

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS

MAIARA MITIKO TANIGUCHI

INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM
DE VIDROS TELURITOS DOPADOS COM Pr^{3+}

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PATO BRANCO

2018

MAIARA MITIKO TANIGUCHI

**INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM
DE VIDROS TELURITOS DOPADOS COM Pr^{3+}**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Mestre em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos – Área de Concentração: Química de Materiais.

Orientador: Marcos Paulo Belançon

Coorientador: Jorge Diego Marconi

PATO BRANCO

2018

T164i Taniguchi, Maiara Mitiko.
Incorporação de nanopartículas de prata em vidros teluritos dopados com Pr³⁺ / Maiara Mitiko Taniguchi. -- 2018.
60 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Diego Marconi
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2018.
Bibliografia: f. 55 - 60.

1. Vidro - Propriedades ópticas. 2. Vidro - Propriedades térmicas. 3. Análise térmica. 4. Espectroscopia de infravermelho. I. Belançon, Marcos Paulo, orient. II. Marconi, Jorge Diego, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. IV. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 62

Título da Dissertação

Incorporação de nanopartículas de prata em vidros teluritos dopados com Pr³⁺

Autora

Maiara Mitiko Taniguchi

Esta dissertação foi apresentada às 14h do dia 19 de fevereiro de 2018, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A autora foi arguida pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcos Paulo Belançon – UTFPR/PB
Presidente

Profa. Dra. Elídia Aparecida Vetter Ferri –
UTFPR/PB
Examinadora

Prof. Dr. Danilo Manzani – UEL
Examinador

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do PPGTP

Visto da Coordenação

Prof. Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – PPGTP

À minha mãe Maria Neusa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, bem como aos professores que contribuíram para minha formação desde a graduação nesta universidade a qual tenho tanto apreço.

Agradeço ao meu orientador Marcos Paulo Belançon por me conceder a oportunidade de realizar esse trabalho, por me dar a liberdade de tomar as próprias decisões e abrir meus horizontes para a ciência.

À minha mãe Maria Neusa e às minhas irmãs Lígia, Karen, Keila e Laís por compreenderem minha ausência ao longo desses dois anos e pelo apoio constante, mesmo que distante.

Aos amigos apucaraneses Ana Pedrozo, Bruno Simões, Débora Almeida, Gabriela Salgado, Lucas Camargo e Priscila Góes por toda paciência, risos e conselhos que mesmo após a graduação, se mantém até hoje.

Aos meus amigos pato-branquenses Aline Vargas, Anna Simon, Anne Soltiles, Caroline Marques, Edenilson Silva, Geórgia Zangaro e Tiago Favero por me fazer sentir em casa, mesmo que longe dela. Pela companhia no laboratório N007, inclusive, em alguns finais de semana.

Por último, mas não menos importante, ao meu namorado Daniel Prado de Campos, por viver esse projeto comigo e me fazer ser uma cientista. Por toda a ajuda e apoio sempre. Sem você não seria possível.

Ce vil sable que vous foulez aux pieds, qu'on le jette dans la fournaise, qu'il y fonde et qu'il y bouillonne, il deviendra cristal splendide, et c'est grâce à lui que Galilée et Newton découvriront les astres.

Lançai na fornalha essa vil areia que pisais aos pés, deixai aí fundir-se a ferver, e tornar-se cristal esplêndido, é graças a ela que Galileu e Newton descobriram os astros.

Victor Hugo, Les Misérables

RESUMO

TANIGUCHI, Maiara Mitiko. Incorporação de nanopartículas de prata em de vidros teluritos dopados com Pr^{3+} . 60 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

No intuito de melhorar a eficiência de dispositivos ópticos, pesquisadores têm investigado os efeitos da incorporação de nanopartículas metálicas em materiais contendo terras-raras. Neste trabalho, foram estudados os efeitos da variação de $AgNO_3$ em vidros teluritos ($72,5TeO_2-23WO_3-3Na_2CO_3-1,5Nb_2O_5$ (% em mol)) dopados com 0,1% em mol de Pr^{3+} produzidos pelo método de fusão seguido de tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), espectroscopia de absorção e luminescência, tempo de vida e índice refração. As curvas de DRX evidenciaram a natureza não-cristalina das amostras enquanto que os espectros de FTIR mostraram que os grupos vibracionais não sofrem alterações após a adição de prata. Por meio das curvas de DSC foi verificado um aumento de aproximadamente 70 °C na estabilidade térmica dos vidros TWNN com a adição de prata. A partir dos espectros de absorção na região do visível foi possível verificar a banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR) centrada em 500 nm. As medidas de luminescência, por sua vez, mostraram um aumento e *quenching* nas intensidades das bandas provenientes das transições eletrônicas do Pr^{3+} . Foi observado que a banda entre 480-520 nm apresenta *quenching*, isso se deve possivelmente pela proximidade da banda SPR. As bandas entre 575-675 nm, por sua vez, tiveram uma melhora na intensidade das luminescências devido à incorporação das AgNPs evidenciando que a adição de $AgNO_3$ proporciona melhorias na intensidade de algumas transições eletrônicas do íon Pr^{3+} . Trabalhos futuros envolvendo medidas complementares serão realizados bem como o uso de outros íons terras-raras na matriz TWNN.

Palavras-chave: vidros teluritos-tungstatos, praseodímio, AgNPs, terras-raras

ABSTRACT

TANIGUCHI, Maiara Mitiko. Silver nanoparticles incorporation in Pr^{3+} doped tellurite glasses. 60 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

In order to improve the efficiency of optical devices, researchers have investigated the effects of the incorporation of metallic nanoparticles into materials containing rare earth. In this work, the effects of $AgNO_3$ variation on doped tellurite glass with 0.1 mol% of Pr^{3+} produced by the melting-quenching method were studied. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential scanning calorimetry (DSC), absorption and luminescence spectroscopy, lifetime and index refraction. The XRD curves demonstrated the non-crystalline nature of the samples whereas the FTIR spectra showed that the vibrational groups did not change after silver addition. By means of the DSC curves an increase of approximately 70 °C in the thermal stability of the TWNN glasses with the addition of silver was verified. From the absorption spectra in the visible region it was possible to verify the surface plasmon resonance band (SPR) centered at 500 nm. The luminescence measurements, in the other hand, showed an increase and quenching in the intensities of the bands coming from the electronic transitions of Pr^{3+} . It was observed that the band between 480-520 nm presents quenching, this is possibly due to the proximity of the SPR band. The bands between 575-675 nm, in turn, had an improvement in the intensity of the luminescences due to the incorporation of AgNPs evidencing that the addition of $AgNO_3$ provides improvements in the intensity of some electronic transitions of the Pr^{3+} ion. Future works involving complementary measures will be performed as well as the use of other rare earth ions in the TWNN matrix.

Keywords: tungstate-tellurite glasses, praseodymium, AgNPs, rare earths

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– Representação gráfica da temperatura de transição vítrea	12
FIGURA 2	– Etapas do processo de cristalização	13
FIGURA 3	– Processos de nucleação de crescimento de cristais em função da temperatura	14
FIGURA 4	– Representação de (a) um cristal bidimensional e (b) um vidro bidimensional	15
FIGURA 5	– Etapas da produção de um vidro utilizando o método de fusão	18
FIGURA 6	– O espectro eletromagnético	19
FIGURA 7	– Regiões de transparência de vidros com diferentes composições	20
FIGURA 8	– Estrutura cristalina do α – TeO_2	21
FIGURA 9	– Óxido de telúrio com coordenação (a) TeO_4 , (b) TeO_{3+1} e (c) TeO_3	21
FIGURA 10	– Localização dos elementos terras-raras na tabela periódica	23
FIGURA 11	– Tamanho do raio iônico dos lantanídeos	24
FIGURA 12	– Diagrama de Dieke para os íons lantanídeos no estado trivalente	25
FIGURA 13	– Diagrama de energia do Praseodímio	26
FIGURA 14	– Ressonância de plasmon de superfície em nanopartículas metálicas	28
FIGURA 15	– Espectro de absorção de AgNPs esféricas com diferentes diâmetros	28
FIGURA 16	– Microscopia eletrônica de AgNPs com diferentes morfologias	29
FIGURA 17	– Fluxograma do processo de produção dos vidros	31
FIGURA 18	– Imagem representativa das amostras TWNN produzidas	34
FIGURA 19	– Imagem representativa das amostras após maceração em almofariz	35
FIGURA 20	– Difratoograma de amostras TWNN a) sem dopantes, b) 0,1% Ag, c) 0,1% Pr, d) 0,1% Pr e 0,5% Ag, e) 0,1% Pr e 1,0% Ag e f) 0,1% Pr e 2,0% Ag	36
FIGURA 21	– Difratoograma da amostra contendo 0,1% Pr comparada com as fichas cristalográficas de b) TeO_2 c) Ag e d) Pr_6O_{11}	37
FIGURA 22	– Curva de DSC da amostra TWNN com 0,1% Pr	38
FIGURA 23	– Curvas de DSC de amostras TWNN com 0,1% Pr e 0,1% 0,5% em mol de Ag tratadas por 20 horas. O <i>inset</i> apresenta as temperaturas T_g , T_x , T_m em função da concentração de prata	40
FIGURA 24	– Espectro de FTIR com faixa de 4000 to 400 cm^{-1} das amostras TWNN	41
FIGURA 25	– Espectro de FTIR com faixa de 1000 to 500 cm^{-1} das amostras TWNN	42
FIGURA 26	– Espectro de absorvância de amostras TWNN dopadas com 0,1% de Pr, 1,0 %mol de Ag e codopadas com 0,1% de Pr e 1,0 %mol, ambas tratadas termicamente durante 20 horas medidas por meio de esfera integradora	43
FIGURA 27	– Espectro de absorvância das amostras TWNN contendo 0,1% de Pr, com e sem prata, ambas tratadas termicamente durante 20 horas	45

FIGURA 28 – Espectro de luminescência da amostra TWNN contendo 0,1 mol% de Pr com bombeio em 473 nm e curvas Gaussianas geradas a partir do <i>fitting</i> do espectro original	46
FIGURA 29 – Espectros de luminescência para amostras TWNN contendo 0, 0,5, 1,0 e 2,0% em mol de prata. O inset representa a intensidade de transições eletrônicas em função da concentração de prata	48
FIGURA 30 – Diagrama de energia do Pr^{3+}	49
FIGURA 31 – Curvas de decaimento do Pr^{3+} para amostras contendo 0,5, 1,0, 2,0% de prata e sem prata com emissão em 602 e 646 nm	50
FIGURA 32 – Tempo de vida em função da quantidade de prata obtidos pelo método da integral e pelo método exponencial	52
FIGURA 33 – Índice de refração medido em 632,8 nm após tratamento térmico ...	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	Energia de fônon para diferentes famílias de vidros	17
TABELA 2	–	Comparação de algumas propriedades de vidros teluritos, silicatos, fluoretos e calcogenetos	22
TABELA 3	–	Pureza dos componentes	30
TABELA 4	–	Amostras TWNN produzidas neste trabalho.	35
TABELA 5	–	Eventos térmicos das amostras TWNN com e sem prata	38
TABELA 6	–	Transições eletrônicas do íon Pr^{3+} identificadas na amostra TWNN 0,1% Pr por meio dos espectros de absorção e luminescência	47
TABELA 7	–	Tempo de vida dos decaimentos em 602 nm e 646 nm	51

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 –	Algumas definições de vidro	11
QUADRO 2 –	Óxidos clássicos formadores, intermediários e modificadores de vidros	16

LISTA DE SIGLAS

IoT	<i>Internet das Coisas</i> , do inglês <i>Internet of Things</i>
HD	Alta Definição, do inglês <i>High Definition</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
SI	Sistema Internacional de Unidades, do francês <i>Système international d'unités</i>
VOMP	Vidros óxidos de metais pesados
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
SPR	Ressonância de Plasmon de Superfície, do inglês <i>Surface Plasmon Resonance</i>
AgNPs	Nanopartículas de prata
$AgNO_3$	Nitrato de Prata
TWNN	$72,5TeO_2-23WO_3-3Na_2CO_3-1,5Nb_2O_5$
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i>
ATR	Reflexão total atenuada, do inglês <i>Attenuated Total Reflexion</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
2	OBJETIVOS	9
2.1	OBJETIVO GERAL	9
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3	REFERENCIAL TEÓRICO	10
3.1	VIDROS	10
3.1.1	Transição vítrea	11
3.1.2	Nucleação e crescimento	12
3.1.3	Sólidos cristalinos e não-cristalinos	14
3.1.4	Vibrações da Rede Cristalina	17
3.2	OBTENÇÃO DE VIDROS	18
3.3	VIDROS PARA ÓPTICA	19
3.4	VIDROS TELURITOS	20
3.5	TERRAS-RARAS	22
3.5.1	Praseodímio	24
3.6	NANOPARTÍCULAS DE PRATA	27
4	METODOLOGIA	30
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	30
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.2.1	Espectroscopia de absorção na região do visível	32
4.2.2	Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho	32
4.2.3	Luminescência na região do visível	32
4.2.4	Tempo de vida	32
4.2.5	Difratometria de Raios X	33
4.2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial	33
4.2.7	Índice de refração	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	ANÁLISE ESTRUTURAL	35
5.1.1	Difratometria de Raios X	35
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	37
5.3	ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA	40
5.3.1	Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho	40
5.3.2	Absorção na região do visível e NIR	43
5.3.3	Luminescência na região do visível	45
5.3.4	Diagrama de energia	49
5.3.5	Tempo de vida	49
5.3.6	Índice de refração	52
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Há poucas décadas, o computador, além de ser o único dispositivo que permitia acesso à internet, era um recurso escasso. Atualmente, diversos dispositivos possuem acesso à internet, e além disso, outros dispositivos como *notebooks*, *tablets*, *smartphones* até televisores mais modernos como a *smart TV* também podem ser conectados na *web*, com a diferença que agora, essas facilidades digitais estão cada vez mais disponíveis para um número muito maior de pessoas e estão cada vez mais presentes no cotidiano (ASSUMPÇÃO, 2015).

O uso da internet e outras formas de telecomunicação, importantes tanto no âmbito pessoal como industrial, deverão crescer ainda mais nos próximos anos conforme tecnologias como *Internet of Things*¹ (IoT) se consolidarem. Além disso, a melhoria de alguns serviços já existentes como transmissão ao vivo de vídeo em alta definição (HD) e ultra-HD contribuíram para um aumento na demanda por transferência de fluxo de dados (KOPETZ, 2011).

Uma forma de suprir a necessidade por transmissão de dados são as fibras ópticas. Fibras ópticas são pequenos filamentos capazes de guiar luz que, quando acoplados a equipamentos como conversores e detectores ópticos, permitem transmitir dados. A partir dessa descoberta, dados começaram a ser enviados na velocidade da luz. Durante muito tempo as fibras ópticas foram utilizadas para comunicação e, com o avanço da tecnologia, deram origem outros dispositivos, como lasers pulsados e sintonizáveis. Assim, as fibras ópticas abriram um leque de possibilidades para a comunidade científica e nesse contexto, destacam-se os vidros, uma matéria-prima elementar para a produção desses dispositivos (CHILLCCE, 2005; RIBEIRO, 2013).

Inicialmente, fibras ópticas eram produzidas a partir de vidros de sílica e, muitas pesquisas foram desenvolvidas no sentido de otimizar a utilização desse material nas

¹A IoT, ou Internet das Coisas, é o conceito tecnológico que visa conectar dispositivos eletrônicos cotidianos como eletrodomésticos, automóveis e até a infraestrutura das cidades e do campo à Internet (KOPETZ, 2011).

telecomunicações, o que significa a melhoria de parâmetros como a redução da atenuação do sinal transmitido e o aprimoramento das técnicas de produção. Embora avanços significativos tenham sido feitos nos últimos anos no que concerne as características da fibra convencional de sílica, a citar: o número de modos, a abertura numérica e a largura de banda, a redução do custo de produção e principalmente a qualidade do material (transparência e pureza), alguns parâmetros possuem um limite teórico, que só poderão ser transpassados caso exista inovação, não só no método, mas também sobre o material constituinte da fibra ou do dispositivo óptico. Nesse sentido, os pesquisadores têm mostrado interesse em materiais com potencialidade para essas aplicações, como por exemplo, vidros teluritos e vidros dopados com nanopartículas metálicas.

Devido às propriedades particulares dos vidros teluritos, como baixa energia de fônon², solubilidade de terras-raras e vantagens com relação aos vidros convencionais de sílica, os vidros teluritos se tornaram materiais atrativos para a aplicação em dispositivos como fibras ópticas e lasers.

Com o surgimento da nanotecnologia, tornou-se possível o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, permitindo não só a miniaturização, mas também a manipulação das suas propriedades, de forma que estes materiais apresentem características inéditas, como alterações das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de tais materiais. Assim, as nanopartículas instigaram a comunidade científica na busca de aplicações em dispositivos fotônicos.

Dessa forma, o presente trabalho procura explorar as características das tecnologias dos vidros teluritos, conjuntamente com a nanotecnologia, com o objetivo de estudar os parâmetros ópticos do material e sua potencialidade na aplicação de dispositivos ópticos. O conteúdo que compõe o projeto de mestrado foi segmentado em capítulos descritos a seguir.

Capítulo 2: Objetivos exhibe quais são os objetivos gerais e específicos do projeto.

Capítulo 3: Referencial teórico aborda o estado da arte de forma resumida a partir de pesquisas na literatura baseada em livros e periódicos. Este capítulo foi fracionado em subseções, afim de assegurar uma melhor compreensão do leitor. Nesse sentido, o capítulo inicia-se com uma revisão acerca de materiais vítreos, sua natureza, cinética de formação e características intrínsecas do material. Na sequência, é realizada uma revisão sobre as terras-raras e lantanídeos, relatando

²O fônon corresponde a um *quantum* de vibração, em dualidade ao *quantum* de luz, o fóton. A definição de fônon será estendida na subseção 3.1.4.

algumas propriedades desses elementos e dando enfoque para o praseodímio, visto que este foi o lantanídeo escolhido para ser utilizado neste trabalho. Por fim, o último tema discutido são as nanopartículas de prata, abordando algumas de suas propriedades e justificando seu uso no trabalho.

Capítulo 4: Metodologia apresenta as técnicas e procedimentos utilizados na produção de vidros teluritos dopados com nanoestruturas de prata dopados com terras raras. Além disso, elenca as técnicas utilizadas para as caracterizações dos vidros produzidos.

Capítulo 5: Resultados e discussões exhibe quais foram os resultados obtidos e discute tais resultados baseados em trabalhos correlatos da literatura.

Capítulo 6: Conclusões falseia ou não as hipóteses propostas e o cumprimento dos objetivos propostos no início deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar vidros teluritos dopados com praseodímio e nanopartículas de prata a fim de avaliar o potencial do material vítreo para um dispositivo fotônico por meio de medidas espectroscópicas, térmicas e estruturais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir vidros TWNN dopados com Pr^{3+} ;
- Incorporar nanopartículas de prata nos vidros TWNN dopados com Pr^{3+} utilizando o método de fusão;
- Caracterizar o material produzido por meio de medidas espectroscópicas, térmicas e estruturais, no intuito de investigar a presença de prata nanoestruturada na matriz vítrea;
- Avaliar a influência do $AgNO_3$ como dopante por meio da variação de concentração.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 VIDROS

Registros datados de 8000 a.C. mostram a existência de vidros no Egito Antigo, o que faz pensar que o vidro é um dos materiais mais antigos confeccionados pelo homem. Com o passar do tempo, as técnicas de obtenção foram aprimoradas e dominadas com maestria, tornando o vidro um material bastante comum no cotidiano da sociedade moderna (SHELBY, 1997).

Embora o homem tenha feito vidros para atender às suas necessidades, a natureza também os fez. Os “vidros naturais”, podem se formar na natureza, por exemplo, em erupções vulcânicas. A obsidiana e o tectito são exemplos de vidros naturais que serviram ao homem como matéria-prima para obtenção de materiais de caça, defesa e uso doméstico (RAO, 2002). Ainda que o vidro tenha surgido por uma necessidade doméstica, também despertou interesse na comunidade científica. Em 1830, Michael Faraday realizou os primeiros estudos a respeito dos vidros, onde os definiu como “material semelhante a uma solução de diferentes substâncias do que um composto propriamente” (ALVES et al., 2001).

Em 1945 o comitê da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), definiu vidro como “produto inorgânico obtido a partir da fusão que resfriou sem cristalizar, assumindo um estado rígido” (KARMAKAR et al., 2016; VARSHNEYA, 2013). Depois disso, muitos estudos foram realizados e, conseqüentemente, muitas hipóteses com relação à natureza do vidro surgiram. Algumas dessas definições são apresentadas no Quadro 1 (KARMAKAR et al., 2016; MARTINS; ISOLANI, 2005; ZANOTTO; MAURO, 2017). Ao comparar as informações do Quadro 1, percebe-se que a maioria dos cientistas mencionam o fenômeno de transição vítrea, induzindo que este é um parâmetro fundamental para esses materiais.

Quadro 1: Algumas definições de vidro

Autor	Ano	Definição
Elliot	1990	Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.
Zarzycki	1991	Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.
Doremus	1991	Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem de longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.
Varshneya	1994	Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difratometria de raios-X.
Shelby	1997	Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.
Karkamar	2015	Vidro é um sólido não-cristalino que exibe a faixa de transição vítrea na relação de volume ou entalpia.
Zanotto	2017	O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

3.1.1 Transição vítrea

Considerando a formação de um vidro a partir de um fundido, a transição vítrea (T_g) pode ser definida como a interseção entre uma região vítrea e uma líquida. Essas regiões estão representadas no gráfico da Figura 1. Partindo de um vidro em sua temperatura de fusão (T_m) e, considerando que este material é resfriado gradativamente numa taxa adequada, em determinado momento, este irá atingir a T_g e, nessas condições, o material encontra-se como um líquido super-resfriado e extremamente viscoso, aproximadamente 10^{13} P¹. Por fim, o líquido super-resfriado sofrerá uma mudança

¹Poise: unidade do sistema CGS utilizada para designar viscosidade. Lembrando que viscosidade possui dimensão de $[m][L^{-1}][t^{-1}]$ e que 1 P equivale a 0,1 Pa.s no Sistema Internacional de Unidades (SI).

de fase, passando para o estado vítreo. Portanto, a T_g é o que delimita duas fases (ZACHARIASEN, 1932; SHELBY, 1997).

A Figura 1 apresenta eixos de volume e temperatura. A curva em vermelho representa o material fundido, *i.e.*, líquido. Ao final da curva duas situações podem ocorrer: a formação de um vidro, caso haja um resfriamento rápido ou, a formação de um cristal, caso o resfriamento seja lento. A relação entre a velocidade de resfriamento e a formação de vidros e cristais será discutida na próxima subseção.

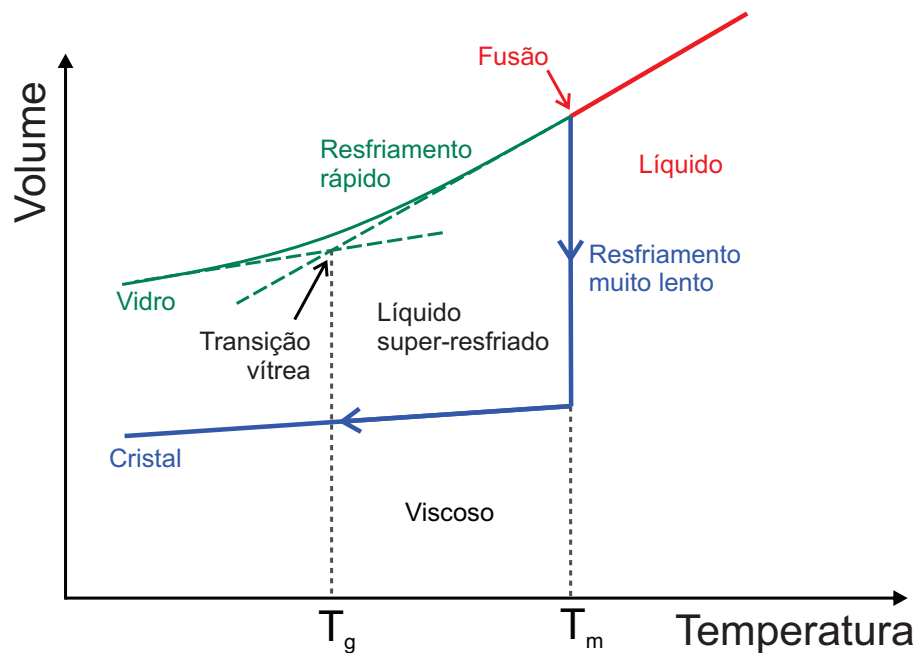


Figura 1: Representação gráfica da temperatura de transição vítrea

Fonte: Autoria própria.

3.1.2 Nucleação e crescimento

As etapas de nucleação e crescimento de cristais são essenciais para determinar a quantidade de fase cristalinizada de um material, especialmente por estarem diretamente relacionadas com o tratamento térmico ao qual o material será submetido (CALLISTER, 2008; SHACKELFORD, 2008).

Em condições favoráveis de temperatura, pequenos aglomerados podem surgir e formar o germe de partida para o desenvolvimento de um material cristalino ou vítreo. Devido à alta energia superficial, esses aglomerados ou “*clusters* embrionários” tendem a unir-se no intuito de se tornarem mais estáveis termodinamicamente e, isso implica, atingir um tamanho ideal, o raio crítico. Nesse sentido, aglomerados menores que o raio crítico,

são chamados de embriões, e os maiores, de núcleos (ARAUJO, 1998; CALLISTER, 2008).

Assim, os embrionários crescem, se agregam e formam os núcleos, como apresentado na Figura 2 (ARAUJO, 1998).

Na etapa de nucleação os átomos se dispõem de maneira regular, definindo a estrutura cristalina. Quando o núcleo atinge o tamanho crítico, inicia-se o crescimento do cristal. A Figura 2 ilustra esse processo. Em (A) têm-se a presença de pequenos embriões, em (B) os embriões começam a nuclear, dando início ao processo de cristalização, em (C) os embriões se tornaram núcleos e, finalmente em (D) há a formação de um cristal.

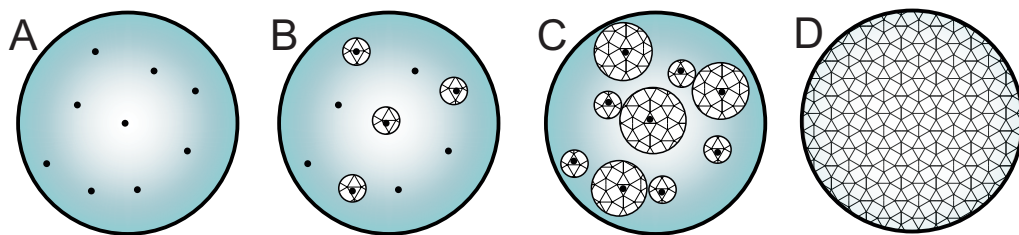


Figura 2: Etapas do processo de cristalização

Fonte: Autoria própria.

A nucleação, bem como a taxa de crescimento são dependentes da taxa de resfriamento. Se a velocidade de resfriamento é muito lenta, os cristais são capazes de se formar. Em contrapartida, se a velocidade de arrefecimento é alta, possivelmente não haverá tempo suficiente para a formação dos cristais. Assim, quando o material sofre um super-resfriamento com taxas muito baixas de nucleação e de crescimento, obtém-se um material vítreo (SHACKELFORD, 2008; CALLISTER, 2008). A Figura 3 mostra a relação dessas duas etapas.

As curvas presentes no gráfico da Figura 3 referem-se a taxa de nucleação (I), que representa o número de núcleos produzidos em um volume num determinado tempo e da taxa com que os núcleos crescem, chamada de taxa de crescimento de cristais (u). O comportamento de ambas as curvas irá depender das condições do processo, como taxa de resfriamento, componentes do vidro, temperatura de tratamento térmico, entre outras variáveis.

A curva de linha contínua delimita a área em que pode haver nucleação, *i.e.*, entre T_1 e T_3 . A nucleação é uma condição necessária para a formação do cristal, contudo, existe a possibilidade de ocorrer crescimento entre T_m e T_2 . A área hachurada do gráfico corresponde a região crítica em que pode haver cristalização. Em situações onde a região crítica é pequena, obter-se-á uma matriz vítrea e não haverá cristalização. Em

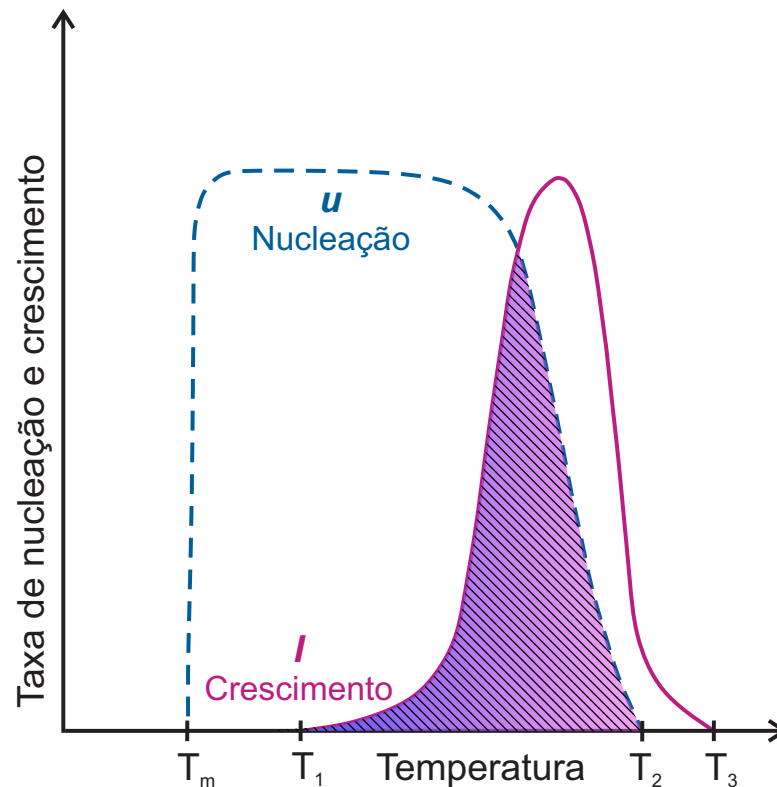


Figura 3: Processos de nucleação e crescimento de cristais em função da temperatura

Fonte: Autoria própria.

contrapeso, quando uma significativa área das curvas se sobrepuserem, possivelmente haverá a cristalização completa. Assim, quando $I > u$, o material será parcialmente cristalino com pequenos grãos e, quando $I < u$, a cristalização se dará em um número restrito de cristais no interior da fase vítrea (ACÁCIO, 2006).

3.1.3 Sólidos cristalinos e não-cristalinos

Diferentemente dos vidros, as cerâmicas são obtidas por meio da sinterização² de composição variável de acordo com a sua aplicação. Os componentes são compactados e sob ação do calor geram um material cristalino. Um sólido cristalino, por sua vez, é caracterizado por possuir um arranjo regular com estrutura ordenada proveniente de átomos dispostos em posições fixas no espaço (LEE, 1999).

Em 1932, Zachariasen publicou um importante trabalho, intitulado O Arranjo Atômico em Vidros, do inglês *The Atomic Arrangement in Glass*, sugerindo que um vidro

²Sinterização é o processo no qual materiais na forma de pós são compactados em temperaturas elevadas, onde $T < T_m$, para formar uma massa densa pelo aquecimento sem fusão (SHACKELFORD, 2008).

e um cristal podem ser diferenciados pela ausência ou não de periodicidade e simetria de uma rede tridimensional. A Figura 4 exemplifica uma molécula com estrutura ordenada (a) e outra com estrutura desornada (b), podendo ser comparada a molécula de SiO_2 , que apresenta-se como quartzo na estrutura de (a) e como um vidro na estrutura de (b).

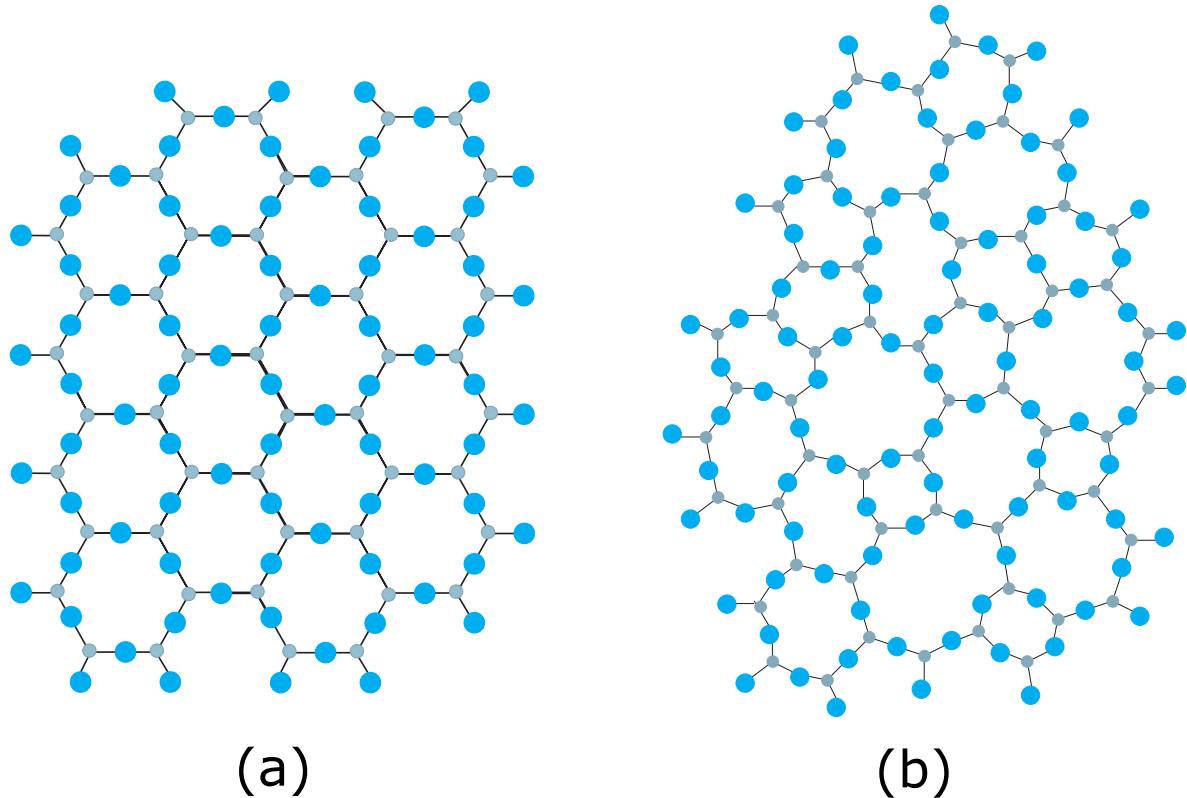


Figura 4: Representação de (a) um cristal bidimensional e (b) um vidro bidimensional

Fonte: Adaptado de Zachariasen (1932).

Como dito anteriormente, o que define a formação de um material cristalino ou não-cristalino a partir de um líquido fundido são as condições de resfriamento térmico ao qual a amostra é submetida. Assim, em determinadas condições é possível obter vidros com certo grau de cristalinidade, designados vitrocerâmicas (SHACKELFORD, 2008).

Outra contribuição do cristalógrafo Zachariasen, foi estabelecer critérios para a formação de vidros a partir de óxidos. Segundo o autor, para que um óxido do tipo A_xO_y seja capaz de formar um vidro, é necessário atender os seguintes requisitos:

1. Átomos metálicos devem possuir número de coordenação reduzido. Os vidros conhecidos até então possuíam geometria triangular ou tetraédrica, sugerindo que os cátions permaneciam afastados o máximo possível;
2. O oxigênio não pode ser compartilhado por mais de dois cátions, visto que elevados

números de coordenação impediriam variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio, necessárias à formação de um sistema vítreo;

3. Os poliedros devem-se ligar pelos vértices, não pelas arestas ou faces, afim de distanciar os cátions o máximo possível;
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Mais tarde, os componentes de vidros óxidos foram divididos em três categorias:

1. Formadores de rede: são capazes de produzir vidros na ausência de outros reagentes;
2. Modificadores de rede: não são capazes de formar vidros sozinhos, porém, podem se alocar nos espaços vazios do reticulado. Normalmente possuem a finalidade de reduzir a temperatura de processamento para valores inferiores;
3. Intermediários: não formam vidros com facilidade, porém quando misturados aos formadores, podem substituí-los na rede e entrar no reticulado do vidro com o intuito de propiciar características desejáveis ao material, como por exemplo, melhoria de propriedades mecânicas e ópticas.

De maneira geral, a adição de modificadores e intermediário têm o papel de facilitar a produção do vidro, normalmente diminuindo a temperatura de fusão e a viscosidade do material (CALLISTER, 2008). O Quadro 2 mostra alguns exemplos de óxidos formadores, modificadores e intermediários.

Quadro 2: Óxidos clássicos formadores, intermediários e modificadores de vidros

Formadores	Intermediários	Modificador
<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Li₂O</i>
<i>GeO₂</i>	PbO	<i>Na₂O</i>
<i>B₂O₃</i>	ZnO	<i>K₂O</i>
<i>P₂O₅</i>	CdO	BaO
<i>As₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>WO₃</i>
<i>As₂O₅</i>		<i>Nb₂O₅</i>
<i>V₂O₅</i>		
<i>TeO₂</i>		

Fonte: Adaptado de Zarzycki (1991).

Alguns óxidos podem assumir papel de formador e modificador de rede, como a alumina (*Al₂O₃*), que é um formador de vidros aluminatos e modificador em vidros silicatos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O Quadro 2 trata de óxidos clássicos, citados por Zachariasen em 1932, no entanto, hoje a literatura dispõe outros óxidos capazes de atuarem como formadores de rede. O TeO_2 é um exemplo desses óxidos.

Num sistema vítreo contendo TeO_2 como óxido formador, a adição de WO_3 possui a finalidade de melhorar a estabilidade química e a resistência à desvitrificação. Já a adição de um modificador como o Na_2CO_3 , aumenta a tendência de formação de vidro e auxilia na solubilidade das terras-raras, além de diminuir a temperatura de transição vítrea, facilitando a fabricação do vidro (WANG et al., 1994; LAKSHMINARAYANA et al., 2016).

O Nb_2O_5 , por sua vez, possui uma finalidade mais estrita, visando a mudança do índice de refração. Assim, a escolha dos materiais constituintes de um sistema vítreo, portanto, implica diretamente em sua finalidade (CHILLCCE, 2005).

3.1.4 Vibrações da Rede Cristalina

É comum assumir que um sólido cristalino possui átomos dispostos estaticamente. Devido à diferença de massa entre os átomos e os elétrons, essa aproximação é aceitável. Porém, quando os átomos são excitados termicamente, estes podem colidir com elétrons, resultando numa vibração na rede cristalina. Por se tratar de deslocamentos muito pequenos, essa vibração é considerada apenas uma perturbação na posição do átomo. A energia dessa vibração é conhecida como fônon por analogia ao fóton. Assim, pode-se considerar fônon sendo a partícula elementar do som e o fóton a partícula elementar da luz (KITTEL, 1978).

Tabela 1: Energia de fônon para diferentes famílias de vidros

Vidros	Energia de fônon (cm^{-1})
Boratos	1350-1480
Fosfatos	1100-1350
Silicatos	1000-1100
Teluritos	600-850
Germanatos	800-975
Fluoretos	500-600
Calcogenetos	200-300

Fonte: Adaptado de Layne et al. (1977).

A Tabela 1 traz a energia de fônon para diferentes família de vidros. Os vidros contendo telúrio, possuem aproximadamente de 600 a 850 cm^{-1} , um valor baixo, quando comparado com vidros silicatos e boratos. A literatura, de maneira geral, considera os

vidros contendo telúrio com baixa energia de fônon (BELANÇON et al., 2014; KASSAB et al., 2007). Essa característica reforça o fato dos vidros teluritos serem promissores para aplicações de dispositivos fotônicos (ASSUMPÇÃO, 2015; GONZÁLES, 2003).

3.2 OBTENÇÃO DE VIDROS

Atualmente, a literatura dispõe algumas metodologias para a produção de materiais vítreos, como a fusão e a técnica de sol-gel. Dentre os métodos citados, a fusão seguida de tratamento térmico é o processo mais antigo e mais utilizado para a produção de vidros (RAO, 2002; SHELBY, 1997).

Este processo consiste na fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido e posterior recozimento. O fluxograma da Figura 5 mostra as etapas deste método.

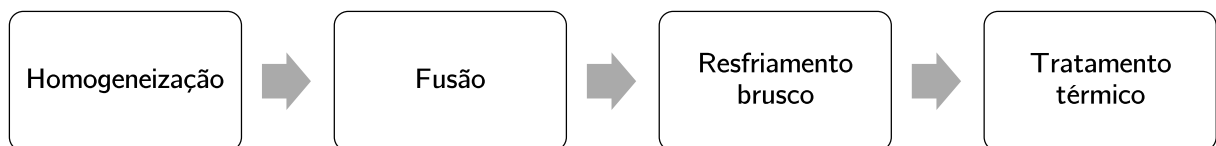


Figura 5: Etapas da produção de um vidro utilizando o método de fusão

Fonte: Autoria própria.

A escolha dos componentes da mistura, bem como as proporções variam de acordo com a finalidade do material produzido. Após definida essas condições, os materiais são homogeneizados. Inicialmente, as matérias-primas são aquecidas, passando por uma série de transformações físicas e químicas para produzir o fundido. Ao atingir a temperatura de fusão, o material assume a forma de um líquido e então é resfriado (ASSUMPÇÃO, 2010; PINTO, 2009).

Quando o material é resfriado, tensões internas são introduzidas como resultado da diferença na taxa de resfriamento e na contração térmica entre as regiões na superfície e no interior da peça. Essas tensões podem tornar o material frágil, fraturando facilmente. Assim, um resfriamento lento pode ser realizado para se evitar as tensões térmicas. No entanto, uma vez que tais tensões tenham sido introduzidas, a sua eliminação ou redução, é possível através de um tratamento térmico, no qual a peça de vidro é aquecida até o seu ponto de recozimento³ e, então, resfriada lentamente até a temperatura ambiente

³O ponto de recozimento ocorre quando o material atinge a viscosidade de 10^{13} P, valor elevado o suficiente para permitir uma rápida mobilidade atômica, de tal maneira que as tensões presentes possam ser eliminadas (CALLISTER, 2008).

(CALLISTER, 2008).

3.3 VIDROS PARA ÓPTICA

A luz é uma onda eletromagnética composta por uma componente elétrica e outra magnética que se propagam perpendicularmente entre si. Tais ondas podem assumir diferentes frequências e comprimentos de onda (λ), que são representados por um espectro eletromagnético, como o da Figura 6. A região do visível, compreende a faixa de 400 a 700 nm, destacada na Figura 6. Esta faixa de comprimento de onda é circundada pela regiões ultra-violeta, que possui $\lambda < 400$ e pelo infravermelho, que é subdividido em: infravermelho próximo, médio e distante (NUSSENZVEIG, 1988; HALLIDAY; RESNICK, 2008).

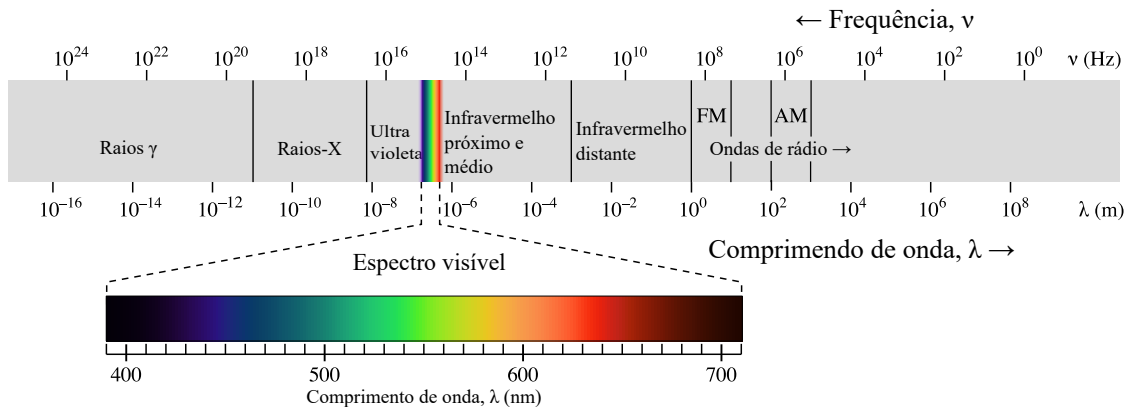


Figura 6: O espectro eletromagnético

Fonte: Adaptado de Halliday e Resnick (2008).

Vidros óxidos transparentes na região do visível e do infravermelho próximo porque possuem elevado *gap* entre as bandas de valência e de condução. Devido a sua elevada transparência óptica e grande variedade em sua composição, os vidros têm sido muito utilizados em dispositivos ópticos. A Figura 7 traz uma comparação da janela de transmissão da região infra-vermelho de alguns vidros (RIANO, 2006).

Como mostra a Figura 7, os vidros a base de telúrio abrangem uma generosa área de transmitância⁴ do infravermelho⁵, quando comparado com os vidros silicatos e de óxidos de metais pesados VOMP, por exemplo, que possuem uma faixa de transmitância bastante estreita. Essa característica tornam os vidros teluritos materiais interessantes

⁴A Transmitância pode ser definida como a razão entre a luz incidente e a luz transmitida (HALLIDAY; RESNICK, 2008).

⁵A região infravermelho é comumente dividida em três regiões: infravermelho próximo ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

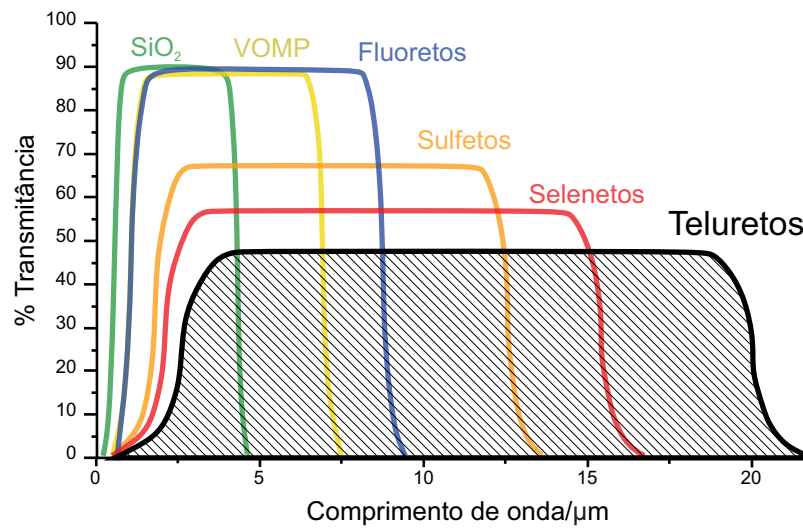


Figura 7: Regiões de transparência de vidros com diferentes composições

Fonte: Adaptado de Nalin et al. (2016).

para aplicações fotônicas, principalmente para fibras ópticas que fazem uso da radiação neste comprimento de onda (NALIN et al., 2016).

3.4 VIDROS TELURITOS

O Telúrio (Te), elemento químico pertencente à família dos calcogênios, possui distribuição eletrônica $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$. Seus possíveis estados de oxidação são +II, +IV, +VI e -II, formando os óxidos TeO , TeO_2 e TeO_3 , em que o estado mais comum é o +4 (LEE, 1999).

O TeO é facilmente oxidado a TeO_2 em elevadas temperaturas e em contrapartida, o TeO_3 é decomposto a TeO_2 e oxigênio. Por esta razão, acredita-se que os vidros contenham telúrio na forma de TeO_2 (IDALGO, 2009).

O TeO_2 é um sólido branco com estrutura cristalina tetragonal $\alpha - \text{TeO}_2$ (paratelurito) e a estrutura cristalina ortorrômbica $\beta - \text{TeO}_2$ (telurito), em que o $\alpha - \text{TeO}_2$ consiste em TeO_4 com geometria bipiramidal trigonal como apresentado na Figura 8. Ao ser aquecido, assume a coloração amarela e ao atingir sua temperatura de fusão de 733°C torna-se um líquido vermelho escuro (GONZÁLES, 2003).

Em 1979 o pesquisador Stoiko Neov e sua equipe mostraram por meio de difração de nêutrons que os óxidos de telúrio encontrados em sistemas vítreos binários de $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ apresentam semelhança com o polimorfismo do TeO_2 . Assim, três estruturas para o óxido de telúrio foram sugeridas, como mostra a Figura 9 (NEOV et al., 1979).

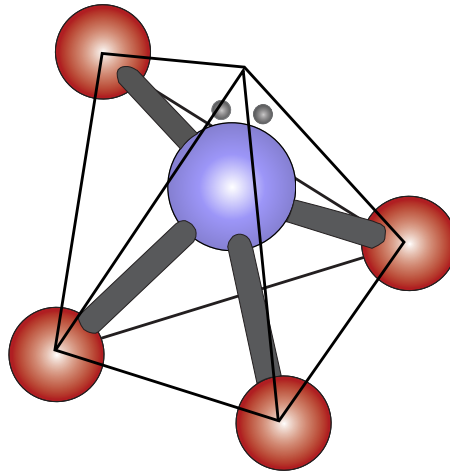


Figura 8: Estrutura cristalina do $\alpha - \text{TeO}_2$

Fonte: Autoria própria.

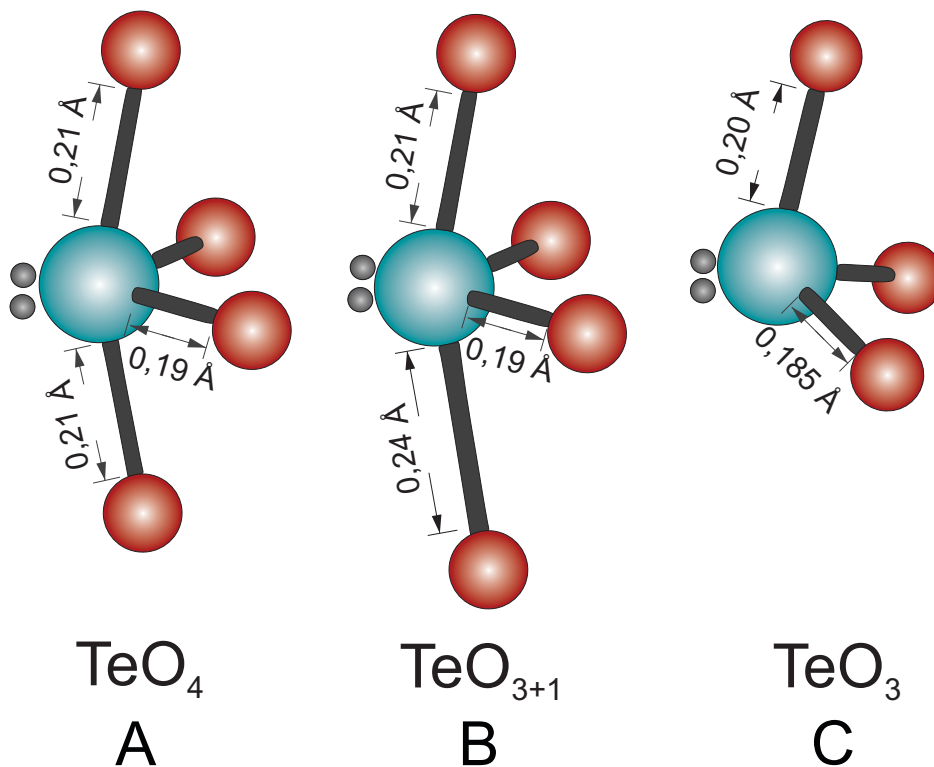


Figura 9: Óxido de telúrio com coordenação (a) TeO_4 , (b) TeO_{3+1} e (c) TeO_3

Fonte: Autoria própria.

Na primeira estrutura da Figura 9, (a) o telúrio possui número de coordenação 4 e conseqüentemente geometria bipiramidal trigonal, na estrutura (b) o telúrio assume número de coordenação 3 e geometria trigonal piramidal e por fim a última estrutura de óxidos de telúrio em uma matriz vítrea é a (c), com número de coordenação

intermediário de 3+1 e geometria bipiramidal trigonal distorcida (EL-MALLAWANY, 1994; CHILLCCE, 2005).

Vidros teluritos possuem uma larga janela transmissão que vão do visível ao infravermelho próximo, possuem baixa energia de fônons, alto índice de refração⁶, além de ser facilmente fabricados, visto que não necessitam de atmosfera especial para sua fabricação e possuem baixa temperatura de fusão e transição vítrea. Essas características tornaram os vidros teluritos materiais desejáveis para aplicações ópticas, principalmente para fibras ópticas (PINTO, 2009; GONZÁLES, 2003).

Tabela 2: Comparação de algumas propriedades de vidros teluritos, silicatos, fluoretos e calcogenetos

Propriedades	Calcogeneto	Fluoreto	Sílica	Telurito
Índice de refração	2,83	1,5	1,46	1,8-2,3
Janela de transmissão (μm)	0,8-16	0,2-7,0	0,2-2,5	0,4-5,0
Densidade (g/cm^3)	4,51	5	2,2	5,5
Transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	300	300	1000	300
Solubilidade de terras-raras	Baixa	Alta	Baixa	Alta

Fonte: Adaptado de Wang et al. (1994).

A Tabela 2 apresenta propriedades de diferentes tipos de vidros. Ao confrontar o vidro telurito com os demais, destaca-se a alta solubilidade em terras-raras e larga janela de transmissão. Em algumas aplicações, como conversores ópticos, estas características podem ser interpretadas como vantagens com relação aos demais. Além disso, o índice de refração não-linear e energia de fônon (Tabela 1) são parâmetros que fazem com que os vidros teluritos sejam propícios para aplicações não-lineares e para dispositivos amplificadores.

3.5 TERRAS-RARAS

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os 17 elementos que compõem o grupo das terras-raras são os metais de transição interna da tabela periódica, conhecidos como lantanídeos, juntamente com os elementos Ítrio (Y, Z=39) e Escândio (Sc, Z=21). Os números atômicos dos lantanídeos variam de 57 (Lantânio) a 71 (Lutécio) como mostrado na Figura 10 (MAHAN; MYERS, 1993).

O termo “terras raras” surgiu durante os séculos XVIII e XIX devido a esses elementos serem encontrados na forma de óxidos, que se assemelham aos materiais

⁶O índice de refração é definido pela razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a velocidade do meio em questão (HALLIDAY; RESNICK, 2008).

4	Sc 21														
5	Y 39														
6	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
7	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Figura 10: Localização dos elementos terras-raras na tabela periódica

Fonte: Adaptado de True (2004).

conhecidos como terras. O termo “raras” faz pensar que esses elementos não sejam abundantes, o que está errado. Os elementos Túlio e Lutécio, *e.g.*, são as terras-raras menos abundantes na crosta terrestre e, ainda assim, são mais abundantes que a prata e o bismuto (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em razão da configuração eletrônica, os lantanídeos, representados pelo símbolo Ln, possuem propriedades físico-químicas semelhantes entre si. São comumente encontrados com estado de oxidação 3+, apresentando configuração eletrônica [Xe] $4f^n 6s^2$, em que o orbital $4f^n$ pode comportar até 14 elétrons que são protegidos pelos orbitais mais externos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os íons terras-raras possuem o orbital $4f^n$ situados numa região mais interna, sendo bastante protegidos pelos orbitais mais externos 5s, 5p, 5d e 6s, por esse motivo, possuem um raio reduzido (LEE, 1999).

Com o aumento do número atômico, a carga nuclear e o número de elétrons no orbital $4f^n$ aumentam sucessivamente. Isto está relacionado com a blindagem incompleta dos elétrons da camada $4f^n$ devido à sua morfologia.

Conseqüentemente, o aumento de elétrons no orbital $4f^n$ leva a um aumento da carga nuclear efetiva, acarretando na redução uniforme no tamanho atômico e iônico desses elementos, observado na Figura 11. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica. Devido ao seu tamanho, os íons Ln^{3+} possuem um número de coordenação maior, quando comparado com outros íons metálicos trivalentes. Possuem comumente, número de coordenação 8 e 9, mas podem assumir de 6 a 12 ligações, seja no estado sólido

quanto em solução (MARTINS; ISOLANI, 2005).

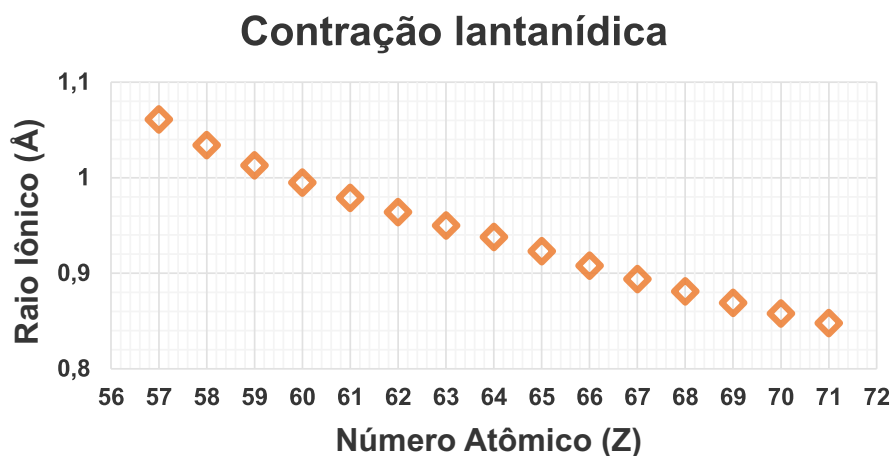


Figura 11: Tamanho do raio iônico dos lantanídeos

Fonte: Autoria própria.

As terras-raras possuem propriedades intrínsecas, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Os Ln^{3+} , em sua maioria, são paramagnéticos. De maneira geral, a luminescência das terras-raras são advindas das transições $f-f$ e, devido a blindagem, possuem suas propriedades eletrônicas pouco afetadas, propiciando transições ópticas muito finas. Em contrapartida, transições ópticas $4f-5d$ também podem ocorrer, porém, originam bandas muito largas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Em 1968, o físico Gerhard Heinrich Dieke realizou um importante estudo acerca dos diagramas de energia dos lantanídeos, onde construiu o diagrama hoje conhecido como “Diagrama de Dieke”, que apresenta as posições dos níveis de energias de lantanídeos no estado trivalentes incorporados a determinados cristais. O Diagrama de Dieke é apresentado na Figura 12.

A Figura 12 apresenta níveis de energia do LaF_3 provenientes da configuração $4f^n$. A espessura das linhas presentes no diagrama refere-se a magnitude do desdobramento ocasionado pelo campo ligante (DIEKE; CROSSWHITE, 1963; RIANO, 2006). A nomenclatura dos níveis de energia é dada por $^{2S+1}L_J$, em que L é o número quântico de momento angular orbital, S refere-se ao número de momento angular de spin, e J corresponde ao número quântico total (SHRIVER; ATKINS, 2003).

3.5.1 Praseodímio

O praseodímio, representado pelo símbolo Pr, possui número atômico 59 e é encontrado na natureza nos minerais monazita e bastnasita e pertence ao grupo das

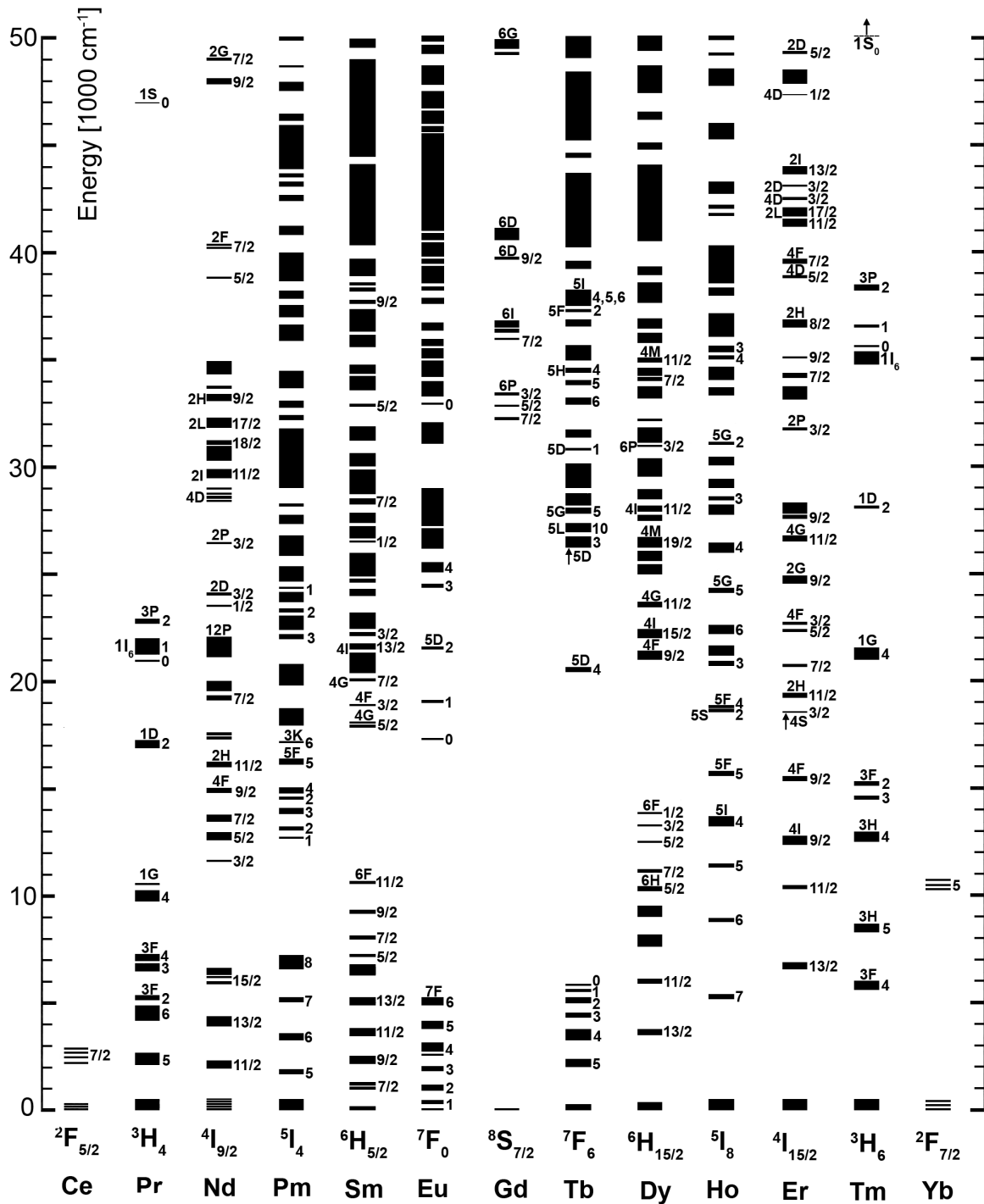


Figura 12: Diagrama de Dieke para os íons lantanídeos no estado trivalente

Fonte: True (2004).

terras-raras. A etimologia da palavra praseodímio vem do grego *prasios*, que significa verde, e *didymos*⁷, "gêmeo", pois, segundo o químico que o isolou pela primeira vez, Carl

⁷O "didímio" (Di) foi considerado um elemento químico durante 1841 a 1885, estando presente, inclusive, na primeira Tabela Periódica de Mendeleiev em 1869. Porém, o Di é, na verdade, um pseudo-elemento que consiste na mistura de praseodímio e neodímio.

Mosander, o referido elemento seria o gêmeo do lantânio (FILHO; SERRA, 2014).

O Pr^{3+} , estado de oxidação mais comum do praseodímio, vêm sendo utilizado em matrizes vítreas devido à gama de transições eletrônicas que este pode realizar. Por esse motivo, diversas aplicações ópticas são desejadas para materiais dopados com Pr^{3+} , como lasers de estado sólido e fibras ópticas (KOBAYASHI, 2008). Algumas delas são representadas na Figura 13.

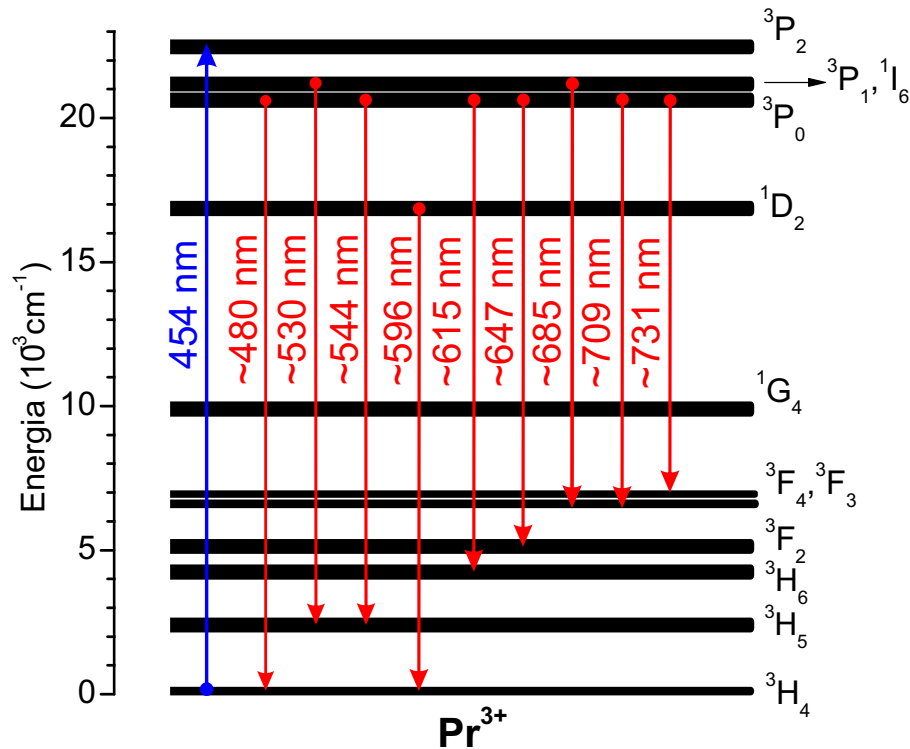


Figura 13: Diagrama de energia do Praseodímio

Fonte: Adaptado de Kassab et al. (2007).

O diagrama da Figura 13 apresenta estados de energia metaestáveis possíveis do Pr^{3+} quando submetido a uma excitação em 454 nm. É notável que o Pr^{3+} possui emissões simultâneas em comprimentos de onda ao longo da região visível do espectro eletromagnético, desde regiões mais energéticas próximas a radiação ultra-violeta até a emissão em 731 nm, próxima ao infravermelho, todas a partir do estado fundamental 3H_4 ⁸

⁸Para derivar os símbolos de termos do estado fundamental do Pr^{3+} , pode-se proceder de maneira semelhante aos elementos de bloco d que possuem estrutura ${}^{2S+1}L_J$. De acordo com as regras de Hund, o estado fundamental deverá possuir dois elétrons em diferentes orbitais f . Nesse sentido, um orbital d com $l=3$, terá o valor máximo de $M_l = m_{l1} + m_{l2}$ e, portanto, $M_L = (+3) + (+2) = +5$, que deve originar de um estado com $L=5$, um termo H. O arranjo com menor spin de dois elétrons em orbitais diferentes é um tripleto com $S=1$, então o termo será 3H . Segundo a série de Clebsch-Gordan, o momento angular total de um termo com $L=5$ e $S=1$ será $J=6, 5$ ou 4 . De acordo com as regras de Hund, para uma camada semi-preenchida ou menos, o nível com menor valor de J permanece com o valor baixo, *i.e.* $J=4$, então pode-se esperar que seu símbolo de termo seja 3H_4 (SHRIVER; ATKINS, 2010).

Essas transições, fazem com que o Pr^{3+} torne-se um dopante promissor para aplicações ópticas e, por esse motivo, foi escolhido para ser utilizado como dopante em um sistema vítreo neste trabalho.

3.6 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

É comum associar a nanotecnologia como um estudo recente, porém, o uso de materiais em escala nanométrica é conhecido há séculos. A adição de nanopartículas metálicas como ouro e prata, por exemplo, estão presente em vitrais de catedrais romanas antigas, para dar cores vivas ao vidros. As nanopartículas de metais nobres (Ag, Au e Cu), além de propiciar diferentes cores a um material, também podem apresentar outras características distintas do material quando encontrado em escala macroscópica, devido ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície (SCHASFOORT; TUDOS, 2008).

A ressonância de plasmon de superfície (SPR) trata-se de um fenômeno óptico que ocorre em metais nobres em escala nanométrica e, se manifesta na região visível do espectro eletromagnético (RIVERA; JR., 2012).

A SPR ocorre na presença de um material metálico e um dielétrico. Para gerar o plasmon, é necessária a incidência de radiação em determinada frequência na superfície. Assim, os elétrons livres do metal formam uma nuvem eletrônica que oscilam coletivamente. Os elétrons, ao ressonar com o campo eletromagnético da luz, produzem o efeito SPR, conforme a Figura 14. Estas ondas evanescentes, são fenômenos locais, ocorrendo apenas próximo a superfície da nanopartícula, sendo atenuada ao longo do tempo (HOMOLA, 2006; LONG; JING, 2014).

Por se tratar de um fenômeno que ocorre na região do visível, o plasmon pode ser observado num espectro de absorção, como o apresentado na Figura 15, que mostra o espectro de AgNPs esféricas com diferentes diâmetros. É possível perceber que com o aumento do diâmetro, os espectros se deslocam para comprimentos de ondas maiores, possibilitando identificar a dimensão do material com uma técnica acessível, a espectroscopia de absorção. Pode-se verificar ainda que a banda de plasmon situa-se em comprimentos de 400 a 500 nm para AgNPs de até 50 nm de diâmetro (TANI, 2015).

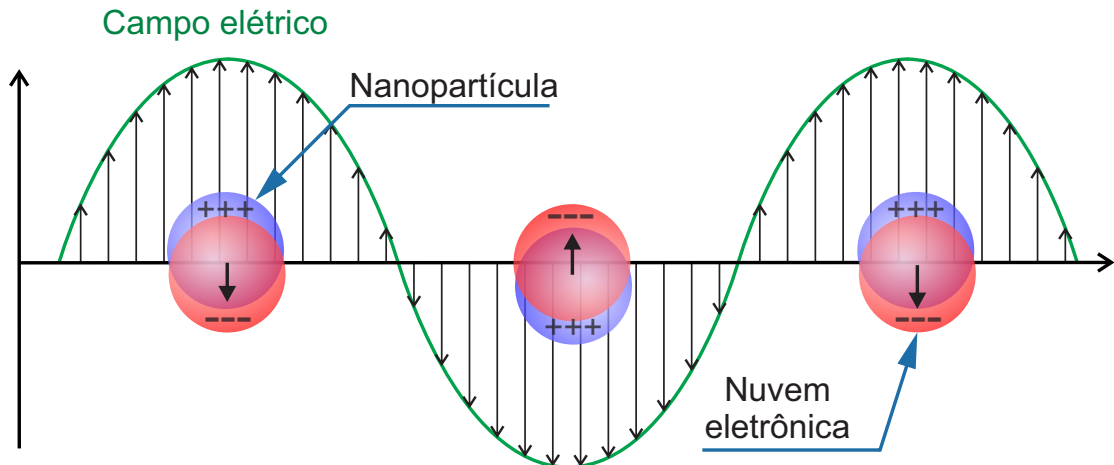


Figura 14: Ressonância de plasmon de superfície em nanopartículas metálicas

Fonte: Autoria própria.

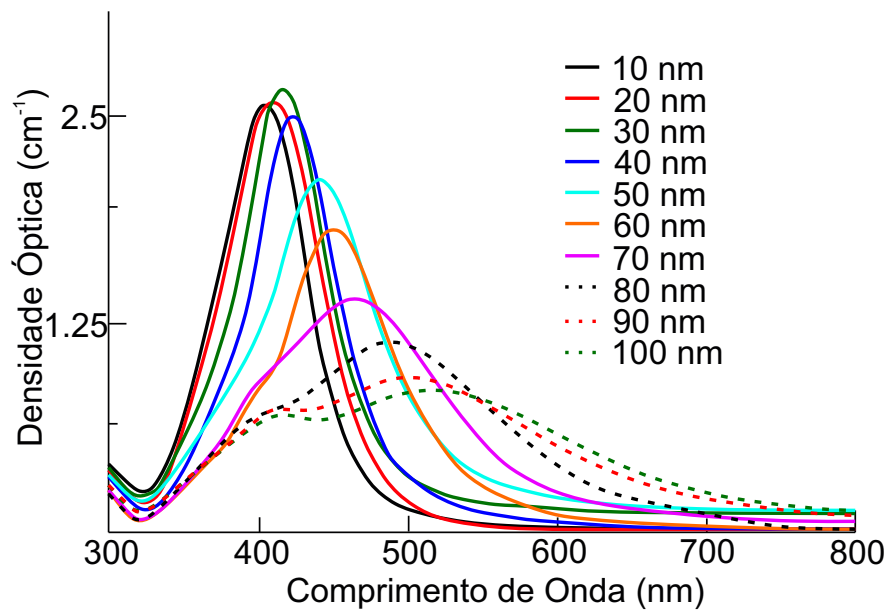


Figura 15: Espectro de absorção de AgNPs esféricas com diferentes diâmetros

Fonte: Adaptado de Oldenburg (2016).

Além disso, NPM podem assumir diversos formatos, como esferas, bastões e triângulos, como mostra a Figura 16, que traz algumas morfologias possíveis para nanopartículas de prata, são elas: nanoesferas, nanocubos, nanotriângulos e nanofios, onde cada geometria possui um espectro de absorção distinto.

Embora existam inúmeras metodologias acerca da síntese de NPM, o mecanismo de formação bem como o crescimento desses materiais ainda não são totalmente esclarecidos na literatura. Por este motivo, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com

o intuito de aprimorar os métodos de obtenção de NPM e a compreensão dos mecanismos de formação desses materiais (TANI, 2015; ALARCON et al., 2015).

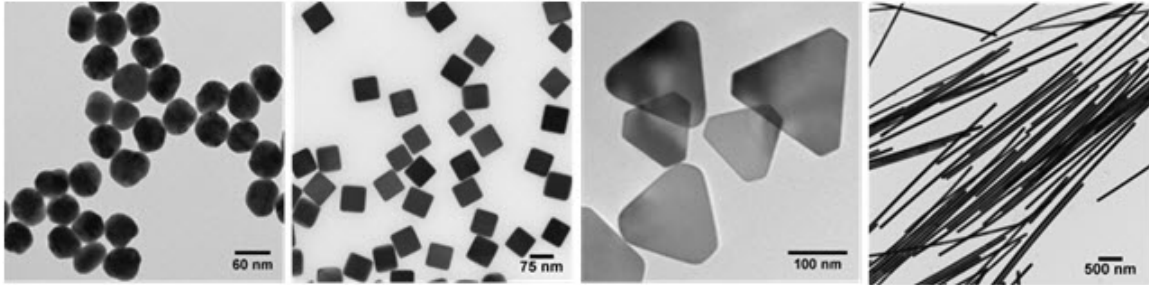


Figura 16: Microscopia eletrônica de AgNPs com diferentes morfologias

Fonte: Adaptado de Oldenburg (2016).

Para incorporação de NPM em vidros, o entendimento da formação das NPM é ainda mais obscuro. No caso de NPM em vidros obtidos pelo método de fusão, metodologia na qual foi adotada para o presente trabalho, é sabido que a obtenção das NPs irá depender das condições do tratamento térmico ao qual o material foi submetido, bem como a composição da matriz vítrea (PINTO, 2009).

O nitrato de prata ($AgNO_3$), por exemplo, é bastante utilizado como precursor para a formação das AgNPs. Quando submetido à temperaturas elevadas, o $AgNO_3$ decompõe-se liberando Ag^+ , NO_3^- (KOBAYASHI, 2008). Pode haver também a formação de Ag_2O , que tende à se decompor em $Ag^+ + O_2^-$. Por esta razão, o presente trabalho busca avaliar as mudanças provocadas pela variação de condições do tratamento térmico para encontrar a melhor condição para a formação de NPs e, também, visa a compreensão do mecanismo de formação desses nanomateriais.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho foram produzidas, caracterizadas e estudadas amostras vítreas com composição dada por $72,5TeO_2-23WO_3-3Na_2CO_3-1,5Nb_2O_5$ (% em mol), nomeados de TWNN. A pureza dos reagentes, bem como sua origem são apresentados na Tabela 3. Como agentes dopantes, foram utilizados óxido de praseodímio $0,1Pr_6O_{11}$ e nitrato de prata $xAgNO_3$, em que x assumiu valores de 0,5, 1,0 e 2,0 (% em mol).

Tabela 3: Pureza dos componentes

Elemento de partida	Pureza	Fornecedor
TeO_2	$\leq 99\%$	Sigma-Aldrich
WO_3	99,90%	Sigma-Aldrich
Na_2CO_3	$\leq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Nb_2O_5	99,99%	Sigma-Aldrich
Dopante	Pureza	Fornecedor
Pr_6O_{11}	99,90%	Sigma-Aldrich
$AgNO_3$	$\leq 99,0\%$	Sigma-Aldrich

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

O procedimento para a produção das amostras é representado no fluxograma da Figura 17. Inicialmente, os elementos de partida são pesados, homogeneizados e submetidos ao forno para fusão e, em seguida o vidro é vertido num molde e, posteriormente resfriado. As amostras então são colocadas em chapas de aquecimento para tratamento térmico e, finalmente, são lixadas e polidas.

As etapas do processo de produção de vidros são explicadas com mais detalhes nos tópicos que seguem.

- **Pesagem e homogeneização:** os elementos de partida foram pesados em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g de acordo com as proporções adequadas. Todas as matérias-primas foram pesadas separadamente sobre papel alumínio com

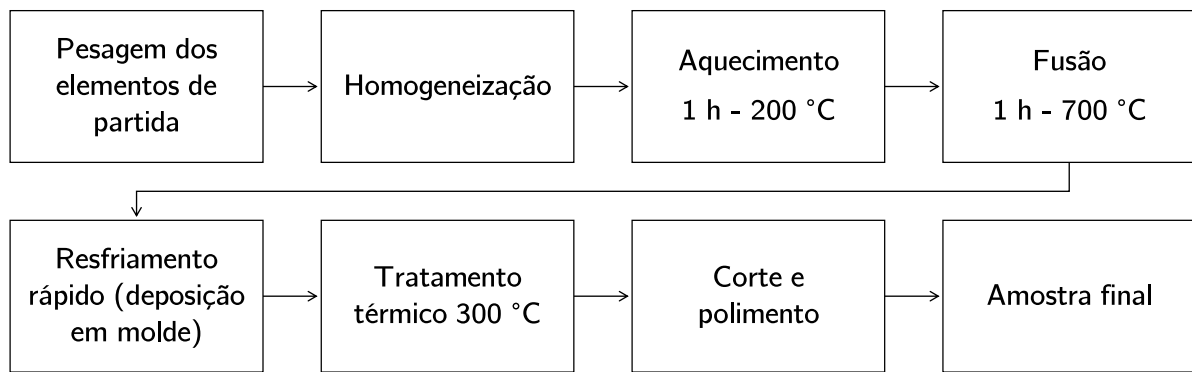


Figura 17: Fluxograma do processo de produção dos vidros

espátulas descartáveis. Em seguida, a mistura é homogeneizada dentro do próprio cadinho de platina manualmente.

- **Aquecimento e Fusão:** o cadinho é submetido ao forno com atmosfera oxidante durante 1 hora a 200 °C para remoção de umidade. Posteriormente, o material é fundido a 700 °C ao longo de 1 hora para que o material obtenha homogeneidade.
- **Resfriamento e deposição no molde:** após a fusão, o vidro é vertido rapidamente em molde de aço inoxidável previamente aquecido a 300 °C. A temperatura utilizada é inferior à temperatura de transição vítrea ($T_g \approx 350^\circ\text{C}$). Afim de evitar possíveis contaminações de amostras antigas, os moldes devidamente limpos antes de receberem o vertido.
- **Tratamento térmico:** os vidros receberam tratamentos térmicos em uma chapa de aquecimento revestida por uma placa de aço inoxidável aquecida a 300 °C. Os tempos de tratamento foram variáveis, são eles: 10 minutos, 1, 5, 8 e 20 horas. Além de aumentar da resistência mecânica do vidro, esta etapa favorece a nucleação das nanopartículas de prata.
- **Acabamento:** por fim, o vidro é resfriado em temperatura ambiente e polido.

Após realizado o acabamento, as amostras seguem para as devidas caracterizações.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do visível

Para investigar a incorporação de AgNPs e Ln^{3+} nas amostras TWNN produzidas, medidas de absorção foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP e Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro Thorlabs modelo CCS100 e espectros de reflexão foram obtidos por meio de esfera integradora utilizando espectrofotômetro. A faixa de varredura aplicada compreende toda a região do visível e infravermelho próximo. Para a execução das medidas de absorção, as amostras foram previamente preparadas para apresentar duas faces paralelas polidas a fim de minimizar perdas relativas ao espalhamento de luz.

4.2.2 Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho

Neste trabalho, a técnica de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar vibrações moleculares dos elementos que compõem a matriz vítrea bem como a presença de água e possíveis impurezas. Assim, tais vibrações foram determinadas utilizando o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Frontier pertencente à Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco. As medidas foram realizadas com amostras na forma de pó, fazendo uso do acessório para análise de sólidos Reflexão Total Atenuada (ATR). As amostras foram caracterizadas na faixa espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 2 cm^{-1} e 32 repetições.

4.2.3 Luminescência na região do visível

No intuito de identificar as transições eletrônicas realizadas pelo íon Pr^{3+} , bem como a influência das AgNPs, as amostras vítreas foram submetidas a medidas de luminescência na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Utilizou-se um espectrofotômetro da marca Thorlabs modelo CCS100. Como fonte de excitação, utilizou-se um laser de Argônio com comprimentos de onda de 450 nm e 473 nm.

4.2.4 Tempo de vida

Para determinação do tempo de vida das amostras, curvas de decaimentos de luminescência foram obtidas por meio de um espectrofluorímetro da marca Horiba modelo

Jobin Yvon Fluorolog-3, pertencente à Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. A excitação se deu pelo uso de uma lâmpada pulsada de Xenônio com potência de 450 W e chopper mantido com frequência de 75 Hz ou um nanoled como fonte de bombeio para obtenção de um regime pulsado. Os comprimentos de onda de excitação foram fixados em 474 nm e 485 nm, com emissão em 602 nm e 645 nm, respectivamente.

4.2.5 Difratometria de Raios X

Para determinar o caráter não-cristalino das amostras vítreas obtidas, utilizou-se a técnica de Difratometria de Raios X (DRX). As medidas foram obtidas na Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco por meio do Difratomômetro Rigaku Miniflex 600. O equipamento utiliza fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å e operou com potência de 30 kV e corrente de 15 mA. Aplicou-se velocidade de varredura de 5° min^{-1} e passo de 0,02 para faixa de 5 a 80° de 2θ . As amostras foram caracterizadas na forma de pó, previamente maceradas em almofariz e pistilo de ágata.

4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas com intuito de reconhecer eventos endotérmicos e exotérmicos quando as amostras são submetidas ao aquecimento, constatar a temperatura em que ocorre a transição vítrea, bem como estimar a estabilidade térmica do material. Para isso, fez-se uso do analisador térmico da marca TA *Instruments*, modelo DSC Q20 pertencente à Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco. As amostras foram aquecidas em cadinho de platina até atingir 650°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

4.2.7 Índice de refração

O índice de refração dos vidros TWNN foram aferidos pelo método do ângulo de Brewster utilizando o equipamento *Prism Coupler Metricon*, 2010. O equipamento fez uso de um prisma para acoplar luz nas amostras e operou com um laser com comprimento de onda de 632,8 nm. As medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização descritas na Seção 4. Além disso, essa seção irá falsear ou não as hipóteses propostas neste projeto.

As amostras TWNN foram produzidas conforme a metodologia descrita anteriormente na Seção 4. A Tabela 4 elenca todas as amostras produzidas neste trabalho e a Figura 18 traz uma representação das amostras vítreas sintetizadas, reforçando que todo o conjunto de amostras apresentaram a mesma forma visual, como coloração e transparência.



Figura 18: Imagem representativa das amostras TWNN produzidas

A Figura 19 apresenta uma amostra TWNN após ser macerada em almofariz e pistilo de ágata. As amostras na forma de pó foram utilizadas para as caracterizações de DRX e FTIR.

Tabela 4: Amostras TWNN produzidas neste trabalho.

Matriz	Pr_6O_{11}	AgNO_3	Tratamento térmico
TWNN Base	-	-	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	-	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	0,5 (% mol)	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	10 minutos
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	1 hora
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	5 horas
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	8 horas
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	1,0 (% mol)	20 horas
TWNN	0,1 (% mol)	2,0 (% mol)	10 minutos
TWNN	0,1 (% mol)	2,0 (% mol)	1 hora
TWNN	0,1 (% mol)	2,0 (% mol)	8 horas
TWNN	0,1 (% mol)	2,0 (% mol)	20 horas



Figura 19: Imagem representativa das amostras após maceração em almofariz

5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

5.1.1 Difractometria de Raios X

Com a finalidade de averiguar o caráter não-cristalino das amostras produzidas neste trabalho, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. A Figura 20 apresenta os perfis de DRX para todas as amostras TWNN produzidas com o mesmo tempo de tratamento térmico (20 horas). Os difratogramas não apresentaram diferenças significativas entre si, isso mostra que a adição de nanopartículas de prata não induz

a cristalização das amostras (RAJESH et al., 2017; WU et al., 2016). A inexistência de picos bem definidos evidencia o caráter não-cristalino das amostras, ou seja, a ausência de periodicidade da rede tridimensional em longo alcance, típico de materiais cristalinos (SOLTANI et al., 2016a; WU et al., 2016; JAYASIMHADRI et al., 2008). Foi identificado um halo difuso com intensidade máxima em 27° de 2θ , característico de materiais vítreos (FARES et al., 2014; FARES et al., 2015; CHENG et al., 2017).

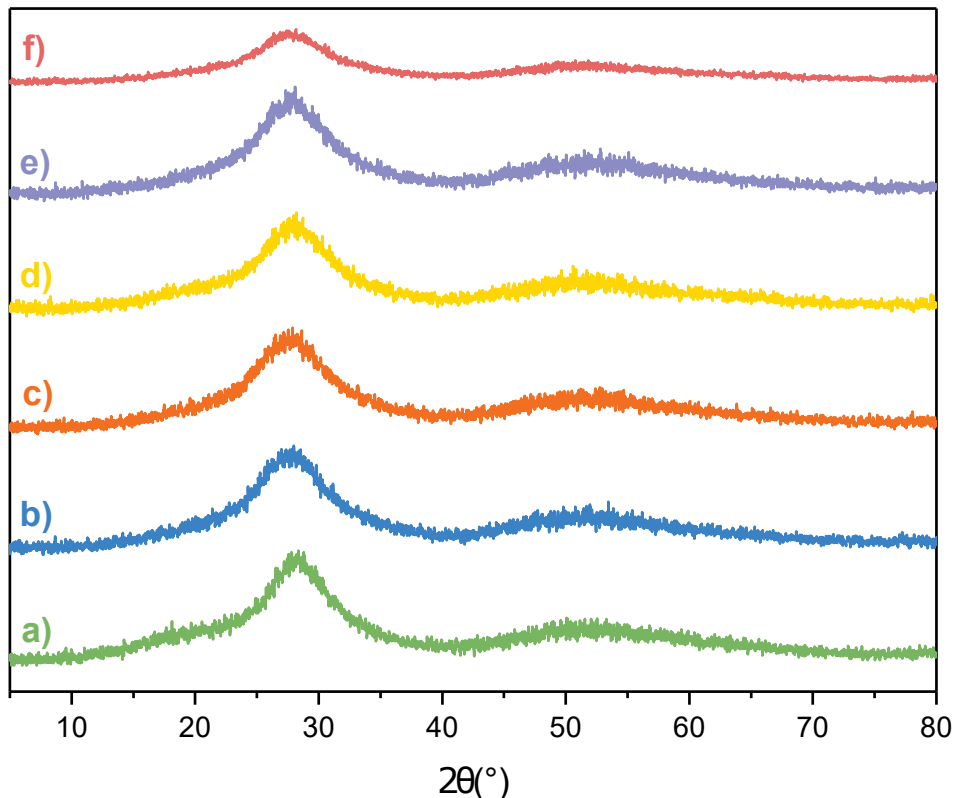


Figura 20: Difratograma de amostras TWNN a) sem dopantes, b) 0,1% Ag, c) 0,1% Pr, d) 0,1% Pr e 0,5% Ag, e) 0,1% Pr e 1,0% Ag e f) 0,1% Pr e 2,0% Ag

É possível que a quantidade de AgNO_3 adicionada não foi suficiente para induzir a cristalização das amostras, visto que Dousti (2013) identificou um pico em 44° de 2θ , correspondente ao plano de difração $\{2\ 0\ 0\}$ da prata em vidros germanatos-teluritos dopados com 1,0% em mol de AgNO_3 . Outra hipótese para ausência do pico da prata pode ser fundamentada com base no trabalho de Rivera et al. (2011), que observou um pico em 44° de 2θ referente ao plano de difração $\{1\ 1\ 1\}$ da prata. Neste caso, o autor observa a formação do pico com o aumento do tempo de tratamento térmico. As amostras tratadas com tempo igual ou maior a 5 horas em temperatura acima da T_g apresentaram o pico característico da prata, diferentemente das amostras produzidas neste trabalho, que utilizaram temperaturas abaixo da transição vítrea. Isso pode ser explicado porque quando a amostra está em temperatura acima da T_g as moléculas adquirem mobilidade

para se rearranjarem e, inclusive, para permitir a nucleação das nanopartículas.

Para averiguar a existência de algum pico característico dos óxidos precursores, os difratogramas foram comparados com suas respectivas fichas cristalográficas. A comparação é apresentada na Figura 21.

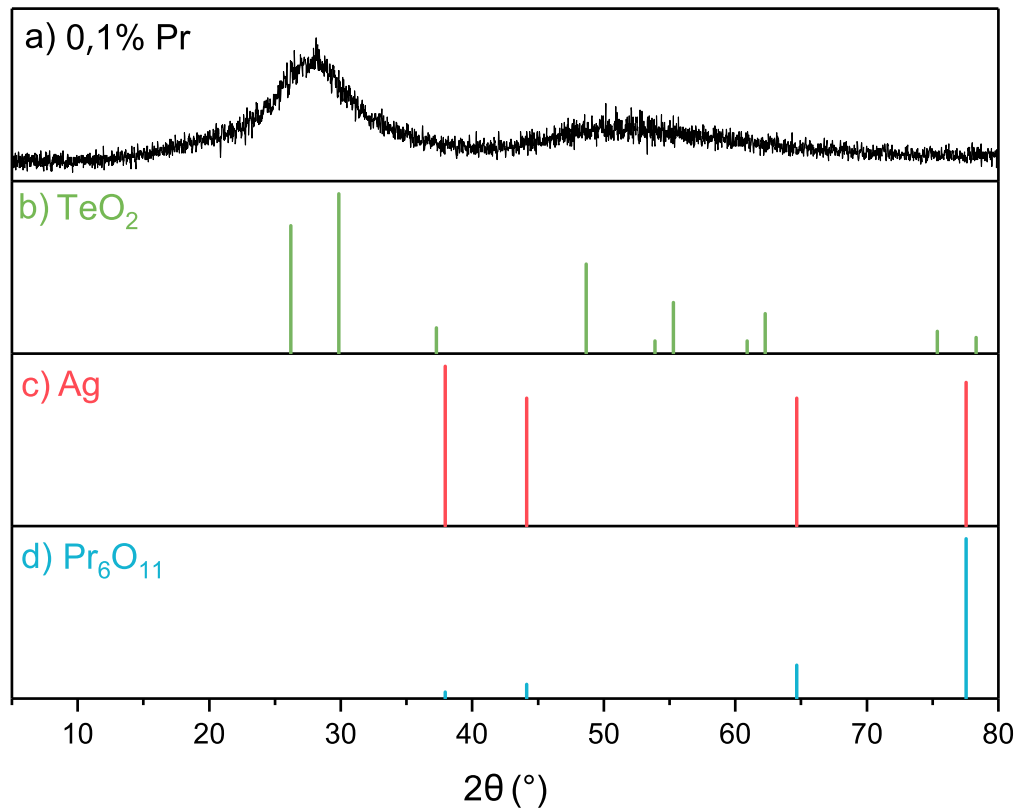


Figura 21: Digratograma da amostra contendo 0,1% Pr comparada com as fichas cristalográficas de b) TeO_2 c) Ag e d) Pr_6O_{11}

Ao confrontar os picos presentes nos difratogramas das fichas cristalográficas 00-001-0870 (TeO_2), 00-042-1121 (Pr_6O_{11}) e 00-001-1164 (Ag), não se observa similaridade com o difratograma das amostras TWNN. Assim, tal comparação corrobora a natureza não-cristalina das amostras.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas DSC permitem identificar os eventos térmicos quando uma matriz vítrea é submetida ao aquecimento. Tais eventos termodinâmicos são determinados por mudanças de comportamento ao longo da curva DSC. A temperatura de transição vítrea (T_g), por exemplo, é caracterizada pela mudança da linha base. A temperatura de cristalização (T_c), por sua vez, é definida pelo processo exotérmico onde ocorre liberação de calor. Há também processos endotérmicos, caracterizados pela absorção de calor, como

a temperatura de fusão (T_m). A Figura 22 apresenta a curva de DSC da amostra TWNN contendo 0,1 mol% de Pr e mostra como as temperaturas T_g , T_x , T_c e T_m foram obtidas.

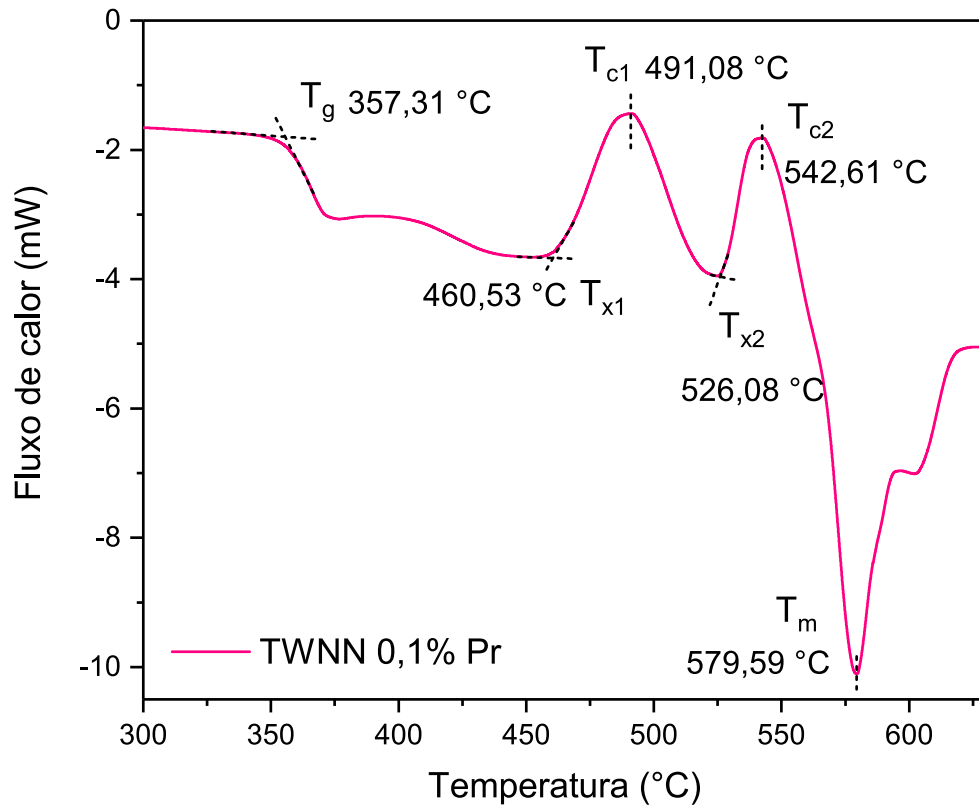


Figura 22: Curva de DSC da amostra TWNN com 0,1% Pr

Inicialmente, pode-se notar uma mudança da linha da base em 357,31 °C, correspondente à temperatura de transição vítrea (T_g), definida pelo ponto de inflexão da intersecção de duas retas tangentes. Na sequência, um pico exotérmico começa a ser formar em 460,53 °C, chamado de temperatura no início da cristalização (T_x), definido da mesma maneira que a T_g . A intensidade máxima do pico é denominada temperatura de cristalização (T_c), que ocorre em 491,08 °C. Por fim, a temperatura de fusão (T_m) é definida pelo pico em 579,59 °C. A temperatura de cada evento, bem como a estabilidade térmica (ΔT) e o número de Hruby (K_H) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Eventos térmicos das amostras TWNN com e sem prata

Amostra	T _g (°C)	T _x (°C)	T _m (°C)	ΔT (°C)	K _H
TWNN 0,1% Pr	357,31	460,53	579,59	103,22	0,87
TWNN 0,1% Pr 0,5% Ag	359,29	534,84	601,68	175,55	2,63
TWNN 0,1% Pr 1,0% Ag	358,77	537,27	602,57	178,50	2,73
TWNN 0,1% Pr 2,0% Ag	359,47	497,33	587,19	137,87	1,53

A estabilidade térmica de um vidro ($\Delta T = T_x - T_g$) é um parâmetro importante quando deseja-se produzir fibras ópticas, por exemplo. Para conformar o vidro numa

fibra, este deve ser aquecido e reaquecido diversas vezes, sendo submetido a diversos ciclos de aquecimentos. Durante esse processo, é possível que ocorra uma cristalização ao longo dessas etapas e, mesmo que em pequenas quantidades, a cristalização pode ser responsável pelo espalhamento da luz, provocando a atenuação do sinal óptico transmitido pela fibra em vez de amplificá-lo (CHENG et al., 2017; PAZ et al., 2016). Nesse sentido, um vidro com alto valor de estabilidade térmica (ΔT) possui potencial para ser usado como matéria-prima na confecção de fibras ópticas, por exemplo. De maneira geral, a literatura define um vidro com boa estabilidade térmica quando $\Delta T \geq 100^\circ\text{C}$ (DWIVEDI et al., 2015; SOLTANI et al., 2016b).

Hrubý (1972) propôs o parâmetro K_H para avaliar a estabilidade vítrea perante a cristalização durante o aquecimento. De acordo com o autor, quanto maior o valor de K_H , maior será a estabilidade vítrea perante a cristalização. O número de Hruby (K_H) é dado pela Equação 1:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (1)$$

De acordo com a literatura, vidros teluritos com valores de $K_H \geq 2,3$ são considerados bons para a fabricação de fibras ópticas. Em contrapartida, vidros teluritos com $K_H < 1,0$ não são matérias-primas com potencial para fabricação de fibras ópticas devido à facilidade com que ocorre o processo de cristalização (NARRO-GARCÍA et al., 2013; CHILLCCE, 2005). Como exemplo, Tanko et al. (2016) encontrou valores de K_H entre 0,29 a 0,62 em vidros zinco-teluritos e Narro-García et al. (2013) de K_H 0,96 a 1,24. Chillece et al. (2006) ao variar a composição de vidros teluritos TWNN, obteve $K_H = 2,42$ para a melhor condição estequiométrica.

Nesse sentido, observando os dados da Tabela 5, é possível verificar que a adição de prata não provoca mudanças significativas da temperatura de transição vítrea. No entanto, a temperatura de cristalização e, conseqüentemente, a estabilidade térmica e o número de Hruby são consideravelmente afetadas.

Os valores de ΔT e K_H apresentados na Tabela 5 mostram que a adição de prata aumenta consideravelmente a estabilidade térmica vítrea e sua resistência frente a cristalização, um fator bastante desejável para vidros ópticos. Quanto menor o valor de ΔT e K_H , maior será a tendência de um vidro cristalizar-se. Assim, sugere-se que a adição de prata retarde esse processo o processo de cristalização.

A Figura 23 compara as curvas de DSC para amostras com 0,1% Pr e 0,1% +

0,5% em mol de Ag tratadas por 20 horas.

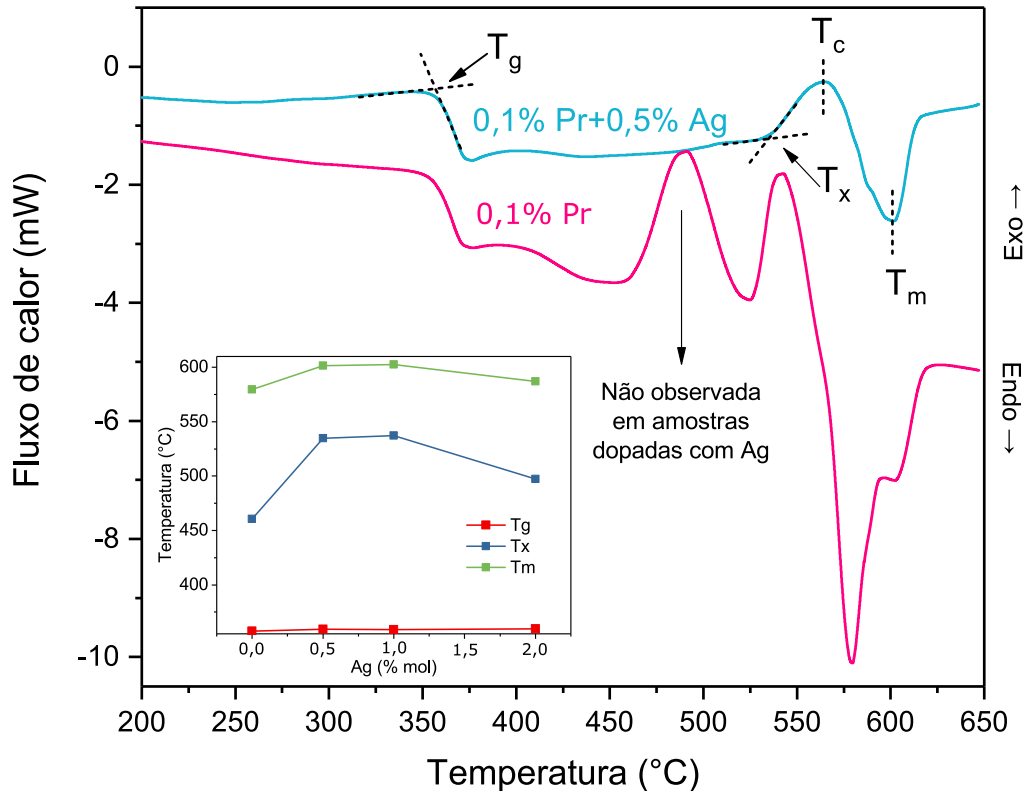


Figura 23: Curvas de DSC de amostras TWNN com 0,1% Pr e 0,1% 0,5% em mol de Ag tratadas por 20 horas. O *inset* apresenta as temperaturas T_g , T_x , T_m em função da concentração de prata

Nota-se que os mesmos eventos ocorrem ao submeter a amostra ao aquecimento, porém, com pequenos deslocamentos de temperatura. Outra constatação que corrobora a hipótese da prata deslocar a temperatura de cristalização é destacada na Figura 23. Ao dopar a amostra com prata, um pico de cristalização deixa de existir, evidenciando o papel da prata como inibidor de cristalização.

Além disso, o *inset* da Figura 23 com as temperaturas T_g , T_x , T_m em função da concentração de prata expressa graficamente que o evento mais afetado pela dopagem de prata é a cristalização, onde esta atua retardando tal processo.

5.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

5.3.1 Espectroscopia de transmissão na região do infravermelho

A técnica de FTIR foi utilizada como ferramenta complementar para elucidar as estruturas presentes nas amostras produzidas neste trabalho. Com a finalidade de investigar as vibrações moleculares, o FTIR permite a identificação de grupos vibracionais

presentes nas amostras vítreas.

As estruturas, bem como as ligações entre os elementos presentes no interior de uma matriz vítrea podem contribuir nas propriedades que esses materiais irão adquirir. Desta forma, os estudos realizados neste trabalho a partir da técnica de FTIR permitem, portanto, determinar bandas associadas às ligações do telúrio e dos demais elementos que formam a matriz vítrea produzida neste trabalho. Os espectros de transmitância na região do infravermelho dos vidros TWNN são apresentados na Figura 24.

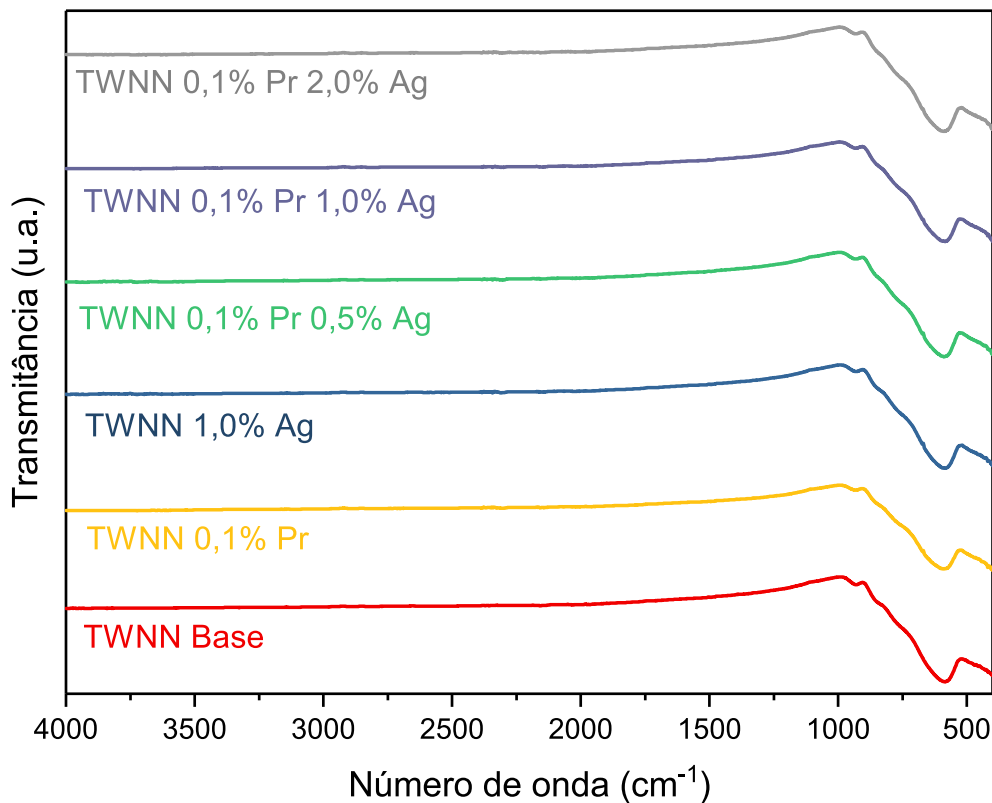


Figura 24: Espectro de FTIR com faixa de 4000 to 400 cm^{-1} das amostras TWNN

A primeira observação acerca dos espectros é a de que não é possível notar diferenças significativas entre as curvas, isso indica, mais uma vez, que adição de dopantes não provocou mudanças estruturais no sistema vítreo. A literatura reporta alguns trabalhos envolvendo vidros teluritos que servem como referência para comparação dos espectros de FTIR.

Vidros contendo TeO_2 são compostos em sua maioria por grupos TeO_4 , que possuem geometria trigonal bipiramidal (tpb) e de grupos TeO_3 , com geometria trigonal piramidal (tp) conforme representado na Figura 9 disponível na seção de 3. As estruturas de telúrio formadas em uma matriz vítrea são frequentemente comparadas as estruturas cristalinas α - TeO_2 e β - TeO_2 do telúrio (LAKSHMINARAYANA et al., 2016). Quando

modificadores de rede são adicionados nesse sistema vítreo, espera-se que parte dos grupos TeO_4 se transformem em grupos TeO_3 .

Nesse trabalho, todas as amostras são compostas majoritariamente de TeO_2 seguido do modificador de rede WO_3 . Tais grupos foram identificados nos espectros apresentados na Figura 25. Todos os espectros obtidos por FTIR apresentam uma banda em 595 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional da ligação Te-O^- do grupo $[\text{TeO}_4]$, que possui estrutura trigonal bi-piramidal (KAUR et al., 2016; DHANKHAR et al., 2016). Além disso, foi identificado uma banda localizada em 930 cm^{-1} , associada ao estiramento vibracional das ligações de W-O^- e W=O presentes nos grupos $[\text{WO}_4]$ ou $[\text{WO}_6]$ (DIMITROV et al., 1984; VIJAY et al., 2017; RADA et al., 2011).

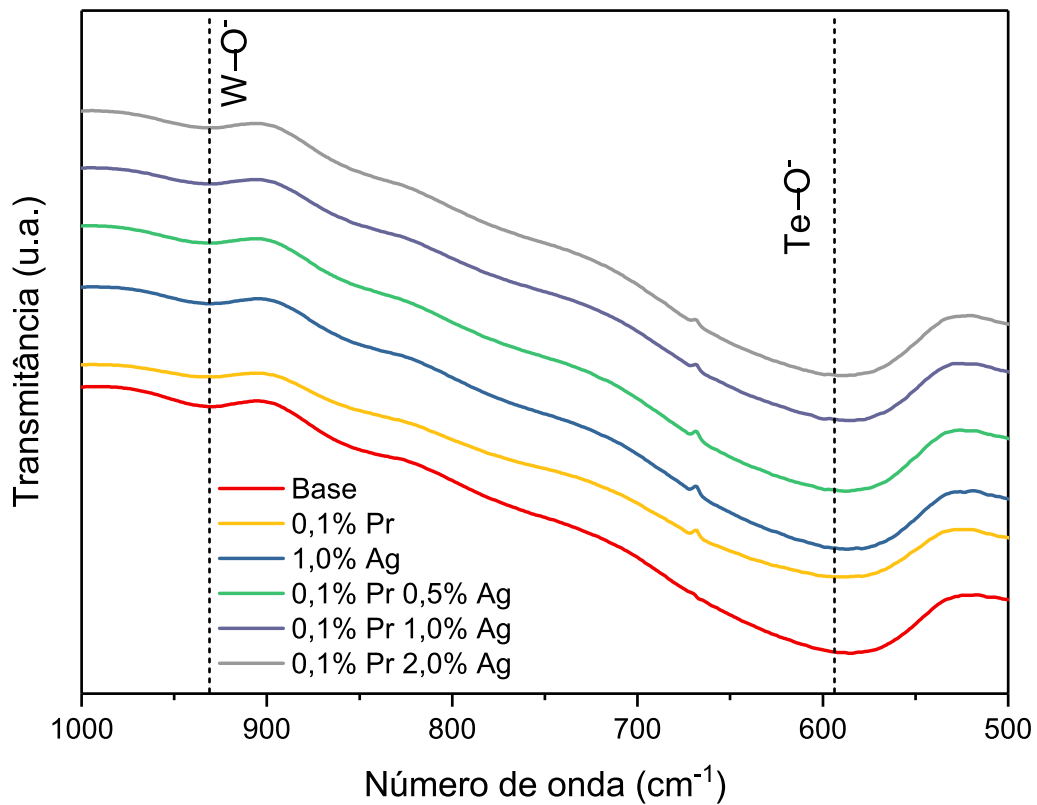


Figura 25: Espectro de FTIR com faixa de 1000 to 500 cm^{-1} das amostras TWNN

Além das vibrações provenientes dos óxidos precursores, alguns estudos reportam o aparecimento de bandas OH proveniente ao longo da produção dos vidros. O estiramento da ligação O-H e o estiramento da ligação de hidrogênio do grupo Te-OH surgem no espectro FTIR em aproximadamente 3.450 cm^{-1} e 3.100 cm^{-1} , respectivamente. Tais bandas não foram identificadas nos espectros das amostras TWNN, servindo como indicativo de que o sistema vítreo possui uma composição favorável para a incorporação do íon Pr^{3+} (LAKSHMINARAYANA et al., 2016; KAMALAKER et

al., 2010).

5.3.2 Absorção na região do visível e NIR

A espectroscopia de absorção permitiu determinar as bandas da absorção oriundas do íon Pr^{3+} e, conseqüentemente, determinar a região de interesse para o bombeio nas medidas de luminescência e tempo de vida. Além disso, as medidas são essenciais visto que possibilitam constatar o crescimento e incorporação de AgNPs nas matrizes TWNN produzidas neste trabalho. Nesse sentido, medidas de absorção na região do visível foram obtidas por meio de uma esfera integradora para as amostras TWNN dopadas com 1,0% de Ag, 0,1% de Pr^{3+} e codopadas com 0,1% de Pr^{3+} e 1,0 % em mol, conforme exposto na Figura 26.

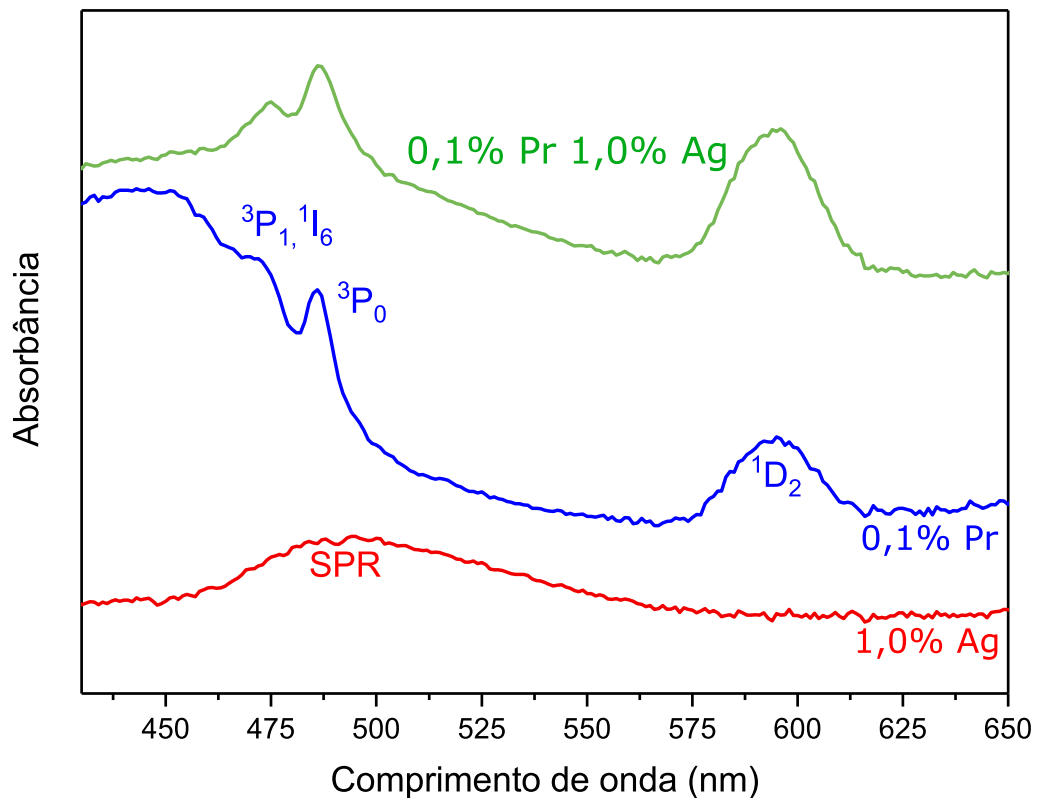


Figura 26: Espectro de absorbância de amostras TWNN dopadas com 0,1% de Pr, 1,0 %mol de Ag e codopadas com 0,1% de Pr e 1,0 %mol, ambas tratadas termicamente durante 20 horas medidas por meio de esfera integradora

Para as amostras dopadas apenas com Pr^{3+} as bandas localizadas em 474, 486 e 595 nm, correspondem aos níveis de energia $[^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6]$, $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, respectivamente, conforme demonstrado nos trabalhos de Belançon et al. (2014), Zhou et al. (2012) e Lakshminarayana et al. (2016). Para a amostra TWNN contendo prata e Pr^{3+} é possível identificar os mesmos níveis de energia provenientes do íon Pr^{3+} e, além disso, uma banda

larga centrada em 492 nm que se sobrepõe as bandas oriundas dos níveis [$^3P_1, ^1I_6$], 3P_0 .

Como esperado, o espectro da amostra dopada apenas com prata não apresentou as bandas provindas do Pr^{3+} . Porém, apenas uma banda larga em aproximadamente 500 nm é observada. Com base nos trabalhos disponíveis na literatura, concluiu-se que a banda surge devido ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície, característico de nanopartículas de prata.

Rajesh et al. (2017), por exemplo, observaram a banda de plasmon de superfície em 492 nm para vidros oxifluoro-teluritos. Em estudos de vidros zinco-teluritos Rivera et al. (2012), Amjad et al. (2013) e Cheng et al. (2017) identificaram a banda SPR em 498 nm, 484 nm e 510 nm, respectivamente. Dousti (2013), no entanto, encontrou tal banda em 522 nm em vidros sodiochumbo-teluritos e Fares et al. (2014), por sua vez, observou a banda SPR em 518 nm e 538 nm em vidros bário-teluritos ao variar o tempo de tratamento térmico das amostras.

Diante do exposto, nota-se que a literatura corrobora que a banda larga da amostra dopada com prata é devido à incorporação das nanopartículas na matriz vítrea, sugerindo então que houve formação de AgNPs nos vidros produzidos no presente trabalho.

Um ponto a se citar é que a banda de plasmon dificilmente é observada quando as amostras são dopadas com íons terras-raras. Normalmente, isso é atribuído à amplitude das bandas das TR, que são mais intensas que a banda SPR. Além disso, é possível que a concentração de prata utilizada não seja o suficiente para formar uma quantidade de nanopartículas capaz de gerar uma banda mais intensa.

Além das medidas realizadas por reflectância e espalhamento, as amostras foram cuidadosamente polidas e a absorção óptica foi medida novamente na faixa de 400-2500 nm por um espectrofotômetro de feixe duplo convencional no modo de transmitância. Os espectros obtidos para as amostras contendo Pr^{3+} e Pr^{3+} e 0,5% Ag são apresentadas na Figura 27.

Na Figura 27 é possível observar o aparecimento da banda SPR de forma mais atenuada. Algumas hipóteses para justificar essa diminuição de intensidade foram baseados em estudos da literatura. Giehl et al. (2011) em seu trabalho com vidros teluritos, mostrou espectros de absorção antes e após o polimento das amostras. A autora relata que a banda de SPR deixou existir após o polimento, sugerindo que as AgNPs são mais concentradas na superfície da amostra. Outra hipótese possível é de que a luz

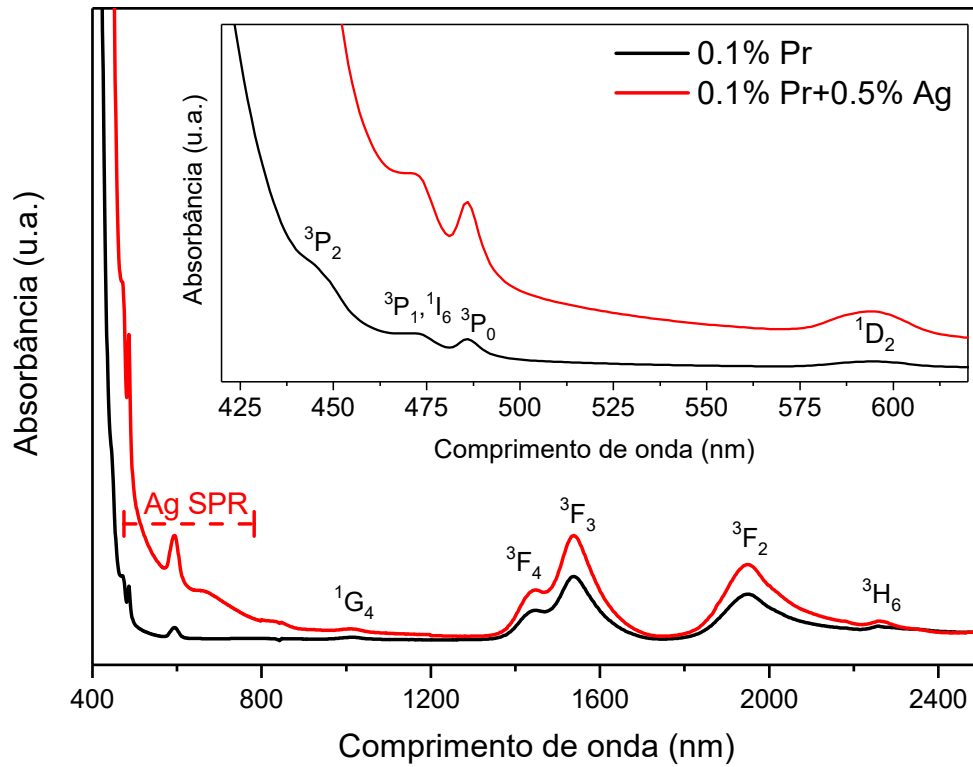


Figura 27: Espectro de absorvância das amostras TWNN contendo 0,1% de Pr, com e sem prata, ambas tratadas termicamente durante 20 horas

refletida seja mais sensível à absorção do que a luz transmitida. As medidas de absorção foram realizadas para todas as amostras, incluindo as submetidas a diferentes tratamentos térmicos e a amostra contendo 0,5% Ag foi que melhor apresentou a presença da banda SPR, como mostra a Figura 27.

5.3.3 Luminescência na região do visível

Diversas transições do íon Pr^{3+} produzem luminescência na região visível do espectro eletromagnético. A Figura 28 mostra o espectro para a amostra TWNN contendo somente 0,1% Pr^{3+} , representada pela linha preta. As curvas em rosa representam os ajustes realizados com curvas Gaussianas a fim de separar e identificar as transições eletrônicas realizadas pelo Pr^{3+} .

Para a banda entre 480 a 520 nm, foi identificadas as transições ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_5$, localizadas em 487 nm e 494 nm, respectivamente.

A banda da região entre 520 a 575 nm apresentou duas Gaussianas identificadas como ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ e ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, situadas em 529 nm e 545 nm, respectivamente.

A terceira e a quarta banda do espectro foram agrupadas no mesmo ajuste. Para

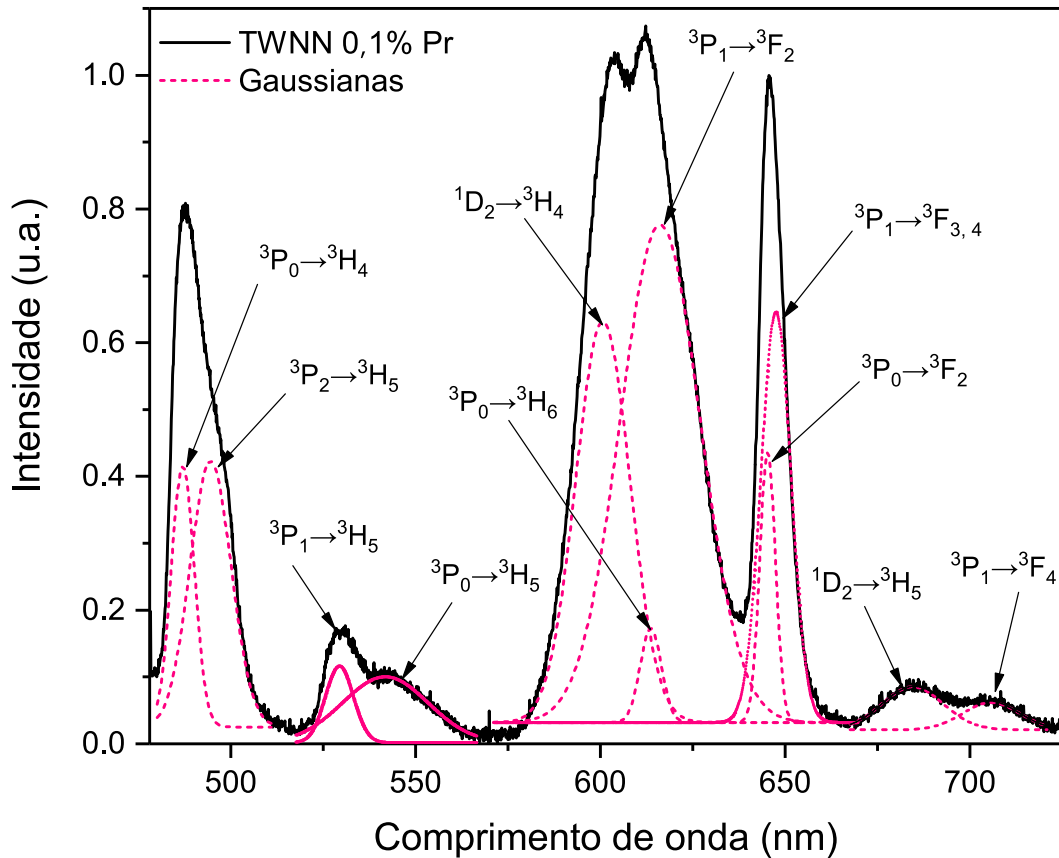


Figura 28: Espectro de luminescência da amostra TWNN contendo 0,1 mol% de Pr com bombeio em 473 nm e curvas Gaussianas geradas a partir do *fitting* do espectro original

a faixa de 575 nm a 635nm, identificou-se as transições eletrônicas $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ e $^3P_1 \rightarrow ^3F_2$, em 600 nm, 613 nm, 616 nm, respectivamente. A segunda banda, por sua vez, foi ajustada com as transições $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ e $^3P_1 \rightarrow ^3F_3$.

A última banda da região do visível que compreende a faixa de 670 nm a 725 nm foi ajustada com duas Gaussianas correspondentes às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ e $^3P_1 \rightarrow ^3F_4$, localizadas em 684 nm e 705 nm, respectivamente.

Os comprimentos de onda das transições eletrônicas identificadas, bem como a conversão em unidade de energia são essenciais para a construção do diagrama de energia apresentado posteriormente. Os dados coletados estão dispostos na Tabela 6.

Para discutir o efeito da adição de prata das amostras TWNN, a Figura 29 expõe os espectros de luminescência para as amostras contendo 0, 0,5, 1,0 e 2,0% em mol de prata tratadas termicamente por 20 horas.

Observando o espectro normalizado em 645 nm, pode se notar que as bandas entre 525-560 nm e 640-660 nm se mantém constantes para todas as amostras. Isso sugere que as transições eletrônicas devem pertencer a um mesmo nível de energia, visto

Tabela 6: Transições eletrônicas do íon Pr^{3+} identificadas na amostra TWNN 0,1% Pr por meio dos espectros de absorção e luminescência

Transição	Comprimento de onda (nm)	Energia (cm^{-1})
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	487	20533
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$	546	18315
${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$	613	16313
${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$	645	15503
${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$	529	18903
${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_2$	615	16260
${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_3$	648	15432
${}^3P_1 \rightarrow {}^3F_4$	705	14184
${}^3P_2 \rightarrow {}^3H_5$	494	20242
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$	600	16666
${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$	684	14619

que as intensidades relativas em ambas regiões permanecem as mesmas, pertencentes aos níveis energéticos 3P_1 e 3P_0 , respectivamente.

As transições próximas de 500 nm e 600 nm, por sua vez, sofreram alterações perante a adição de prata. Para a banda entre 475 a 520 nm, é possível observar que a intensidade relativa aumenta a medida que prata é adicionada. Porém, para a amostra contendo 2,0% de Ag é observado uma diminuição significativa da intensidade relativa.

É possível que esse comportamento esteja relacionado com o fenômeno de *quenching*¹ de concentração, visto que a região entre 475 a 520 nm é a mesma em que se observa a banda de plasmon de superfície da prata. Diante disso, acredita-se que essa região seja mais sensível a adição de prata.

O fenômeno de *quenching* pode ocorrer quando nanopartículas metálicas e íons terras-raras estão muito próximos entre si (>5 nm), induzindo a transferência de energia de íons de terras-raras para NPs, justificando a diminuição da luminescência nesta região (RIVERA et al., 2011).

Para a região entre 575 a 630 nm observa-se que a adição de prata produz melhorias na intensidade relativa das amostras, inclusive, quando dopada com 2,0%, diferentemente da banda localizada entre 475 a 520 nm. Uma hipótese para justificar a ausência do *quenching*, é que esta banda se encontra em comprimentos de onda maiores, ou seja, mais afastados da banda SPR, podendo portanto, sofrer menor interferência do plasmon (DOUSTI et al., 2016).

¹A palavra *quenching*, do inglês, pode ser traduzida como “resfriamento brusco” ou “atenuação” dependendo do contexto. Nesse caso, *quenching* de concentração refere-se à atenuação do tempo de vida em função da concentração de dopante (BELANÇON, 2012).

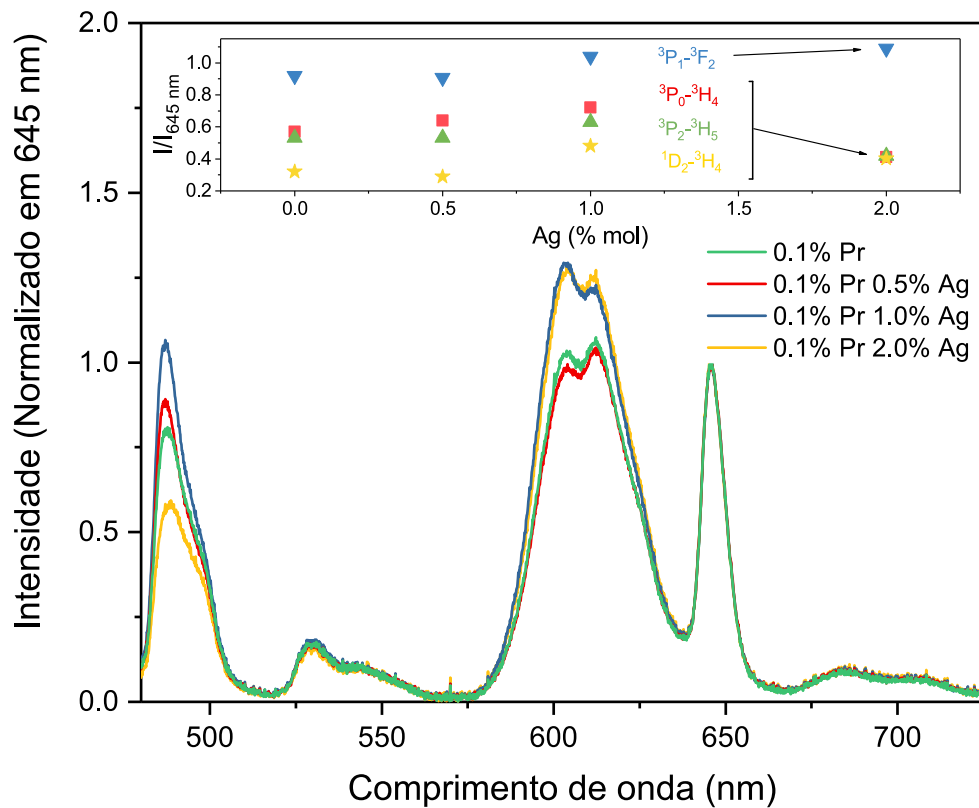


Figura 29: Espectros de luminescência para amostras TWNN contendo 0, 0,5, 1,0 e 2,0% em mol de prata. O inset representa a intensidade de transições eletrônicas em função da concentração de prata

Ao realizar os ajustes com curvas Gaussianas, pode-se perceber que algumas transições das bandas citadas são mais influenciadas que outras. O *inset* da Figura 28 mostra que a intensidade relativa de todas essas transições parece ser aumentada com a adição de AgNPs, no entanto, para a maior concentração de prata (2,0%) as transições não seguem o mesmo padrão, ou seja, a intensidade de transição $^3P_1 \rightarrow ^3F_2$ permanece sob o mesmo nível, enquanto as outras três intensidades diminuem.

Diante do exposto, fica claro que a adição de prata em vidros TWNN pode ser benéfica para algumas transições eletrônicas, porém, isso não significa que todo o espectro será modificado positivamente. Por isso, dependendo da região de interesse do espectro eletromagnético, diferentes quantidades de prata podem ser consideradas ideais. Assim, é importante ter conhecimento de qual será a aplicação do vidro produzido e então realizar um estudo sobre o material.

5.3.4 Diagrama de energia

Com base nos resultados obtidos pelas medidas de espectroscopia de absorção e luminescência, foi possível construir um simplificado Diagrama de energia para o íon Pr^{3+} contendo as transições na região visível do espectro eletromagnético. Para a construção do diagrama, os valores de comprimento de onda em que as transições identificadas apresentaram maior intensidade foram convertidos em medidas de energia e juntamente com os dados de absorção devidamente convertidos em unidades de energia, elaborou-se o diagrama da Figura 30.

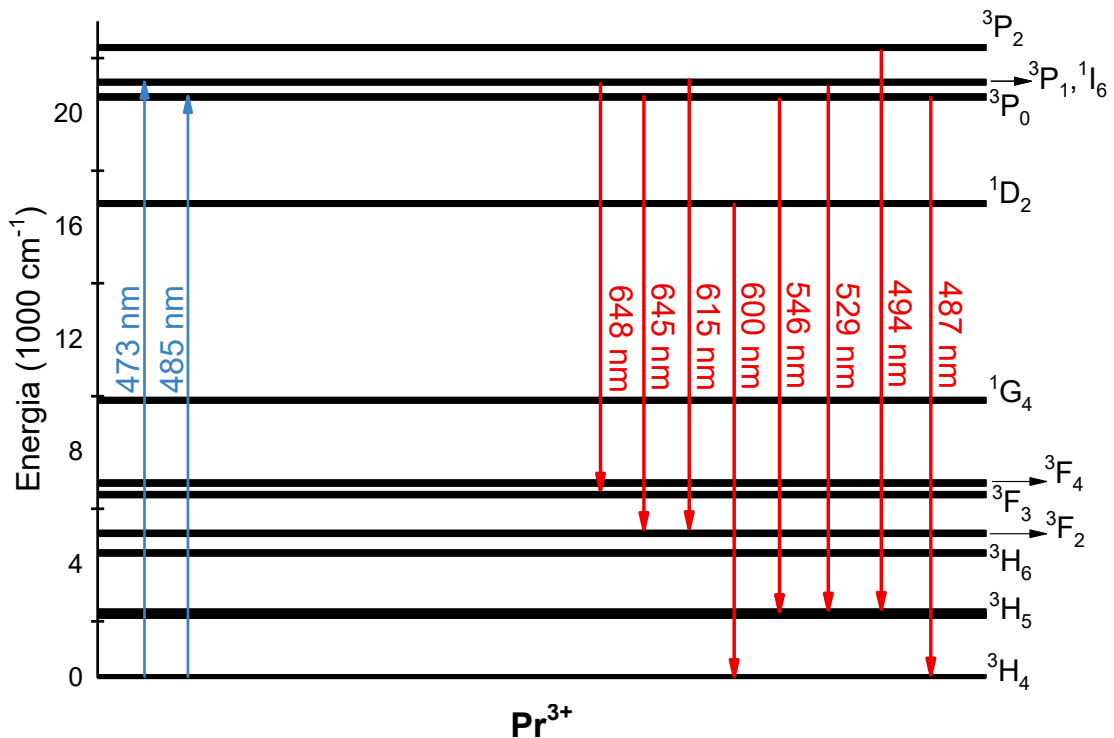


Figura 30: Diagrama de energia do Pr^{3+}

Posteriormente, o diagrama foi comparado ao Diagrama de Dieke, o primeiro diagrama de energia proposto para os íons terras-raras no estado trivalente, já apresentado na seção de Referencial Teórico. É notável que as transições sugeridas por Dieke e Crosswhite (1963) estão em concordância com as identificadas neste trabalho, corroborando que as transições eletrônicas do íon Pr^{3+} foram identificadas corretamente.

5.3.5 Tempo de vida

O tempo de vida de um estado excitado é determinado por processos de decaimento radiativos e não-radiativos. O processo radiativo refere-se às emissões obtidas por meio de relaxação radiativa entre o nível de energia de interesse e níveis de energia

inferiores. Assim, o decaimento de um estado excitado do íon Praseodímio pode elucidar informações acerca das interações entre o íon terra-rara com os demais elementos presentes na matriz vítrea TWNN.

Nesse sentido, para identificar o tempo de vida das transições eletrônicas do Pr^{3+} presentes nos comprimentos de onda de 602 nm e 646 nm, as intensidades dos decaimentos de luminescência foram medidos e são dispostos na Figura 31.

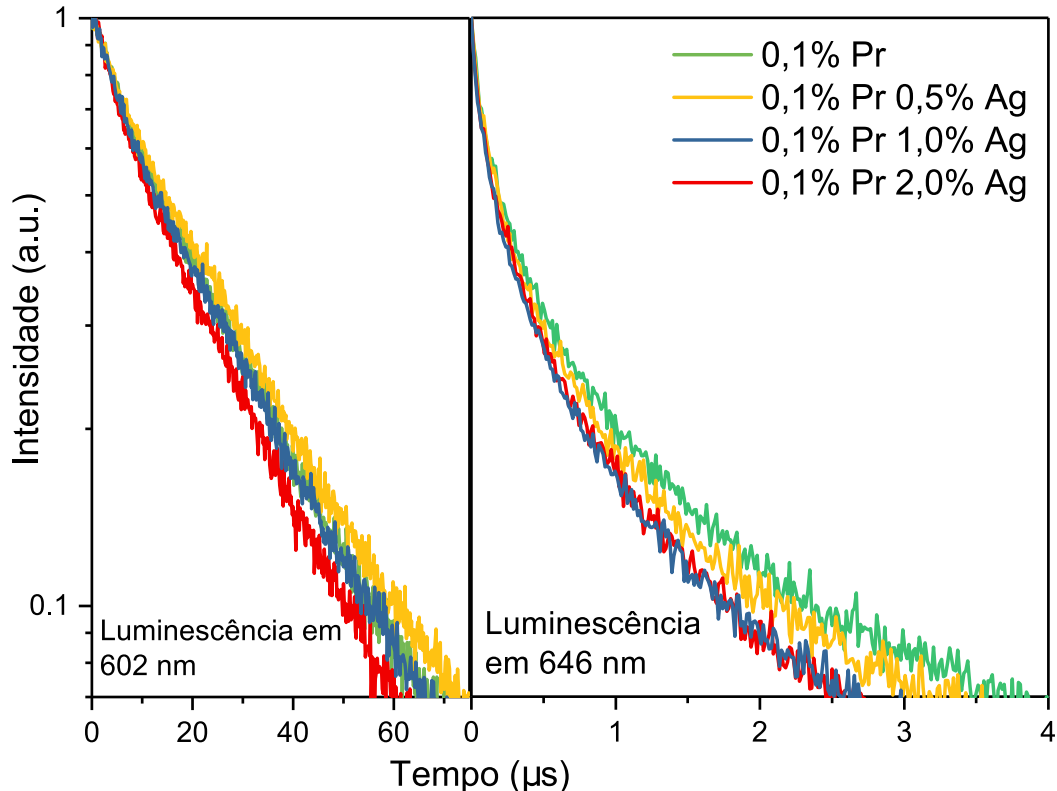


Figura 31: Curvas de decaimento do Pr^{3+} para amostras contendo 0,5, 1,0, 2,0% de prata e sem prata com emissão em 602 e 646 nm

Analisando as curvas de decaimento, pode-se perceber que tanto para 602 nm, bem como 646 nm o decaimento possui caráter não-exponencial. Diante disso, as curvas de decaimento foram ajustadas por dois métodos: Método integral (REISFELD et al., 1987) e ajuste com curvas exponenciais.

Para o ajuste com curvas exponenciais, dois tempos de vida constantes foram identificados, um curto e outro longo, nomeados como τ_s e τ_l , respectivamente. Confrontando os dados obtidos via método integral (ANDRADE et al., 2008), foi observado valores semelhantes para a componente com tempo de vida mais longo (τ_l). Os valores obtidos pelo método integral, bem como pelo ajuste com duas exponenciais para amostras contendo variação de prata são expostos na Tabela 7.

Tabela 7: Tempo de vida dos decaimentos em 602 nm e 646 nm

Decaimentos em 645 nm	$\tau_s(\mu s)$	$\tau_l(\mu s)$	$\tau_{int}(\mu s)$
TWNN 0,1% Pr	0,20	1,83	1,17
TWNN 0,1% Pr 0,5% Ag	0,186	1,57	0,85
TWNN 0,1% Pr 1,0% Ag	0,190	1,57	1,13
TWNN 0,1% Pr 2,0% Ag	0,194	1,67	1,17
Decaimentos em 602 nm	$\tau_s(\mu s)$	$\tau_l(\mu s)$	$\tau_{int}(\mu s)$
TWNN 0,1% Pr	8,12	28,73	20,23
TWNN 0,1% Pr 0,5% Ag	6,39	26,41	18,76
TWNN 0,1% Pr 1,0% Ag	7,25	29,36	20,11
TWNN 0,1% Pr 2,0% Ag	8,32	30,46	22,77

Em posse dos valores de tempo de vida é possível perceber que para ambos os métodos o tempo de vida aumenta conforme a adição de prata. No entanto, para a amostra TWNN contendo 0,5% de Ag os tempos de vida para todos os decaimento diminui.

Diante disso, no intuito de encontrar uma hipótese que possa justificar tal comportamento, o tempo de vida foi avaliado em função do tratamento térmico. Primeiramente, deve se destacar que todas as amostras submetidas à análise de tempo de tratamento térmico foram produzidas numa mesma batelada, isto é, todas as amostras foram vertidas na mesma chapa de aquecimento em moldes separados, porém, próximos uns dos outros. Ademais, o único parâmetro distinto entre estas amostras são o tempo em que cada uma se manteve na chapa de aquecimento.

Nesse contexto, o gráfico da Figura 32 apresenta os tempos de vida obtidos via método integral para 1,0% e 2,0% de prata nos comprimentos de onda de 602 nm e 645 nm.

Observando a Figura 32, infere-se que os tempos de vida podem sofrer modificações ao longo do tratamento térmico e que esse efeito é sensível ao incremento de prata.

Ainda, a partir dos dados de tempo de vida exibidos na Tabela 7, evidencia-se indícios de que a prata promove melhorias em relação às amostras tratadas termicamente durante 20 horas. Porém, ao analisar tempos de vida para amostras submetidas à outros tempos de tratamento térmico, é possível que se obtenham conclusões antagônicas.

Na literatura, os trabalhos de Malta et al. (1985), Malta (1990) inferem que o aumento do tempo de vida pode ser explicado devido a transferência de energia de espécies contendo prata para os íons terras-raras. Isso pode ocorrer devido ao tempo de vida muito pequeno do SPR quando comparado aos estados excitados dos íons terras-raras.

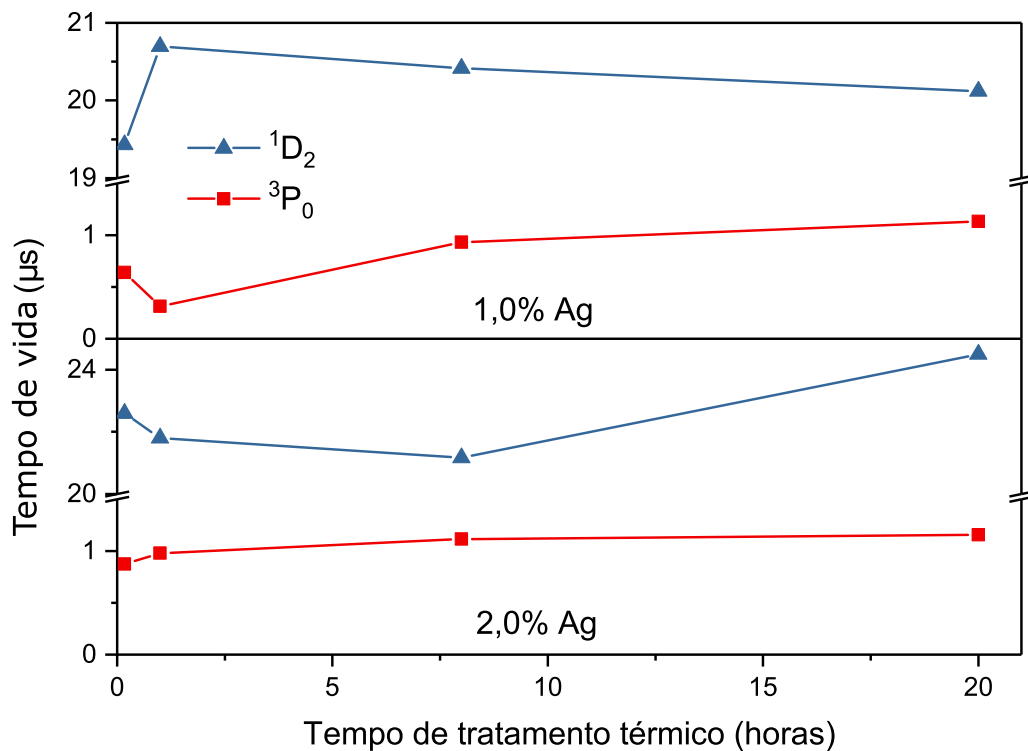


Figura 32: Tempo de vida em função da quantidade de prata obtidos pelo método da integral e pelo método exponencial

Fares et al. (2014), por sua vez, trabalhou com vidros teluritos co-dopados com érbio e prata e avaliou os efeitos do tempo de tratamento térmico no tempo de vida. Os autores explicam que, uma vez que muitos parâmetros estão relacionados com o processo de transferência de energia entre íons terras-raras e NPs, como tamanho e distância entre ambos, pode ser bastante complexo identificar qual o tipo de interação está ocorrendo.

Somado a isso, diferentes espécies de prata podem existir além de AgNPs, impossibilitando descrever com precisão os fenômenos que ocorrem durante o tratamento térmico.

5.3.6 Índice de refração

Medidas de índice de refração foram realizadas utilizando comprimento de onda de 632,8 nm. A Figura 33 apresenta os resultados das amostras contendo 1,0% e 2,0% de prata em função do tempo de tratamento térmico.

Ao observar a primeira amostra que foi recozida durante 10 minutos com a segunda que foi recozida por 1 hora, pode-se notar uma diminuição sutil no índice de refração e em seguida, o valor aumenta novamente. Em termos de análise estrutural, medidas como DRX e FTIR mostraram que a introdução de prata não alterou

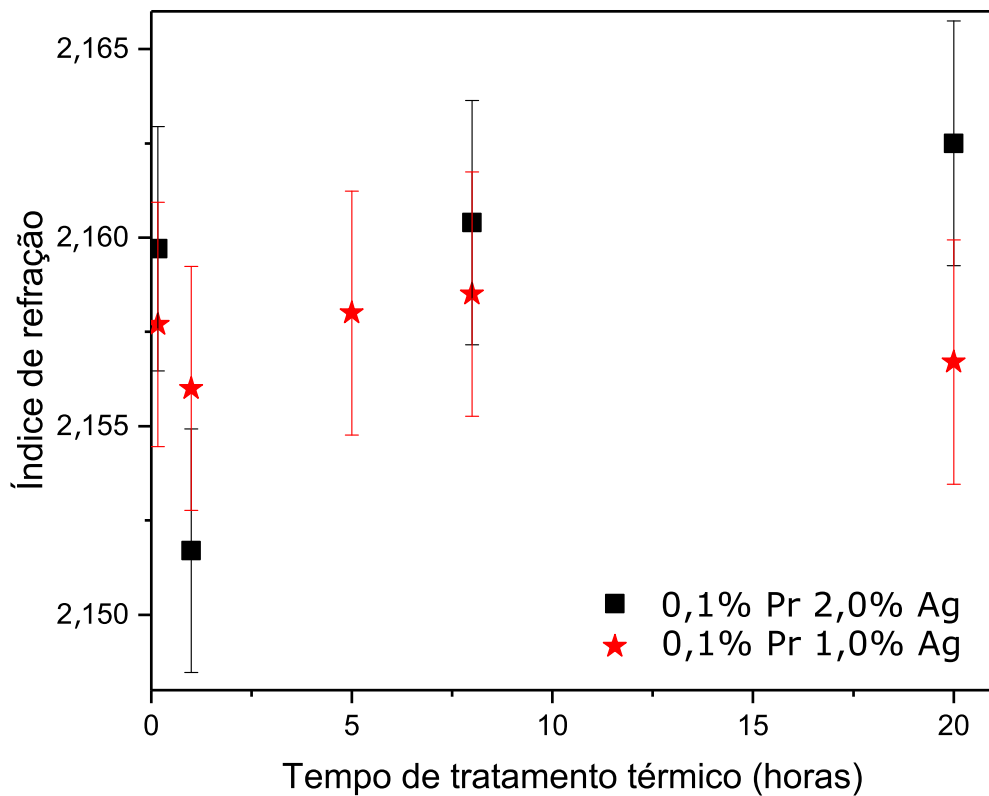


Figura 33: Índice de refração medido em 632,8 nm após tratamento térmico

significativamente a estrutura vítrea das amostras. No entanto, como o índice de refração está relacionado à polarizabilidade e ao número de oxigênio não-ligantes (NBO), o $AgNO_3$ e/ou derivado continuou a ser decomposto, possivelmente afetando a NBO, a polarização e, assim, o índice de refração das amostras (SIMO et al., 2012). Essa hipótese corrobora com os resultados obtidos para as medidas de tempo de vida, uma vez que a mesma reação que modifica o índice de refração pode fornecer mais prata, o que pode contribuir para aumentar a quantidade ou a dimensão das nanopartículas produzidas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível produzir vidros TWNN ($72,5TeO_2-23WO_3-3Na_2CO_3-1,5Nb_2O_5$ % em mol) e ainda dopá-los com Pr^{3+} e quantidades variáveis de $AgNO_3$.

Resultados de DRX e FTIR das amostras produzidas, mostraram que a adição dos dopantes Pr^{3+} e $AgNO_3$ não afetou de maneira significativa a estrutura não-cristalina das amostras. As medidas de DSC, por sua vez, permitiram identificar a estabilidade térmica dos vidros TWNN aumentaram aproximadamente $70\text{ }^\circ\text{C}$ quando dopadas com prata.

Medidas de absorção permitiram evidenciar a incorporação das nanopartículas de pratas por meio da presença da banda SPR. Complementarmente, as medidas de luminescência mostraram que a prata é capaz de modificar seletivamente a intensidade relativa das transições eletrônicas do íons Pr^{3+} , seja com um aumento de intensidade, bem como sofrendo *quenching*.

A variação no tempo de tratamento térmico evidenciou que essas interações são extremamente sensíveis ao tempo de tratamento aplicado e que podem ser interpretadas em termos de nucleação e crescimento de NPs ao longo deste processo térmico. Por fim, os valores de tempo de vida mostraram que a prata interage com o Pr^{3+} devido ao aumento de tempo do tempo de vida quando as amostras são dopadas com prata.

Diante do exposto, foi possível verificar que a estabilidade térmica e parâmetros espectroscópicos de vidros TWNN podem ser melhorados com a adição de prata nanoparticulada. No entanto, dizer qual concentração de prata ideal irá depender de qual será a aplicação do material produzido, visto que dependendo da região de interesse do espectro eletromagnético, a concentração ideal de prata pode mudar.

Como conclusão final, os materiais vítreos produzidos podem servir como matéria-prima promissora para uso em dispositivos fotônicos. No entanto, é preciso que pesquisas no sentido avaliar a viabilidade de aplicação deste material precisem ser realizadas.

REFERÊNCIAS

- ACÁCIO, M. A. **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ALARCON, E.; GRIFFITH, M.; UDEKWU, K. **Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices**. Suíça: Springer International Publishing, 2015. (Engineering Materials).
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, v. 54, n. 2, p. 1–12, 2001.
- AMJAD, R. 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.
- ANDRADE, L. H. et al. Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} -doped low silica calcium aluminosilicate glass. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 2, p. 1 – 4, 2008.
- ARAÚJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 359–362, 1998.
- ASSUMPÇÃO, T. A. A. **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ASSUMPÇÃO, T. A. A. **Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda**. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- BELANÇON, M. P. **Vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com Yb^{3+} e Ce^{3+} : Produção, caracterização e aplicações**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- BELANÇON, M. P. et al. Near-ir emission in Pr^{3+} single doped and tunable near-ir emission in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers. **Optical Materials**, v. 36, n. 6, p. 1020 – 1026, 2014.
- CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHENG, P. et al. Enhanced broadband near-infrared luminescence from Pr^{3+} -doped tellurite glass with silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 73, n. Supplement C, p. 102 – 110, 2017.

CHILLCCE, E. et al. Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32, p. 3423 – 3428, 2006. ISSN 0022-3093. Glasses and Related Materials 7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306007654>>.

CHILLCCE, E. F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2005.

DHANKHAR, S. et al. Structural characterization of ZnCl₂ modified tellurite based glasses. **AIP Conference Proceedings**, v. 1728, n. 1, p. 020340, 2016.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied Optics**, v. 2, 1963.

DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M.; DIMITRIEV, Y. IR-spectral study of the effect of WO₃ on the structure of tellurite glasses. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v. 115, n. 8, p. 987–991, Aug 1984.

DOUSTI, M. R. Efficient infrared-to-visible upconversion emission in Nd³⁺-doped PbO-TeO₂ glass containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 11, p. 113105, 2013.

DOUSTI, M. R. et al. Luminescence quenching versus enhancement in wo₃-napo₃ glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 60, p. 331–340, 2016.

DWIVEDI, A.; JOSHI, C.; RAI, S. Effect of heat treatment on structural, thermal and optical properties of Eu³⁺ doped tellurite glass: Formation of glass-ceramic and ceramics. **Optical Materials**, v. 45, n. Supplement C, p. 202 – 208, 2015.

EL-MALLAWANY, R. Tellurite glass part 1. elastic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 3, 1994.

FARES, H. et al. Silver nanoparticles enhanced luminescence properties of Er³⁺ doped tellurite glasses: Effect of heat treatment. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 12, p. 123504, 2014.

FARES, H. et al. Surface plasmon resonance induced Er³⁺ photoluminescence enhancement in tellurite glass. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 193102, 2015.

FILHO, P. C. d. S.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.

GIEHL, J. et al. Thermal precipitation of silver nanoparticles and thermoluminescence in tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 33, n. 12, p. 1884 – 1891, 2011.

GONZÁLES, R. E. R. **Guias de onda por troca iônica em vidros teluritos dopados com íons de érbio**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física**. 8. ed. New York: Wiley India Pvt. Limited, 2008.

- HOMOLA, J. **Surface Plasmon Resonance Based Sensors**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006. (Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors).
- HRUBÝ, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of dta. **Czechoslovak Journal of Physics B**, v. 22, n. 11, p. 1187–1193, Nov 1972.
- IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- JAYASIMHADRI, M. et al. Spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Sm^{3+} doped lead–germanate–tellurite glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 17, p. 175101, 2008.
- KAMALAKER, V. et al. Infrared, ESR and optical absorption studies of Cu^{2+} ions doped in TeO_2 -ZnO-NaF glass system. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, p. 709 – 715, 2010.
- KARMAKAR, B.; RADEMANN, K.; STEPANOV, A. **Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications**. Oxford: Elsevier Science, 2016. (Micro and Nano Technologies).
- KASSAB, L. R. P. et al. Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr^{3+} -doped tellurite glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 10, p. 1 – 4, 2007.
- KAUR, A. et al. Structural, optical, dielectric and thermal properties of molybdenum tellurite and borotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 444, n. Supplement C, p. 1 – 10, 2016.
- KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Wiley, 1978.
- KOBAYASHI, R. A. **Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- KOPETZ, H. **Real-Time Systems**. 2. ed. Virginia: Springer, 2011.
- LAKSHMINARAYANA, G. et al. Concentration dependent structural, thermal, and optical features of Pr^{3+} -doped multicomponent tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 769 – 784, 2016.
- LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multi-phonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 16, 1977.
- LEE, J. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1999.
- LONG, Y.; JING, C. **Localized Surface Plasmon Resonance Based Nanobiosensors**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- MAHAN, B.; MYERS, R. **Química: um curso universitário**. 3. ed. New York: Edgard Blucher, 1993.
- MALTA, O. L. Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earths ions in glasses containing small particles. **Chemical Physics Letters**, v. 174, n. 1, p. 13 – 18, 1990.

- MALTA, O. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; AUZEL, F. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in eu³⁺ doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, p. 261 – 272, 1985.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111 – 117, 02 2005.
- NALIN, M. et al. Materiais vítreos e luz: Parte 1. **Química Nova**, v. 39, p. 328 – 339, 2016.
- NARRO-GARCÍA, R. et al. Fabrication and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped teo₂-wo₃-na₂o-nb₂o₅-al₂o₃ glass fibers. **Journal of Luminescence**, v. 134, n. Supplement C, p. 528 – 532, 2013.
- NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal Physics C: Solid State Physics**, v. 12, 1979.
- NUSSENZVEIG, H. **Curso de física básica**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1988.
- OLDENBURG, S. J. **Silver Nanoparticles: Properties and Applications**. Nov. 2016. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>>.
- PAZ, E. et al. Physical, thermal and structural properties of calcium borotellurite glass system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 178, n. Supplement C, p. 133 – 138, 2016.
- PINTO, R. d. A. **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu³⁺ e Tb³⁺ com nanopartículas metálicas**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2009.
- RADA, M.; RADA, S.; CULEA, E. Structural properties of the tungsten-lead-borate glasses before and after laser irradiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 10, p. 2024 – 2028, 2011.
- RAJESH, D. et al. Enhanced VIS and NIR emissions of Pr³⁺ ions in TZYN glasses containing silver ions and nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, n. Supplement C, p. 607 – 612, 2017.
- RAO, K. **Structural Chemistry of Glasses**. Oxford: Elsevier, 2002.
- REISFELD, R. et al. Transparent glass-ceramics doped by chromium(III): Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 91, n. 3, p. 333-350, jun 1987. ISSN 00223093.
- RIANO, L. P. N. **Preparação e caracterização óptica de vidros dopados com terras raras contendo nanoestruturas de prata**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- RIBEIRO, J. A. J. Características da propagação em fibras Ópticas. **Revista Telecomunicações**, v. 2, 2013.

RIVERA, F. F. V.; JR., E. M. **Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions, Plasmonics - Principles and Applications**. 1. ed. New York: InTech, 2012.

RIVERA, V. et al. Efficient plasmonic coupling between $\text{Er}^{3+}:(\text{Ag}/\text{Au})$ in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 399 – 405, 2012.

RIVERA, V. et al. Growth of silver nanoparticle embedded in tellurite glass: Interaction between localized surface plasmon resonance and Er^{3+} ions. **Optical Materials**, v. 33, 2011.

SCHASFOORT, R.; TUDOS, A. **Handbook of Surface Plasmon Resonance**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SHELBY, J. **Introduction to Glass Science and Technology**. New York: Royal Society of Chemistry, 1997. (RSC Paperbacks Series).

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. New York: Bookman, 2010.

SIMO, A. et al. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 45, p. 18824–18833, nov 2012. ISSN 0002-7863.

SOLTANI, I. et al. Thermal, structural and optical properties of Er^{3+} doped phosphate glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 438, p. 67 – 73, 2016.

SOLTANI, I. et al. Thermal, structural and optical properties of Er^{3+} doped phosphate glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 438, n. Supplement C, p. 67 – 73, 2016.

TANI, T. **Silver Nanoparticles: From Silver Halide Photography to Plasmons**. Oxford: Oxford University Press, 2015.

TANKO, Y.; SAHAR, M.; GHOSHAL, S. Prominent spectral features of Sm^{3+} ion in disordered zinc tellurite glass. **Results in Physics**, v. 6, n. Supplement C, p. 7 – 11, 2016.

TRUE, M. **Fine structure in $d - f$ and $f - f$ transitions of Tm^{3+} and systematic investigations of $3d^5 - 3d^4 4s$ absorption of Mn^{2+} doped fluorides**. Tese (Doutorado) — Hamburg University, Hamburgo, 2004.

VARSHNEYA, A. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. California: Elsevier Science, 2013.

VIJAY, R. et al. Influence of tungsten ion valence states on electrical characteristics of quaternary lithium-antimony-lead-germanate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 107, n. Supplement C, p. 108 – 117, 2017.

WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, 1994.

WU, L. et al. Effect of silver nanoparticles on the 1.53 μm fluorescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 57, n. Supplement C, p. 185 – 192, 2016.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490 – 495, 2017.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. Paris: Cambridge University Press, 1991. (Cambridge Solid State Science Series).

ZHOU, B. et al. Superbroadband near-IR photoluminescence from Pr^{3+} -doped fluorotellurite glasses. **Optics Express**, v. 20, n. 4, 2012.