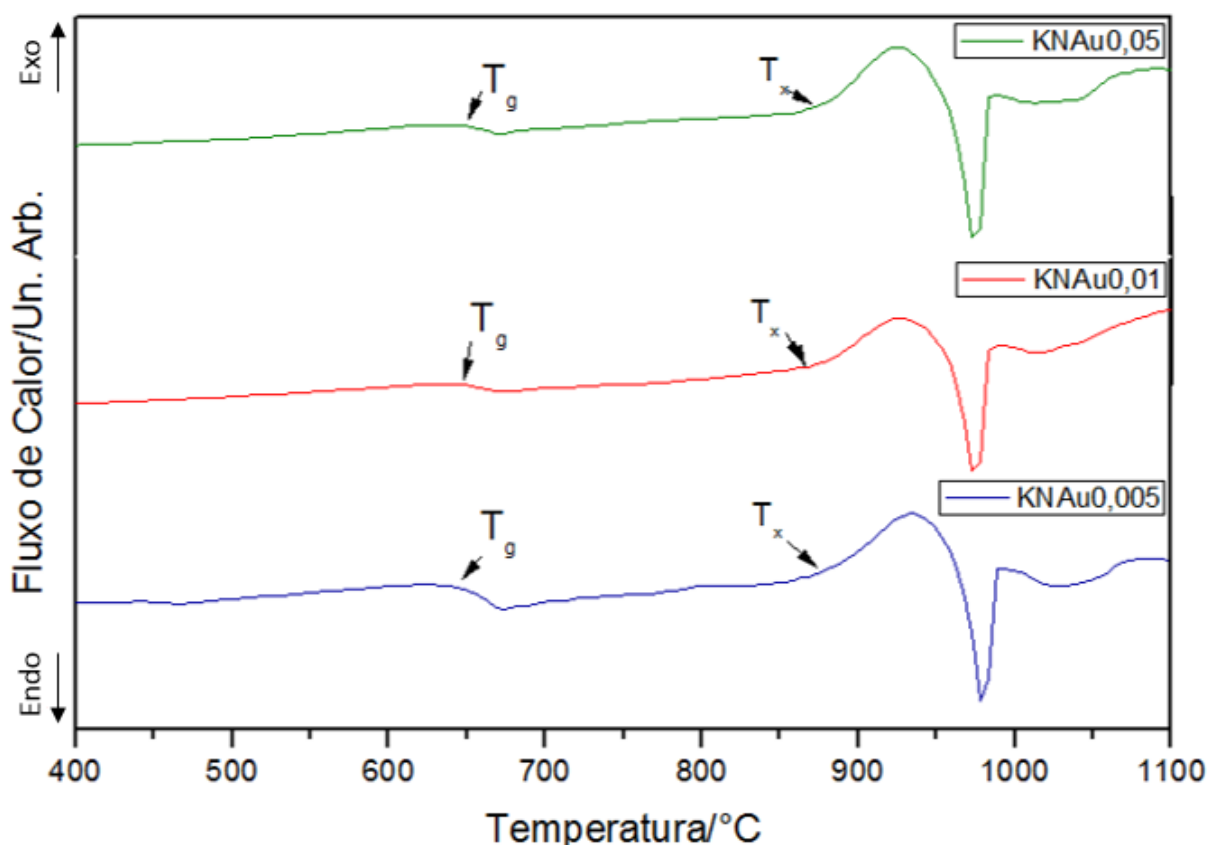


Figura 46 - Curva DSC das amostras KNAu0,05, KNAu0,01, KNAu0,005.

Fonte: Do autor.

Sendo os valores de suas temperaturas características apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Temperaturas características das amostras dopadas com sais de ouro.

Amostras	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_x - T_g$
KNAu0,05	646	865	219
KNAu0,01	642	863	221
KNAu0,005	643	866	223

Fonte: Do autor.

Na análise das curvas de DSC, para as amostras com diferentes concentrações de ouro, representadas pela Figura 46 e pela Tabela 9, nota-se que mesmo com o decréscimo da concentração de ouro na matriz sua estabilidade térmica é praticamente constante, contudo, a matriz não dopada ainda apresenta uma estabilidade maior com T_x-T_g de 228°C. Esse comportamento e a coloração escura das amostras, sugere que os íons de ouro agem como agentes nucleantes na rede vítrea, favorecendo a cristalização da fase observada pelo evento de cristalização em torno de 865°C, ou seja, eles favorecem a formação de fases cristalinas na própria matriz, devendo realizar análises de raios X a fim de determinar essas fases.

5.5.2 Difração de raios X

Como descrito anteriormente, as amostras com maiores concentrações de ouro apresentaram coloração escura, podendo ter diversas causas como por exemplo da precipitação de partículas metálicas ou de outra fase cristalina. Nesse sentido, a presença de possíveis fases cristalinas nessas amostras foi investigada por difração de raios X.

A análise dos difratogramas, ilustrados na Figura 47 para as amostras dopadas com ouro, comprovou o caráter amorfo das amostras, visto que elas apresentam o halo característico de materiais vítreos sem a presença de picos de difração nessas amostras. Portanto, apesar da coloração escura e da opacidade apresentadas, não foi possível identificar alguma fase cristalina. Entretanto, como a concentração do sal de ouro é extremamente baixa (0,05% em mole), mesmo na hipótese de precipitação de todo o ouro disponível na forma de partículas de ouro metálico, a concentração desse material metálico disperso no vidro é muito baixa, não permitindo sua detecção por técnica de difração de raios X.

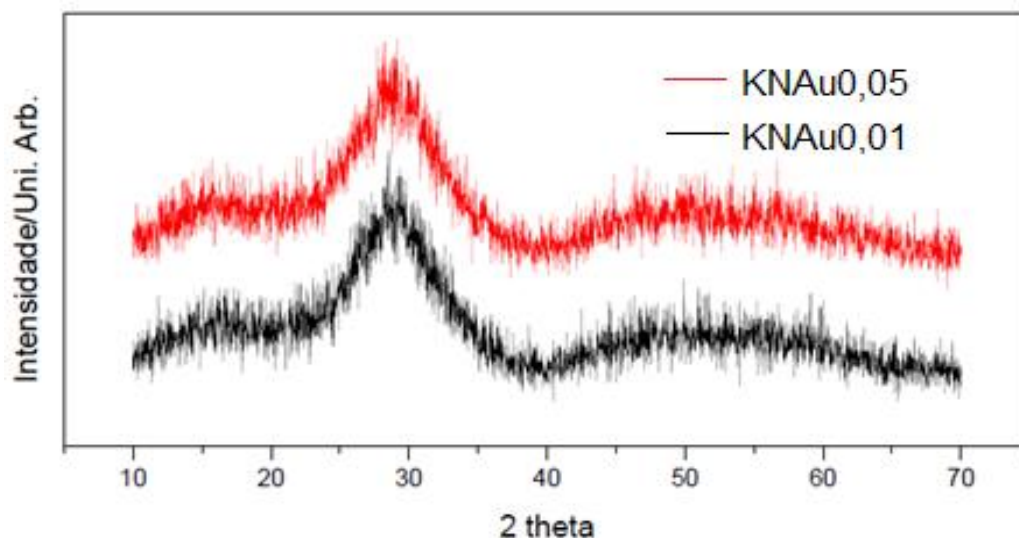


Figura 47 - Difração de raios X das amostras KNAu0,05 e KNAu0,01.

Fonte: Do autor.

5.5.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR

A espectroscopia das amostras dopadas com sais de ouro foi realizada a fim de identificar os limites de transparência devido as transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução assim como possíveis bandas de absorção devido a transições d de metais de transição ou devido a SPR das nanopartículas metálicas, como demonstra a Figura 48.

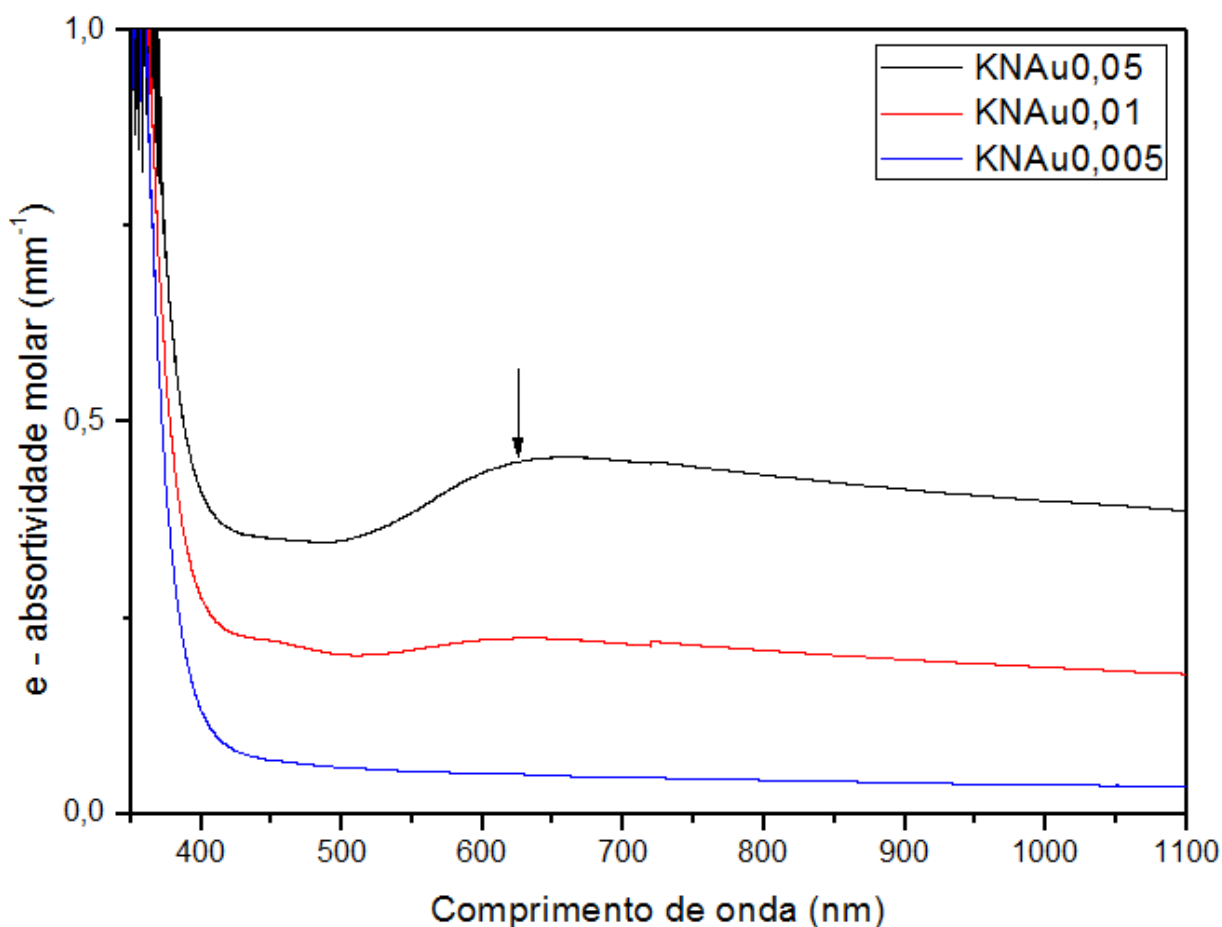


Figura 48 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR das amostras vítreas KNAu0,05, KNAu0,01 e KNAu0,005.

Fonte: Do autor.

A partir análise dos espectros de absorção das amostras dopadas com sal de ouro, exibidas na Figura 48, pode se notar que todas as amostras apresentam uma faixa de transparência similar à amostra não dopada, contudo com colorações diferentes, sendo que as amostras com 0,05% de Au_2O_3 e 0,01% de Au_2O_3 apresentam maior absorvidade molar e, portanto, uma coloração mais escura e que a última de 0,005% de Au_2O_3 apresenta menor absorvidade molar, sendo esta mais clara e próxima a amostra padrão.

Na amostra com 0,05% de Au_2O_3 , nota-se, ainda, a presença de uma banda de absorção localizada com comprimento de onda de 627 nm, destacado pela seta. Sugere-se, nessa amostra, que a absorção no visível e infravermelho próximo é devido ao conjunto de dois fenômenos distintos: a banda de absorção centrada em 627nm é atribuída à ressonância de plasmons de nanopartículas de ouro formadas durante a fusão; E a absorção linear entre 400nm e 1100nm é atribuída à presença

de partículas metálicas de maior tamanho que não apresentam ressonância de plasmons devido ao seu tamanho, mas espalha a luz em toda a região visível e infravermelha investigada. A hipótese mais provável para a coloração dessas amostras é, portanto, uma precipitação não controlada de ouro metálico durante o processo de fusão a 1100°C, com formação de partículas com distribuição de tamanho muito amplo. A baixa concentração de ouro em relação à massa total de amostra pode explicar o não aparecimento de picos de difração característicos de ouro metálico nas análises de difração de raios X. Cabe ressaltar que experimentos similares efetuados em vidros fosfatos contendo óxido de tungstênio e não óxido de nióbio indicaram a obtenção de amostras transparentes com essas mesmas concentrações de ouro, sugerindo que a matriz de fosfato de nióbio apresenta menor capacidade de solubilização do óxido de ouro e maior tendência em reduzir o metal nobre [13]. O efeito do metal de transição utilizado com intermediário de rede nesses vidros no comportamento de redução do metal nobre nunca foi investigado na literatura.

5.5.4 Testes de precipitação

Após a determinação das temperaturas características das amostras foram realizados testes para a precipitação das nanopartículas dos metais nobres em todas as amostras vítreas com coloração próxima a amostra padrão, escolhendo uma temperatura inicial e a mantendo em um patamar (conforme Figura 14) inicialmente controlado de 15 em 15 minutos, depois de meia em meia hora e, conseqüentemente, de hora em hora totalizando 12 horas, a fim de avaliar o crescimento e precipitação das mesmas, detectadas por variações no aspecto visual da amostra. A variação visual almejada durante este tipo de experimento se justifica, pois, quando precipitadas as nanopartículas podem absorver comprimentos de onda visível relacionadas a ressonância de plasmons superficiais. Após as 12 horas de testes, não havendo precipitação aparente as amostras, a temperatura do patamar foi aumentada em 10°C, desde que longe da temperatura de cristalização T_x para evitar a cristalização da matriz vítrea. A variação de temperatura avaliada nas amostras foi de 620°C à 770°C em todas as amostras, sempre respeitando patamares de 12 horas consecutivas.

As amostras com ouro apresentaram um possível crescimento das nanopartículas metálicas em 650°C. A precipitação das nanopartículas de ouro metálico (Au^0) foi pressuposta devido a mudança de cor dos vidros, sendo do vidro

amarelo para vidros de diferentes tonalidades de azul, ao longo do tratamento e confirmada através de espectroscopia de absorção no UV-Vis-NIR os quais apresentaram bandas de absorção características de ressonância de plasmons localizados e, mantendo a temperatura de precipitação após 12 horas, seguindo por 24 horas e 96 horas de tratamento, representado por TT e a quantidade de horas tratadas, pode-se notar um deslocamento da banda para menor comprimento de onda e maior intensificação, conforme demonstra a Figura 49.

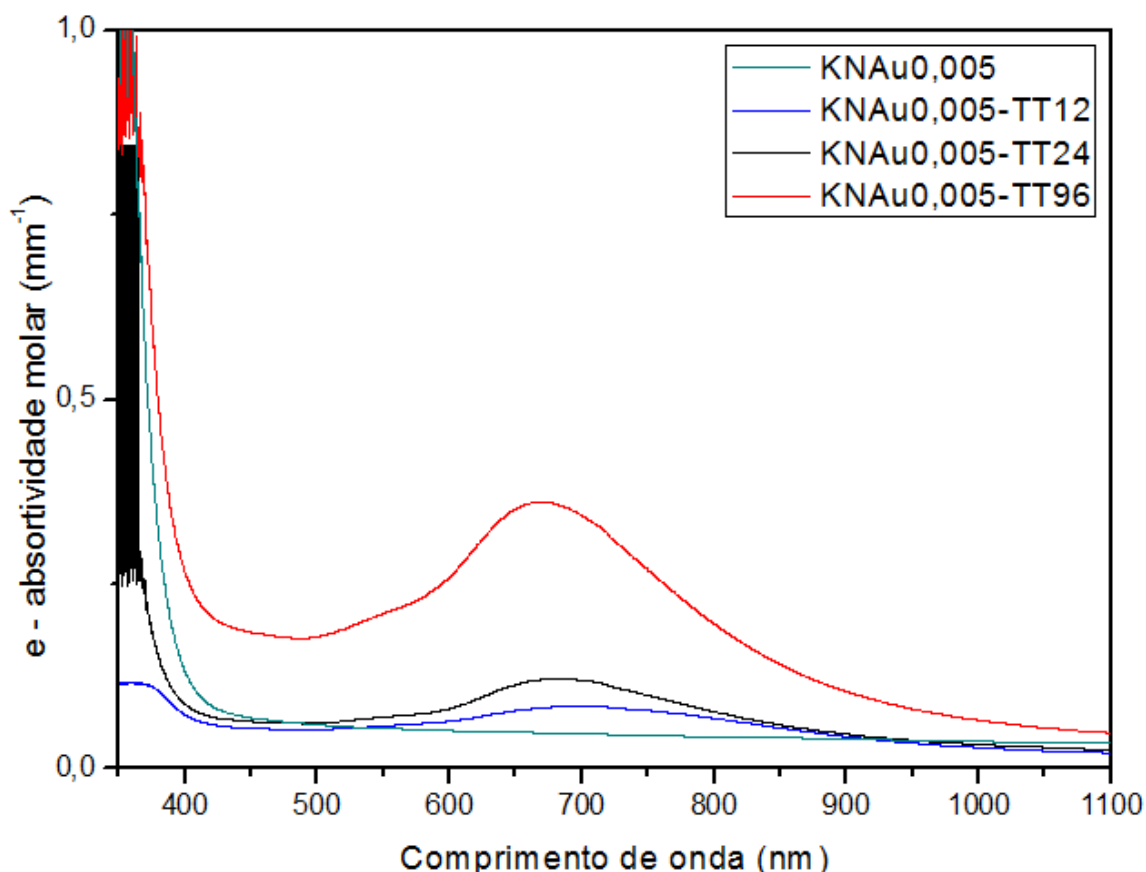


Figura 49 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras de ouro tratadas em diferentes intervalos de tempo a 650°C.

Fonte: Do autor.

A análise do espectro de absorção para as amostras de ouro tratadas em diferentes intervalos de tempo permitiu analisar que as amostras apresentam comprimentos de onda característicos das ressonâncias de plasmons localizados sendo de 721 nm para a amostra tratada a 12 horas, 682 nm para a amostra tratada a 24 horas e 670 nm para a amostra tratada a 96 horas, a Figura 50 ilustra as amostras antes e após tratamento térmico. O deslocamento da banda de absorção sugere o

crescimento das nanopartículas enquanto o aumento da intensidade sugere o aumento progressivo da concentração das NPs.

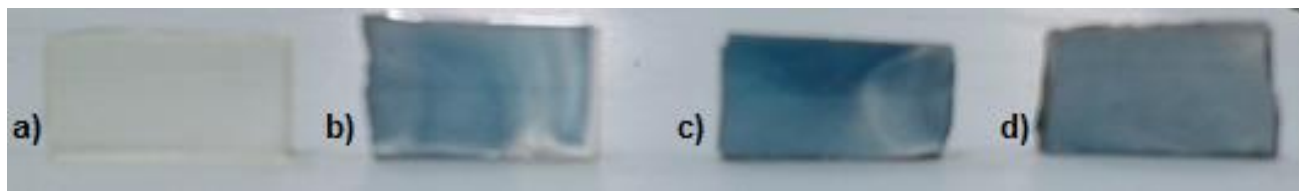


Figura 50 - Amostras de ouro metálico precipitado. a) sem tratamento térmico; b) 12h tratamento; c) 24 h tratamento; d) 96 h tratamento.

Fonte: Do autor

Como pode se observar na Figura 50 o crescimento das nanopartículas nessa matriz foi, apesar dos cuidados com o vertimento, não homogêneo com regiões mais escuras e outras mais claras, sugerindo diferentes concentrações de NPs de Au pela amostra. A visualização de cor característica assim como transparência da amostra ainda após tratamento térmico sugerem NPs de Au de escala manométrico, de maneira que não espalha a luz visível.

5.5.5 Dopagem com íons lantanídeos

Sendo essas amostras promissoras em relação a precipitação e conhecendo sua temperatura e tempos de precipitação, as amostras de óxido de ouro tiveram sua concentração de óxido de antimônio e óxido de ouro mantidas e, a fim de avaliar o efeito da presença de NPs de Au nas propriedades luminescentes de íons lantanídeos, estas tiveram diferentes concentrações de óxido de európio, conforme demonstra a tabela 10 e a figura 51.

Tabela 10 - Amostras de ouro com diferentes concentrações de Eu^{3+} .

Amostras	Au_2O_3 (%)	Eu_2O_3 (%)	Sb_2O_3 (%)
AuEu0,1	0,005	0,1	1
AuEu0,5	0,005	0,5	1
AuEu1,0	0,005	1	1

Fonte: Do autor.

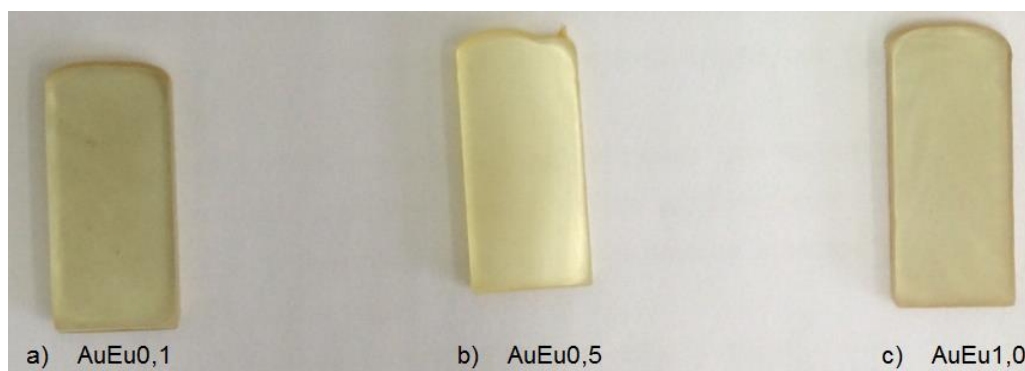


Figura 51 - Vidros obtidos com diferentes concentrações de óxido de európio. a) 0,1% de Eu_2O_3 ; b) 0,5% de Eu_2O_3 ; c) 1,0% de Eu_2O_3 .

Fonte: Do autor.

5.5.5.1 Análise térmica

A partir da análise térmica dessas amostras pode-se determinar suas temperaturas características e sua estabilidade térmica frente a cristalização, assim como foi realizado com as amostras antes do tratamento térmico. A Figura 52 e a Tabela 11 trazem as análises realizadas por DSC, também feitas em *bulk* e suas temperaturas características.

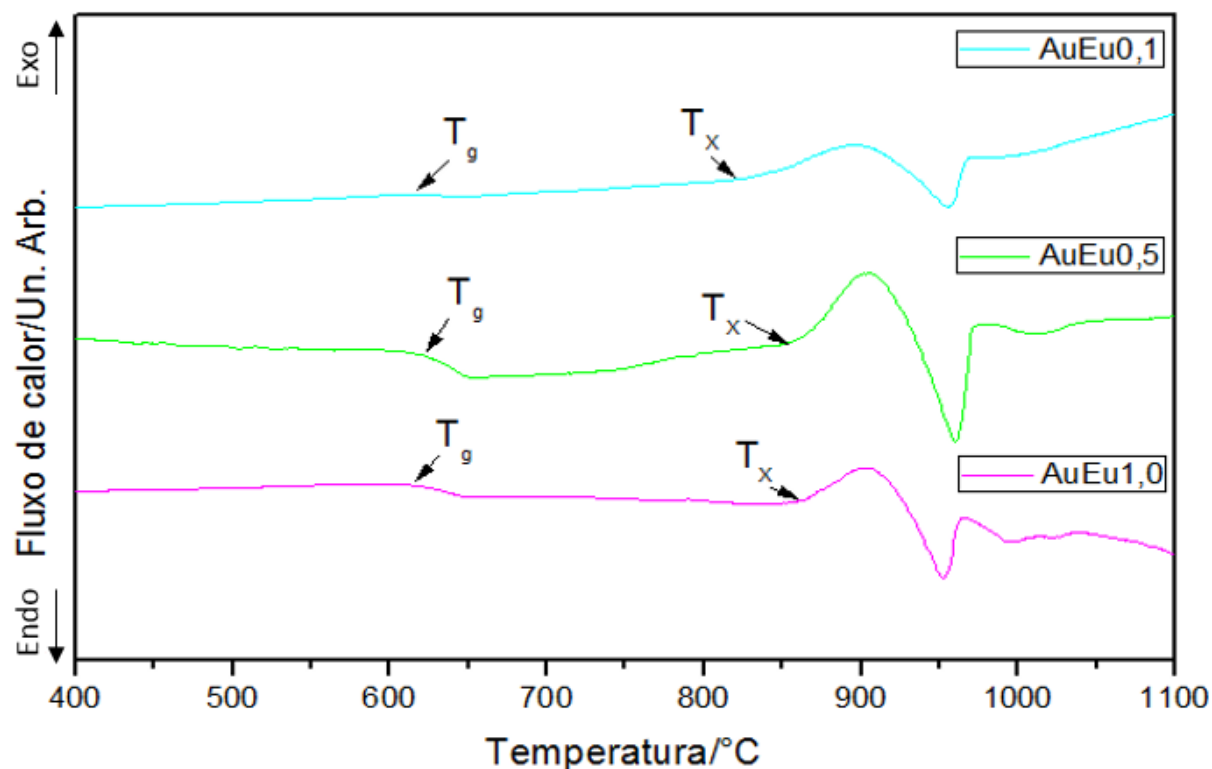


Figura 52 - Curva DSC característica para as amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de európio.

Fonte: Do autor.

Tabela 11 - Temperaturas características das amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de Eu.

Amostras	T_g(°C)	T_x(°C)	T_x-T_g
AuEu0,1	619	824	205
AuEu0,5	626	858	232
AuEu1	618	862	244

Fonte: Do autor

Na análise das curvas características das amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de európio, 0,1%, 0,5% e 1% de Eu_2O_3 respectivamente, e da Tabela 11 com suas temperaturas, pode-se notar que o aumento desta concentração afetou a estabilidade térmica dessas amostras vítreas, sendo seus valores para as temperaturas de transição vítrea, temperaturas de cristalização e temperatura de fusão, diferentes do esperado, pois o aumento da concentração de európio não deveria alterar as características estruturais da matriz.

5.5.5.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.

A espectroscopia de absorção das amostras dopadas com sal de ouro na região do UV-visível foi realizada a fim de identificar a janela de transparência do material e possíveis absorções características do Eu, como demonstra a Figura 53.

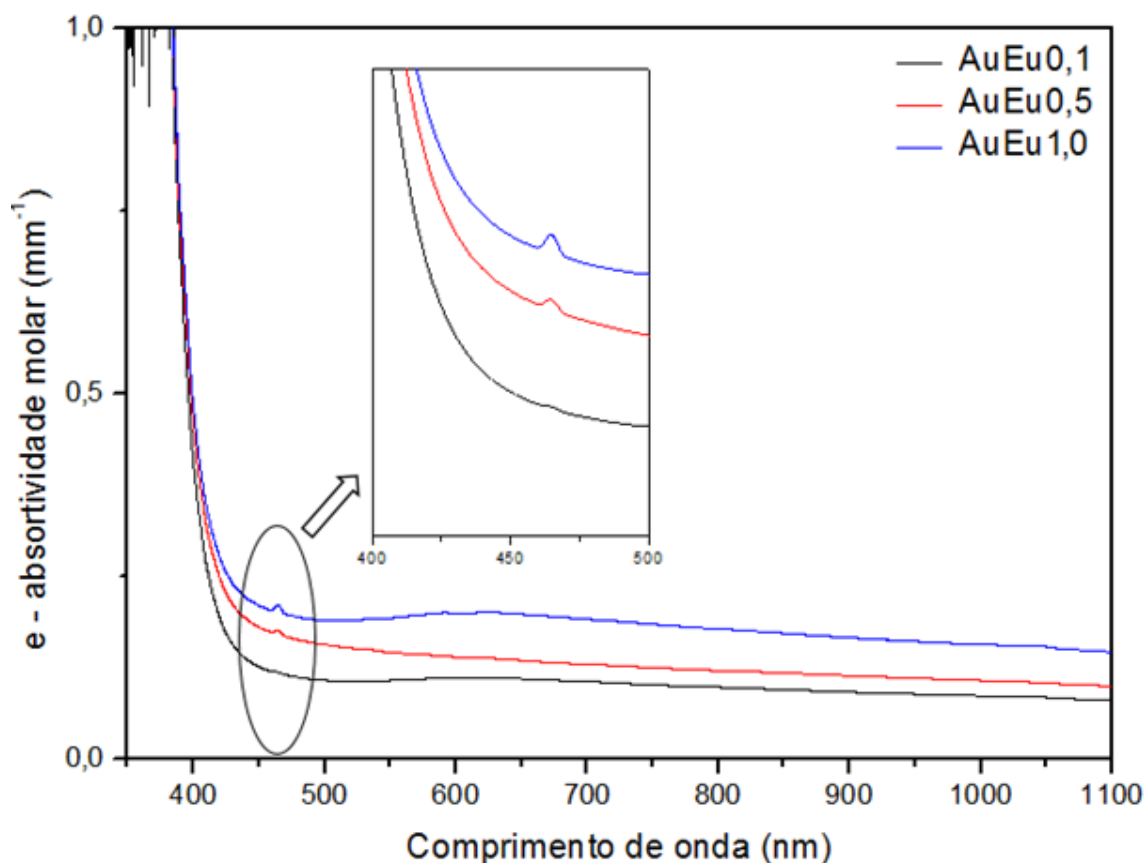


Figura 53 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR. para amostras com diferentes concentrações de európio.

Fonte: Do autor.

A análise dos espectros das amostras de ouro dopadas com diferentes concentrações de európio permitiu a identificação deste na matriz devido a transição de ${}^7F_0 \rightarrow {}^2D_2$, assim, como na análise das amostras com diferentes concentrações de prata. Nota-se que, de acordo com o aumento da concentração de Eu_2O_3 na matriz esses picos se tornam mais intensos, pôde-se notar, ainda, que na amostra com maior concentração de európio (1% Eu_2O_3) ocorre uma mudança na linha base, a qual se supõe o começo de absorção devido a precipitações de nanopartículas de ouro metálico.

5.5.5.3 Testes de precipitação

Os testes de precipitação das amostras de ouro com diferentes concentrações de európio serviram somente para comprovar os tempos e características já determinados pelos primeiros testes de precipitação a fim de verificar a influência da concentração dos lantanídeos, como pode ser verificado pela Figura 54, na qual,

novamente, pode-se observar uma banda em torno de 620 nm atribuída as nanopartículas de Au⁰.

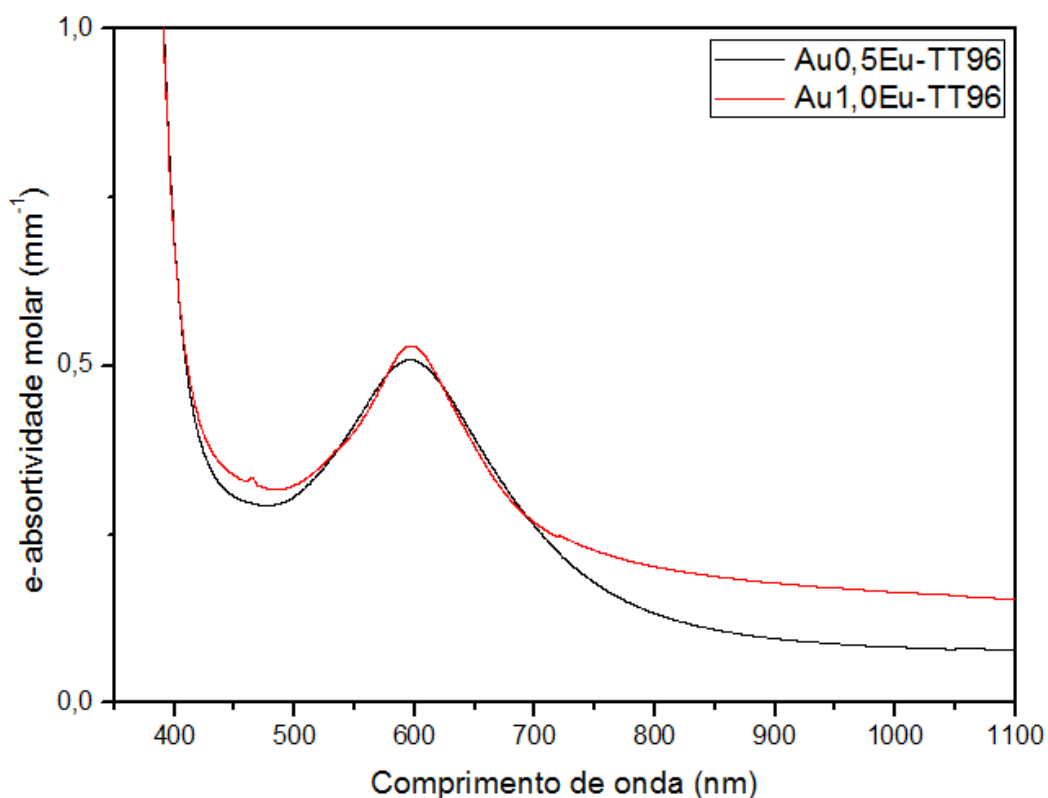


Figura 54 - Amostras de ouro dopadas com európio tratadas termicamente a 96h.

Fonte: Do autor.

5.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

As análises de fotoluminescência, apresentadas as seguir, foram realizadas com as amostras de ouro e prata que se mostraram mais promissoras após os testes de precipitação, sendo as amostras escolhidas para esta análise a amostra com 5,0% de AgNO₃ e a amostra com 0,005% de Au₂O₃. Apesar da coloração escura da amostra dopada com prata sem visualização clara de banda de absorção de plasmons, ao se inserir luzes externas, a amostra esta apresentou as mudanças de cor correspondentes a precipitação das NPS. Pode-se supor que os cristais precipitados na matriz estejam em grandes proporções favorecendo a absorção e reflexão de comprimentos de onda.

Portanto, a fim de testar as possíveis transferências de energia entre os plasmons da prata e ouro juntamente com os íons terras raras as matrizes foram

dopadas com Eu^{3+} e Er^{3+} e foram realizadas medidas de luminescência como apresentado a seguir.

Com intuito de visualizar a posição relativa dos níveis de energia do Eu^{3+} e Er^{3+} com as bandas de absorção de plasmons das NPs de Ag e Au para discussões de mecanismos de transferência de energia, a Figura 55 apresenta o diagrama de energia dos respectivos níveis e bandas de absorção. A partir deste diagrama, é possível correlacionar as bandas de absorção com os níveis de energia do ETR utilizado a fim de verificar se há correlação entre as bandas de absorção e os níveis de energia de energia.

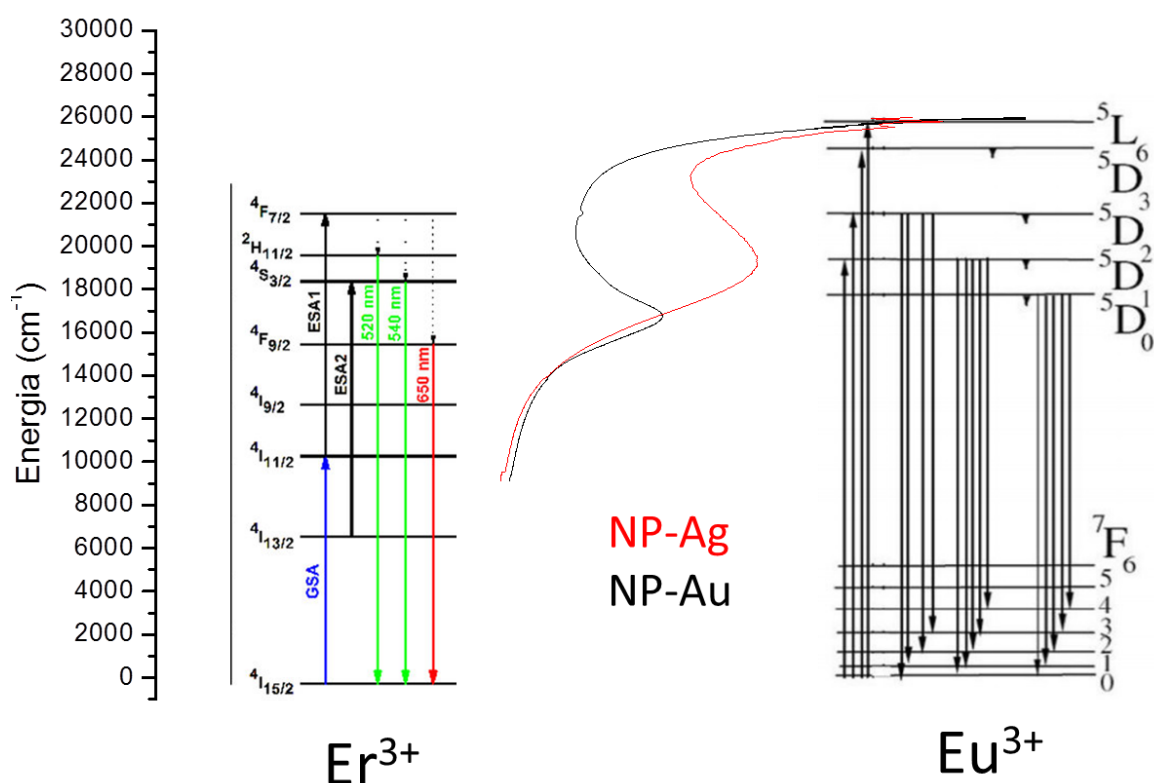


Figura 55 - Representação dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Eu^{3+} e bandas de absorção de plasmons de NPs de Ag e Au identificadas nos vidros.

Fonte: Do autor.

5.6.1 Luminescência do Eu^{3+} .

5.6.1.1 Espectros de excitação

Em todos os resultados a seguir, a sigla xM0,5Eu representa os vidros contendo o metal nobre M (sendo M=Ag ou Au), x a concentração do respectivo de sal de metal nobre antes do tratamento térmico enquanto a sigla xM0,5Eu-TT

representa a mesma amostra após o tratamento térmico (contendo as nanopartículas metálicas de M). Nesta seção são apresentados os espectros de excitação das amostras dopadas com Európio para emissão em 610 nm referentes a relaxação radiativa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

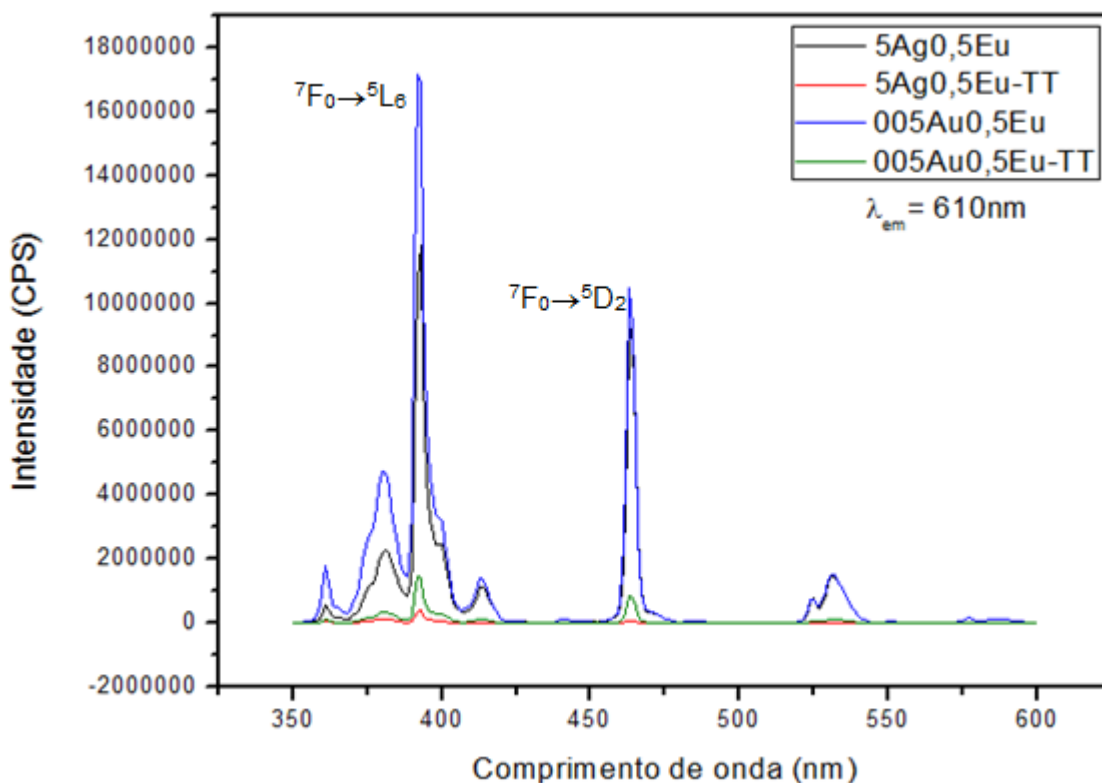


Figura 56 - Espectros de excitação das amostras com prata e ouro, com emissão fixa em 610 nm.

Fonte: Do autor.

A partir das análises do espectro de excitação em 610nm da amostra 5Ag0,5Eu apresentados na Figura 56 pode-se notar bandas de alta intensidade em 393nm e 464nm correspondentes às transições eletrônicas $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ respectivamente. As demais bandas observáveis em 360nm, 380nm, 413nm e 531nm são referentes às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$.

É possível observar a partir do espectro de excitação que a presença de NPs de Ag e Au diminui drasticamente a emissão em 610nm para todos os comprimentos de onda de excitação do Eu^{3+} . Esse comportamento pode ser atribuído à transferência de energia do nível 5D_0 do Eu^{3+} para as NPs visto que há ressonância entre esse nível do Eu^{3+} e banda de absorção de plasmons das NPs conforme Figura 55. Outro possível fenômeno é a absorção direta da radiação de excitação pelas NPs, embora

esse seja pouco provável, visto que as excitações em baixos comprimentos de onda (360nm, 380nm, 393nm) deveriam ser menos afetadas por não estarem dentro da banda de absorção de plasmons. Finalmente, um terceiro fenômeno possível é a reabsorção do comprimento de onda emitido em 610nm, visto que é ressonante com a banda de absorção de plasmons SPR das NPs de Ag e Au. A normalização desse espectro na banda de maior intensidade observada em 393nm permite ainda avaliar o efeito das NP na intensidade relativa entre bandas de excitação para cada amostra conforme Figura 57.

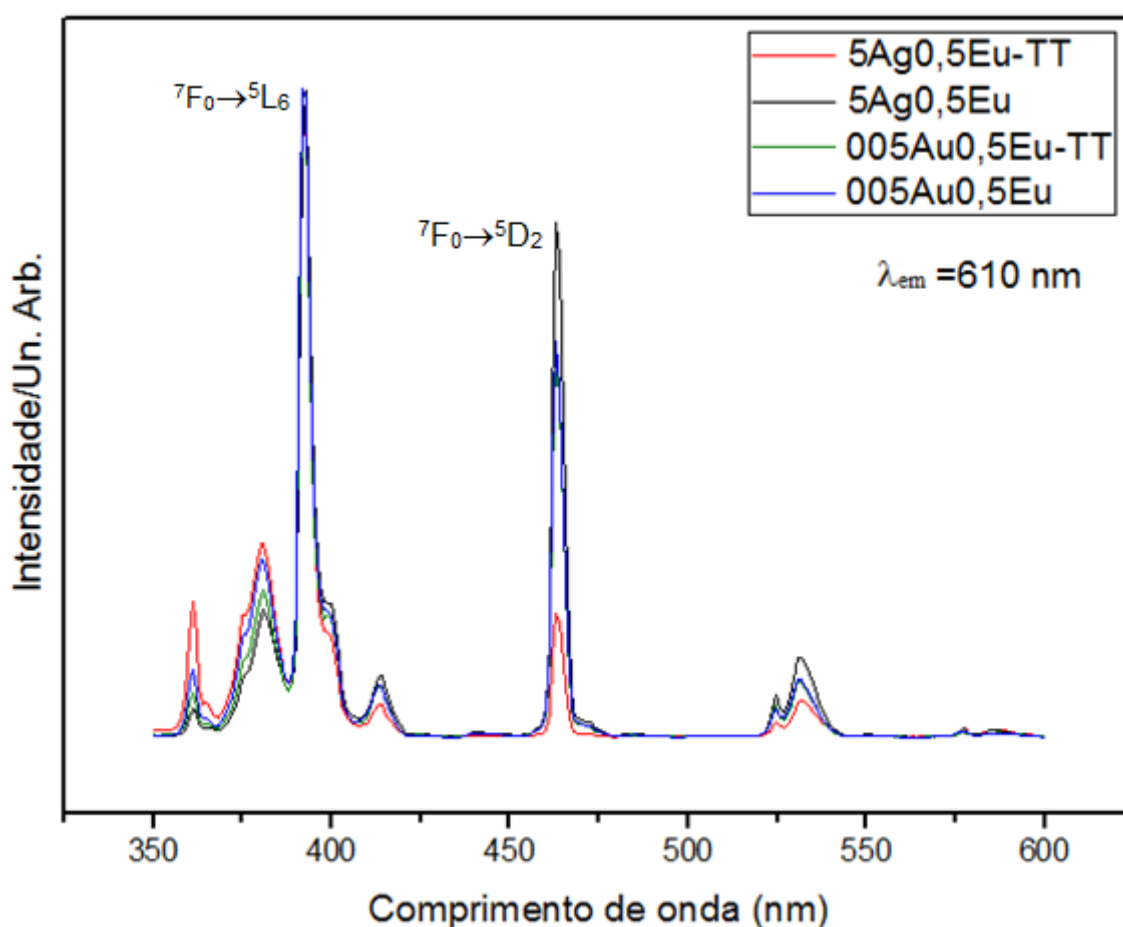


Figura 57 - Espectros de excitação normalizado em 393nm das amostras de prata e ouro com emissão fixa em 610 nm.

Fonte: Do autor.

Esse espectro normalizado permite ainda observar que na amostra contendo NP de Ag, a diminuição de intensidade de emissão em 610nm é mais pronunciada para excitações em maiores comprimentos de onda como 463nm (${}^7F_0-{}^5D_2$) e 532nm (${}^7F_0-{}^5D_1$) em comparação com excitação em 393nm (${}^7F_0-{}^5L_6$). Esse comportamento

pode ser atribuído à maior absorção desses comprimentos de excitação pelas NP de Ag devido à posição da banda de absorção de plasmons. Esse comportamento não é observado para as amostras contendo NP de Au devido à posição da SPR do Au em maiores comprimentos de onda (centrada em 670nm).

5.6.1.2 Espectros de emissão

A seguir são apresentados os espectros de emissão entre 500 nm e 750 nm por excitação em 393 nm e 463 nm das amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} conforme Figuras 58 e 59.

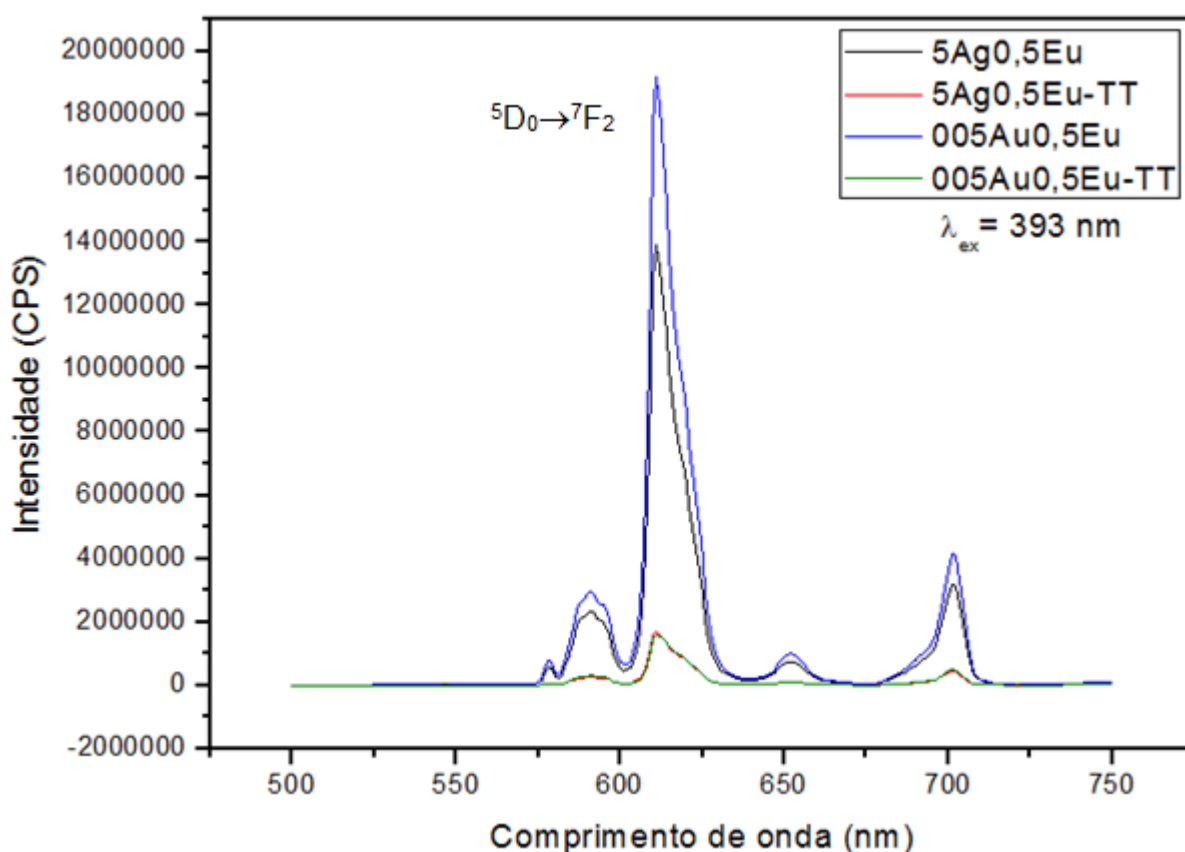


Figura 58 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 393 nm.

Fonte: Do autor.

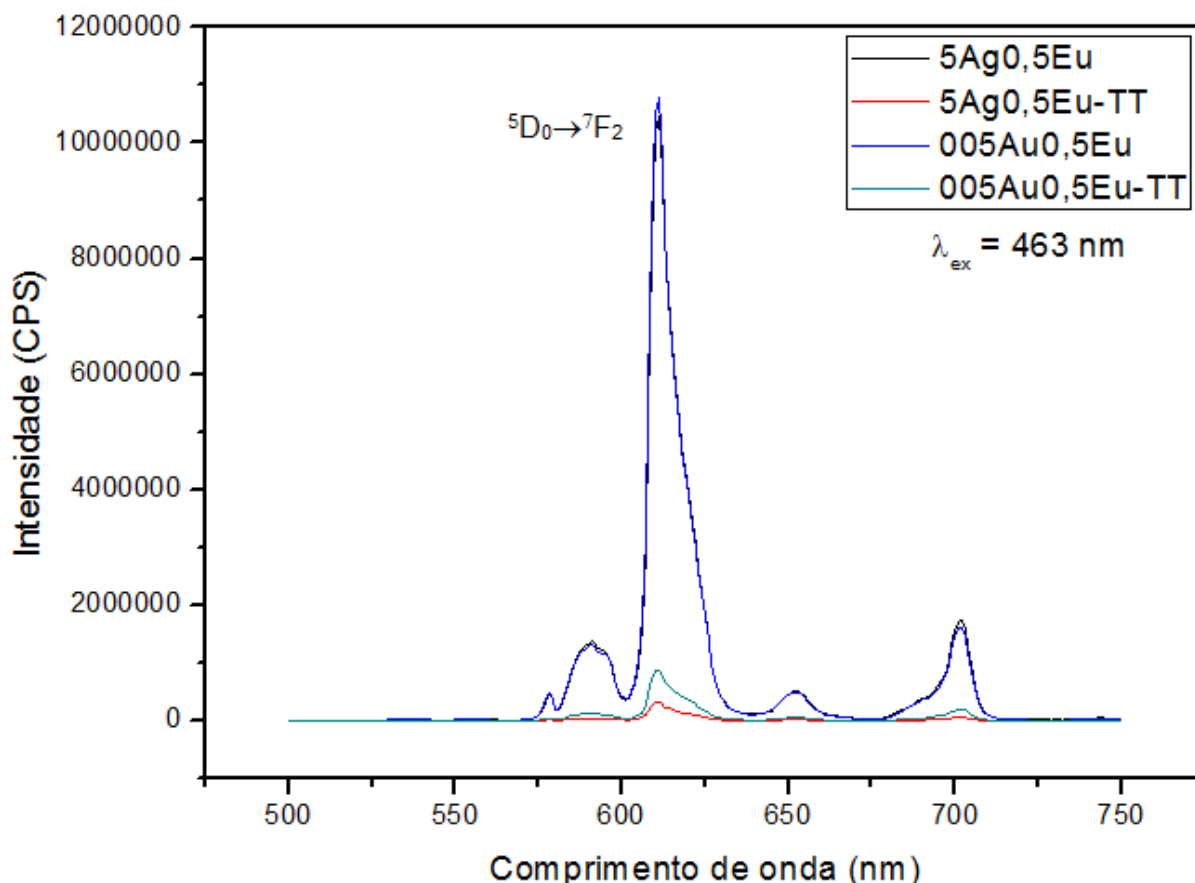


Figura 59 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 463 nm.

Fonte: Do autor.

Os espectros de emissão apresentados confirmam as conclusões extraídas do espectro de excitação. A presença de NP de Ag diminui a intensidade de emissão em 610nm de um fator 8 para excitação em 393nm e de um fator 34 para excitação em 464nm. Por outro lado, a introdução de NP de Au diminui a intensidade de emissão em 610nm de um fator 12 tanto por excitação em 393nm como 464nm. Esse resultado aponta novamente para a absorção da radiação de excitação como fator determinante da diminuição de intensidade de emissão. De fato, como pode ser visualizado na Figura 55, excitação do Eu^{3+} em 464nm correspondente à transição eletrônica $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ é ressonante com a banda de absorção de plasmons da prata mas não do ouro. Por outro lado, a excitação em 393nm correspondente à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ corresponde à absorção pela própria matriz (bandgap), o que permite sugerir que a matriz absorve e transfere para as NPs de Prata devido à proximidade em energia desses níveis. Além disso, a normalização dos espectros em 610nm apresentados nas Figuras 60 e 61 permite comparar a intensidade relativa das bandas de emissão

e avaliar a influência seletiva da presença de NP na emissão no visível. No caso de excitação em 393nm, o espectro normalizado não apresenta diferença significativa de intensidade entre bandas de emissão, sugerindo que todas as bandas de emissão sofrem diminuição proporcional de intensidade.

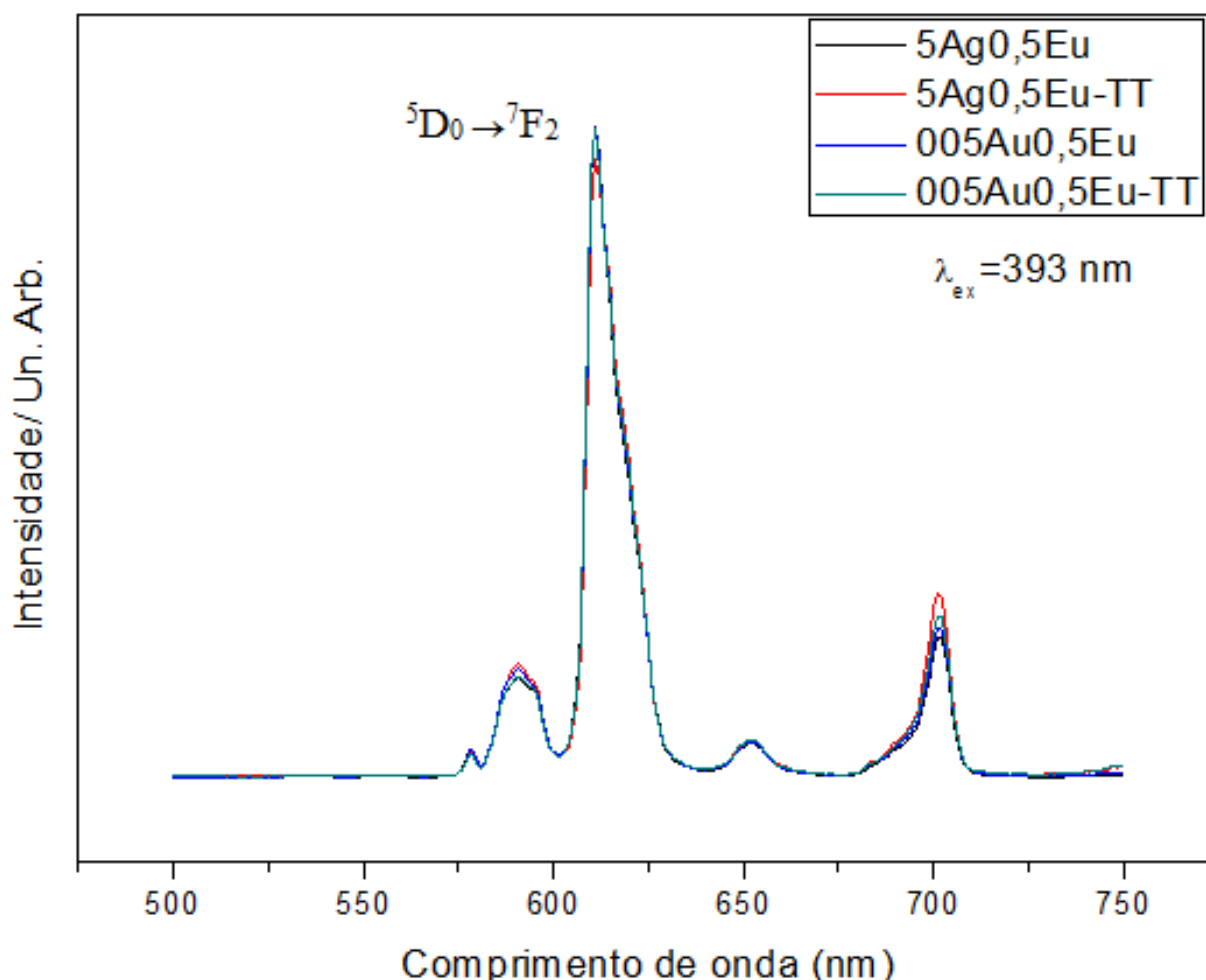


Figura 60 - Espectro de emissão normalizado das amostras de prata e ouro com excitação em 393 nm.

Fonte: Do autor.

No caso de excitação em 463nm (Figura 61), a normalização em 610nm permite visualizar diferenças de razão de intensidade entre bandas de emissão. De fato, a banda de emissão em 700nm apresenta intensidade relativa maior no caso da amostra contendo NP de Au, sugerindo que essa emissão sofre um “quenching” menor que as demais emissões na presença de NP de Au. Esse comportamento pode ser explicado pela menor reabsorção do comprimento de onda emitido em 700nm devido à menor seção de choque de absorção de plasmons nesse comprimento de

onda. Além disso, essa banda apresenta um desdobramento com ombro centrado em 695nm tanto para a amostra contendo NP de Ag como NP de Au.

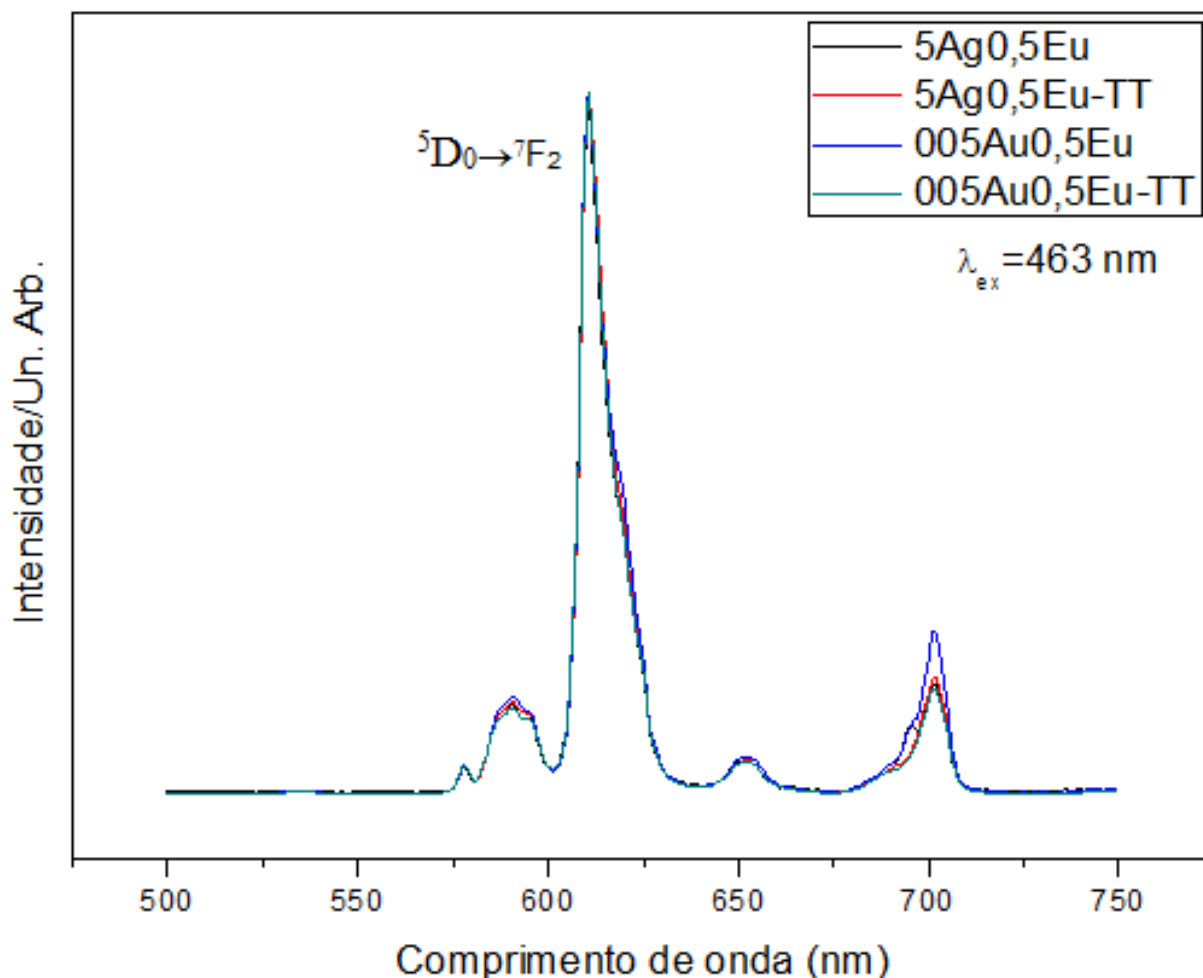


Figura 61 - Espectro de emissão normalizado das amostras de prata e ouro excitadas a 463 nm.

Fonte: Do autor.

5.6.1.3 Tempos de vida

Os tempos de vida do estado emissor para a emissão em 612 nm referentes ao tempo de decaimento de luminescência do nível eletrônico 5D_0 foram coletados e as curvas de decaimento de luminescência em função do tempo após cessada a excitação para todas as amostras serão apresentadas nas Figuras 62 e 63 para os vidros contendo prata não tratados e tratados termicamente e nas Figuras 64 e 65 para os vidros contendo ouro não tratados e tratados respectivamente.

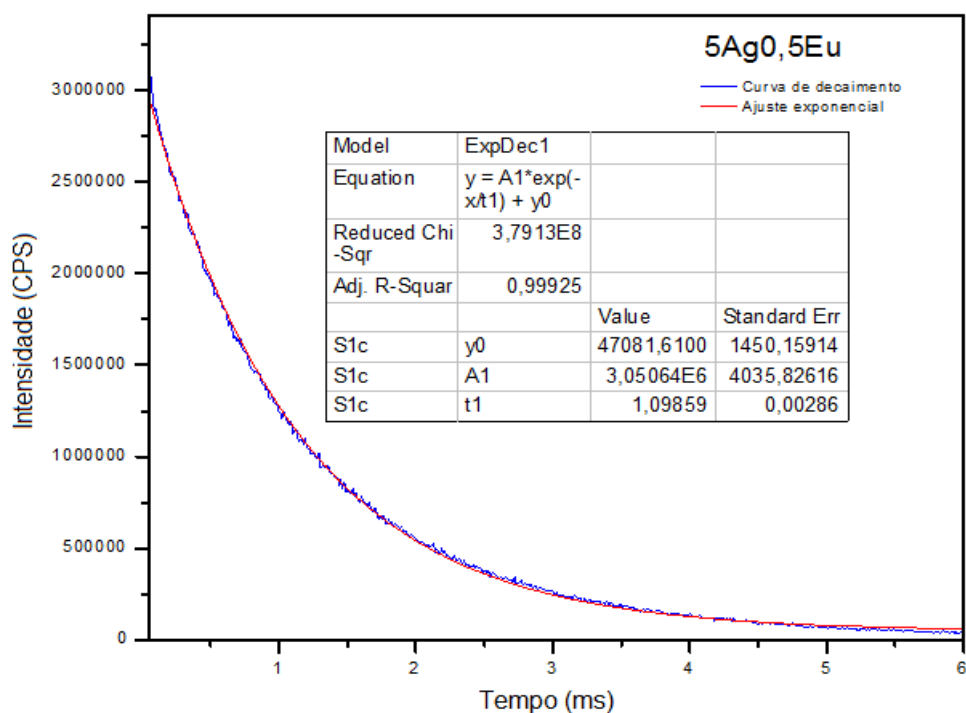


Figura 62 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de prata não tratada.

Fonte: Do autor.

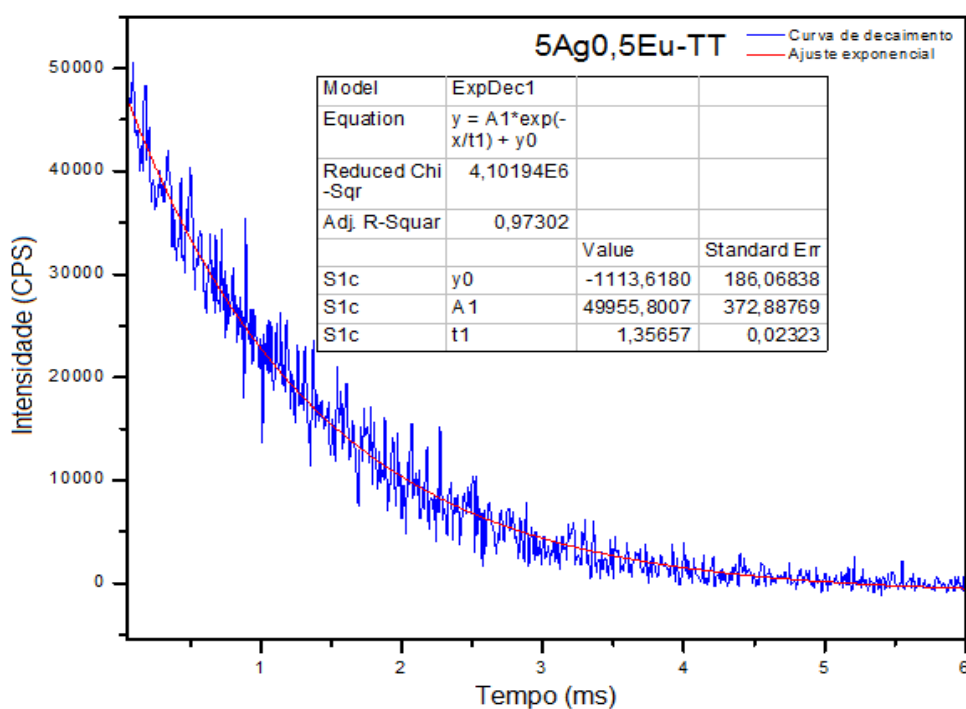


Figura 63 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de prata tratada.

Fonte: Do autor.

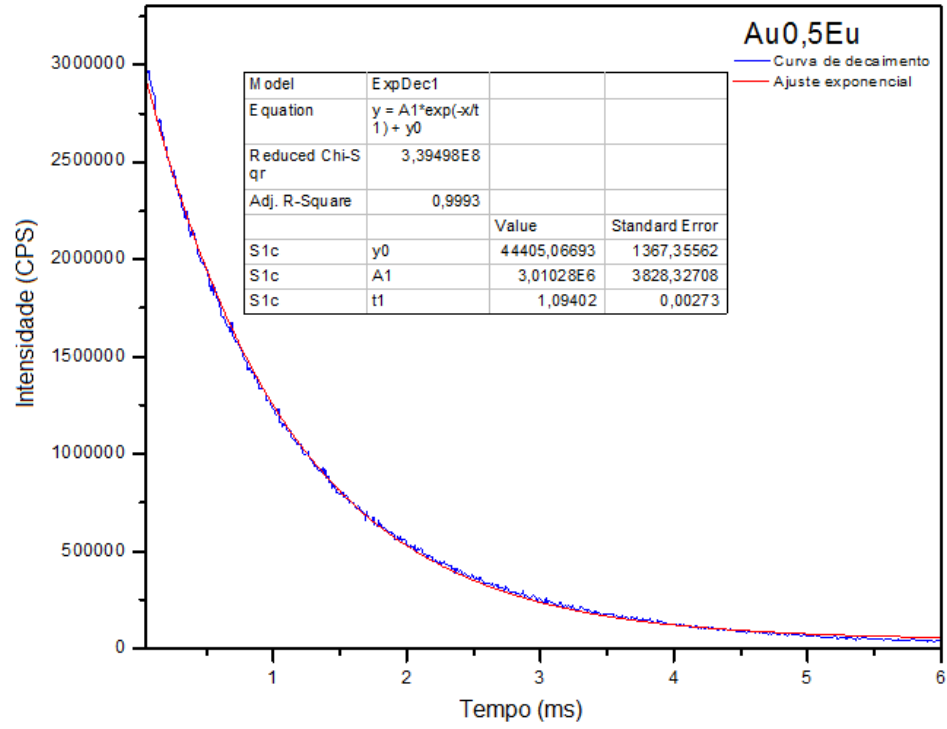


Figura 64 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de ouro não tratada.

Fonte: Do autor.

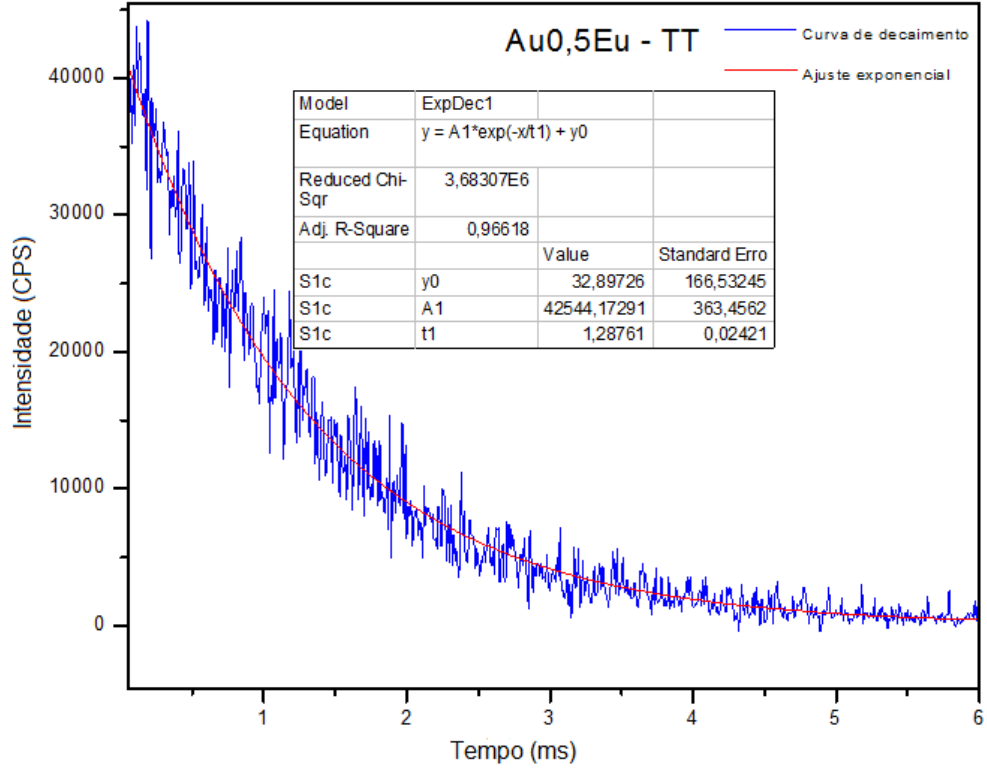


Figura 65 - Curva de decaimento de luminescência em função do tempo para a amostra de ouro tratada.

Fonte: Do autor.

Os tempos de vida são consistentes para as duas amostras não tratadas com valores similares de 1,1ms. Tanto a introdução de NP de Ag como de Au resulta em ligeiro aumento do tempo de vida para valores de 1,28ms e 1,35ms respectivamente. Esse resultado sugere que as interações entre NPs metálicas e o íon Eu^{3+} não envolvem transferência de energia do Eu^{3+} para as NPs, visto que tal mecanismo levaria à desativação do nível emissor $^5\text{D}_0$ e consequente diminuição do tempo de vida de decaimento. Ao contrário, o aumento do tempo de vida pode ser explicado por mecanismo inverso de transferência de energia das NPs para o íon Eu^{3+} favorecendo a população do nível emissor $^5\text{D}_0$. Portanto, pode-se concluir que a diminuição de intensidade de emissão está associada à mecanismo de absorção pelas NPs do comprimento de onda de excitação e/ comprimento de onda de emissão.

5.6.2 Luminescência do Er^{3+} .

5.6.2.1 Espectros de excitação

Na Figura 66 são apresentados os espectros de excitação das amostras dopadas com Érbio para emissão em 1535nm referentes a relaxação radiativa $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. A Figura 66 apresenta um aumento das principais bandas de excitação observadas em 375nm, 520nm, 650nm e 980nm. De maneira geral, nota-se que a influência da presença de NPs na emissão do Er^{3+} depende fortemente do comprimento de onda de excitação. No caso de NPs de Ag, pode-se observar claramente a emissão no infravermelho é fortemente prejudicada pela excitação em 520nm, visto que a seção de choque de absorção de plasmons é alta nesse comprimento de onda. Ou seja, a emissão do Er^{3+} em 1535nm é fraca devido à absorção da luz de excitação pelas NPs de Ag. Pode-se observar que esse efeito é praticamente inexistente por excitação em 980nm, cujo comprimento de onda se encontra fora da região de absorção das NPs de Ag. Por excitação em 375nm, esse mesmo efeito pode ter origem diferente. Esse comprimento de onda é absorvido pela matriz devido as transições eletrônicas entre bandas de valência e condução e essa energia pode ser transferida para as NPs de Ag devido à proximidade da banda de absorção em energia, diminuindo a taxa de transferência para o Er^{3+} .

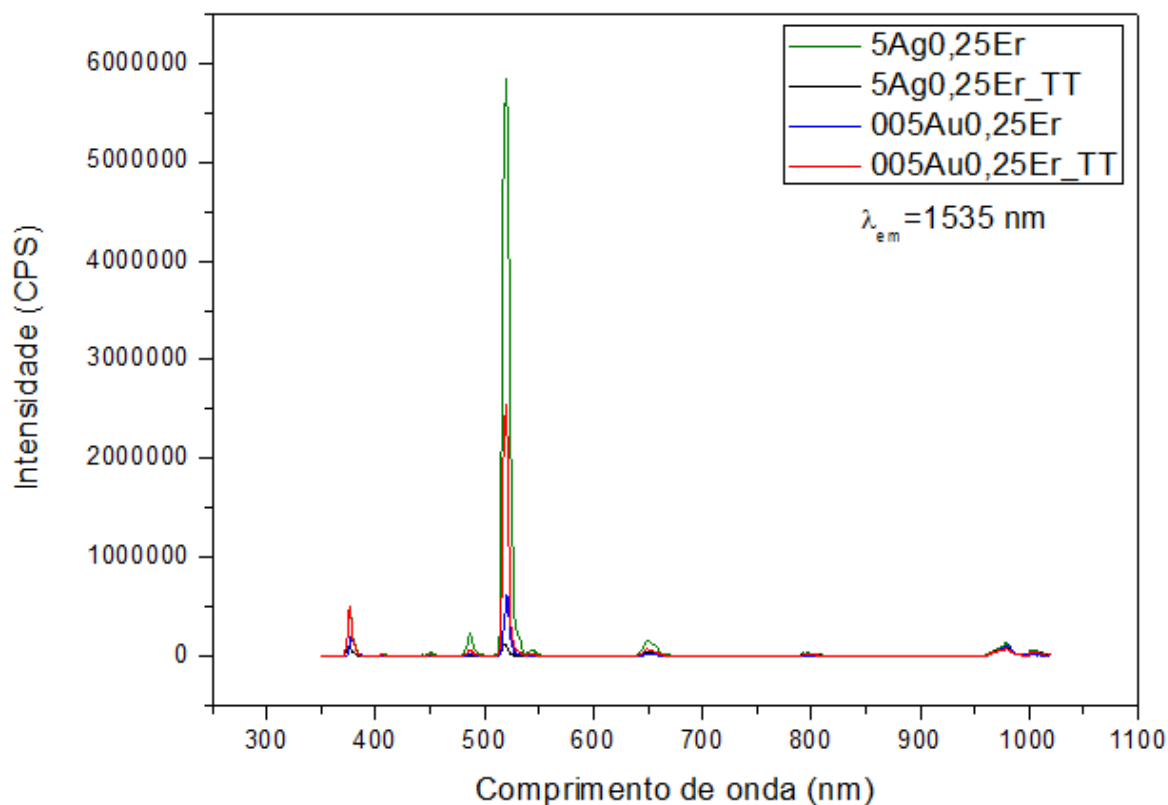


Figura 66 - Espectros de excitação das amostras com prata e ouro, com emissão fixa em 1535 nm.

Fonte: Do autor.

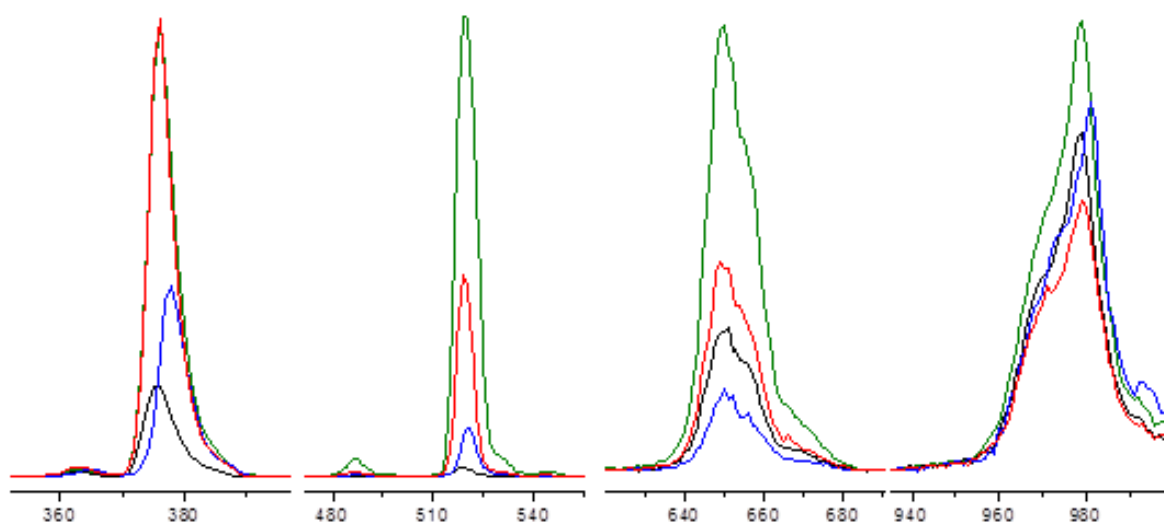


Figura 67 - Aumento das principais bandas de excitação em 375nm, 520nm, 650nm e 980nm.

Fonte: Do autor.

Por outro lado, esses resultados sugerem que a presença de NPs de Au aumentam a intensidade de emissão em 1535nm, principalmente para excitações em 375nm, 520nm e 670nm. Apesar da comparação direta das intensidades entre

espectros não ser precisa, dada as condições experimentais, a diferença entre razões de intensidade das diferentes bandas de excitação permite discutir a influência dessas nanopartículas nos processos de luminescência.

5.6.2.2 Espectros de emissão

Os espectros de emissão das amostras foram coletados de acordo com as bandas observadas no espectro de excitação, sendo os comprimentos de onda escolhidos de 375, 520, 650 e 980nm conforme apresentado nas Figuras 68, 69, 70 e 71 respectivamente.

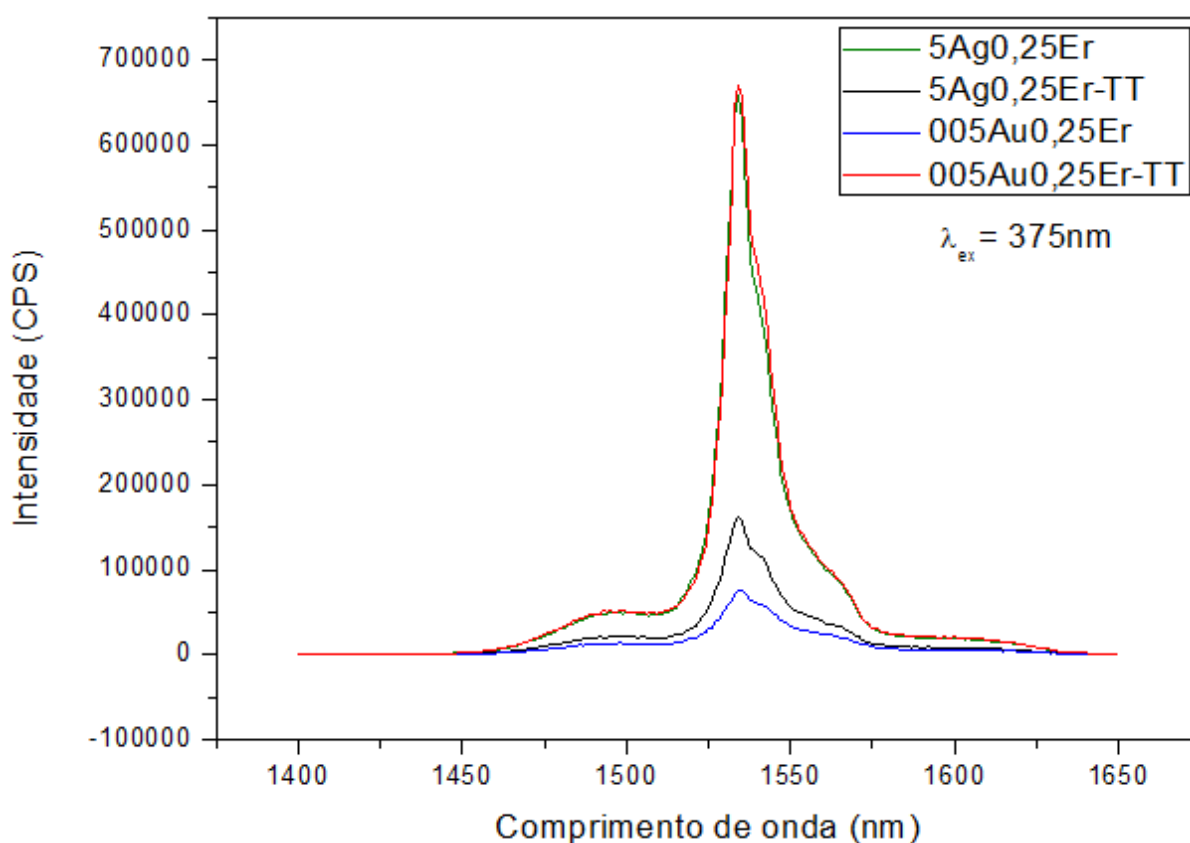


Figura 68 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 375 nm.

Fonte: Do autor.

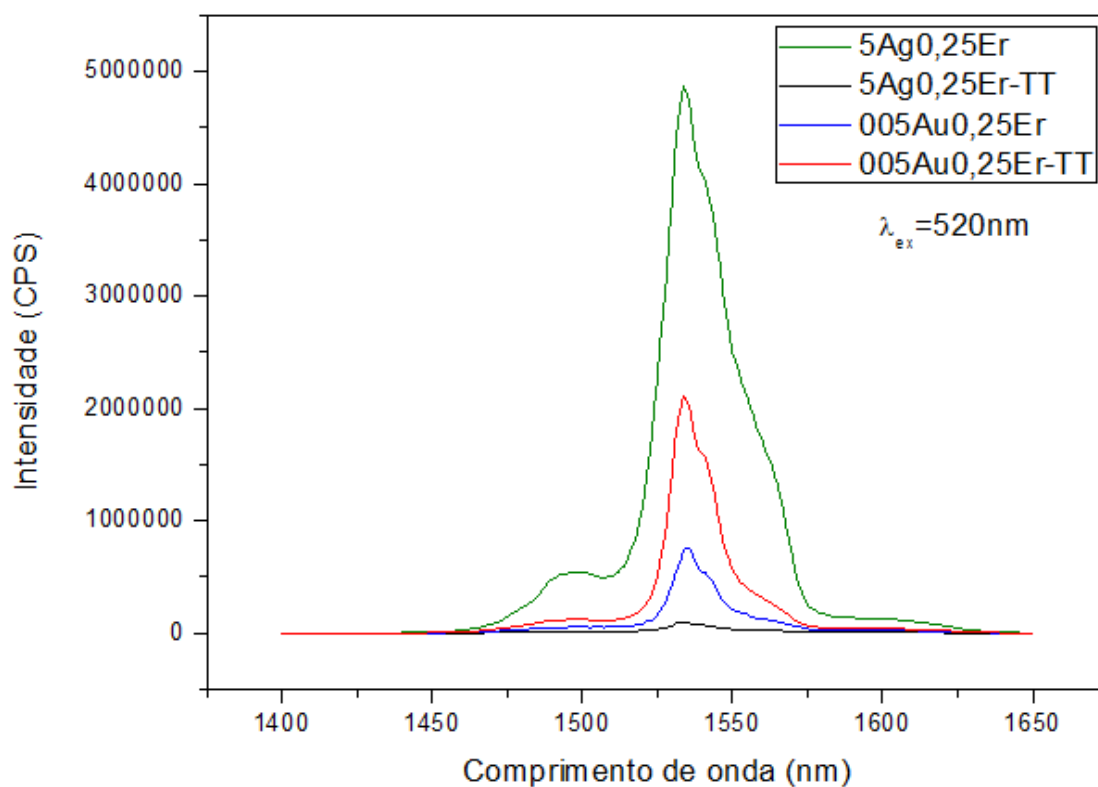


Figura 69 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 520 nm.

Fonte: Do autor.

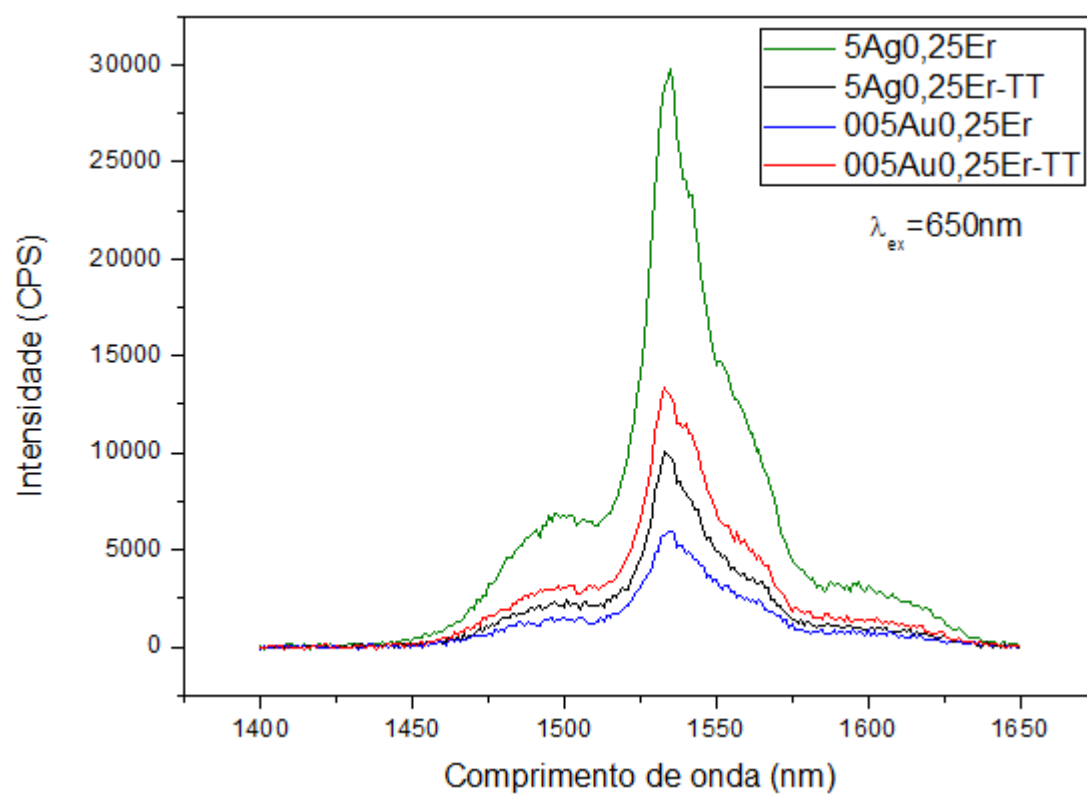


Figura 70 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 650 nm.

Fonte: Do autor.

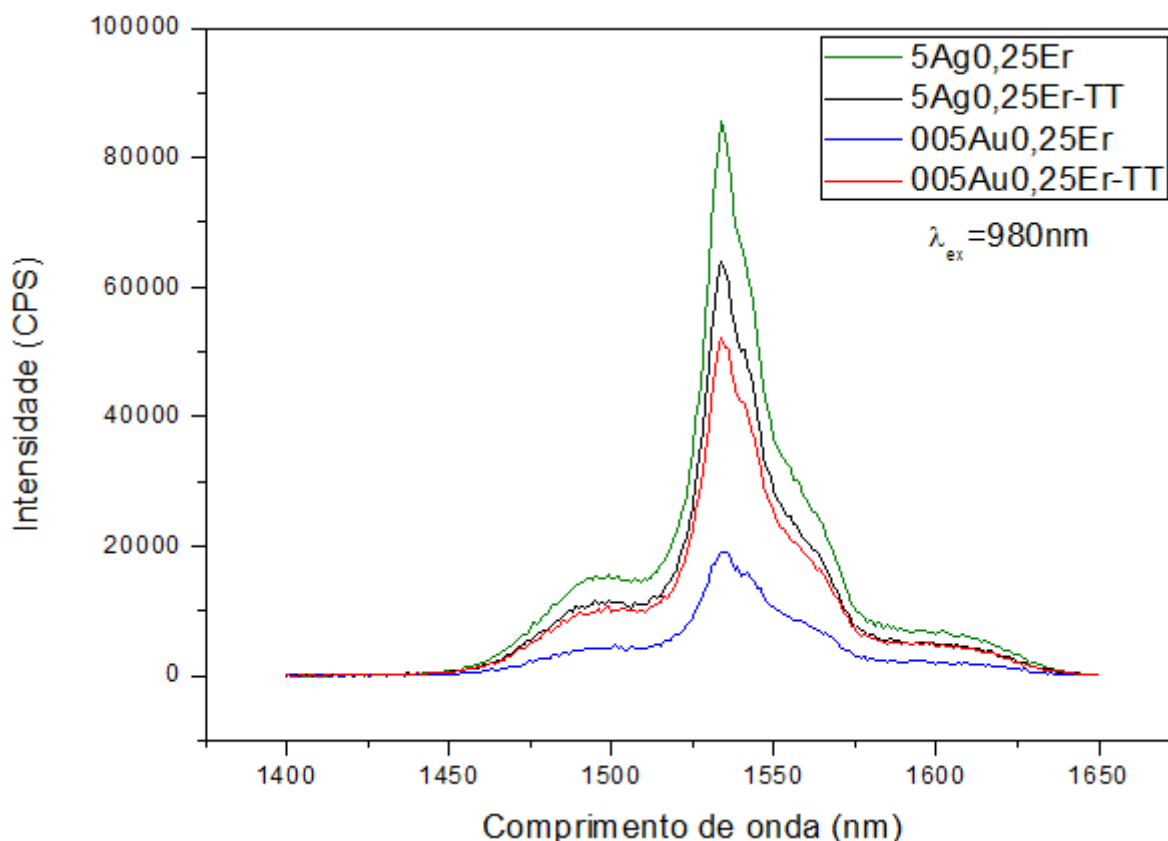


Figura 71 - Espectro de emissão das amostras de prata e ouro com excitação em 980 nm.

Fonte: Do autor.

Pelos espectros de emissão do Er^{3+} em 1535nm, observa-se novamente que a presença de NP de Ag diminui fortemente a emissão do Er^{3+} em 1535nm em todos os comprimentos de onda de excitação com intensidades diferentes. Esse fato pode ser atribuído à transferência de energia dos níveis excitados do Er^{3+} para as NP de Ag. De fato, os níveis excitados nos comprimentos de onda de 486nm, 520nm e 650nm são ressonantes com a absorção de plasmons de NP-Ag. No caso da excitação em 375nm, o nível não é ressonante com o SPR do Ag^0 , mas o decaimento não radiativo para níveis inferiores resulta na desativação por transferência de energia. No caso de excitação em 980nm, a emissão em 1535nm sofre menor influência da presença de NP de Ag^0 pelo fato do nível excitado $^4I_{11/2}$ possuir energia menor do que o SPR da Ag^0 . No caso de excitação em 520nm, o “quenching” de emissão em 1535nm é mais pronunciado visto que, além de processos de transferência de energia, pode haver absorção direta do comprimento de onda de excitação que corresponde ao máximo da banda SPR.

Os resultados na presença de NP de Au, ao contrário, sugerem que a presença de NP nesses vidros intensifica a emissão em 1535nm para todos os comprimentos de onda de excitação (375nm, 520nm, 650nm e 980nm). Como o aumento de intensidade luminescência não depende de comprimento de onda de excitação, não parece plausível que a intensificação seja devida as transferências de energias da NP de Au para o Er^{3+} visto que pelo menos dois comprimentos de onda não são ressonantes com a SPR (375nm e 980nm). Nesse caso, parece que a simples presença da NP de Au permite essa intensificação, o que está de acordo com os modelos previamente propostos de intensificação do campo elétrico local permitindo variações nas forças de oscilador das transições. Em todos os casos, a intensidade de emissão foi aproximadamente dobrada nessas amostras contendo Au. A verificação da intensificação de luminescência em 1535nm pelas NPs de Au deverá envolver medidas adicionais para cálculo de eficiência quântica e forças de oscilador dessas transições. Entretanto, esses resultados iniciais, são promissores e apontam possíveis benefícios da presença de NPs metálicas nas propriedades luminescentes de terras raras.

6 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu a preparação de diferentes amostras com diferentes concentrações de metais nobres a fim de se obter amostras homogêneas, transparentes e estáveis termicamente para posterior precipitação das nanopartículas metálicas a partir de tratamento térmico e comparar com os dados já reportados para os vidros de fosfato de tungstênio. As análises térmicas permitiram determinar as temperaturas características das amostras para analisar seu comportamento frente a cristalização e para auxiliar na precipitação das nanopartículas metálicas. As análises de Raios X permitiram elucidar as dúvidas a respeito do possível caráter cristalino das amostras, sendo a coloração encontrada como opaca e translúcida atribuída à precipitação não controlada de NPs metálicas com ampla distribuição de tamanho, não apresentando a absorção de bandas características de plasmons de superfície localizada, mas intenso espalhamento de luz. Ao contrário dos trabalhos reportados em vidros fosfatos de tungstênio em que a precipitação de nanopartículas metálicas é observada em vidros dopados com 0,1% de Ag, 0,1% de Au e 0,1% de Pt, observou-se que somente as amostras de ouro tiveram a precipitação de suas nanopartículas, dando uma coloração azul as mesmas, como previsto a partir da literatura, enquanto o restante das amostras cristalizou ao decorrer dos testes de precipitação. A precipitação de prata foi obtida em certas condições experimentais e composições específicas, mas sem boa reprodutibilidade de resultados. Medidas de luminescência do Eu^{3+} apontaram que tanto a presença de NPs de Ag como Au diminui a intensidade de luminescência no visível, mas com ligeiro aumento de tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$, sugerindo que a diminuição de intensidade é devida aos processos de absorção de comprimento de onda excitação e emissão e não transferências de energia entre Eu^{3+} e NPs. A emissão do Er^{3+} em 1535nm também diminui com a presença de NPs de Ag, principalmente para comprimentos de onda de excitação no visível, mas os resultados preliminares mostram que a presença de NPs de Au aproximadamente dobra a intensidade dessa mesma emissão no infravermelho, efeito esse atribuído ao aumento do campo elétrico local, permitindo mudanças nas forças de oscilador do íon lantanídeo.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O., Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, p. 13-24, 2001.
- [2] ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.
- [3] ALMEIDA, F. J. M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio de aquecimento em forno de micro-ondas**. 2006. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área da Tecnologia) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo-SP, 2006.
- [4] SENE F.F. et al. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 63–71, 2004.
- [5] BROW R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, p. 1-28, 2000.
- [6] ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 113f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo-SP, 1994.
- [7] PEREIRA, R. F. J. **Nióbio**. DNPM. Sumário Mineral Brasileiro. 2014. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 7 jun. 2014.
- [8] SENE F.F. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras raras**. 2002. 104f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo-SP, 2002.
- [9] GHUSSN L. et al. Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 401, p.96-100, 2014.
- [10] LIMA, C. J. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas-MG, 2014.
- [11] KLEIN, I. S. **Estudo da incorporação de partículas metálicas em vidros fosfatos contendo tungstênio**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara-SP, 2009.
- [12] MONTESSO, M. **Vidros óxidos de metais pesados contendo nanopartículas de metais de transição, para aplicação em fotônica**. 2012. 97f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos-SP, 2012.

- [13] LINO, J. V. **Preparação e caracterização de vidros de Fosfato de Tungstênio contendo nanopartículas metálicas de prata, ouro e platina.** 2013. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas-MG, 2013.
- [14] WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 58, p. 267-297, 2007.
- [15] CAMARA, A. R. **Nanopartículas metálicas para sensoriamento químico a fibra óptica.** 2010. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ, 2010.
- [16] HAES, A. J.; VAN DUYNE R. P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. **Anal Bional. Chem.**, v. 379, p. 920-930, 2004.
- [17] MAO, Y.; BAO, Y.; WANG, W.; ZHENGANG, L.; FENGHUA, L.; NIU, L.; Development and Application of Time-Resolved Surface Plasmon Resonance Spectrometer. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 589-604, 2011.
- [18] FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA O.; Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n.4, p. 541-552, 1999.
- [19] ANTUNES, O. A.; WARDELL, J. L.; PIMENTEL, L. C. F. A importância de complexos com lantanídeos para o diagnóstico por ressonância magnética nuclear. **Rev. Bras. Farm.**, v. 89, n.2, p.117-120, 2008.
- [20] SILVA, A. L. **Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia.** 2013. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Técnicas Nucleares) – Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte-MG, 2013.
- [21] CONNELLY, N.G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- [22] MARTIS T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005
- [23] BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos.** 2011. 116f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa – PB, 2011.
- [24] ASSUMPÇÃO, T. A. A. **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos.** 2010. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP. São Paulo – SP, 2010.

- [25] CALEFI, P.S. **Síntese pelo processamento Sol-gel, Caracterização e Estudo Espectroscópico de Silicatos Híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+}** . 2003. 80f. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Franca-SP, 2003.
- [26] REMONTE, Á. R. V. **Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel**. 2008. 150f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto-SP, 2008.
- [27] DE ALMEIDA, M. P. S. **Síntese e caracterização de filmes finos do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ obtido por processos químicos**. 2014. 108f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiás-GO, 2014.
- [28] SILVA, D. M. DA. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**. 2007. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2007.
- [29] MALAGÓN, L. A. G. **Conversão ascendente de frequências em nanocristais de zircônia dopados com Er^{3+}** . 2004. 84f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife-PE, 2004.
- [30] BRAZ, C.E. **Preparação e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas Fluorofosfatos no Sistema Ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$** . 2014. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas-MG, 2014.
- [31] AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto-SP, 2013.
- [32] IONASHIRO, M. GIOLITO: **Fundamentos da termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- [33] BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- [34] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [35] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2012.
- [36] MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227f. Tese

(Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Unesp, Araraquara-SP, 2011.

[37] ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV-VIS DRS**. [20--?]. Disponível em: <
http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_catalis_uvvis.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2016.

[38] HAWES, M. G. The Platinum Metals in Glass – coloration and other effects of metal in solution or suspension. **Platinum Metals Rev.**, v. 1, n. 2, p. 44-48, 1957.

[39] USGS. Rare Earth Elements: critical resources for high technology. **U.S. Geological Survey**, Fact Sheet 087-02, 2002. Disponível em: <
<https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2015.