

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Douglas Faza Franco

Síntese e caracterizações estruturais e espectroscópicas de vidros e vitrocerâmicas contendo partículas metálicas usando óxido de antimônio (III) como agente redutor

Juiz de Fora

2015

Douglas Faza Franco

Síntese e caracterizações estruturais e espectroscópicas de vidros e vitrocerâmicas contendo partículas metálicas usando óxido de antimônio (III) como agente redutor

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana

Juiz de Fora

2015

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Faza Franco, Douglas.

Síntese e caracterizações estruturais e espectroscópicas de vidros e vitrocerâmicas contendo partículas metálicas usando óxido de antimônio (III) como agente redutor / Douglas Faza Franco. -- 2015.

165 p. : il.

Orientador: Maurício Antonio Pereira da Silva

Coorientador: Antonio Carlos Sant`Ana

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Vidros. 2. XANES. 3. Nanopartículas. 4. SERS. 5. SEF. I. Pereira da Silva, Maurício Antonio, orient. II. Sant`Ana, Antonio Carlos, coorient. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus amados pais,
minha irmã, minha namorada, minhas avós...meus fiéis
e sinceros companheiros por toda a vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus...
- Ao meu Orientador Prof. Dr. Maurício Antonio Pereira da Silva pela orientação e paciência na resolução de questões relacionadas aos trabalhos desenvolvidos no Mestrado e Doutorado. Sua contribuição foi muito importante para a minha formação como profissional. Nossas conversas, seus conselhos e intervenções sempre apresentaram um caráter construtivo, visando sempre um trabalho sério, organizado e consistente durante aproximadamente 8 anos de convivência. Agradeço ao Prof. Dr. Maurício Silva a oportunidade que me foi dada durante todo o período que estive na Universidade de Juiz de Fora. **Muito Obrigado!**
- Ao prof. Dr. Antônio Carlos por demonstrar grande interesse e atenção nas discussões dos mais variados assuntos, seja no âmbito profissional ou pessoal. **Muito Obrigado!**
- Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa no período entre (2006-2011) como aluno de iniciação científica e mestrado. Este período foi muito importante, pois a chance de trabalhar no NEEM (Núcleo de Estrutura e Espectroscopia Molecular). **Muito obrigado!**
- Agradeço aos meus queridos pais: Eli Ribeiro Franco e Édina Maria Faza Franco pelo incentivo e confiança depositados em mim durante toda minha carreira estudantil, e principalmente por acreditar no meu potencial e me encorajando nos momentos em que mais precisei. Agradeço por me ensinar o certo e o errado, a ter me conduzido no caminho bom da vida e por ter me ensinado a ser um homem correto...Somos de origem humilde, começamos do zero, enfrentamos vários obstáculos, mas hoje estou aqui para agradecer tudo o que fizeram e FAZEM por mim. **Muito Obrigado!**
- A minha irmã Meirieli Faza Franco pelo respeito, apoio e confiança. **Muito Obrigado!**

- A minha avó: Maria José Pinto Faza por me ensinar que a vida deve ser conduzida com felicidade, muitas brincadeiras e boas risadas. “A consideração que tenho por ti é imensa...minha segunda mãe”. **Muito obrigado!**
- A minha madrinha e avó Maria da Conceição Franco pelas palavras de força e confiança. **Muito Obrigado!**
- A minha namorada Rafaela Lamarca pelo: Carinho, generosidade, respeito, confiança, parceria, ajuda e compreensão. **Muito Obrigado!**
- **Aos Professores(as):** As prof. Dr^a. Flávia Cavalieri e Dr^a. Renata Diniz por me tratar com extrema simpatia e atenção. Ao professor Alexandre Cuin pela cooperação e parceria neste trabalho. **Muito Obrigado!**
- **Aos técnicos de laboratório:** Serginho, Hilda, Mariângela, Gedair e Fernando por auxiliar eu e meus colegas durante todo o percurso da graduação (2004-2008). **Muito Obrigado!**
- Aos amigos e colegas: Lippy Marques pela consideração e respeito; Humberto Garcia pelas horas bem humoradas e Harlem. Nossos momentos de descontração e alegria em shows de “stand-up” durante nossos almoços no restaurante universitário (RU) sempre serão lembrados; Gustavo Senra; Silvioney Augusto; Elgte Borges; Vanessa End; Rafael Carvalhaes e Aline Filgueiras. Todos têm o meu profundo respeito...**Muito Obrigado!**
- A colega de laboratório Tamires Martinhão. **Muito Obrigado!**
- Agradeço às seguintes Escolas: Escola Municipal Dr. Pedro Marques (EMPM); Escola Estadual Henrique Burnier (EEHB); Instituto Estadual de Educação (IEE).
- Ao curso Oriente, especialmente ao Prof. Marcelo Bassoto e Sheila Isabel Clara.
- Ao colégio CECON pela oportunidade.

- Aos Laboratórios: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS); Laboratório de Materiais Fotônicos (UNESP), UFSJ e INMETRO.
- À coordenação do programa de pós-graduação (PPGQ) pelo apoio.
- Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e a CAPES e a UFJF pela bolsa de mestrado.

“A todos os nomes citados acima, deixo registrado a minha eterna gratidão, além dos meus sinceros e humildes agradecimentos”.

MUITO OBRIGADO!

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

Roberto Shinyashiki

RESUMO

O presente trabalho trata da preparação de vidros baseados em polifosfatos de sódio (NaPO_3)_n contendo óxidos de antimônio (III) e cobre (II), onde a presença do agente redutor $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ foi responsável pelos processos de oxidação-redução: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ durante a síntese dos vidros a 1000°C . Os resultados de medidas de absorção de Raios X próxima a borda K do Cu (XANES) e de espectroscopia Eletrônica forneceram informações valiosas sobre a existência de partículas metálicas nos vidros com dimensões nanométricas. Este resultado mostra a possibilidade de se obter nanopartículas metálicas de Cu^0 durante a etapa de fusão dos vidros sem a necessidade de tratamentos térmicos dos materiais em temperaturas próximas a transição vítrea. A síntese de diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III): $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, por meio de diferentes tratamentos isotérmicos possibilitou o estudo via espectroscopia Raman e Difração de Raios X por policristais destes compostos. O diagrama de composição ternário para os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ mostra as diferentes regiões de domínio vítreo de formação de vidros estáveis. O estudo espectroscópico dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 dopados com 0,5 mol% de Er_2O_3 foi realizado via espectroscopia de Fluorescência usando diferentes radiações excitantes: 532, 633 e 785 nm. O mapeamento Raman dos vidros mostrou a intensificação da fluorescência dos íons Er^{3+} , tanto pelo efeito da mudança do ambiente químico ao redor do íon Er^{3+} (cristalização) quanto pela transferência de energia dos plasmons de superfície excitados para os níveis de energia do íon terra-rara (SEF – Surface-Enhanced Fluorescence). Além disso, vidros contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 apresentaram resultados satisfatórios quando a possibilidade de utilização como substratos SERS (Surface-Enhanced Resonance Spectroscopy), sendo observada a intensificação do sinal Raman dos modos vibracionais da o-fenilenodiamina usando o vidro $x = 0,6$ como substrato.

Palavras Chave: Vidros, óxido de antimônio (III), Nanopartículas metálicas, SEF, SERS.

ABSTRACT

This Thesis deals with the preparation of glasses based on sodium polyphosphate, containing antimony (III) and copper (II) oxides. The presence of α -Sb₂O₃ reducing agent was responsible for redox processes: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ during synthesis of the glasses at 1000°C. The results of X-ray absorption measurements near the K edge of Cu (XANES) and electronic spectroscopy provided valuable information on the presence of metallic particles in glasses with nanometric dimensions. This result shows the possibility of obtaining metallic Cu nanoparticles during the melting step of glass preparation, without the need for posterior treatments. The synthesis of the different crystal phases of antimony (III) oxide, i.e., α -Sb₂O₃, α -Sb₂O₄, β -Sb₂O₄ and β -Sb₂O₃, through different isothermal treatments enabled the study through Raman spectroscopy and X-ray Diffraction. The ternary composition diagram for glass NaPO₃-Sb₂O₃-CuO shows the different regions of vitreous domain. The spectroscopic study of glasses (0.9- x)NaPO₃- x Sb₂O₃-0.1CuO, containing Cu nanoparticles doped with 0.5 mol% of Er₂O₃ was realized by fluorescence spectroscopy using different exciting radiation: 532, 633 and 785 nm. The Raman mapping of these glasses showed the intensification of fluorescence of Er³⁺ ions, both the effect of changing the chemical environment around the Er³⁺ ion (crystallization) as the energy transfer from the excited surface plasmons for energy rare-earth ion levels (SEF - Surface-Enhanced Fluorescence). Additionally, glasses containing Cu nanoparticles showed satisfactory results of use as SERS substrates (Surface-Enhanced Resonance Spectroscopy), with the observed enhancement of the Raman signal of the vibrational modes of using phenylenediamine and the glass with $x = 0.6$ as substrate.

Keywords: Glasses, Antimony (III) Oxide, Nanoparticles, SERS, SEF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Representação estrutural de um cristal hipotético; (b) estrutura não-cristalina de um vidro	25
Figura 2: Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.....	26
Figura 3: (a) Estrutura cúbica (Senarmonita); (b) Estrutura Ortorrômbica (Valentinita)....	27
Figura 4: Estrutura da fase cristalina α -Sb ₂ O ₄	28
Figura 5: Vitral do Castelo de Sułkowski, na cidade de Bielsko-Biała (Polônia).....	30
Figura 6: Esquema ilustrativo do plasmon localizado em nanopartículas metálicas (LSPR).....	31
Figura 7: Etapas dos mecanismos de crescimento das nanopartículas metálicas de Ag ⁰ em vidros de silicato via tratamento térmico.....	33
Figura 8: Representação esquemática do experimento SERS da molécula da piridina adsorvida na superfície rugosa de Ag ⁰	35
Figura 9: Espectro SERS do sistema Ag/tpy(aq.)/Cl ⁻ em função da aplicação de diferentes potenciais no eletrodo.....	36
Figura 10: Representação da intensificação do campo elétrico ao redor da nanopartícula metálica de Au, Ag ou Cu.	37
Figura 11: Espectro SERS do Croconato violeta adsorvido nas nanopartículas metálicas de Ag ⁰	38
Figura 12: (a) Espectro Raman da 4-ABT.....	39
Figura 13: Espectro SERS da 4-ABT pura e Cu ⁰ /PVG: 4-ABT por 1 hora.....	40
Figura 14: Esquema do processo de oxidação parcial das nanopartículas de Cu ⁰ em óxido de cobre (I) em diferentes solventes.....	42
Figura 15: Espectros de absorção das nanopartículas de Cu ⁰ presentes na matriz vítrea nas temperaturas de 4,2K; 77K e 293K.....	44
Figura 16: Modos de espalhamentos inelásticos (Stokes e anti-Stokes) e espalhamento elástico (Rayleigh) presentes no efeito Raman.....	45
Figura 17: Sequência de etapas que envolvem a absorção de energia e transição eletrônica de um estado fundamental para um estado excitado de uma molécula (1°); Decaimentos não-radiativos (2°) e emissão de luz (3°).....	46

Figura 18: Proposta do modelo de intensificação da emissão da fluorescência da molécula de proteína (albumina) pela transferência de energia do plasmon excitado das nanopartículas de Au para os níveis excitados da molécula da proteína.....	47
Figura 19: Esquema da matriz vítrea hospedeira $(75 - x - y)\text{TeO}_2 - 17\text{PbO} - 8\text{Na}_2\text{O} - x\text{Eu}_2\text{O}_3 - y\text{AgNO}_3$ contendo nanopartículas de Ag^0 e íons Eu^{3+}	48
Figura 20: Diagrama de energia do Eu^{3+} em vidros teluritos contendo nanopartículas de Ag^0	49
Figura 21: Espectro de absorção das amostras PbO-GeO_2 dopadas com íons Er^{3+} na presença e ausência de NPs de Ag^0 em diferentes tempos de tratamento térmico.	50
Figura 22: Espectros de absorção UV-VISÍVEL dos vidros PbO-GeO_2 contendo Cu_2O	51
Figura 23: Espectros de absorção UV-VIS-NIR das amostras $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ contendo nanopartículas de Ag^0 dopadas com íons Er^{3+} entre 380-1100 nm em diferentes tempos de tratamento térmico em 260°C	52
Figura 24: Espectros Fotoluminescentes das amostras $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ contendo NPs de Ag^0 dopados com íons Er^{3+} com excitação e 978 nm (up-conversion).....	53
Figura 25: Imagem ilustrativa da representação da distância média das nanopartículas metálicas (NP) dos íons terras raras (TR^{3+}).....	54
Figura 26: Esquema do procedimento experimental utilizado no preparo dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$	60
Figura 27: Espectros Raman das fases cristalinas do óxido de antimônio (III) derivadas do tratamento térmico da fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em: 25, 500, 700 e 1000°C por 24 horas.	68
Figura 28: Difractogramas de Raio X de pó das fases cristalinas: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$	70
Figura 29: (a) Espectros Raman do tratamento térmico do $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ a 500°C em diferentes tempos e (b) estrutura da fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$	71
Figura 30: Diagrama Ternário dos vidros do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CuO}$	75
Figura 31: Fotografia dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$	76
Figura 32: Espectros de reflectância especular dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$	77
Figura 33: Curvas DSC dos vidros binários do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3$	79
Figura 34: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^\circ\text{C}$) em função da composição x para o sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3$	80

Figura 35: Curvas DSC dos vidros do sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$	81
Figura 36: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$) em função da composição x para o sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$	82
Figura 37: Ilustração da proposta da coordenação dos íons Cu^{2+} aos oxigênios terminais (P-O_t) das cadeias polifosfáticas.....	83
Figura 38: Curvas DSC dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	84
Figura 39: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$) em função da composição x para o sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	86
Figura 40: Comparação dos comportamentos das temperaturas de transição vítrea (T_g) para os vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ em função do aumento da concentração x	87
Figura 41: Difratoogramas de Raios X de policristais dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	89
Figura 42: Representação do plano (111) da fase cristalina Sb_6O_{13} , $(\text{Sb}(3+) \text{Sb}_2(5+) \text{O}_{13})$ ou $3(\text{Sb}_2\text{O}_{4,35})$	90
Figura 43: Espectros Raman: Polifosfato de sódio (NaPO_3), Vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ onde $x = 0,1$ a $0,5$ e das diferentes fases cristalinas: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$).....	91
Figura 44: Ajuste do espectro Raman do vidro de composição $0,4\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com o espectro Raman da β - Sb_2O_3 . A comparação do ajuste do espectro Raman do vidro $0,4\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com a fase β - Sb_2O_3	92
Figura 45: Curva DSC do vidro $0,1\text{NaPO}_3-0,8\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	94
Figura 46: Difratoograma de Raios X das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III)	95
Figura 47: Espectros Raman das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).	96
Figura 48: Curva DSC do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$	97
Figura 49: Difratoograma de Raios X das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III): α - Sb_2O_3	98
Figura 50: Espectros Raman das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).	99
Figura 51: (a) Espectros XANES da borda-K do Cu para os vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ onde $x = 0,1$ a $0,8$ (b) e dos compostos de referência: CuO , Cu_2O e Cu^0	102

Figura 52: Espectros de extinção (SPR) dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, onde $x = 0,1; 0,3; 0,6$ e $0,7$	104
Figura 53: Curvas DSC para os vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	107
Figura 54: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$) em função da composição x para o sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	108
Figura 55: Difratoogramas dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	109
Figura 56: Difratoogramas de Raios X dos vidros $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	110
Figura 57: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$).....	112
Figura 58: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$).....	113
Figura 59: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$).....	114
Figura 60: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 em ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$).....	114
Figura 61: Diagrama de energia do íon Er^{3+}	116
Figura 62: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando radiação excitante em 785 nm	118
Figura 63: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando radiação excitante em 633 nm	119
Figura 64: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando radiação excitante em 532 nm	120
Figura 65: Espectro Raman-Fluorescência do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm	122
Figura 66: Esquema da transferência de energia entre os níveis de energia ressonantes do átomo absorvedor e o íon metálico (M^{n+}), seguido do relaxamento não-radioativo para os níveis de menor energia de M^{n+}	123
Figura 67: Espectros de fluorescência do íon Er^{3+} nos vidro sem CuO : $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ na região entre $2000-3000 \text{ cm}^{-1}$	124
Figura 68: Espectros de absorção UV-VISÍVEL dos vidros $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	125

Figura 69: (a) Espectros de fluorescência dos vidros $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm	126
Figura 70: (a) Esquema da interação entre NP de Ag^0 com íon Er^{3+} com excitação em 786 nm (b) Diagrama de níveis de energia esquemático que destaca a transferência de energia do plasmon de superfície excitado para os níveis de energia dos íons Er^{3+} presentes em vidros Teluritos.....	128
Figura 71: Espectros de fluorescência do íon Er^{3+} em diferentes pontos da superfície do vidro $x = 0,6$	130
Figura 72: Imagem da área mapeada ca. de $1270 \mu\text{m}^2$ na superfície do vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	131
Figura 73: Espectros Raman-Fluorescência resultantes do mapeamento do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) usando radiação excitante em 785 nm	132
Figura 74: Integração da área espectral do espectro de Fluorescência do íon Er^{3+} do vidro $x = 0,6$	133
Figura 75: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000-3000 \text{cm}^{-1}$ do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros Raman do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm.....	134
Figura 76: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000-3000 \text{cm}^{-1}$ do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm (b) Espectros de Fluorescência (A, B e C) do íon Er^{3+}	135
Figura 77: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000-3000 \text{cm}^{-1}$ do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros de Fluorescência (A, B e C) do íon Er^{3+} usando radiação excitante em 785 nm.....	136
Figura 78: Espectros de Fluorescência dos vidros $(0,295-x)\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) e $(0,595-x)\text{NaPO}_3 - 0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) dos pontos da superfície dos vidros de maior intensificação da fluorescência.....	137
Figura 79: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $100-1000 \text{cm}^{-1}$ do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros de Fluorescência do íon Er^{3+} entre $3000-2000 \text{cm}^{-1}$ usando radiação excitante em 785 nm.	138
Figura 80: Integração da área espectral do espectro Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ do vidro $x = 0,6$	140

Figura 81: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 100-1000 cm^{-1} do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} 141

Figura 82: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 100-1000 cm^{-1} do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) usando radiação excitante em 785 nm (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} 142

Figura 83: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 100-1000 cm^{-1} do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} usando radiação excitante em 785 nm..... 143

Figura 84: Espectro Raman da molécula de o-fenilenodiamina (o-FDA) no estado sólido; Espectro SERS da o-fenilenodiamina (FDA) ($1,010^{-3}\text{M}$) adsorvida na superfície do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ e espectro Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ imerso em solução de o-fenilenodiamina (FDA) ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) usando radiação excitante em 633 nm. 145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuições dos modos vibracionais da fase α Sb_2O_3	69
Tabela 2: Atribuições dos modos vibracionais da fase β - Sb_2O_3	69
Tabela 3: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$).....	79
Tabela 4: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) para os vidros $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$	82
Tabela 5: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) para os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$	85
Tabela 6: Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x) dos vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	107
Tabela 7: Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro SERS da o-fenilenodiamina adsorvida no vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ ($x = 0,6$) e dos espectros Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ ($x = 0,7$) e da molécula o-fenilenodiamina sólida.....	146

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

XANES – X-ray absorption near edge structure

SERS – Surface-enhanced Raman Spectroscopy

UV – Ultravioleta

P – Poise

RE – Earth Rare (terras raras)

NPs – Nanopartículas

TR³⁺ - Íons terras raras

PS – Plasmons superficiais

ω_p – Frequência de oscilação natural do plasmon de superfície

ω_i – Frequência da radiação incidente

SPR – Surface Plasmon Resonance

λ_{exc} – Comprimento de onda da radiação incidente

LSPR – Localized Surface Plasmon Resonance

nm – 10^{-9} m

μ – 10^{-6}

ν_0 – Frequência do laser incidente

ν_{vib} – Frequência de vibração

Tpy – Terpiridina

α – Polarizabilidade

CV – Croconato Violeta

4 – ABT – 4-Aminobenzenotiol

PVG – Porous Vycors Glass

PPD – p - Phenylenediamine

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SEF – Surface-Enhanced Fluorescence

x – mol

y – mol

NIR – Infravermelho próximo

$W_t(\%)$ – Weight

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_x – Temperatura do início do processo de cristalização

$\Delta T = (T_x - T_g)$; Parâmetro de estabilidade térmica dos vidros

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DTA – Differential Thermal Analysis

ENDO – Endotérmico

EXO – Exotérmico

CCD – Charge-Coupled Device

RFS – Rotrode Filter Spectroscopy

ν – Estiramento

δ – Deformação angular

sci – Scissoring

s – simétrico

a_s – assimétrico

Q^n (0, 1, 2 ou 3) – Conectividade da cadeia polifosfática

P-O_t – t (terminal)

108010 – composição (10 mol%; 80 mol%; 10 mol%)

3070 – composição (30 mol%; 70 mol%)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

u.a – Unidades arbitárias

eV – Elétron-Volt

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

\vec{E}_{LSPR} – Campo elétrico gerado pela intensificação local do plasmon de superfície

I – Intensidade da luz transmitida através da amostra

I_0 – Intensidade da luz incidente na amostra

keV – 10^3 eV

GeV – 10^9 eV

μ – Coeficiente de absorção da amostra (unidade)

x – Espessura da amostra

o – FDA – orto – Fenilenodiamina

NPCu⁰ – Nanopartículas de cobre metálico

SUMÁRIO

1 Introdução	24
1.1 Vidros - Aspectos Gerais	24
1.2 Óxido de Antimônio (III).....	27
1.3 Nanopartículas metálicas e plasmônica	29
1.4 Nanopartículas metálicas em vidros	32
1.5 Espalhamento Raman intensificado por Superfície (SERS)	34
1.6 Nanopartículas metálicas de cobre em vidros	40
1.7 Fluorescência Intensificada por Superfície (SEF)	45
2 Objetivos	56
3 Experimental	58
3.1 Obtenção das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III)	58
3.2 Preparação de vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$	59
3.3 Preparação dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ para polimento ...	60
3.3.1 Preparação dos blocos de vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$	60
3.3.2 Polimento dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$	61
3.4 Vitrocerâmicas dos sistemas $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$	62
3.5 Preparação de vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ dopados com Er_2O_3	62
3.6 Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) no vidro $0,3\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ em solução de 1,2-fenilenodiamina	63
4 Equipamentos	64

4.1 Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	64
4.2 Espectroscopia Raman	64
4.2.1 Caracterização espectroscópica das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III)	64
4.2.2 Caracterização espectroscópica dos vidros e vitrocerâmicas do sistema $(0,9 - x)NaPO_3 - xSb_2O_3 - 0,1CuO$ e $(1,0-x)NaPO_3 - xSb_2O_3$	65
4.2.3 Espectroscopia de Fluorescência.....	65
4.2.4 Mapeamento Raman.....	65
4.3 Reflectância especular	66
4.4 Espectroscopia UV-VISÍVEL	66
4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)	66
4.6 Difração de Raios X por Policristais	66
4.7 SERS.....	67
5 Transições de fases cristalinas do óxido de antimônio (III)	68
6 Vidros e Vitrocerâmicas.....	74
6.1 Diagrama ternário $(0,9 - x)NaPO_3 - xSb_2O_3 - 0,1CuO$	74
6.2 Caracterização térmica dos vidros	78
6.3 Caracterização Estrutural e Espectroscópica via Difração de Raios X por Policristais e Espectroscopia Raman dos vidros $(0,9-x)NaPO_3 - xSb_2O_3 - 0,1CuO$	88
6.4 Caracterização Estrutural e Espectroscópica via Difração de Raios X por policristais e espectroscopia Raman das vitrocerâmicas $0,1NaPO_3 - 0,8Sb_2O_3 - 0,1CuO$ e $0,3NaPO_3 - 0,7Sb_2O_3$	93
7 Caracterização de cobre metálico em vidros $(0,9 - x)NaPO_3 - xSb_2O_3 - 0,1CuO$	101
7.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a borda de absorção (XANES).....	101

7.2 Caracterização Espectroscópica dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6$ e $0,7$) via Espectroscopia Eletrônica.....	103
8 Vidros de baseados em Sb_2O_3 contendo nanopartículas de cobre dopados com Er_2O_3	106
8.1 Caracterização via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Difração de Raios X por Policristais de vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ dopados com Er_2O_3	106
8.2 Caracterização por espectroscopias Raman e fluorescência intensificada de vidros de Sb_2O_3 contendo Er_2O_3 e nanopartículas de cobre	111
8.2.1 Caracterização espectroscópica do óxido de érbio via Espectroscopia Raman em diferentes radiações excitantes	111
8.2.2 Caracterização espectroscópica de vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ via espectroscopia Raman usando fontes de excitação em: 785, 633 e 532 nm	117
8.2.3 Mapeamento Raman dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ utilizando radiação excitante em 785 nm.....	129
8.2.3.1 Mapeamento Raman dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1, 0,3$ e $0,6$) na região entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$	134
8.2.3.2 Mapeamento Raman da contribuição da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$	139
8.3 Intensificação do sinal Raman por superfície (SERS) em vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ contendo nanopartículas metálicas de Cu^0	143
9 Conclusão	148
Referências	150
A1. Espectroscopia de absorção de raios – X (XAS)	156
A.2 Obtenção dos espectros de Absorção de Raios X	158
A.3 Aplicabilidade da técnica XANES	161
ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	164

1 Introdução

1.1 Vidros - Aspectos Gerais

O vidro é um dos materiais mais produzidos pelo homem e acompanha a evolução humana desde a antiguidade. No início, antes do pleno desenvolvimento da ciência, os vidros eram utilizados exclusivamente como objetos decorativos mas, com o passar do tempo e o avanço da ciência, estes atualmente são utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas; em casa, na ciência, na indústria e na arte, pois podem ser ajustados às suas finalidades (AKERMAN, 2000). Com o avanço da pesquisa, sobretudo nas últimas décadas, foi possível desenvolver vidros com propriedades especiais, tais como vidros ópticos, metálicos, vitrocerâmicas, entre outros.

A real definição de “vidro” é um assunto que até os dias atuais gera controvérsias, pois para um leigo, a definição de vidro se baseia num material transparente de coloração variada e quebradiço. Na literatura é possível encontrar diferentes definições científicas a respeito de vidros, por exemplo, nos trabalhos de Alves (2001, p.13) e Bueno (1999, p.1), que se referem aos vidros como “líquidos super-resfriados”, “sólidos não cristalinos ou amorfos” ou como “produtos completamente vitrificados” entre outras definições.

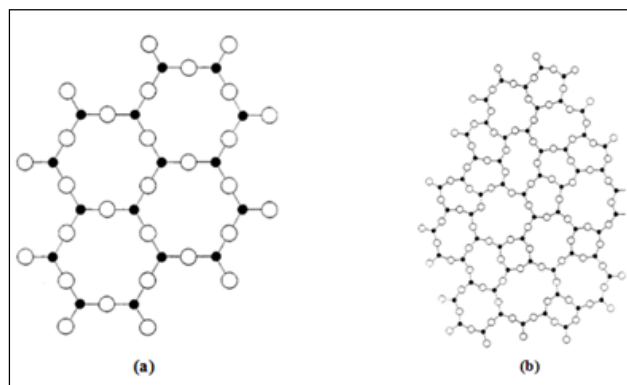
Os conceitos iniciais de vidros se fundamentaram no conceito de viscosidade de sólidos, já que estes eram preparados pelo processo de fusão dos materiais precursores seguida do resfriamento rápido do material fundido. A definição de viscosidade de sólidos se baseia em materiais rígidos que não escoam quando submetidos à aplicação de forças externas. Portanto, um sólido pode ser definido como um material com viscosidade superior a 10^{12} Poise. O aumento da rigidez estrutural do vidro deve-se ao aumento abrupto da viscosidade do líquido fundido durante o resfriamento rápido do material. Por isso, a definição de vidro citada acima pode ser entendida como um processo de fusão de um material inorgânico, que atinge, por resfriamento rápido, uma condição rígida de alta viscosidade (10^{12} P), sem ocorrência de cristalização (ALVES, 2001).

O trabalho de Zachariasen (1932, p. 3841), extremamente importante, sugeriu algumas regras gerais para a formação de vidros óxidos que foram verificadas anos mais tarde como:

- (1) Um átomo de oxigênio não pode se ligar diretamente a mais de dois átomos na rede vítrea.
- (2) O número de coordenação do cátion deve ser pequeno (3 ou 4);
- (3) Os poliedros constituídos por átomos de oxigênio podem dividir apenas vértices e não arestas ou faces;
- (4) Ao menos 3 vértices de cada poliedro devem ser divididos por outros poliedros.

Segundo Zachariasen (1932, p. 3841), a estrutura dos vidros é caracterizada por uma rede tridimensional amorfa de longo e médio alcance, mas que apresenta alguma ordem local. A ausência de periodicidade e simetria a longo alcance de uma rede tridimensional vítrea é o fator determinante na diferenciação estrutural entre um cristal e um vidro, Figura 1.

Figura 1: (a) Representação estrutural de um cristal hipotético; (b) estrutura não-cristalina de um vidro.



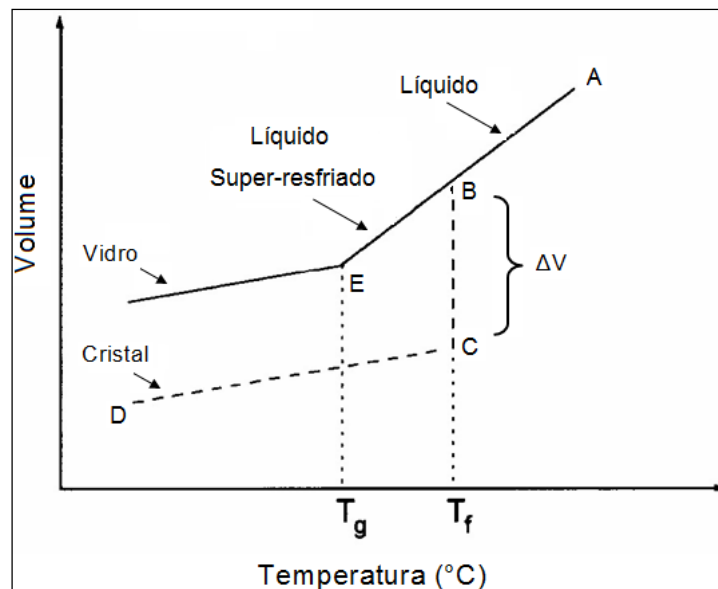
Fonte: Figura adaptada de ZACHARIASEN, 1932.

Por outro lado, o trabalho de Gupta (1995, p. 158) destaca que um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: Vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos podem ser definidos como materiais que apresentam rede

tridimensional estendida e aleatória com ausência de simetria e periodicidade. Do ponto de vista termodinâmico, um sólido não-cristalino é classificado como vidro se apresentar temperatura de transição vítrea (T_g). Por outro lado, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não apresentam temperatura de transição vítrea (T_g).

Para entender o fenômeno de transição vítrea de um vidro, observa-se o gráfico de volume-temperatura da figura 2. Em certa temperatura, T_g , ocorre uma mudança na inclinação que continua quase paralela a curva **CD** da forma cristalina, no entanto, temos nesse caso, a formação do estado vítreo.

Figura 2: Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.



Fonte: Figura adaptada de FRANCO, 2011.

A temperatura de transição vítrea é justamente o ponto **E**. Abaixo dele o comportamento do material é de um sólido, o vidro que conhecemos, ou seja, o material se comporta como um vidro deixando a forma plástica-viscosa do estado líquido e adquirindo a rigidez do estado sólido (SOUZA *et al.*, 2004).

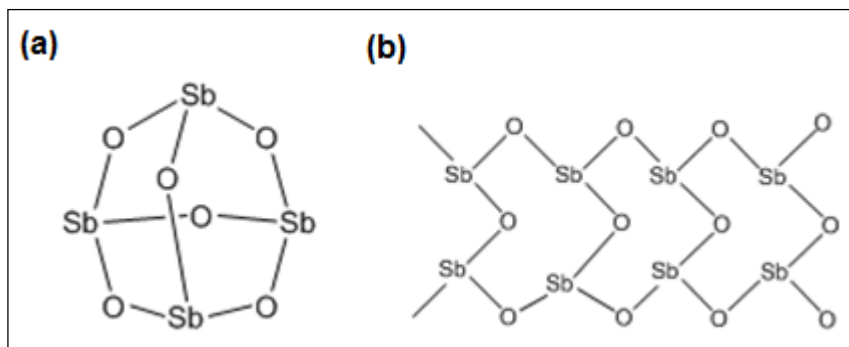
Com isso, examinando todas as discussões e considerações levantadas pelos estudiosos a respeito da definição de vidros ao longo dos anos, pode-se definir, de maneira mais completa, vidros como sólidos não cristalinos, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, que exibem o fenômeno de transição vítrea, obtidos a partir de materiais

inorgânicos, orgânicos ou metálicos por diferentes processos de produção, incluindo, por exemplo, métodos sol-gel, deposição de vapores sobre um substrato e pelo processo convencional que emprega o resfriamento rápido do material fundido.

1.2 Óxido de Antimônio (III)

Os óxidos de antimônio existem em várias formas como: trióxido de antimônio (Sb_2O_3), tetróxido de antimônio (Sb_2O_4) e pentóxido de antimônio (Sb_2O_5). Em termos de fases cristalinas polimorfas, o Sb_2O_3 pode ser encontrado nas fases polimorfas: senarmonita ($\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$), fase cristalina cúbica estável em baixa temperatura figura 3(a), e valentinita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$), estrutura ortorrômbica estável em altas temperaturas figura 3(b), (VOIT *et al.*, 2009; ORMAN, 2005).

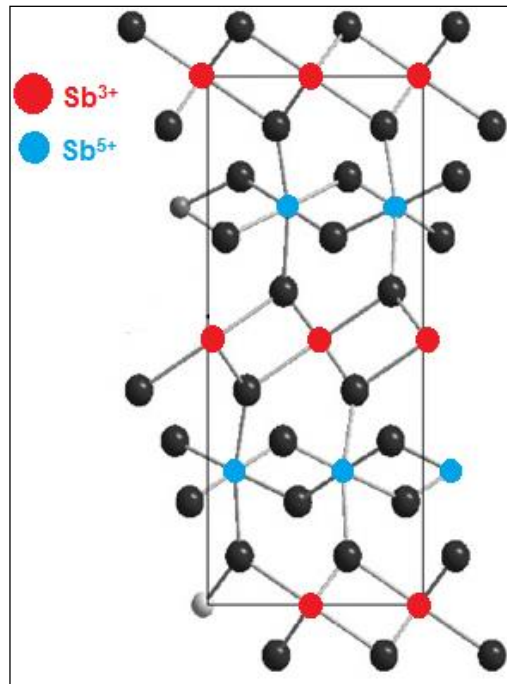
Figura 3: (a) Estrutura cúbica (Senarmonita); (b) Estrutura Ortorrômbica (Valentinita).



Fonte: Figura adaptada de VOIT *et al.*, 2009.

Por outro lado, a fase cristalina $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ apresenta-se na fase monoclínica, onde verifica-se a presença de átomos de antimônio com estados de oxidação $3+$ e $5+$, gerando em sua estrutura cristalográfica com sítios de coordenação tetraédricos e octaédricos, Figura 4.

Figura 4: Estrutura da fase cristalina α -Sb₂O₄.



Fonte: Figura adaptada de REN *et al.*, 2009.

Observa-se na figura 4 que o Sb³⁺ presente na estrutura do α -Sb₂O₄ está tetraedricamente coordenado a átomos de oxigênio, enquanto o Sb⁵⁺ se encontra numa geometria octaédrica coordenado a átomos de oxigênio ligados em ponte através da ligação Sb(III)–O–Sb(V) (REN *et al.*, 2009).

Estudos térmicos indicam que o aquecimento da fase cristalina (α -Sb₂O₃) dá origem a outras fases cristalinas (CODY *et al.*, 1979; ORMAN *et al.*, 2007). O tratamento térmico da fase senarmontita é acompanhado pelo processo de oxidação: Sb³⁺ → Sb⁵⁺ + 2e⁻ (CODY *et al.*, 1979). O tratamento térmico da fase cúbica (α -Sb₂O₃) acima de 500°C resulta na formação da fase cristalina ortorrômbica α -Sb₂O₄ conhecida como cervantita: α -Sb₂O₃ → α -Sb₂O₄ + 2e⁻ [senarmontita → cervantita (ortorrômbica)].

Por outro lado, na temperatura de 700°C gera-se a fase cristalina monoclinica (clinocervantita), β -Sb₂O₄ (α -Sb₂O₄ → β -Sb₂O₄). Finalmente, em 1000°C, ocorre a transição β -Sb₂O₄ → β -Sb₂O₃ produzindo a fase monoclinica valentinita. É interessante destacar que vidros preparados com óxido de antimônio (III) em diferentes temperaturas de fusão passam por esses processos de oxidação e transições de fases, que devem ser levados em consideração em estudos estruturais desses materiais.

Nos últimos anos, vidros de óxidos de metais pesados baseados em Sb_2O_3 têm despertado interesse na área de materiais vítreos (NALIN *et al.*, 2001). Como será discutido adiante no capítulo 5, segundo Zachariassen, o óxido de antimônio (III) apresenta características favoráveis para a preparação de vidros, mas por outro lado, sabe-se que este não apresenta capacidade de se vitrificar sozinho, havendo a necessidade da adição de uma pequena porcentagem de outros óxidos para se obter vidros (SOM *et al.*, 2009; SOM *et al.*, 2011).

Vidros baseados em óxido de antimônio (III) apresentam baixa energia de fônon comparado a vidros de sistemas convencionais, como por exemplo, silicatos (SOM *et al.*, 2009; SOM *et al.*, 2012). Outra característica importante reside exatamente no fato do Sb_2O_3 ser um bom agente redutor. Esta característica foi explorada nesse trabalho de tese para se obter partículas metálicas de cobre a partir da redução dos íons Cu^{2+} .

Entretanto, a alta sublimação de Sb_2O_3 durante a preparação de vidros em temperaturas superiores ao seu ponto de fusão de 650°C , interfere na composição final dos vidros. Para evitar perda de massa excessiva, os vidros preparados nesse trabalho foram mantidos sob fusão por um tempo mínimo aceitável, e a homogeneização do material fundido foi efetuada com o auxílio de uma pinça metálica.

1.3 Nanopartículas metálicas e plasmônica

A nanotecnologia pode ser definida como a ciência que estuda o desenvolvimento de tecnologia em escala atômica e molecular com dimensões que compreendem a faixa entre 1 e 100 nanômetros, visando medir, manipular e entender os fundamentos de fenômenos de materiais com dimensões nanométricas, para posteriormente aplicá-los no desenvolvimento de dispositivos e sistemas que apresentam propriedades e funções devido ao seu tamanho reduzido (MILLER *et al.*, 2005).

Embora o advento do estudo das propriedades da matéria em escala nanométrica apresente somente algumas décadas, na antiguidade destaca-se a preparação de materiais, especialmente vidros, contendo nanopartículas metálicas em sua composição. Obviamente que seus fabricantes ainda não imaginavam que tais materiais continham nanopartículas metálicas (PRASAD, 2004; POOLE *et al.*, 2003). No entanto, vários materiais preparados na antiguidade

com propriedades ópticas interessantes a olho nu, como por exemplo, o vitral de igrejas do período medieval, composta por nanopartículas de ouro e prata de diferentes tamanhos na matriz vítrea (CHANGE, 2005); a taça de Lycurgos, fabricada pelos romanos no século IV d.C. composto por nanopartículas de ouro (ATWATER, 2007), e um dos vitrais mais antigos do mundo situado no castelo de Sułkowski, na cidade de Bielsko-Biała (Polônia) (Museu de Muzeum), figura 5.

Figura 5: Vitral do Castelo de Sułkowski, na cidade de Bielsko-Biała (Polônia).

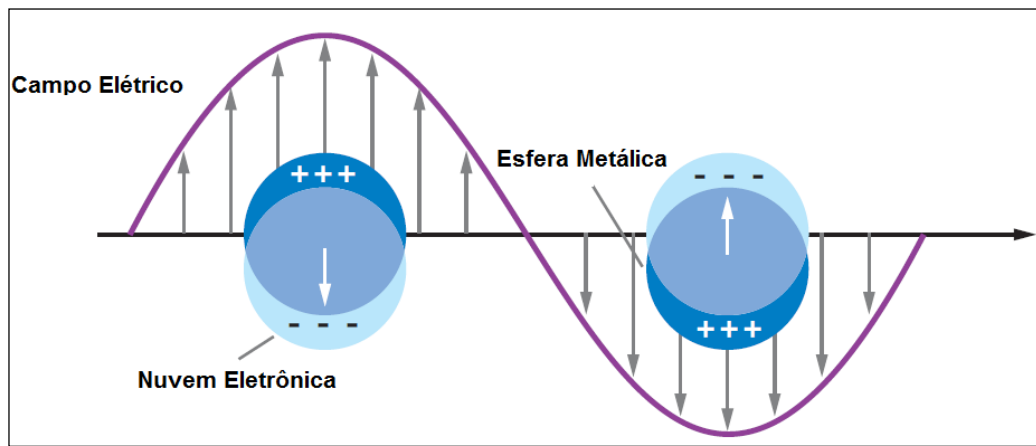


Fonte: Figura adaptada do Museu de Muzeum.

Os metais nobres do grupo 11 (Au, Ag e Cu) apresentam propriedades ópticas diferenciadas em relação aos demais elementos químicos da tabela periódica. Uma destas características se deve ao fato dos mesmos refletirem luz na região do visível com muita eficiência, o que possibilita a utilização destes na produção, por exemplo, de vários tipos de espelhos (ETCHEGOIN *et al.*, 2009). Esta propriedade óptica particular, aliada com muitas outras propriedades físicas, tais como condutividade térmica e elétrica, tem a mesma origem física: a presença de elétrons livres na banda de condução do metal (ETCHEGOIN *et al.*, 2009). Surge então, nos últimos anos, o interesse de se estudar os fenômenos associados à interação da luz eletromagnética com as nanopartículas metálicas. O resultado da absorção da luz eletromagnética na região do visível pelas nanopartículas metálicas de ouro, prata e cobre é descrito pela oscilação coerente dos elétrons livres da banda de condução do metal, induzida pela interação com o campo eletromagnético incidente (ETCHEGOIN *et al.*, 2009). A este

fenômeno dá-se o nome de plasmons superficiais (PS). Os elétrons livres presentes na banda de condução dos metais acima citados, oscilam com uma determinada frequência, chamada de frequência de oscilação natural (ω_p). Quando estes entram em ressonância com a luz incidente (ω_i), ou seja, $\omega_p = \omega_i$, temos o surgimento da banda de absorção do plasmon do metal (SPR), do inglês *Surface Plasmon Resonance*, figura 6 (WILLETS *et al.*, 2007).

Figura 6: Esquema ilustrativo do plasmon localizado em nanopartículas metálicas (LSPR).



Obs.: A escala de tamanho das nanopartículas nesta figura não assume a condição $d \ll \lambda_{exc}$, onde d é o diâmetro da nanopartícula metálica.

Fonte: Figura adaptada de WILLETS *et al.*, 2007.

De maneira geral e bem resumida, deve-se destacar que a frequência de ressonância dos plasmons superficiais, bem como a posição da banda de absorção de plasmon superficial na região UV-VISÍVEL dependem, por exemplo, de fatores como: tipo de material (comumente Au, Ag, Cu, Pt, entre outros); distribuição de tamanhos das nanopartículas (NPs); geometria das NPs e do ambiente químico da matriz hospedeira que envolve as NPs (PRASAD, 2004; HUTTER *et al.*, 2004; ETCHEGOIN *et al.*, 2009).

Por exemplo, NPs de prata esféricas apresentam bandas de absorção entre 300 e 450 nm; as pentagonais entre 500 e 600 nm e com formato de prisma triangular entre 600 e 700 nm (MOCK *et al.*, 2012). No caso do Au, observa-se no trabalho de Craievich *et al.* (1993, p. 373) que a banda do plasmon tem forte dependência com o tamanho das nanopartículas de Au em coloides. No trabalho de QU *et al.* (2003, p. 352), verifica-se o estudo de nanopartículas de Au

presentes na matriz vítrea de silicato, e neste caso foi possível observar a definição da banda de plasmon com o aumento do tamanho das NPs de Au.

1.4 Nanopartículas metálicas em vidros

O processo de preparação de nanopartículas metálicas em vidros envolve atualmente técnicas de tratamento térmico, irradiação por laser de femtosegundo, irradiação por laser/lâmpada UV, irradiação por feixe de elétrons e raios X, técnica sol-gel entre outras (ZHONG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2009; TENG *et al.*, 2010).

No trabalho de Som *et al.* (2011, p. 2469) foram preparados vidros baseados em óxido de antimônio (III) a partir do sistema ($K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$) contendo nanopartículas de Au obtidos a partir da técnica convencional de fusão-resfriamento da mistura fundida, seguido do tratamento térmico das amostras em fornos previamente aquecidos, em temperaturas abaixo da transição vítrea do material por diferentes tempos, por exemplo.

O tratamento térmico em temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea em diferentes tempos age diretamente no processo de precipitação das nanopartículas metálicas na matriz vítrea. O trabalho de Simo *et al.* (2012, p. 18824) destaca o mecanismo de formação de nanopartículas de Ag estabilizadas em vidros de silicato. Neste caso, destaca-se que a distribuição e o controle do tamanho final das nanopartículas na matriz vítrea dependem da compreensão dos mecanismos de crescimento e da cinética da evolução do tamanho da partícula. A figura 7 mostra de forma esquemática as etapas dos mecanismos de nucleação e crescimento de nanopartículas de Ag inseridas em lâminas de vidros à base de silicato.

Figura 7: Etapas dos mecanismos de crescimento das nanopartículas metálicas de Ag^0 em vidros de silicato via tratamento térmico.



Fonte: Figura adaptada de SIMO *et al.*, 2012.

As amostras foram preparadas em duas etapas de tratamento térmico: (1) Introdução do íon metálico, no caso Ag^+ ; (2) Tratamentos térmicos das amostras vítreas. O processo de nucleação e crescimento das partículas de Ag^0 foi iniciada por tratamento térmico.

Neste caso, o procedimento pode ocorrer de duas formas: (1) tratamento das amostras em diferentes temperaturas; (2) Tratamento térmico das amostras a temperatura constante, variando-se o tempo de exposição ao fluxo de calor em fornos específicos. Inicialmente têm-se a presença dos íons Ag^+ no vidro, e a partir de seguidas etapas de tratamento térmico, inicia-se a formação de pequenos aglomerados de átomos denominados “clusters” que aumentam de tamanho à medida que ocorre a adição de átomos de prata ocasionadas por um processo de redução induzida pelo tratamento térmico.

Uma outra característica interessante a ser ressaltada, é o fato de ocorrer a mudança da coloração dos vidros silicatos, visto que o processo de redução de $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$, gera materiais de coloração escura, evidentemente pela presença das nanopartículas metálicas de Ag^0 . Assim como no trabalho de Simo *et al.* (2012, p. 18824), os resultados a serem destacados adiante nesta tese (capítulo 6), vão indicar mudanças da coloração dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$, indicando a formação das diferentes espécies: Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 .

Por outro lado, o trabalho de Teng *et al.* (2010, p. 91) baseado em vidros do sistema $5\text{K}_2\text{O}-5\text{CaO}-89\text{B}_2\text{O}_3-1\text{CuO}$ preparados pelo método convencional, anteriormente citado, foram irradiados com laser pulsado de femtosegundo (Ti:safira), com o objetivo de realizar a precipitação das nanopartículas metálicas de cobre metálico na matriz vítrea. Pode-se destacar

ainda o emprego da técnica de implantação de íons $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ em vidros de silicatos para a obtenção das nanopartículas de Cu^0 e Ag^0 .

O objetivo de se preparar materiais vítreos contendo nanoestruturas metálicas ganhou importância ao longo das últimas décadas, pelo fato destes metais apresentarem um efeito de intensificação do campo elétrico local, resultado da excitação coletiva de elétrons da banda de condução do metal conhecida como Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR) (ETCHEGOIN *et al.*, 2009). A presença de nanopartículas metálicas contribui para a intensificação das propriedades ópticas lineares e não-lineares dos vidros (ETCHEGOIN *et al.*, 2009; ZHONG *et al.*, 2012). Como exemplo, destaca-se o trabalho de Zhong *et al.* (2012, p. 269) no estudo do campo da óptica não-linear, através do preparo de nanopartículas semicondutoras “quantum dots” de cobre inseridos em vidros de borossilicato de sódio.

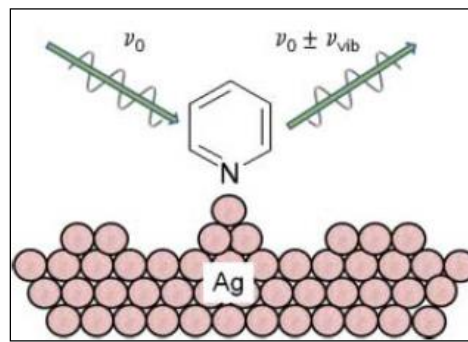
Sendo assim, neste trabalho optou-se em trabalhar com vidros baseados em polifosfato de sódio (NaPO_3) e óxido de antimônio (III) contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 . Em termos de rotas de preparação de nanopartículas metálicas, este trabalho se destaca pela ausência da necessidade de posteriores etapas de tratamentos das amostras após sua síntese. As nanopartículas de cobre foram obtidas durante a etapa de preparação dos vidros a 1000°C , tendo em vista a grande capacidade redutora do $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ em temperaturas superiores a 500°C .

1.5 Espalhamento Raman intensificado por Superfície (SERS)

O efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) consiste na intensificação do espalhamento Raman de espécies adsorvidas em determinadas superfícies metálicas denominadas de substratos, que possuem formatos e tamanhos bem definidos (escala nanométrica), de modo que para determinadas condições podem atingir 10 ordens de grandeza em intensificação da secção de choque Raman (SALA, 2008). O fato do espalhamento Raman normal apresentar uma baixa secção de choque, por volta de $10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molécula}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$, obtém-se um baixo número de fótons inelasticamente espalhados, o que torna a técnica pouco eficiente para o estudo e detecção de monocamadas de substâncias adsorvidas na superfície do substrato (SALA, 2008).

O trabalho de Fleischmann *et al.* (1974, p. 163) destacou os espectros Raman da piridina adsorvida em eletrodos de prata eletroquimicamente modificados pelo aumento da área superficial via ciclos de oxi-redução. O processo de aumento da área superficial do eletrodo de prata foi satisfatório, visto que os modos vibracionais da molécula da piridina adsorvida no eletrodo de Ag^0 , apresentaram uma intensificação não esperada, cerca de 10^6 vezes, uma vez que a área superficial do eletrodo sofreu um aumento de apenas 10 vezes. A este efeito dá-se o nome de Espectro Raman Intensificado pela superfície (SERS), figura 8 (McQUILLAN, 2009).

Figura 8: Representação esquemática do experimento SERS da molécula da piridina adsorvida na superfície rugosa de Ag^0 .

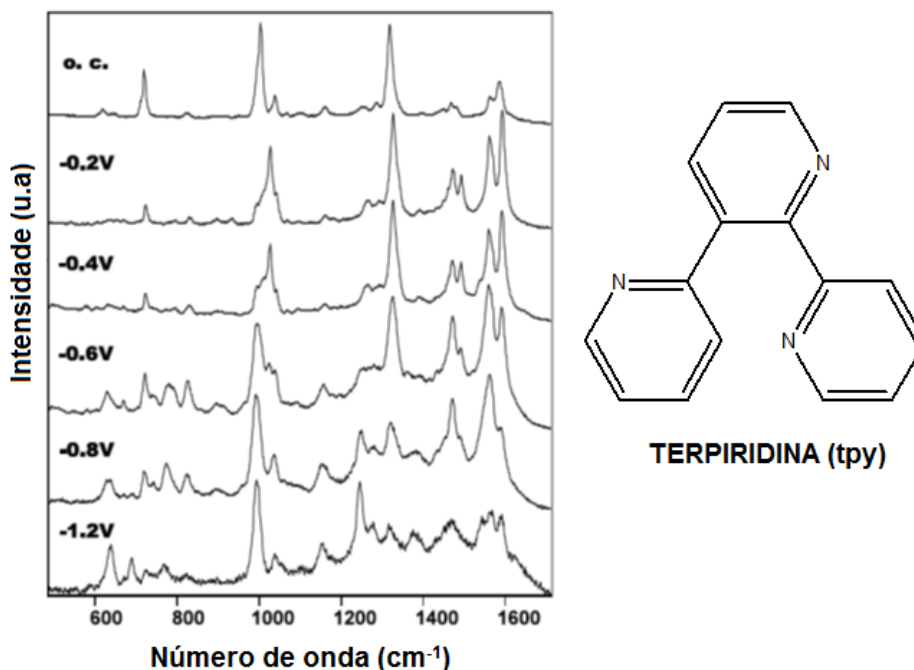


ν_0 = frequência (radiação incidente); ν_{vib} (frequência vibracional).

Fonte: Figura adaptada de McQUILLAN, 2009.

Outro exemplo da importância do aumento da área superficial e rugosidade do eletrodo foi destacado no estudo de Sant'Ana *et al.* (2003, p. 1673). A figura 9 mostra o espectro SERS in situ da terpiridina (tpy) (0,1 mol/L) adsorvida em um eletrodo de Ag^0 . Verifica-se a mudança do padrão espectral quando se altera o valor do potencial para valores mais negativos, o que gera novos sítios de interação entre a tpy e a Ag através da mudança da carga superficial do eletrodo de Ag^0 .

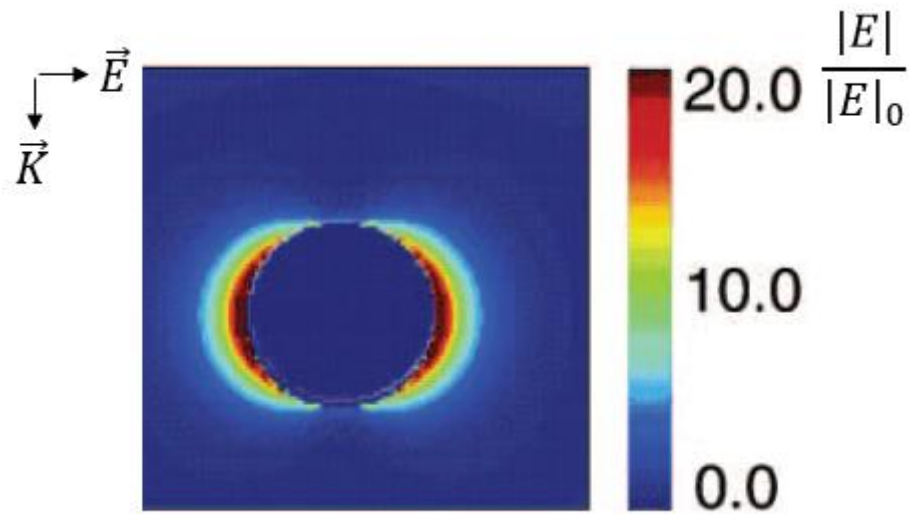
Figura 9: Espectro SERS do sistema Ag/tpy(aq.)/Cl⁻ em função da aplicação de diferentes potenciais no eletrodo.



Fonte: Figura adaptada de SANT'ANA *et al.*, 2003.

Para explicar os mecanismos que geram o processo de intensificação dos modos vibracionais do adsorbato num substrato, adotam-se dois modelos. Primeiro, o mecanismo químico que considera a formação de novos estados de energia com a adsorção da molécula na superfície metálica, o que conduz a mudanças na polarizabilidade (α) molecular e consequentemente no momento de dipolo induzido. O segundo mecanismo é conhecido como modelo eletromagnético que considera a resposta óptica das nanopartículas metálicas, preferencialmente Ag, Au e Cu, em relação ao campo elétrico excitante (AROCA, 2006). A ressonância de plasmon de superfície leva à intensificação do campo local ao redor da nanopartícula metálica, gerando consequentemente a intensificação do sinal Raman das moléculas próximas à superfície metálica, figura 10 (HAES *et al.*, 2005).

Figura 10: Representação da intensificação do campo elétrico ao redor da nanopartícula metálica de Au, Ag ou Cu.



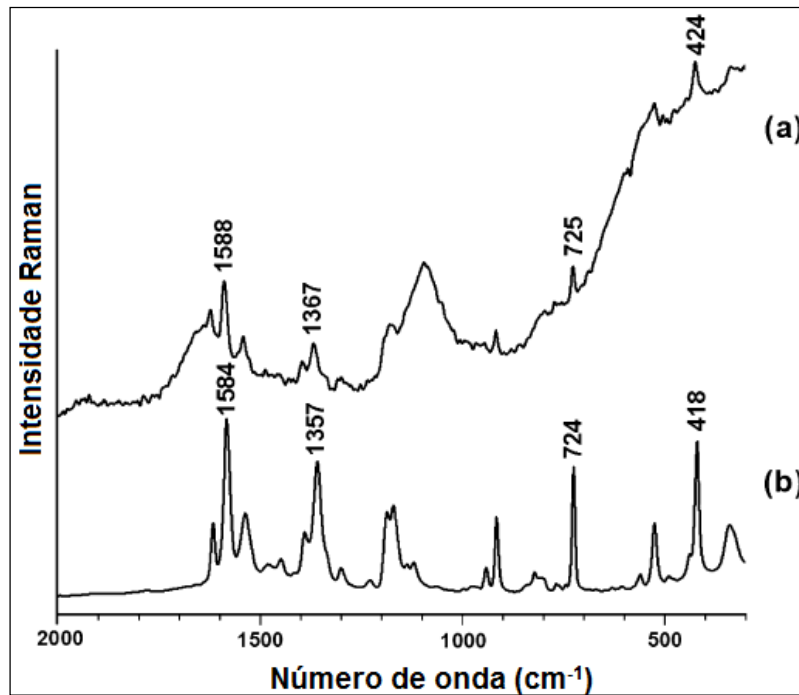
Fonte: Figura adaptada de HAES *et al.*, 2005.

No campo da espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS), os metais Cu, Ag e Au mostram-se como eficientes substratos para a realização de experimentos SERS. Um dos motivos se deve ao fato da absorção do plasmon de superfície desses metais situar-se na região do visível, onde geralmente se encontram os comprimentos de onda das linhas lasers empregadas em espectrômetros Raman. A intensificação do campo local é o fator mais importante na intensificação do sinal Raman pelo efeito SERS (HAES *et al.*, 2005).

Como forma de exemplificar a preparação de nanopartículas de Ag^0 , Au^0 e Cu^0 , destacam-se adiante alguns trabalhos que empregam a rota úmida destes materiais nanoestruturados.

A figura 11 destaca o espectro SERS do croconato violeta (CV) no estado sólido e adsorvido na superfície do substrato de coloides de Ag e com excitação no infravermelho próximo e na região do visível. O espectro SERS do croconato violeta apresenta um perfil similar ao espectro Raman do material sólido, além da intensificação das bandas em: 424, 725, 1367 e 1588 cm^{-1} e deslocamentos de frequências de bandas que sugerem uma interação química com o substrato formado por nanopartículas metálicas de Ag^0 (ALVES *et al.*, 2013).

Figura 11: Espectro SERS do Croconato violeta adsorvido nas nanopartículas metálicas de Ag^0 .

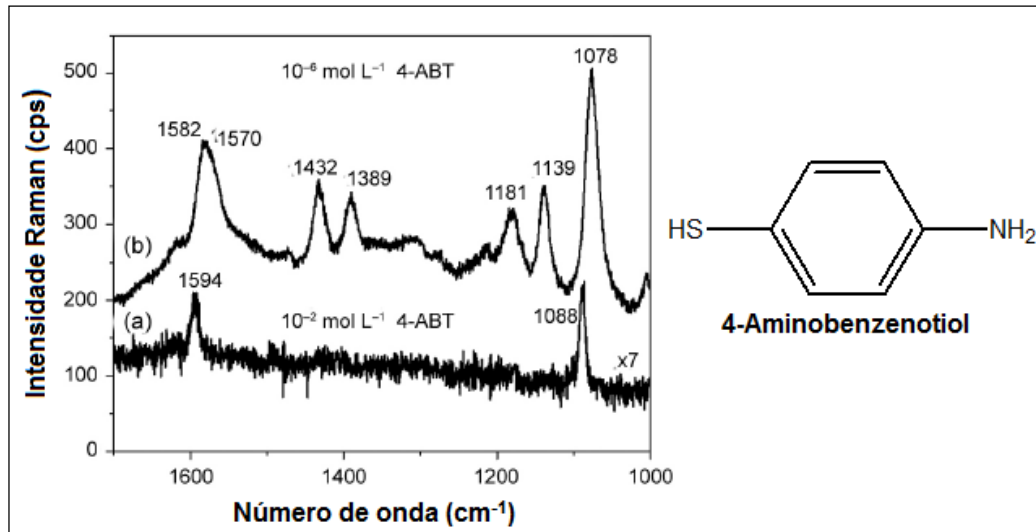


Obs.: (a) Espectro SERS do croconato violeta e (b) espectro Raman do croconato violeta no estado sólido ambos os espectros foram obtidos $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$.

Fonte: Figura adaptada de ALVES *et al.*, 2013.

O trabalho de Santos *et al.* (2015, p. 973) destacou a investigação da intensificação Raman por superfície dos modos vibracionais da molécula 4-aminobenzenotiol (4-ABT) em contato com nanopartículas de Au^0 com diâmetros médios de 5,2 nm depositadas em slides de vidro. A figura 12 mostra a comparação do espectro Raman da (4-ABT) (10^{-2} mol/L) em substrato sem a presença das nanopartículas de Au com o espectro SERS da (4-ABT) (10^{-6} mol/L) no substrato que contém NPs Au. Verifica-se que a intensidade dos modos vibracionais da (4-ABT) (10^{-6} mol/L) na presença do substrato contendo NPs de Au sofre um aumento em relação ao espectro da (4-ABT) (10^{-2} mol/L) em slides de vidro sem a presença de NPs de Au. Isto sugere a ocorrência de um processo de adsorção química da molécula de 4-ABT com as nanopartículas de Au^0 , pela interação do grupamento S-H com o material nanoestruturado, validando desta forma a funcionalidade do substrato preparado para o estudo de processos de intensificação do sinal Raman por Superfície.

Figura 12: Espectro Raman e SERS da 4-ABT.

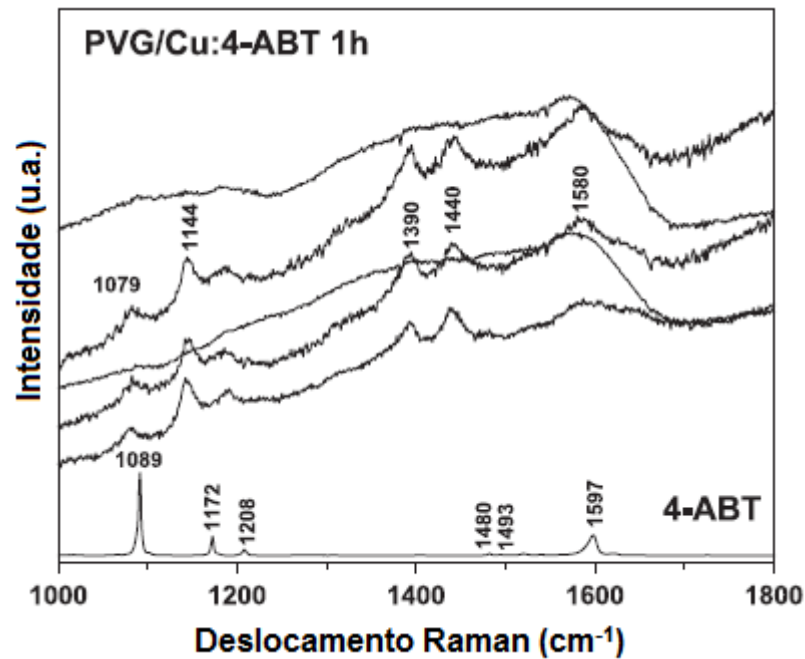


Obs.: (a) Espectro Raman da 4-ABT (10^{-2} mol/L) em substratos sem NPs Au (b) Espectros SERS da 4-ABT (10^{-6} mol/L) em substratos que apresentam NPs de Au.

Fonte: Figura adaptada de SANTOS *et al.*, 2015.

E por fim, destaca-se o trabalho de Santos *et al.* (2013, p. 174), dedicado ao estudo do processo de intensificação do sinal Raman por superfície do 4-aminotiofenol (4-ABT) (10^{-4} mol/L), usando como substrato o vidro Porous Vycors Glass (PVG, Corning Glass code 7030) contendo nanopartículas de cobre metálico com dimensões aproximadas entre 4,6 nm de diâmetro. Os espectros SERS obtidos destacam o processo de intensificação dos principais modos vibracionais do 4-aminotiofenol em contato com o substrato SERS ($\text{NPCu}^0 + 4\text{-aminotiofenol}$) comparados ao espectro SERS da 4-aminotiofenol pura, figura 13.

Figura 13: Espectro SERS da 4-ABT pura e Cu⁰/PVG: 4-ABT por 1 hora.



Fonte: Figura adaptada de SANTOS *et al.*, 2013.

Como visto nos exemplos citados acima, a ressonância de plasmon de superfície conduz ao processo de intensificação do campo local ao redor da nanopartícula metálica, principalmente Ag⁰, Au⁰ ou Cu⁰, possibilitando a intensificação dos modos vibracionais das moléculas do adsorbato próximas a superfície do material nanoestruturado (Aroca, 2006; Etchegoin *et al.* 2009). Nesta tese, serão apresentados resultados que mostram o potencial dos vidros contendo óxido de antimônio (III) e nanopartículas de Cu⁰ no desenvolvimento de substratos para SERS, de moléculas que possuem afinidade química com o substrato nanoestruturado.

1.6 Nanopartículas metálicas de cobre em vidros

Nanopartículas de cobre têm um grande potencial de aplicação no campo da química e na criação de dispositivos eletrônicos, pela sua alta condutividade de elétrons (MANZANI *et al.*, 2013). É evidente que, com base nas propriedades químicas do cobre

metálico pode-se afirmar que a obtenção de nanopartículas de cobre metálico em sistemas coloidais e matrizes vítreas é mais difícil do que a preparação de nanopartículas de outros metais considerados nobres, como por exemplo, ouro e prata, já que estes apresentam reatividade química menor que o cobre metálico frente a atmosferas oxidantes.

Antes de introduzir alguns exemplos de trabalhos que destacam matrizes vítreas contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 , citaremos alguns resultados que tratam da preparação de NP de Cu^0 em sistemas coloidais, além de seus comportamentos espectroscópicos.

As características espectroscópicas das nanopartículas de cobre em solução aquosa e sua instabilidade química foi investigada por De Carvalho *et al.* (2013, p.108). O objetivo central do trabalho envolveu a preparação de soluções coloidais contendo cobre metálico para o estudo do efeito de adsorção de p-fenilenodiamina (PPD) na superfície das nanopartículas metálicas via SERS, utilizando radiação excitante em 1064 nm.

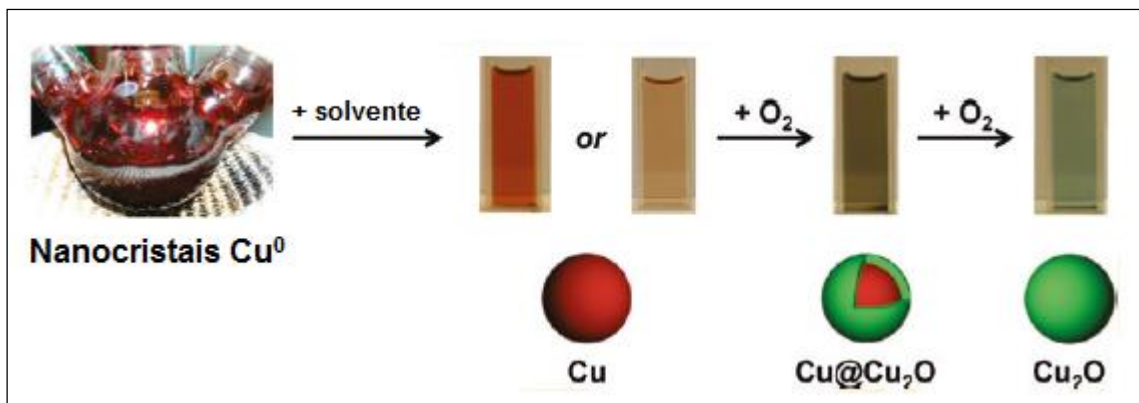
Para isso, foram obtidos colóides de cobre por meio da reação entre CuSO_4 e citrato de sódio dihidratado na presença do agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4). O borohidreto de sódio promove a redução dos íons Cu^{2+} a Cu^0 , visto que a primeira evidência experimental da formação das nanopartículas de Cu^0 foi a formação de uma suspensão coloidal de coloração marrom. A exposição do coloide contendo cobre metálico em escala nanométrica à atmosfera provocou a mudança da coloração da solução coloidal de marrom para azul, indicando o processo de oxidação lenta de $\text{Cu}^0_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$, formando óxido de cobre (II) e nanoshells de $(\text{Cu}@\text{CuO})$. Por outro lado, a solução de p-fenilenodiamina (PPD), quando exposta a atmosfera, sofre um lento processo de oxidação. A oxidação da p-fenilenodiamina promove a redução dos íons Cu^{2+} a Cu^0 no coloide, contribuindo para o aumento da intensidade da banda de absorção do plasmon de superfície do cobre metálico em torno de 650 nm.

A facilidade com que ocorre o processo de oxidação do cobre metálico diminui a probabilidade de se obter NPs de Cu^0 , o que inviabilizaria o estudo detalhado de suas propriedades espectroscópicas, aumentando-se desta forma as chances de se produzir óxido de cobre (I) e (II).

Este comportamento é discutido no trabalho de Rice (2011, p. 1793), onde o processo de oxidação das nanopartículas de cobre metálico em suspensão coloidal é monitorado por espectroscopia óptica na região do visível do espectro, onde nanopartículas de cobre metálico exibem a banda de absorção do plasmon de superfície próximo a 600 nm. O estudo mostra o

comportamento da banda de absorção do plasmon de superfície das NP de Cu^0 em função dos diferentes solventes utilizados na dispersão das nanopartículas de cobre em solução, indicando a formação de uma camada passivadora de Cu_2O , o que conduz à diminuição da intensidade da banda de absorção do plasmon de superfície, Figura 14.

Figura 14: Esquema do processo de oxidação parcial das nanopartículas de Cu^0 em óxido de cobre (I) em diferentes solventes.



Fonte: Figura adaptada de RICE *et al.*, 2011.

A preparação de vidros contendo nanopartículas metálicas de cobre ganhou importância nos últimos anos, pelo fato destes apresentarem um futuro promissor no campo da produção de materiais ópticos, visto que a comparação com os outros metais nobres indicam propriedades ópticas muito similares e preço comercial mais baixo (SANTOS *et al.*, 2013; MANZANI *et al.*, 2013).

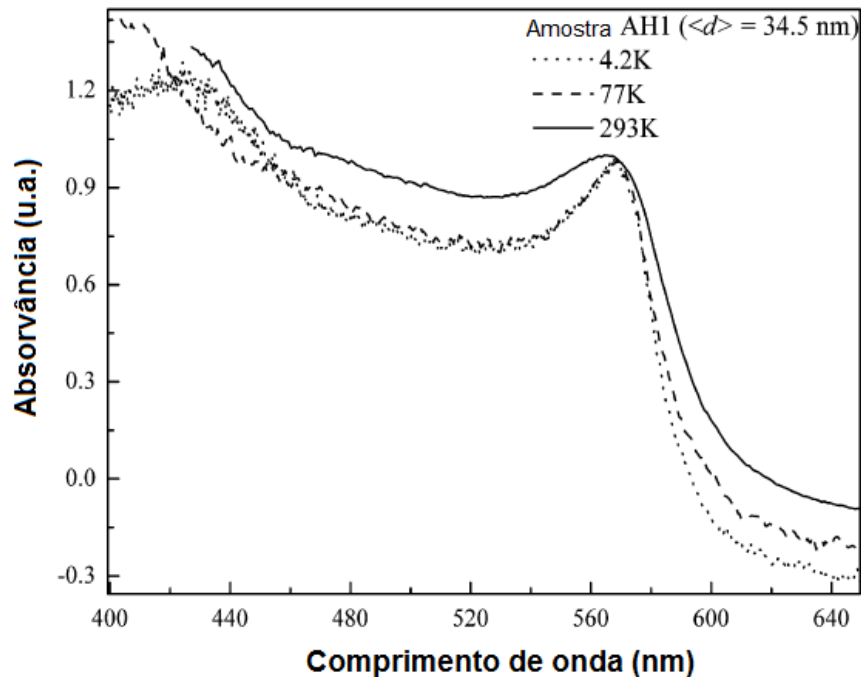
No trabalho de Manzani *et al.* (2013), foram preparados vidros do sistema $(70\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 - 30\text{WO}_3):0,5\text{CuO}$ pelo método convencional de fusão-resfriamento entre placas metálicas, seguido do tratamento isotérmico das amostras em diferentes tempos. A caracterização por espectroscopia UV-VISÍVEL destacou o aumento da intensidade da banda em 560 nm atribuída à absorção do plasmon de superfície das nanopartículas de Cu^0 em tempos superiores a 20 minutos de tratamento térmico. Aliado aos resultados da caracterização espectroscópica por UV-VISÍVEL, destacam-se as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras vítreas contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 com tamanhos médios de aproximadamente 15 nm.

O trabalho de Santos *et al.* (2013) destaca a preparação de filmes a partir da composição $59\text{PbO} - 40\text{GeO}_2 - 1,0\text{Cu}_2\text{O}$. Os resultados da caracterização por espectroscopia eletrônica indicam a banda de absorção do plasmon de superfície com máximo de absorção centrado em aproximadamente 580 nm.

O trabalho de Kristina *et al.* (2005, p. 1) apresenta o preparo do vidro $76\text{SiO}_2-4\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{CaO}-14\text{Na}_2\text{O}$ dopado com 0,15mol% de Cu_2O . A partir do tratamento isotérmico dos vidros em diferentes tempos, observa-se no espectro UV-VISÍVEL a presença da banda de absorção do plasmon das nanopartículas metálicas de Cu^0 com máximo de absorção em 650 nm. Os tratamentos térmicos dos materiais em 650°C , em tempos que variaram entre 5 e 10 minutos, indicaram o aumento do processo de nucleação das nanopartículas de Cu^0 com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que resultou no aumento do diâmetro médio das nanoestruturas presentes na matriz vítrea.

E por fim, o trabalho de YESHCHENKO *et al.* (2007, p. 247) mostra a influência das condições de tratamento térmico no tamanho e nas propriedades ópticas das nanopartículas presentes na matriz vítrea de sílica (Cu/SiO_2). A figura 15 destaca o espectro de absorção UV-VISÍVEL das nanopartículas de Cu^0 com uma banda de absorção de plasmon de superfície em 560,5 nm.

Figura 15: Espectros de absorção das nanopartículas de Cu^0 presentes na matriz vítrea nas temperaturas de 4,2K; 77K e 293K.



Fonte: Figura adaptada de YESHCENKO *et al.*, 2007.

Como discutido acima, existem na literatura trabalhos que estudam a produção de nanopartículas metálicas de Cu^0 em matrizes vítreas. Por outro lado, o número de trabalhos que envolvem vidros contendo nanopartículas de Ag^0 e Au^0 ganharam maior evidência e destaque no meio científico do que os dopados com cobre metálico.

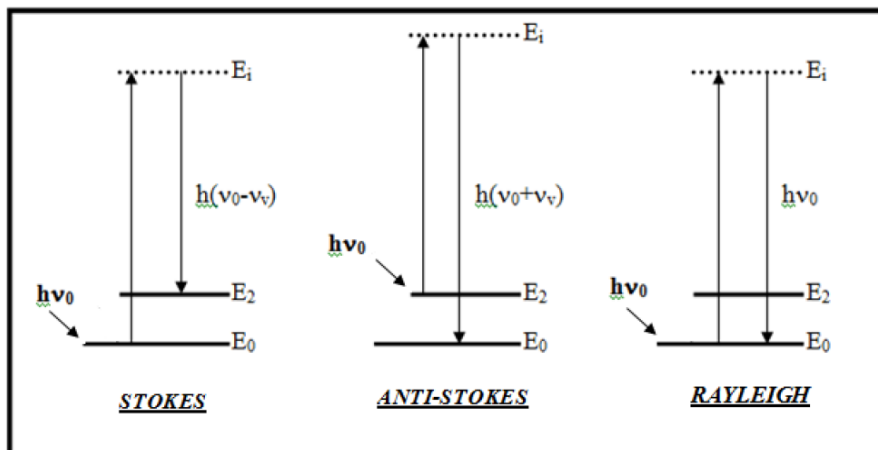
Tendo ciência deste panorama, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar vidros de óxidos contendo nanopartículas metálicas de cobre bem como seu comportamento óptico, visto que há uma minoria de trabalhos na literatura que destacam o emprego do óxido de cobre (II) e do agente redutor Sb_2O_3 no processo de preparação das NPs de cobre na matriz vítrea sem a necessidade de técnicas especiais de redução do íon Cu^{2+} a Cu^0 no vidro. A seguir serão discutidos o fenômeno de fluorescência intensificada por superfície (SEF), as características espectroscópicas dos íons terras raras e sua presença em vidros contendo nanopartículas metálicas.

1.7 Fluorescência Intensificada por Superfície (SEF)

O efeito da fluorescência intensificada por superfície ou *Surface-Enhanced Fluorescence* (SEF) é uma técnica que vem sendo explorada nos últimos anos, principalmente na área de desenvolvimento de sensores biológicos (STEWART *et al.*, 2008). Um dos motivos para tal aplicação, vem do fato de ocorrer o processo de intensificação do sinal, resultando no aumento da sensibilidade da técnica e de seus limites de detecção (GAGNI *et al.*, 2013). Por outro lado, pretende-se destacar o uso da técnica SEF no preparo de materiais com potencial aplicação em dispositivos fotônicos (OKAMOTO *et al.*, 2004; DE ASSUMPÇÃO *et al.*, 2010).

As espectroscopias Raman e Fluorescência são dois fenômenos concomitantes que tem origem na interação com a mesma radiação excitante. No caso da espectroscopia Raman, um fóton de radiação incidente monocromática de energia ($h\nu_0$) interage com moléculas ou materiais sólidos, sendo espalhado em diferentes direções por espalhamentos elásticos (Rayleigh) e inelásticos (Stokes e Anti-Stokes), figura 16.

Figura 16: Modos de espalhamentos inelásticos (Stokes e anti-Stokes) e espalhamento elástico (Rayleigh) presentes no efeito Raman.



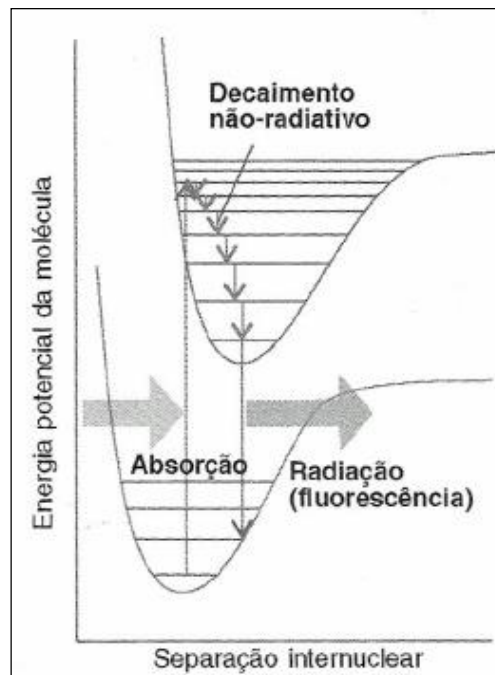
Obs.: Onde ν_0 , ν_s e ν_v são frequências da radiação incidente, radiação espalhada e da radiação vibracional respectivamente.

Fonte: Figura adaptada de SALA, 2008.

Os vários deslocamentos de frequência associados a diferentes modos de vibração moleculares dão origem a espectro de espalhamento Raman intrínseco para cada composto.

Por outro lado, a fluorescência envolve a transição eletrônica de um estado de energia fundamental para um estado de energia eletronicamente excitado por um processo de absorção de energia. Normalmente, a molécula ou íon excitado eletronicamente volta ao seu estado vibracional do estado eletrônico excitado mais baixo por uma série de relaxações vibracionais rápidas e/ou conversões internas que não produzem emissão de radiação (decaimentos não-radiativos). A fluorescência se origina de uma transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado para um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, figura 17.

Figura 17: Sequência de etapas que envolvem a absorção de energia e transição eletrônica de um estado fundamental para um estado excitado de uma molécula (1°); Decaimentos não-radiativos (2°) e emissão de luz (3°).

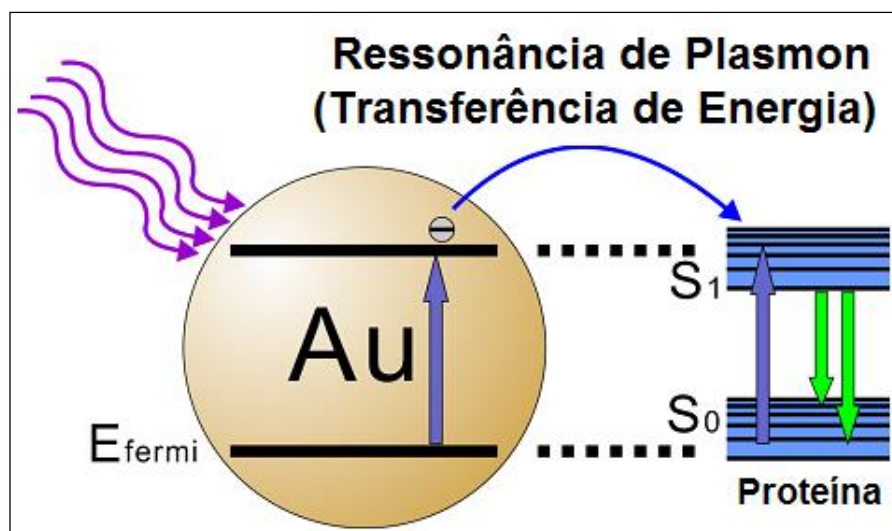


Fonte: Figura adaptada de ATKINS, P.; PAULA, J., 2006.

Em termos dos princípios da técnica SEF, deve-se ressaltar que a fluorescência intensificada por superfície é resultado da interação entre estados excitados de um fluoróforo com os plasmons superficiais de nanopartículas metálicas ou superfícies rugosas (ETCHOING

et. al., 2009). O trabalho de Tsung, *et al.* (2013, p.1), destaca o processo de intensificação da fluorescência da proteína (albumina) a partir da transferência de energia entre o plasmon excitado das nanopartículas de Au⁰ para os níveis de maior energia da proteína (albumina), figura 18.

Figura 18: Proposta do modelo de intensificação da emissão da fluorescência da molécula de proteína (albumina) pela transferência de energia do plasmon excitado das nanopartículas de Au para os níveis excitados da molécula da proteína.



Obs.: A dimensão da nanopartícula apresentada na figura é extrapolada, visto que se trata de uma proposta de ilustração do efeito de intensificação da fluorescência da proteína.

Fonte: Figura adaptada de TSUNG *et al.*, 2013.

Logicamente que o efeito da intensificação da fluorescência depende de algumas condições de espaçamentos entre os fluoróforos e as nanopartículas metálicas, visto que espécies diretamente ligadas à superfície destes materiais nanoestruturados têm sua fluorescência suprimida, diferentemente do efeito SERS (FORT; GRÉSILLON, 2008). Para a intensificação da fluorescência é necessário espaçamentos entre 5 e 15 nm do par NP↔Fluoróforo, para que se tenha fatores de intensificação de até 10² vezes (LAKOWICZ *et al.*, 2004).

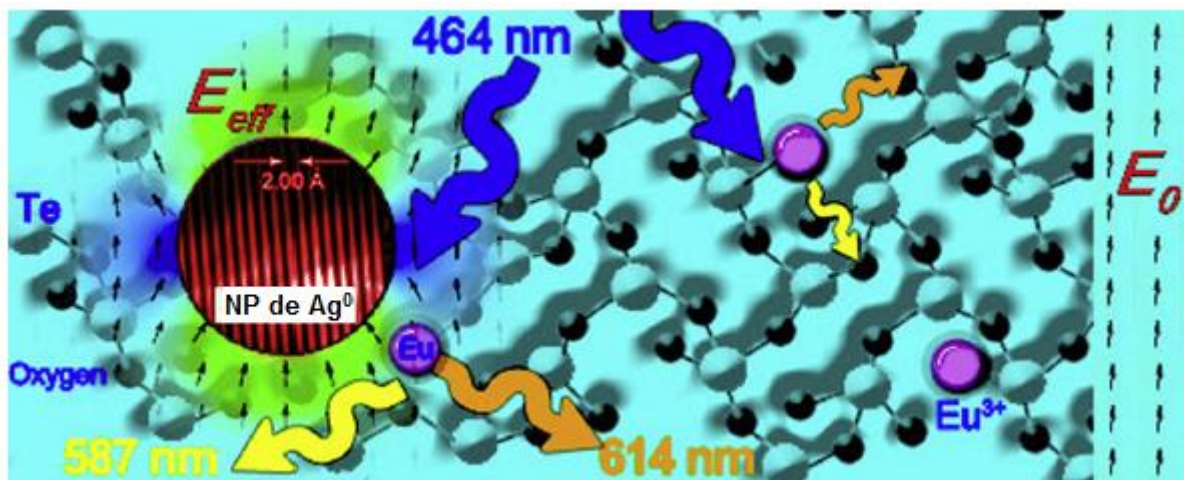
No caso deste trabalho, pretende-se a partir deste momento destacar o fenômeno da fluorescência intensificada por superfície em vidros contendo nanopartículas metálicas de (Ag⁰, Au⁰ ou Cu⁰) dopados com íons terras raras (fluoróforos). Como será visto adiante, serão

abordados com maior ênfase os mecanismos da intensificação da fluorescência dos íons terras raras em vidros contendo nanopartículas metálicas.

Como forma introdutória, ainda na descrição da técnica SEF destaca-se de antemão o trabalho Amjad *et al.* (2013, p. 14282) que envolve o estudo do processo de intensificação da fluorescência do íon terra rara (Eu^{3+}) pela transferência de energia entre o plasmon de superfície excitado das nanopartículas de Ag^0 presentes na matriz vítrea de vidros $(75-x-y)\text{TeO}_2-17\text{PbO}-8\text{Na}_2\text{O}-x\text{Eu}_2\text{O}_3-y\text{AgNO}_3$ (onde $x = 0,7$ e $y = 0,1$ mol) para os níveis de energia do íon Eu^{3+} .

A figura 19 mostra de maneira esquemática, a distribuição heterogênea dos íons terras raras em diferentes posições na matriz vítrea, principalmente ao redor das nanopartículas metálicas de Ag^0 .

Figura 19: Esquema da matriz vítrea hospedeira $(75 - x - y)\text{TeO}_2 - 17\text{PbO} - 8\text{Na}_2\text{O} - x\text{Eu}_2\text{O}_3 - y\text{AgNO}_3$ contendo nanopartículas de Ag^0 e íons Eu^{3+} .

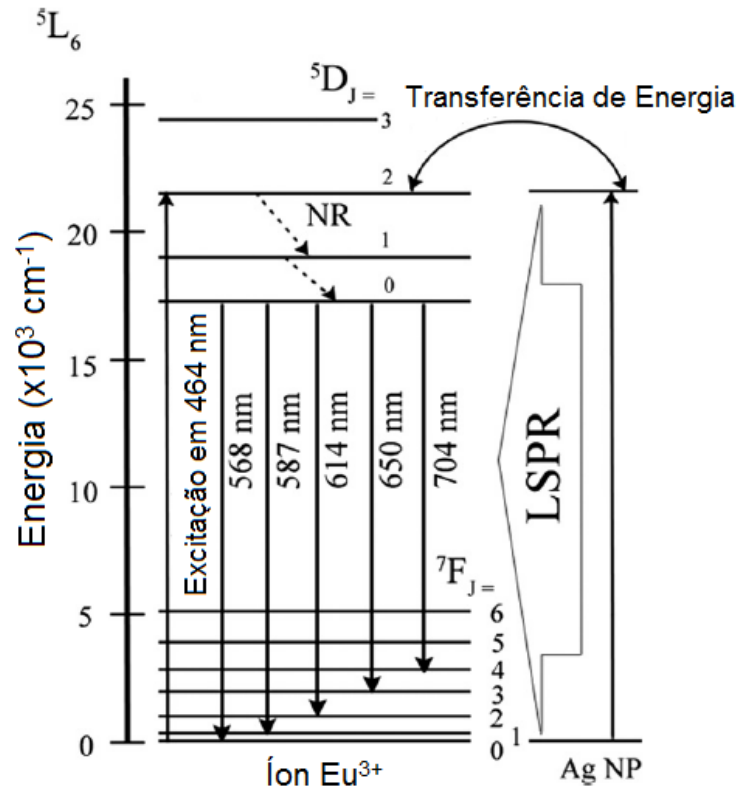


Fonte: Figura adaptada de AMJAD *et al.*, 2013.

A excitação dos plasmons superficiais das nanopartículas de Ag^0 em 464 nm promove a intensificação do campo local ao redor das NP de Ag^0 , permitindo a transferência de energia para os níveis de energia dos íons terras raras próximos, causando a intensificação da fluorescência por superfície $\text{NPAg}^0 \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$.

A figura 20 mostra o diagrama esquemático do mecanismo de transferência de energia dos plasmons superficiais excitados das nanopartículas metálicas de Ag^0 para os níveis de energia dos íons terra raras pela fluorescência intensificada de superfície.

Figura 20: Diagrama de energia do Eu^{3+} em vidros teluritos contendo nanopartículas de Ag^0 .

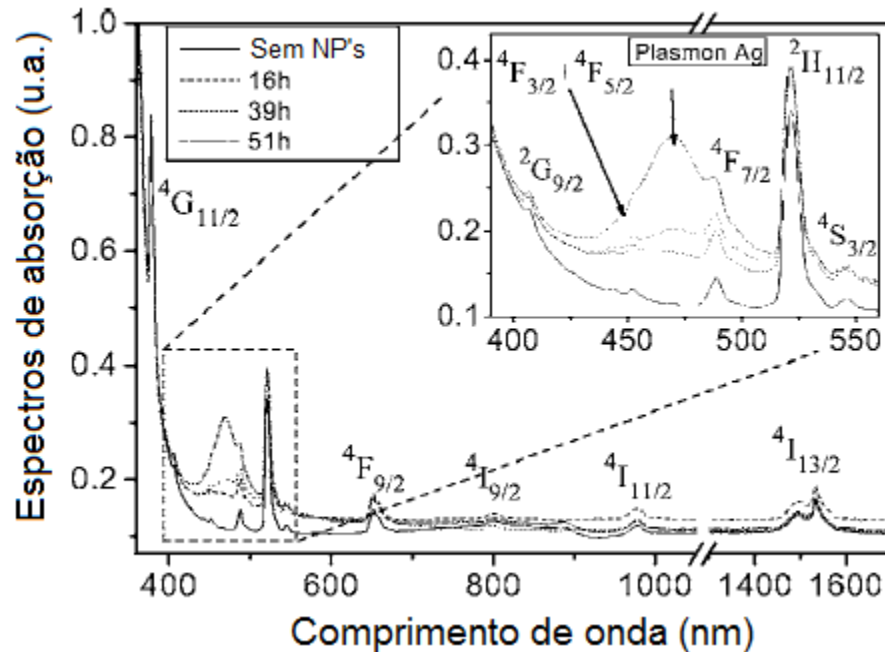


Fonte: Figura adaptada de AMJAD *et al.*, 2013.

A possibilidade de aumentar a luminescência de íons terras raras presentes em vidros possibilita a produção de novos materiais como lasers, displays e dispositivos fotônicos (CHIASERA *et al.*, 2005; NARANJO *et al.*, 2005).

Vidros do sistema PbO-GeO_2 contendo nanopartículas metálicas de Ag^0 foram estudados na presença de íons Er^{3+} (DA SILVA *et al.*, 2007). As amostras vítreas foram tratadas termicamente em temperatura próxima a temperatura de transição vítrea, o que acarretou num aumento da distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ag^0 , levando a aumento da emissão característica do íon Er^{3+} em 550 nm, figura 21.

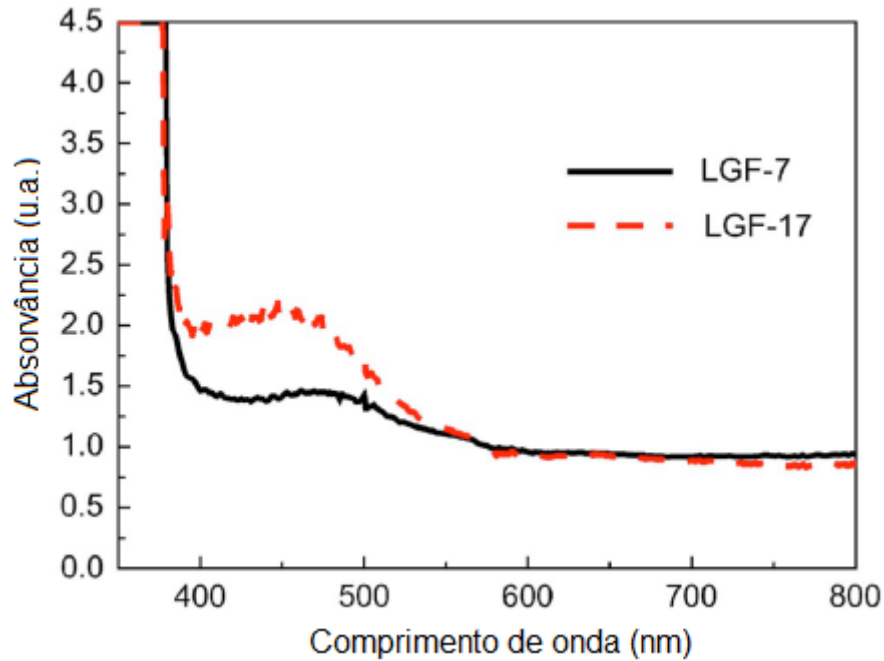
Figura 21: Espectro de absorção das amostras PbO-GeO₂ dopadas com íons Er³⁺ na presença e ausência de NPs de Ag⁰ em diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Figura adaptada de DA SILVA *et al.*, 2007.

O trabalho de Gómez *et al.* (2008, p. 141916) apresentou resultados de óptica não-linear de vidros PbO-GeO₂ contendo nanopartículas de cobre metálico com tamanho médio de 1 a 15 nm de diâmetro, obtidos pela técnica de deposição “sputtering” (JUNG, 2004). Os resultados da caracterização espectroscópica indicaram a presença de bandas de absorção de plasmon de superfície das NPs de Cu₂O e Cu metálico em filmes finos, figura 22. Observa-se a presença da banda de absorção em 460 nm, indicando a presença de NPs de Cu₂O. Em aproximadamente 580 nm, verifica-se a presença de um ombro atribuído a banda de absorção do plasmon superfície do cobre metálico.

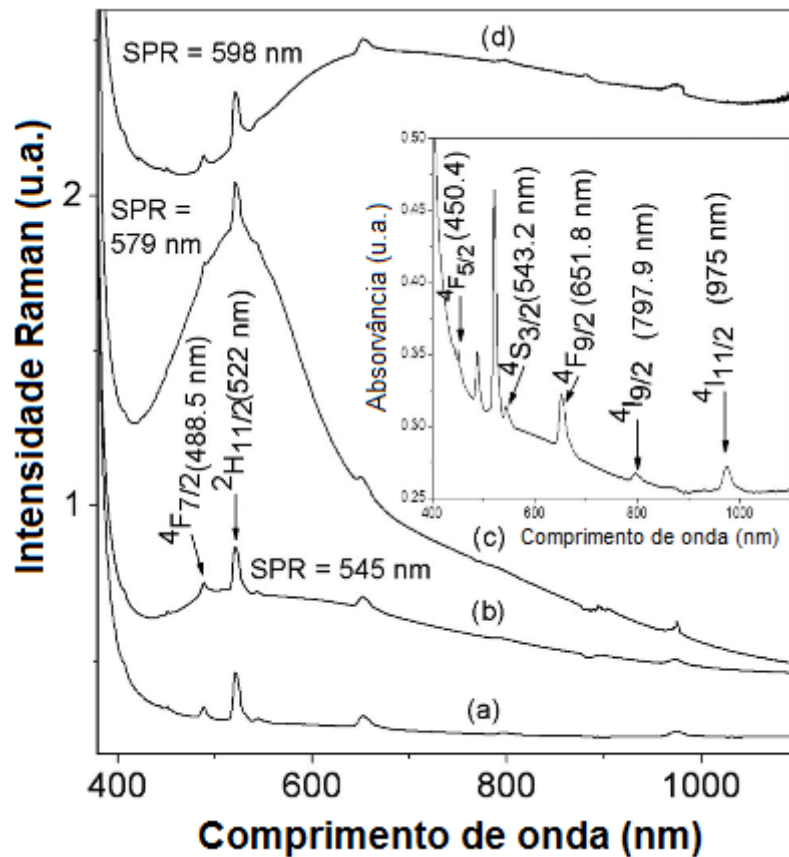
Figura 22: Espectros de absorção UV-VISÍVEL dos vidros PbO-GeO₂ contendo Cu₂O.



Fonte: Figura adaptada de GÓMEZ *et al.*, 2008.

E por fim, destaca-se o trabalho de Som *et al.* (2009, p.1) que mostrou o processo de intensificação da fluorescência do íon Er³⁺ presentes na matriz vítrea K₂O - B₂O₃ - Sb₂O₃ na presença de nanopartículas metálicas Ag⁰. O espectro de absorção UV-VISÍVEL-NIR dos vidros contendo nanopartículas de diferentes concentrações de Ag⁰ dopados com íons 0,3% em massa de íons Er³⁺, mostra a presença das bandas atribuídas às transições eletrônicas do íon Er³⁺ do estado fundamental ⁴I_{15/2} para os estados excitados: ⁴I_{11/2} (975 nm); ⁴I_{9/2} (797,9 nm); ⁴F_{9/2} (651,2 nm); ⁴S_{3/2} (543,2 nm) e ⁴F_{5/2} (450,4 nm), além da presença da banda de absorção de plasmon de superfície das nanopartículas de Ag⁰ em torno de 545 nm, figura 23.

Figura 23: Espectros de absorção UV-VIS-NIR das amostras $K_2O - B_2O_3 - Sb_2O_3$ contendo nanopartículas de Ag^0 dopadas com íons Er^{3+} entre 380-1100 nm em diferentes tempos de tratamento térmico em $260^\circ C$.

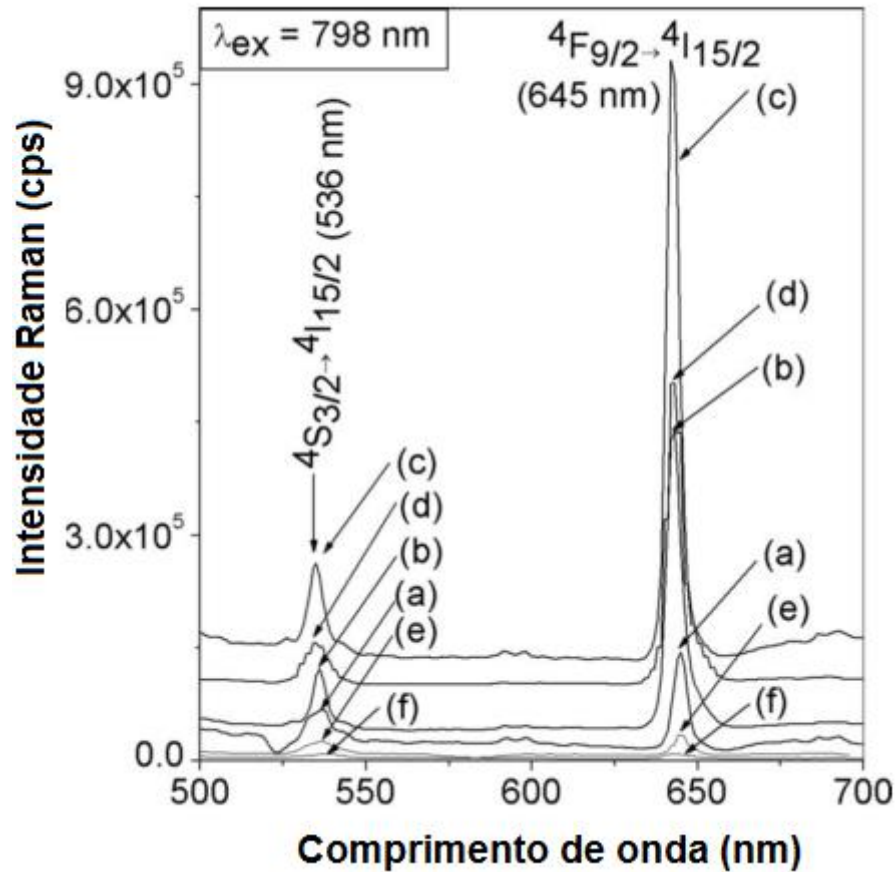


Obs.: (a) E (0,0% de $AgNO_3$); (b) EA1 (0,005 wt% de $AgNO_3$); (c) EA2 (0,007 wt% de $AgNO_3$); (d) EA3 (0,01 wt% de $AgNO_3$); (e) A (0,0 wt% $AgNO_3$).

Fonte: Figura adaptada de SOM *et al.*, 2009.

Os espectros fotoluminescentes dos vidros $K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$ contendo nanopartículas de Ag^0 dopados com íons Er^{3+} com excitação em 798 nm mostram a presença das bandas de emissão do íon Er^{3+} em 536 e 645 nm atribuídas às transições ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e ($^9F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). Observa-se o aumento das intensidades das bandas de emissão das transições em ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e ($^9F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), principalmente em amostras com 0,007 wt% de $AgNO_3$, figura 24.

Figura 24: Espectros Fotoluminescentes das amostras $K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3$ contendo NPs de Ag^0 dopados com íons Er^{3+} com excitação em 798 nm (up-conversion).



Fonte: Figura adaptada de SOM *et al.*, 2009.

Como visto acima, a maioria dos trabalhos que estudam vidros contendo nanopartículas metálicas dopados com íons terras raras, apresentam como principal característica a intensificação da luminescência do íon terra rara por meio de processos de transferência de energia. O processo de intensificação da luminescência dos íons terras raras se deve à intensificação do campo elétrico local produzido pelas nanopartículas de Ag^0 , Au^0 ou Cu^0 , o que acarreta em um processo de transferência de energia $NPs \rightarrow TR^{3+}$. O mecanismo de transferência de energia $TR^{3+} \rightarrow NPs$ é responsável pelo processo de supressão da fluorescência do íon terra rara.

Os mecanismos de transferência de energia que promovem o aumento e/ou diminuição da luminescência dos íons TR^{3+} na presença de nanopartículas de Ag^0 , Au^0 ou Cu^0 podem ser

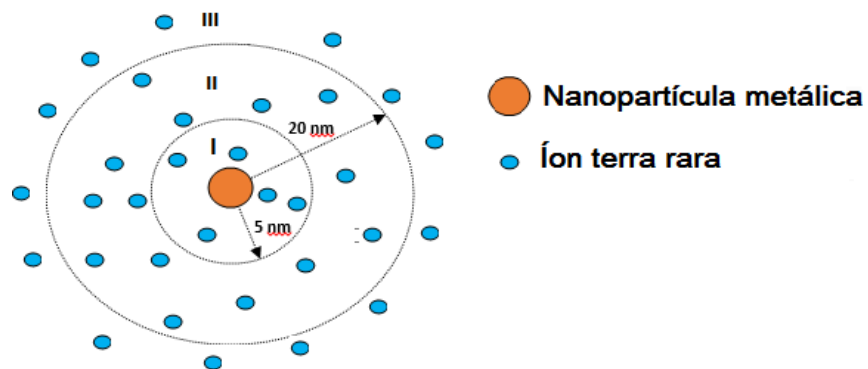
explicados por transferência de energia, aumento do campo local na proximidade das NP metálicas e da taxa radiativa descritas a seguir:

1) Aumento do Campo Local – O aumento do campo local em torno dos íons TR^{3+} devido à presença das NPs metálicas, concentra a densidade de excitação local ao redor dos íons, aumentando a emissão luminescente, como discutido no item 1.5.

2) Transferência de energia entre os íons de TR^{3+} e as NPs – Esta interação introduz um canal adicional de decaimento não-radiativo, que depende da distância entre o íon e a NP. Assim, íons terras raras próximos em distâncias inferiores a 5 nm, da superfície das NPs têm geralmente sua luminescência suprimida (PRASAD, 2004).

A figura 25 expressa de forma qualitativa três regiões distintas das distâncias entre as nanopartículas metálicas e os íons terras raras.

Figura 25: Imagem ilustrativa da representação da distância média das nanopartículas metálicas (NP) dos íons terras raras (TR^{3+}).



Obs.: A figura não apresenta uma escala precisa dos tamanhos dos íons terras raras e das nanopartículas metálicas.

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Na região I, íons terras raras com distâncias inferiores a 5 nm das nanopartículas metálicas tem sua fluorescência diminuída pelo processo de supressão pela radiação transferida do íon terra rara para a nanopartícula $TR^{3+} \rightarrow NP$ (PRASAD, 2004).

Na região II, entre 5 e 20 nm a luminescência dos íons terras raras é intensificada pelo aumento do campo elétrico local e pelo aumento das taxas radiativas (AMJAD *et al.*, 2013). Em distâncias superiores a 20 nm (região III), o tempo de vida do estado excitado diminui.

Neste trabalho, optou-se trabalhar com o íon terra rara Er^{3+} pela presença da emissão em $1,5\mu\text{m}$ atribuída à transição: ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, onde o nível fundamental é o ${}^4\text{I}_{15/2}$. Estas transições são de grande importância, visto que atualmente necessita-se de uma maior capacidade de transmissão de dados e produção de materiais que atuem como amplificadores ópticos na área de telecomunicações (ADAM, 2002). A transição eletrônica em $1,5\mu\text{m}$ destaca-se em aplicações tecnológicas no ramo das telecomunicações, principalmente na produção de fibras ópticas, visto que a dopagem destes materiais com altas concentrações de íons Er^{3+} permite a intensificação do sinal em $1,5\mu\text{m}$ (JABA *et al.*, 2009).

2 Objetivos

A ideia central deste trabalho se baseia na preparação de vidros contendo nanopartículas de cobre metálico visando as propriedades redutoras do óxido de antimônio (III) durante o processo de preparação dos vidros em altas temperaturas, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores a preparação dos materiais. Assim, traçamos os objetivos específicos abaixo:

Objetivo I:

Realizar a caracterização espectroscópica e estrutural das diferentes fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III) via Difração de Raios X por Policristais e Espectroscopia Raman. Estudar o comportamento térmico do óxido de antimônio (III) em diferentes temperaturas de tratamento térmico verificando a ocorrência das transições $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e suas consequências na estrutura final do vidro.

Objetivo II:

Preparação de vidros dos sistemas binários: $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{CuO}$, além de vidros ternários $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$. Preparação de vidros ternários dopados com érbio: $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$; $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. Determinação do diagrama ternário de composições formadoras de vidro.

Objetivo III:

Preparar vitrocerâmicas a partir do processo de cristalização dos vidros próximo a temperatura de cristalização (T_x) de alguns dos vidros derivados do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

Objetivo IV:

Estudar o comportamento da fluorescência do íon Er^{3+} em diferentes ambientes químicos na presença e ausência de nanopartículas metálicas de Cu^0 usando diferentes linhas de excitação: 785, 633 e 532 nm via espectroscopia Raman.

Objetivo V:

Verificar o efeito da intensificação do sinal Raman por superfície da molécula da orto-fenilenodiamina adsorvida na superfície dos substratos: $0,3\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$.

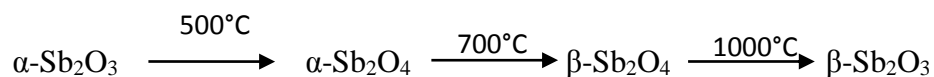
As técnicas utilizadas para as análises foram análise térmica (DSC), espectroscopias Raman e Fluorescência, UV-VISÍVEL e XANES, Reflectância especular e Difração de raios X por Policristais.

3 Experimental

A seguir, destacam-se todos os procedimentos de síntese das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio e dos vidros e vitrocerâmicas estudados.

3.1 Obtenção das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III)

A obtenção das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III) ocorreu por meio de tratamento isotérmico da fase cristalina mais estável em baixos valores de temperatura, conhecida como senarmonita, α -Sb₂O₃ (99,0%, Aldrich). Aproximadamente 3,00 g de α -Sb₂O₃ foram pesadas individualmente em cadinho de platina e submetidas a tratamento isotérmico em temperaturas iguais a 500, 700 e 1000 °C durante 24 horas em fornos. Após o término do tratamento isotérmico, as amostras foram rotuladas e devidamente acondicionadas em dessecador para posteriores caracterizações via Espectroscopia Raman e Difração de Raios X por Policristais. O esquema abaixo mostra as etapas de conversão das fases cristalinas do óxido de antimônio (III) em função da temperatura do tratamento térmico durante 24 horas:



A obtenção dos espectros Raman e dos difratogramas de Raios X por policristais das fases cristalinas α -Sb₂O₃, α -Sb₂O₄, β -Sb₂O₄ e β -Sb₂O₃ permitiram a realização de um estudo comparativo destas fases cristalinas com os vidros e vitrocerâmicas derivados dos sistemas: (0,9-x)NaPO₃-xSb₂O₃ e (0,9-x)NaPO₃-xSb₂O₃-0,1CuO e (0,895-x)NaPO₃-xSb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃.

Como destacado no item 1.2, por volta de 500 °C ocorre o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$, o que acarreta a conversão entre fases polimorfas: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$. Sabendo-se desta informação, foi realizado o monitoramento da cinética de conversão entre as fases $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ em tempos que variaram entre 30 minutos e 24 horas de tratamento isotérmico

a 500 °C. Mais uma vez, foram pesados 3 gramas de diferentes amostras de α -Sb₂O₃ em cadinho de platina, e logo em seguida tratadas isotermicamente em tempos que variaram entre 30 e 1440 minutos (24 horas). As amostras foram caracterizadas individualmente via Espectroscopia Raman.

3.2 Preparação de vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$

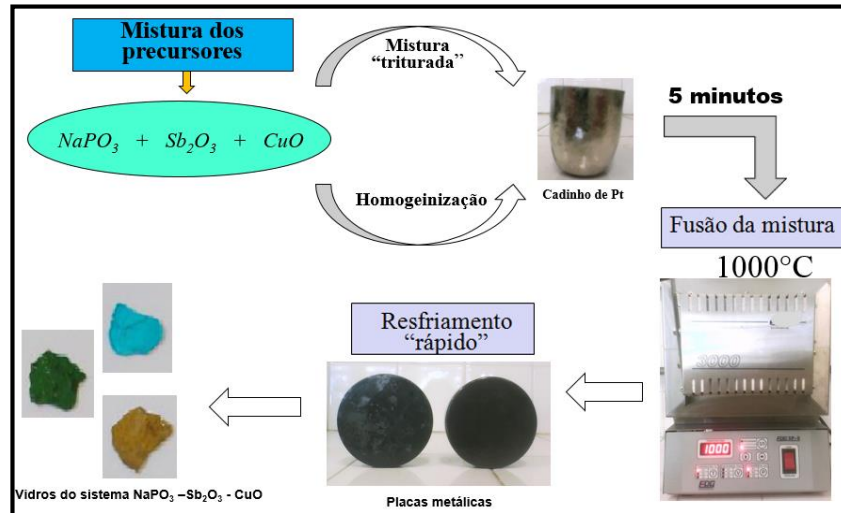
Vidros binários ($\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$) e vidros ternários ($\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$) foram preparados a partir do NaPO_3 (99,0%, Merck), óxido de antimônio (III) (99,0%, Aldrich) (α -Sb₂O₃) e óxido de cobre (99,9%, Aldrich). O esquema apresentado na figura 26, mostra de forma sequencial as etapas de preparação dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

A contribuição de cada componente dos sistemas vítreos preparados foi realizada através de cálculos estequiométricos, sendo a massa da mistura final igual a 5,00 g. Em seguida, a mistura foi triturada em almofariz de ágata até a formação de um pó de granulação fina de característica visual homogênea. A mistura foi transferida para um cadinho de platina e levada ao forno. Os vidros do sistema binário e ternário foram preparados pelo método convencional de fusão-resfriamento do líquido fundido a 1000 °C em cadinhos de platina por aproximadamente 5 minutos, seguido do resfriamento rápido entre placas metálicas.

Os vidros que contêm altas concentrações de α -Sb₂O₃, foram fundidos em tempos entre 3 e 5 minutos, visto que durante o processo de fusão ocorre perda de massa atribuída a sublimação do α -Sb₂O₃. O reduzido tempo de fusão minimiza essas perdas de massa, mas não garante a homogeneidade do material fundido. Assim, uma agitação manual do cadinho foi efetuada antes do resfriamento, para minimizarmos também as flutuações de composição.

Após o processo de fusão e resfriamento rápido do material fundido entre placas metálicas, os vidros foram devidamente rotulados e acondicionados em dessecador com sílica-gel sob vácuo, pelo fato de vidros com alta concentração de NaPO_3 possuírem elevada higroscopicidade.

Figura 26: Esquema do procedimento experimental utilizado no preparo dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

3.3 Preparação dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ para polimento

O procedimento para a preparação de pequenos blocos de vidro do sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ para medidas UV-VISÍVEL foram divididas em duas etapas: Preparação dos vidros e polimento.

3.3.1 Preparação dos blocos de vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$

No processo de tratamento térmico de um material vítreo torna-se imprescindível a realização de medidas prévias de análise térmica via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ou Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras que se pretende realizar qualquer tipo de tratamento térmico. Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e fusão (T_m) extraídos das curvas DSC ou DTA permitem determinar e escolher a faixa de temperatura em que se deve realizar o processo de recozimento das amostras vítreas. Estes valores de temperaturas características de vidros serão destacados adiante no capítulo 6. Os blocos de vidros preparados foram: $0,8\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ ($x = 0,1$); $0,6\text{NaPO}_3-$

0,3Sb₂O₃-0,1CuO ($x = 0,3$); 0,3NaPO₃-0,6Sb₂O₃-0,1CuO ($x = 0,6$) e 0,2NaPO₃-0,7Sb₂O₃-0,1CuO ($x = 0,7$). O preparo de pequenos blocos de vidros foi necessário para a realização de medidas ópticas de absorção UV-VISÍVEL, como será discutido adiante.

Deve-se destacar que foram utilizados dois fornos para o preparo dos blocos de vidros: Fusão da mistura (**Forno 1**) e recozimento do material (**Forno 2**).

Após a obtenção dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) realizou-se a mistura dos precursores: NaPO₃, α -Sb₂O₃ e CuO e fusão da mistura em cadinho de platina a 1000°C por aproximadamente 5 minutos (**Forno 1**), como citado anteriormente no item (3.1). Em seguida, o líquido fundido foi transferido para um molde metálico previamente aquecido no **forno 2**, a uma temperatura inferior a temperatura de transição vítrea do vidro (T_g) analisado. A temperatura de recozimento adotada para os vidros foram: $x = 0,1$ (305 °C); $x = 0,3$ (315 °C); $x = 0,6$ (290 °C) e $x = 0,7$ (275 °C).

Após transferir todo o líquido fundido para o molde metálico, o vidro permaneceu por aproximadamente 12 horas a temperatura constante. Este procedimento é conhecido como recozimento do vidro, sendo de fundamental importância para minimizar tensões estruturais decorrentes do processo de resfriamento rápido da massa fundida.

3.3.2 Polimento dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$

Após o processo de recozimento dos vidros, foi possível obter blocos de vidros com dimensões 5 cm x 2,5 cm x 0,5 cm. Os vidros do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ foram fatiados em blocos menores em uma politriz BUEHLER ISOMET 1000 PRECISION SAW com auxílio de um disco para corte utilizando água como fluído. Em seguida, os pequenos blocos de vidros foram polidos com lixas da marca CARBORUNDUM específicas para polimentos de materiais vítreos. O processo de polimento dos vidros se deu através da utilização de lixas com diferentes granulometrias de números: 100, 280, 800, 1200 e 2000 mesh. Após o desbaste dos blocos de vidro e obtenção de materiais de baixa espessura de aproximadamente 1 mm, foi realizado o polimento do vidro com Al₂O₃ com pasta diamantada.

3.4 Vitrocerâmicas dos sistemas $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$

As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos para a obtenção de vitrocerâmicas foram extraídas das curvas DSC dos vidros $0,1\text{NaPO}_3-0,8\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$. No capítulo 6, serão destacadas as curvas DSC dos vidros precursores das vitrocerâmicas estudadas, bem como o procedimento para a escolha da temperatura do tratamento térmico. Foram escolhidas temperaturas próximas a temperatura de início da cristalização (T_x), sendo as amostras tratadas isotermicamente por um determinado período de tempo. No caso da vitrocerâmica $0,1\text{NaPO}_3-0,8\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, o vidro recebeu um tratamento isotérmico em dois valores de temperatura: 437 e 467 °C por 3 horas. Já a vitrocerâmica $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ foi obtida através do tratamento isotérmico a 410°C por 2 horas.

Para o tratamento isotérmico e obtenção da vitrocerâmicas foram selecionados pequenos fragmentos dos vidros precursores, sendo levados ao forno previamente aquecido nas temperaturas já mencionadas anteriormente.

Após a cristalização dos materiais, as amostras resultantes foram devidamente acondicionadas em dessecador contendo sílica gel para posteriores caracterizações espectroscópicas e estruturais por Espalhamento Raman e Difração de Raios X por Policristais.

3.5 Preparação de vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ dopados com Er_2O_3

Os vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, onde $0,1 \geq x \leq 0,6$, foram dopados com 0,5 mol% de Er_2O_3 . Além disso, foram preparados vidros sem a presença de óxido de cobre (II). O método de preparação desses vidros é o mesmo descrito acima para os vidros não dopados, e as composições nominais dos vidros dopados foram $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$; $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

3.6 Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) no vidro $0,3\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ em solução de 1,2-fenilenodiamina

O experimento SERS foi realizado através da utilização de pequenos fragmentos dos vidros $0,3\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3 - 0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ imersos em uma solução de 1,2-fenilenodiamina ($1,0 \times 10^{-3}$ M) por aproximadamente 1 hora. Logo em seguida, o vidro foi devidamente lavado com água MiliQ e seco sob vácuo. Após a lavagem e secagem do material, foram obtidos espectros Raman em diferentes pontos da superfície do material.

4 Equipamentos

A seguir serão destacadas as técnicas de caracterização, bem como as descrições dos equipamentos empregados no estudo das diferentes fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III) e caracterização espectroscópica e estrutural dos vidros e vitrocerâmicas, além das condições usadas para a realização do estudo da intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} presentes em vidros $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

4.1 Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC para os vidros $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$; $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $0,895\text{NaPO}_3 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ foram obtidas a partir do calorímetro Shimadzu DSC60 com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera inerte de (N_2) com vazão de $50,0 \text{ mL}/\text{min}$ entre 25 e 550°C em cadinhos de alumínio.

4.2 Espectroscopia Raman

A caracterização espectroscópica via espalhamento Raman pode ser dividida nos subitens:

4.2.1 Caracterização espectroscópica das diferentes fases cristalinas do óxido de antimônio (III)

Os espectros Raman das diferentes fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III): $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ foram obtidos num espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{\text{exc}} = 532, 633$ e 785 nm , 10 acumulações com tempo de 10 segundos.

4.2.2 Caracterização espectroscópica dos vidros e vitrocerâmicas do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$

Os espectros Raman dos vidros e vitrocerâmicas do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ foram obtidos num espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm, potência de 10 mW, 10 acumulações com tempo de 10 segundos.

4.2.3 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência do óxido de érbio (Er_2O_3) foram obtidos em dois espectrômetros distintos. O espectro Raman do Er_2O_3 usando radiação excitante em 1064 nm foi obtido em espectrômetro Bruker RFS 100 com detector germânio sob refrigeração de N_2 líquido, entre 400 e 3500 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e potência de 70 mW. Por outro lado, tanto o óxido de érbio quanto os vidros dopados foram caracterizados com o auxílio de um espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{\text{exc}} = 532, 633$ e 785 nm, 10 acumulações com tempo de 10 segundos para cada amostra.

4.2.4 Mapeamento Raman

Os mapeamentos Raman dos vidros foram obtidos em um espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{\text{exc}} = 785$ nm, 5 acumulações com tempo de 5 segundos para cada amostra numa faixa entre 3500-100 cm^{-1} . As medidas foram realizadas usando lente objetiva de 50x em uma área superficial de aproximadamente 11700 μm^2 . Em 11700 μm^2 foram analisados $9 \times 8 = 72$ pontos na superfície dos vidros.

4.3 Reflectância especular

As medidas de reflectância para vidros os foram obtidas a partir de um espectrômetro Ocean Optics USB2000, na região entre 350 – 1100 nm utilizando como padrão o BaSO₄.

4.4 Espectroscopia UV-VISÍVEL

Os espectros de extinção foram obtidos em um Espectrômetro Shimadzu UV-1800 na região do UV-VISÍVEL na região entre 200 – 800 nm.

4.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)

Os espectros XANES na borda-K do Cu foram obtidos na linha XAFS-2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP, Brasil. Após a trituração dos vidros e formação de um pó de granulação fina, os materiais triturados passaram por peneiras com porosidade de 5µm, o que garantiu uma melhor uniformidade na granulação do pó utilizado para a realização das medidas XANES. Em seguida, o material foi disperso em nitreto de boro (BN) e fixado entre duas fitas Kapton.

4.6 Difração de Raios X por Policristais

As medidas de Difração de Raios X por Policristais dos vidros e vitrocerâmicas foram realizadas num difratômetro de Raios X por Policristais, Bruker D8 Advanced, radiação Cu-K α ($k = 1,5418\text{\AA}$), voltagem de 40kV e corrente de 40 mA, entre 10° e 70°, com passo de 0.02°, tempo de 0,5 segundos e fenda de 0,6 mm.

4.7 SERS

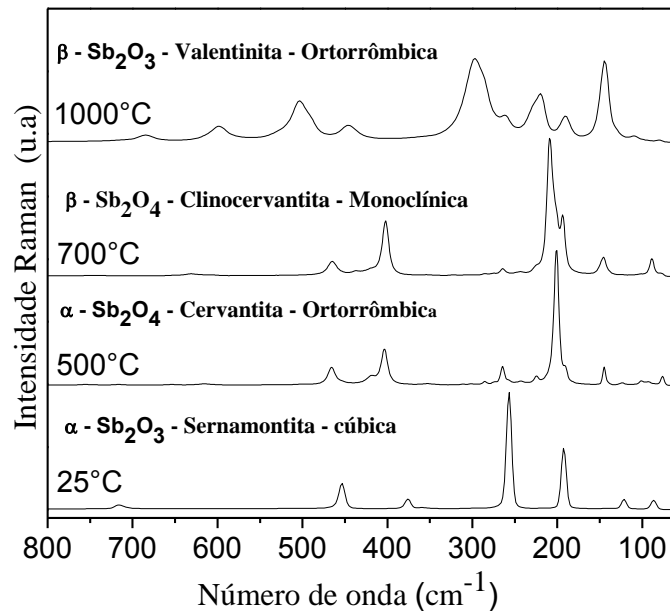
Os espectros SERS foram obtidos através de um espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{exc} = 633$ nm, usando acumulação de 150 segundos, potência do laser incidente de 2 mW. Os espectros SERS da molécula 1,2-fenilenodiamina ($1,0 \times 10^{-3} M$) adsorvida nos vidros $0,3NaPO_3 - 0,6Sb_2O_3 - 0,1CuO$ e $0,3NaPO_3 - 0,7Sb_2O_3$ foram coletados em diferentes pontos da superfície.

5 Transições de fases cristalinas do óxido de antimônio (III)

Este capítulo tem como objetivo estudar as diferentes fases cristalinas de óxidos de antimônio (III) e (V) por meio de tratamentos térmicos a partir da fase mais estável em baixa temperatura, conhecida como senarmontita (α - Sb_2O_3). A possibilidade de se controlar termicamente a preparação de tais fases cristalinas derivadas de óxido de antimônio (III) é de extrema importância para este trabalho e para trabalhos futuros baseados em vidros contendo óxido de antimônio (III). Com esses objetivos, tratamentos isotérmicos a 500°C, 700°C e 1000°C durante 24 horas foram efetuados em três amostras de 3 gramas de α - Sb_2O_3 . As temperaturas dos tratamentos isotérmicos foram escolhidas de acordo com as temperaturas de transição de fases observadas nos trabalhos de (ORMAN *et al.*, 2005; ORMAN *et al.*, 2007).

A figura 27 mostra os espectros Raman da fase cristalina senarmontita (α - Sb_2O_3) e das amostras obtidas através dos tratamentos isotérmicos em 500, 700 e 1000 °C, por 24 horas.

Figura 27: Espectros Raman das fases cristalinas do óxido de antimônio (III) derivadas do tratamento térmico da fase α - Sb_2O_3 em: 25, 500, 700 e 1000°C por 24 horas.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O tratamento térmico da fase α -Sb₂O₃ a 500°C por 24 horas permite a obtenção da fase cristalina cervantita (α -Sb₂O₃ \rightarrow α -Sb₂O₄). Em 700°C observa-se o espectro Raman da fase cristalina clinocervantita (β -Sb₂O₄) obtida através da transição de fase cristalina α -Sb₂O₃ \rightarrow β -Sb₂O₄. E por fim, a 1000 °C por 24 horas obteve-se a fase cristalina valentinita (β -Sb₂O₃) pelo processo (α -Sb₂O₃ \rightarrow β -Sb₂O₃). As tabelas 1 e 2 abaixo destacam os principais modos vibracionais das fases cristalinas α -Sb₂O₃ e β -Sb₂O₃, respectivamente.

Tabela 1: Atribuições dos modos vibracionais da fase α -Sb₂O₃

Número de onda/ cm ⁻¹	Modos vibracionais*
482	ν_s (SbO ₃) + ν_s (Sb ₂ O)
373	ν_s (SbO ₃) + ν_s (Sb ₂ O)
254	δ_s (SbO ₃) + δ_s (Sb ₂ O)
189	δ_{as} (SbO ₃) + δ_s (Sb ₂ O)
122 e 87	ν_{latt} (SbO ₃ -SbO ₃)

*Simétrico (s); Assimétrico (as).

Fonte: Adaptada de VOIT *et al.*, 2009.

Tabela 2: Atribuições dos modos vibracionais da fase β -Sb₂O₃.

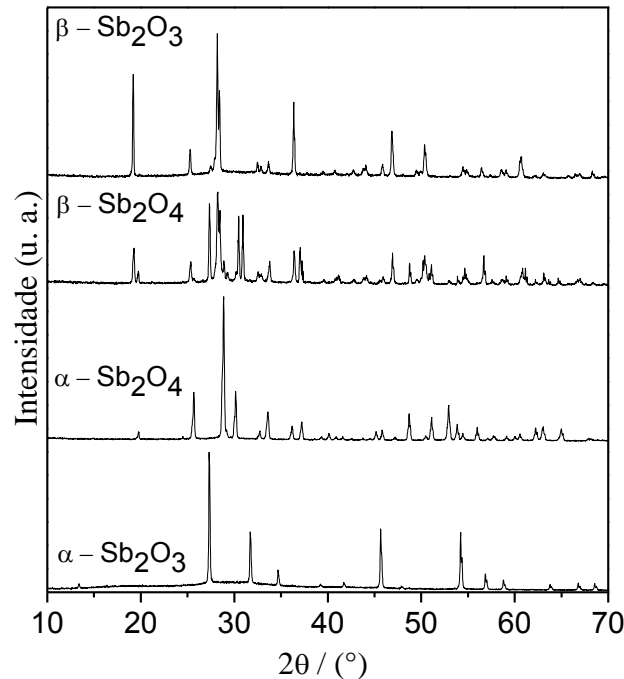
Número de onda/ cm ⁻¹	Modos vibracionais*
685	ν_s (SbO ₃) + ν_{as} (Sb ₂ O)
598	ν_s (SbO ₃) + ν_{as} (Sb ₂ O)
504	ν_s (SbO ₃) + ν_s (Sb ₂ O)
446	ν_s (SbO ₃) + ν_s (Sb ₂ O)
297	δ_{sc} (SbO ₂)(Scissoring)
220	δ_w (SbO ₂) (Wagging)
190	(δ_τ SbO ₂) (Twisting)
145	ν_{latt} (SbO ₃ -SbO ₃)

*Simétrico(s); Assimétrico(as); sc (Scissoring); w (wagging); τ (Twisting); latt (lattice).

Fonte: Adaptada de VOIT *et al.*, 2009.

A figura 28 mostra os difratogramas de Raios X de pó das fases cristalinas: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 obtidas a partir do tratamento térmico da fase cristalina α - Sb_2O_3 .

Figura 28: Difratogramas de Raio X de pó das fases cristalinas: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

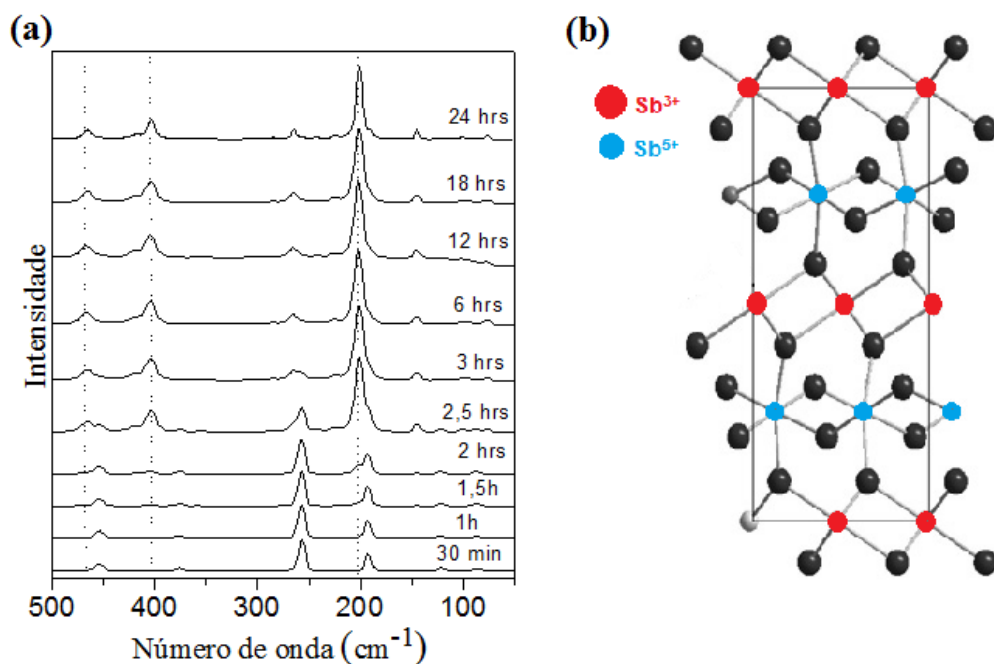
De acordo com os dados cristalográficos obtidos da Crystallography Open Database Information (COD): **Senarmontita** (α - Sb_2O_3), fase cúbica ($\alpha = \beta = \gamma$), grupo espacial (F d -3 m:2); $a = b = c = 11,116 \text{ \AA}$ (9009747.cif); **Cervantita** (α - Sb_2O_4), fase ortorrômbica ($\alpha = \beta = \gamma$); grupo espacial (P n a 21); $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 4,810 \text{ \AA}$ e $c = 11,760 \text{ \AA}$ (9012783.cif); **Clinocervantita** (β - Sb_2O_4); fase monoclinica ($\alpha = \beta \neq \gamma$); grupo espacial (c 1 2/c 1); $a = 12,061 \text{ \AA}$, $b = 4,836 \text{ \AA}$ e $c = 5,383 \text{ \AA}$ (9012517.cif) e **Valentinita** (β - Sb_2O_3), fase ortorrômbica ($\alpha = \beta = \gamma$); grupo espacial (P c c n); $a = 4,92 \text{ \AA}$, $b = 12,46 \text{ \AA}$ e $c = 5,42 \text{ \AA}$ (9007587.cif).

Um resultado interessante a ser destacado se resume ao tratamento térmico realizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, pois nesta temperatura ocorre o processo de transição de fase cristalina (α - $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Sb_2O_4) acompanhada pela reação de oxi-redução: $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$. A seguir destacam-se os resultados obtidos via espectroscopia Raman do tratamento térmico de

α -Sb₂O₃ em diferentes tempos a 500°C, visando traçar um perfil qualitativo da cinética de conversão entre as fases cristalinas α -Sb₂O₃ \rightarrow α -Sb₂O₄.

A figura 29 mostra os espectros Raman das fases cristalinas de óxido de antimônio do tratamento isotérmico da fase cristalina senarmonita (α -Sb₂O₃) a 500°C em diferentes tempos.

Figura 29:(a) Espectros Raman do tratamento térmico do α -Sb₂O₃ a 500°C em diferentes tempos e (b) estrutura da fase α -Sb₂O₄.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O tratamento térmico da fase α -Sb₂O₃ indica que até 1 hora e 30 minutos não ocorre o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$, visto que o perfil dos espectros Raman são semelhantes. Os espectros Raman referentes aos tratamentos térmicos de α -Sb₂O₃ em tempos superiores a 1 hora e 30 minutos apresentam uma mudança do perfil do espectro Raman em aproximadamente 202 cm⁻¹ devido ao surgimento da banda atribuída ao modo vibracional O – Sb³⁺ – O do poliedro tetragonal (SbO₄). Por outro lado, os espectros Raman com tempos de tratamento térmico superiores a 2 horas, verifica-se a presença de bandas em 404 e 467 cm⁻¹ referentes ao modo vibracional Sb³⁺ – O – Sb⁵⁺. O perfil das bandas em torno de 260 cm⁻¹ indica que o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$, bem como a mudança de fase cristalina α -Sb₂O₃ (cúbica) \rightarrow α -Sb₂O₄ (ortorrômbica) ocorre lentamente a 500°C, com a coexistência

das fases cúbica e ortorrômbica persistindo até após 3 horas de tratamento isotérmico. Após 6 horas de tratamento a 500 °C uma única fase, α - Sb_2O_4 , parece estar presente.

Quanto à preparação de vidros contendo óxido de antimônio (III), deve-se destacar as condições estruturais favoráveis para a formação de vidros proposta por Zachariassen (1932, p. 3841).

Segundo Zachariassen (1932, p. 3841), o óxido de antimônio (III) apresenta características favoráveis para a preparação de vidros. Embora numerosos trabalhos destacaram as características formadoras de vidros baseados em óxido de antimônio (III), sabe-se que este não apresenta capacidade de se vitrificar sozinho, e pelo menos uma pequena porcentagem de outros óxidos deve ser adicionada a composição para se obter vidros (TERASHIMA *et al.*, 1996). Como visto acima, o tratamento térmico do óxido de antimônio (III) resulta na formação de diferentes fases cristalinas por meio de reações de oxi-redução ($\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$). Assim, parece razoável afirmar que vidros baseados em óxido de antimônio (III), fundidos em altas temperaturas, possam apresentar estruturas próximas àquelas citadas nos respectivos tratamentos térmicos realizados anteriormente.

Como relatado acima, a fase cristalina senarmonita (α - Sb_2O_3) apresenta espécies Sb^{3+} inseridos em um arranjo tetraédrico. Em altas temperaturas, obtém-se as fases cristalinas α - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_4 com sítios tetraédricos (Sb^{3+}) e octaédricos (Sb^{5+}). Segundo Zachariassen (1932), o arranjo tetraédrico favorece a formação de redes poliméricas estendidas na estrutura do vidro, por apresentar melhores condições estéricas e de coordenação entre tetraedros na estrutura amorfa. O aumento da concentração de α - Sb_2O_3 na composição vítrea aliada à alta temperatura de fusão dos materiais, permitem o surgimento de espécies Sb^{5+} em arranjos octaédricos. Vidros ricos em espécies octaédricas Sb^{5+} não atendem às condições favoráveis de formação de estruturas amorfas, o que favorece o processo de cristalização dos materiais, como será visto mais tarde no Capítulo 6.

Como conclusão preliminar, pode-se dizer que os resultados apresentados neste capítulo são de grande importância para o entendimento e interpretação dos resultados obtidos no estudo espectroscópico e estrutural dos vidros contendo óxido de antimônio (III).

A seguir serão destacados os resultados de caracterização térmica, estrutural e espectroscópica de vidros e vitrocerâmicas via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X por Policristais, Espectroscopia Eletrônica e por espalhamento Raman. Além disso, serão destacados os resultados da caracterização espectroscópica das

nanopartículas metálicas de Cu^0 presentes nos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ por espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a borda-K de absorção do Cu^0 (XANES) e Espectroscopia Eletrônica.

6 Vidros e Vitrocerâmicas

Neste capítulo serão abordados os resultados da síntese e caracterizações estrutural e espectroscópica dos vidros e vitrocerâmicas derivados dos sistemas $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$.

Para a preparação de vidros contendo nanopartículas metálicas via reações de oxirredução utilizando o Sb_2O_3 , é importante trabalhar com composições vítreas que ofereçam uma baixa viscosidade, visto que a alta viscosidade interfere diretamente na fusão, homogeneização e interação das espécies presentes na mistura durante o processo de fusão. Além disso, a temperatura de fusão não pode ser maior do que 1000°C , devido à perda de massa por sublimação e também devido à redução do Sb^{5+} à Sb^{3+} que acontece em altas temperaturas. Sendo assim, o polifosfato de sódio (NaPO_3) foi escolhido como um segundo formador de vidros, dando origem ao sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

O polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ é considerado um bom formador de vidro, pois apresenta baixa temperatura de fusão (630°C) e dá origem a vidros com baixa temperatura de transição vítrea, além de possibilitar uma boa solubilização do óxido de cobre e homogeneização entre as espécies durante o processo de fusão, devido à baixa viscosidade do material fundido (ARAÚJO *et al.*, 2006).

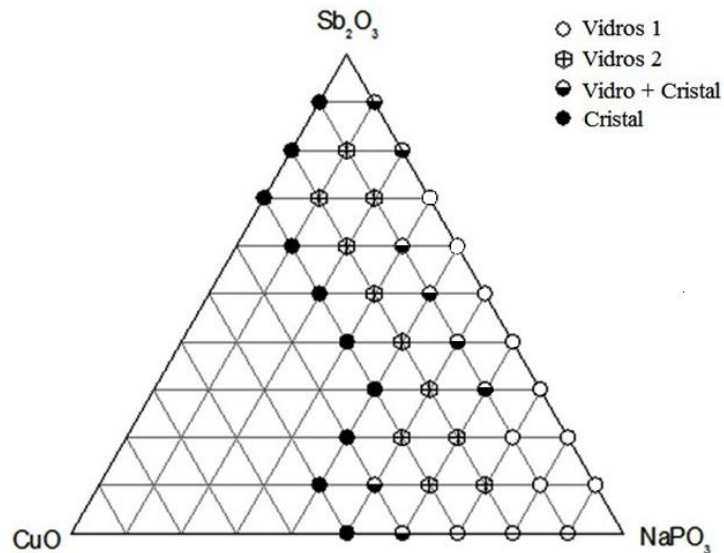
6.1 Diagrama ternário $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$

A figura 30 destaca o diagrama ternário dos vidros do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$, bem como as regiões de domínio vítreo, vitrocerâmicas e cristais obtidos a partir de diferentes composições vítreas fundidas a 1000°C .

Para o sistema binário $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ observa-se a presença de vidros transparentes entre 0,9 e 0,7 mol de polifosfato de sódio. Os vidros 0,1 e 0,2 mol de NaPO_3 apresentam características opacas. A impossibilidade de obtenção de materiais vítreos transparentes se deve ao aumento da concentração de Sb_2O_3 e diminuição de NaPO_3 , o que reduz a presença das cadeias polifosfáticas formadoras da rede polimérica do vidro, além da presença de grande

quantidade de íons Sb^{5+} octaedricamente coordenados. Como resultado, obteve-se no sistema binário que os vidros com 0,1 e 0,2 mol de NaPO_3 apresentam uma mistura de vidro e cristais.

Figura 30: Diagrama Ternário dos vidros do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O sistema binário $\text{NaPO}_3 - \text{CuO}$ mostrou que é possível obter vidros azuis transparentes na faixa de concentração entre 0,1 e 0,3 mol de CuO . Acima de 0,4 mol de CuO , verifica-se o surgimento de vidros opacos de coloração azul intensa, e acima deste valor observa-se a dificuldade em se obter vidros transparentes, visto que a adição de CuO contribui para a quebra das longas cadeias polifosfáticas dando origem a cadeias curtas, influenciando diretamente nas propriedades vítreas dos materiais.

No diagrama ternário observa-se a presença de diferentes regiões de domínio vítreo: **Vidros 1** e **Vidros 2**. A região nomeada de vidros 1 corresponde a vidros transparentes que foram fundidos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. A região chamada de vidros 2 representa vidros que contêm altas concentrações de Sb_2O_3 fundidos em tempos inferiores a 5 minutos, pois o objetivo foi minimizar a perda de massa atribuída à sublimação do Sb_2O_3 durante a fusão das composições vítreas.

Na região 1 (vidros 1), destaca-se a obtenção de vidros azuis, verdes e marrons com 0,1 mol de CuO , figura 31. Observa-se que vidros com composições entre 0,1 e 0,6 mol de Sb_2O_3 são transparentes. Os difratogramas de Raios X dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ ($0,3 \geq x \geq 0,6$), destacados a seguir na figura 41, indicam a presença de *vidros + cristais*.

Vidros com 0,7 e 0,8 mol de Sb_2O_3 são opacos. Observa-se que tanto no sistema binário $\text{NaPO}_3 - \text{CuO}$ quanto no ternário $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$, não foi possível obter vidros que contenham quantidades superiores a 0,5 mol de CuO .

Neste sistema, observa-se a presença de vidros azuis, verdes e marrons. O resultado preliminar da mudança de coloração dos vidros com o aumento da concentração de Sb_2O_3 na composição vítrea, mantendo-se fixa a concentração de CuO indica qualitativamente a ocorrência do processo de oxi-redução $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ nos vidros $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

Figura 31: Fotografia dos vidros $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

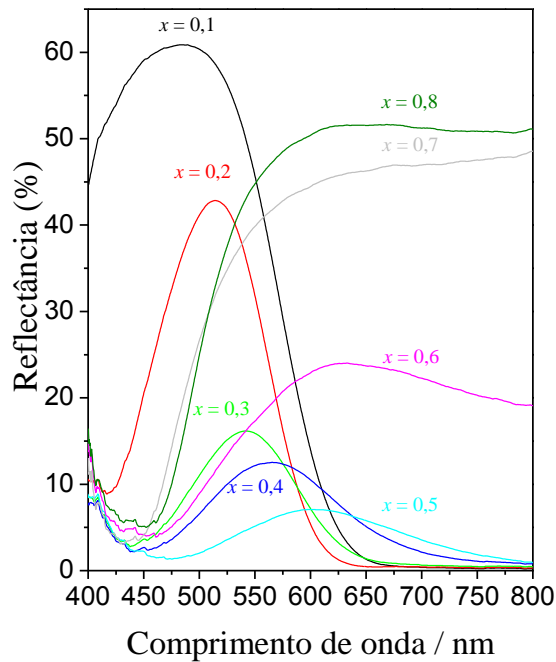


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Entre 0,1 e 0,3 mol de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, observa-se a transição de cor de azul para verde e entre 0,3 a 0,8 mol de verde para marrom. Este fato, no primeiro momento, mostra o potencial do óxido de antimônio (III) como agente redutor dos íons metálicos (Cu^{2+}) na matriz vítrea durante o processo de fusão da mistura. No decorrer deste documento, destacam-se alguns resultados mais conclusivos a respeito da presença das espécies Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 nos vidros, principalmente pelas técnicas de Absorção de Raios X (XANES) e Espectroscopia UV-VISÍVEL.

A figura 32 mostra os espectros de reflectância especular de alguns vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ obtidos na região entre 350 - 1100 nm. A partir dos espectros eletrônicos dos vidros, observa-se o deslocamento da banda de refletividade para regiões de maior comprimento de onda com a mudança da coloração dos materiais e aumento da concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ nas amostras vítreas.

Figura 32: Espectros de reflectância especular dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

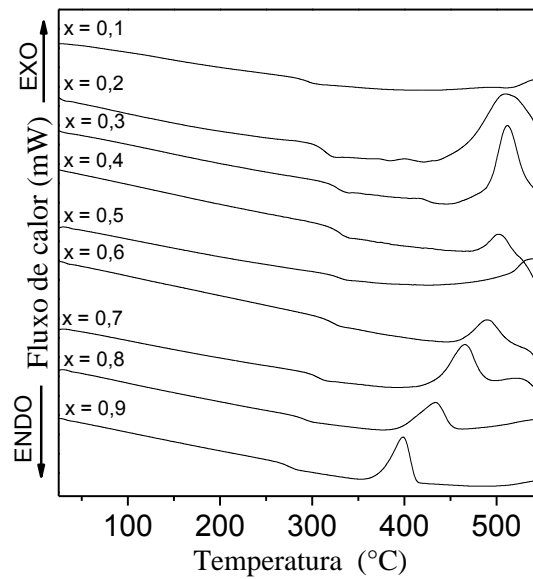
Como visto anteriormente na Figura 31, o sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ apresenta vidros azuis, verdes e marrons com o aumento da concentração de Sb_2O_3 na composição vítrea. Os espectros de reflectância dos vidros apresentam regiões de máxima reflectividade, ou seja, onde os vidros não apresentam absorção de luz. Por exemplo, o vidro de composição $0,8\text{NaPO}_3 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ apresenta coloração azul, logo apresenta uma banda larga com valor máximo de reflectividade em 487 nm. Por outro lado, com o aumento de Sb_2O_3 verifica-se a diminuição da intensidade da banda, além do deslocamento para regiões de maior comprimento de onda. Este comportamento pode estar associado à mudança de coloração dos vidros e alteração em virtude do processo de oxi-redução do $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ na matriz vítrea. Por exemplo, vidros com concentração superior a 0,5 mol de óxido de antimônio (III) apresentam bandas largas de reflectividade em quase toda extensão da região do espectro visível e baixa reflexão da região do azul (400 – 470 nm). Este comportamento espectroscópico sugere a possível aplicação destes materiais como filtros de absorção na região do visível, já que ocorrem processos de reflexão e absorção da radiação em determinadas faixas de comprimentos de onda em função da coloração dos vidros do $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

A seguir serão destacados os resultados da caracterização térmica dos vidros derivados do sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

6.2 Caracterização térmica dos vidros

Os resultados destacados nesta seção mostram as curvas DSC dos vidros dos sistemas binários $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$; $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{CuO}$ e do sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$. Destacam-se as principais temperaturas características de um vidro, como por exemplo, as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), além do comportamento da temperatura de transição vítrea em função da variação da composição química (x) das amostras estudadas. Para o sistema ternário destacam-se as curvas DSC de todos os vidros preparados com 0,1 mol de óxido de cobre.

Inicialmente serão discutidos os resultados da caracterização térmica dos vidros do sistema $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 0,1 e 0,9 mol de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. A figura 33 mostra as curvas DSC dos vidros $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25 e 550°C em cadinhos de alumínio. Verifica-se a presença das temperaturas de transição vítrea (T_g) para cada amostra, o que indica a característica vítrea dos materiais estudados, além dos picos exotérmicos referentes a cristalização do material.

Figura 33: Curvas DSC dos vidros binários do sistema $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$.

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A tabela 3 destaca os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e do parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) extraídos das curvas DSC dos vidros $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ com auxílio do programa TA-60WS.

Tabela 3: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$).

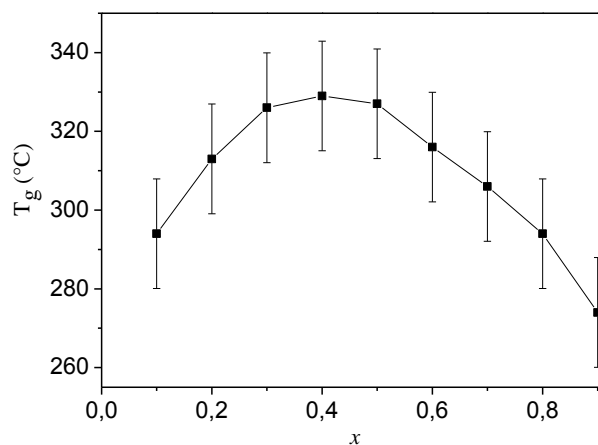
Composições vítreas	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
0,9NaPO ₃ - 0,1Sb ₂ O ₃	294	519	225
0,8NaPO ₃ - 0,2Sb ₂ O ₃	313	371	58
0,7NaPO ₃ - 0,3Sb ₂ O ₃	326	416	90
0,6NaPO ₃ - 0,4Sb ₂ O ₃	329	479	150
0,5NaPO ₃ - 0,5Sb ₂ O ₃	327	466	139
0,4NaPO ₃ - 0,6Sb ₂ O ₃	316	458	142
0,3NaPO ₃ - 0,7Sb ₂ O ₃	306	418	112
0,2NaPO ₃ - 0,8Sb ₂ O ₃	294	392	98
0,1NaPO ₃ - 0,9Sb ₂ O ₃	274	366	92

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Os valores dos parâmetros de estabilidade térmica indicam que o vidro $0,9\text{NaPO}_3 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ apresenta uma maior estabilidade em relação aos demais vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$. Isto sugere que o vidro $0,9\text{NaPO}_3 - 0,1\text{Sb}_2\text{O}_3$ apresenta uma maior faixa de trabalho, visto que o intervalo entre a diferença entre a temperatura do início da cristalização (T_x) e temperatura de transição vítrea (T_g) é de aproximadamente 225°C .

A figura 34 mostra o comportamento da temperatura de transição vítrea de vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ em função do aumento da concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ na composição vítrea. Um fator interessante a ser destacado se refere a dois comportamentos distintos das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos vidros, visto que inicialmente em baixas concentrações de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($0,1 \geq x \leq 0,4$ mol), observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea. Com o aumento da concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($0,5 > x \leq 0,9$ mol), percebe-se a diminuição dos valores de transição vítrea.

Figura 34: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^\circ\text{C}$) em função da composição x para o sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$.



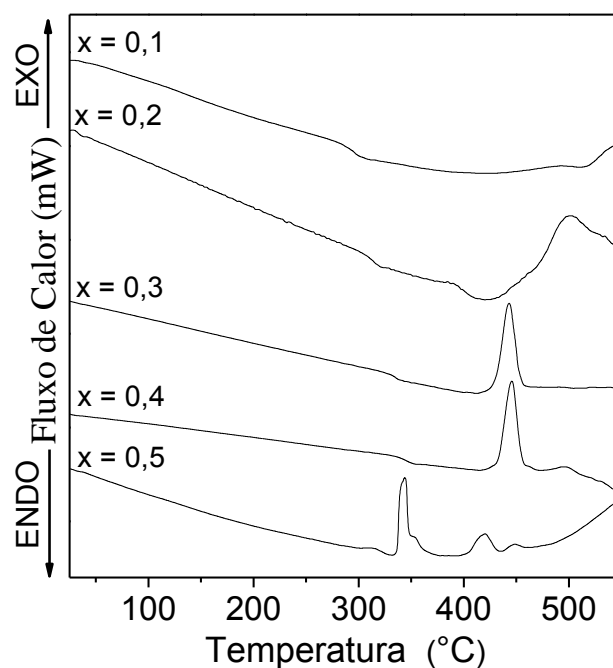
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O comportamento observado na figura 34 indica que inicialmente em baixas concentrações os átomos de antimônio podem estar conectando cadeias polifosfáticas adjacentes de tal forma a aumentar o grau de rigidez estrutural do material pela maior conectividade das longas cadeias polifosfáticas formadoras do vidro, resultando em maiores valores de temperaturas de transição vítrea até 0,4 mol de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Com a adição de concentrações superiores a 0,5 mol de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ nota-se que ocorre o processo contrário ao discutido anteriormente, ou seja, ocorre a diminuição dos valores de temperatura de transição vítrea, o que permite inferir uma diminuição da rigidez estrutural das longas cadeias

polifosfáticas formadoras do vidro, diminuindo a temperatura de relaxamento estrutural do material, ou seja, a passagem do estado sólido para estado viscoelástico. Este fato sugere o rompimento da cadeia polimérica formadora do vidro, o que ocasiona o surgimento de cadeias polifosfáticas menores, e leva à coordenação de átomos de antimônio aos oxigênios terminais (P-O_t). Além disso, conforme discutido acima, com o aumento da concentração de óxido de antimônio aumenta também a concentração de espécies hexacoordenadas, dificultando a formação do vidro e diminuindo drasticamente os valores do parâmetro de estabilidade $T_x - T_g$ (tabela 3).

A figura 35 mostra as curvas DSC para os vidros do sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$.

Figura 35: Curvas DSC dos vidros e vidros + cristais do sistema binário $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A tabela 4 abaixo, destaca os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) dos vidros $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$.

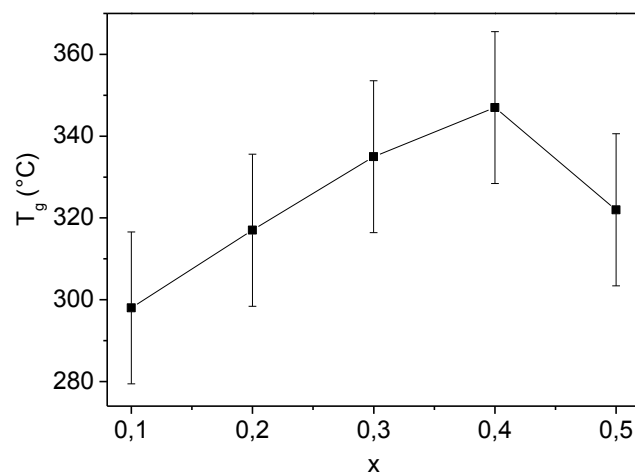
Tabela 4: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) para os vidros $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$.

Composições vítreas	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
0,9NaPO₃ - 0,1CuO	298	410	112
0,8NaPO₃ - 0,2CuO	317	431	114
0,7NaPO₃ - 0,3CuO	335	422	87
0,6NaPO₃ - 0,4CuO	347	430	83
0,5NaPO₃ - 0,5CuO	322	337	15

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O gráfico da figura 36 relaciona o comportamento da temperatura de transição vítrea dos vidros $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{CuO}$ em função da composição (x). Verifica-se um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros de composição entre $(0,1 \geq x \leq 0,4 \text{ mol})$, o que indica o aumento do grau de rigidez estrutural dos vidros com o aumento da concentração de óxido de cobre (II). Por outro lado, observa-se que o vidro $0,5\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3$ apresentou diminuição da temperatura de transição vítrea em relação aos vidros com composições $(0,2 \geq x \leq 0,4 \text{ mol})$, o que implica a devitrificação parcial do material, o que pode ser comprovado visualmente pela sua opacidade.

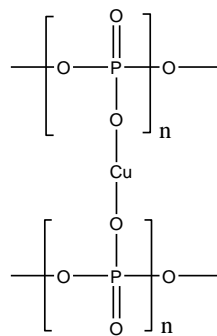
Figura 36: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g (°C) em função da composição x para o sistema binário $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O aumento da concentração de óxido de cobre (II) na composição vítrea ocasiona o aumento da temperatura de transição vítrea dos vidros de composição ($0,1 \geq x \leq 0,4$ mol). Isto sugere que até 0,4 mol de óxido de cobre (II), o Cu^{2+} pode estar se coordenando aos oxigênio terminais (P-O_t) cadeias polifosfáticas, possibilitando a conexão entre cadeias polifosfáticas adjacentes (P-O-Cu-O-P). Este comportamento aumenta a rigidez estrutural dos vidros resultando em maiores valores de temperaturas de transição vítrea, figura 37.

Figura 37: Ilustração da proposta da coordenação dos íons Cu^{2+} aos oxigênios terminais (P-O_t) das cadeias polifosfáticas.

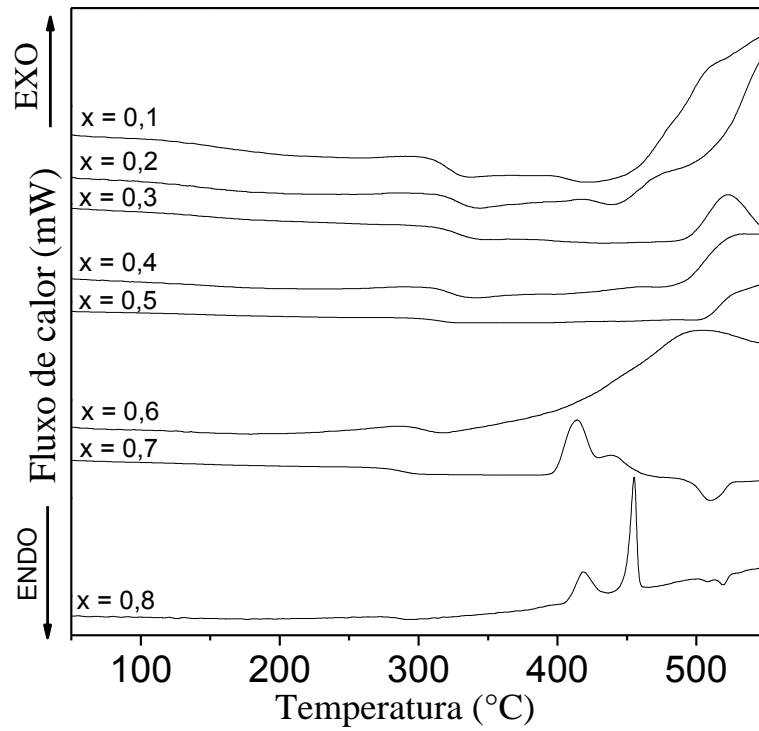


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Além disso, com o aumento da concentração de óxido de cobre ocorre uma diminuição constante do parâmetro ΔT , indicando que os vidros com grande quantidade desse óxido tentem à cristalizar mais facilmente.

E por fim, destaca-se a caracterização térmica dos vidros ternários $(1,0 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$. A figura 38 mostra as curvas DSC dos vidros.

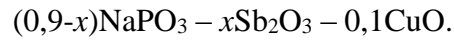
Figura 38: Curvas DSC dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e de estabilidade térmica para os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ encontram-se destacados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) para os vidros

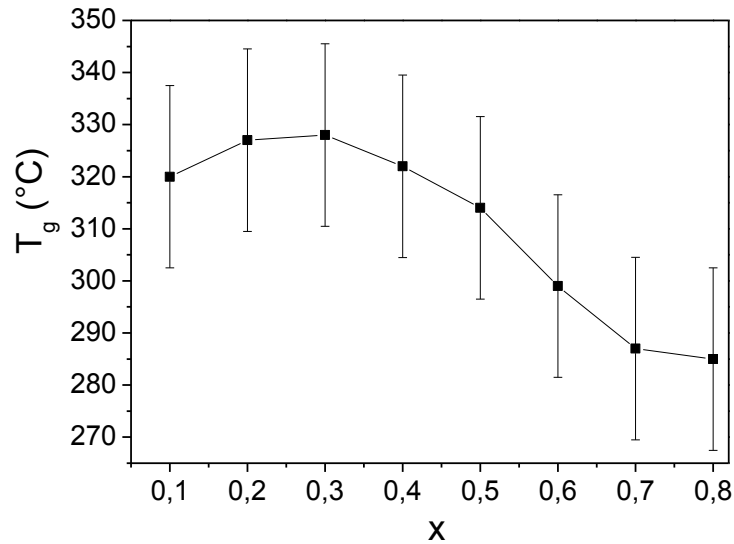


VIDROS	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	ΔT (°C)
0,8NaPO₃ – 0,1Sb₂O₃ – 0,1CuO	320	398	78
0,7NaPO₃ – 0,2Sb₂O₃ – 0,1CuO	327	418	91
0,6NaPO₃ – 0,3Sb₂O₃ – 0,1CuO	329	492	163
0,5NaPO₃ – 0,4Sb₂O₃ – 0,1CuO	323	485	162
0,4NaPO₃ – 0,5Sb₂O₃ – 0,1CuO	313	507	194
0,3NaPO₃ – 0,6Sb₂O₃ – 0,1CuO	302	328	26
0,2NaPO₃ – 0,7Sb₂O₃ – 0,1CuO	287	397	110
0,1NaPO₃ – 0,8Sb₂O₃ – 0,1CuO	285	407	122

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 39 mostra o perfil do comportamento da temperatura de transição vítrea em função da concentração de Sb_2O_3 (x) nos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

Figura 39: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g ($^{\circ}\text{C}$) em função da composição x para o sistema ternário $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

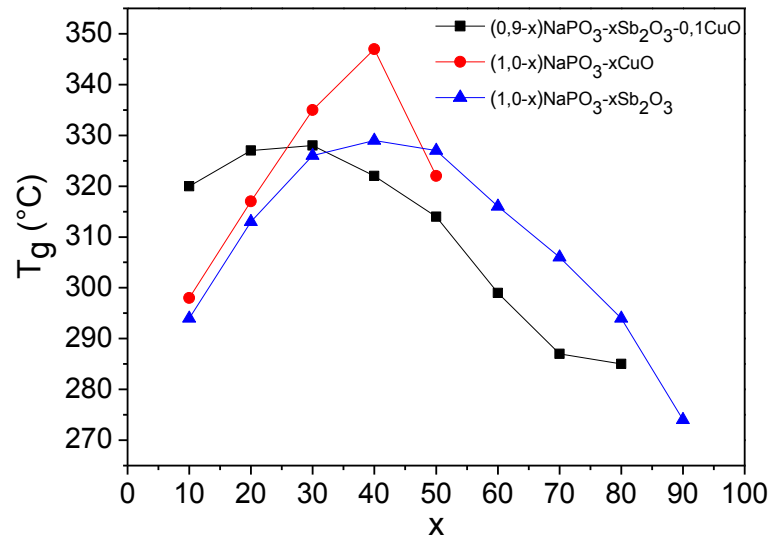


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Destaca-se a presença de dois comportamentos distintos para as temperaturas de transição vítrea (T_g) em função da concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e presença de CuO , figura 39: Entre $x = 0,1$ e $0,3$ há um aumento de 9°C na temperatura de transição vítrea, pois neste caso o antimônio pode estar se coordenando aos oxigênios terminais da cadeia polifosfática, (P-O_t), permitindo a ligação entre cadeias polifosfáticas adjacentes, resultando em valores mais altos de temperaturas de transição vítrea pelo aumento da rigidez estrutural do sistema, conforme discutido anteriormente nas curvas DSC dos vidros $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Por outro lado, entre $x = 0,3$ e $0,8$, observa-se uma diminuição acentuada da temperatura de transição vítrea em função do aumento da concentração de Sb_2O_3 , visto que ocorre a quebra das longas cadeias em cadeias poliméricas menores, refletindo na diminuição da temperatura de transição vítrea.

E por fim, o gráfico da figura 40 mostra de forma qualitativa o comportamento das temperaturas de transição vítrea em função de x para os vidros dos sistemas binários e ternário: $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

Figura 40: Comparação dos comportamentos das temperaturas de transição vítrea (T_g) para os vidros do sistema $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$; $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{CuO}$ e $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ em função do aumento da concentração x .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Em termos estruturais, a presença dos átomos de antimônio e cobre na composição vítrea desempenham um papel importante no processo formação dos vidros analisados, pois como discutido acima, em baixas concentrações de ambos, verificou-se um aumento da rigidez estrutural do material, o que indica uma maior conectividade entre cadeias poliméricas no vidro, no entanto em altas concentrações de CuO e Sb_2O_3 observa-se uma ação modificadora da rede vítrea através da diminuição acentuada da temperatura de transição vítrea nos sistemas binários e ternário.

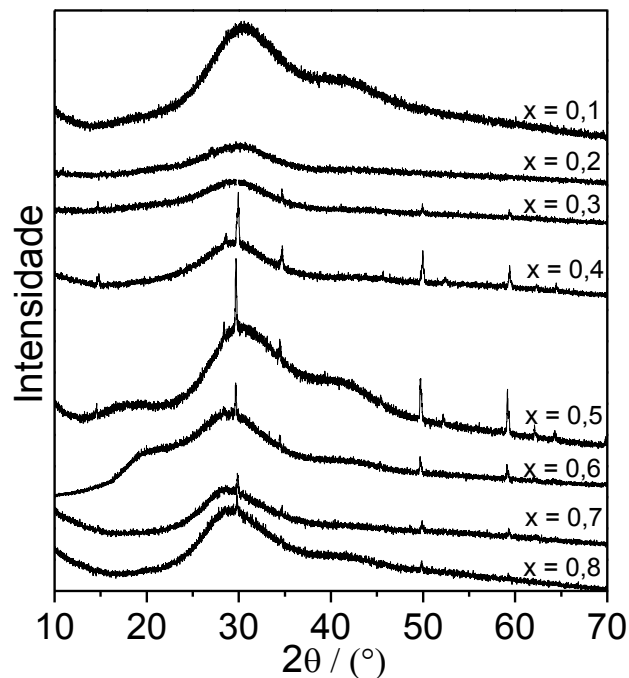
A seguir serão discutidos os resultados da caracterização Estrutural e Espectroscópica via Difração de Raios X por Policristais e Espectroscopia Raman dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

6.3 Caracterização Estrutural e Espectroscópica via Difração de Raios X por Policristais e Espectroscopia Raman dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$

Medidas de difração de Raios X por policristais, logicamente aliadas aos dados térmicos discutidos anteriormente, foram realizadas com o intuito de confirmar a natureza vítrea das amostras e identificar possíveis fases cristalinas presentes nas composições $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $(1,0-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3$. Além disso, foram obtidas informações estruturais dos vidros a curto alcance pela espectroscopia Raman usando radiação excitante em 785 nm.

A figura 41 mostra os difratogramas dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3- 0,1\text{CuO}$ obtidos entre 10 e 70°. Observa-se a presença de um halo amorfo entre 20 e 40° para todos os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, o que indica a característica amorfa dos materiais (desordem a longo alcance). A presença do halo de difração é um comportamento típico de materiais vítreos, nos quais não há ordenamento estrutural periódico a longo alcance, pois os vidros são obtidos por resfriamento rápido, não havendo tempo para o arranjo ordenado de átomos e formação de uma estrutura periódica repetitiva. Além disso, pode-se dizer que há grande quantidade de fase amorfa e indícios de formação da fase cristalina pela interpretação dos difratogramas de Raios X dos vidros de composição $(0,3 \geq x \leq 0,8 \text{ mol})$, o que permite a identificação das fases cristalinas formadas durante o processo de formação do vidro.

Figura 41: Difratogramas de Raios X por Policristais dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

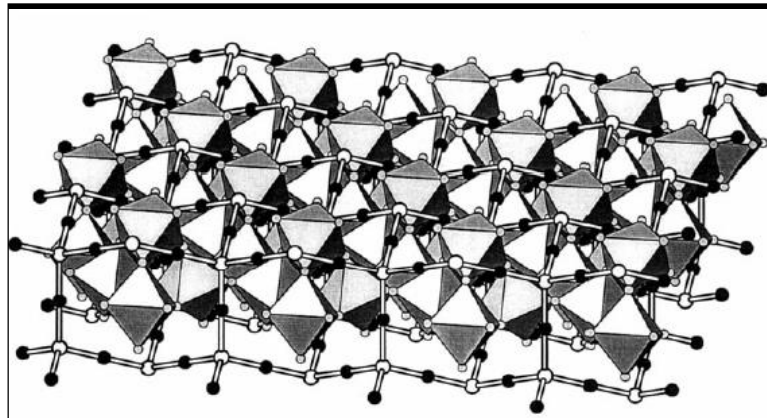
A presença de picos de difração nos difratogramas dos vidros ($0,3 \geq x \leq 0,8$ mol) se deve ao aumento da concentração de óxido de antimônio (III), visto que o Sb_2O_3 sofre processos oxidativos que geram fases cristalinas contendo diferentes arranjos geométricos ao redor do átomo de Sb: Sb^{3+} (sítio tetraédrico) e Sb^{5+} (sítio octaédrico). Como discutido no capítulo 5, sítios de Sb^{5+} hexacoordenados não favorecem a formação de redes vítreas tridimensionais. Destaca-se que os difratogramas de Raios X dos vidros ($0,4 \geq x \leq 0,6$ mol) fundidos por 5 minutos a 1000°C (**Vidros 1** – Diagrama ternário), apresentam picos de difração mais intensos que os vidros 0,7 e 0,8 fundidos em tempos inferiores a 5 minutos (**Vidros 2** – Diagrama ternário). A explicação deste comportamento, tem relação direta com o tempo de fusão das composições vítreas, pois vidros fundidos por 5 minutos favorecem a cinética de cristalização das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio nos vidros ($0,4 \geq x \leq 0,6$ mol), enquanto vidros contendo 0,7 e 0,8 mol fundidos em tempos que variam entre 3 e 5 minutos, não favorecem o mecanismo de nucleação e crescimento das fases cristalinas de maneira ordenada na estrutura dos vidros.

Verifica-se que os difratogramas de Raios X dos vidros apresentam picos de difração que segundo o banco de dados cristalográficos indicam a presença da fase cristalina derivada do

óxido de antimônio conhecida como Sb_6O_{13} (COD150001, JCPDS#21-0804), sistema cúbico; $a = 10,303\text{\AA}$; grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m:}2$ (WOODHAMS, *et al.*, 1971).

Segundo o trabalho de Inoue *et al.*, (2000, p. 131) a estrutura da Sb_6O_{13} é constituída por diferentes sítios de coordenação que envolvem diferentes estados de oxidação do antimônio Sb^{3+} e Sb^{5+} . A fórmula da fase cristalina Sb_6O_{13} pode ser representada por $(\text{Sb}(3+) \text{Sb}_2(5+) \text{O}_{13})$ ou $3(\text{Sb}_2\text{O}_{4.35})$. A figura 42 mostra a estrutura cristalina da fase Sb_6O_{13} , constituída por dois sítios octaédricos de Sb^{5+} e um sítio tetraédrico formado por Sb^{3+} .

Figura 42: Representação do plano (111) da fase cristalina Sb_6O_{13} , $(\text{Sb}(3+) \text{Sb}_2(5+) \text{O}_{13})$ ou $3(\text{Sb}_2\text{O}_{4.35})$.

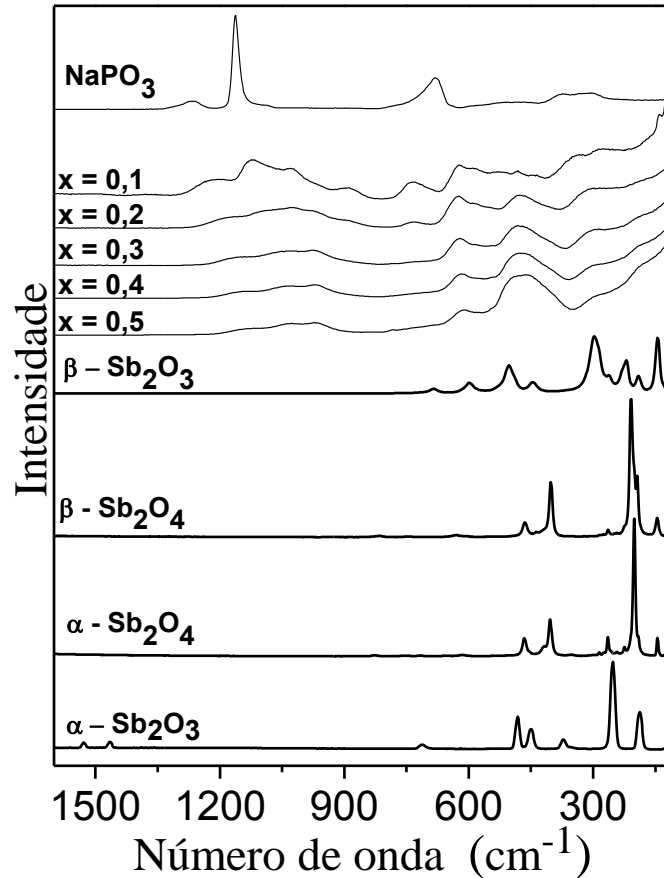


Fonte: Figura adaptada de INOUE *et al.*, 1990.

Os sítios octaédricos têm como elemento central o Sb (Sb^{5+}), enquanto os círculos brancos representam os sítios tetraédricos (Sb^{3+}). Os átomos de oxigênio são representados pelos círculos pretos.

Os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ tiveram suas estruturas investigadas a médio/curto alcance pela espectroscopia Raman. A figura 43 mostra a comparação dos espectros Raman dos vidros $x = 0,1$ a $0,5$ mol, das diferentes fases cristalinas α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 , além do NaPO_3 , em radiação excitante igual a 785 nm.

Figura 43: Espectros Raman: Polifosfato de sódio (NaPO_3), Vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ onde $x = 0,1$ a $0,5$ e das diferentes fases cristalinas: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$).



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

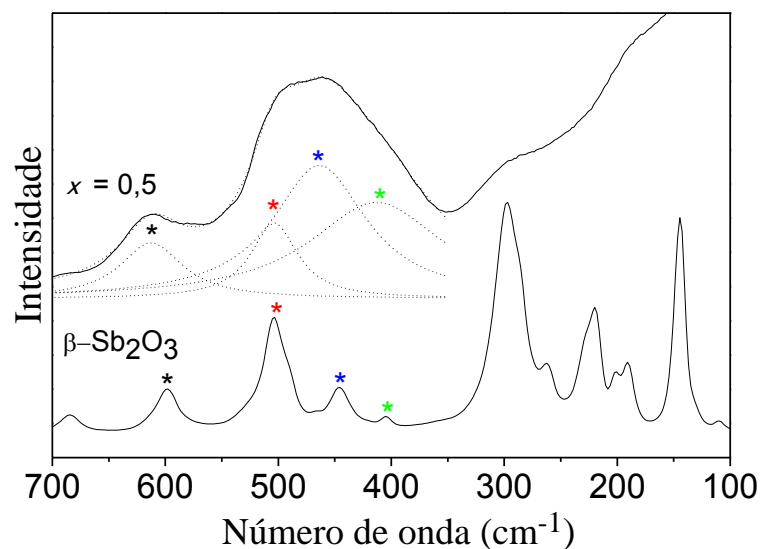
A comparação do espectro Raman do NaPO_3 com os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ mostra que na região entre 800 e 1300 cm^{-1} há predominância dos modos vibracionais da cadeia polifosfática do NaPO_3 nos vidros, principalmente em composições que apresentam uma elevada concentração de NaPO_3 . Pode-se destacar a presença dos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ em 1162 e 1267 cm^{-1} no espectro Raman do NaPO_3 . Por outro lado, observa-se que em regiões de menor número de onda, entre 100 e 700 cm^{-1} , os espectros Raman dos vidros apresentam bandas largas característica de materiais amorfos, podendo ser atribuídas aos modos vibracionais do Sb_2O_3 . Observa-se que o aumento da concentração de Sb_2O_3 nas composições vítreas acarreta o aumento das intensidades relativas dos modos vibracionais do Sb_2O_3 e diminuição da intensidade relativa dos modos vibracionais do polifosfato de sódio, pelo efeito da diminuição da concentração e quebra das longas cadeias polifosfáticas, conforme discutido na interpretação das curvas DSC dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$.

A comparação inicial dos espectros Raman dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com os espectros Raman das fases $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (fase mais estável em baixa temperatura) e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (fase mais estável em alta temperatura) fica comprometida pelo fato dos espectros Raman dos vidros apresentarem bandas largas na região de predominância dos modos vibracionais de ambas as fases: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Como discutido anteriormente, na parte experimental deste trabalho, os precursores utilizados para a preparação dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ foram fundidos a 1000°C . Isto pode indicar inicialmente, de forma qualitativa, que a estrutura a curto alcance do antimônio predominante nos vidros após a fusão dos materiais é a valentinita ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$), visto que esta é a fase cristalina mais estável em altos valores de temperatura (VOIT *et al.*, 2009).

A figura 44 mostra o ajuste do espectros Raman do vidro $0,4\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ com o espectro Raman da fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ obtida através do tratamento térmico da fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ a 1000°C por 24 horas, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Os asteriscos indicam os ajustes das bandas da valentinita ao espectro Raman do vidro $x = 0,5$.

Figura 44: Ajuste do espectro Raman do vidro de composição $0,4\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com o espectro Raman da $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Comparação do ajuste do espectro Raman do vidro $0,4\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com a fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O espectro Raman do vidro $0,4\text{NaPO}_3 - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ apresenta bandas largas na região entre 400 e 700 cm^{-1} , o que dificulta a atribuição dos modos vibracionais e identificação

da fase cristalina derivada do óxido de antimônio no material estudado. Através do ajuste das bandas do espectro Raman do vidro $0,4\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ foi possível inferir, de forma qualitativa, a predominância dos modos vibracionais da fase $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ na estrutura do vidro, o que sugere a fase cristalina valentinita, ($\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$), como a mais estável em altos valores de temperatura, o que corrobora com os resultados de (SOM *et al.*, 2009).

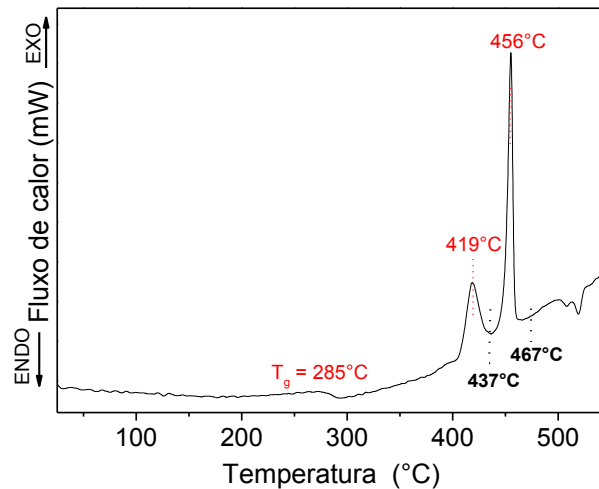
6.4 Caracterização Estrutural e Espectroscópica via Difração de Raios X por policristais e espectroscopia Raman das vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$

A seguir será destacada a caracterização espectroscópica e estrutural das vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$.

Ao longo do texto serão utilizados códigos de nomeação para as vitrocerâmicas analisadas: Os códigos **108010-437°C** e **108010-467°C** se referem as vitrocerâmicas obtidas a partir da cristalização do $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ a 437 e 467°C por 3 horas. Por outro lado, o código **3070-410°C**, faz referência a vitrocerâmica obtida a partir do vidro $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ tratado termicamente a 410°C por 2 horas.

Inicialmente, destaca-se a figura 45 que mostra a curva DSC do vidro $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$, bem como os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica (ΔT) destacados anteriormente na tabela 5. Verifica-se a presença de dois picos exotérmicos com intensidades distintas, atribuídos a cristalização do material em aproximadamente 419°C e 456°C. Para a caracterização individual das fases cristalinas, optou-se em realizar a devitrificação do vidro $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ em temperaturas superiores a temperatura máxima de cristalização, mais precisamente em 437°C e 467°C por 3 horas em fornos, figura 45.

Figura 45: Curva DSC do vidro $0,1\text{NaPO}_3-0,8\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$.



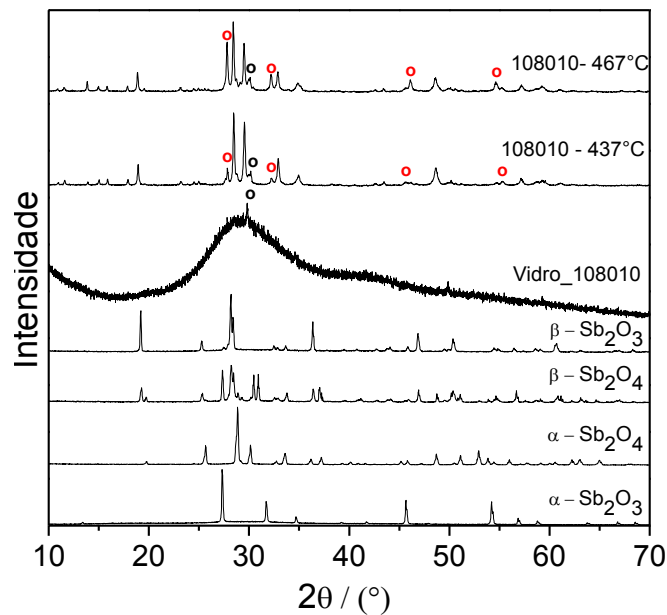
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A partir da completa cristalização dos vidros nas temperaturas especificadas acima, foram realizadas medidas de Difração de Raios X por Policristais e espalhamento Raman para se obter informações estruturais a longo e médio alcances dos materiais resultantes.

A figura 46 mostra a comparação dos difratogramas de Raios X das diferentes fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III): $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, com os difratogramas de Raios X do vidro $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e das vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ obtidas em 437 e 467°C.

Inicialmente percebe-se, como já discutido anteriormente, o caráter amorfo do vidro $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ pela presença do halo de difração (é observado apenas um pico muito pouco intenso, o qual pode ser atribuído à fase Sb_6O_{13}). Por outro lado, os difratogramas das vitrocerâmicas *108010-437°C* e *108010-467°C* mostram devitrificação do vidro precursor, em virtude da evolução da cristalização das fases cristalinas derivadas do Sb_2O_3 com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 46: Difratoograma de Raios X das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).



Obs.: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 ; vidro $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ obtidos em 437°C (108010 - 437°C) e $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ ($108010 - 467^\circ\text{C}$).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Através da comparação dos difratogramas das vitrocerâmicas $108010-437^\circ\text{C}$ e $108010-467^\circ\text{C}$, verifica-se o mesmo perfil estrutural a longo alcance para ambas as vitrocerâmicas. Os círculos em vermelho destacados nos difratogramas de Raios X representam o aumento da cristalinidade da vitrocerâmica $108010 - 467^\circ\text{C}$ em relação vitrocerâmica $108010 - 437^\circ\text{C}$. A atribuição de todos os picos de difração das vitrocerâmicas 108010 torna-se uma tarefa complicada, pois verifica-se a coincidência de picos de difração de praticamente todas as fases cristalinas do óxido de antimônio: α - Sb_2O_3 , α - Sb_2O_4 , β - Sb_2O_4 e β - Sb_2O_3 .

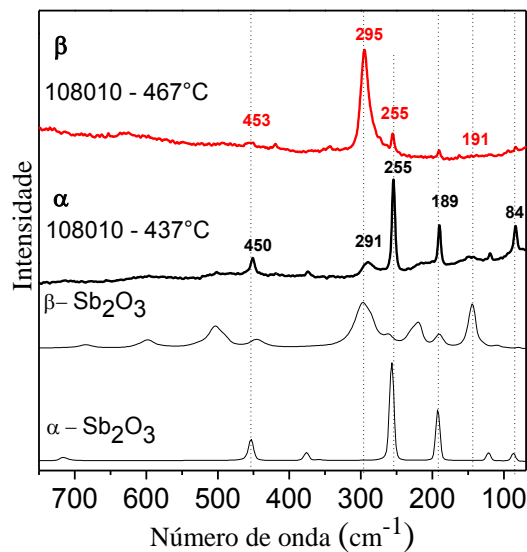
Por outro lado, a partir da espectroscopia Raman pôde-se obter informações espectroscópicas a curto/médio alcance das estruturas das vitrocerâmicas. A figura 47 mostra os espectros Raman das fases cristalinas α - Sb_2O_3 e β - Sb_2O_3 comparados aos espectros Raman das vitrocerâmicas 108010 estudadas acima.

Conforme mencionado no capítulo 5, as fases polimorfas α - Sb_2O_3 e β - Sb_2O_3 apresentam o Sb^{3+} como espécie central em um arranjo tetraédrico, mas em diferentes sistemas cristalinos, sendo a primeira fase cúbica e a segunda ortorrômbica. Em se tratando de fases polimorfas, observa-se a coincidência de bandas atribuídas aos modos vibracionais da senarmonita

(α - Sb_2O_3) e valentinita (β - Sb_2O_3) nos espectros Raman das vitrocerâmicas 108010 obtidas em 437 e 467°C.

Observa-se que o perfil dos espectros Raman da vitrocerâmica 108010-437°C é similar ao espectro Raman da fase cristalina senarmonita (α - Sb_2O_3), mas apresenta bandas de intensidades baixas coincidentes com a fase valentinita (β - Sb_2O_3), o que indica um processo cinético lento de conversão entre as fases α - $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta$ - Sb_2O_3 . Quanto à presença de α - Sb_2O_3 na vitrocerâmica destacam-se a presença de bandas atribuídas aos modos vibracionais: $\delta_{\text{as}}(\text{SbO}_2) + \delta_{\text{as}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 84 cm^{-1} ; $(\delta_{\text{as}}(\text{SbO}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O}))$ em 189 cm^{-1} ; $\delta_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 255 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 375 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 450 cm^{-1} coincidentes com o espectro Raman da α - Sb_2O_3 . Por outro lado, verifica-se indícios da cristalização a curto alcance da fase β - Sb_2O_3 pela presença do modo vibracional atribuída ao $\delta_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 291 cm^{-1} .

Figura 47: Espectros Raman das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).



Obs.: α - Sb_2O_3 e β - Sb_2O_3 e dos vidro $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ obtidos em 437°C (108010 - 437°C) e $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ (108010- 467°C).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A partir da interpretação do espectro Raman da vitrocerâmica 108010-467 °C, verifica-se um perfil comparável com o espectro Raman da fase cristalina valentinita β - Sb_2O_3 . O espectro Raman da vitrocerâmica 108010-467°C apresenta bandas em $\delta_{\text{r}}\text{SbO}_2$ (*twisting*) 191

cm^{-1} ; $\delta_s(\text{SbO}_3) + \delta_s(\text{Sb}_2\text{O})$ 255 cm^{-1} ; $\delta_{sc}(\text{SbO}_2)$ (*scissoring*) 295 cm^{-1} e $\nu_s(\text{SbO}_3) + \nu_s(\text{Sb}_2\text{O})$ 453 cm^{-1} , que são características da fase citada.

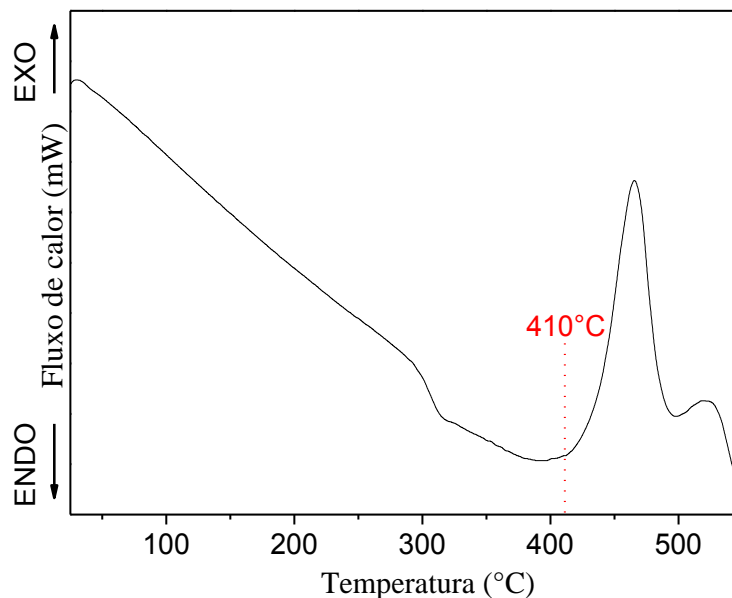
A partir dos resultados obtidos via espectroscopia Raman pode-se dizer que a estrutura local da vitrocerâmica 108010-437°C apresenta um arranjo próximo ao da fase cristalina $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Em contrapartida, o espectro Raman da vitrocerâmica 108010-467 °C indica localmente a conversão: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Logo, conclui-se que o primeiro pico exotérmico presente na curva DSC do vidro 0,1NaPO₃ – 0,8Sb₂O₃ – 0,1CuO em 437°C pode ser atribuído ao processo de cristalização da fase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. O aumento da temperatura favorece a cinética de cristalização, logo verifica-se em 467°C um segundo pico de cristalização é atribuído à fase cristalina $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

A seguir serão destacados resultados de caracterização estrutural e espectroscópica do vidro e vitrocerâmica de composição 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃ via Espectroscopia Raman e Difração de Raios X por Policristais.

A figura 48 destaca a curva DSC, além da temperatura de 410°C empregada na cristalização do vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃, conforme discutido no item 6.2.

Figura 48: Curva DSC do vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃.



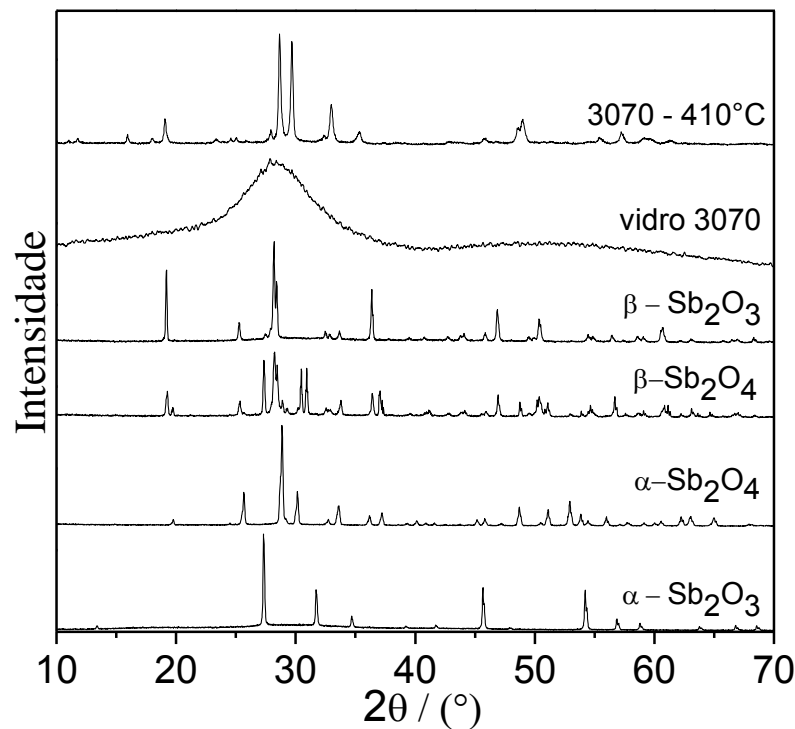
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 49 mostra os difratogramas de Raios X da vitrocerâmica 3070-410°C, do vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃ e das respectivas fases cristalinas: $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$

entre 10 e 70°. O difratograma de Difração de Raios X do vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃ apresenta o halo de difração entre 20 e 40° indicando a característica amorfa do material. O difratograma de Raios X da vitrocerâmica 3070-410°C indica a presença de picos de difração, o que indica a devitrificação do vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃.

Assim como nos difratogramas das vitrocerâmicas 108010, verifica-se a coincidência de picos de difração da vitrocerâmica 3070-410°C com as demais fases cristalinas: α -Sb₂O₃, α -Sb₂O₄, β -Sb₂O₄ e β -Sb₂O₃, o que sugere uma mistura de fases cristalinas de óxidos de antimônio a longo alcance na estrutura da vitrocerâmica 3070-410°C.

Figura 49: Difratograma de Raios X das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).



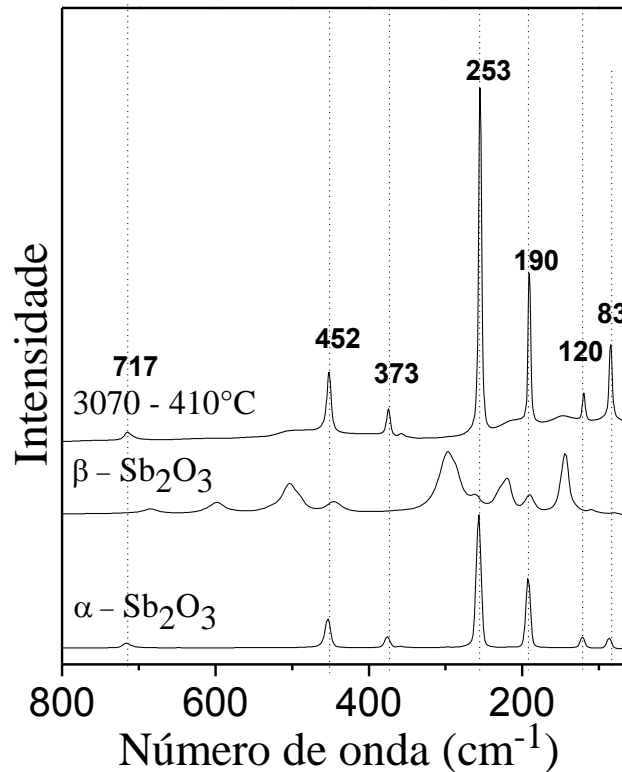
Obs.: α -Sb₂O₃, α -Sb₂O₄, β -Sb₂O₄ e β -Sb₂O₃; vidro 0,3NaPO₃-0,7Sb₂O₃ e vitrocerâmica 0,3NaPO₃ - 0,7Sb₂O₃ obtida em 410°C (3070 - 410°C) por 2 horas.

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 50 mostra a caracterização espectroscópica via espectroscopia Raman das fases cristalinas α -Sb₂O₃ e β -Sb₂O₃ com a vitrocerâmica 3070-410°C usando radiação excitante em 785 nm. Verifica-se que o perfil do espectro Raman da vitrocerâmica 3070-410°C é próximo ao

espectro Raman da fase cristalina (α - Sb_2O_3), visto que há coincidência dos modos vibracionais em: $\delta_{\text{as}}(\text{SbO}_2) + \delta_{\text{as}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 83 e 120 cm^{-1} ; $\delta_{\text{as}}(\text{SbO}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 190 cm^{-1} ; $\delta_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \delta_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 253 cm^{-1} ; $\nu_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 373 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{SbO}_3) + \nu_{\text{s}}(\text{Sb}_2\text{O})$ em 452 cm^{-1} .

Figura 50: Espectros Raman das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio (III).



Obs.: O código 3070-410°C, faz referência a composição do vidro $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ tratado termicamente a 410°C por 2 horas.

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Logo, pode-se dizer que a estrutura cristalina formada após a preparação da vitrocerâmica 3070-410°C se assemelha a estrutura cristalina da fase senarmonita (α - Sb_2O_3).

Através da comparação dos resultados obtidos via espectroscopia Raman, observa-se preferencialmente em ambas as vitrocerâmicas derivadas dos vidros $0,1\text{NaPO}_3\text{-}0,8\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$, a cristalização a curto alcance da fase cristalina do óxido de antimônio (III), conhecida como (α - Sb_2O_3). Por outro lado, a comparação dos difratogramas de Raios X dos vidros $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,6\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ mostra que vidros com

altas concentrações de óxido de antimônio (III) na presença de CuO tendem a se cristalizar mais facilmente que vidros binários ricos em Sb₂O₃ sem a presença de CuO.

A seguir serão discutidos resultados que indicam a presença de cobre metálico em escala nanométrica em vidros (0,9-x)NaPO₃-xSb₂O₃-0,1CuO, obtidos durante o processo de fusão dos materiais precursores via reação redox $\text{Sb}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + \text{Cu}^0$.

7 Caracterização de cobre metálico em vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$

O principal objetivo do trabalho se baseou na ideia de se preparar vidros contendo nanopartículas metálicas, especialmente nanopartículas de cobre metálico, utilizando como agente redutor o óxido de antimônio (III). A grande maioria dos trabalhos científicos relacionados à produção de vidros contendo nanopartículas metálicas relata a produção de materiais contendo NPs de prata e ouro (RIVERA *et al.*, 2012).

O objetivo central deste capítulo é destacar os resultados do principal foco deste trabalho que tem relação com a preparação de nanopartículas metálicas de Cu^0 em vidros baseados em óxido de antimônio (III), por meio do processo de fusão seguido do resfriamento rápido do material fundido entre placas metálicas, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. Ao longo do capítulo 7, serão destacados os resultados obtidos via Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a borda-K de absorção do Cu (XANES) e Espectroscopia UV-VISÍVEL.

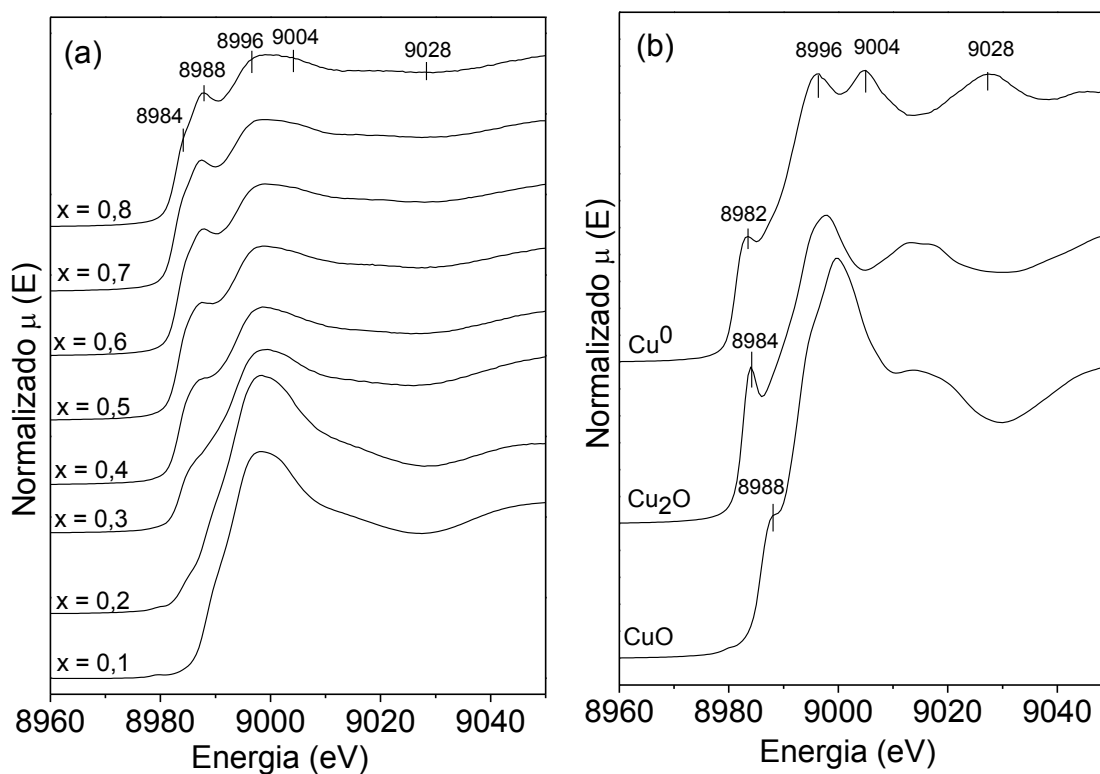
7.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a borda de absorção (XANES)

A obtenção dos espectros XANES fornece de forma qualitativa informações quanto à presença das diferentes espécies derivadas do cobre (Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0), a fim de verificar se o processo de oxi-redução $\text{Sb}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + \text{Cu}^0$ na presença do agente redutor $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Para o melhor entendimento da técnica de Absorção de Raios X próxima a borda de absorção (XANES), o apêndice I mostra de forma resumida os princípios teóricos e informações relevantes que se podem extrair através da Absorção de Raios X com ênfase na região conhecida como XANES.

Sendo assim, como relatado no capítulo 4, as medidas de Espectroscopia de Absorção de Raios - X (XANES), foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP, na borda K do cobre (8982,0 eV).

A figura 51(a) mostra os espectros XANES dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ comparados com os materiais de referência CuO , Cu_2O e Cu metálico, figura 51(b). A posição da borda de absorção dos compostos de referência CuO , Cu_2O e Cu^0 está localizada em 8988,0; 8984,0 e 8982,0 eV, respectivamente.

Figura 51: (a) Espectros XANES da borda-K do Cu para os vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ onde $x = 0,1$ a $0,8$ (b) e dos compostos de referência: CuO , Cu_2O e Cu^0 .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O deslocamento da borda de absorção dos espectros XANES dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ para regiões menos energéticas está atribuída a redução do número de oxidação do átomo absorvedor, ou seja, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, figura 51(a). Este resultado sugere que o aumento da concentração de Sb_2O_3 na composição vítrea contribui para o processo de redução $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ durante o processo de preparação dos vidros sem a necessidade de tratamento térmico.

Com base na comparação dos espectros XANES dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com os espectros XANES dos respectivos precursores: CuO , Cu_2O e Cu^0 , verifica-se de forma qualitativa a presença das três espécies derivadas do cobre Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 em vidros que apresentam concentrações superiores a 0,3 mol de óxido de antimônio (III). Na verdade, as espécies Cu^{2+} e Cu^+ se encontram na forma de seus respectivos óxidos, CuO e Cu_2O na estrutura dos vidros, já que se observa a coincidência das bordas de absorção de ambos nos espectros XANES dos vidros em aproximadamente 8984eV (CuO) e 8988eV (Cu_2O).

A presença dos íons Cu^{2+} e Cu^+ nos vidros além do cobre metálico pode ser verificada no espectro XANES do vidro de composição $x = 0,8$, já que este apresenta a maior concentração de óxido de antimônio (III) de todas as composições analisadas. Os indícios da presença do cobre metálico podem ser vistos através da comparação dos espectros XANES dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ com o espectro XANES do padrão Cu^0 , através da mudança do perfil na definição dos espectros XANES na região entre 9000-9050 eV, principalmente em 9028 eV, onde o pico no espectro do Cu^0 contrasta com o “vale” nos espectros dos íons Cu^{2+} e Cu^+ .

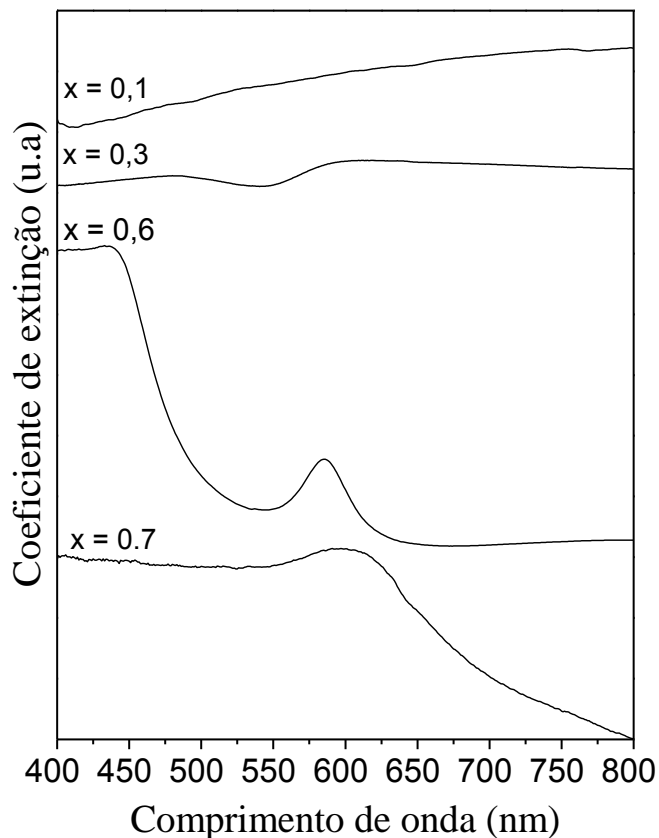
A seguir serão destacados os resultados obtidos via espectroscopia Eletrônica dos vidros ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) que confirmam a presença de cobre metálico em escala nanométrica pela absorção de plasmons de superfície.

7.2 Caracterização Espectroscópica dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6$ e $0,7$) via Espectroscopia Eletrônica

Os resultados de Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima a borda-K de absorção (XANES) para os vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ forneceram informações qualitativas sobre o processo de redução: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ e fortes indícios da presença de partículas metálicas de Cu^0 na matriz vítrea. A caracterização dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ por meio da espectroscopia eletrônica permite a obtenção de dados que indicam as dimensões nanométricas das partículas metálicas de Cu^0 através da banda de absorção de plasmon de superfície (SPR) na região do visível do espectro eletromagnético.

A figura 52 mostra o espectro de extinção SPR dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, onde $x = 0,1; 0,3; 0,6$ e $0,7$ mol. A comparação dos espectros de extinção SPR mostram a presença de uma absorção em 585 e 604 nm nos vidros $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ e $0,2\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, atribuída à banda de absorção do plasmon de superfície das nanopartículas metálicas de Cu^0 presentes nos vidros.

Figura 52: Espectros de extinção (SPR) dos vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, onde $x = 0,1; 0,3; 0,6$ e $0,7$.



Obs.: Intensidade do espectro $x = 0,7$ ($\times 4$).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A maior largura da banda em 604 nm pode indicar uma maior distribuição de tamanhos das nanopartículas de cobre metálico. Este comportamento está de acordo com os resultados de absorção de Raios X (XANES), como já discutido, visto que ocorre o processo de oxi-redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ com o aumento da concentração do agente redutor $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Por outro lado, os espectros de absorção SPR do vidro azul ($x = 0,1$) e verde ($x = 0,3$) (figura 52), não apresentaram absorção associada à presença de nanopartículas de Cu^0 entre 500 e 600 nm aproximadamente, indicando a ausência de nanopartículas de cobre na matriz vítrea. Esta ausência de cobre metálico nos vidros ($x = 0,1$ e $0,3$) é atribuída a baixa concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, insuficiente para promover a redução $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$.

No capítulo 8, serão destacados resultados obtidos via espectroscopia Raman-Fluorescência da intensificação da emissão fluorescente do íon Er^{3+} em vidros

$(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$, relacionada com o processo de transferência de energia entre o plasmon de superfície das nanopartículas metálicas de Cu^0 para os níveis de energia do íon Er^{3+} .

Além disso, serão destacados resultados da caracterização térmica e espectroscópica dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Difração de Raios X por Policristais.

8 Vidros de baseados em Sb_2O_3 contendo nanopartículas de cobre dopados com Er_2O_3

A possibilidade de se incorporar íons terras raras em vidros que contenham NPs metálicas já vem sendo explorada, visando o aumento da fluorescência pela presença do plasmon de superfície (DE CAMPOS *et al.*, 2012).

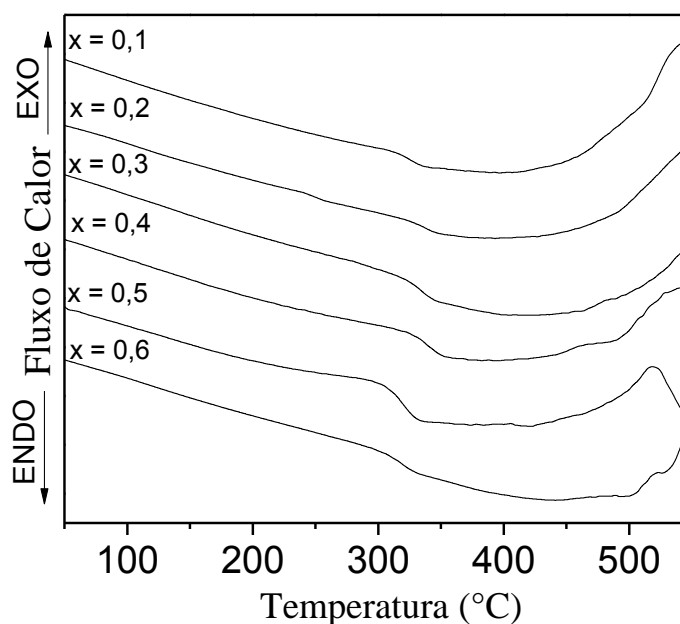
O objetivo deste capítulo é mostrar resultados da caracterização térmica, estrutural e espectroscópica de vidros do sistema: $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$; $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1$) e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

Ao longo deste capítulo serão destacados resultados da caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X por Policristais, Espectroscopias Raman-Fluorescência e Eletrônica para os vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. Os vidros sem a presença de óxido de cobre, $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, foram caracterizados por Difração de Raios X por Policristais e Espectroscopia Raman-Fluorescência.

8.1 Caracterização via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e por Difração de Raios X por Policristais de vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ dopados com Er_2O_3

A figura 53 mostra as curvas DSC dos vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. Verifica-se que todas as amostras analisadas apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), o que mostra o caráter vítreo das amostras. Por outro lado, observa-se os valores de temperatura de devitrificação dos vidros pela presença de picos exotérmicos em temperaturas superiores aos valores (T_g).

Figura 53: Curvas DSC para os vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A tabela 6 destaca os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de devitrificação (T_x) e parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g) para o sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

Tabela 6: Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x) dos vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

Fonte:

Composições vítreas (mol)	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
$0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	326	445	119
$0,695\text{NaPO}_3-0,2\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	341	445	104
$0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	340	492	152
$0,495\text{NaPO}_3-0,4\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	341	485	144
$0,395\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	320	507	187
$0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$	321	451	130

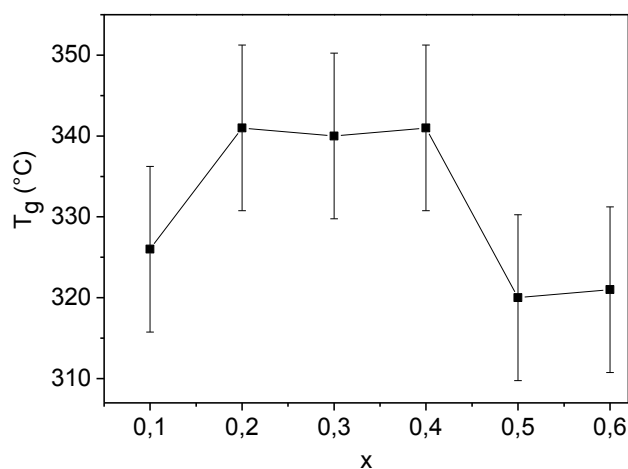
ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Os vidros de composição: $0,695\text{NaPO}_3-0,2\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,2$); $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) e $0,495\text{NaPO}_3-0,5\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,4$) foram os materiais que apresentaram os maiores valores de temperatura de transição vítrea (T_g), 341, 340, 341°C, respectivamente.

Por outro lado, o vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) apresentou menor temperatura de transição vítrea igual a 302°C. A obtenção dos parâmetros de estabilidade térmica (T_x-T_g) dos vidros indica que o vidro $x = 0,5$ apresenta uma maior estabilidade térmica em relação aos demais vidros analisados. Embora os vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ apresentem 0,5 mol% de Er_2O_3 , verifica-se que as composições vítreas intermediárias ($x = 0,2$; 0,3 e 0,4 mol) apresentam temperaturas de transição vítrea superiores aos valores de T_g apresentados anteriormente para os vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$.

A figura 54 mostra o gráfico que relaciona o comportamento da temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ em função de x . Verifica-se um comportamento similar ao perfil das temperaturas de transição vítrea obtidas para o sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, visto que o aumento da concentração de óxido de antimônio (III) provoca o aumento da T_g entre $x = 0,1$ e 0,3, resultando no aumento da rigidez estrutural do vidro. Por outro lado, vidros com alta concentração de óxido de antimônio ($x = 0,5$ e 0,6) tiveram um decaimento nos valores de T_g .

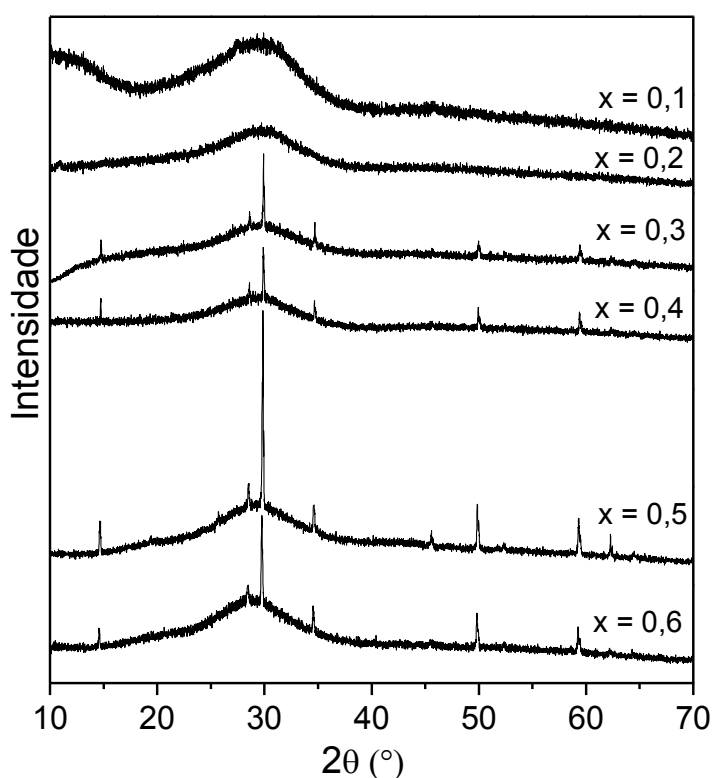
Figura 54: Gráfico do comportamento da temperatura de transição vítrea T_g (°C) em função da composição x para o sistema ternário $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Os difratogramas de Raios X dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ indicam que os vidros $x = 0,1$ e $0,2$ apresentam característica amorfa pela presença do halo de difração entre 20 e 40° , figura 55. Mas, como discutido anteriormente, os difratogramas de Raios X dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($0,3 \geq x \leq 0,6$ mol) apresentam caráter parcialmente amorfo, pois além do halo de difração apresentam picos atribuídos a presença da fase cristalina Sb_6O_{13} .

Figura 55: Difratogramas dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

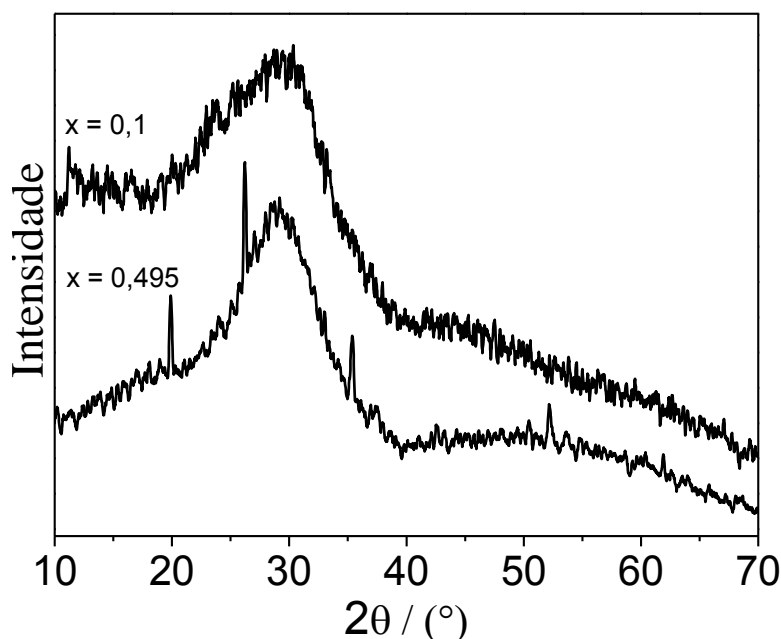


Obs.: Os picos de difração são atribuídos à fase cristalina Sb_6O_{13} (JCPDS#21-0804).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Por outro lado, foram preparados os vidros $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ sem a presença do CuO. A figura 56 mostra os difratogramas de Raios X de ambos os vidros, destacando o caráter completamente amorfo do vidro $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e o caráter parcialmente amorfo do vidro $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ pela presença dos picos de difração atribuídos a fase cristalina do ErPO_4 , conhecida como xenotime (JCPDS#9-383), grupo espacial $I4_1/a$ m d e sistema cristalino tetragonal ($a = 6,8508$; $b = 6,8508$ e $c = 5,9968$).

Figura 56: Difratomogramas de Raios X dos vidros $0,895\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.



Obs.: Os picos de difração de Raios X em 20, 26, 35 e 53° são atribuídos a fases cristalina xenotime (JCPDS#9-383).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015

Como visto anteriormente, é importante destacar que a fase cristalina mais estável nos vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ é a fase Sb_6O_{13} (JCPDS#21-0804). Por outro lado, sem a presença do CuO nas composições vítreas, observa-se a predominância da fase cristalina denominada xenotime (ErPO_4), indicando a ação nucleante do íon Er^{3+} no processo de cristalização. Este comportamento pode indicar que os íons Er^{3+} encontram-se preferencialmente na fase cristalina. De fato, os resultados de espectroscopia de fluorescência que serão discutidos mais adiante, corroboram com os resultados de Difração de Raios X por policristais, indicando que o íon Er^{3+} está inserido em um ambiente cristalino nos vidros estudados pela definição das suas bandas de emissão de fluorescência.

A seguir serão discutidos resultados da caracterização espectroscópica via espectroscopia Raman dos vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ visando à intensificação da fluorescência do érbio na matriz vítrea contendo nanopartículas de Cu^0 .

8.2 Caracterização por espectroscopias Raman e fluorescência intensificada de vidros de Sb_2O_3 contendo Er_2O_3 e nanopartículas de cobre

Como discutido no item 1.7, a presença de íons terras raras em matrizes vítreas contendo nanopartículas de Ag^0 , Au^0 ou Cu^0 , em condições ideais, causam a intensificação da fluorescência dos íons TR^{3+} por processos de transferência de energia que envolvem a absorção de plasmons superficiais. O SEF ocorre quando um fluoróforo está próximo de uma superfície metálica nanoestruturada que sustenta a presença de plasmons de superfície, como discutido anteriormente. É descrito na literatura que o efeito de intensificação da fluorescência depende da distância do fluoróforo à superfície metálica. Para distâncias menores que 5-10 nm ocorre o efeito inverso de supressão da fluorescência. Mas quando há um meio dielétrico separando o fluoróforo da superfície a uma distância adequada o efeito de intensificação da fluorescência ocorre.

A seguir serão destacados os resultados da caracterização espectroscópica do óxido de érbio puro via espectroscopia Raman nas diferentes linhas de excitação: 1064, 785, 633 e 532 nm. Os resultados desta caracterização espectroscópica servirão de base para às atribuições das diferentes transições eletrônicas do íon Er^{3+} presentes na matriz vítrea que serão discutidas mais detalhadamente adiante.

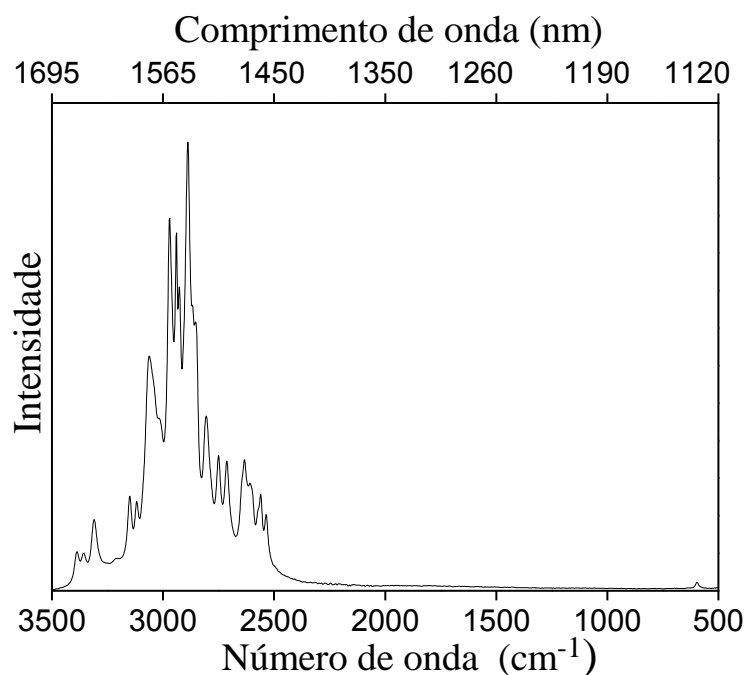
8.2.1 Caracterização espectroscópica do óxido de érbio via Espectroscopia Raman em diferentes radiações excitantes

O estudo espectroscópico teve início a partir da obtenção do espectro de Fluorescência do óxido de érbio usando um espectrômetro FT-Raman com radiação excitante em 1064 nm.

A figura 57 mostra o espectro de fluorescência do Er_2O_3 com radiação excitante em 1064 nm. Observa-se a fluorescência do íon Er^{3+} em aproximadamente 1550 nm atribuída a transição eletrônica ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, onde ${}^4\text{I}_{15/2}$ é o nível de energia fundamental (OSÓRIO *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2012). Segundo Jaba *et al.* (2009, p. 1242), a emissão em torno de 1550 nm confere ao íon Er^{3+} maior capacidade de transmissão de dados e potencial aplicação no preparo de materiais que apresentam aplicações ópticas principalmente da área de

telecomunicações. Deve-se destacar que os espectros de Fluorescência do Er_2O_3 que serão destacados abaixo, apresentam escalas relativas representadas em número de onda (cm^{-1}), bem como escala absoluta com os valores de comprimento de onda correspondentes em nanômetros.

Figura 57: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$).

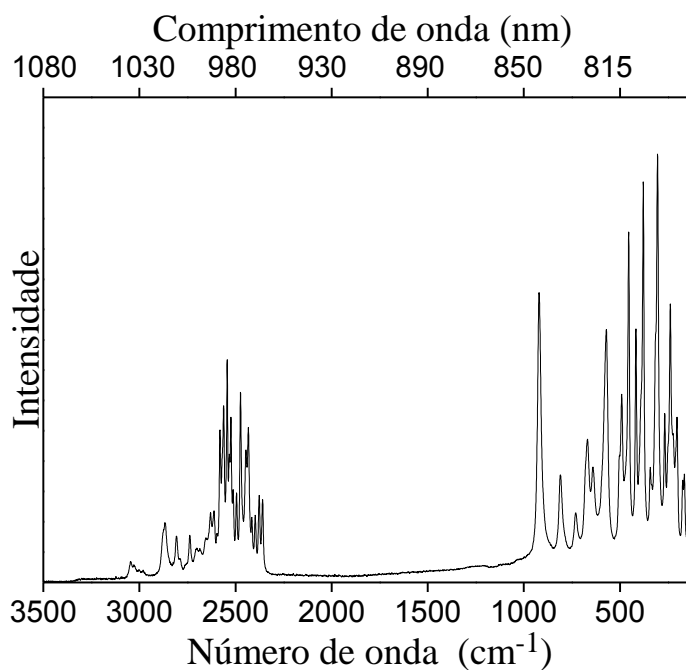


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015

Por outro lado, a investigação das características espectroscópicas do óxido de érbio foi realizada através de informações obtidas em um espectrômetro Raman dispersivo Senterra com microscópio acoplado, dispondo de diferentes linhas de excitação na região do visível: 785, 633 e 532 nm. A possibilidade de se utilizar diferentes linhas de excitação na região do visível permitiu a investigação do comportamento espectroscópico do íon Er^{3+} através da interpretação dos diferentes espectros de fluorescência obtidos a partir das transições eletrônicas dos diferentes níveis de energia excitados para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

A figura 58 destaca o espectro de fluorescência do Er_2O_3 com radiação excitante em 785 nm. Observa-se a presença de um conjunto de bandas entre 1040 e 960 nm atribuídas à transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Em regiões de menor comprimento de onda, entre 800 e 860 nm, evidencia-se um conjunto de bandas que são atribuídas às transições eletrônicas: $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$.

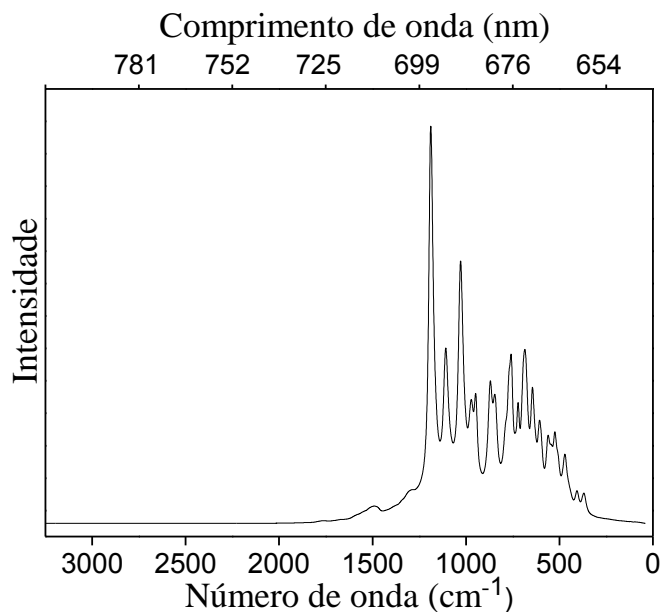
Figura 58: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$).



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015

A excitação em 633 nm figura 59, destaca a presença de bandas de fluorescência entre 700 e 640 nm , referente à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

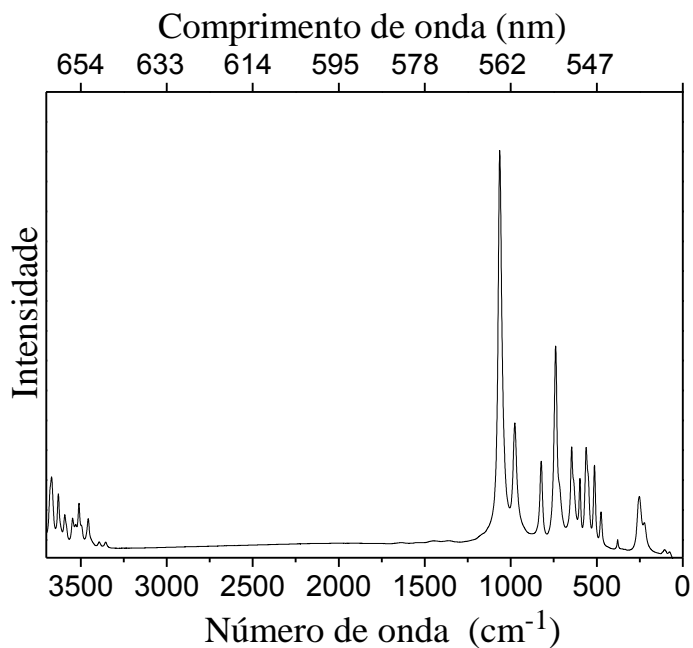
Figura 59: Espectro de fluorescência do Er_2O_3 ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$).



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

O espectro de Fluorescência do Er_2O_3 com excitação em 532 nm destaca a presença do conjunto de bandas entre: 700 e 640 nm, referente à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e entre 570 e 530 nm às transições ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, figura 60.

Figura 60: Espectro de Fluorescência do Er_2O_3 em ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$).

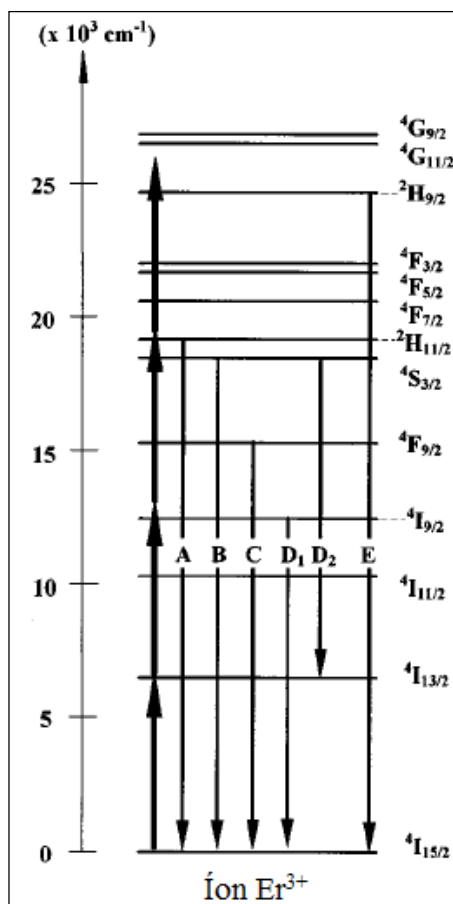


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Deve-se ressaltar que a partir da caracterização espectroscópica do óxido de érbio via espectroscopia Raman usando diferentes radiações excitantes: 1064, 785, 633 e 532 nm, foi possível identificar as principais transições eletrônicas do íon Er^{3+} já relatadas na literatura por meio de medidas fotoluminescentes de DE ARAÚJO *et al.* (1995, p. 602), porém com elevada resolução. É conhecido na literatura que as subcamadas $4f^n$ dos íons TR^{3+} encontram-se fortemente blindadas pelas subcamadas 5s e 5p. Este efeito de blindagem reduz o efeito da interação do ambiente químico com os níveis de energia dos íons terra rara, resultando em bandas finas de fluorescência atribuídas às transições eletrônicas 4f-4f (SHRIVER, ATKINS, 2003).

Com base nesta informação, reúne-se de maneira experimental via espectroscopia Raman o conjunto de transições eletrônicas do íon Er^{3+} relativas às emissões em aproximadamente: ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1550 nm); ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (980 nm); ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (845 nm); ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (830 nm); ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (670 nm); ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm); ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (530 nm). O diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} apresentado na figura 61, no trabalho de De Araújo *et al.* (1995, p. 602), mostra algumas das principais transições eletrônicas do íon Er^{3+} , além do comprimento de onda emitido em cada transição citada, figura 61.

Figura 61: Diagrama de energia do íon Er^{3+} .



Obs.: Destacam-se as transições eletrônicas 4f-4f: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~530 nm); ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~550 nm); ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~670 nm); ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~808 e ~827 nm); ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (~854 nm) e ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~407 nm).

Fonte: Figura adaptada de DE ARAÚJO *et al.*, 1995.

Os espectros de fluorescência do óxido de érbio apresentados foram extremamente importantes nas atribuições das transições eletrônicas do íon Er^{3+} em vidros do sistema $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$, visto que os espectros nas radiações excitantes: 1064, 785, 633 e 532 nm mostraram diferentes transições eletrônicas dos níveis eletrônicos excitados do íon Er^{3+} para o nível de menor energia ${}^4\text{I}_{15/2}$ (estado fundamental). A seguir serão destacados os espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x = 0,3$ e $0,6$ obtidos em diferentes radiações excitantes: 785, 633 e 532 nm.

8.2.2 Caracterização espectroscópica de vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ via espectroscopia Raman usando fontes de excitação em: 785, 633 e 532 nm

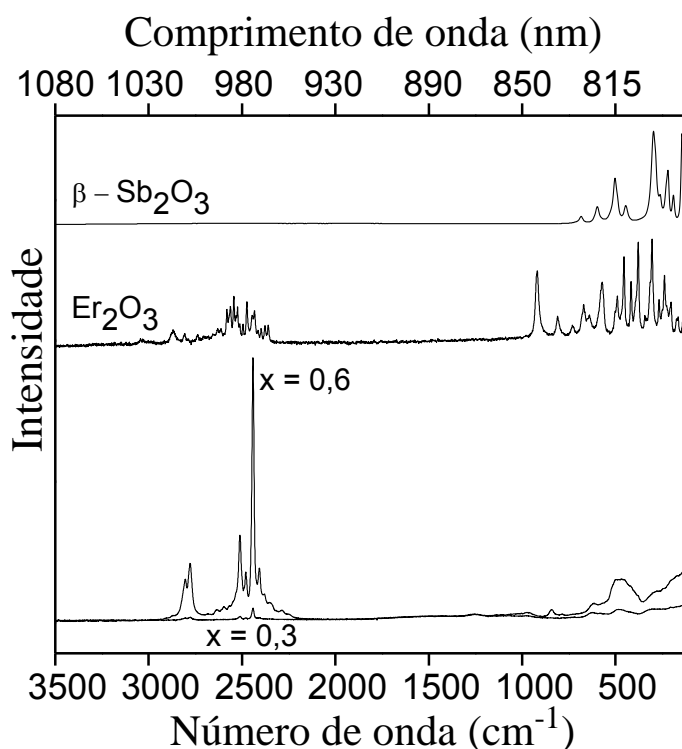
Os resultados da caracterização espectroscópica dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando diferentes fontes de excitação em: 785, 633 e 532 nm apresentarão a denominação Espectros Raman-Fluorescência. Esta denominação Raman-Fluorescência obviamente pode ser explicada a partir da interpretação dos espectros dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$, já que estes apresentam bandas que são atribuídas a dois fenômenos: Espalhamento Raman Stokes e emissões de fluorescência.

O espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) destacados abaixo nas figuras 62, 63 e 64 apresentam duas regiões distintas: (1) *Região referente ao espalhamento Raman da matriz vítrea*: Neste caso, deve-se ressaltar que a região entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$ nos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ é dominada pelo espalhamento Raman, já que os modos vibracionais nessa região são referentes a contribuição da matriz vítrea $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, caracterizada pelos modos vibracionais das cadeias polifosfáticas (P-O) e dos modos de vibração (Sb-O) entre $100-700\text{ cm}^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de não ocorrer mudanças no perfil dos espectros Raman entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$ utilizando diferentes radiações excitantes: 785, 633 e 532 nm, pois estes apresentam forte semelhança em termos de atribuições dos modos vibracionais independente da radiação incidente utilizada, exceto na comparação dos valores de intensidade relativa que variam em função de outros fatores, como por exemplo, a concentração das espécies químicas precursoras nas diferentes composições vítreas $x = 0,3$ e $0,6$. *Região 2: Fluorescência do íon Er^{3+}* : A segunda região do espectro Raman-Fluorescência está compreendida em diferentes regiões espectrais, dependendo da radiação excitante, onde espera-se emissão de fluorescência do érbio como discutido no item 8.2.1.

A seguir serão destacados os espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) obtidos em diferentes radiações excitantes: 785, 633 e 532 nm. Por motivos de baixa homogeneidade dos vidros os espectros foram obtidos em diferentes pontos das amostras vítreas, sendo o espectro médio resultante normalizado em função da intensidade da banda em 1250 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ das cadeias polifosfáticas do $(\text{NaPO}_3)_n$. Além dos espectros Raman-Fluorescência dos vidros, destacam-se os espectros dos materiais precursores: Espectro de Fluorescência do óxido de érbio (Er_2O_3) e espectro Raman da $\beta - \text{Sb}_2\text{O}_3$ (valentinita - fase cristalina mais estável em alta temperatura).

A figura 62 mostra os espectros Raman-Fluorescência dos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ usando radiação excitante 785 nm . Na região entre $2000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, verifica-se a presença da banda atribuída a transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. A comparação das intensidades relativas das bandas de fluorescência do íon Er^{3+} ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ nos vidros, mostra que o espectro de fluorescência do vidro $x = 0,6$ apresenta uma intensidade 20 vezes maior que o vidro $x = 0,3$. A transição eletrônica ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em aproximadamente 800 nm não foi verificada nos espectros Raman dos vidros, mas em contrapartida observa-se uma aumento da intensidade relativa dos modos vibracionais (Sb-O) com o aumento da concentração do agente redutor (Sb_2O_3) ($x = 0,6$).

Figura 62: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$.

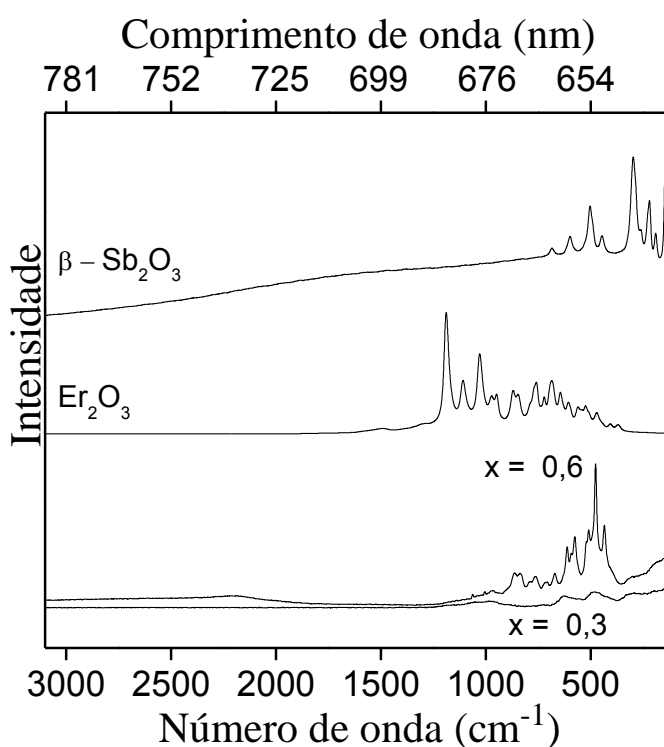


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 63 mostra a comparação dos espectros Raman-Fluorescência dos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ juntamente com o espectro Raman da fase cristalina $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e o espectro de Fluorescência do Er_2O_3 usando radiação excitante em 633 nm . O espectro de fluorescência do

óxido de érbio apresenta uma banda larga entre 650-690 nm atribuída à transição eletrônica $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A comparação das intensidades relativas das bandas atribuídas à transição eletrônica $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, indicam que o vidro $x = 0,6$ apresenta uma intensidade relativa *9 vezes superior* ao vidro $x = 0,3$. Deve-se ressaltar que na região entre 650-690 nm ocorre a sobreposição das bandas atribuídas às transições eletrônicas do íon Er^{3+} com os modos vibracionais do óxido de antimônio e polifosfato de sódio, mas evidencia-se o processo de intensificação das intensidades relativas dos modos vibracionais.

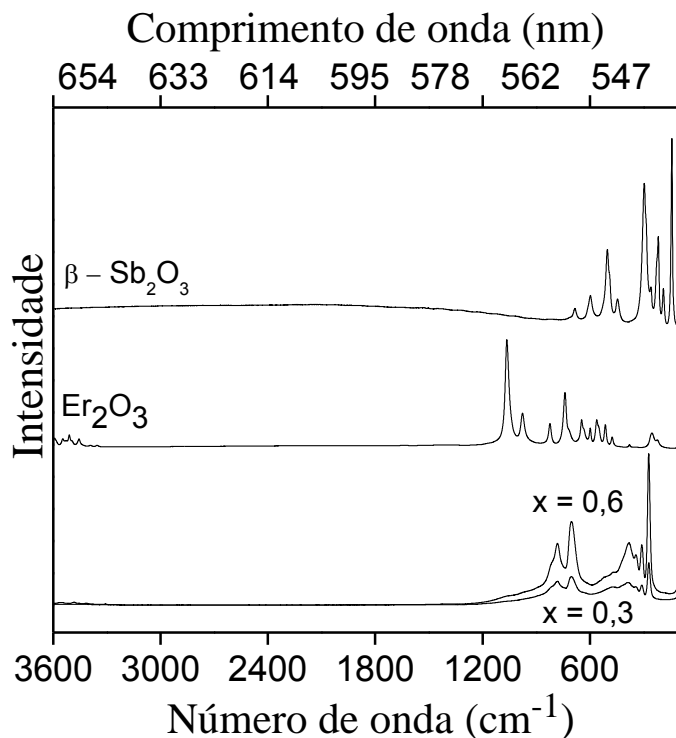
Figura 63: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando radiação excitante em 633 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

E por fim, utilizando a radiação excitante em 532 nm, a figura 64 destaca a comparação dos espectros Raman-Fluorescência dos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ com os respectivos precursores anteriormente citados. O espectro Raman do óxido de érbio mostra as transições eletrônicas $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ entre 570-530 nm e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em 650 nm.

Figura 64: Espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) e dos precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 utilizando radiação excitante em 532 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

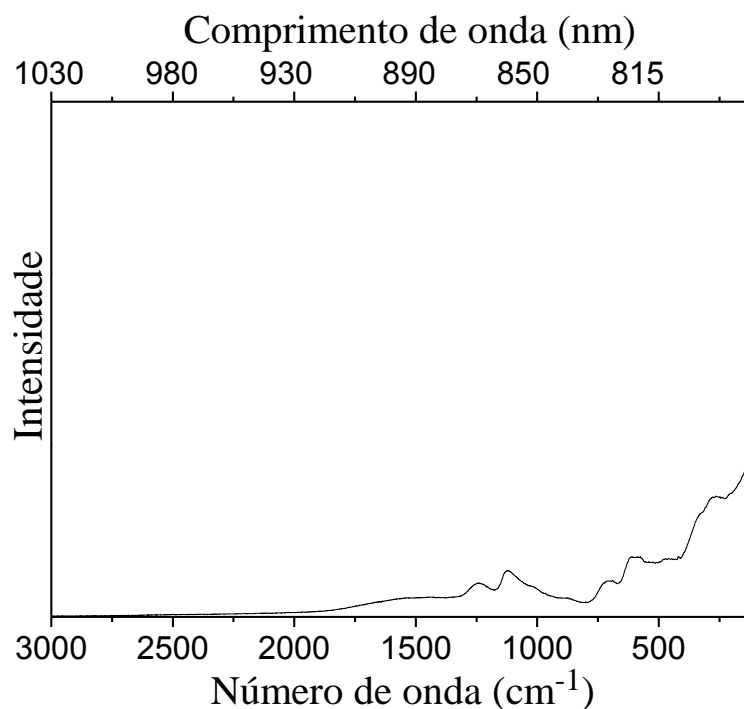
A comparação das bandas $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ entre 530-570 nm do vidro $x = 0,6$ indica uma intensificação de 3,5 vezes superior ao vidro $x = 0,3$. Como já discutido, na região entre 200-600 cm^{-1} também estão presentes bandas do espalhamento Raman atribuídas aos modos vibracionais do $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$, sendo que alguns destes modos também sofrem intensificação em função do aumento da concentração de Sb_2O_3 nas composições vítreas estudadas.

Os resultados da comparação dos espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) como os precursores: $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e Er_2O_3 usando diferentes radiações excitantes; 785, 633 e 532 nm, mostram um processo de intensificação das bandas atribuídas as transições eletrônicas referentes a fluorescência do íon Er^{3+} , e dos modos vibracionais da matriz vítrea com o aumento da concentração de óxido de antimônio (III). Observa-se que o aumento da concentração do agente redutor Sb_2O_3 nas composições ($x = 0,3$ e $0,6$) contribuem diretamente para o processo redox: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$, o que produz o aumento da concentração de cobre metálico em escala

nanométrica com tamanhos adequados para sustentar a presença de transições de plasmon de superfície em ressonância com a radiação incidente.

Por outro lado, a figura 65 mostra o espectro Raman-Fluorescência do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1$) em 785 nm. Como discutido anteriormente no capítulo 6, na discussão que envolveu as curvas DSC e os espectros Raman dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, o aumento da concentração do óxido de antimônio (III) e presença de CuO na composição vítrea acarreta a quebra das longas cadeias polifosfáticas $(\text{NaPO}_3)_n$. Logo, em vidros com alta concentração de NaPO_3 , no caso, $(0,795-x)\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1$), o espectro Raman indica a presença dos modos vibracionais do NaPO_3 e Sb_2O_3 entre $100-1200\text{ cm}^{-1}$, aproximadamente. Um fato interessante é a supressão da emissão da fluorescência do íon Er^{3+} na região entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ (LE RU et al., 2007).

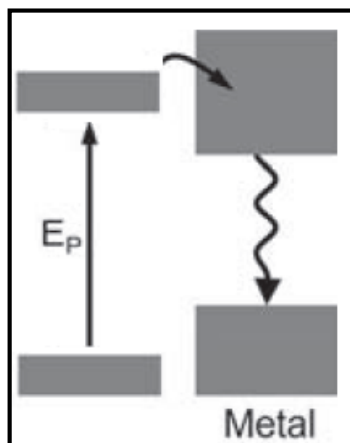
Figura 65: Espectro Raman-Fluorescência do vidro 0,795NaPO₃-0,1Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃ usando radiação excitante em 785 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Uma hipótese usada para explicar a supressão da fluorescência do íon Er³⁺ em vidros contendo altas concentrações de Cu²⁺ foi relatada por (EPSTEIN *et al.*, 2009). Segundo Epstein *et al.* (2009, p. 45), a presença de íons metálicos divalentes, como: Cu²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺ em matrizes contendo íons terras raras provocam a supressão da fluorescência destes íons. Os íons metálicos de metais de transição têm uma forte absorção da região do visível e do infravermelho próximo, o que pode afetar negativamente a emissão dos íons terras raras por mecanismos de transferência não-radiativa. Um dos mecanismos responsáveis pela supressão da fluorescência do íon TR³⁺ na presença de íons de metais de transição é destacado na figura 66. No esquema abaixo, destaca-se a transferência de energia não-radiativa entre os níveis de energia do íon TR³⁺ para os níveis de energia do íon de metal de transição Mⁿ⁺, seguido do decaimento não-radiativo.

Figura 66: Esquema da transferência de energia entre os níveis de energia ressonantes do átomo absorvedor e o íon metálico (M^{n+}), seguido do relaxamento não-radioativo para os níveis de menor energia de M^{n+} .



Fonte: Figura adaptada de EPSTEIN *et al.*, 2009.

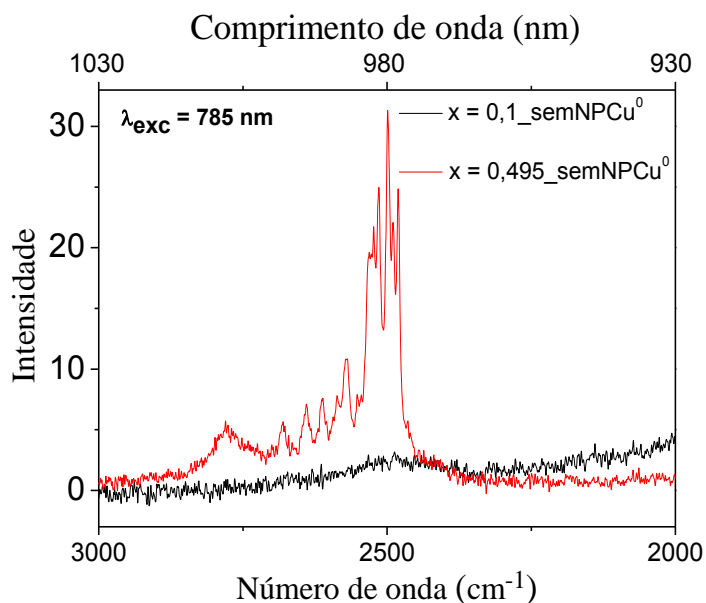
Neste caso em específico, o vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ apresenta uma alta concentração de íons Cu^{2+} (10 mol%), e claro, baixa concentração do agente redutor Sb_2O_3 . Um fato interessante a ser destacado, envolve a alta higroscopicidade dos vidros de fosfato, visto que a presença de água em sistemas dopados com íons terras raras ocasiona a supressão da luminescência destes. Como visto da discussão dos resultados XANES, vidros com baixas concentrações de Sb_2O_3 apresentam uma mistura de íons Cu^{2+} e Cu^+ e ausência de cobre metálico, o que reduz a probabilidade da ocorrência de SEF, visto que o Sb_2O_3 é responsável pelo processo redox: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. Logo, acredita-se que a alta concentração de Cu^{2+} na presença de 0,5 mol% de Er_2O_3 , aliado a outros tipos de interferência que já citados, suprimem a emissão da fluorescência do íon Er^{3+} no vidro $x = 0,1$.

Por outro lado, para explicar o processo de intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} nos vidro $0,295\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ em diferentes radiações excitantes, trabalha-se com três hipóteses: (1) a mudança do ambiente químico ao redor do íon Er^{3+} pela cristalização das amostras vítreas com o aumento da concentração de óxido de antimônio (III) nas composições vítreas (2) o processo de conversão de energia do plasmon excitado das partículas de Cu^0 em escala nanométrica para os níveis de energia do íon terra rara, promovendo a intensificação da fluorescência. A terceira hipótese é a combinação das duas primeiras.

A intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} em vidros sem a presença de NPs de Cu^0 é destacada a partir dos espectros de Fluorescência do íon Er^{3+} dos vidros $0,895\text{NaPO}_3-$

0,1Sb₂O₃-0,005Er₂O₃ e 0,5NaPO₃-0,495Sb₂O₃-0,005Er₂O₃, na região entre 2000-3000 cm⁻¹ com excitação em 785 nm, figura 67.

Figura 67: Espectros de fluorescência do íon Er³⁺ nos vidro sem CuO: 0,895NaPO₃-0,1Sb₂O₃-0,005Er₂O₃ e 0,5NaPO₃-0,495Sb₂O₃-0,005Er₂O₃ na região entre 2000-3000 cm⁻¹.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

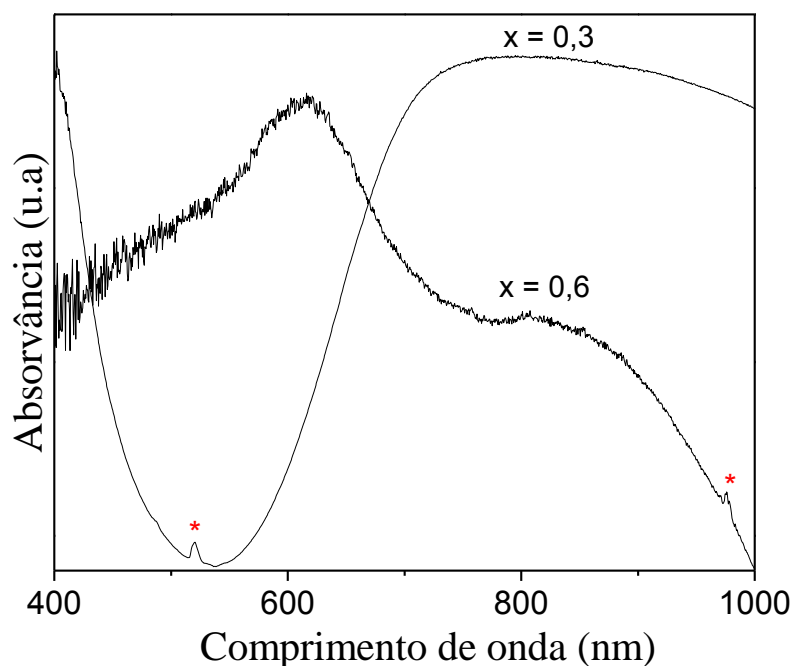
Neste caso, observa-se que a transição eletrônica $4f-4f \ ^4I_{11/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$ entre 1030-890 nm apresenta diferentes comportamentos espectroscópicos em função do aumento da concentração de óxido de antimônio (III) e diminuição do formador da rede vítrea, polifosfato de sódio. Na verdade, verifica-se que o aumento da intensidade relativa da transição eletrônica $\ ^4I_{11/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$ no vidro $x = 0,495$ ocorre em função do aumento da concentração do óxido de antimônio (III), já que vidros com alta concentração de Sb₂O₃ tendem a se cristalizar parcialmente, como discutido nos resultados de Difração de Raios X por policristais no item 8.1. A formação de um ambiente químico mais ordenado ao redor do íon terra rara provoca a intensificação da fluorescência dos íons pelo fato de ocorrer o confinamento destes em ambientes nanocristalinos (SEZNEC *et al.*, 2006).

Por outro lado, a inserção de óxido de cobre na composição vítrea acarreta novas modificações na intensidade da transição $4f-4f \ ^4I_{11/2} \rightarrow \ ^4I_{15/2}$. Antes mesmo de comentar a segunda hipótese de intensificação da fluorescência do íon Er³⁺, deve-se ressaltar os resultados

da caracterização óptica obtidos via espectroscopia eletrônica dos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ contendo óxido de cobre.

A figura 68 mostra os espectros de absorção UV-VISÍVEL dos vidros de composições iguais a $x = 0,3$ e $0,6$ dopados com íons Er^{3+} . O espectro UV-VISÍVEL do vidro ($x = 0,6$) destaca a banda de absorção em 616 nm atribuída a ressonância de plasmons superfície das nanopartículas de cobre metálico presentes na matriz vítrea, conforme discutido no capítulo 7. Por outro lado, observa-se bandas de absorção finas de baixa intensidade no vidro $x = 0,6$ referente a transição eletrônica (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) em 976 nm , enquanto o espectro de absorção do vidro $x = 0,3$ apresenta a banda de absorção referente a transição eletrônica (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$) em 521 nm .

Figura 68: Espectros de absorção UV-VISÍVEL dos vidros $0,595\text{NaPO}_3\text{-}0,3\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO-}0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,295\text{NaPO}_3\text{-}0,6\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO-}0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.



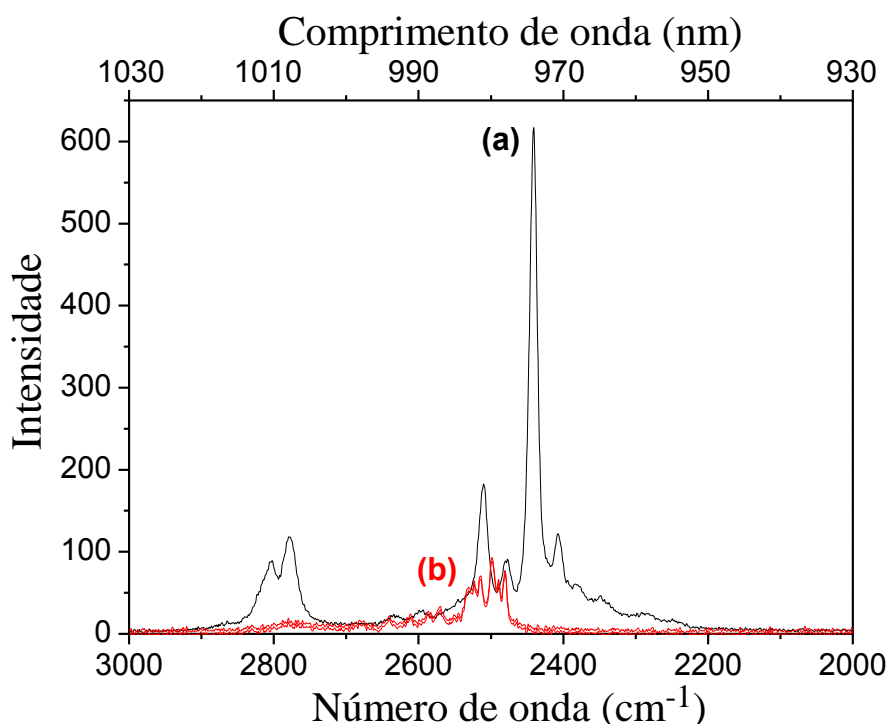
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Por outro lado, os espectros de absorção dos vidros $x = 0,3$ e $0,6$ apresentam entre $770\text{-}950 \text{ nm}$ bandas largas de absorção atribuídas a sobreposição das transições eletrônicas d-d dos diferentes estados de oxidação, Cu^{2+} e Cu^+ presentes no vidro na forma de óxidos (Cu_2O e CuO) acima de 700 nm (RICE *et al.*, 2011). Como discutido em Franco *et al.*, (2015), o

resultado de Absorção de Raios X próximo a borda de absorção $K\alpha$ do Cu (XANES) indicou a presença da mistura das três espécies: Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 em vidros preparados a 1000°C . Deve-se destacar a coloração dos vidros, visto que o vidro $x = 0,3$ apresenta coloração verde-azulada, logo absorve na faixa do vermelho (650-780 nm) do espectro visível. O vidro $x = 0,6$ apresenta cor marrom e um fundo de absorção na região do visível (380-700 nm).

A intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} nos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$ mol) pode ser explicada pela presença das nanopartículas metálicas de Cu^0 presentes na matriz vítrea com uma distribuição de tamanhos heterogênea, mas adequada para sustentar transições de plasmon de superfície em ressonância com as radiações excitantes 785, 633 e 532 nm. Por exemplo, a figura 69 mostra a comparação dos espectros de fluorescência dos vidros $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,50\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,00\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm.

Figura 69: (a) Espectros de fluorescência dos vidros $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ e $0,50\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,00\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) usando radiação excitante em 785 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

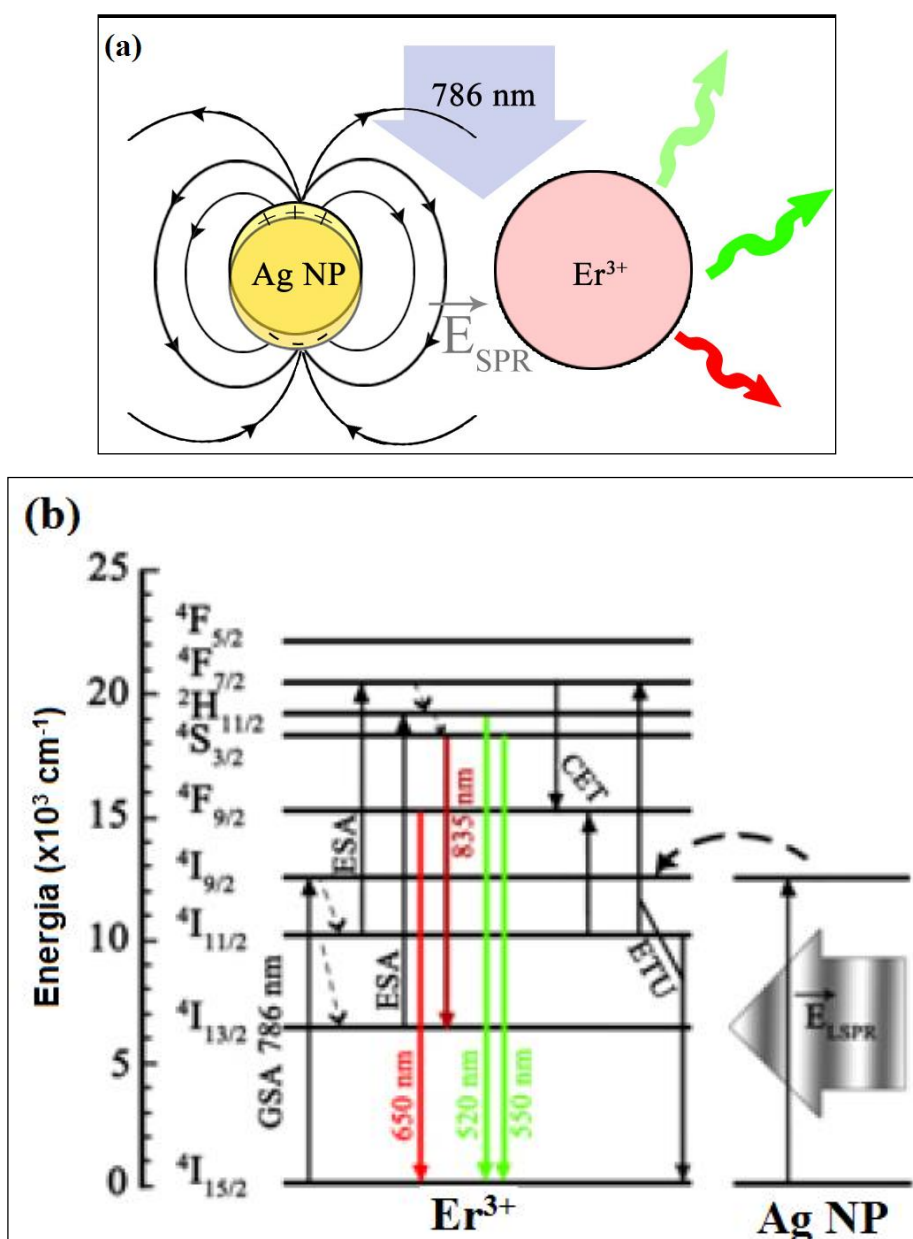
O processo de intensificação da emissão em aproximadamente 980 nm apresenta-se de forma mais sensível devido à soma dos efeitos: ao aumento do campo elétrico local, fenômeno causado pela presença das nanopartículas de Cu^0 aliado ao aumento da cristalinidade do material, como discutido anteriormente. O aumento da intensidade da fluorescência da amostra vítrea $(0,295-x)\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ em relação à amostra $0,50\text{NaPO}_3 - 0,495\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$, bem como a mudança no padrão espectral, pode ser explicado pela mudança no ambiente químico em torno do íon terra rara Er^{3+} . Embora os íons terras raras tenham níveis de energia bem localizados e transições finas provenientes da blindagem das camadas 5s e 5p aos elétrons da camada 4f, percebe-se que ocorre uma mudança na estrutura eletrônica do íon Er^{3+} , como já mencionado, em virtude da presença de um ambiente químico diferente.

As transições eletrônicas f-f dos íons terras raras apresentam intensidades baixas pelo fato de serem proibidas por paridade ($4f \leftrightarrow 4f$), mas permitidas pela Regra de Laporte $\Delta l = \pm 1$ (SHRIVER, 2003). Uma das maneiras de intensificar estas transições eletrônicas 4f-4f é através da mudança do ambiente químico ao redor destes íons pela presença de espécies que transfiram energia para os níveis de energia do íon terra rara, provocando a intensificação do sinal fluorescente (MARQUES *et al.*, 2014; AMJAD *et al.*, 2013). No caso deste trabalho, o aumento abrupto da intensidade da fluorescência do vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ se deve a presença de nanopartículas de Cu^0 , mais precisamente pelo processo de transferência de energia do nível energeticamente mais excitado dos plasmões de superfície das NPs de Cu^0 para os níveis de energia dos estados excitados do íon Er^{3+} , seguido do decaimento para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Como discutido no item 1.7 a intensificação da fluorescência dos íons terras raras em sistemas que apresentam nanopartículas metálicas depende da distância entre as espécies NP- TR^{3+} em nanômetros e da taxa de transferência de energia entre $\text{NP} \leftrightarrow \text{TR}^{3+}$, logo quando a transferência ocorre em maior extensão no sentido $\text{NP} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ há o processo de intensificação da luminescência dos íons terras raras. O esquema abaixo (figura 70), relatado no trabalho de Amjad *et al.* (2013, p. 14282), mostra a proposta do mecanismo de transferência de energia do plasmon de superfície excitado das nanopartículas metálicas de Ag^0 para o íon Er^{3+} figura 70(a), além do diagrama de energia que mostra de forma esquemática o processo de transferência de energia dos níveis de energia do plasmon de superfície excitado para os níveis de energia mais energéticos do íon Er^{3+} , figura 70(b), usando radiação excitante em 786 nm, ou seja, radiação

excitante próxima à usada para a caracterização espectroscópica dos vidros analisados neste trabalho.

Figura 70: (a) Esquema da interação entre NP de Ag^0 com íon Er^{3+} com excitação em 786 nm
 (b) Diagrama de níveis de energia esquemático que destaca a transferência de energia do plasmon de superfície excitado para os níveis de energia dos íons Er^{3+} presentes em vidros Teluritos.



Fonte: Figura adaptada de AMJAD *et al.*, 2013.

A seguir, serão abordados os resultados da intensificação da Fluorescência do íon Er^{3+} em vidros que contenham nanopartículas de cobre metálico, por meio do mapeamento da superfície destes materiais via espectroscopia Raman.

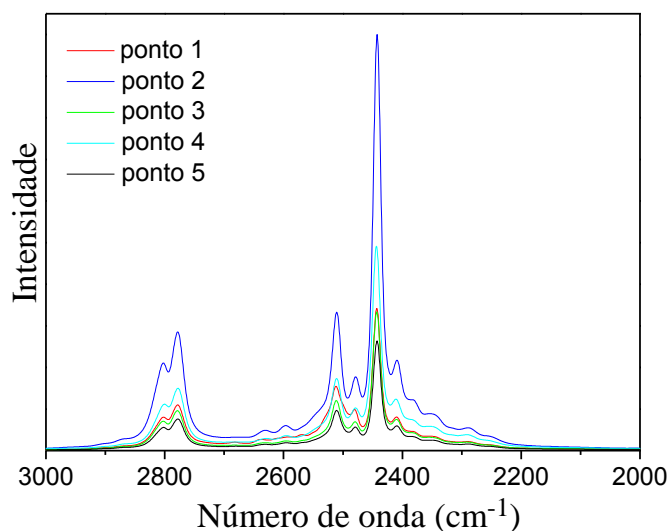
8.2.3 Mapeamento Raman dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ utilizando radiação excitante em 785 nm.

Neste tópico, destacam-se os resultados da caracterização por espalhamento Raman e espectroscopia de Fluorescência intensificada dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}^{3+}$ na presença de nanopartículas de cobre.

Os resultados destacados neste item tem ampla ligação com os resultados obtidos no item 8.2.2, onde através do estudo dos diferentes vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$ e $0,6$) em diferentes linhas de excitação: 785, 633 e 532 nm, obteve-se intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} em todas linhas estudadas. Sendo assim, pelo fato da intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} ter sido mais expressiva utilizando a radiação excitante em 785 nm, optou-se em realizar as medidas de mapeamento Raman dos vidros $x = 0,1; 0,3$ e $0,6$ neste comprimento de onda, conforme os dados apresentados abaixo.

A característica amorfa e inhomogênea dos vidros foi um obstáculo encontrado na reprodutibilidade dos espectros Raman das amostras dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ onde $x = 0,1; 0,3$ e $0,6$, figura 71. Inicialmente, de forma qualitativa, destacam-se os espectros de fluorescência do íon érbio obtidos em cinco pontos diferentes escolhidos de maneira aleatória na superfície do vidro $x = 0,6$.

Figura 71: Espectros de fluorescência do íon Er^{3+} em diferentes pontos da superfície do vidro $x = 0,6$.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Verifica-se que os espectros de Fluorescência obtidos em cinco pontos distintos do vidro $x = 0,6$ apresentam variações das intensidades relativas das bandas entre $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ atribuídas às transições eletrônicas ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ referentes a fluorescência do íon Er^{3+} . A inhomogeneidade das amostras $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) foi minimizada através de procedimentos experimentais como: intensa homogeneização e trituração da mistura estequiométrica dos precursores NaPO_3 , Sb_2O_3 , CuO e Er_2O_3 em proporções adequadas, homogeneização da mistura fundida durante a etapa de fusão em cadinhos de platina e controle da temperatura e tempo de fusão da mistura.

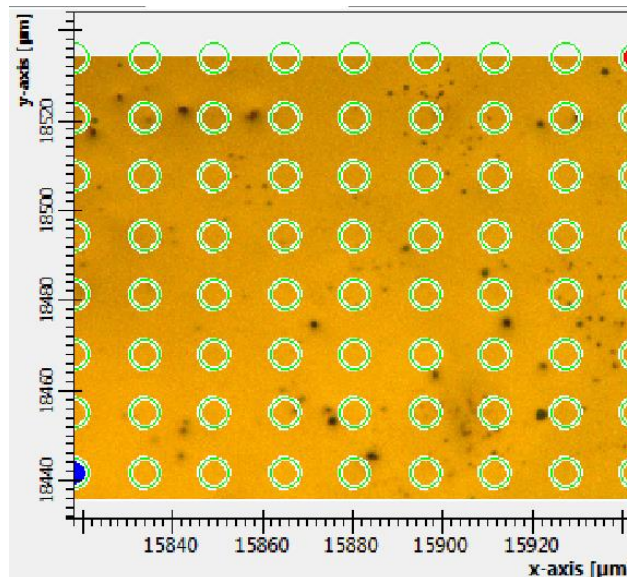
Diante da inhomogeneidade das amostras, tornou-se necessária a realização de um estudo mais criterioso dos vidros ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) via espectroscopia Raman, no que diz respeito à investigação da intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} em vidros que contenham partículas metálicas de cobre em escala nanométrica. Sendo assim, a seguir serão destacados resultados do mapeamento Raman dos vidros $x = 0,1; 0,3$ e $0,6$ dopados com íons Er^{3+} , visto que a aquisição de um número considerável de espectros Raman-Fluorescência na superfície dos materiais, contribuiu estatisticamente no entendimento do comportamento espectroscópico da fluorescência do íon Er^{3+} em diferentes pontos na superfície das amostras vítreas inhomogêneas.

O mapeamento Raman é um método poderoso empregado na geração de imagens químicas detalhadas com base em um ou mais espectros Raman da amostra analisada. Neste caso, um espectro é adquirido em cada ponto de amostra, o que gera imagens multicoloridas

que se baseiam na composição do material, fase ou cristalinidade, por exemplo (PADILLA *et al.*, 2011). Por outro lado, a utilização do microscópio Raman permite a obtenção de informações qualitativas da morfologia da superfície dos materiais estudados. Em termos experimentais, o usuário deve definir a área a ser investigada na superfície do material por meio do microscópio Raman que emprega um conjunto de lentes objetivas específicas, logo em seguida, pode-se acumular dezenas ou centenas de espectros na área selecionada para a análise.

Para entender o procedimento adotado para a realização do mapeamento Raman neste trabalho, destaca-se a figura 72 que mostra a área superficial (micrografia óptica) do vidro de composição ($x = 0,6$). A imagem destaca regiões distintas na superfície do vidro, indicando de forma qualitativa a heterogeneidade do material. É importante destacar que o mesmo procedimento de análise descrito no item 4.2.4 foi adotado para os demais vidros analisados ($x = 0,1$; 0,3 e 0,6 mol).

Figura 72: Imagem da área mapeada ca. de $1270 \mu\text{m}^2$ na superfície do vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

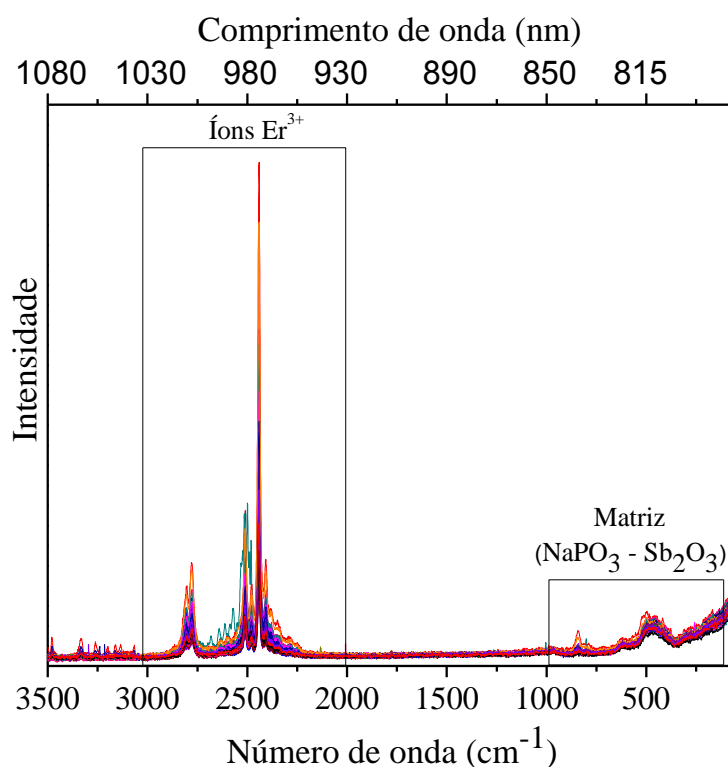


Obs: Para a realização do mapeamento foram utilizados 72 pontos de análise na superfície dos vidros ($x = 0,1$; 0,3 e 0,6).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Os espectros Raman-Fluorescência dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$ mol) obtidos com excitação em 785 nm foram divididos em duas regiões distintas: $100-1000\text{ cm}^{-1}$ verifica-se a presença de bandas Raman atribuídos aos modos vibracionais da matriz (óxido de antimônio e polifosfato de sódio) e entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ onde observa-se a presença de bandas de fluorescência do íon Er^{3+} atribuídas às transições eletrônicas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, como pode ser visto na figura 73.

Figura 73: Espectros Raman-Fluorescência resultantes do mapeamento do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,10\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) usando radiação excitante em 785 nm.



Obs.: Destacam-se duas regiões distintas: ($100-1000\text{ cm}^{-1}$) predominância dos modos vibracionais da matriz $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e ($2000-3000\text{ cm}^{-1}$) fluorescência do íon Er^{3+} .

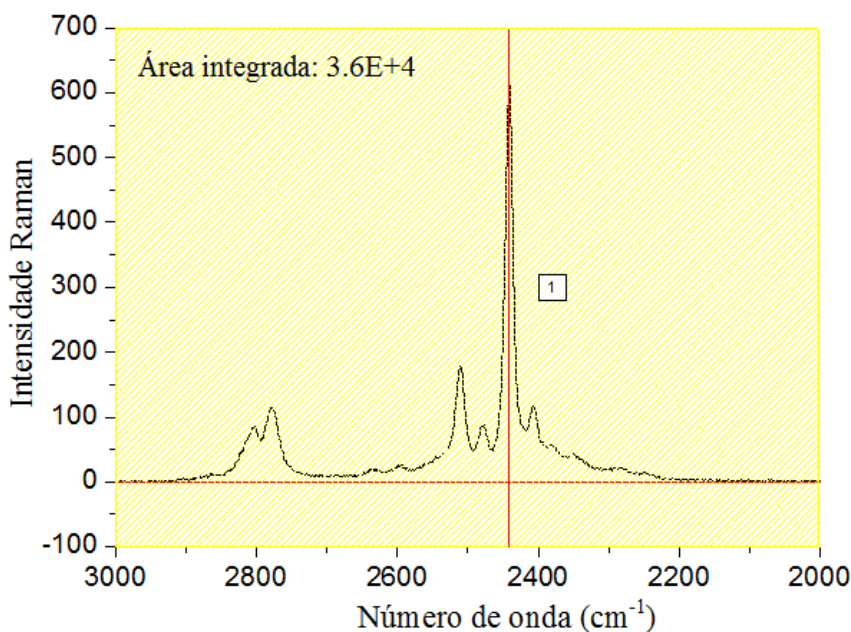
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A comparação das intensidades relativas das bandas dos espectros Raman-Fluorescência indica a baixa homogeneidade do material estudado, visto que em determinados pontos observa-se a intensificação das bandas de fluorescência íon Er^{3+} referente a transição eletrônica $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e em contrapartida, pontos da superfície onde a intensificação da fluorescência é mínima. A seguir serão destacados os resultados de mapeamento Raman dos vidros

$(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ onde $x = 0,1; 0,3$ e $0,6$ para as diferentes regiões do espectro Raman-Fluorescência.

A escala numérica presente nas escalas de cores das imagens Raman destacadas nas figuras 75(a), 76(a) e 77(a) foram obtidas por meio da integração das bandas de fluorescência do íon Er^{3+} presentes na região entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$. A integração das áreas sob as bandas dos espectros de fluorescência foi realizada no programa ORIGIN em diferentes espectros dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$). Como exemplo, a figura 74 mostra o resultado da integração da área do espectro de fluorescência de maior intensidade obtido através do mapeamento do vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$).

Figura 74: Integração da área espectral do espectro de Fluorescência do íon Er^{3+} do vidro $x = 0,6$.



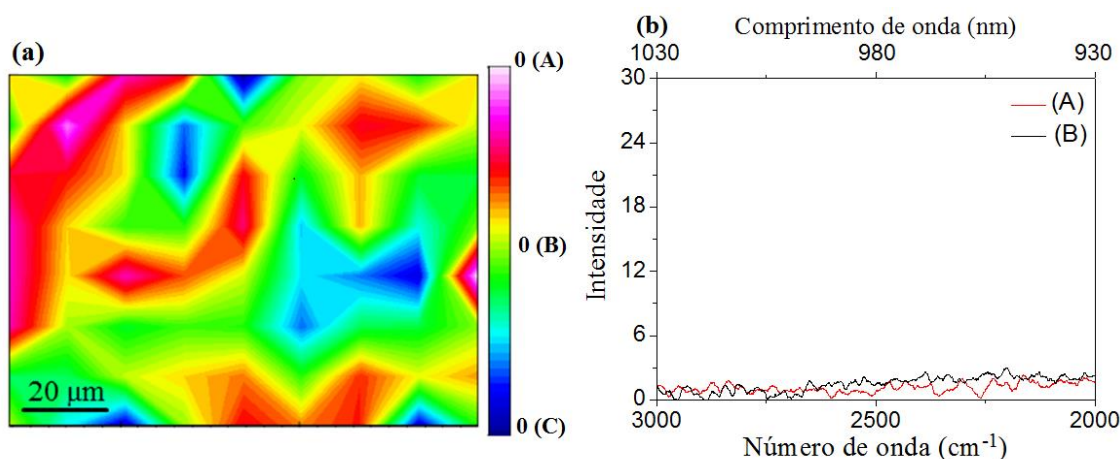
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Este procedimento de integração das áreas das bandas de fluorescência do íon Er^{3+} foi adotado para os vidros $(0,595-x)\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) e $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1$). A seguir serão destacados os resultados do mapeamento Raman e integração das áreas espectrais do fluorescência do íon Er^{3+} nos vidros $x = 0,1; 0,3$ e $0,6$.

8.2.3.1 Mapeamento Raman dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1, 0,3$ e $0,6$) na região entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$

A figura 75(a) mostra a imagem Raman do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$, bem como os espectros Raman usando radiação excitante em 785 nm , figura 75(b). Conforme discutido anteriormente, o vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ apresenta altas concentrações de íons Cu^{2+} e baixa concentração do agente redutor, Sb_2O_3 . Percebe-se que na região entre ($2000-3000\text{ cm}^{-1}$) do espectro Raman, figura 75(b), não há presença das bandas atribuídas às transições eletrônicas do íon Er^{3+} , em virtude da possível supressão da fluorescência do íon terra rara provocada pela presença dos íons Cu^{2+} , aumento do caráter amorfo do vidro e ausência de nanopartículas de Cu^0 suficientes para ocasionar o efeito SEF.

Figura 75: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros Raman do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm .

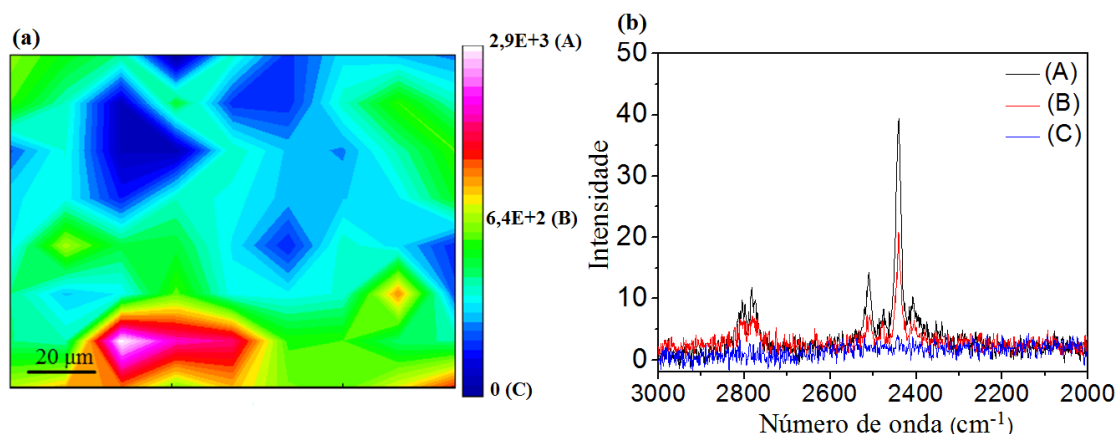


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 76(a) mostra a imagem Raman do mapeamento do vidro $(0,595-x)\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$), bem como os espectros de fluorescência utilizados no cálculo da integração da região entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$. A interpretação qualitativa da imagem Raman mostra a baixa homogeneidade da amostra, o que pode ser evidenciado pelos espectros

A, B e C, visto que estes apresentam diferentes comportamentos espectroscópicos em relação às intensidades das transições eletrônicas relacionadas à fluorescência do íon Er^{3+} . A interpretação da escala numérica presente na imagem Raman tem ampla relação com os espectros de fluorescência *a, b e c*, visto que existem pontos da superfície do vidro $x = 0,3$ que apresentam valores máximos (ca. $\times 10^3$) e mínimos (ca. 0) de intensidade. Os espectros de fluorescência **A** da figura 76(b) apresentam uma maior área de integração quando comparado aos espectro de fluorescência **B** da figura 76(b), o que pode ser notado pela maior escala numérica na figura abaixo. Como discutido no item 8.2.2 na caracterização espectroscópica dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ utilizando diferentes radiações excitantes, a quantidade de agente redutor influencia diretamente na produção de nanopartículas de cobre metálico, o que contribui diretamente para a ocorrência do fenômeno SEF na composição vítrea $x = 0,3$.

Figura 76: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ do vidro $0,595\text{NaPO}_3 - 0,3\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ usando radiação excitante em 785 nm (b) Espectros de Fluorescência (A, B e C) do íon Er^{3+} .

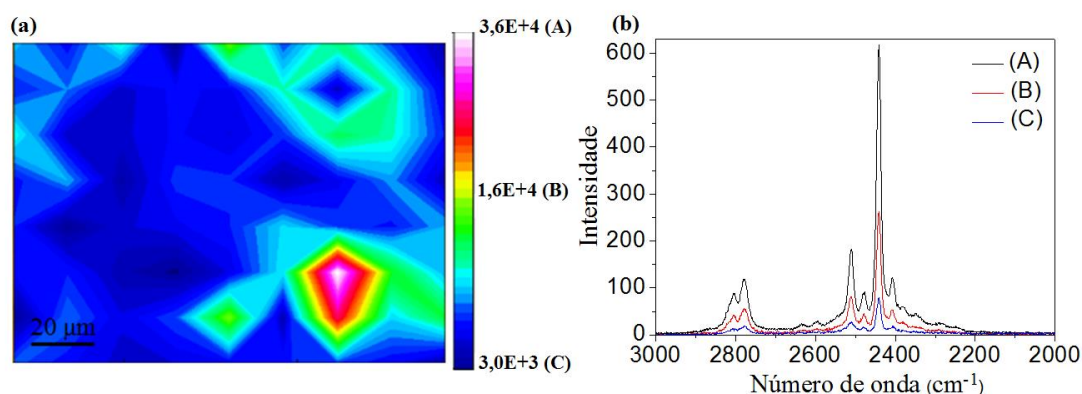


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Na figura 77(b) observa-se o resultado do mapeamento Raman do vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. Verifica-se que o mapeamento Raman do vidro $x = 0,6$ apresentou espectros de fluorescência com diferentes valores de intensidade das bandas de Fluorescência do íon Er^{3+} em diferentes pontos, conforme observado na discussão dos resultados do vidro $x = 0,3$ acima. Deve-se destacar que o vidro $x = 0,6$ apresenta a maior

concentração de óxido de antimônio (III) entre os vidros analisados, o que permitiu uma maior produção de nanopartículas metálicas de Cu^0 em relação aos vidros $x = 0,1$ e $0,3$. Os resultados discutidos no capítulo 7, mostraram que por espectroscopia de absorção de Raios X (XANES), foi possível concluir que o aumento da concentração do agente redutor Sb_2O_3 na composição vítrea contribui mais intensamente para a ocorrência do processo de redução: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ na matriz vítrea. Aliado a este resultado, destacou-se a absorção de plasmon das nanopartículas de Cu^0 em vidros com $x = 0,6$ e $0,7$ na composição. Estes resultados discutidos anteriormente são extremamente importantes para a explicação do processo de intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} na matriz vítrea $x = 0,6$, pois a presença de nanopartículas de Cu^0 em grande concentração e diferentes distribuições de tamanhos contribuem para o SEF do par $\text{NPCu}^0 - \text{Er}^{3+}$. A imagem Raman figura 77(a) mostra a escala numérica dos máximos de intensidade das áreas integradas, da ordem de ca. 10^4 , enquanto pontos de menor intensidade apresentam áreas integráveis na ordem de ca. 10^3 , o que evidencia pontos de maior intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} na matriz vítrea $x = 0,6$.

Figura 77: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ do vidro $0,295\text{NaPO}_3\text{-}0,6\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0,1\text{CuO}\text{-}0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros de Fluorescência (A, B e C) do íon Er^{3+} usando radiação excitante em 785 nm .



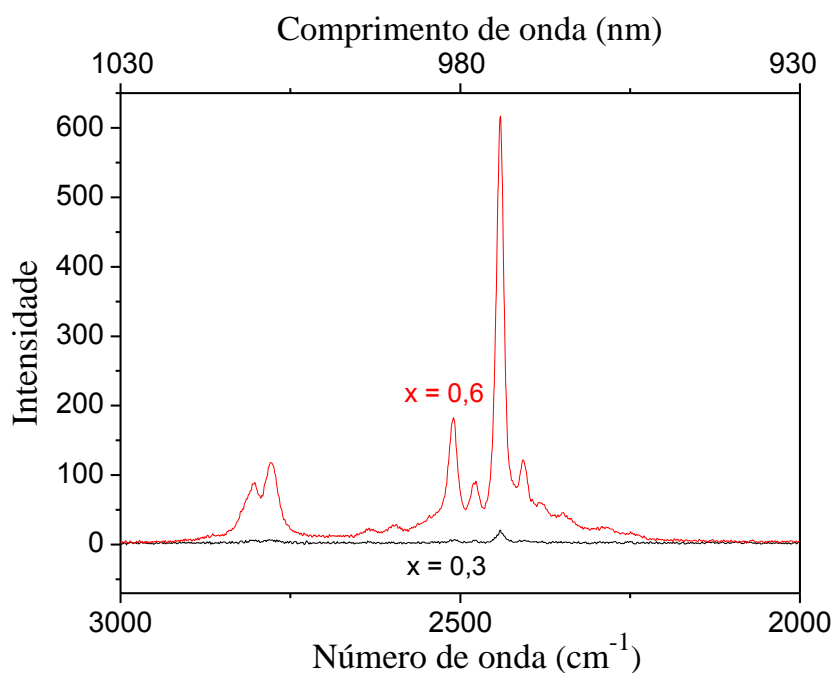
Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Vale a pena destacar o fator de intensificação das bandas de fluorescência do íon Er^{3+} obtidos nos diferentes pontos da superfície do vidro $x = 0,6$. Através da comparação dos valores de intensidade da banda em 2440 cm^{-1} dos espectros A e C da figura 77(b), percebe-se

que o espectro A apresenta valor de intensidade aproximadamente 8 vezes superior ao valor de intensidade do espectro de fluorescência C.

Por outro lado, a figura 78 destaca a comparação dos espectros de fluorescência de máxima intensidade dos mapeamentos Raman (espectros A) dos vidros $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) e $(0,595-x)\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$). A escala de intensidade indica que o vidro $x = 0,6$ apresenta intensificação das bandas de fluorescência em aproximadamente 30 vezes superior ao vidro $x = 0,3$. A partir deste resultado, fica evidente que o aumento da concentração óxido de antimônio (III) tem papel direto no processo de produção de nanopartículas metálicas de Cu^0 e na modificação do ambiente químico, visto que ambos os processos pode contribuir para a intensificação da fluorescência dos íons Er^{3+} na matriz vítrea.

Figura 78: Espectros de Fluorescência dos vidros $(0,295-x)\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,6$) e $(0,595-x)\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) dos pontos da superfície dos vidros de maior intensificação da fluorescência.

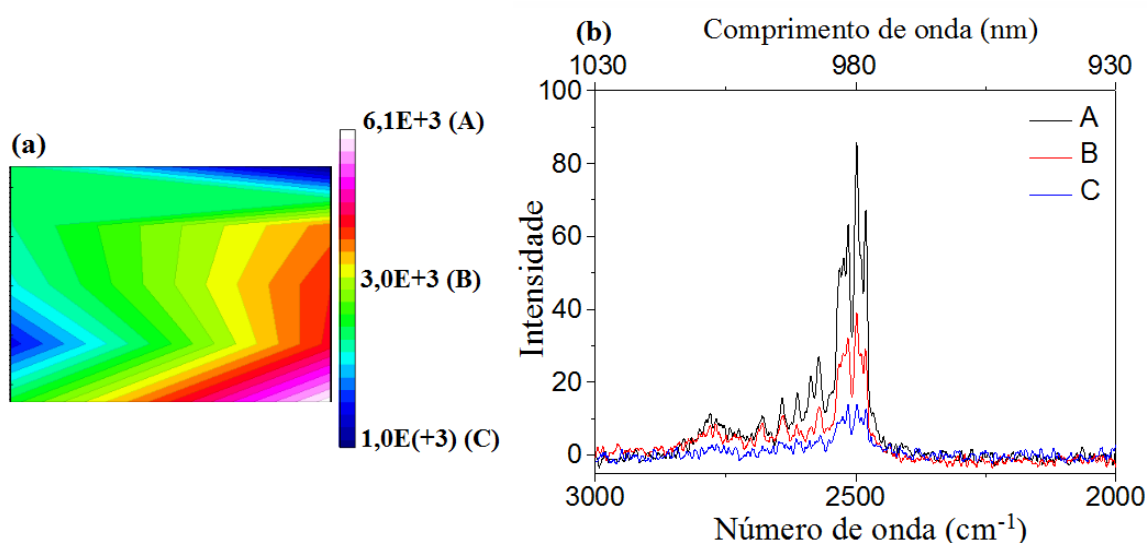


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Uma maneira de demonstrar a importância do papel das nanopartículas de Cu^0 no processo de intensificação da fluorescência dos íons Er^{3+} se deu no mapeamento do vidro

$0,5\text{NaPO}_3-0,495\text{Sb}_2\text{O}_3-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. A figura 79(a) mostra a imagem Raman obtida a partir da integração da área entre $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ referente às emissões do íon Er^{3+} , bem como os valores de áreas integradas em função do gradiente de cores que confirma a baixa homogeneidade do material analisado. Os espectros de fluorescência indicam diferentes valores de intensidade da fluorescência do íon Er^{3+} dependendo do ponto investigado, comportamento espectroscópico similar ao discutido acima, figura 79(b). No entanto, percebe-se que a intensidade da fluorescência dos íons Er^{3+} é comparável à intensidade observada no mapeamento do vidro $x = 0,3$, com valor máximo da área integrável em ca. de 10^3 .

Figura 79: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$ do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros de Fluorescência do íon Er^{3+} entre $3000-2000\text{ cm}^{-1}$ usando radiação excitante em 785 nm .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

De uma forma em geral, partir dos resultados de mapeamento Raman dos vidros $(0,895-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$), percebe-se que a intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} depende de uma somatória de dois fatores: do ambiente químico cristalino no qual o íon terra rara está inserido e da presença de nanopartículas de Cu^0 . Quanto às informações obtidas através dos espectros de fluorescência dos vidros, pode-se que dizer que o espectro de fluorescência do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ mostra a presença das transições eletrônicas do íon Er^{3+} com intensidades inferiores ao vidro

0,295NaPO₃-0,6Sb₂O₃-0,1CuO- 0,005Er₂O₃, pois acredita-se que a presença de nanopartículas de Cu⁰ na primeira composição ($x = 0,3$) aliada ao grau de cristalinidade do material seja inferior ao encontrado na segunda composição vítrea ($x = 0,6$).

Por outro lado, a comparação entre os espectros Raman dos vidros 0,295NaPO₃-0,6Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃ e 0,595NaPO₃-0,3Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃ com o vidro 0,795NaPO₃-0,1Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃ indica que nesta última composição ($x = 0,1$), não há presença das transições eletrônicas do Er³⁺ na região entre 950 e 1020 nm (⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2}). Tal comportamento pode ser explicado com base na hipótese da ausência de nanopartículas de cobre metálico no vidro 0,795NaPO₃-0,1Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃ e alta concentração de íons Cu²⁺, conforme visto na discussão dos resultados de espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES), uma vez que a quantidade de Sb₂O₃ (agente redutor) não é suficiente para promover o processo de redução de Cu²⁺ a Cu⁰ na matriz vítrea, e pelo fato da impossibilidade de se obter o espectro de extinção SPR para o vidro de composição 0,795NaPO₃-0,1Sb₂O₃ - 0,1CuO-0,005Er₂O₃.

A seguir serão destacados os resultados obtidos a partir do mapeamento Raman dos modos vibracionais dos precursores (NaPO₃)_n e α-Sb₂O₃ na região entre 100-1000 cm⁻¹ nos espectros Raman dos vidros ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$).

8.2.3.2 Mapeamento Raman da contribuição da matriz vítrea NaPO₃-Sb₂O₃ entre 100-1000 cm⁻¹

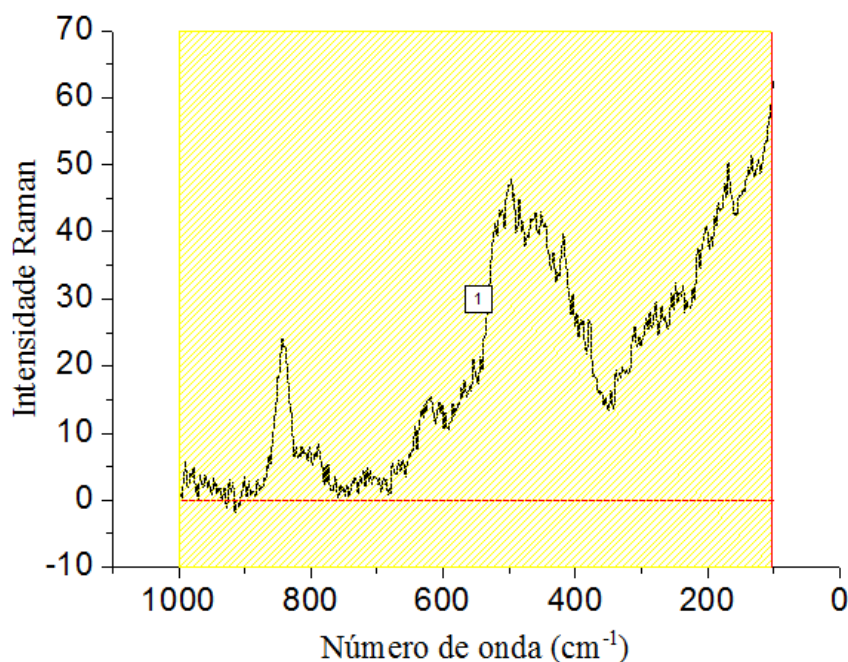
O objetivo deste item é destacar os resultados do mapeamento Raman realizados nos vidros (0,895- x)NaPO₃- x Sb₂O₃-0,1CuO -0,005Er₂O₃ ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) visando destacar a contribuição dos modos vibracionais da matriz vítrea (NaPO₃- Sb₂O₃) na região entre 100-1000 cm⁻¹. Como já discutido acima, os espectros Raman-Fluorescência recebem esta denominação pelo fato de apresentar duas regiões que apresentam fenômenos espectroscópicos distintos: Espectroscopia de Fluorescência (2000-3000 cm⁻¹) e Espalhamento Raman (100-1000 cm⁻¹).

A escala numérica presente nas escalas de cores das imagens Raman destacadas nas figuras 81(a), 82(a) e 83(a) foram obtidas por meio do mesmo procedimento adotado para os cálculos das áreas integráveis dos espectros de Fluorescência do íon Er³⁺ entre

2000-3000 cm^{-1} . Obviamente, neste caso, levou-se em consideração a área integrável entre 100-1000 cm^{-1} , caracterizada pela presença dos modos vibracionais dos precursores NaPO_3 e $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, como por exemplo, o modo de vibração das cadeias polifosfáticas $\nu_s(\text{O-P-O})$ em 650 cm^{-1} , além dos ν_s e ν_{as} (Sb-O) das fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio Sb_6O_{13} , $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ na região entre 100-700 cm^{-1} .

A figura 80 mostra a região integrada para o vidro $(0,295-x)\text{NaPO}_3 - 0,6\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO} - 0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} .

Figura 80: Integração da área espectral do espectro Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ do vidro $x = 0,6$.

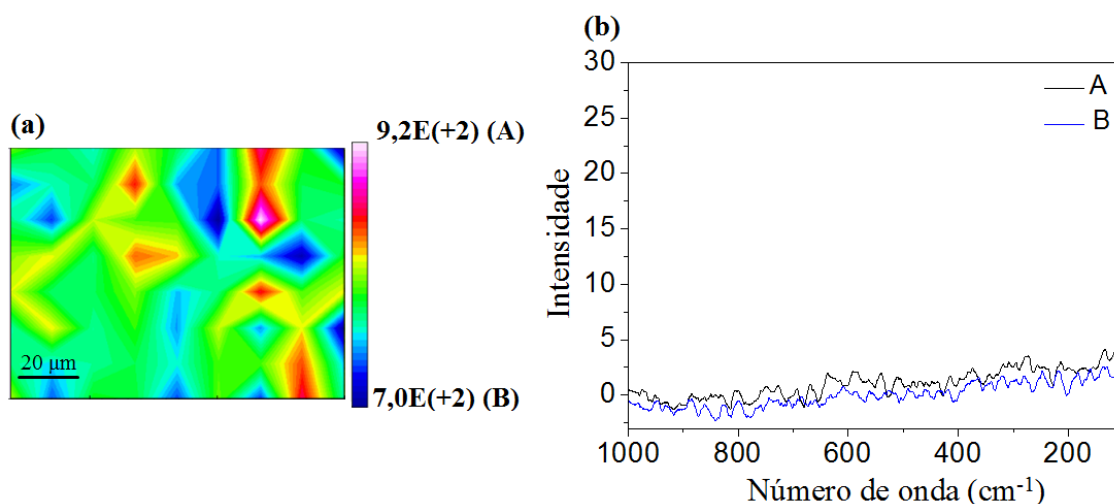


Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

No caso do mapeamento Raman dos modos vibracionais da matriz vítrea $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, observa-se que a concentração das espécies NaPO_3 e Sb_2O_3 nas composições vítreas é variável, diferentemente das concentrações de CuO e Er_2O_3 que permanecem fixas em todas as amostras analisadas. Isto significa que com o aumento da concentração de Sb_2O_3 ocorre a diminuição da concentração de NaPO_3 . Como será discutido adiante, o efeito do aumento da concentração de óxido de antimônio (III) será notado pelo aumento dos valores de intensidade relativa das bandas referentes aos modos vibracionais do Sb_2O_3 .

A figura 81 destaca os resultados do mapeamento Raman do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ na região entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$. A figura 81(a) mostra a imagem Raman resultante do mapeamento dos modos vibracionais da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$. Destaca-se qualitativamente a homogeneidade da amostra pela imagem Raman, pois verifica-se valores de área integrável muito próximas, ou seja, da ordem de 10^2 . O figura 81(b) mostra os espectros Raman (A) e (B) de pontos distintos do mapeamento do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$.

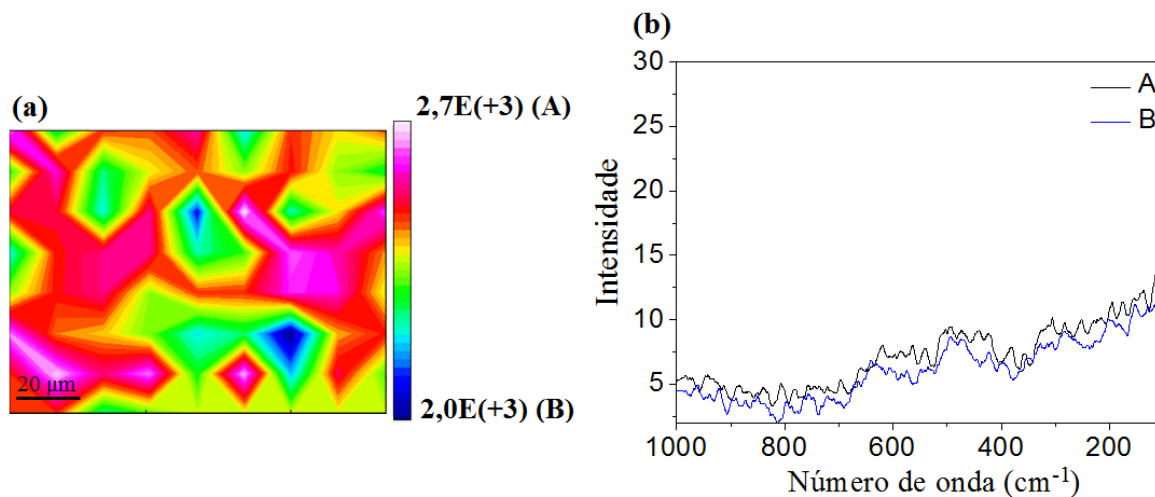
Figura 81: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$ do vidro $0,795\text{NaPO}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$ usando radiação excitante em 785 nm .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

A figura 82(a) mostra a imagem Raman do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$. Neste caso, observa-se que a amostra $x = 0,3$ apresenta uma maior concentração de óxido de antimônio (III) em relação a amostra $x = 0,1$, obviamente observa-se o aumento da área integrável entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$, através da escala da imagem Raman na ordem de 10^3 , figura 82(a). O aumento da concentração de óxido de antimônio na composição vítrea pode ser notado pela presença de regiões de maior intensidade na imagem Raman, indicando o aumento das áreas espectrais integradas na região entre $100-1000\text{ cm}^{-1}$.

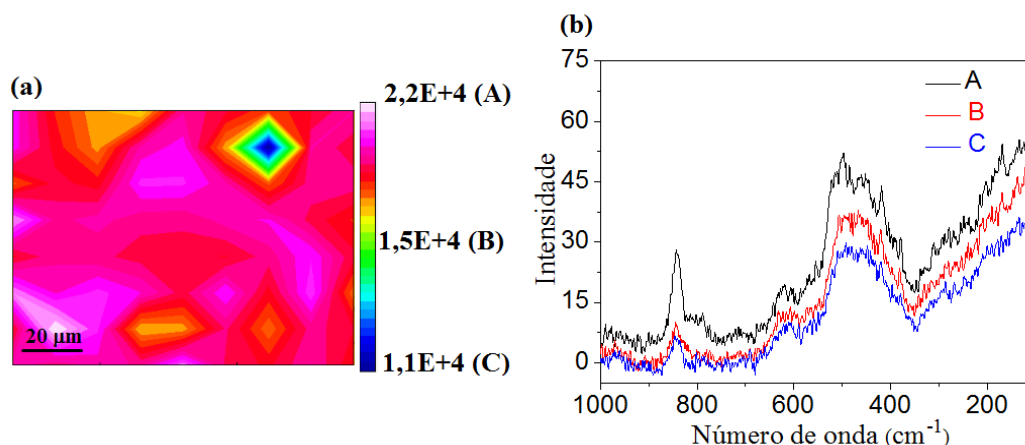
Figura 82: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 100-1000 cm^{-1} do vidro $0,595\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3$) usando radiação excitante em 785 nm (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} .



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

E por fim, destaca-se a imagem Raman do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}^{3+}$ ($x = 0,6$). Percebe-se que a amostra vítrea $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ apresenta o maior percentual de óxido de antimônio e homogeneidade em relação a presença de óxido de antimônio em relação aos vidros $x = 0,1$ e $0,3$ relatados acima, figura 83(a). O aumento da concentração de óxido de antimônio é nitidamente detectada pela espectroscopia Raman de forma qualitativa, em virtude de haver o aumento da intensidade relativa dos modos vibracionais do Sb_2O_3 , figura 83(b).

Figura 83: (a) Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 100-1000 cm^{-1} do vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,3\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ (b) Espectros Raman da matriz vítrea $\text{NaPO}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ entre 100-1000 cm^{-1} usando radiação excitante em 785 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Observa-se que o valor das áreas dos espectros Raman do $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ na região entre 100-1000 cm^{-1} apresentam valor de área integrada na ordem de 10^4 , figura 83(a), superior aos valores encontrados nos vidros $x = 0,1$ (10^2) e $x = 0,3$ (10^3).

A seguir destacam-se os resultados da intensificação do sinal Raman por superfície (SERS), usando o vidro $0,295\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}-0,005\text{Er}_2\text{O}_3$ como substrato e a molécula da orto-fenilenodiamina como adsorbato.

8.3 Intensificação do sinal Raman por superfície (SERS) em vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ contendo nanopartículas metálicas de Cu^0

A intensificação do espalhamento Raman por superfície (SERS), como discutido no item 1.5 da introdução desta tese, é uma técnica que envolve o estudo das interações moleculares de espécies químicas com superfícies metálicas rugosas e/ou nanoestruturadas, de preferência formadas pelos metais de cunhagem, como: Au, Ag e Cu, em virtude da presença da ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) na região do visível. A interação das moléculas adsorvedoras às superfícies nanoestruturadas permite a intensificação seletiva dos modos vibracionais da espécie adsorvida pela intensificação do campo local gerado pelas

nanopartículas metálicas (Ag^0 , Au^0 e Cu^0), na grande maioria dos casos o chamado efeito eletromagnético ou pelo efeito químico, que envolve a coordenação da espécie por sítios de coordenação específicos a superfície metálica (ETCHEGOING *et al.*, 2009).

Como destacado nos capítulos anteriores, os vidros preparados nesta tese apresentam nanopartículas metálicas de Cu^0 . Mas, na literatura, percebe-se que o uso de substratos SERS baseados em nanopartículas de Cu^0 é reduzido pela alta reatividade química do metal cobre, principalmente em solução aquosa, como foi relatado no trabalho de Rice *et al.*, (2011). Em superfícies sólidas baseadas em Cu^0 , a alternativa de se utilizar eletrodos modificados pela aplicação de diferentes potenciais de redução permite a eliminação dos óxidos de cobre (II) e o aumento da rugosidade dos materiais (BRANDÃO *et al.*, 2009; KUDELSKI *et al.*, 2000). A possibilidade de se utilizar espécies químicas com caráter redutor, por exemplo, permite a redução das espécies $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (DE CARVALHO *et al.*, 2013).

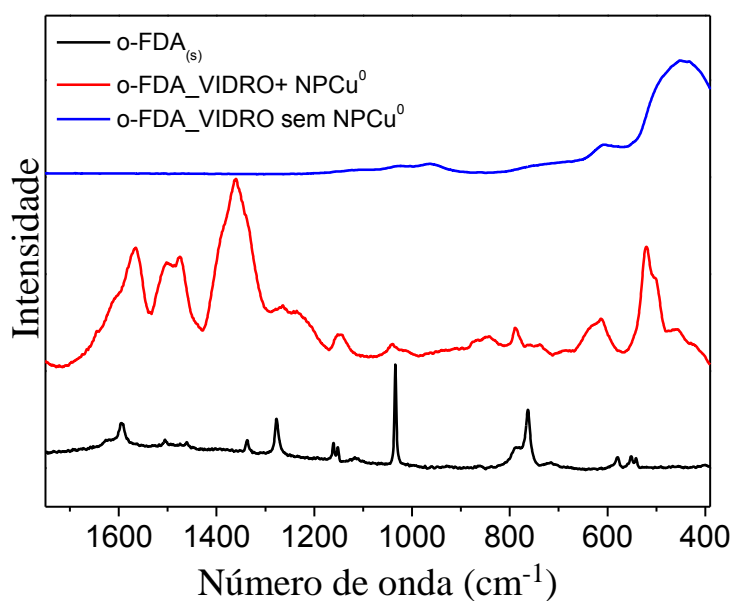
Neste trabalho, serão apresentados a seguir, resultados da adsorção da o-fenilenodiamina (FDA) em substratos preparados a partir de vidros do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, visando o potencial da aplicação deste materiais como possíveis substratos no processo de intensificação no sinal Raman das espécies adsorvidas.

Resultados

Os resultados de intensificação do sinal Raman por superfície (SERS) usando os vidros $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ como substratos e a molécula da o-fenilenodiamina não-oxidada como adsorbato, revelaram dados promissores. Inicialmente destaca-se que a escolha da molécula da o-fenilenodiamina se deve à sua ação redutora, logo se oxida na superfície do vidro promovendo a redução de espécies, em específico, íons Cu^{2+} . Por outro lado, escolheu-se o vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ por apresentar resultados satisfatórios relacionados à presença da banda de absorção LSPR das nanopartículas metálicas. É importante destacar que a interação da molécula da o-fenilenodiamina ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) com Cu^{2+} e/ou Cu^0 foi intensificada pela moagem do vidro em fragmentos menores e uso da radiação excitante em 633 nm. Deve-se destacar que os fragmentos do vidro ($x = 0,6$) não se dissolveram ao longo da execução do experimento SERS, permitindo o emprego deste como substrato SERS.

A figura 84 mostra os espectro SERS da molécula o-fenilenodiamina adsorvida na superfície do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, e os espectros Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ imerso em solução de o-fenilenodiamina ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) e da o-fenilenodiamina no estado sólido usando radiação excitante em 633 nm. A tabela 7 mostra a atribuição tentativa dos espectros Raman da o-fenilenodiamina no estado sólido e SERS da mesma adsorvida na superfície das nanopartículas de cobre presentes no vidro.

Figura 84: Espectro Raman da molécula de o-fenilenodiamina (o-FDA) no estado sólido; Espectro SERS da o-fenilenodiamina (FDA) ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) adsorvida na superfície do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ e espectro Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ imerso em solução de o-fenilenodiamina (FDA) ($1,0 \times 10^{-3}\text{M}$) usando radiação excitante em 633 nm.



Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015.

Tabela 7: Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro SERS da o-fenilenodiamina adsorvida no vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,6\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ ($x = 0,6$) e dos espectros Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3-0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ ($x = 0,7$) e da molécula o-fenilenodiamina sólida.

(o-FDA)	(o-FDA + Vidro_NPCu ⁰)	(o-FDA + Vidro sem Cu ⁰)	Atribuições
	504(ombro)		$\delta(\text{NH}_2)_{f_p}$; $\delta(\text{CCC})_{f_p}$?
541	520		$\delta(\text{CCC})$
552		-	$\delta(\text{CCC})$
579	611?	-	$\delta(\text{CCC})$
763	-	-	$\nu(\text{CCC})_{\text{resp.}}$
787	789	-	$\delta(\text{NH}_2)_{\omega}$
1034	1040	-	$\delta(\text{CH})$
1152	1149	-	$\delta(\text{CH})$
1161	-	-	$\delta(\text{CH})$
-	1234		$\nu(\text{CN})_{\text{as}}$
1277	1265	-	$\nu(\text{CN})_{\text{s}}$
1337	-	-	$\nu(\text{CH}) + \nu(\text{CCC})$
	1360		$\nu(\text{CCC})$
1461	1474	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CuNC})$
1505	1502	-	$\nu(\text{CCC})$
	1567	-	$\nu(\text{CCC}) + \delta(\text{NH}_2)_{\text{sci}}$
1595	1603(ombro)	-	$\nu(\text{CCC}) + \delta(\text{NH}_2)_{\text{sci}}$
1625	1645		$\delta(\text{NH}_2)_{\text{sci}}$

ν (estiramento); resp. (respiração do anel); δ (deformação do anel); sci (deformação – scissoring); ω (wagging); as (assimétrico); s (simétrico); f_p (fora do plano).

Fonte: ELABORADA PELO AUTOR, 2015, ADAPTADA DE (DE CARVALHO *et al.*, 2013; HASSAN *et al.*, 2013).

A comparação dos espectros SERS da molécula o-fenilenodiamina adsorvida em NPs de Cu⁰ no vidro $x = 0,6$ com o espectro Raman da o-fenilenodiamina no estado sólido, indica a presença de um número semelhantes de bandas com deslocamentos e mudanças de intensidades relativas características da formação de um complexo de superfície, o que permite inferir que as moléculas de o-fenilenodiamina adsorveram na superfície das nanopartículas metálicas de Cu⁰ presentes no material. Por exemplo, a presença do modo vibracional em 1040 cm^{-1} atribuído ao $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ apresenta um decréscimo na intensidade relativa quando comparado ao espectro Raman da o-fenilenodiamina no estado sólido, observado em 1034 cm^{-1} . Este comportamento espectroscópico pode ser explicado pelas regras de seleção SERS que conduzem à modificação das intensidades das bandas do espectro SERS da o-fenilenodiamina pela intensificação dos

modos relacionados aos sítios de adsorção/coordenação aos átomos metálicos (MOSKOVITS; SUH, 1984).

O espectro SERS da o-fenilenodiamina sugere a interação da molécula com os átomos de cobre da superfície do vidro, pela intensificação da banda em 1461 cm^{-1} , da o-fenilenodiamina sólida para 1474 cm^{-1} após a adsorção na superfície do vidro ($x = 0,3$). Isto sugere uma menor deslocalização eletrônica no anel aromático e quebra da simetria molecular pelo fato de ocorrer a coordenação dos átomos de nitrogênio aos átomos de cobre na superfície do vidro. Além disso, deve-se destacar que a intensificação das bandas SERS em 1645, 1603, 1567, 1474, 1502, 520 e 504 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais relacionados com os átomos de nitrogênio da molécula o-fenilenodiamina permitem inferir a interação com o substrato metálico por estes sítios.

Por outro lado, observa-se que o espectro Raman do vidro $0,3\text{NaPO}_3\text{-}0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ sem a presença de nanopartículas de cobre não apresenta indícios de adsorção ao substrato vítreo, obviamente pela ausência de sítios de adsorção e/ou coordenação de cobre metálico em dimensões manométricas adequadas.

A partir dos resultados destacados acima, pode-se concluir que o espectro SERS da o-fenilenodiamina confirma a possibilidade de uso dos vidros com altas concentrações de óxido de antimônio, e consequentemente contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 no desenvolvimento de substratos SERS, usando a molécula da o-fenilenodiamina como molécula de prova.

9 Conclusão

Neste trabalho foi realizada a preparação de nanopartículas de Cu^0 a partir da síntese de um novo sistema vítreo $(0,9-x)\text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$, pelo método convencional de preparação de vidros que envolve a fusão dos materiais precursores seguida do resfriamento rápido entre placas metálicas, sem a necessidade de tratamentos posteriores.

O estudo das diferentes fases polimorfas do óxido de antimônio mostram que o processo de oxidação $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^-$ ocorreu a partir da $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ tratada isotermicamente a 500°C por 24 horas, tendo como produto na fase cristalina $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (cervantita), caracterizada pela presença de dois sítios de coordenação diferentes, Sb^{3+} (tetraédrico) e Sb^{5+} (octaédrico). Esses resultados chamam a atenção quanto à importância de se levar em conta essas transições de fases durante a preparação de vidros baseados em $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$. A alta temperatura de fusão da composição vítrea (no presente estudo $T_f = 1000^\circ\text{C}$) conduz a processos de oxi-redução e surgimento de espécies Sb^{5+} que, segundo as hipóteses de Zachariassen, às condições favoráveis de formação das estruturas amorfas, o arranjo octaédrico imposto pela presença de espécies hexacoordenadas dificulta o processo de formação de vidros.

Em relação à estrutura dos vidros, a presença de picos de difração atribuídos à fase cristalina Sb_6O_{13} , que pode ser descrita como $\text{Sb}(3+)\text{Sb}_2(5+)\text{O}_{13}$, além de uma estrutura próxima à valentinita determinada por Raman revelam a influência das transições de fases do óxido de antimônio na estrutura final dos vidros. Um exemplo da importância dessas transições de fases na estrutura dos vidros está na caracterização das vitrocerâmicas $0,1\text{NaPO}_3 - 0,8\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e $0,3\text{NaPO}_3 - 0,7\text{Sb}_2\text{O}_3$ via Difração de Raios X. Os resultados indicam a completa cristalização dos materiais e surgimento de picos de difração atribuídos a uma mistura de todas as fases cristalinas derivadas do óxido de antimônio.

Os resultados de espectroscopia de absorção de Raios X na borda K do Cu (XANES) mostraram o deslocamento da borda de absorção do cobre para regiões de menor energia com o aumento da concentração de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, o que indicou o processo redox $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ na matriz vítrea. Além disso, os espectros de extinção dos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ ($x = 0,6$ e $0,7$) apresentaram a banda de absorção do plasmon de superfície do Cu^0 (SPR), indicando a presença do cobre metálico na matriz vítrea em escala nanométrica.

Outro resultado que revela a presença de cobre metálico na matriz vítrea é a intensificação do sinal Raman por superfície (SERS), através da interação entre a molécula o-fenilenodiamina (adsorbato) com o vidro $x = 0,6$ (substrato). A intensificação (SERS) dos

modos em 1603, 1567, 1474, 1502, 520 e 504 cm^{-1} atribuídos aos átomos de nitrogênio da molécula o-fenilenodiamina permitem inferir a interação com o substrato metálico por estes sítios. A partir dos espectros SERS da o-fenilenodiamina, pode-se afirmar que os vidros com altas concentrações de óxido de antimônio e, conseqüentemente, contendo nanopartículas metálicas de Cu^0 , apresentam potencial no desenvolvimento de substratos SERS.

A caracterização espectroscópica via espectroscopia Raman dos vidros ($x = 0,1, 0,3$ e $0,6$) dopados com íon Er^{3+} raras em diferentes linhas, mostrou a intensificação da fluorescência do íon terra rara, principalmente em 785 nm, em vidros que com altas concentrações de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e presença de NPs de Cu^0 . Esta intensificação da fluorescência do íon Er^{3+} tem relação com a mudança do ambiente químico ao redor do íon, pelo aumento do grau de cristalinidade das amostras e/ou pelo processo de transferência de energia entre $\text{NP} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (SEF).

Sendo assim, pode-se concluir que a reunião dos resultados obtidos pelas técnicas de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES), Espectroscopia UV-VISÍVEL e Intensificação do sinal Raman por superfície (SERS) e Intensificação de Fluorescência do Er^{3+} (SEF) confirma a presença do cobre metálico na matriz vítrea do sistema $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ e que esse sistema é candidato para equipamentos fotônicos que utilizem essas tecnologias.

Referências

- ADAM, JEAN LUC. Lanthanides in non-oxide glasses. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 6, p. 2461–2476, 2002.
- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades dos vidros; Cetev – Centro Técnico de Elaboração do Vidro, p. 1-3, 2000.
- ALVES, ANA PAULA PEREIRA *et al.* Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of croconate violet on colloidal silver particles. **Vibrational Spectroscopy**, v.64, p.153–157, 2013.
- ALVES, O. L.; GIMNENEZ, I.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos- Química Nova na Escola**. Edição especial, p. 13-24, 2001.
- AMJAD, RAJA J. *et al.* Surface enhanced Raman scattering and plasmon enhanced fluorescence in zinc-tellurite glass. **Optics express**, v. 21, n. 12, p. 14282–14290, 2013.
- ARAÚJO, CARLA C. *et al.* Structural studies of NaPO₃- WO₃ glasses by solids state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, n.32, p.3277, 2006.
- AROCA, RICARDO. **Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy**. Inglaterra: John Wiley & Sons LTD, 2006.
- ATKINS, PETER; PAULA, JULIO. **Atkins' physical chemistry**. 8th ed. New York: Oxford University Press, p. 293, 2006.
- ATWATER, H. A. The Promise of Plasmonics. *Scientific American*, v.296, p. 56–63, 2007.
- BADAWI, HASSAN M.; FÖRNER, WOLFGANG; ALI, SHAIKH A. A comparative study of the infrared and Raman spectra of aniline and o-, m-, p-phenylenediamine isomers. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 112, p. 388–396, 2013.
- BUENO, L. A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos**. 1999. Dissertação (Mestrado em química)- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara, 1999.
- BRANDÃO, C. R. R. *et al.* Surface- enhanced Raman scattering (SERS) of a copper electrode in 1- n- butyl-3- methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1846-1848, 2009.
- CEZAR, J. C.; VINCENTIN, F.C.; TOLENTINO, H.C. N. Aplicação de Técnicas de Absorção de Raios-X no Estudo de Materiais Magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, p. 363-377, 2000.
- CHANGE, K. Tiny Is Beautiful: Translating 'Nano' Into Practical; Disponível em <www.nytimes.com/2005/02/22/science/22nano.html>. Acessado em dezembro de 2005.

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

CODY, C. A.; DICARLO, L.; DARLINGTON, R. K. Vibrational and thermal study of antimony oxides. **Inorganic Chemistry**, v.18, n.6, 1979.

CRAIEVICH, A. F. *et al.* **Journal of Physics**, v. 3, p. 373, 1993.

DA SILVA, DAVINSON MARIANO *et al.* Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO–GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 8, p. 081913, 2007.

DA SILVA, DIEGO S. *et al.* Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 106, n. 4, p. 1015–1018, 2012.

DE ARAUJO, CARLA C. *et al.* Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 32, p. 3277, 2006.

DE ARAÚJO *et al.* Infrared -to-visible CW frequency upconversions in Er³⁺- doped fluorindate glasses. **Appl. Phys. Lett**, v.5, p. 602-604, 1995.

DE ASSUMPCÃO, T. A. *et al.* Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticules in Tm³⁺/ Yb³⁺codoped PbO-GeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2465-2467, 2010.

DE CAMPOS, V. P. P. *et al.* Infrared-to-visible upconversion emission in Er³⁺ doped TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ glasses with silver nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 6, p. 063519, 2012.

DE CARVALHO, DHIENIFFER FERREIRA *et al.* Surface-enhanced Raman scattering study of the redox adsorption of p-phenylenediamine on gold or copper surfaces. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 103, p. 108–113, 2013.

EPSTEIN, RICHARD I.; BAHAE, MANSOOR SHEIK. Optical refrigeration: science and applications of laser cooling of solids, 1st ed. USA: Wiley-VCH, p. 45, 2009.

ETCHEGOIN, P.; RU, E. L. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects**, 1^a ed. Editora Elsevier, 2009.

FORT, EMMANUEL; GRÉSILLON, SAMUEL. Surface enhanced fluorescence. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 1, p. 013001, 2007.

FRANCO, D. F. **Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente**. 2011. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

GAGNI, PAOLA *et al.* Development of a high-sensitivity immunoassay for amyloid-beta 1-42 using a silicon microarray platform. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 47, p. 490–495, 2013.

GAUR, A. *et al.* Copper K-edge XANES of Cu(I) and Cu(II) oxide mixtures. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 190, p. 012084, 2009.

GÓMEZ, L. A. *et al.* Near-infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO₂ films containing Cu and Cu₂O nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 92, p.141916, 2008.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids; **J. of Non – Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1995.

HAES, AMANDA J. *et al.* Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and tip-enhanced raman spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 30, 2005.

HUTTER, By ELIZA; FENDLER, JANOS H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance **. n. 19, p. 1685–1706, 2004.

INOUE, TOMOYA *et al.* Characterization and selective oxidation catalysis of modified Pt particles on SbOx. **Applied Catalysis A: General**, v. 191, n. 1-2, p. 131–140, 2000.

JABA, N.; MANSOUR, H. B.; CHAMPAGNON, B. The origin of spectral broadening of 1.53 μm emission in Er³⁺-doped zinc tellurite glass. **Optical Materials**, v. 31, n. 8, p. 1242–1247, 2009.

JUNG, YEON SIK. Study on texture evolution and properties of silver thin films prepared by sputtering deposition. **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1-4, p. 281–287, 2004.

KINCAID, B. M.; EISENBERGER, P. EXAFS: New Horizons in Structure Determinations; **Science**, v. 200, p. 1441-1447, 1978.

KONINGSBERGER, D. C.; PRINS, R. X-RAY Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES; **Chemical Analysis**, v. 92, 1988.

KUDELSKI, ANDRZEJ; PETTINGER, BRUNO. SERS on carbon chain segments: monitoring locally surface chemistry. **Chemical Physics Letters**, v. 321, n. 5-6, p. 356–362, 2000.

LAKOWICZ, J. R., GEDDES, C. D., GRZYCZYNSKI, I., MALICKA, J., GRZYCZYNSKI, Z., ASLAN, K., LUKOMSKA, J., MATVEEVA, E., ZHANG, J.A., BADUGU, R., HUANG, J., Advances in surface-enhanced fluorescence. **J. Fluorescence**, v. 14, p. 425-441, 2004.

LE RU, E. C. *et al.* Mechanisms of spectral profile modification in surface-enhanced fluorescence. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, n. 44, p. 16076–16079, 2007.

LIPINSKA-KALITA, KRISTINA E. *et al.* Synthesis and characterization of metal-dielectric composites with copper nanoparticles embedded in a glass matrix: A multitechnique approach. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 5, 2005.

MANZANI, DANILO *et al.* Nonlinear Optical Properties of Tungsten Lead-Pyrophosphate Glasses Containing Metallic Copper Nanoparticles. **Plasmonics**, p. 1-8, 2013.

MARQUES, Lippy F. *et al.* Theoretical and experimental spectroscopic studies of the first highly luminescent binuclear hydrocinnamate of Eu(III), Tb(III) and Gd (III) with bidentate 2,2'-bipyridine ligand. **Journal of Luminescence**, v. 148, p. 307–316, 2014.

MAZALI, I. O. **Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos teóricos e aplicações**. Monografia - Instituto de Química (UNICAMP), Campinas, 1998.

McQUILLAN, A. J. The discovery of surface-enhanced Raman scattering. **Notes and Records of the Royal Society**, v. 63, n. 1, p. 105–109, 2009.

MILLER, J. C.; SERRATO, R.; CARDENAS, J. M. R.; KUNDAHL, G. **The handbook of nanotechnology business, policy & intellectual property law**. New Jersey: Wiley, 2005.

MOCK, J. J. *et al.* Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The journal of chemical physics**, v. 6755, n. 2002, 2012.

MOSKOVITS, M.; SUH, J. S. Surface selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy: calculations and application to the surface-enhanced Raman spectrum of phthalazine on silver. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 5526–5530, 1984.

MUSEU DE MUZEUM / Bielsku-Bialej. Disponível em <<http://muzeum.bielsko.pl/>>. Acessado em maio de 2014.

NALIN, MARCELO *et al.* Antimony oxide based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, n. 1-3, p. 110–116, 2001.

NARANJO, L. P. *et al.* Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, n. 24, p. 241914, 2005.

NEVVILLE, M. **Fundamentals of XAFS; Consortium for Advanced Radiation Sources**. University of Chicago, Chicago, 2004.

OKAMOTO, KOICHI *et al.* Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. **Nature materials**, v. 3, n. 9, p. 601–605, 2004.

ORMAN, R. G.; HOLLAND, D. Ã. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 2587–2596, 2007.

ORMAN, ROBIN GEORGE. **Phase transitions in antimony oxides and related glasses**. 2005. Thesis (Master of Science), The University of Warwick, United Kingdom, 2005.

OSORIO, SÉRGIO P.A. *et al.* Plasmonic Coupling in Er³⁺-Au Tellurite Glass. **Plasmonics**, v. 7, n. 1, p. 53–58, 2012.

PADILLA, A. M. *et al.* The Study of Phase Separation in Amorphous Freeze-Dried Systems. Part I: Raman Mapping and Computational Analysis of XRPD Data in Model Polymer Systems, **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 100, n. 1, p.206-222, 2011.

PRASAD, PARAS N. **Nanophotonics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

POOLE, C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to nanotechnology**, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

QU, S. *et al.* Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses; **Chemical Physics Letters**, v. 368, p. 352–358, 2003.

REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Modern Theory of XAFS. **Mod. Phys.** v. 72, 2000.

REN, GUANGPING *et al.* Synthesis of α -Sb₂O₄ nanorods by a facile hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 63, n.6-7, p. 605–607, 2009.

RICE, Katherine P *et al.* Solvent-Dependent Surface Plasmon Response and Oxidation of Copper Nanocrystals. **J. Phys. Chem.** v.115, p. 1793–1799, 2011.

RIVERA, V. A. G. *et al.* Efficient plasmonic coupling between Er³⁺: (Ag/Au) in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 399–405, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**; 2^oed.; editora UNESP, 2008.

SANT'ANA, A. C. *et al.* The adsorption of 2,2':6',2''-terpyridine, 4'-(5-mercaptopentyl)-2,2':6',2''-terpyridinyl, and perchlorate on silver and copper surfaces monitored by SERS. **Polyhedron**, v. 22, n. 13, p. 1673–1682, 2003.

SANTOS, ELIAS DE BARROS; SIGOLI, FERNANDO APARECIDO; MAZALI, ITALO ODONE. Metallic Cu nanoparticles dispersed into porous glass: A simple green chemistry approach to prepare SERS substrates. **Materials Letters**, v. 108, p. 172–175, 2013.

SANTOS, ELIAS DE BARROS; SIGOLI, FERNANDO APARECIDO; MAZALI, ITALO ODONE. Intercalated 4-Aminobenzenethiol between Au and Ag Nanoparticles: Effects of Concentration and Nanoparticles Neighborhood on its SERS Response. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 5, p. 970–977, 2015.

SEZNEC, VICENT *et al.* Spectroscopic properties of Er³⁺-doped chalcogenide glass ceramics. **Optical Components and Materials III**, v. 6116, p. 61160B–61160B–9, 2006.

SHRIVER, DUWARD; ATKINS, PETER. **Química inorgânica**, 3^a ed. Porto Alegre: Bookman, p. 352, 2003.

SILVA, M.A.P. **Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicas contendo PbF₂- CdF₂**, 2000, Tese de Doutorado; Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara, 2000.

SIMO, ANNE *et al.* Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices. **Journal of the American Chemical Society**, v.134, p.18824–18833, 2012.

SOM, TIRTHA; KARMAKAR, BASUDEB. Antimony Oxide Glasses and Their Nanocomposites for Optical, **Photonic and Nanophotonic Applications**. 2012.

SOM, TIRTHA; KARMAKAR, BASUDEB. Synthesis and enhanced photoluminescence in novel Au@Ag-shell nanoparticles embedded Nd³⁺-doped antimony oxide glass hybrid

nanocomposites. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 112, n. 15, p. 2469–2479, 2011.

SOM, TIRTHA; KARMAKAR, BASUDEB. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in Er^{3+} : Ag-antimony glass nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, 2009.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. Transição Vítrea. **Química Nova na Escola**, v. 20, p. 21 -25, 2004.

STEWART, Matthew E. *et al.* Nanostructured plasmonic sensors. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 494–521 , 2008.

TENG, Yu *et al.* Light and heat driven precipitation of copper nanoparticles inside Cu^{2+} -doped borate glasses. **Chemical Physics Letters**, v. 485, n. 1-3, p. 91–94 , 2010.

TERASHIMA, K. *et al.* **J. Ceram. Soc. Jpn.** v.104, p.1011–1017, 1996.

TSUNG CHEN, I. *et al.* Lighting up ultraviolet fluorescence from chicken albumen through plasmon resonance energy transfer of gold nanoparticles. **Scientific reports**, v. 3, p. 1505, 2013.

VOIT, E. I.; PANASENKO, A. E.; ZEMNUKHOVA, L. A. Vibrational spectroscopic and quantum chemical study of antimony (III) oxide. **Journal of Structural Chemistry**, v. 50, p. 60-66, 2009.

WANG, Y. H. *et al.* Optical properties of Cu and Ag nanoparticles synthesized in glass by ion implantation. **Vacuum**, v. 83, p. 408–411 , 2009.

WILLETS, K. A.; VAN DUYN, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Phys. Chem.** v.58, p. 267-297, 2007.

WOODHAMS, F W D. Pyrochlores. VII. The Oxides of Antimony: an X-Ray and Mossbauer Study. **Canadian Journal of Chemistry**, v.50, p. 690-700, 1971.

YESHCENKO, OLEG A. *et al.* Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix. **Materials Science and Engineering: B**, v. 137, n. 1-3, p. 247–254, 2007.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass; **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54 (10), p. 3841–3851, 1932.

ZHONG, JIASONG *et al.* Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of copper quantum dots embedded in sodium borosilicate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 537, p. 269–274, 2012.

APÊNDICE A: XANES (X-ray absorption near edge structure) – Princípios Fundamentais e aplicabilidades

O objetivo deste Apêndice não é a apresentação da teoria sólida e formal da absorção de raios X, mas fornecer ao leitor as chaves necessárias para a compreensão dos princípios fundamentais da técnica de Absorção de Raios X com ênfase na região próxima à borda de absorção ou em inglês X-ray absorption near edge structure (XANES), visto que o capítulo 7 desta tese apresenta resultados da caracterização das diferentes espécies Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 presentes nos vidros $(0,9-x) \text{NaPO}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CuO}$ por XANES. Para uma exposição do assunto de forma mais detalhada recomenda-se aos leitores a pesquisa das referências (MAZALI, 1998; BUENO, 1999; CEZAR *et al.*, 2000; KINCAID *et al.*, 1978; SILVA, 2000; NEWVILLE, 2004; REHR *et al.*, 2000; KONINGSBERGER *et al.*, 1988).

A1. Espectroscopia de absorção de raios – X (XAS)

A descoberta dos Raios-X por Röntgen em novembro de 1895 proporcionou o advento de experiências envolvendo tal radiação na época. Para se ter uma ideia em 1896 foram mais de mil artigos publicados. O desenvolvimento da espectroscopia de Absorção de Raios X ganhou importância notável graças ao advento da luz síncrotron nos anos 70 pelo desenvolvimento dos aceleradores síncrotron, e principalmente da possibilidade de se estudar materiais amorfos (SILVA, 2000).

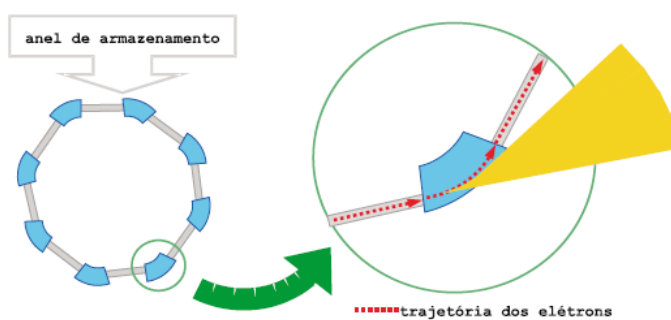
A origem da radiação síncrotron se deve a mudança de trajetória (desvios) de partículas carregadas, como elétrons ou pósitrons, que se movem relativisticamente com velocidades praticamente iguais a da luz. Os elétrons no anel se movem a uma velocidade relativística ($v_e \approx c$). A seguir serão destacadas algumas das principais características especiais da radiação síncrotron:

- Ampla faixa espectral (Infravermelho-Raios X), permitindo a análise de uma gama de diferentes tipos de materiais (CEZAR, *et al.*, 2000).
- Alto brilho (alta intensidade de fótons incidentes);

- Baixa emitância (baixa emissão do feixe)
- Alta estabilidade e rapidez nos tempos de aquisição de medidas, por exemplo.

O esquema abaixo (figura 1), destaca de forma esquemática os elétrons ou pósitrons sendo defletidos por magnetos implicando no desvio da trajetória do elétron (tangente à circunferência do anel) para as respectivas estações experimentais de interesse (CEZAR et al. 2000).

Figura 1: A luz emitida pela deflexão do feixe nos dipolos (luz síncrotron) é verificada na direção tangencial à trajetória circular descrita, formando uma figura que se assemelha a um “leque”.



Obs.: Após a emissão de luz síncrotron, esta é colimada para as chamadas linhas de luz posicionadas em posições tangenciais ao anel de armazenamento.

Fonte: Figura adaptada de CEZAR *et al.*, 2000.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron localizado em Campinas – SP, Brasil, apresenta um anel de armazenamento com 93 metros de circunferência e 27 metros diâmetro. A energia final dos elétrons no anel é de 1,37 GeV. A Figura 2 ilustra a linha XAFS-2. 115

As medidas de absorção de raios X desta tese foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. Atualmente o LNLS conta com 15 linhas de luz para estudo, a estação de absorção de raios-X permite as medidas de XANES e EXAFS, sendo as linhas XAFS-1 e XAFS-2 com energias em aproximadamente (4 – 24 keV) e (4 – 17 keV) respectivamente.

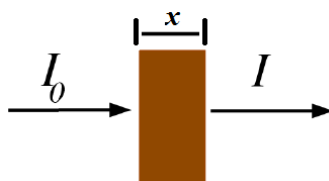
A.2 Obtenção dos espectros de Absorção de Raios X

A obtenção dos espectros de absorção de raios X consiste na incidência de radiação sobre a amostra, conforme ilustrado na Figura 2. A fração absorvida pela amostra é detectada como uma função da energia dos raios X dependendo do coeficiente de absorção intrínseco da amostra analisada $\mu(E)$ e da espessura x da amostra de acordo com a equação eq. (1) abaixo:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{eq. (1)}$$

A figura 2 ilustra a passagem do feixe de Raios-X incidentes (I_0) de maior intensidade através da amostra de espessura (x), sendo (I) a intensidade o feixe transmitido após o processo de absorção de radiação (NEWVILLE, 2004).

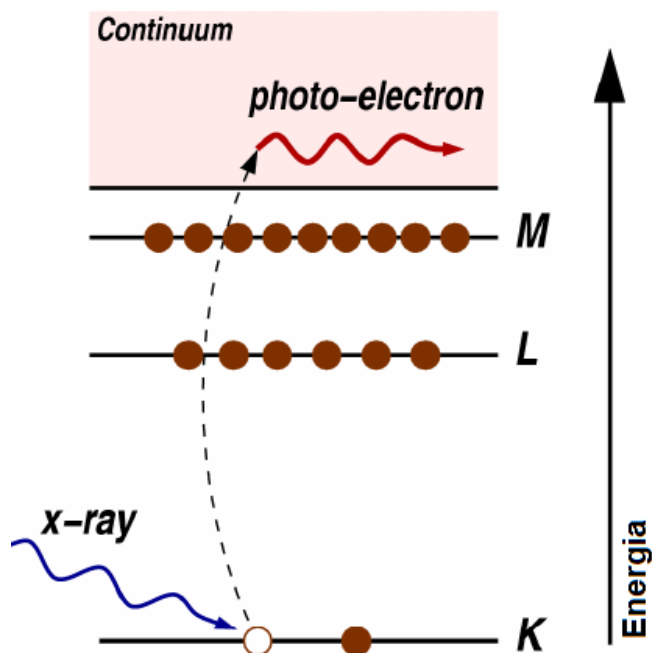
Figura 2: As denominações I_0 e I correspondem respectivamente à intensidade do feixe incidente e transmitido e x à espessura da amostra.



Fonte: Figura adaptada de NEWVILLE, 2004.

A absorção de Raio x pela matéria gera o chamado efeito fotoelétrico. O efeito fotoelétrico consiste na absorção de um fóton de Raio X por um elétron presentes nas camadas mais internas de um átomo, como por exemplo, elétrons dos subníveis $1s$ ou $2p$, figura 3.

Figura 3: Diagrama esquemático que destaca o efeito fotoelétrico.

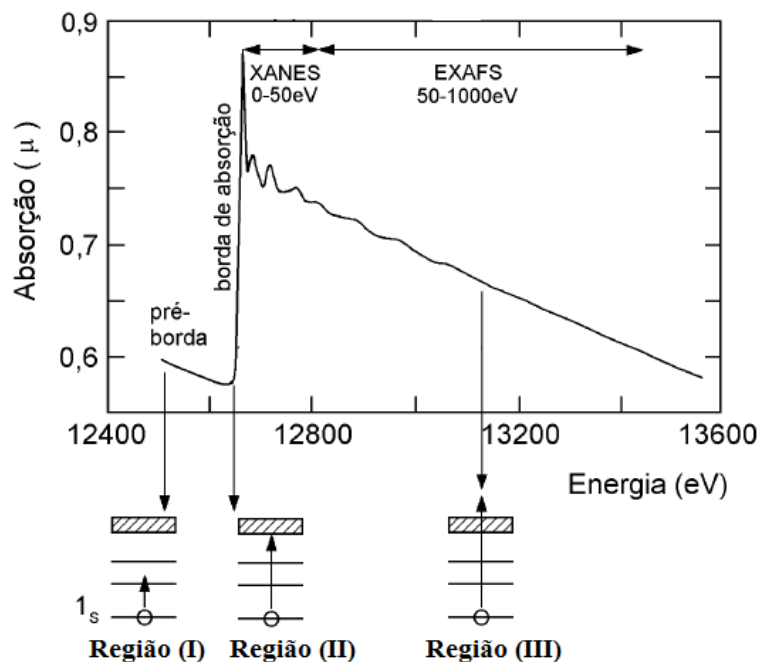


Obs.: Um fóton de Raios X com energia suficientemente alta promove a ejeção do elétron do átomo.

Fonte: Figura adaptada de NEWVILLE, 2004.

Dependendo da energia do fóton incidente, pode-se ter diferentes tipos de transições eletrônicas entre os níveis de energia de uma espécie química, responsáveis por fornecer diferentes informações a respeito do material estudado. A figura 4 mostra como exemplo o espectro de absorção de Raios X na borda-K de absorção do Se.

Figura 4: Espectro de absorção de Raios X na borda-K do Selênio.



Fonte: Figura adaptada de MAZALI, 1998.

Através da interpretação do espectro de absorção de Raios X do Se, destacam-se três regiões distintas:

Pré-borda de absorção (Região I): Inclui transições eletrônicas entre níveis de menor energia do átomo. Logo acima, verifica-se a presença da **borda de absorção** caracterizada pelo aumento brusco da absorção pela energia absorvida suficiente para retirar elétrons da camada mais interna do átomo absorvedor.

Região XANES (X-ray absorption near edge structure): Encontra-se numa faixa de energia superior à borda de absorção da espécie química analisada, mais precisamente até 50 eV acima da borda de absorção, onde ocorrem espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados de maior energia. A energia do fotoelétron gerado na região XANES tem comprimento de onda comparável com as distâncias interatômicas, logo pode-se obter informações a cristal químicas do átomo absorvedor como:

- 1) Diferentes estados de oxidação da espécie analisada: Neste caso, deve-se ressaltar a aplicabilidade da técnica XANES nesta tese, na caracterização dos diferentes estados de oxidação do cobre: Cu^{2+} , Cu^+ e Cu^0 presentes nos vidros $(0,9-x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$;
- 2) Densidade de estados desocupados;

3) Estrutura cristalina e geometria local do átomo absorvedor, por exemplo.

E por fim pretende-se destacar superficialmente a região (III), denominada de região EXAFS, poderosa técnica usada principalmente na caracterização estrutural de materiais amorfos:

EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) (região III): A energia envolvida na região EXAFS encontra-se entre 50-1000 eV acima da borda de absorção, sendo caracterizada por oscilações construtivas e destrutivas causadas pelos efeitos de interferência da onda espalhada e retroespalhada pelo átomo absorvedor e seus vizinhos. Através da técnica EXAFS pode-se obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central, além do grau de desordem estrutural a nível de 1^a e 2^a esferas de coordenação.

A seguir serão destacadas algumas aplicações da técnica XANES na investigação de diferentes sistemas químicos.

A.3 Aplicabilidade da técnica XANES

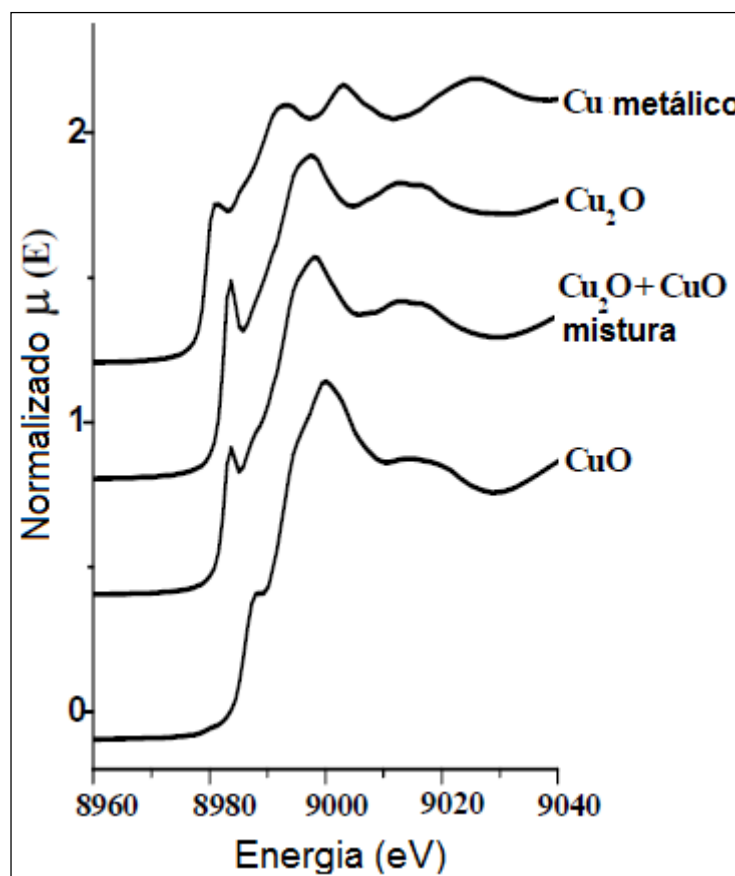
Como foi salientado no início deste apêndice, o objetivo aqui é mostrar alguns princípios básicos da espectroscopia de absorção de Raios X com ênfase na técnica XANES, deixando ao leitor a opção de consulta às referências citadas para um completo entendimento de todo o formalismo teórico e dos procedimentos de tratamento de dados via programas específicos.

Para exemplificar a potencial aplicabilidade da técnica XANES na obtenção de informações relacionadas aos diferentes estados de oxidação de uma espécie química, citaremos dois trabalhos que ilustram bem o uso da técnica, conforme aplicado neste trabalho de tese.

O trabalho de Gaur *et al.*, (2009) destacou o uso da técnica XANES na determinação dos diferentes estados de oxidação do cobre numa mistura de óxidos: Cu₂O e CuO na proporção (3:1). Os espectros XANES foram obtidos próximos à borda K do Cu. Destaca-se que a técnica XANES, assim como a espectroscopia de Absorção de Raios X é uma técnica seletiva, já que se trabalha na borda de absorção da espécie química analisada. Sendo assim, as bordas-K de absorção das espécies Cu₂O; CuO e Cu⁰, são respectivamente 8984; 8988 e 8982 eV. A figura

5 mostra os espectros XANES dos respectivos padrões: Cu_2O , CuO e Cu comparados ao espectro XANES da mistura $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}$ (3:1).

Figura 5: Espectros XANES normalizados obtidos na borda-k de absorção para os compostos padrões: Cu^0 , Cu_2O e CuO , além da mistura $\text{Cu}_2\text{O}:\text{CuO}$ (3:1).



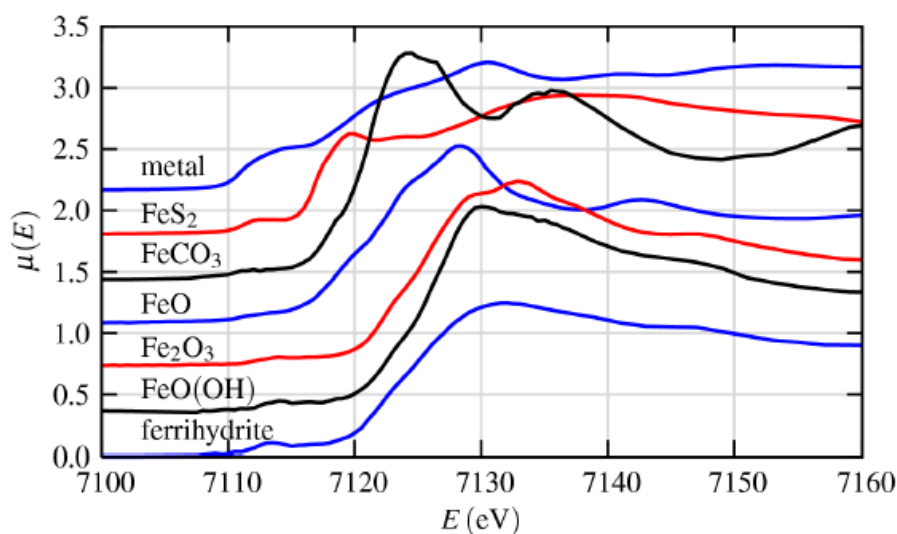
Fonte: Figura adaptada de GAUR *et al.*, 2009.

Através da comparação qualitativa dos espectros XANES dos padrões: CuO , Cu_2O e Cu^0 , observa-se o deslocamento da borda de absorção dos espectros XANES para regiões de menor energia à medida que há o decréscimo do estado de oxidação das espécies derivadas do átomo de cobre. Isto significa que a energia gasta para se retirar um elétron da camada K de um átomo neutro, no caso Cu^0 , é menor do que a energia necessária para se remover um elétron de uma espécie carregada positivamente, visto que nesse caso os elétrons sofrem uma maior carga nuclear efetiva. Logo, pode-se representar em ordem decrescente de energia (eV) as seguintes bordas de absorção das espécies: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^0$. Assim, percebe-se que a mistura $\text{Cu}_2\text{O}:$

CuO (3:1) apresenta uma estrutura da borda de absorção com contribuição de ambas as espécies, Cu^{2+} e Cu^+ .

O trabalho de Newville mostra os espectros XANES de diferentes compostos que apresentam íons ferro com diferentes estados de oxidação, figura 6.

Figura 6: Espectros XANES obtidos na borda K do Fe metálico e dos diferentes compostos de ferro.



Fonte: Figura adaptada de NEWVILLE, 2009.

Neste caso, percebe-se claramente que a posição da borda de absorção dos espectros XANES é sensível aos diferentes estados de oxidação do átomo de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), bem como a presença de diferentes ambientes de coordenação às espécies metálicas. Os espectros XANES podem ser comparados qualitativamente (como foi feito nessa tese) ou quantitativamente, utilizando programas específicos que calculam a contribuição de cada espécie na simulação de um espectro experimental.

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO

Journal of Materials Chemistry C

RSC Publishing

ARTICLE

The Sb_2O_3 redox route to obtain copper nanoparticles in glasses with plasmonic properties†

Cite this: DOI: 10.1039/x0xx00000x

Received 00th January 2012,
Accepted 00th January 2012

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/Douglas F. Franco^a, Antonio C. Sant'Ana,^a Luiz F. C. De Oliveira^a and Mauricio A. P. Silva^a

A new route for production of oxide glasses containing copper nanoparticles was explored. The *antimony (III) oxide redox route* allowed the use of the reducing properties of $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$, during melting, to decrease the oxidation number of copper ions in the glassy matrix. Such glasses have different $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ratio in their composition as well as metallic copper nanoparticles with different size distributions, depending on Sb_2O_3 content. The electronic spectrum of the $0.3\text{NaPO}_3\text{-}0.6\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{CuO}$ glass showed a band at 585 nm assigned to the localized surface plasmon resonance transition from copper nanoparticles, which is very important property for surface-enhanced spectroscopies. Raman spectroscopy studies of these glasses showed that the short range structure around Sb atoms is closely related to the high temperature $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ phase. Upon heating, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ phase transitions occur with increasing temperatures. The short range structures of the glass-forming liquid and the resulting glass were shown to be related to the most stable phase at the melting temperature. Surface enhanced fluorescence spectra from Er^{III} ions, induced by the presence of copper nanoparticles, could be observed in doped glasses.

ANEXO B – PATENTE

RESUMO

Patente de Invenção: "PRODUTO, COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE VIDROS CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE COBRE PELA REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO DO ÓXIDO DE ANTIMÔNIO (III), COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM FOTÔNICA"

Para a preparação de vidros contendo nanopartículas metálicas de cobre, óxidos formadores de vidros são combinados com óxido de antimônio (III) e óxido de cobre (II) são fundidos e resfriados em moldes pré-aquecidos, e lentamente resfriados à temperatura ambiente para a obtenção de blocos de diferentes propriedades ópticas, dependendo da composição. Os produtos resultantes, com composições controladas possuem diferentes proporções de íons Cu(II)/Cu(I) e nanopartículas metálicas de Cu. A presente invenção permite, em particular, a estabilização de nanopartículas metálicas de cobre na matriz vítrea, atualmente a principal dificuldade encontrada na produção de materiais plasmônicos contendo esse metal muito mais acessível que os metais nobres prata e ouro. O produto dessa invenção, com potencial utilização em tecnologia plasmônica, promove intensificação de fluorescência de íons terras raras e intensificação Raman por plásmon de superfície.