

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese e caracterização de uma matriz vítrea para a produção de um vidro com nanopartículas de cobre

ALUNA: MAISA AZEVEDO DALBONE DE CARVALHO

ORIENTADOR: PROF. Dr. Elivelton Alves Ferreira

COORIENTADOR: PROF. Dr. Ladário da Silva



VOLTA REDONDA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA

MAISA AZEVEDO DALBONE DE CARVALHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA MATRIZ VÍTREA PARA A
PRODUÇÃO DE UM VIDRO COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica da
Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração:
Processamento e Caracterização de
materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Coorientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

D137s Dalbone de carvalho, Maisa Azevedo
Síntese e caracterização de uma matriz vítrea para a
produção de um vidro com nanopartículas de cobre / Maisa
Azevedo Dalbone de carvalho ; Elivelton Alves Ferreira,
orientador ; Ladário Da Silva, coorientador. Volta Redonda,
2019.
100 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Volta Redonda, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.m.09964778708>

1. Vidro. 2. Nanopartículas de cobre. 3. Matriz vítrea. 4.
Elipsometria. 5. Produção intelectual. I. Alves Ferreira,
Elivelton, orientador. II. Da Silva, Ladário, coorientador.
III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

MAISA AZEVEDO DALBONE DE CARVALHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA MATRIZ VÍTREA PARA A
PRODUÇÃO DE UM VIDRO COM NANOPARTÍCULAS DE COBRE

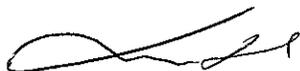
Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica da
Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração:
Processamento e Caracterização de
materiais.

Aprovada em 13 de agosto de 2019.

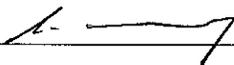
COMISSÃO EXAMINADORA



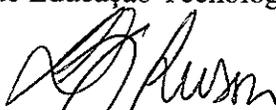
Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense



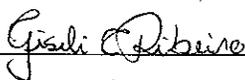
Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Coorientador
Universidade Federal Fluminense



Profª. Ana Lucia Ferreira de Barros, D. Sc.
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca



Profª. Luciana Ghussn, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Profª. Giseli Cristina Ribeiro, D. Sc.
Universidade Estadual Paulista

VOLTA REDONDA

2019

Agradecimentos

Aos meus pais, família, namorado e amigos, por me apoiarem e estarem ao meu lado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Ladário da Silva, por sua dedicação, confiança, paciência e amizade, por toda sua motivação, sempre disponível a ajudar, incentivar e ensinar, além de todo conhecimento técnico. Tudo isso foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Uma das pessoas mais incríveis que conheci neste período e essencial para a concretização deste sonho.

Ao Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira, orientador, pelo suporte e empréstimo de materiais, além de todo o conhecimento passado sobre vidros.

À Thaís Mota Carvalho, cursora do meu trabalho, que me ajudou na escolha e direcionamento do tema, nos pontos focais e basilares deste projeto.

Prof. Dra. Michele Lemos de Souza, excelente professora e pessoa, muito prestativa e solícita, me auxiliando e emprestando orientações técnicas, através de medidas, aulas de química e conhecimentos em geral, auxiliando com as técnicas espectroscópicas: Raman, FT-IR e UV-vis.

À Profa. Dra. Giseli Cristina Ribeiro e seu pai Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, pela dedicação, pelas medidas de difração de raios x, por essa parceria formada junto ao do Departamento de Materiais da USP de Lorena que me ajudou na minha caminhada.

Ao Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias da Universidade Federal de Roraima (UFRR), pela realização de ensaio usando a técnica LIBS.

Ao Prof. Dr. Renato Pereira de Férias e ao Prof. André Rocha Pimenta, por todo o auxílio prestado e medições no EDS e Raman.

Ao Prof. Dr. Raphael Midea Cuccovia Vasconcello, pelo empréstimo de seu livro “El Vidrio - FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M” e pela ajuda na caracterização no meu vidro.

Aos técnicos José Luiz Paralovo e José Bonifácio, pela ajuda e empréstimo de materiais essenciais para o trabalho.

À Profa. Dra. Camila Pereira (IFSP) e a UNIFRAN - Universidade de Franca -, pelas medidas DSC.

Ao grupo de pesquisa, aos estudos e discussões, compartilhando todo o conhecimento. Em especial à Munique Eva Paiva de Araújo, amiga vidreira, que me acompanhou em algumas etapas deste projeto.

Aos amigos que ganhei durante toda essa jornada do mestrado.

Sem vocês nada disso seria possível, pois cada um me fortaleceu e não me deixou fraquejar nos momentos mais difíceis.

RESUMO

O vidro é um dos materiais mais utilizados na sociedade moderna devido às suas incontáveis aplicações estéticas e ópticas, provenientes de sua transparência. Além disso, ele pode possuir diversos tamanhos, formas e técnicas de fabricação. Esse trabalho apresenta o estudo para a síntese de uma matriz vítrea borossilicata dopada com cobre a fim de produzir um filme nanoestruturado, isto é, apresentando um filme com nanopartículas de cobre. O cobre foi escolhido para este trabalho visto que ele é uma alternativa mais barata a metais nobres como ouro e prata. Para este trabalho, também foi realizada a síntese de uma matriz com a mesma composição, porém sem cobre, para devidas comparações. Após a síntese, as amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, permitindo verificar algumas propriedades físicas destas. Para este fim, todas as amostras tiveram sua superfície planificada, lixada e polida e sua rugosidade foi avaliada por microscopia confocal. A partir desta, os valores encontrados para as rugosidades médias foram satisfatórios para realização das análises elipsométricas. Assim, as propriedades ópticas foram obtidas pela técnica de elipsometria para as amostras. O índice de refração (n) obtido foi de aproximadamente 1,5, para os vidros com cobre e 1,6, para os vidros sem cobre, medidas esperadas de acordo com a literatura. Todos os coeficientes de extinção (k) encontrados estavam próximos de zero. O caráter não-cristalino foi verificado pela técnica de difração de raios x, apresentando halo amorfo, sem picos cristalinos. A espectroscopia RAMAN permitiu identificar a presença de grupos estruturais nas bandas RAMAN de 530 cm^{-1} , 764 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramento e dobramento do SiO_4 . As técnicas LIBS e EDS também comprovaram a presença dos elementos previstos na composição da amostra. Por meio de análise DSC determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 512°C e 560°C , para os vidros com e sem cobre, respectivamente. Através da técnica FT-IR obteve-se padrões de absorção, identificando as frequências vibracionais das ligações B-O-B e B-O de borato e de vibrações associadas ao SiO_4 . Ainda foi aplicada a técnica UV-Vis para se obter o espectro de absorção dos vidros.

Palavras-chave: matriz vítrea; nanopartículas; elipsometria; microscopia confocal; raios x; Raman

ABSTRACT

Glass is one of the most used materials in modern society due to its countless aesthetic and optical applications, arising from its transparency. Besides, it can have various sizes, shapes and manufacturing techniques. This work presents the study of the synthesis of a borosilicate glassy matrix to produce a nanostructured film, that is to say, presenting a film with copper nanoparticles. Copper was chosen due to the fact it is more cost-effective than Gold and Silver. For this work, a glass with the same composition, but without copper, was also synthesized for comparison. After the synthesis, the samples were characterized by various techniques. So, all samples had their surface flattened, sanded and polished and their roughness were measured by Confocal Microscopy. The values found for the average roughness were satisfactory to perform the ellipsometric analyzes. Thus, the optical properties were obtained by the ellipsometry technique for the samples. The refractive index (n) obtained was approximately 1.5, for copper glasses and 1.6, for glasses without copper, as expected according to the literature. All extinction coefficients (k) found were close to zero. The non-crystalline character was verified by the technique of X-ray diffraction. RAMAN spectroscopy identified the presence of structural groups in the RAMAN bands of 530 cm^{-1} , 764 cm^{-1} and 1060 cm^{-1} , related to SiO_4 stretching and folding vibrations. LIBS and EDS techniques also proved the presence of the predicted elements in the sample composition. The DSC analysis determined the glass transition temperature (T_g) around 512°C and 560°C for glasses with and without copper, respectively. The FT-IR technique obtained the absorption patterns, identifying the vibrational frequencies of B-O-B and B-O borate bonds and SiO_4 associated vibrations. The UV-Vis technique was also applied to obtain the absorption spectrum of the glasses.

Keywords: glassy matrix; nanoparticles; ellipsometry; confocal microscopy; X-ray; Raman

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mecanismo de formação vítrea e da formação de cristais, apresentando os estados que um material pode apresentar e a T_g	23
Figura 2: Exemplificação do CuO obtidos por pós-tratamento térmico através da automontagem.	33
Figura 3: Coordenadas de representação das ondas eletromagnéticas, os vetores E e B se propagando na direção z.	35
Figura 4: Polarização linear da luz.	36
Figura 5: Reflexão da luz polarizada.	37
Figura 6: Representação da difração de Bragg, sendo θ o ângulo do plano de difração onde a interferência construtiva ocorre e d_{hkl} o espaçamento interplanar representado com o índice de Miller.	40
Figura 7: Determinação da T_g através de uma curva típica de DSC.	42
Figura 8: Tipos de espalhamento Raman.	43
Figura 9: Ilustração de um pulso de laser focado gerando o plasma na amostra.	44
Figura 10: Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.	45
Figura 11: Amostra de vidro sintetizado com alto teor de cobre.	48
Figura 12: Forno sendo usada para síntese do vidro.	49
Figura 13: Molde utilizado para verter o vidro.	50
Figura 14: Amostras dos vidros de borossilicato sintetizadas Am1(sem cobre) e Am4 (com cobre).	50
Figura 15: Amostras dos vidros de borossilicato dopadas com cobre.	50
Figura 16: Exemplificação das medidas para rugosidade.	51
Figura 17: Elipsômetro espectrométrico Semilab GES 5S sendo usado para medidas elipsométricas na amostra Am1.	53
Figura 18: Medida utilizando o elipsômetro: a) reflectância realizada na Am4; b) da Am3 realizada no elipsômetro.	53
Figura 19: Microscópio confocal medindo a rugosidade do vidro Am2. As amostras são visíveis no porta-amostra.	54
Figura 20: Amostra triturada no almofariz.	55
Figura 21: Foto tirada no momento da formação do plasma por laser pulsado na técnica LIBS. A extremidade vermelha é da saída de gás Ar.	55
Figura 22: LIBSpector (camara óptica).	56
Figura 23: Amostra utilizada na técnica LIBS.	56
Figura 24: Espectrômetro Raman LabRam HR Evolution.	57
Figura 25: a) DSC SDT Q600; b) Cadinho de alumina com vidro macerado sem cobre.	58
Figura 26: MEV tm 3000, da marca Hitachi	58
Figura 27: equipamento para a espectroscopia no infravermelho: Espectrômetro FT/IR – 4700.	59
Figura 28: Pastilhas de KBr: a) contendo o vidro sem cobre; b) contendo o vidro com cobre.	59
Figura 29: UV-VIS UV-2600 da marca Shimadzu.	60

Figura 30: Definição do modelo de Bulk.	62
Figura 31: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 1.	63
Figura 32: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 2 – Am2 – e a média desses pontos.	63
Figura 33: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 3 – Am3 – e a média desses pontos.	64
Figura 34: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 4 – Am4 – e a média desses pontos.	64
Figura 35: Médias do índice de refração das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4.	65
Figura 36: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 1 – Am1.	66
Figura 37: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 2 – Am2.	66
Figura 38: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 3 – Am3.	67
Figura 39: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 4 – Am4.	67
Figura 40: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am1 e a média destes.	68
Figura 41: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am2 e a média destes.	69
Figura 42: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am3 e a média destes.	69
Figura 43: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am4 e a média destes.	70
Figura 44: Média das medidas de reflectância.	70
Figura 45: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am1 e a média destes.	71
Figura 46: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am2 e a média destes.	71
Figura 47: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am3 e a média destes.	72
Figura 48: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am4 e a média destes.	72
Figura 49: Média das medidas de transmitância.	73
Figura 50: Am2 – Presença de defeito chamado de corda.	73
Figura 51: DRX – vidro com cobre e sem cobre.	75
Figura 52: Espectro da amostra que contém cobre com e sem utilização da pluma de argônio.	75
Figura 53: espectroscopia Raman realizada na amostra que contém cobre.	77
Figura 54: Análise do sinal SERS solução aquosa de R6G.	78
Figura 55: região analisadas referente ao espectros apresentado.	78

Figura 56: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na UFF.....	79
Figura 57: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na UFF.....	79
Figura 58: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na IFSP.....	80
Figura 59: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na IFSP.....	80
Figura 60: Vidro após recozimento a uma temperatura maior que 500°C.....	81
Figura 61: Vidro após recozimento a 500°C.....	82
Figura 62: Cluster de cobre com diferentes aproximações.....	82
Figura 63: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na Unifran.....	83
Figura 64: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na Unifran.....	83
Figura 65: MEV.....	84
Figura 66: Mapa geral dos elementos encontrados no EDS a com ampliação de 3000x.....	85
Figura 67: Espectro do EDS.....	85
Figura 68: Presença de cobre confirmada no MEV.....	86
Figura 69: Presença de cobre confirmada no EDS.....	87
Figura 70: FT-IR.....	87
Figura 71: Vibrações: FT-IR e Raman.....	89
Figura 72: Absorbância pelo comprimento de onda do vidro sem cobre.....	90
Figura 73: Comparação das medidas de absorvância e transmitância do vidro sem cobre.....	91
Figura 74: Absorbância pelo comprimento de onda do vidro com cobre.....	92
Figura 75: Comparação das medidas de absorvância e transmitância do vidro com cobre.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tempo do recozimento das amostras no forno.	52
Tabela 2: Rugosidade R_a da AM1.	61
Tabela 3: Rugosidade R_a da AM2.	61
Tabela 4: Rugosidade R_a da AM3.	62
Tabela 5: Rugosidade R_a da AM4.	62
Tabela 6: Elementos identificados no LIBS.	76
Tabela 7: Composição dos vidros após fusão determinada por EDS.	86

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DRX	- Difração de Raios x
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
LIBS	- Espectroscopia de Ruptura Induzida Por Laser
LSR	- Líquido Super-resfriado
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
POI	- Plano de incidência
SERS	- Espectroscopia Raman amplificada por superfície
T_f	- Temperatura de fusão
T_g	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise termogravimétrica
UV	- Ultravioleta

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

d_{hkl} - espaçamento do plano atômico representado pelo índice de Miller (hkl);

°C - Grau Celsius

μm - Micrometro

cm^{-1} - Número de onda, unidade de banda de deslocamento RAMAN

dPas - deciPascal

E_0 - amplitude máxima de E que se propaga na direção z;

E_{01} - amplitude do componente x

E_{02} - amplitude do componente y

E_{ip} - feixe que incide na superfície paralelo ao POI

E_{is} - feixe que incide na superfície ortogonal ao POI

E_{rp} - componente do vetor do campo elétrico refletido paralelo

E_{rs} - componente do vetor do campo elétrico refletido ortogonal

E_x - projeção do campo E nos planos x

E_y - projeção do campo E nos planos y

k - Coeficiente de extinção

min – minuto

n - Índice de refração

\tilde{N} - Índice de refração complexo

nm - Nanômetro

q - número de onda

r_p - coeficiente de Fresnel para os componentes p da luz

r_s - coeficiente de Fresnel para os componentes s da luz

t - tempo

Δ - diferença de fase

ρ - Parâmetro elipsométrico

Ψ - Variação no ângulo da polarização

δ - fase

δ_{rp} - fase para os componentes p da luz

δ_{rs} - fase para os componentes s da luz

δx - constantes de fase nos planos x

δy - constantes de fase nos planos y

θ - ângulo do feixe difratado

λ - comprimento de onda do feixe incidente

ω - frequência angular

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. OBJETIVO GERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1. Breve história.....	21
3.2. Vidro	21
3.2.1. Fenômeno da transição vítrea.....	22
3.2.2. Cinética.....	25
3.2.3. Parâmetros.....	26
3.2.4. Vidro Borossilicato	28
3.3. Nanopartículas metálicas	29
3.3.1. Método <i>bottom-up</i>	31
3.3.2. Nanopartículas de cobre	33
3.4. Técnicas de caracterização.....	34
3.4.1. Elipsometria	34
3.4.2. Difração de raios x	39
3.4.3. Microscopia confocal	41
3.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	41
3.1.2. Espectroscopia Raman	42
3.1.3. Espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS)	43
3.1.1. SEM e EDS	44
3.1.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)....	46
3.1.3. Espectrometria UV-Vis	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. Matriz vítrea.....	48
4.2. Formação dos filmes de cobre nanoestruturados	52
4.3. Métodos	52
5. RESULTADOS	61
6. CONCLUSÃO	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Morse e Evenson (2016), o vidro é um material que possui capacidades técnicas ímpares, tornando-o muito importante e multifacetado. Sendo tão versátil que cientistas e engenheiros podem utilizá-lo de inúmeras maneiras, desde recipientes, componentes arquitetônicos, dispositivos tecnológicos até ferramentas biomédicas e possibilitar comunicação quântica.

Para Konijnendijk (1975), os vidros de borossilicato possuem vantagens tecnológicas por causa de suas diversas propriedades. Eles geralmente têm boa resistência química, alta rigidez dielétrica e menor expansão térmica se comparados a outros vidros. São encontrados em utensílios de domésticos, decoração, tubos industriais, lâmpadas e entre outros.

As nanopartículas metálicas (como Ag, Au e Cu) têm sido incorporadas em vidros para colorir e fabricar dispositivos ópticos. Segundo Nogami et al. (2018), o vidro é uma excelente matriz para o crescimento dessas pequenas partículas. Os vidros nanoestruturados podem formar compostos que prometem grande desenvolvimento nas áreas tecnológicas de comutação óptica.

As nanopartículas de metal nobre presentes em vidros são cada vez mais estudadas. Nedyalkov et al. (2018) afirma que o interesse no estudo delas é em razão das propriedades ópticas únicas que elas expressam na faixa espectral UV próximo e visível. Dizendo ainda que uma das características primordiais dessas nanopartículas é a capacidade de eficiente oscilação coletiva, a excitação de plasmon, e aprimoramento no sinal Raman.

Pereira et al. (2016) informa que as nanopartículas de cobre possuem boas características ópticas e propriedades de condução, fazendo com que este metal seja utilizado muitas vezes como uma alternativa para as nanopartículas de prata, ouro e platina. Devido a suas propriedades, tem-se utilizado nanopartículas de cobre para substratos ativos de espalhamento Raman intensificado pela superfície (SERS) (KOWALSKA et al., 2015).

Existem inúmeros métodos para a fabricação de substratos ativos de SERS. Dentre eles Schneider et al. (2014) destaca deposição química de vapor, *sputtering*, litografia por feixe de luz e litografia UV, sendo técnicas muito eficientes, porém menos viáveis, pois requerem um maior custo para implementação.

Neste trabalho pretendeu-se utilizar um método mais simples para obtenção de nanopartículas, o *bottom-up*, em que a automontagem de átomos e molécula é utilizada para adquirir as nanoestruturas. Segundo Lenz et al. (2017), utiliza-se a matriz de um material como hospedeiro das nanopartículas onde a reação de crescimento e difusão destas ocorrerão. A matriz utilizada foi um vidro de borossilicato, que foi dopado com íons de cobre. A síntese e imobilização de nanopartículas na superfície do material hospedeiro foram obtidas através do recozimento.

Para a caracterização foi utilizada a técnica de elipsometria, difração de raios x, microscopia confocal, espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS, sigla referente ao nome em inglês da técnica: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), espectroscopia Raman, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC da sigla em inglês Differential Scanning Calorimetry), microscópio eletrônico de varredura (SEM, sigla em inglês scanning electron microscopy), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR da sigla em inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy), espectroscopia UV-visível (UV-Vis da sigla em inglês Ultraviolet-visible spectroscopy).

A elipsometria é uma técnica que pode ser aplicada a uma gama de áreas. Fujiwara (2009) explica que essa técnica realiza medição óptica através da reflexão da luz nas amostras. Podendo-se caracterizar materiais na forma de bulk, camadas e filmes finos. A microscopia confocal estima a topografia e a rugosidade da amostra, permitindo a utilização da elipsometria dentro de um padrão adequado.

A técnica de difração de raios x baseia-se na capacidade dos cristais difratarem os raios x de uma maneira característica, gerando picos nos espectros. Assim, possibilita um estudo da estrutura das fases cristalinas, permitindo, então, detectar estruturas não-cristalinas pela ausência de picos característicos.

O DSC é um equipamento muito importante para a caracterização de um vidro, através deste pode-se determinar um importante parâmetro do vidro, a temperatura de transição vítrea (T_g). Já a espectroscopia Raman fornece informações sobre a estrutura do material, apresentando um estudo quantitativo e qualitativo dos compostos.

O LIBS também é utilizado para identificar e quantificar os elementos encontrados nos materiais. No caso do vidro, ele apresenta os componentes que permanecem na rede vítrea após a fusão.

O MEV pode ser utilizado após a realização do método *bottom-up* para análise do tamanho e forma das nanopartículas. Já o EDS permitiu a análise dos elementos na superfície do material.

Por meio da espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho foi possível a verificação de vários tipos de ligações presentes na amostra devido às vibrações em frequências específicas características de grupos moleculares identificadas nas bandas do espectro infravermelho. A medida da absorbância das amostras foi feita pela técnica de UV-Vis.

Esta dissertação está organizada como segue. No capítulo 2 são apresentados os objetivos, tanto geral como específicos. No capítulo 3 se esclarece alguns conceitos através da fundamentação teórica. Já no capítulo 4, encontra-se os materiais e métodos, sendo explicitada a metodologia para a preparação e síntese do vidro, os parâmetros utilizados no método *bottom-up* e a utilização das técnicas de caracterização. O capítulo 5 apresenta os resultados, seguidos da Conclusões e Bibliografia.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar uma matriz vítrea de borossilicato dopada com íons de cobre para posterior migração de nanopartículas na superfície do material através do mecanismo *bottom-up*.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Produzir um vidro com nanopartículas;
- ii) Crescer nanopartículas na superfície do vidro;
- iii) Medir o índice de refração e o coeficiente de extinção antes e depois do crescimento de nanopartículas;
- iv) Medir a rugosidade da superfície das amostras;
- v) Medir a espessura da camada de nanopartículas;
- vi) Verificar se a amostra é um vidro através da difração de raios x;
- vii) Verificar a presença dos elementos planejados no vidro pela técnica LIBS;
- viii) Medir a temperatura de transição vítrea (T_g);

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Breve história

O vidro, desde sua descoberta, foi inserido na cultura humana em manifestações artísticas, utensílios e armas até conhecimentos científicos e tecnológicos. O vidro natural mais importante empregado pelo homem pré-histórico é a obsidiana. Essa rocha vulcânica cumpria papel funcional e ornamental, pois possui grande dureza, sendo caracterizada com um vidro temperado, além de brilho e beleza para decoração. Algum tempo depois, a obsidiana era tão cobiçada que era objeto de comércio (NAVARRO, 2003).

Não se sabe a data nem o local certo dos primeiros vidros fabricados pelo homem. Acredita-se que os primeiros vidros foram obtidos de maneira casual, originados como um subproduto. Alguns autores presumem que a fabricação destes surgiu como uma derivação da metalurgia, sendo assim descoberta pelos fundidores de metais ao tratar possivelmente de cobre, já que os primeiros artefatos eram azuis e verdes, podendo ser escórias metalúrgicas refundidas (NAVARRO, 2003).

3.2. Vidro

Segundo Calister (2014), a microestrutura dos materiais os classifica em cristalinos e não cristalinos. A microestrutura cristalina é aquela que possui arranjo periódico a longo alcance, ou seja, os átomos e moléculas se repetem posicionalmente na rede. Os materiais que apresentam essa característica são denominados materiais cristalinos. Contudo, muitas vezes, essa ordem atômica repetitiva está ausente, tendo-se então os chamados materiais não-cristalinos ou amorfos.

Materiais não cristalinos sólidos muitas vezes possuem a estrutura atômica semelhante a do seu líquido de origem, sendo assim, também podem ser designados como líquidos super-resfriados. Assim, a formação de um sólido não-cristalino pode ocorrer devido ao rápido resfriamento abaixo da temperatura de fusão, uma vez que se dispõe de pouco tempo para o processo de ordenação (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Os vidros se parecem com os sólidos pela estabilidade de sua forma, mas analisando sua desordem estrutural, eles se assemelham mais aos líquidos, o que dificulta sua classificação. Além disso, os vidros possuem estrutura com maior grau de ordenação que os sólidos amorfos. Eles apresentam ordem de curto alcance limitada a pequenas imediações no retículo. Afinal, devido as condições de resfriamento, os íons constituintes não puderam se ordenar de maneira regular. Porém se observar sua estrutura, possuem as mesmas unidades estruturais primárias que os sólidos cristalinos de mesma composição (NAVARRO, 2003).

Gupta (1996) afirma que os sólidos não cristalinos podem ser divididos em duas classes termodinamicamente distintas: vidros e sólidos amorfos, pois estes se comportam de maneira diferente após o aquecimento. Independente da técnica de fabricação de um vidro, este possui ordem de curto alcance igual à ordem de curto alcance de seu fundido. Já um sólido amorfo, possui ordem de curto alcance diferente da sua composição fundida.

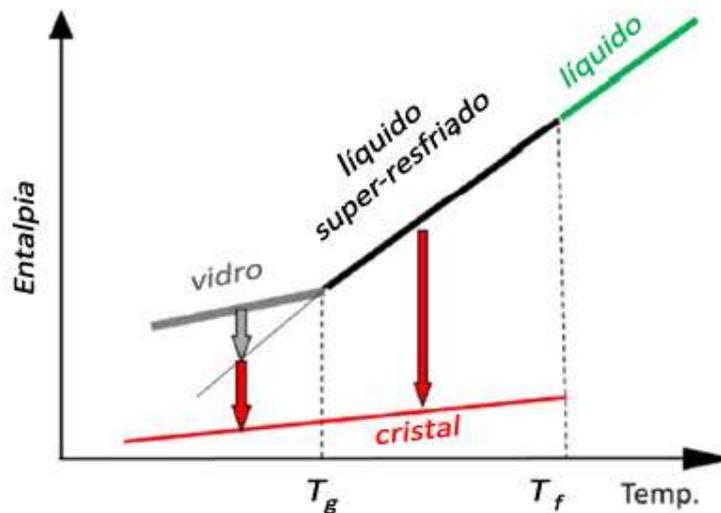
Ainda, um sólido não-cristalino é um vidro quando este apresenta o fenômeno de transição vítrea (T_g) e relaxamento estrutural, já os sólidos amorfos não exibem esses dois fenômenos. A energia livre de um sólido amorfo é similar, na verdade, um pouco maior que a de um cristal, sendo então menor que a do líquido super-resfriado a baixas temperaturas (GUPTA, 1996).

3.2.1. Fenômeno da transição vítrea

Uma das características de todos os vidros é a de não possuir um verdadeiro ponto de fusão. Nos vidros, o resfriamento ocorre com maior rapidez que a formação de cristais. A contração deste material, com o resfriamento, continua durante um intervalo de transformação até um grande aumento da viscosidade. Esse intervalo de transformação depende da velocidade do resfriamento e pode ser denominado de fenômeno da transição vítrea (NAVARRO, 2003).

O fenômeno da transição vítrea pode ser entendido através da Figura 1, gráfico adaptado de Zanoto e Mauro (2017) que compara o mecanismo de formação vítrea e da formação de cristais.

Figura 1: Mecanismo de formação vítrea e da formação de cristais, apresentando os estados que um material pode apresentar e a T_g .



Fonte: Adaptado Zanoto e Mauro, 2017.

Shelby (2005) comenta que geralmente o comportamento da transformação do vidro é analisado através de um diagrama de entalpia ou volume versus temperatura. Afirmando, ainda, que a determinação da ordenada pode ser arbitrária, uma vez que a entalpia e o volume se comportam de maneira semelhante.

Karmakar (2016) ressalta que quando o líquido é resfriado, a estrutura atômica da massa fundida muda paulatinamente com a temperatura, tendo então uma correlação entre a estrutura e a temperatura. Com o resfriamento muito lento a qualquer temperatura abaixo da temperatura de fusão (T_f), a transformação do líquido ocorreria com uma diminuição repentina tanto do volume como da entalpia. Já com um resfriamento mais rápido, a estrutura do líquido continua a se reorganizar sem diminuição brusca no volume ou na entalpia.

Em geral, quando um líquido esfria, seu volume diminui. Normalmente, a cristalização ocorre no ponto de fusão T_f , por meio de uma diminuição no volume (SCHOLZE, 2012). A cristalização dos sólidos cristalinos geralmente ocorre no seu ponto de fusão. Neste há uma grande redução do volume específico. Tratando-se de um vidro, a mudança do volume acontece de maneira mais gradual (BARSOUM, 2003).

Não ocorre a cristalização quando o resfriamento ocorre mais rapidamente que a formação dos cristais, assim, a transição do líquido fundido para líquido super-resfriado ocorre sem descontinuidade (NAVARRO, 2003), como mostra a Figura 1.

A região do líquido super-resfriado é metaestável, ou seja, a estabilidade do líquido super-resfriado é menor que da sua fase cristalina (NAVARRO, 2003).

A curva de equilíbrio metaestável não avança ininterruptamente com a diminuição da temperatura, pois, em uma certa temperatura, observa-se o desvio da curva, que se torna relativamente paralela a curva do cristal. A justificativa para esse desvio está no sucessivo aumento da viscosidade dos líquidos no resfriamento. Deste modo, com o resfriamento contínuo, cada vez se torna mais difícil alcançar o equilíbrio da estrutura líquida correspondente a temperaturas cada vez mais baixas. Em uma dada temperatura, a viscosidade obtida é tão alta que o equilíbrio não é mais possível (SCHOLZE, 2012).

Isto ocorre sempre em uma viscosidade uniforme para qualquer que seja a composição do material, fixada a cerca de 10^{13} dPas (que equivale a 10^{13} poise). A temperatura correspondente a esta viscosidade é denominada como a temperatura de transformação T_g . Entretanto, essa temperatura não é estipulada como a viscosidade, e pode variar dependendo da taxa de resfriamento para um mesmo material, desse modo, é melhor determinar como um intervalo de transformação (SCHOLZE, 2012).

Assim sendo, o intervalo de transformação pode ser determinado por um intervalo de viscosidade ou pelo próprio intervalo da temperatura correspondente a este. A transição contínua concebida na transformação de um líquido para um vidro é chamada de transição vítrea (DONTH, 2001).

Apesar da transformação do vidro ocorrer em uma faixa de temperatura, não podendo ser definida por uma temperatura única, é conveniente utilizar uma temperatura específica como uma indicação do início da região de transformação de vidro durante o aquecimento de um vidro. Essa temperatura, que é a T_g , é determinada pelas mudanças nas curvas de análise térmica ou nas curvas de expansão térmica (SHELBY, 2005).

Os vidros só são encontrados abaixo da T_g . De acordo com Zanoto e Mauro (2017), entre a T_f e a T_g são encontrados os líquidos super-resfriados (LSR). Estes por serem metaestáveis podem iniciar a nucleação de cristal e dar início a futura cristalização. Zanoto e Mauro (2017) completam dizendo que “os vidros são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente para o estado LSR a qualquer temperatura diferente de zero”.

Desse modo, percebe-se que a formação do vidro possui características únicas, o que torna difícil sua classificação. Inúmeras propostas de definição foram elaboradas ao

longo dos anos. Por esse motivo, Zanotto e Mauro, em 2017, apresentaram uma nova definição.

Zanotto e Mauro (2017) definem o vidro (ou o estado vítreo) como:

Um estado não cristalino e fora do equilíbrio da matéria condensada que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar a de líquidos superresfriados (LSR), e os vidros relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, no limite de tempo infinito, é cristalizar.

3.2.2. Cinética

Como dito anteriormente, a maioria dos líquidos, quando resfriados, irá se solidificar no seu ponto de fusão, transformando-se em sólidos cristalinos. Essa transformação diz respeito à formação de núcleos e posterior crescimento deles. Esses dois processos exigem tempo. Assim sendo, BARSOUM (2003) declara que “se a taxa de remoção da energia térmica for mais rápida do que o tempo necessário para a cristalização, esta última não ocorrerá e um vidro se formará”.

Desse modo, praticamente todos os materiais podem formar um vidro, basta que ocorra um resfriamento muito rápido em um tempo insuficiente para que haja a reorganização da estrutura cristalina. Assim, Shelby (2005) garante que “a formação de um vidro envolve o arrefecimento do material fundido de modo a impedir a formação significativa de cristais”.

Em um fundido a capacidade de movimentação dos átomos é muito maior que a de um cristal. As ligações dos átomos são rompidas com a energia térmica, possibilitando esse maior movimento. Com isso, para que ocorra o rompimento de ligações mais fortes, é necessária uma temperatura maior, ou seja, para ligações mais fortes, maior é o ponto de fusão.

Scholze (2012) declara que:

Quanto mais alta a temperatura, mais ligações serão quebradas e menor será a viscosidade. Por outro lado, as ligações são formadas no resfriamento, através do qual a viscosidade aumenta. Quando a temperatura de fusão é atingida, surge a possibilidade de cristalização. Com mais resfriamento, a ocorrência das ligações atômicas é dificultada, o que eleva a viscosidade ainda mais. A cristalização é assim cada vez mais dificultada, até que finalmente a viscosidade se torna tão grande que a cristalização é praticamente impossível.

3.2.3. Parâmetros

Konijnendijk (1975) diz que “diferenças na estrutura dos vidros também significam diferenças em suas propriedades físicas e químicas”. O vidro pode ser formulado por diferentes composições químicas, fazendo com que estes sejam constantemente desenvolvidos.

Características únicas presentes nos vidros são proporcionadas por sua natureza não cristalina. Para Barsoum (2003) “as mudanças que ocorrem em um vidro após um resfriamento adicional são bastante sutis e diferentes daquelas que ocorrem durante outras transições de fase, como solidificação ou cristalização”.

Assim, essas características únicas originadas de sua estrutura, garantem aos vidros propriedades que os sólidos cristalinos não apresentam. Barsoum (2003) garante que “os vidros não têm pontos de fusão únicos, mas sim amolecem em uma faixa de temperatura. Da mesma forma, a sua viscosidade aumenta gradualmente à medida que a temperatura é reduzida”.

Barsoum (2003) acrescenta “a viscosidade de um vidro e sua dependência com a temperatura são muito importantes do ponto de vista da fabricação porque determinam as condições de fusão, o tempo e a temperatura necessários para homogeneizar um fundido, entre outros”.

Em relação à estrutura, Zachariasen (1932) apresentou algumas condições para formação de uma rede vítrea, que são:

a) Um íon de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions, visto que, coordenações mais altas impediriam a variação do ângulo das ligações cátion-oxigênio que são necessárias para a formação de uma rede aleatória com ausência de simetria;

b) O número de coordenação do cátion deve ser pequeno, os vidros conhecidos até essa época tinham sua estrutura formada apenas por cátion de rede com coordenação triangular ou tetraédrica e os cátion deveriam se manter afastados uns dos outros o quanto possível;

c) Os poliedros de oxigênio devem ser compartilhados por vértices, nunca por arestas ou faces, para distanciar o máximo possível os cátions;

d) Pelo menos três vértices do poliedro de oxigênio sejam compartilhados com outros poliedros.

Shelby (2005) garante que:

Independentemente dos componentes usados para produzir um vidro específico, os materiais podem ser divididos em cinco categorias com base em seu papel no processo: formador, fundente, agente modificador, agente de cor e agente de refino. O mesmo composto pode ser classificado em diferentes categorias quando usado para finalidades diferentes.

Além disso, Shelby (2005) declara que “o componente mais essencial de qualquer vidro é sempre o formador de vidro. Cada vidro contém um ou mais componentes que servem como fonte primária da estrutura”.

Para Barsoum (2003), “os óxidos formadores de vidro incluem sílica, óxido de boro (B_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5) e germania (GeO_2). Comercialmente, os vidros à base de silicatos são de longe os mais importantes e mais estudados”.

Pode-se dizer que é imenso o número de composições para fabricação de vidro, porém sílica como formador deste material é comercialmente encontrada na grande maioria dos vidros. Shelby (2005) diz que “a sílica forma um excelente vidro, com uma ampla gama de aplicações, mas o vidro de sílica pura para aplicações comerciais em massa seria muito caro, devido à alta temperatura de fusão ($> 2000^\circ C$) para produzir sílica vítrea”.

Os fundentes exercem a função de facilitar a formação de um vidro, abaixando a temperatura de fusão dele. Conseqüentemente, a adição de fundentes para reduzir essa temperatura na produção de vidros de silicato é frequente. Shelby (2005) garante que “os fundentes mais comuns são os óxidos alcalinos, especialmente Na_2O e PbO . A maioria dos vidros comerciais contém Na_2O , incluindo aqueles usados em recipientes e vidros de janelas”.

A adição de fundentes na composição do vidro garante menor custo de fabricação, no entanto, de acordo com a quantidade acrescentada, os fundentes podem empobrecer outras propriedades. Para evitar ou reduzir esse problema é recomendada a adição de agentes modificadores, que melhoram muitas das propriedades dos vidros resultantes (SHELBY, 2005). Os modificadores são cátions que podem se acomodar nos retículos livres que existem na rede vítrea. Esses cátions transformadores da rede são chamados de modificadores, que incluem os alcalinos e alcalino-terrosos, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+} (NAVARRO, 2003).

Para a elaboração de um vidro também são utilizados componente com funções secundárias, que desempenham um papel específico no vidro, mas não são fundamentais para a formação deste. Geralmente são utilizados em proporções menores

e são conhecidos como agente de refino, colorante, descolorante, dentre outros (NAVARRO, 2003).

Durante o aquecimento, muitas bolhas aparecem e deslocam-se por si só para a superfície do vidro e se rompem, outras não possuem tempo suficiente para chegar a superfície e sair da massa fundida. A introdução de agente de refino acelera esse processo, proporcionando a remoção de bolhas para garantir o grau de homogeneidade e qualidade desejado (NAVARRO, 2003).

Shelby (2005) cita alguns agentes de refino que incluem os óxidos de arsênio e antimônio, nitratos de potássio e sódio, NaCl, fluoretos como CaF_2 e NaF, além de vários sulfatos.

Os corantes são usados para garantir a cor desejada do vidro, sendo, geralmente, necessários em pequenas quantidades. Para isto, geralmente são utilizados íons de metais de transição. Alguns corantes são usados para neutralizar o efeito de outros corantes, estes são denominados como descolorantes (SHELBY, 2005).

3.2.4. Vidro Borossilicato

Existem diferentes tipos de vidros classificados pela sua composição como inorgânicos, orgânicos e orgânicos mistos. Dentro dos inorgânicos, encontra-se o grupo mais importante de compostos que são os dos óxidos, sendo os principais SiO_2 e B_2O_3 . Eles têm capacidade de formar vidros sozinhos ou com muitos outros óxidos metálicos (NAVARRO, 2003).

A maior parte dos vidros comerciais é composta de oxigênio e silício. Alguns elementos, como a alumina, comportam-se às vezes como uma rede de vidro e às vezes como um modificador de vidro (BARSOUM, 2003).

Segundo Chiaverini (1986), os principais tipos de vidro são: soda-cal, vidros de chumbo, vidro de borossilicato, vidros de aluminossilicato e vidros de sílica fundida. Neste trabalho serão abordados os vidros borossilicatos.

Os vidros borossilicatos têm como formadores de suas redes de átomos de Si e B. Em uma rede, o silício apresenta quatro coordenadas, enquanto o boro apresenta três. A rede resultante desses dois elementos possui menor viscosidade e menor temperatura para fusão que a rede de sílica. Com o boro participando da formação da rede vítrea, o

vidro pode ser formado a temperaturas mais baixas, como com a utilização de um agente modificador (LE BOURHIS, 2008).

É necessário que as ligações direcionais Si-O-Si do dióxido de silício (SiO_2) sejam quebradas para que este possa fluir. Barsoum (2003) diz que “a energia de ativação para este processo é bastante grande (565 kJ/mol) e, conseqüentemente, a viscosidade do SiO_2 líquido puro em 1940°C é de $1,5 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$, considerada bastante alta”.

Esses vidros compõem um grupo particular em razão das suas características e aplicações tecnológicas. A presença do óxido de boro na composição facilita a fusão e diminui a tensão superficial (NAVARRO, 2003).

Os vidros borossilicatos possuem excelentes propriedades para diversas aplicações cotidianas e tecnológicas, pois, de acordo Shelby (2005), estes têm melhor resistência a choques térmicos, maior durabilidade química ou maior resistividade elétrica do que os vidros de soda-cal-sílica. Com isso, eles apresentam ótima resistência ao choque térmico devido ao menor coeficiente de dilatação térmica.

Em conseqüência a essa propriedade, o vidro borossilicato é bastante empregado na ciência em vidros especiais, como, por exemplo, segundo Manara, Grandjean E Neuville (2009), o Pyrex®, vidros ópticos e vidros para armazenamento de resíduos nucleares. Shelby (2005) relata que o Pyrex®, em particular, contém cerca de 81% em peso de SiO_2 , 13% em peso de B_2O_3 , 4% em peso Na_2O e 2% em peso de Al_2O_3 .

Le Bourhis (2008) ainda completa as características do vidro borossilicato mencionando que estes desempenham um papel importante na fabricação de vidro, já que também são resistentes à corrosão em água.

3.3. Nanopartículas metálicas

O interesse pelo estudo de nanopartículas tem aumentado nos últimos anos devido as propriedades singulares que estas apresentam. Com o avanço dos estudos e da tecnologia, muitas são as maneiras desenvolvidas para preparar nanopartículas metálicas (HUANG et al., 1997). A nanotecnologia abrange os estudos e aplicações de materiais com tamanhos na faixa de 1 a 100 nanômetros (nm) (IQBAL; PREECE; MENDES, 2012).

Vajtai (2013) comenta que “a variação dependente do tamanho e da forma das propriedades da matéria em nanoescala é um dos aspectos mais fascinantes da nanociência”. Burda et al. (2005) ressalta que “o interesse em materiais em nanoescala origina-se do fato de que novas propriedades são adquiridas nessa escala de tamanho e que essas propriedades mudam com seu tamanho ou forma”. Assim, comparando-as à sua forma em maior massa, nanomateriais adquirem novas aplicabilidades.

Segundo Singh (2016):

Quimicamente, as nanopartículas pertencem aos seguintes grupos: metais e óxidos metálicos, nanotubos de carbono e polímeros e dendrímeros. Entretanto, apesar de sua variabilidade química, as nanopartículas exibem propriedades físico-químicas comuns, como alta razão superfície-volume, confinamento quântico, ressonância plasmônica de superfície em algumas partículas de metal e superparamagnetismo em materiais magnéticos.

Chandra, Kumar e Tomar (2014) declaram que “nanopartículas são uma classe de materiais com propriedades que diferem de suas características e encontram uso em diferentes áreas como aplicações eletrônicas, magnéticas, farmacêuticas...”.

Nas nanopartículas ainda ocorre o fenômeno denominado absorção plasmônica de superfície. Em relação a esse, Burda et al. (2005) diz que:

Os metais nobres são reduzidos em tamanho a dezenas de nanômetros, uma nova absorção muito forte é observada resultante da oscilação coletiva dos elétrons na faixa de condução de uma superfície da partícula para a outra. Esta oscilação tem uma frequência que absorve a luz visível. Isso é chamado de absorção plasmônica de superfície.

Outro fator importante sobre as nanopartículas está relacionado a matriz selecionada para que estas sejam incorporadas. O material compósito utilizado para a migração das nanopartículas permite que as propriedades ópticas exclusivas das nanopartículas de metais nobres sejam exploradas. Essas nanopartículas adicionadas ao material podem definir as propriedades ópticas como efeito de soma ou modificar a resposta óptica da matriz original (NEDYALKOV et al., 2018).

Vajtai (2013) conta que, por muito tempo, a utilização de nanopartículas metálicas em vidro foi utilizada para colorir o material. Atualmente, têm-se diversos estudos sobre a utilização de nanopartículas de metais em matriz vítrea para a fabricação dispositivos ópticos.

Assim, Nedyalkov et al. (2018) afirma que:

Os vidros compostos de nanopartículas de metal nobre atraem uma atenção significativa devido às propriedades ópticas que eles apresentam na faixa espectral UV próximo e visível. Uma das principais características das nanoestruturas de metais nobres é a capacidade de eficiente oscilação coletiva,

a excitação de plasmon, em comprimentos de onda no UV próximo e faixa espectral visível.

Além disso, segundo Kowalska et al. (2015), partículas metálicas em um substrato sólido mostraram grande aprimoramento do sinal Raman. A espectroscopia Raman intensificada por superfície permite estudar as vibrações Raman em amostras muito finas.

Dendisová-Vyškovská et al. (2012) afirma que a SERS é uma ferramenta aplicada em vários campos como química analítica, biomedicina, eletroquímica, tendo o efeito SERS um sinal medido mais intenso do componente analisado comparado a espectroscopia Raman normal.

Estes ainda completam dizendo que o sucesso da aplicação de nanopartículas de metal na SERS depende fortemente das características físicas do metal e de suas propriedades de superfície, tais como forma e tamanho.

Para a fabricação de nanopartículas em materiais, existem dois tipos de métodos que podem ser aplicados relacionados a maneira que ocorre sua montagem, que são *bottom-up* e *top-down*. Na abordagem *bottom-up* (de baixo para cima), as nanopartículas partem de precursores atômicos que se agrupam formando aglomerados, e, por fim, nanoestrutura. Já no processo *top-down* (de cima para baixo), o desgaste físico do volume de um material maior origina a nanopartícula (ROZ et al., 2015). Nesse trabalho usar-se-á o método *bottom-up*.

3.3.1. Método *bottom-up*

Existem diferentes técnicas para a obtenção do método *bottom-up*. A abordagem relacionada à construção de materiais e dispositivos nanoestruturais através da automontagem de átomos ou moléculas representa um método *bottom-up* de nanofabricação (BISWAS et al., 2012). Segundo Roz et al. (2015), materiais e dispositivos são construídos a partir de componentes moleculares que se organizam quimicamente por princípios de reconhecimento molecular. O ponto de partida são precursores atômicos ou iônicos que se unem para formar partículas maiores.

Sau e Rogach (2012) relatam que a abordagem *bottom-up* é um método de síntese barato, versátil e tecnologicamente simples de implementar, que permite produzir NPs de qualquer tamanho e morfologia com a deposição unitária dos constituintes.

Lenz et al. (2017) afirmam que o material hospedeiro das nanopartículas é de extrema importância para a abordagem *bottom-up*, pois este é o meio de suporte para a migração e crescimento delas. Com o recozimento térmico dos vidros dopados em uma atmosfera redutora, o processo *bottom-up* permite a síntese e imobilização de nanopartículas na superfície.

De acordo com Zhang e Sheng (2009), o vidro é uma excelente matriz para o cultivo de pequenas partículas metálicas. Diversos estudos experimentais e teóricos investigaram a propriedade física de nanopartículas metálicas em vidro.

Schneider et al. (2014), que realizou seu estudo com prata, diz que após o tratamento térmico, os íons Ag^+ migram em direção à superfície da fibra de vidro, onde a nanoestrutura baseada em Ag^0 é auto-montada através de uma estrutura de *bottom-up* devido à atmosfera redutora de hidrogênio utilizada.

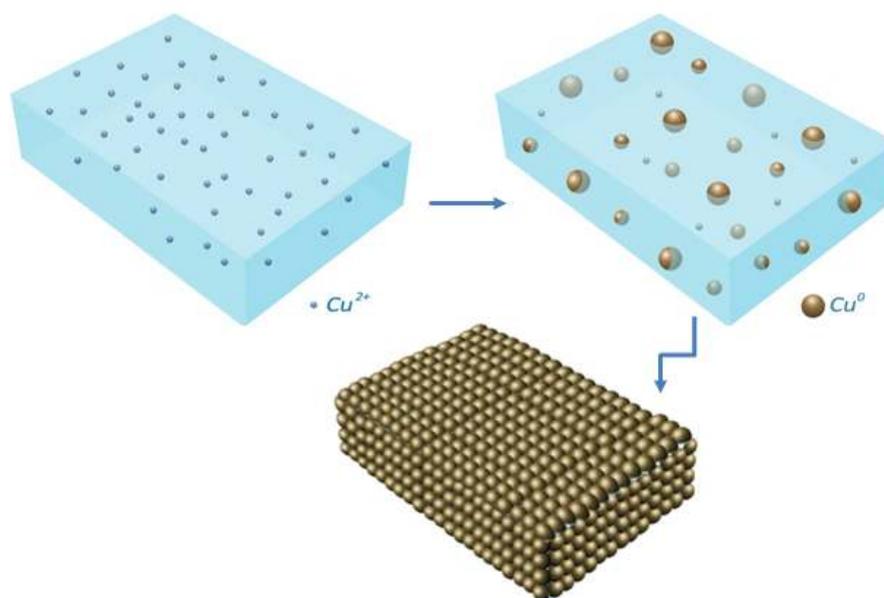
Em seu trabalho, Schneider et al. (2014) afirma ainda que as nanopartículas são formadas nas seguintes etapas:

1. Os íons se difundem em direção à superfície;
2. Na superfície ocorre redução;
3. Para tempos de recozimento mais curtos, o tamanho médio das nanopartículas de prata cultivadas é muito pequeno;
4. Para tempos de recozimento mais longos, cada vez mais íons de prata migram em direção à superfície da fibra e, portanto, forma-se uma fina película de prata;
5. Em temperaturas de recozimento mais altas, tempos de recozimento mais curtos são suficientes para o crescimento de nanopartículas de prata.

Pereira et al. (2016) também apresentou em seu trabalho nanofilmes de Cu^0 obtidos por pós-tratamento térmico através da auto-montagem. Ainda constatou que, em grandes áreas, foi observado que as amostras mostram boa uniformidade, onde uma película fina Cu^0 quase contínua pode ser obtida por um longo tempo de recozimento. Além disso, Pereira et al. (2016) obteve os nanofilmes de CuO através de pós-tratamento térmico a 400°C com fluxo constante de hidrogênio gasoso durante 0, 15, 30, 45 e 60 min.

A Figura 2 ilustra essa abordagem de auto-montagem para obtenção do cobre metálico.

Figura 2: Exemplificação do CuO obtidos por pós-tratamento térmico através da auto-montagem.



Fonte: Acervo próprio.

3.3.2. Nanopartículas de cobre

A cor de vidro mais antiga conhecida pela história é a azul turquesa, muito utilizada pelos egípcios. Esta cor é proporcionada pelos íons de cobre Cu^{2+} (NAVARRO, 2003).

Tong et al. (2018) comenta que pode-se encontrar cobre bivalente e univalente em vidro. Em relação ao estado de valência, os íons bivalentes possuem bandas de absorção nas regiões visível e infravermelha próxima, adquirindo a cor azul ou verde. Já os univalentes têm absorção na região próxima do UV.

De acordo Sastry et al. (2013), “as nanopartículas de cobre atraem uma atenção especial devido ao seu baixo custo e propriedades boas ópticas, catalíticas, mecânicas, elétricas e de condução térmica”. Para Ojha et al. (2017), o cobre apresenta natureza ambientalmente benigna, fácil disponibilidade e baixo custo.

Assim sendo, quando comparado às alternativas que são baseadas em metais nobres, o cobre é um material abundante e mais barato (LENZ et al., 2017). Dessa maneira, ele tem se tornado uma alternativa a nanopartículas de ouro, prata e platina.

Pereira et al. (2016) expõe que “os substratos à base de Cu são muito favoráveis devido à estabilidade física melhorada em comparação com os sistemas baseados em

Ag. Além das aplicações catalíticas, as nanopartículas de cobre também têm sido usadas como substratos ativos para SERS”.

Para Kowalska et al. (2015) o ouro e a prata são normalmente selecionados para preparação de materiais usados para SERS, contudo, devido ao custo-benefício de cobre, este vem se tornando interessante e estudado para a aplicação.

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Elipsometria

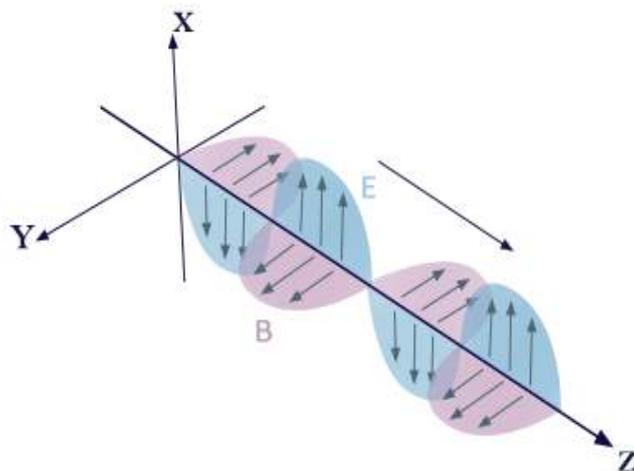
Antes de apresentar a técnica de elipsometria, serão abordados alguns conceitos importantes para seu entendimento.

Conforme Born e Wolf (1999):

Partículas carregadas emitem e absorvem uma forma de energia chamada de radiação eletromagnética. Essa energia se comporta na forma de ondas transversais. As ondas eletromagnéticas são compostas por campos elétrico e magnético oscilando em planos perpendiculares entre si e em relação à direção de propagação.

Assim, Gonçalves e Irene (2002) afirmam que a teoria de Maxwell prevê que a luz é uma onda representada por dois vetores mutuamente perpendiculares: **E** e **B**. **E** é o vetor campo elétrico, e **B**, o vetor campo magnético. **E** e **B** também são perpendiculares à direção da propagação z . A Figura 3 ilustra esquematicamente os vetores **E** e **B** se propagando na direção z .

Figura 3: Coordenadas de representação das ondas eletromagnéticas, os vetores E e B se propagando na direção z.



Fonte: Acervo próprio.

A onda eletromagnética é descrita por sua amplitude e frequência em forma complexa (GONÇALVES; IRENE, 2002), mostrada pela equação 1:

$$E = E_0 e^{i(qz - \omega t)} \quad (1)$$

Onde:

E_0 = amplitude máxima de E que se propaga na direção z;

ω = frequência angular;

t = tempo;

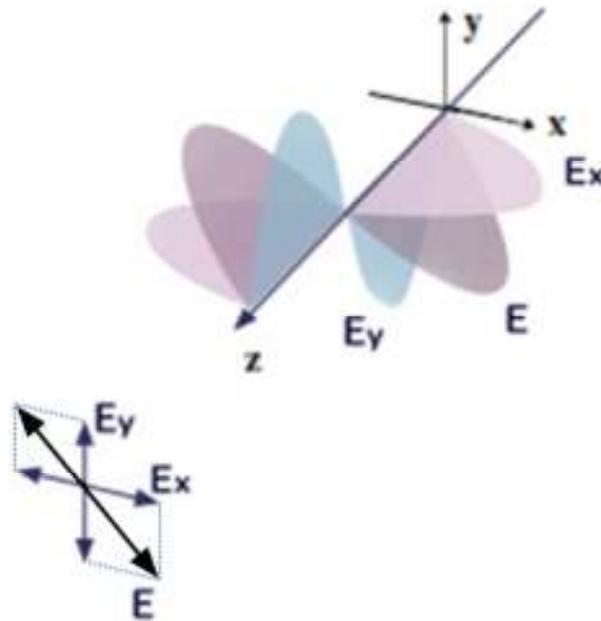
q = número de onda.

Ainda, segundo Gonçalves e Irene (2002), após incluir o termo de fase a equação (1), a parte real se escrever da seguinte maneira:

$$E = E_0 \cos(qz - \omega t + \delta) \quad (2)$$

Gonçalves e Irene (2002) ainda dizem que os estados de polarização de uma onda de luz monocromática são projeções do campo E nos planos x e y produzem E_x e E_y , como mostra a Figura 4.

Figura 4: Polarização linear da luz.



Fonte: Acervo próprio.

Dessa maneira:

$$\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y \quad (3)$$

Atualmente a elipsometria utilizada envolve apenas análise do campo E (LOSURDO; HINGERL, 2013).

Assim, GONÇALVES e IRENE (2002) completam que na direção de propagação + z ($E_z = 0$):

$$\vec{E}_x = E_{01} \cos(qz - \omega t + \delta_x) \hat{i} \quad (4)$$

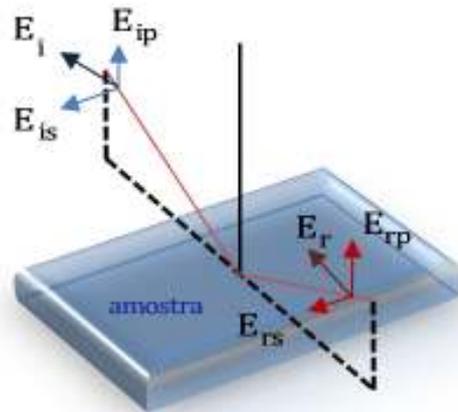
$$\vec{E}_y = E_{02} \cos(qz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (5)$$

Onde δ_x e δ_y são as constantes de fase, e E_{01} e E_{02} são as amplitudes dos componentes x e y do campo elétrico.

O plano definido pelo feixe incidente com a normal da superfície é chamado de plano de incidência (POI). O feixe que incide a superfície possui dois componentes: E_{ip} paralelo ao POI e E_{is} ortogonal ao POI. O subscripto i refere-se ao feixe incidente, r ao feixe refletido. O subscripto p indica paralelo ao POI e s, da palavra alemã senkrecht, ortogonal ao POI. (LOSURDO; HINGERL, 2013)

Após a reflexão de uma superfície, normalmente, a amplitude e a fase dos componentes do vetor do campo elétrico refletido, E_{rp} e E_{rs} , são diferentes dos componentes de origem. A mudança na amplitude e fase após a reflexão compreende a mudança na polarização da luz (LOSURDO; HINGERL, 2013). Pode-se observar esse fenômeno na Figura 5 a seguir.

Figura 5: Reflexão da luz polarizada.



Fonte: Acervo próprio.

Uma medida elipsométrica permite quantificar a diferença de fase entre E_p e E_s (Δ) e a mudança na razão de suas amplitudes é dada por $\tan \Psi$ (GONÇALVES; IRENE, 2002).

Assim:

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (6)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (7)$$

Onde r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel para os componentes p e s da luz.

De acordo com Csermely et al. (2012):

Os dados medidos são expressos como dois ângulos de elipsometria Ψ e Δ que descrevem as mudanças na relação de amplitude relativa e diferença de fase dos componentes paralelos e perpendiculares do vetor de campo eletrônico da onda de luz (em relação ao plano da incidência). Esses dois parâmetros elipsométricos contêm as informações relacionadas às propriedades ópticas da amostra.

E para completar, segundo Fujiwara (2009):

Na medição por elipsometria, os estados de polarização das ondas de luz incidentes e refletidas são descritos pelas coordenadas das polarizações p e s.

Em particular, quando uma estrutura de amostra é simples, a relação de amplitude Ψ é caracterizada pelo índice de refração n , enquanto Δ representa a absorção de luz descrita pelo coeficiente de extinção k . Os ângulos Ψ e Δ medidos a partir da elipsometria são definidas a partir da razão entre os coeficientes de reflexão de amplitude para as polarizações p e s .

Assim, têm-se a equação 8:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} \quad (8)$$

Com a mudança do estado da polarização da luz provocada pela reflexão da mesma em uma superfície, é possível medir algumas propriedades como o índice de refração, o coeficiente de extinção e a espessura de uma amostra, através do método óptico denominado elipsometria. Dessa maneira, a aferição é realizada com base na mudança do estado inicial de polarização do feixe luminoso quando este incide em uma determinada amostra, interagindo com ela. Essa interação pode se dar por reflexão, refração, transmissão ou espalhamento (FUJIWARA, 2009).

Garcia (2016) informa que “a elipsometria é uma técnica muito sensível, em outras palavras, a mínima alteração em um material, tais como na composição, no acabamento superficial, na cristalografia e na microestrutura, já podem levar a resultados diferentes do esperado”.

Como é uma técnica de medição indireta, as constantes ópticas e espessura das camadas não são calculadas diretamente a partir dos dados medidos. É necessária a realização de uma avaliação através de suposições das propriedades da amostra analisada, tais quais número de camadas, funções ópticas parametrizadas de cada camada e espessura das camadas (CSERMELY et al., 2012).

Dessa maneira, Csermely et al. (2012) explica que:

Os dados experimentais Ψ e Δ estão em conexão através de um elaborado sistema de equações com os parâmetros pesquisados deste modelo de sistema de camadas construídas. A comparação entre os resultados calculados (medidos) e medidos é feita através de um procedimento de ajuste. Na maioria dos casos, os dados medidos e o modelo de ajuste para uma determinada escolha de parâmetros são avaliados segundo uma Figura de mérito (FOM), o erro médio-quadrado (MSE) ou o parâmetro R^2 .

Com o elipsômetro, também é possível medir a reflectância e transmitância do material.

Conforme Fujiwara (2009), a reflectância (R) é obtida pela razão da intensidade da luz refletida (I_r) pela intensidade da luz incidente (I_i). Logo, a equação 9 é:

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad (9)$$

Já a transmitância é a razão entre a luz que passa pela amostra pela luz incidente. Para Fujiwara (2009) é necessário considerar a razão entre as áreas da seção transversal para feixes transmitidos e incidentes ($\cos\theta_t/\cos\theta_i$). Então, as transmissões para ondas polarizadas paralelas (T_p) e ortogonais (T_s) são determinadas pelas equações 10 e 11:

$$T_p = \frac{I_{tp}\cos\theta_t}{I_{ip}\cos\theta_i} \quad (10)$$

$$T_s = \frac{I_{ts}\cos\theta_t}{I_{is}\cos\theta_i} \quad (11)$$

3.4.2. Difração de raios x

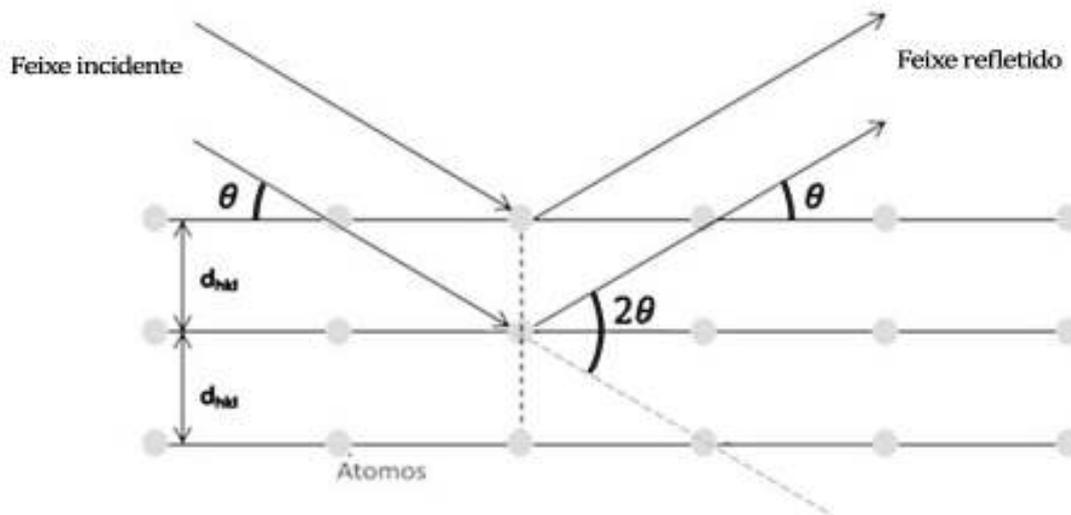
A difração de raios x é um método que utiliza a difração da radiação espalhada pelos átomos em uma estrutura periódica de cristais e seu posterior efeito de interferência. A análise da estrutura de materiais cristalinos é a aplicação mais importante (KVICK, 2017). Com essa técnica verifica-se a presença de estruturas cristalinas na amostra.

Segundo Huebschen (2016):

A técnica de difração de raios x baseia-se na capacidade dos cristais difratarem os raios x de uma maneira característica, permitindo um estudo preciso da estrutura das fases cristalinas. Os padrões de difração registrados contêm contribuições de várias características micro e macroestruturais de uma amostra. Com a posição dos picos, são analisadas a estrutura cristalina, os parâmetros de rede, e outros.

A interpretação do fenômeno de espalhamento das ondas devido ao arranjo dos átomos em planos paralelos foi dada por W.L. Bragg, em 1913. Assim, Huebschen (2016) explica que o princípio baseia-se na difração de raios x por planos atômicos periódicos e na detecção de ângulos ou resolução de energia do sinal difratado. A Figura 6 fornece os detalhes sobre a condição geométrica da difração e a determinação da lei de Bragg.

Figura 6: Representação da difração de Bragg, sendo θ o ângulo do plano de difração onde a interferência construtiva ocorre e d_{hkl} o espaçamento interplanar representado com o índice de Miller.



Fonte: Acervo próprio.

Na Figura 7, ilustra-se o feixe incidente em um ângulo θ em relação ao plano cristalino da amostra. Parte do feixe reflete na superfície e parte na segunda camada, que possui distante d da primeira, chamado de parâmetro de rede. Ao refletirem nas diversas camadas atômicas, eles refletem e interagem apresentando desde interferência construtiva, quando a diferença de caminhos entre os feixes que refletem em diferentes camadas é um número inteiro múltiplo de λ até a destrutiva (semi-inteiro), sendo esta uma função do parâmetro de rede, do comprimento de onda e o ângulo de incidência. Isso é capturado pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (12)$$

Onde:

1. n = ordem de difração;
2. λ = comprimento de onda do feixe incidente;
3. d_{hkl} = espaçamento do plano atômico representado pelo índice de Miller (hkl);
4. θ = ângulo do feixe difratado.

3.4.3. Microscopia confocal

A microscopia Confocal é utilizada para análise da topografia e rugosidade da superfície, e também para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais (GARCIA, 2016), possuindo grande precisão no eixo vertical e excelente regulação no foco.

Garcia (2016) afirma que as principais funções do aparelho são a obtenção de imagem, topografia-3D, perfis, coordenadas, rugosidade, espessura, volume e textura de superfície.

3.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

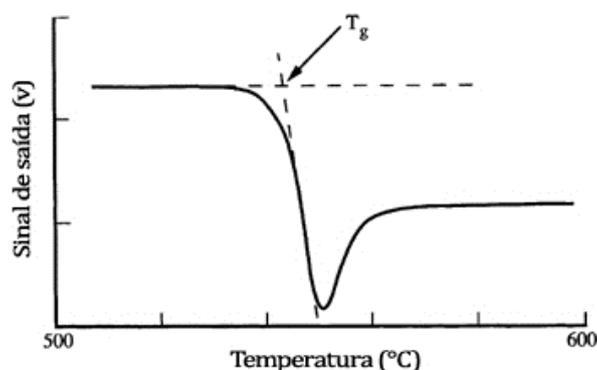
A calorimetria é um método universal para investigar reações químicas e muitas transições físicas que estão relacionadas com o calor. Desse modo, é utilizada para medir o calor, ou seja, a troca de calor. A calorimetria exploratória diferencial ou diferencial de varredura (na sigla em inglês DSC - Differential Scanning Calorimetry) realiza a medição da variação da diferença na taxa de fluxo de calor de uma amostra e de uma amostra de referência, submetidas a um programa de temperatura controlada (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

Muitas propriedades dos vidros podem ser analisadas através dos métodos de análise térmica, como transformação do vidro e T_g , cinética, e estimativa de curvas de nucleação e viscosidade. A DSC é utilizada para muitas medições devido à velocidade de medição, o pequeno tamanho da amostra utilizada e a facilidade de preparação desta (SHELBY, 2005).

Segundo Shelby (2005), a DSC possibilita a determinação do efeito da temperatura nos vidros, sendo um dos métodos mais utilizados para determinação da T_g . Assim, esse equipamento é um requisito para qualquer laboratório de ciências de vidro.

A Figura 7, adaptada de Shelby (2005), apresenta a determinação da T_g através de uma curva típica de DSC. O primeiro evento térmico encontrado, nessa técnica, durante o aquecimento é a temperatura de transição vítrea, representada pela mudança descontínua no calor específico do material, que ocorre quando o vidro se converte em fundido, resultando um deslocamento da curva (SHELBY, 2005).

Figura 7: Determinação da T_g através de uma curva típica de DSC.



Fonte: Adaptado de Shelby, 2005.

3.1.2. Espectroscopia Raman

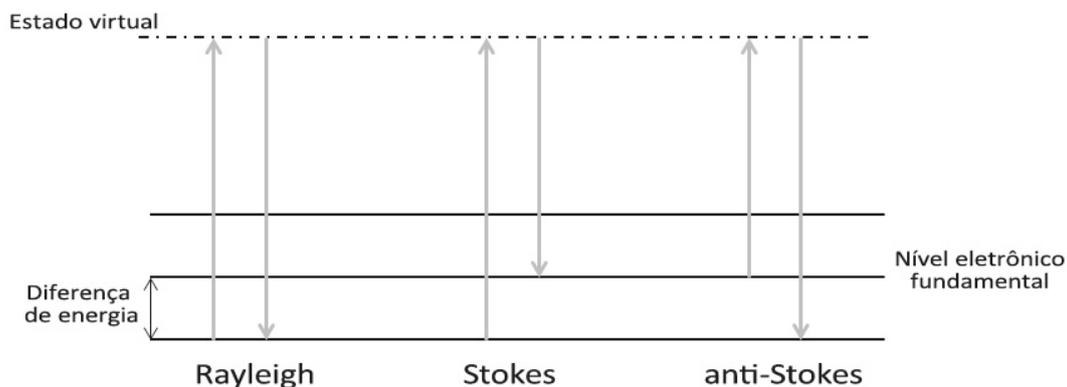
Com a espectroscopia Raman, através de uma luz dispersa, analisa-se as vibrações moleculares que podem fornecer informações sobre a estrutura, simetria, ambiente eletrônico e ligação da molécula, possibilitando um estudo quantitativa e qualitativa dos compostos (DAS; AGRAWAL, 2011).

A irradiação de uma molécula com luz monocromática resulta sempre em dois tipos de dispersão de luz, elástica e inelástica. No espalhamento elástico, não ocorre alteração na frequência do fóton ou no seu comprimento de onda e energia. Esse espalhamento é conhecido como Rayleigh, que corresponde à luz dispersa na frequência da radiação incidente.

Já no espalhamento inelástico ocorre uma mudança na frequência de fótons devido à excitação molecular em que o fóton pode perder ou ganhar alguma quantidade de energia. O espalhamento inelástico é conhecido com espalhamento Raman. A radiação Raman é deslocada em frequência e energia, a partir da frequência da radiação incidente pela energia vibracional que é obtida ou perdida na molécula (LEWIS; EDWARDS, 2001).

Se a molécula recebe energia vibracional, o espalhamento é chamado de Stokes Raman, enquanto que se a molécula perder energia vibracional, o processo é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes (LEWIS; EDWARDS, 2001). A Figura 9 ilustra esses fenômenos.

Figura 8: Tipos de espalhamento Raman.



Fonte: Acervo próprio.

3.1.3. Espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS)

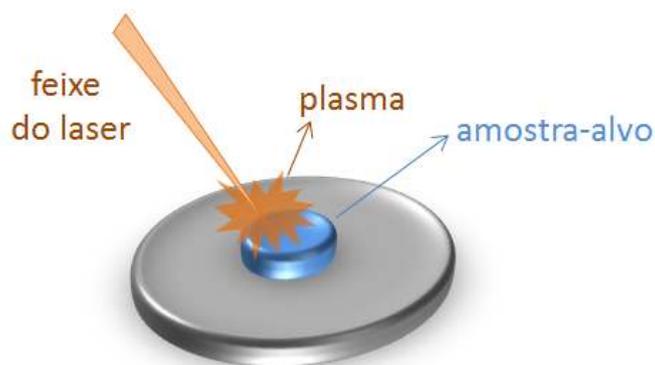
A espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) é uma técnica que pode ser utilizada para a caracterização de materiais com pouca ou nenhuma preparação da amostra, além de poder ser usada para análises rápidas durante operações de campo.

Segundo Zorba et al. (2017), ela pode ser usada para investigação de qualquer tipo de amostra, como sólidos líquidos e gases, sendo utilizada em análises arqueológicas, geológicas, forense, aplicações industriais, entre outras.

Para Wong; Bol'shakov; Russo (2017), a LIBS é uma técnica analítica para a detecção de materiais. O átomo é excitado no plasma emitindo um conjunto único de linhas espectrais. A emissão óptica é coletada e analisada, segundo um banco de dados, para determinar a composição química de uma amostra.

De acordo com Cremers e Radziemski (2013), a técnica utiliza pulsos de laser focalizados na amostra-alvo capazes de realizar a ablação, ou seja, remover uma pequena massa desta na forma de átomos e íons, pois há a quebra de ligações. Coincidente com essa ablação, ocorre a formação de um microplasma no volume focal do pulso do laser que excita os átomos e íons resultantes, como ilustrado na Figura 9. O plasma continua esta excitação após o pulso do laser devido a sua alta temperatura e densidade eletrônica.

Figura 9: Ilustração de um pulsos de laser focado gerando o plasma na amostra.



Fonte: Acervo próprio.

Ainda, Cremers e Radziemski (2013) dizem que essa análise pode estabelecer a presença e a quantidade de um dado elemento em uma amostra. Contudo, como a LIBS é um método de análise de superfície, é importante que a composição da superfície seja indicativa da composição em massa.

Para essa técnica, a utilização de pluma de argônio na atmosfera da amostra garante linhas com intensidades maiores no registro do espectro (CARNEIRO, 2018).

3.1.1. SEM e EDS

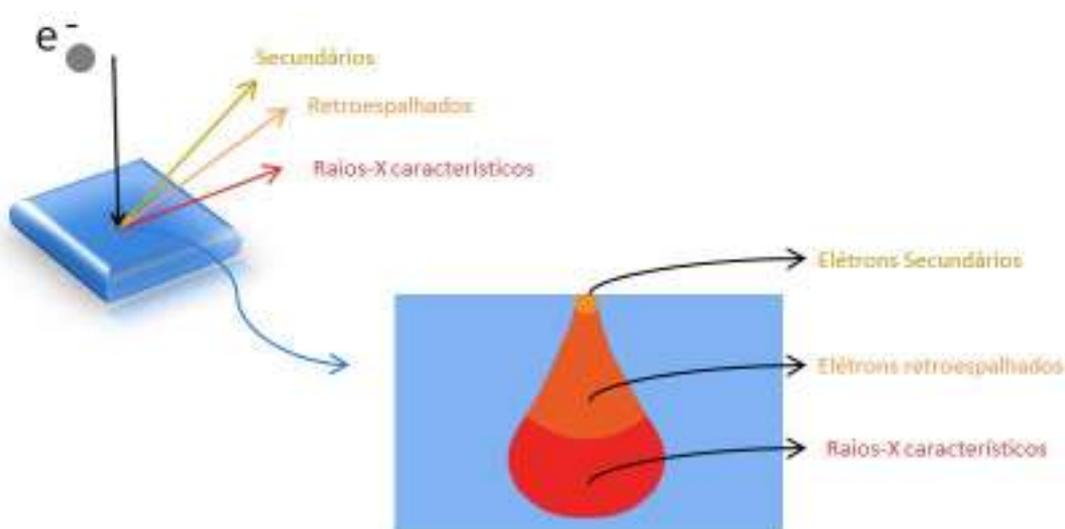
O microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM - scanning electron microscopy-, em inglês) é uma técnica fundamental para a realização da caracterização de inúmeros tipos materiais, tendo a EDS (espectroscopia de energia dispersiva) como uma importante ferramenta.

A microscopia é uma técnica bastante utilizada para visualizar estruturas que não podem ser observadas a olho nu, possibilitando a visualização das estruturas presentes na amostra ou na sua superfície. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é usado para observar a superfície da amostra (DE ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA; FERRI, 2017).

O MEV pode examinar e registrar a topografia da superfície de uma amostra para uma resolução significativamente maior do que a alcançável por microscopia de luz. Este possui a capacidade de examinar amostras desde o centímetro para as escalas manométricas (PAREDES, 2014).

Um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra, atingindo-a e, conseqüentemente, interagindo com seus os átomos. Essa interação com a superfície da amostra emite diversos tipos de radiação e os elétrons são espalhados de formas variadas. O volume de interação, que contém os elétrons espalhados, é geralmente representado pela forma de pera, como ilustrado na Figura 10. Para a formação da imagem no MEV, elétrons secundários e os retroespalhados são os de maior interesse (REED, 2005).

Figura 10: Interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.



Fonte: Acervo próprio.

A EDS é utilizada para controle de qualidade e análise de testes em diversos campos, como medicina, arqueologia, análise forense e meio ambiente. Com esta técnica é possível verificar microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra, mapeando cada elemento (GEISS, 1992).

A detecção dos raios x emitidos pode ser realizada pelo EDS. Os raios X são produzidos como resultado da ionização de um átomo, removendo um elétron interno. Para o átomo ionizado voltar ao seu estado fundamental, um elétron da camada externo de maior energia preenche a camada interna vazia, liberando certa quantidade de energia. Esta energia, que é única para cada transição atômica, permite que os constituintes da amostra sejam identificados. As intensidades dos picos de raios X permitem quantificar as concentrações dos elementos (GEISS, 1992).

3.1.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A absorção de radiação está relacionada à mudança do seu momento dipolo elétrico, o momento de dipolo deve mudar com a mesma frequência da radiação incidente para que a radiação seja absorvida pela molécula (SALA, 2008). Assim, não são todas as ligações em uma molécula capazes de absorver energia no infravermelho, pois este está baseado nas transições moleculares.

Os compostos que tem ligação covalente geralmente absorvem frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho, região possui comprimento de onda em um intervalo entre 800nm (maior que da luz visível) e 1mm (menor que das micro-ondas). As moléculas que absorvem radiação no infravermelho são excitadas para atingir um estado de maior energia. Essa mudança de energia devido a absorção de radiação no infravermelho é da ordem de 8 a 40kJ/mol, sendo a faixa que compreende frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas covalentes. A energia absorvida então serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2016).

Os movimentos vibracionais de estiramento e dobramento são os tipos mais simples encontrados em uma molécula no infravermelho. Contudo também são encontrados outros tipos, como vibrações de estiramento assimétrico e simétrico (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2016).

Assim, a espectroscopia no infravermelho apresenta padrões de absorção únicos para cada molécula, servindo para identificá-las. Além disso, o espectro também fornece informações estruturais, uma vez que a absorção de cada tipo de ligação é encontrada em certas regiões do infravermelho vibracional (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2016).

Para se obter o espectro de absorção no infravermelho, um instrumento comumente utilizado é espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (IV-FT ou do inglês FT-IR). De acordo com Pavia, Lampman e Kriz (2016), o padrão produzido por esse é chamado interferograma, ou seja, um gráfico de intensidade versus tempo. Com a operação denominada de transformada de Fourier, pode-se separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, produzindo um espectro idêntico ao obtido com um espectrômetro dispersivo, ou seja, um gráfico de intensidade versus frequência.

Ainda, segundo Pavia, Lampman e Kriz (2016), a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) possui vantagens em relação a outros tipos como maior velocidade e maior sensibilidade, uma vez que esta obtém espectro com razão de sinal/ruído melhor que de outros instrumentos.

3.1.3. Espectrometria UV-Vis

A espectroscopia UV-visível (UV-vis) tem sido aplicada de várias maneiras para facilitar a análise qualitativa e quantitativa. A aplicação desta técnica é ampla, podendo ser utilizada na verificação de ingredientes farmacêuticos, da estabilidade de compostos, dentre outros. Dependendo da estrutura do composto analisado, as informações fornecidas pelo UV-vis podem variar detalhes estruturais ou eletrônicos (EDWARDS; ALEXANDER, 2017).

No espectro eletromagnético, a região visível representa apenas uma pequena parte, do comprimento de onda de aproximadamente 400 (violeta) a 800nm (vermelho). Nas espectroscopias ultravioleta e visível, o elétron de uma molécula que absorve energia sai de seu orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Essa mudança devido à absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta e visível do espectro é uma transição eletrônica, pois ocorre entre níveis de energia eletrônicos (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2016).

Pavia, Lampman e Kriz (2016) afirmam que geralmente o espectro ultravioleta/visível é registrado como uma função de absorbância versus comprimento de onda. SKOOG et al. (2014) diz que o espectro da absorbância se relaciona com a cor do material, sendo a cor percebida pelo olho humano, a cor complementar a absorvida. Este ainda garante que quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Matriz vítrea

Foram sintetizadas matrizes vítreas de borossilicato dopadas com íons de cobre com o fim de crescimento de filme metálico nanoestruturado, para a execução deste trabalho. Primeiramente, para a preparação da amostra, foram determinadas as proporções de cada um dos reagentes, pesados, posteriormente, em uma balança eletrônica e misturados em um almofariz para processo de homogeneização.

A princípio foi sintetizada uma matriz vítrea que continha os seguintes reagentes:

1. Cloreto de cobre II (CuCl_2 P.A, Dinâmica®);
2. Carbonato de cálcio (CaCO_3 P.A, Dinâmica®);
3. Carbonato de sódio (Na_2CO_3 P.A, Dinâmica®);
4. Sílica (Celite 545 P.A, Dinâmica®);
5. Ácido bórico (H_3BO_3 P.A, Dinâmica®);
6. Fosfato monossódico (NaH_2PO_4 P.A, Dinâmica®).

Devido à alta temperatura de fusão da sílica, foi necessário adicionar certa quantidade de íons Na na forma de carbonato de sódio e fosfato, pois o sódio funciona como um modificador da estrutura, baixando o ponto de fusão do material para se adequar a temperatura do forno utilizado.

A Figura 11 mostra o material sintetizado, que ficou verde escuro e não transparente, devido ao alto teor de cobre utilizado.

Figura 11: Amostra de vidro sintetizado com alto teor de cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Porém, o objetivo era sintetizar com vidro borossilicato, sem a adição do fosfato. A segunda composição do material desenvolvida para a realização desse trabalho foi elaborada com os seguintes reagentes:

1. Cloreto de cobre II;
2. Carbonato de cálcio;
3. Carbonato de sódio;
4. Sílica;
5. Ácido bórico.

Nesta nova composição, o teor de cobre foi reduzido 70% em relação a primeira composição.

Para fim de comparação e análise, foi elaborada também uma matriz vítrea sem a adição do reagente de cloreto de cobre II. Dessa maneira, foi elaborado um vidro de borossilicato com a mesma composição dos demais, porém este não foi dopado com íons de cobre.

O ácido bórico foi convertido em B_2O_2 devido à alta temperatura que foi submetido no processo de fusão. O óxido bórico e o dióxido de silício agem como formadores da rede vítrea. O carbonato de cálcio foi utilizado para evitar a cristalização, dificultando a organização dos átomos na rede vítrea.

Para fundir a composição, foi utilizado um forno pré-aquecido da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica – UFF, ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Forno sendo usada para síntese do vidro.



Fonte: Acervo próprio.

As misturas foram fundidas em um cadinho de platina/ouro a 1150°C e posteriormente vertidas no molde de aço inox, mostrado na Figura 13.

Figura 13: Molde utilizado para verter o vidro.



Fonte: Acervo próprio.

Foram sintetizados dois tipos de amostras, com e sem cobre. A amostra Am1 possui a composição sem a adição do reagente de cloreto de cobre II, todas as outras (Am2, Am3 e Am4) possuem a mesma composição. A Figura 14 mostra as amostras com e sem cobre. Já a Figura 15 exibe todas as amostras dopadas com cobre, que apesar da transparência apresentam uma coloração azul devido ao óxido de cobre.

Figura 14: Amostras dos vidros de borossilicato sintetizadas Am1(sem cobre) e Am4 (com cobre).



Fonte: Acervo próprio.

Figura 15: Amostras dos vidros de borossilicato dopadas com cobre.



Fonte: Acervo próprio.

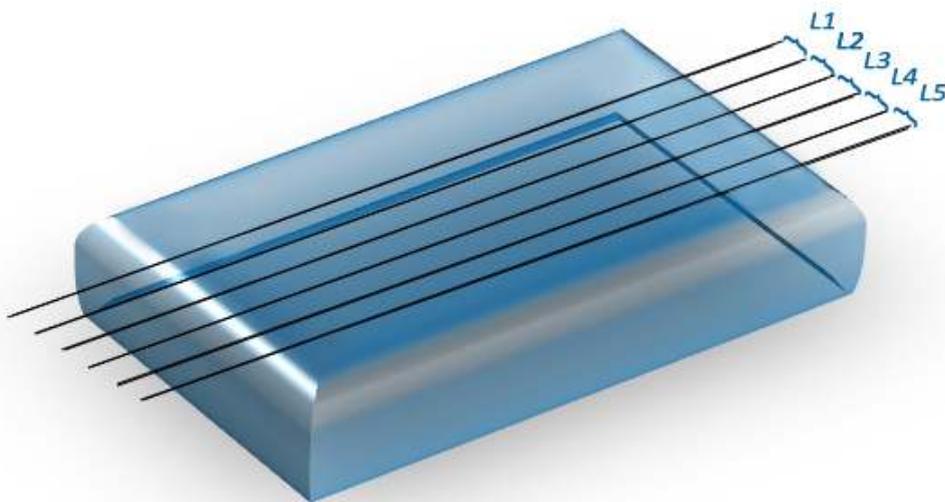
As amostras foram lixadas manualmente a partir da lixa 600 *mesh* passando por toda a sequência de granulação 800, 1200, 1500, 2000 até 2000 *mesh*. Para a realização do polimento, foram utilizadas as pastas de diamante de 1,0 μm e 0,25 μm .

A análise da superfície é um parâmetro essencial para a caracterização óptica do material utilizando a elipsometria. Dessa maneira, foi utilizada a norma DIN 4768, que determina os valores da rugosidade para materiais metálicos, como referência para este estudo. Afinal, tornou-se necessário estabelecer um parâmetro e não foi encontrada uma norma para a rugosidade superficial de outros tipos de materiais.

A rugosidade média (R_a) é a média aritmética dos valores absolutos no comprimento de amostragem. Esse comprimento, denominado de cut off, é determinado pelo valor estimado da rugosidade. Assim, utilizando o overview do microscópio confocal, foi estimada a rugosidade superficial. Baseado nessa rugosidade, a norma determina um cut off de 0,8mm.

De acordo com a norma, mede-se 5 linhas de comprimento em cada amostra, que foram denominadas de L1, L2, L3, L4 e L5 nesse trabalho, espaçadas pela distância apropriada. A Figura 16 ilustra isso.

Figura 16: Exemplificação das medidas para rugosidade.



Fonte: Acervo próprio.

4.2. Formação dos filmes de cobre nanoestruturados

Para os vidros dopados com cobre, pretendeu-se produzir as nanopartículas pelo método *bottom-up*. Foi realizado o tratamento térmico das amostras para a produção do filme nanoestruturado de cobre sobre a superfície do vidro.

Para o crescimento deste filme, a proposta inicial foi deixar as amostras em um forno a 300°C durante diferentes tempos, como mostra a tabela 1, para estudo e comparação dos tempos de recozimento.

Tabela 1: Tempo do recozimento das amostras no forno.

Amostra	Tempo (min)
Am2	30
Am3	90
Am4	180

Fonte: Acervo próprio

Contudo, o mecanismo não funcionou como desejado. Dessa maneira, foi necessário realizar uma pesquisa empírica, testando diferentes temperaturas, uma vez que não se conhecia a T_g . As amostras permaneceram no forno por diferentes temperaturas, uma vez que na temperatura de 300°C não houve mudança.

Foi efetuado o teste na temperatura de 400°C, que também não foram observadas alterações no vidro. Já na temperatura de aproximadamente 500°C o vidro fundiu novamente e nanopartículas de cobre foram liberadas do vidro, como será mostrado no capítulo 5.

Essas nanopartículas formaram clusters, ou seja, aglomerados de Cu^0 . Segundo Kreibitz e Vollmer (1995), os clusters são definidos como um número de partículas reunidas.

4.3. Métodos

Foi realizado um estudo a partir da caracterização dessa matriz vítrea, utilizando a técnica de elipsometria, de difração de raios x e a microscopia confocal de varredura a laser, calorimetria diferencial de varrimento, Espectroscopia Raman, LIBS e MEV.

A fim de explorar as propriedades ópticas, utilizou-se um elipsômetro espectroscópico Semilab GES 5S, mostrado na Figura 17.

Figura 17: Elipsômetro espectrométrico Semilab GES 5S sendo usado para medidas elipsométricas na amostra Am1.



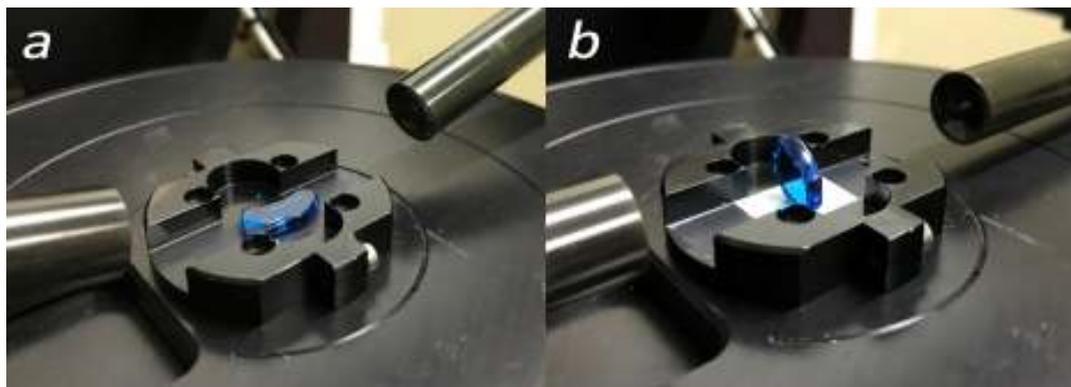
Fonte: Acervo próprio.

As medidas elipsométricas foram obtidas antes e depois do tratamento térmico. Foi utilizado o modelo de bulk para caracterizar o material antes do recozimento, pois todo o material apresenta a mesma estrutura. Assim, foi utilizado o software SOPRA para a realização das medidas, que proporciona os valores de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$. Através desses valores, foi possível transformar os valores em n (índice de refração) e k (coeficiente de extinção) com o software WINELLI 2.

Pretende-se depois do recozimento, fazer a modelagem computacional do material, pois este agora possui mais de uma camada, devido ao filme fino gerado na superfície devido as nanopartículas de cobre. Para a realização da modelagem computacional deste foi utilizado o software SEA.

O elipsômetro também foi utilizado para aferição das medidas fotométricas: reflectância e transmitância. A Figura 18 mostra a utilização deste para as duas medidas: na Figura 18 a, tem-se a realização da medida de reflectância, que é necessária a utilização de uma fita no porta amostra para a luz não refletir nele, e sim na superfície inferior da amostra, já na Figura 18 b, tem-se a transmitância, nesta é necessário colocar uma fita adesiva no porta amostra para conseguir um ângulo de 90° entre o porta amostra e a amostra.

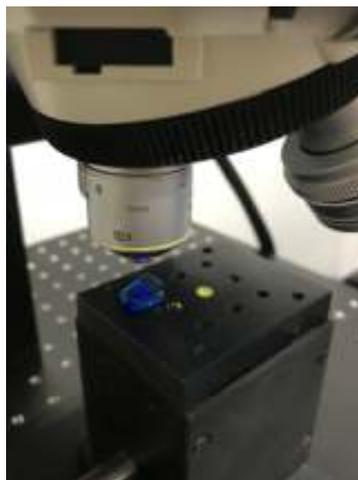
Figura 18: Medida utilizando o elipsômetro: a) reflectância realizada na Am4; b) da Am3 realizada no elipsômetro.



Fonte: Acervo próprio.

O microscópio confocal interferométrico Leica DCM3D foi utilizado para análise da rugosidade da superfície, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Microscópio confocal medindo a rugosidade do vidro Am2. As amostras são visíveis no porta-amostra.



Fonte: Acervo próprio.

Além disso, uma fração de cada amostra foi triturado no almofariz para ser avaliado por difração de raios x em pó, como mostra a Figura 20. Essas amostras foram encaminhadas para Escola de Engenharia de Lorena – USP para realização de tal processo.

Figura 20: Amostra triturada no almofariz.



Fonte: Acervo próprio.

As amostras que contêm cobre foram também examinadas no Laboratório do Prof. Eliel Eleutério Farias da Universidade Federal de Roraima (UFRR) para realização de ensaio usando a técnica LIBS, como ilustra a Figura 21.

Figura 21: Foto tirada no momento da formação do plasma por laser pulsado na técnica LIBS. A extremidade vermelha é da saída de gás Ar.

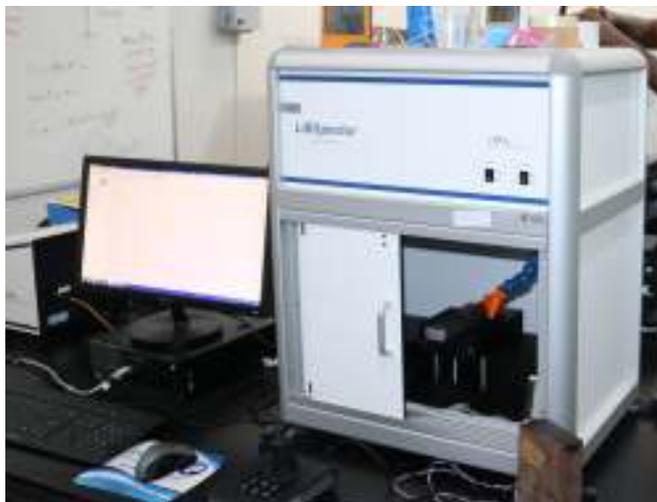


Fonte: Ladário da Silva.

O Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da UFRR, coordenado pelo Prof. Dr. Eliel Eleutério Farias possui o sistema LIBS: um LIBSpector (camara óptica), como mostra a Figura 22, um ICCD acoplado a um espectrometro ARYELLE-Butterfly (LaserTechnickBerlin-LTB) e um laser de Nd:YAG Brilliant da

empresa Quantel, que permite frequência máxima de 10 Hz e comprimento de onda 1064 nm.

Figura 22: LIBSpector (camara óptica).



Fonte: Ladário da Silva.

No experimento foi utilizado o tempo de atraso (delay) de $2,5 \mu\text{s}$ e a energia utilizada foi na faixa de $(133,0 \pm 0,7) \text{ mJ}$. O espectro corresponde a média do espectro de 100 disparos do laser. O pulso laser é de 5ns, o "spot size" do laser é de 0,6mm. O procedimento foi realizado com e sem gás argônio.

A amostra utilizada nessa técnica não precisa ser tratada, como pode ser observada na Figura 23.

Figura 23: Amostra utilizada na técnica LIBS.



Fonte: Ladário da Silva.

Para a análise da espectroscopia Raman, com o auxílio da Profa. Michele Lemos de Souza, utilizou-se o equipamento LabRam HR Evolution, marca Horiba, contendo resfriamento peltier, microscópio Olympus com lentes com magnificação de 50x e 100x. A radiação laser possui comprimento de onda de 632,8 nm e a rede de difração

12001/mm. Este equipamento é do IFRJ de Paracambi e foi operado pela Profa. Michele Lemos, usuária autorizada. Ele é apresentado na Figura 24.

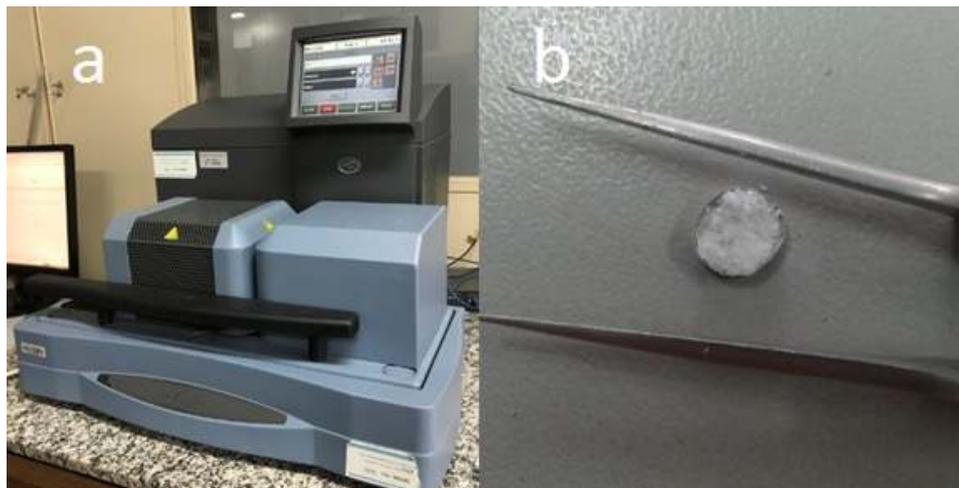
Figura 24: Espectrômetro Raman LabRam HR Evolution.



Fonte: Acervo próprio.

Para conhecer a T_g das amostras foi realizada um ensaio usando a técnica de DSC. Para tal as amostras foram maceradas e submetidas ao equipamento de DSC SDT Q600, da marca TA Instruments, do Laboratório Multiusuário de Caracterização Macroscópica de Fluidos e Sistemas Multifásicos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) da UFF, mostrado na Figura 25 a. A temperatura máxima de uso é 650°C. Porém alguns problemas foram encontrados. Os parâmetros do equipamento não estavam adequados à caracterização deste material e o cadinho aplicado foi de alumina (Figura 25 b), pois eles não dispunham de um cadinho de platina. Dessa maneira, o gráfico fluxo de calor/temperatura não apresentou os vales esperados para a identificação da T_g .

Figura 25: a) DSC SDT Q600; b) Cadinho de alumina com vidro macerado sem cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Após esta tentativa, as amostras maceradas foram enviadas para o IFSP para que fosse refeita a técnica, em um outro equipamento. Dessa vez o equipamento possibilitava a medição até a temperatura de 1100°C. Para confirmar os resultados, as amostras foram novamente enviadas para uma outra instituição, dessa vez a Unifran.

A fim de analisar o tamanho das nanopartículas, usou-se o MEV modelo TM 3000, da marca Hitachi, do IFRJ de Paracambi, com o auxílio do Prof. André Rocha Pimenta. Este permite uma ampliação de 15x até 30.000x e trabalha em 5kV, 1 kV e modo EDS. Sendo assim, foi utilizado também para microanálise qualitativa e quantitativa de elementos químicos presentes na amostra através do EDS, mapeando quimicamente a superfície. Para isso foi utilizado o software Quantax 70, Bruker. O equipamento é apresentado na Figura 26.

Figura 26: MEV tm 3000, da marca Hitachi .



Fonte: Acervo próprio.

Mais uma vez contou-se com o auxílio da Profa. Michele Lemos de Souza para a realização das medidas de FT-IR no Laboratório de Análise Química, e das medidas de UV-Vis no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, ambos na Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda.

O equipamento utilizado para a espectroscopia no infravermelho foi o FT/IR – 4700, da marca Jasco, que é mostrado na Figura 27.

Figura 27: equipamento para a espectroscopia no infravermelho: Espectrômetro FT/IR – 4700.

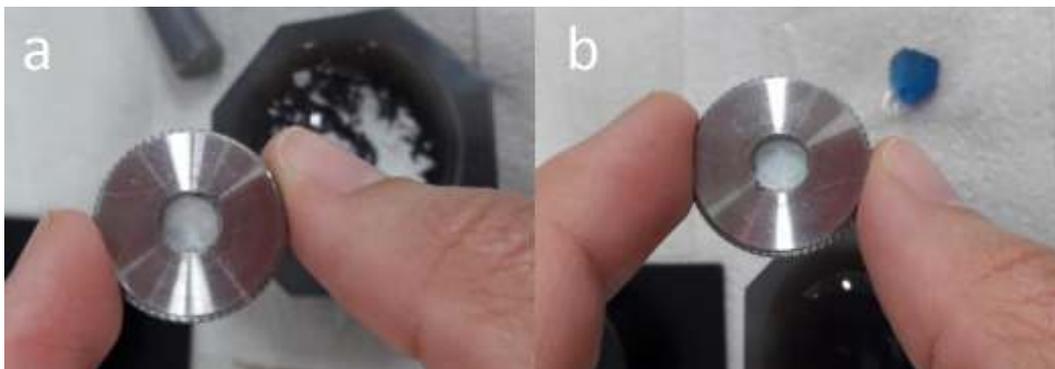


Fonte: Profa. Michele Lemos de Souza.

Segundo Pavia, Lampman E Kriz (2016), a amostra para espectroscopia no infravermelho deve ser constituída a partir de uma substância iônica, normalmente cloreto de sódio (NaCl) ou brometo de potássio (KBr). Neste trabalho foi utilizado o KBr, que é útil em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para preparação da amostra de vidro para espectroscopia no infravermelho foi necessário macerá-la, em seguida misturar com brometo de potássio em pó e comprimi-la no recipiente do porta-amostra, gerando uma pastilha de KBr que contém a amostra moída em sua matriz. Na Figura 28 a e 28 b apresentam as pastilhas contendo vidro sem e com, respectivamente.

Figura 28: Pastilhas de KBr: a) contendo o vidro sem cobre; b) contendo o vidro com cobre.



Fonte: Profa. Michele Lemos de Souza.

Para o UV-Vis, também com o auxílio da Profa. Michele Lemos de Souza, foi utilizado o Espectrofotômetro UV-VIS UV-2600 da marca Shimadzu, mostrado na Figura 29. Este equipamento é capaz de analisar as amostras em uma faixa de 220 a 1400 nm.

Figura 29: UV-VIS UV-2600 da marca Shimadzu.



Fonte: Acervo próprio.

5. RESULTADOS

A primeira técnica utilizada foi a microscopia confocal, a fim de avaliar a rugosidade das amostras. De acordo com a norma utilizada, DIN 4768, foi analisada a rugosidade em 5 linhas das amostras. Nas tabelas 2, 3, 4 e 5, a seguir, são apresentados os resultados da rugosidade média (R_a) encontrados, além da média desses valores e do desvio padrão.

Tabela 2: Rugosidade R_a da AM1.

Pontos	Rugosidade R_a (μm)
L1	0,195
L2	0,206
L3	0,230
L4	0,217
L5	0,206
Média	0,21
Desvio Padrão	0,01

Fonte: Acervo próprio

A partir da tabela 2, constata-se que a amostra Am1 apresenta uma rugosidade média de $(0,21 \pm 0,01) \mu\text{m}$.

Tabela 3: Rugosidade R_a da AM2.

Pontos	Rugosidade R_a (μm)
L1	0,137
L2	0,138
L3	0,145
L4	0,146
L5	0,153
Média	0,144
Desvio Padrão	0,007

Fonte: Acervo próprio

Tabela 4: Rugosidade R_a da AM3.

Pontos	Rugosidade R_a (μm)
L1	0,172
L2	0,169
L3	0,166
L4	0,163
L5	0,186
Média	0,171
Desvio Padrão	0,009

Fonte: Acervo próprio

Tabela 5: Rugosidade R_a da AM4.

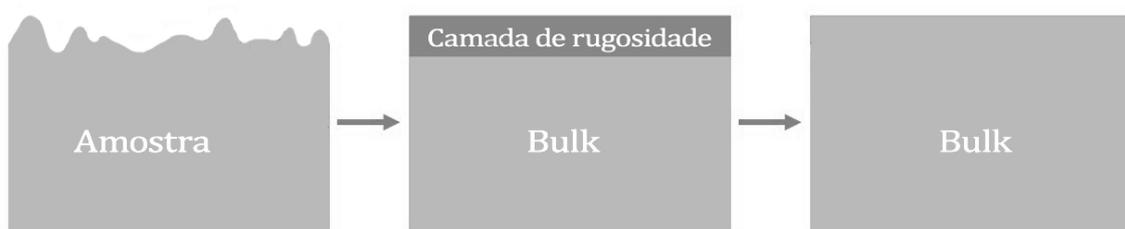
Pontos	Rugosidade R_a (μm)
L1	0,192
L2	0,198
L3	0,21
L4	0,207
L5	0,23
Média	0,21
Desvio Padrão	0,01

Fonte: Acervo próprio

A partir dessas tabelas, pode-se dizer que todas as amostras possuem rugosidade superficial com valores baixos, portanto, pode-se realizar a elipsometria.

Para todas as amostras foram realizadas a caracterização por meio de medidas de elipsometria, usando o modelo de bulk (FUJIWARA, 2009). O modelo de bulk admite que a camada de rugosidade superficial é tão pequena que pode ser desprezada em relação a massa total da amostra, como representa a Figura 30.

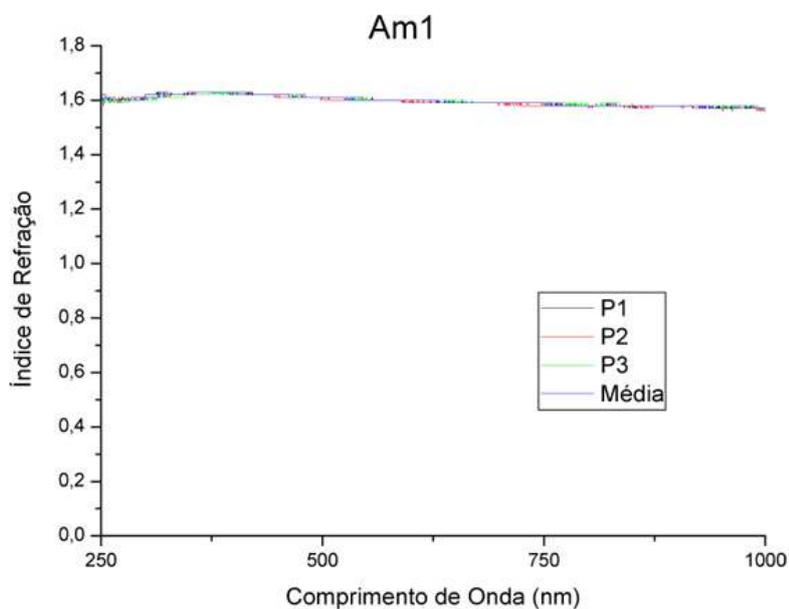
Figura 30: Definição do modelo de Bulk.



Fonte: Acervo próprio

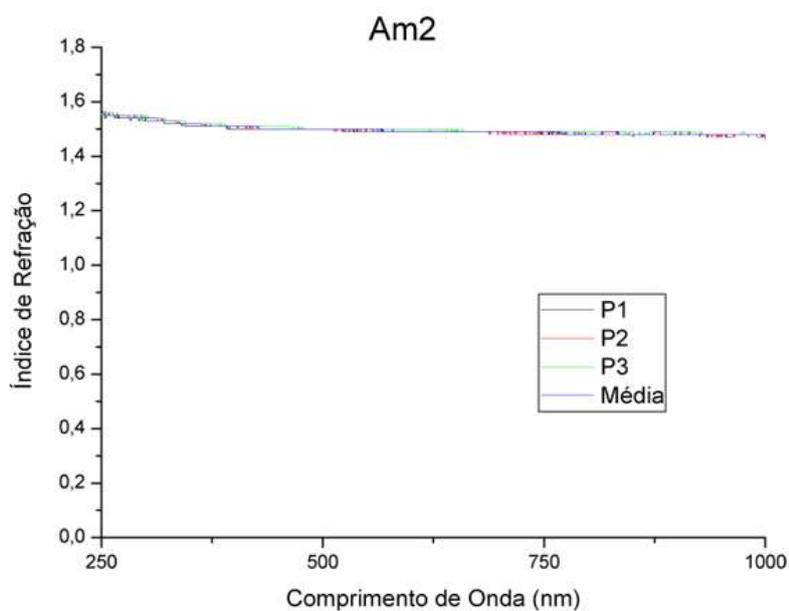
Foram selecionados três diferentes pontos de cada uma das amostras, denominados P1, P2 e P3 para realizar a aferição. A média dos três pontos foi realizada e pode ser observada nas Figuras 31, 32, 33 e 34 a seguir.

Figura 31: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 1.



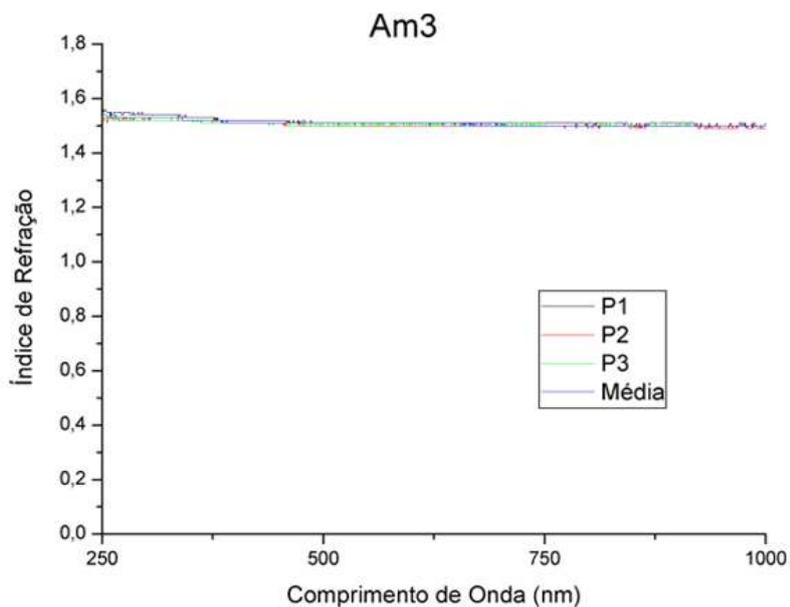
Fonte: Acervo próprio.

Figura 32: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 2 – Am2 – e a média desses pontos.



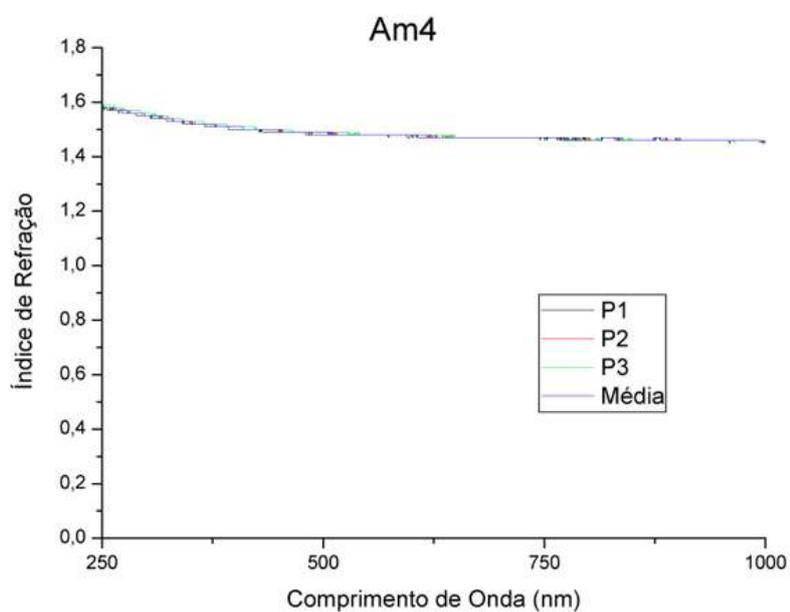
Fonte: Acervo próprio.

Figura 33: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 3 – Am3 – e a média desses pontos.



Fonte: Acervo próprio.

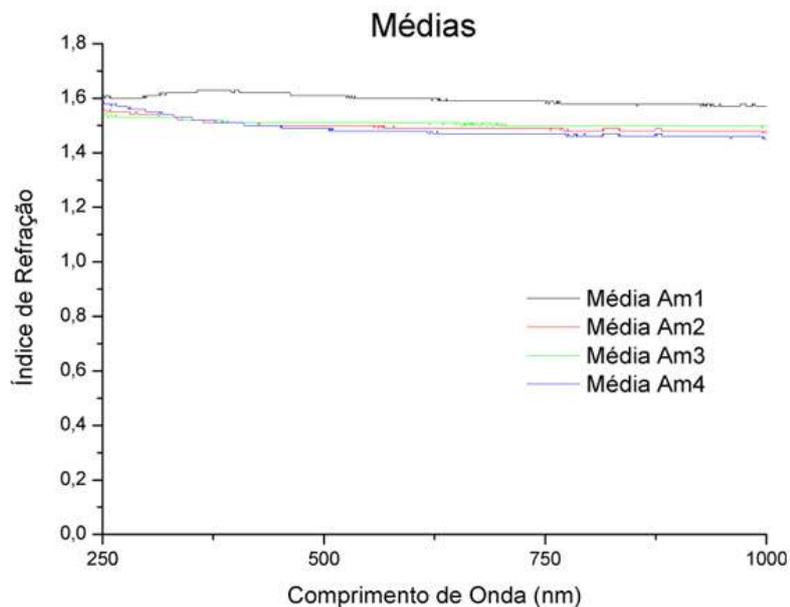
Figura 34: Medidas do índice de refração realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 4 – Am4 – e a média desses pontos.



Fonte: Acervo próprio.

A Figura 35 representa um gráfico com todas as médias encontradas. Pode-se observar que o índice de refração das amostras que contém cobre (Am2, Am3 e Am4) são parecidos, enquanto que o índice de refração da amostra sem cobre (Am1) é um pouco maior.

Figura 35: Médias do índice de refração das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4.



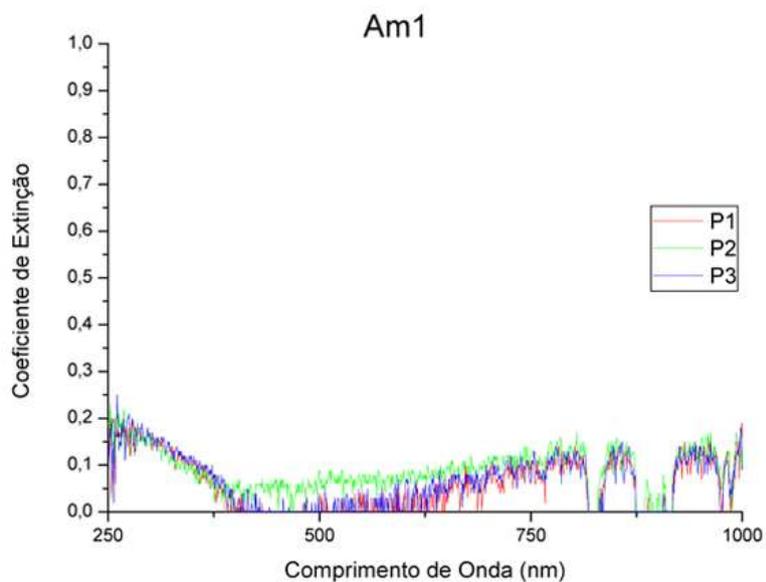
Fonte: Acervo próprio.

Pode-se dizer que, a partir do modelo de bulk, o índice de refração (n) encontrado foi muito semelhante em todos os pontos das amostras. O valor de aproximadamente 1,5 é o esperado na literatura (PAUL, 1982).

Porém, o índice de refração foi menor para as amostras com cobre foi atribuído ao óxido de cobre 2 (CuO), que apresenta n menor que 1, aproximadamente 0.864 (BRIMHALL et al., 2009).

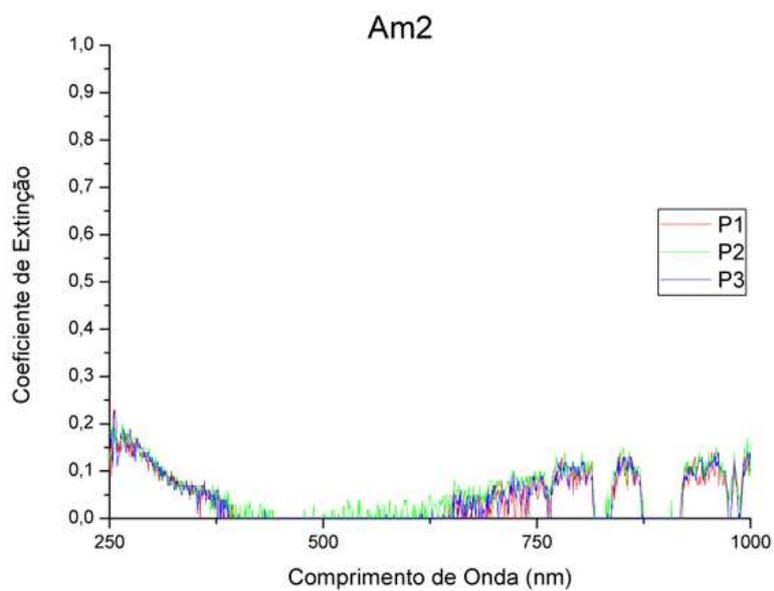
As Figuras 36, 37, 38 e 39, a seguir, apresentam os coeficientes de extinção das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4.

Figura 36: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 1 – Am1.



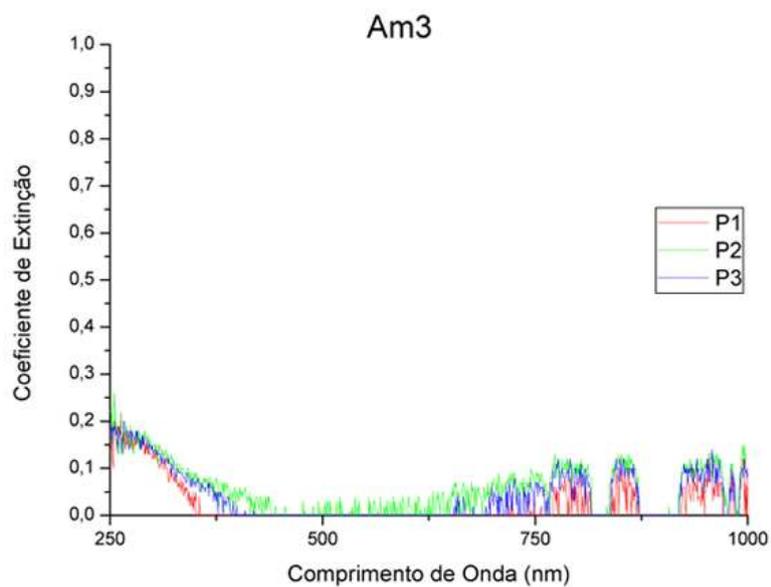
Fonte: Acervo próprio.

Figura 37: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 2 – Am2.



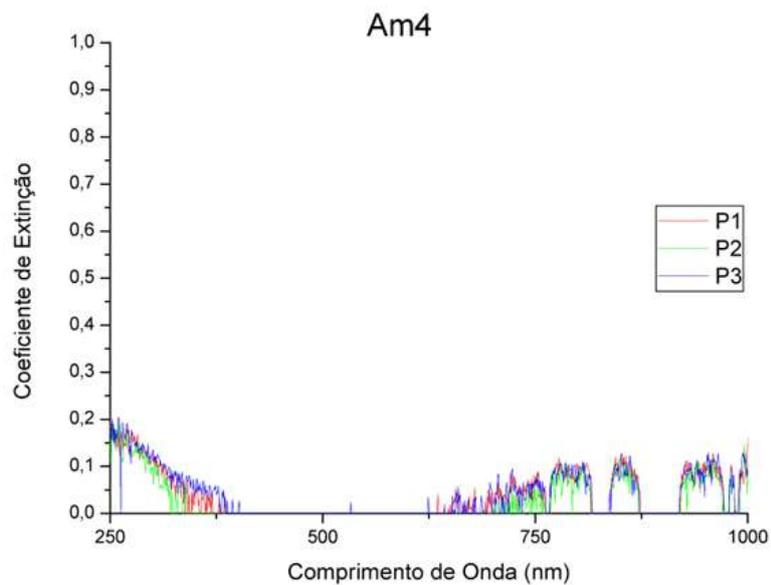
Fonte: Acervo próprio.

Figura 38: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 3 – Am3.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 39: Medidas do coeficiente de extinção realizadas em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da superfície da amostra 4 – Am4.



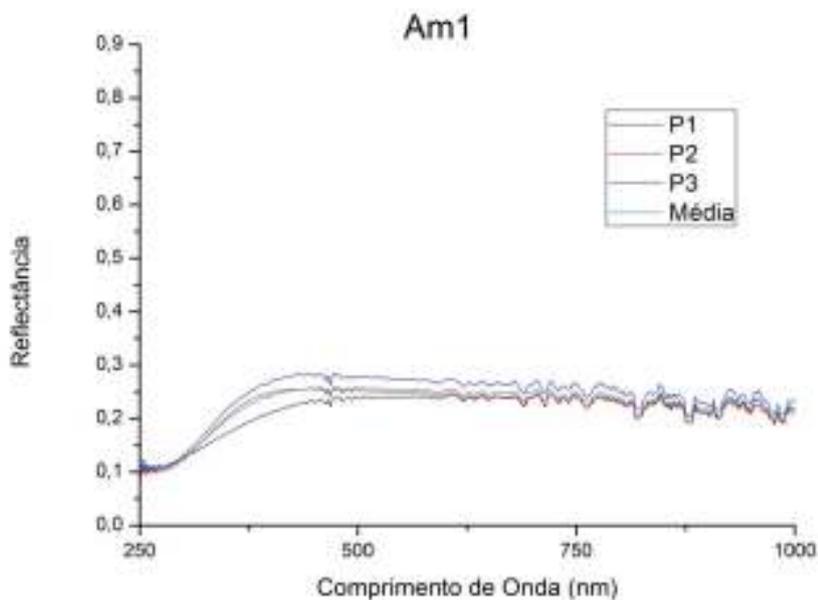
Fonte: Acervo próprio.

Segundo Fujiwara (2009), o coeficiente de extinção para vidros transparentes é de aproximadamente zero, uma vez que indica a quantidade de luz absorvida. Para todas as amostras, o coeficiente de extinção no comprimento visível está aproximadamente entre 0 e 0,2.

Também foram feitas as medidas de refletância e transmitância para todas as amostras. E selecionados três diferentes pontos de cada uma das amostras como no procedimento anterior realizado para aferir o índice de refração e o coeficiente de extinção.

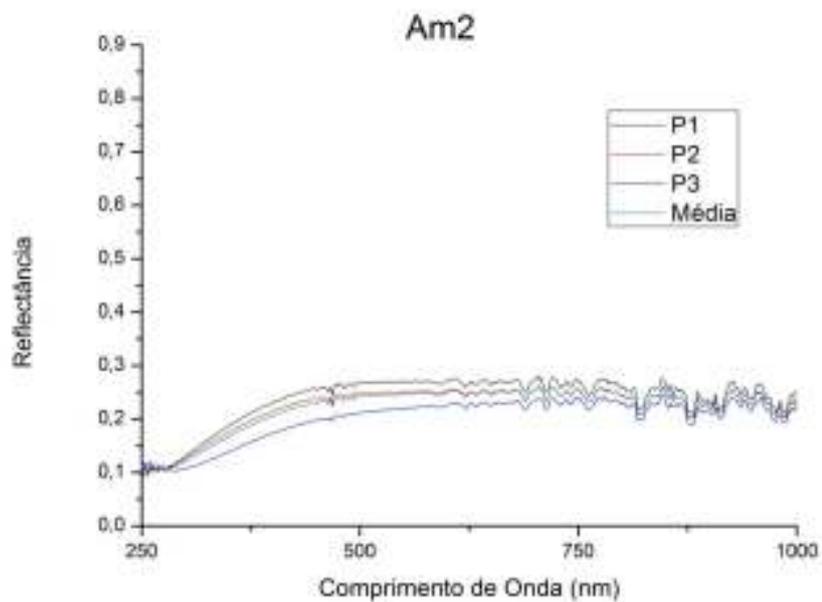
As Figuras 40, 41, 42 e 43, a seguir, apresentam a refletância das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4.

Figura 40: Medidas da refletância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am1 e a média destes.



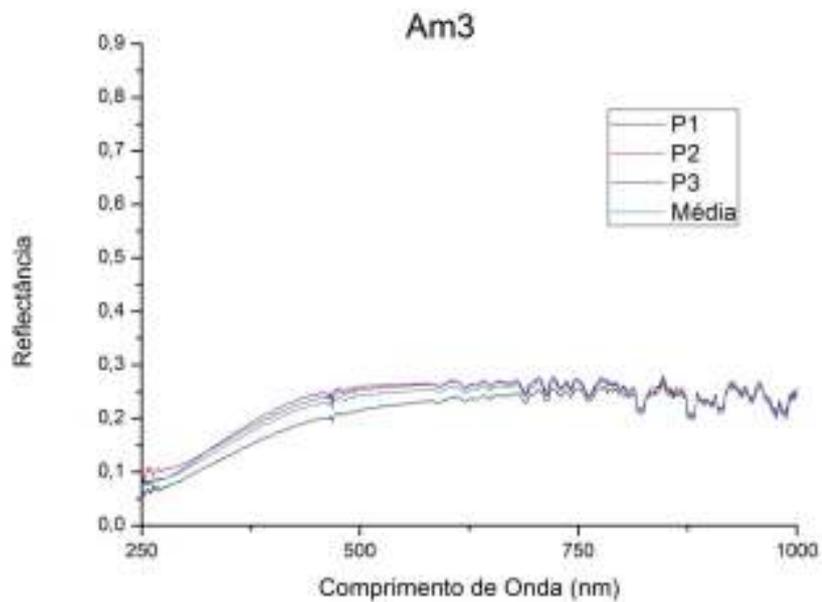
Fonte: Acervo próprio.

Figura 41: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am2 e a média destes.



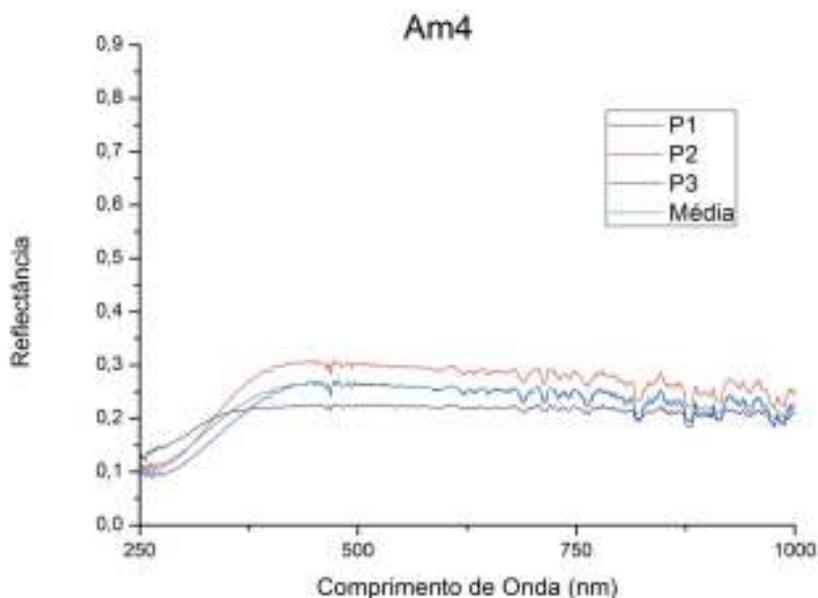
Fonte: Acervo próprio.

Figura 42: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am3 e a média destes.



Fonte: Acervo próprio.

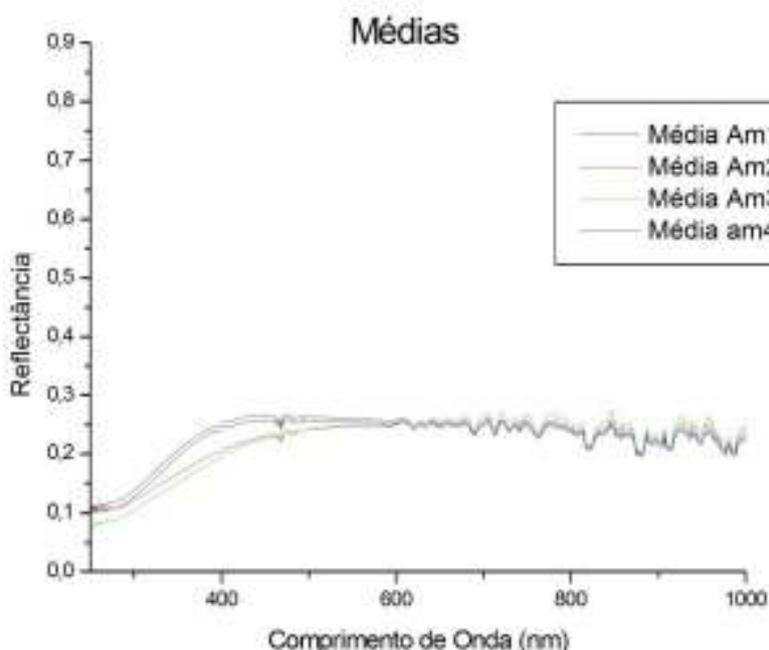
Figura 43: Medidas da reflectância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am4 e a média destes.



Fonte: Acervo próprio.

A reflectância é a razão entre a intensidade do feixe refletido no ângulo estudado sobre a intensidade de referência. Ele revela a capacidade do material refletir o feixe incidente. A média de todas as reflectâncias está entre 0,2 e 0,3. O que significa que este material reflete em torno de 20 a 30% da luz incidente para o ângulo de 75°C. É apresentado na Figura 44 o gráfico de todas as médias de reflectância.

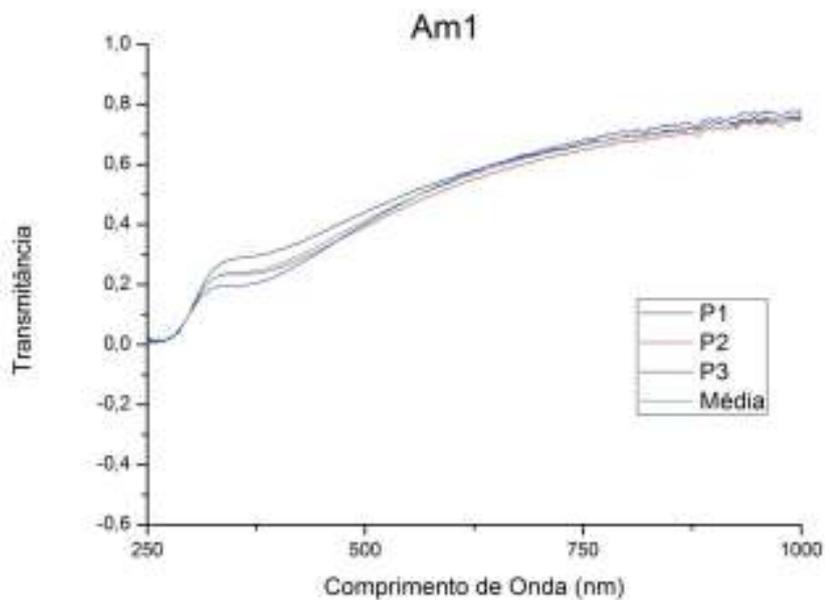
Figura 44: Média das medidas de reflectância.



Fonte: Acervo próprio.

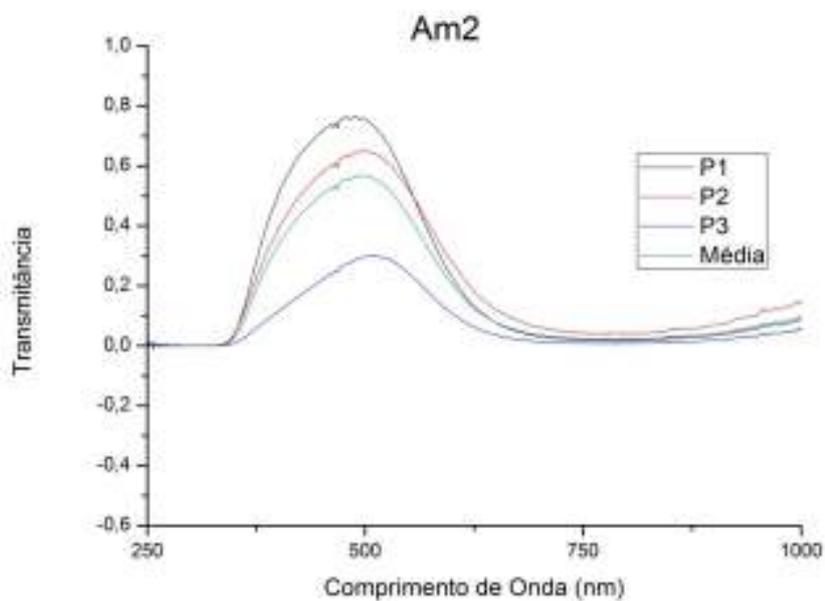
As Figuras 45, 46, 47 e 48 apresentam a transmitância das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4.

Figura 45: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am1 e a média destes.



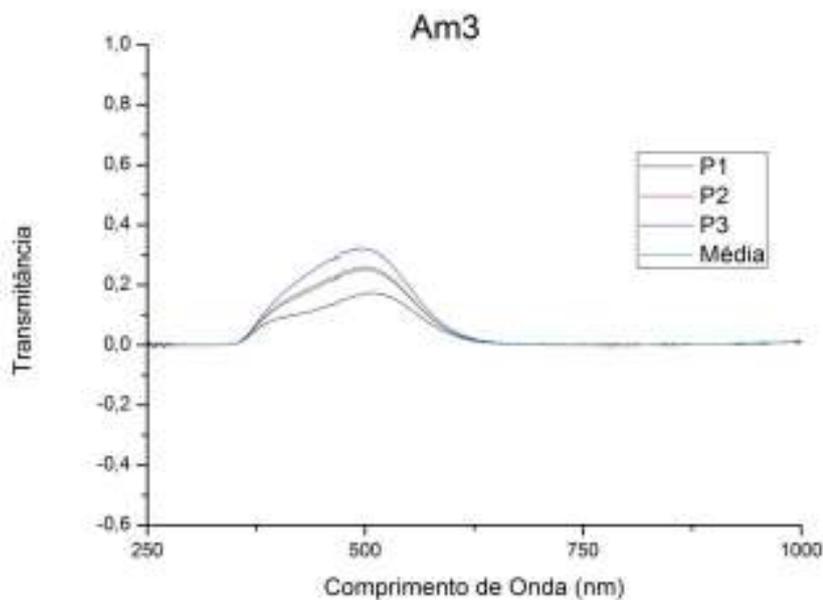
Fonte: Acervo próprio.

Figura 46: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am2 e a média destes.



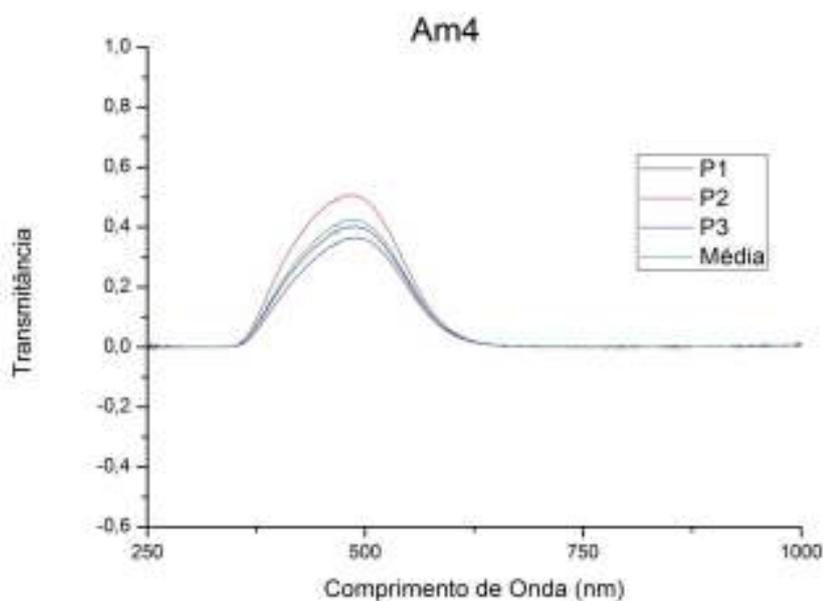
Fonte: Acervo próprio.

Figura 47: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am3 e a média destes.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 48: Medidas da transmitância em diferentes pontos (P1, P2 e P3) da amostra 1 – Am4 e a média destes.

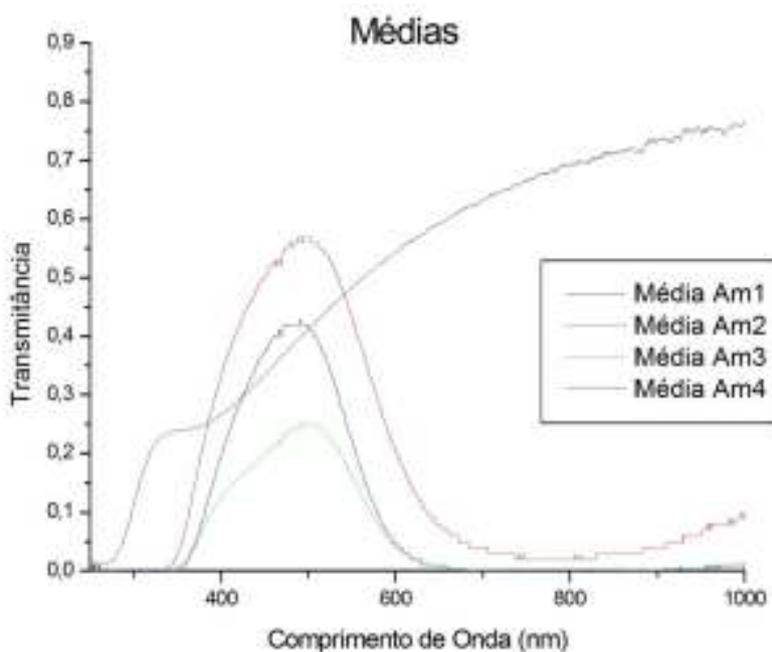


Fonte: Acervo próprio.

Sendo a transmitância a razão entre a intensidade da luz que atravessa a amostra pela luz incidente, pode-se atribuir a diferença do gráfico pela presença de cobre nas

amostras 2, 3 e 4, que garante cor azul a estas. Percebe-se que as amostras 2, 3 e 4 possuem o comportamento similar, com aumento de transmitância no visível. Este comportamento é completamente distinto da amostra 1, cuja transmitância aumenta com o comprimento de onda. A Figura 49 mostra o gráfico das médias das transmitâncias para cada uma das amostras.

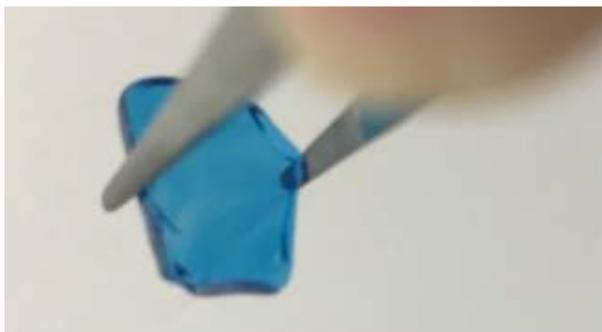
Figura 49: Média das medidas de transmitância.



Fonte: Acervo próprio.

Na amostra 2, percebe-se uma grande variação dos valores medidos. Pode-se atribuir ao defeito facilmente visível nele, denominado corda ou estria, como é mostrado na Figura 50.

Figura 50: Am2 – Presença de defeito chamado de corda.



Fonte: Acervo próprio.

A homogeneidade dos vidros é um fator importante para garantir as propriedades destes no todo. Estrias e cordas são defeitos encontrados nos vidros que podem ser gerados, segundo Bach e Neuroth (1998), por uma fusão imperfeita, ou seja, solubilidade incompleta do material fundido.

De acordo com Navarro (2003), esses defeitos de inclusões vítreas são referentes a regiões do vidro que diferem da massa de vidro presente em seu arredor, devido à composição química ou história térmica. Essas diferenças encontradas nas massas podem ser bastante perceptíveis e causando, assim, desigualdade das propriedades, como índice de refração, densidade e coeficiente de dilatação.

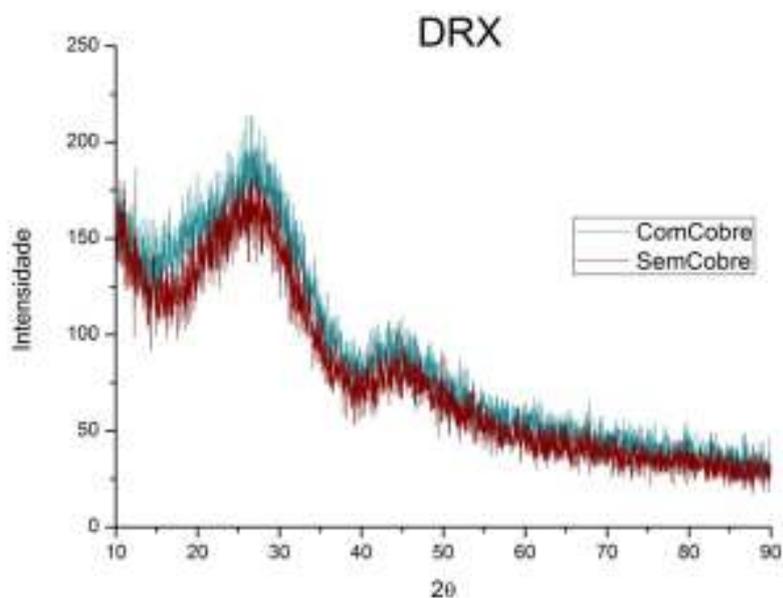
Segundo Bach e Neuroth (1998), as estrias são descontinuidades abruptas na composição do vidro com oscilações locais curtas e irregulares do índice de refração. Eles ainda afirmam que os vidros óticos podem ser classificados por suas homogeneidades, dependendo das variações em grande escala do índice de refração com pequenos gradientes. Quanto menor a variação, maior a homogeneidade.

Assim, a grande variação das medidas de transmitância encontrada nos 3 diferentes pontos pode ter sido gerada por esse defeito, obtendo perda da qualidade óptica.

Para verificar as estruturas cristalográficas dos vidros foi utilizada a difração de raios x em pó. A técnica foi realizada no Departamento de Materiais da USP de Lorena através do DRX PAN Analytical PIXcel 3D modelo Empyrean.

Os difratogramas obtidos não apresentaram picos de cristalização, comprovando a natureza não cristalina do vidro, conforme Figura 51.

Figura 51: DRX – vidro com cobre e sem cobre.

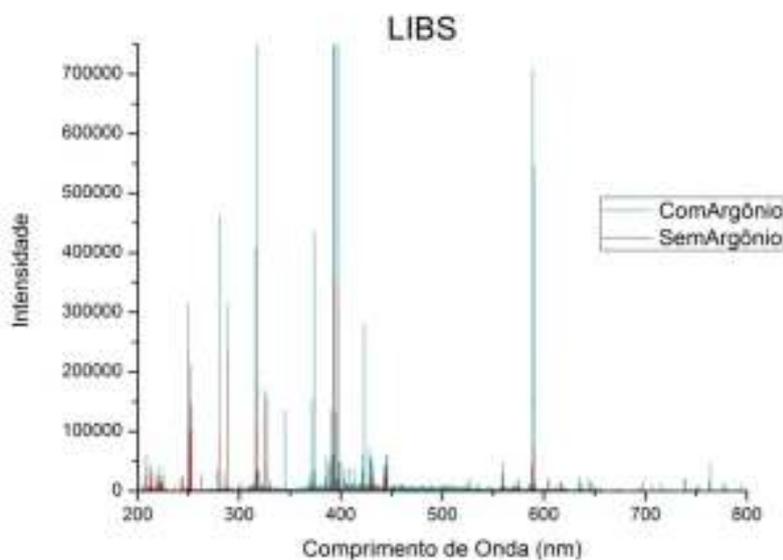


Fonte: Acervo próprio.

Foi realizada a técnica LIBS (Universidade Federal de Roraima) na amostra que continha cobre, a fim de identificar os elementos presentes no vidro após sua fabricação.

O espectro da Figura 52 apresenta os resultados ultravioleta e visível, encontrados em um range de 200 a 800nm. Para verificação foi realizada a técnica com e sem argônio, obtendo o mesmo comprimento de onda, porém intensidades diferentes. O uso do argônio aumenta a sensibilidade da técnica, como verificado por HAI et al. (2019).

Figura 52: Espectro da amostra que contém cobre com e sem utilização da pluma de argônio.



Fonte: Acervo próprio.

Como no processo de síntese do vidro existe a possibilidade de alguns compostos se volatilizarem, como também o risco de contaminação, o uso da técnica é mais uma garantia da síntese com a composição planejada.

Os elementos presentes no vidro foram identificados através do banco de dados do NIST e são apresentados conforme apresentados na tabela 6, confirmando a presença dos elementos dos compostos usados na síntese do vidro. Porém não foi possível realizar a análise quantitativa dos elementos.

Tabela 6: Elementos identificados no LIBS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)
Boro	249,67
	249,77
	345,18
	208,88
	208,95
Silício	251,43
	251,61
	251,92
Sódio	588,59
	588,99
	315,885
Cálcio	317,93
	370,6
	373,69
	393,366
	396,85
	422,67
	445,48
Cobre	324,75
	327,39

Fonte: Acervo próprio.

O CO₂ foi evaporado durante a queima da mistura no forno.

A espectroscopia Raman foi realizada na amostra que continha cobre. Os registros apresentam espectros com bandas Raman nas posições 530, 770, 1060 e 1600 cm⁻¹, como mostra a Figura 53.

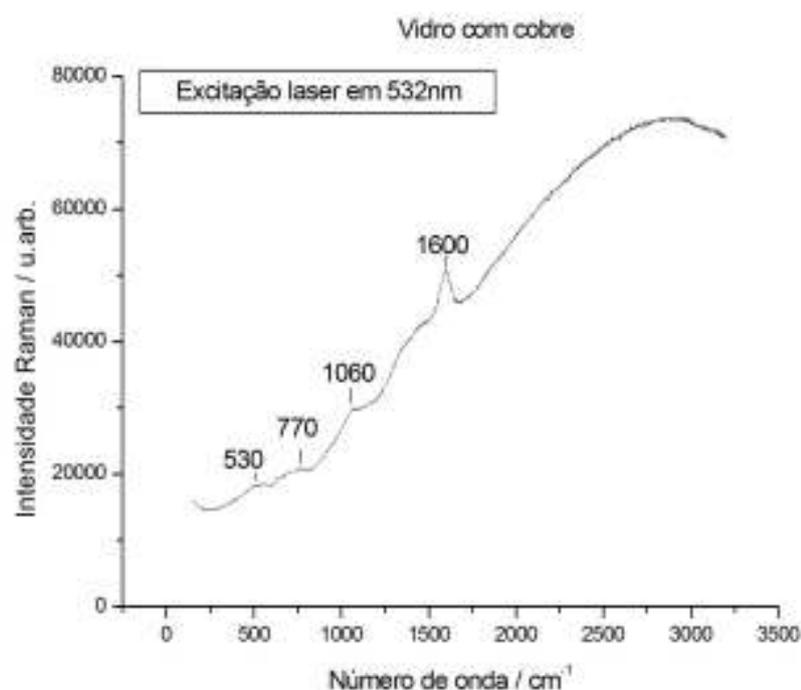
A partir das informações obtidas sobre as vibrações moleculares pela espectroscopia Raman, pode-se identificar a estrutura molecular. Em vidros de silicato,

na faixa onde aparece o pico 530 cm^{-1} (banda Raman na faixa de $450\text{-}585\text{ cm}^{-1}$) é encontrada a vibração Si-O de dobramento A banda na faixa de 770 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si (KARMAKAR, 2016).

A banda na faixa de 1060 cm^{-1} indica uma deformação de ângulo, a presença de vibração de alongamento assimétrico do tetraedro SiO_4 (GUCSIK et al., 2004).

A banda na faixa de 1600 cm^{-1} não foi encontrada na literatura para nenhum dos componentes presentes no vidro. Bandas próximas a essa foram encontradas por Colomban e Schreiber (2005) que não souberam atribuí-las também.

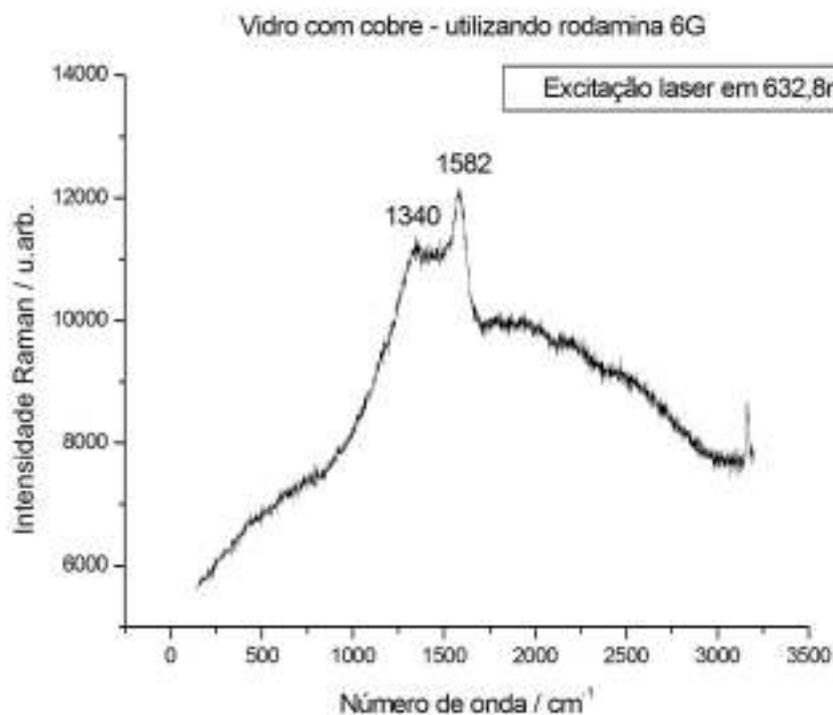
Figura 53: espectroscopia Raman realizada na amostra que contém cobre.



Fonte: Acervo próprio.

A amostra 3 foi avaliada quanto a atividade SERS. Sobre o vidro foi colocada a solução aquosa de rodamina 6G (RG6), com concentração $1,0 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. A molécula de Rodamina 6G (R6G) apresenta intensa fluorescência, que impede a observação do espalhamento Raman. Esta é uma estratégia interessante para verificar se a superfície do vidro contém nanopartículas de cobre, pois este metal apresenta características pertinentes para proporcionar a medida SERS (ZHANG et al., 2011). A Figura 54 apresenta o espectro encontrado neste teste.

Figura 54: Análise do sinal SERS solução aquosa de R6G.



Fonte: Acervo próprio.

Na Figura 54, além da banda em 1600 cm^{-1} , já observada no vidro antes da adição da molécula de rodamina, são observadas duas bandas (1340 e 1582 cm^{-1}). Estas bandas podem ser atribuídas à R6G (ZHANG et al., 2011).

No entanto, verifica-se que o espectro é muito pouco intenso. Na Figura 55 temos a região da amostra analisada, observando-se apenas um ponto amarelo destacado, onde foi obtido o espectro SERS da R6G. Este ponto se refere a um aglomerado de partículas de cobre.

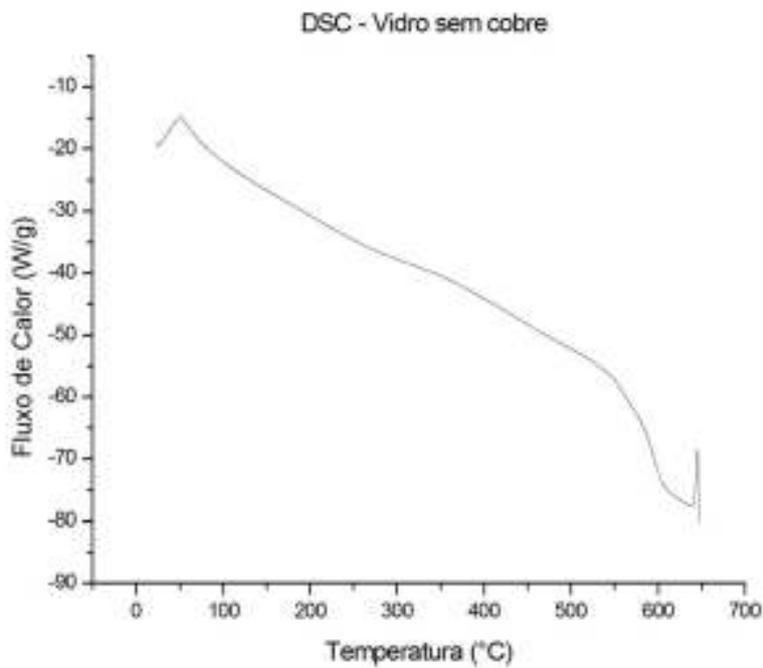
Figura 55: região analisadas referente ao espectros apresentado.



Fonte: Acervo próprio.

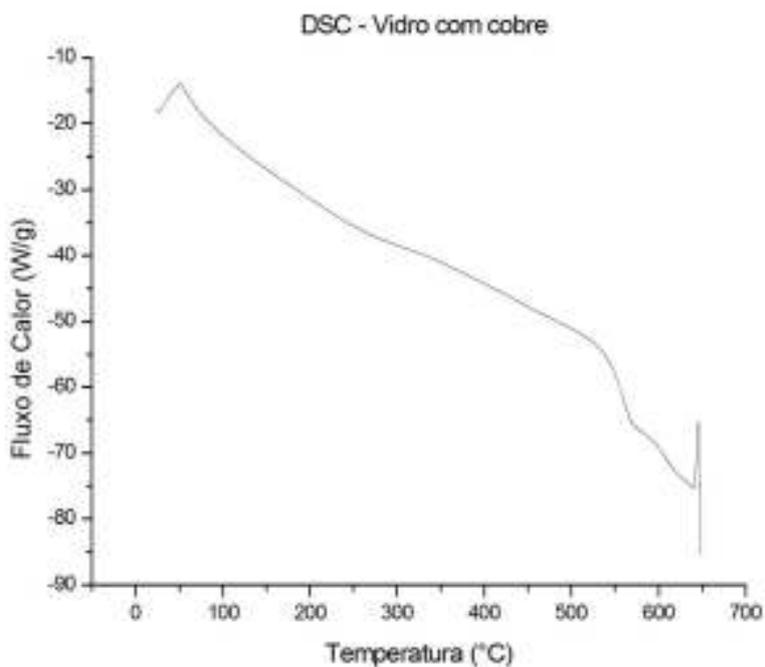
Para conhecer a T_g dos vidros, estes foram submetidas à técnica de DSC. Através dessa, o gráfico fluxo de calor/temperatura foram obtidos para as amostras sem cobre e com cobre, representados na Figura 56 e 57, respectivamente.

Figura 56: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na UFF.



Fonte: Acervo próprio.

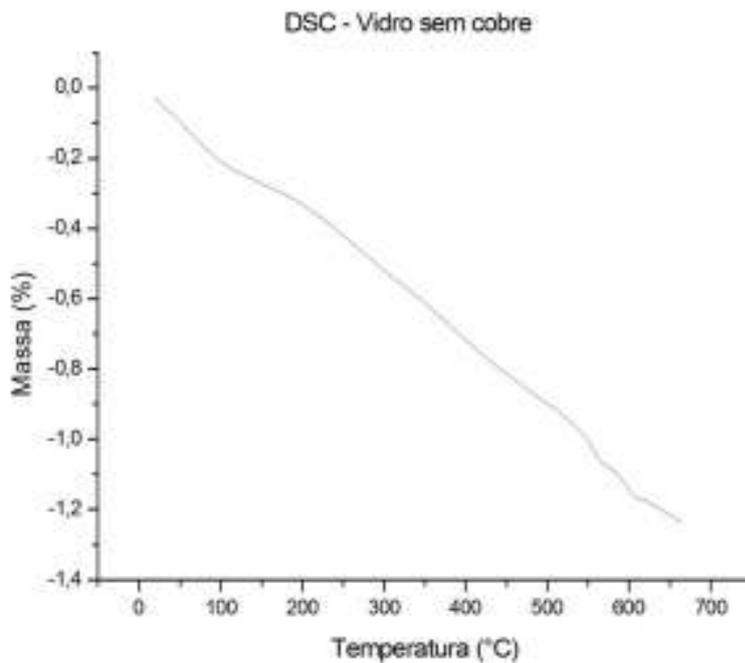
Figura 57: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na UFF.



Fonte: Acervo próprio.

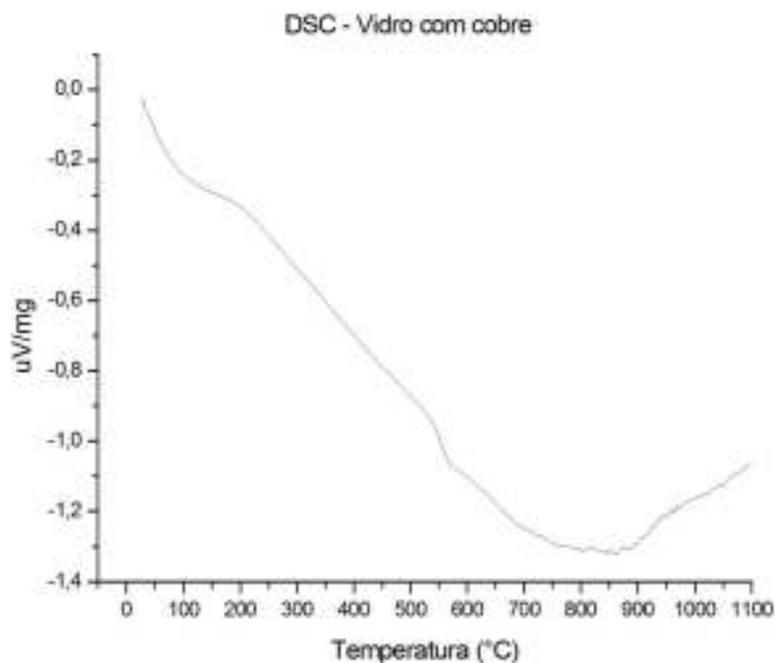
A partir das Figuras 56 e 57, não foi possível obter a informação desejada. Com isso, as amostras foram enviadas para o IFSP e refeita a técnica. Contudo, o equipamento também apresentou alguns problemas, não apresentando o resultado esperado mais uma vez. São apresentados nas Figuras 58 e 59 os gráficos gerados neste.

Figura 58: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na IFSP.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 59: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na IFSP.



Fonte: Acervo próprio.

Assim, como não foi possível conhecer a T_g , o recozimento foi realizado inicialmente a uma temperatura de 400°C na mufla do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda. O material empregado não apresentou modificações visíveis (presença do nanofilme de cobre). Foi realizada a técnica da elipsometria neste para verificar se havia ocorrido alguma mudança, mas o resultado do n e k foram os mesmos obtidos anteriormente ao recozimento e já apresentados anteriormente.

Comparados aos metais nobres, é mais difícil de obter nanopartículas de cobre, pois este não é tão estável. Além disso, sua fácil oxidação permite a formação de óxido de cobre no final do processo, invés de cobre metálico (KHANNA et al., 2007). Nogami (2018) e Pereira (2016) utilizaram em seus trabalhos uma atmosfera redutora de hidrogênio para realizar a técnica *bottom-up*.

Como não foi possível obter uma atmosfera redutora, foi realizado o recozimento novamente ajustando o termostato da mufla para uma temperatura de 500°C. Porém, perto desta temperatura, ocorreu um problema na mufla. Percebeu-se que a mesma não mostrava a temperatura correta. Ao tentar solucionar o mesmo, observou-se que a temperatura estava elevada, e perdeu-se a confiança no aparelho. Ao analisar o material, observou-se que o mesmo fundira. Ou seja, já havia passado da sua T_g , como mostra a Figura 60. Nela percebem-se pontos pretos perto do vidro

Figura 60: Vidro após recozimento a uma temperatura maior que 500°C.

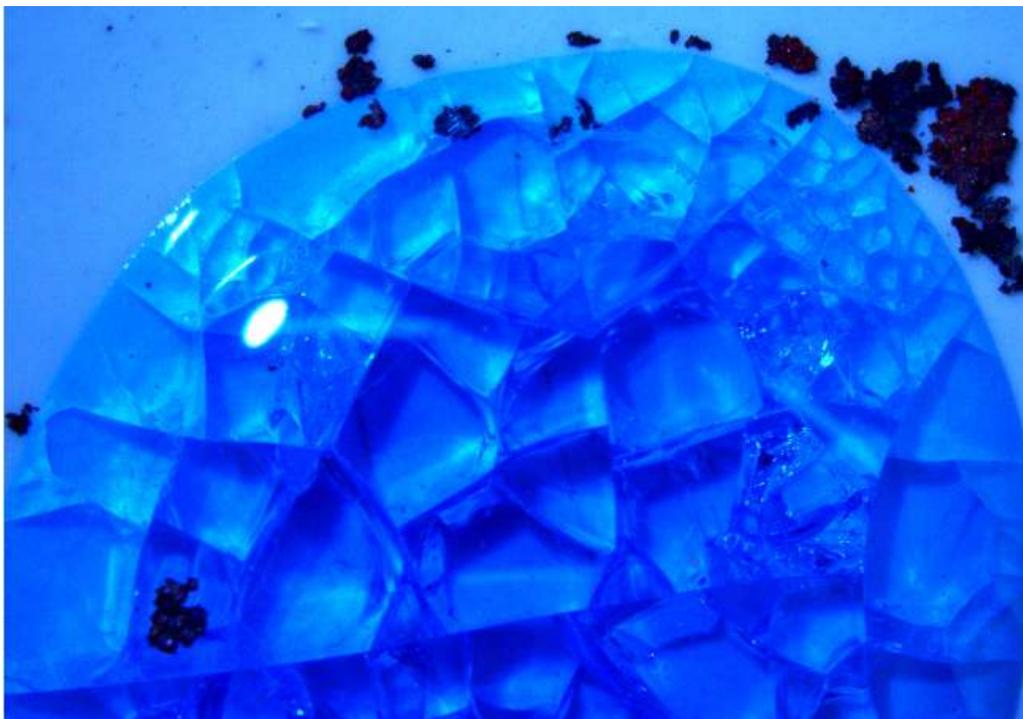


Fonte: Acervo próprio.

Contudo, foi possível notar uma diferença no vidro. Acredita-se que alguns clusters de cobre foram formados nesse processo e deslocados para fora da amostra, como mostram, com detalhe as Figuras 59 e 60, obtidas através do microscópio estéreo

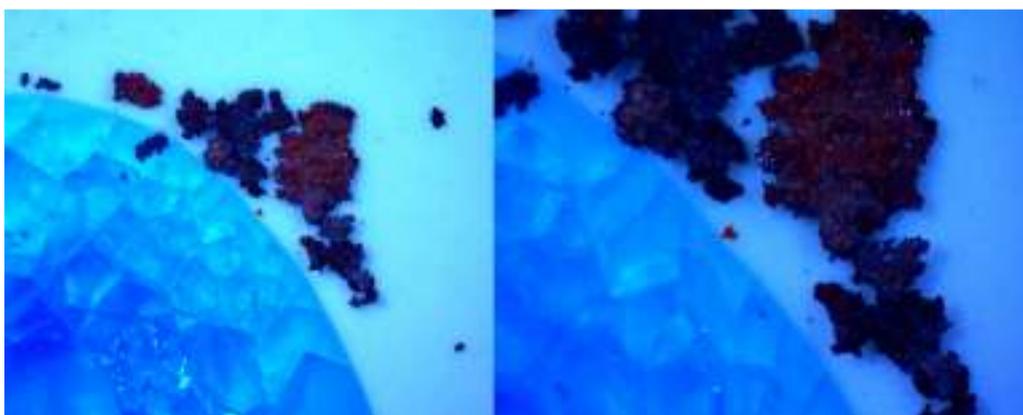
Zeiss CS 1000. O vidro apresentado nas Figuras 59 e 60 trincou durante seu resfriamento.

Figura 61: Vidro após recozimento a 500°C.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 62: Cluster de cobre com diferentes aproximações.

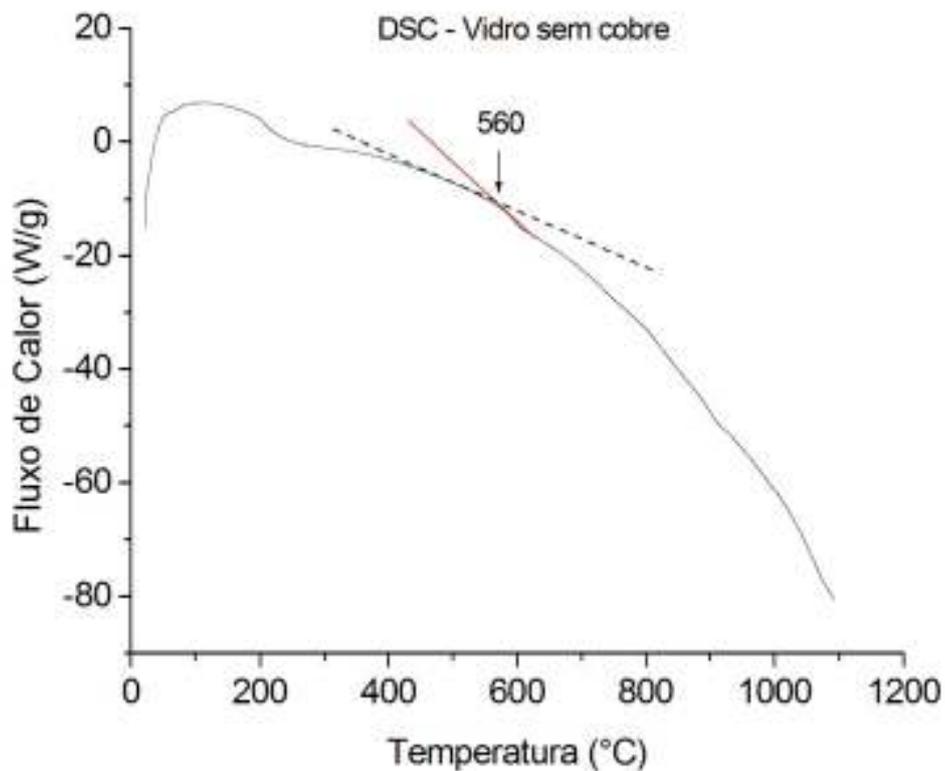


Fonte: Acervo próprio.

O resultado não foi o esperado, e ainda não se pode afirmar o que ocorreu. Pretende-se refazer o recozimento, além da análise do material encontrado perto do vidro. Pretende-se também adicionar um agente redutor na composição do vidro para verificar se ocorrerá a técnica *bottom-up*.

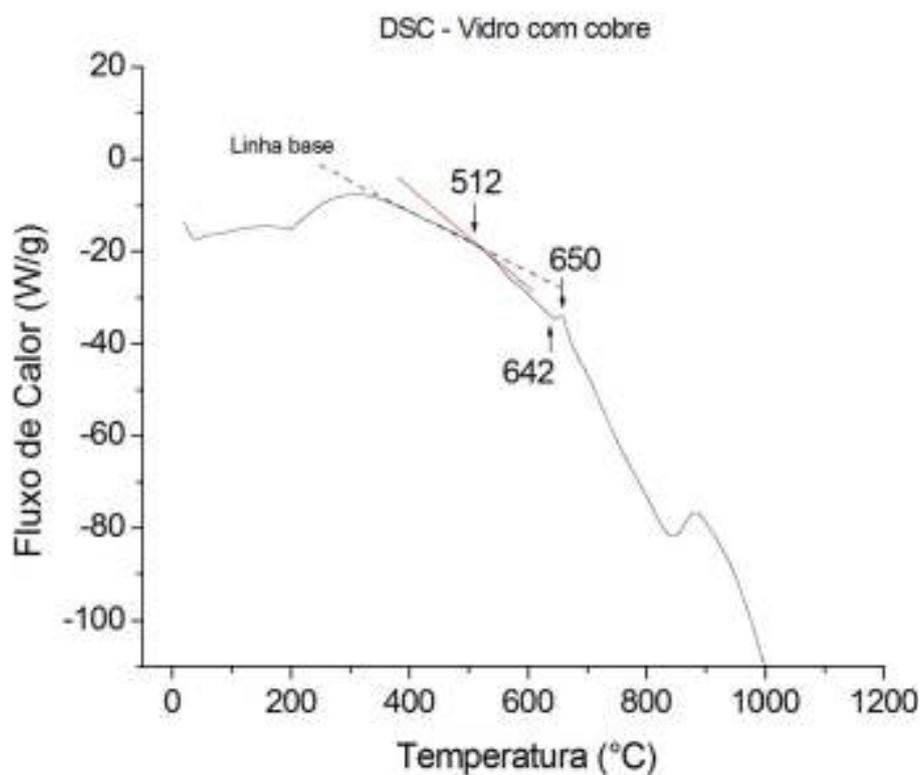
Tentou-se realizar o DSC novamente, dessa vez na Unifran até a temperatura de 1100°C, e o resultado é apresentado na Figura 63 e 64.

Figura 63: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra sem cobre realizado na Unifran.



Fonte: Acervo próprio.

Figura 64: Gráfico fluxo de calor/temperatura para a amostra com cobre realizado na Unifran.



Fonte: Acervo próprio.

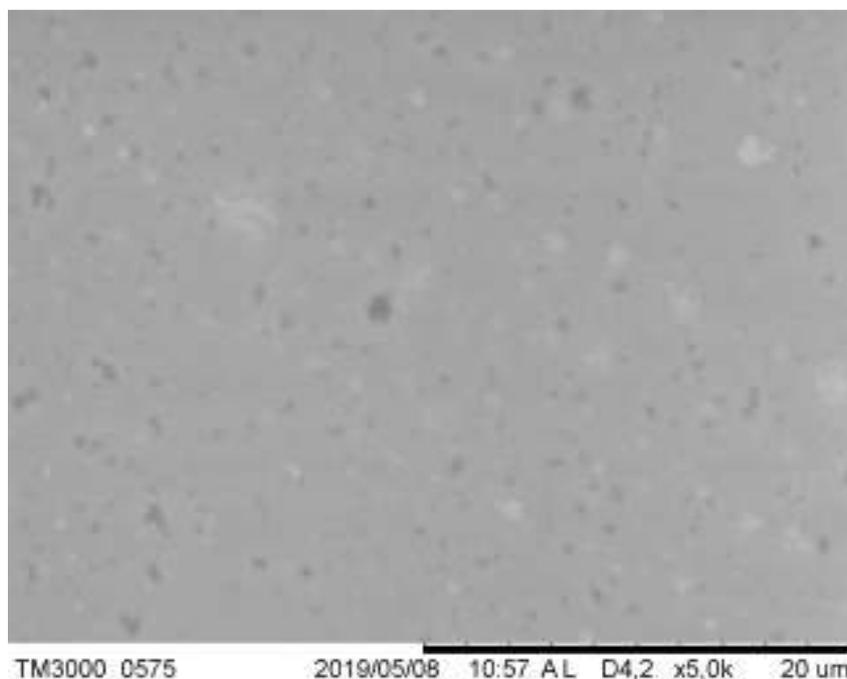
Através dessa mudança da linha base é possível identificar a T_g do vidro. Na Figura 63, observa-se uma mudança na linha base em torno de 560°C para o vidro sem cobre. Já na Figura 64, é possível observar uma pequena mudança na linha base perto de 512°C para o vidro que contém cobre. Desta maneira, pode-se considerar a T_g dos vidros sem cobre e com cobre 560°C e 512°C , respectivamente. Esses valores, como dito no capítulo 3, não são definidos exatamente por uma temperatura única, podendo variar em uma faixa de temperatura, dependendo dos parâmetros aplicados.

Além disso, baseado no trabalho de Shasmal e Karmakar (2015), também se observa na Figura 63, o início da cristalização (T_x) e o pico de cristalização exotérmica (T_p), em aproximadamente 642°C e 650°C .

Como foi realizado o recozimento das amostras que continham cobre, porém, mesmo não se obtendo a camada de nanopartícula formando filme fino como desejado, as amostras foram investigadas pelo MEV e EDS, para identificar as demais características.

Dessa maneira, não é possível analisar a homogeneidade e forma das nanopartículas, observando-se apenas alguns pontos através das imagens do MEV, que podem ser problemas estruturais como arranhões, bolhas, impurezas e falta de homogeneização da massa, como apresentado na Figura 65.

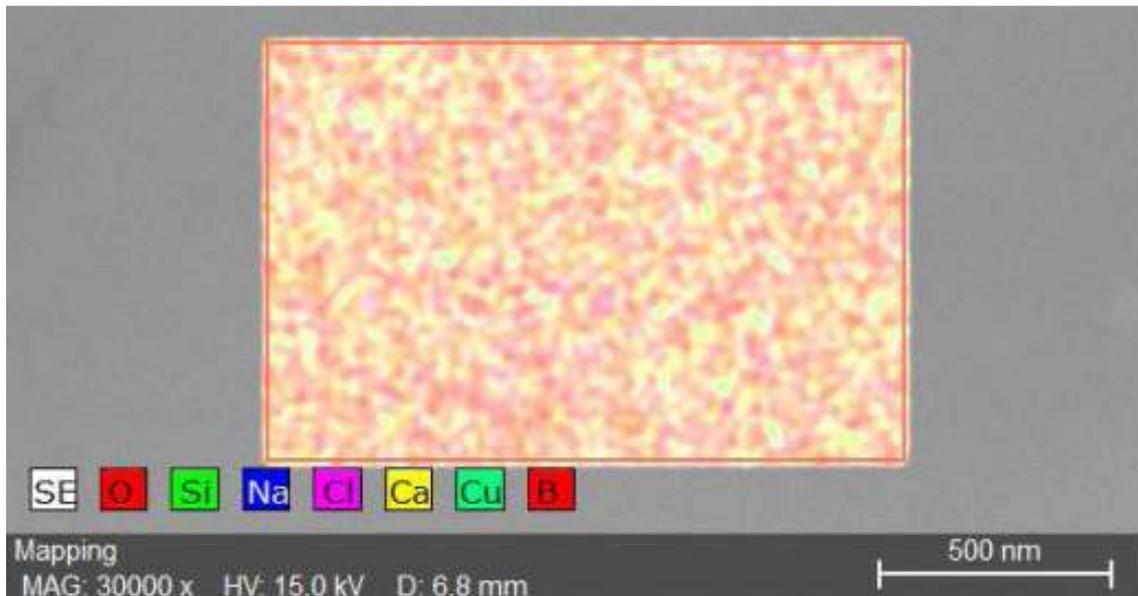
Figura 65: MEV.



Fonte: Acervo próprio.

Através do EDS foram coletadas informações sobre a composição química da matriz vítrea da amostra. A Figura 66 apresenta o mapa geral de todos os elementos encontrados na amostra, de acordo com as cores identificadas na legenda. Assim pode-se comparar com os dados obtidos através do LIBS, sendo silício, cálcio, sódio e cobre os elementos existentes nas duas análises. Cloro e oxigênio foram encontrados na varredura, não tendo evaporado totalmente durante a fusão.

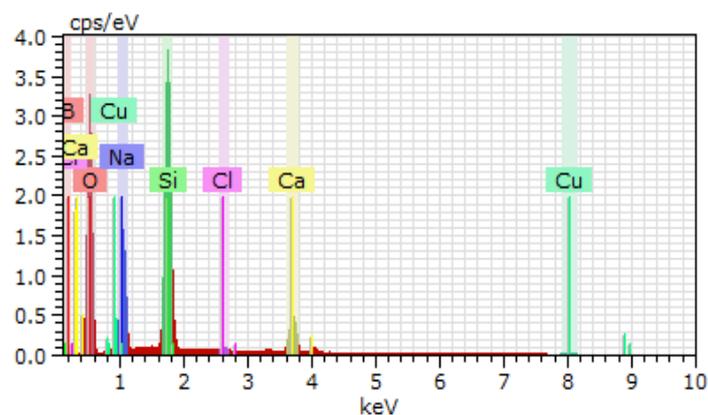
Figura 66: Mapa geral dos elementos encontrados no EDS a com ampliação de 3000x.



Fonte: Acervo próprio.

O espectro gerado pelo EDS apresenta maior concentração de átomos de silício, seguidos de oxigênio e sódio, e menor concentração para os átomos de cloro e cobre, como apresentado na Figura 67.

Figura 67: Espectro do EDS.



Fonte: Acervo próprio.

A análise de EDS foi feita para as amostras Am2 e Am3, em duas regiões diferentes para cada amostra, denominadas por R1 e R2. A tabela 7 apresenta a composição dos vidros após fusão determinada por EDS.

Tabela 7: Composição das amostras Am2 e Am3 após fusão determinada por EDS.

Elemento	Massa (%)				Valor médio
	Am2		Am3		
	R1	R2	R1	R2	
Oxigênio	50,65	51,10	44,84	41,16	46,94 ± 4,79
Silício	21,09	21,11	18,28	19,01	19,87 ± 1,45
Sódio	13,44	12,59	11,68	16,38	13,52 ± 2,03
Carbono	0,00	0,00	6,31	7,28	3,4 ± 3,94
Cálcio	6,44	6,45	5,82	4,36	5,77 ± 0,98
Cobre	0,89	0,87	0,58	0,56	0,72 ± 0,18
Cloro	0,29	0,28	0,41	0,52	0,38 ± 0,11
Boro	0	0	0	0	
Total	92,80	92,40	87,92	89,27	

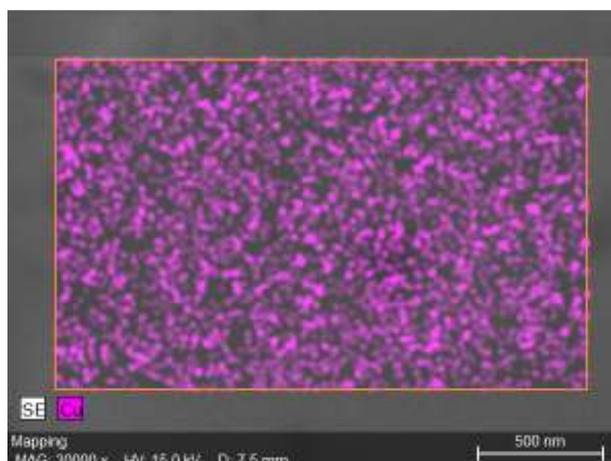
Fonte: Acervo próprio

Não foi possível quantificar o elemento boro. De acordo com Berlin (2011), ainda existem desafios para análise de elementos leves.

Percebe-se que na amostra 2 não há a presença de carbono. Houve total evaporação do CO₂ durante a queima da mistura no forno. Porém na amostra 3 ainda se encontra carbono.

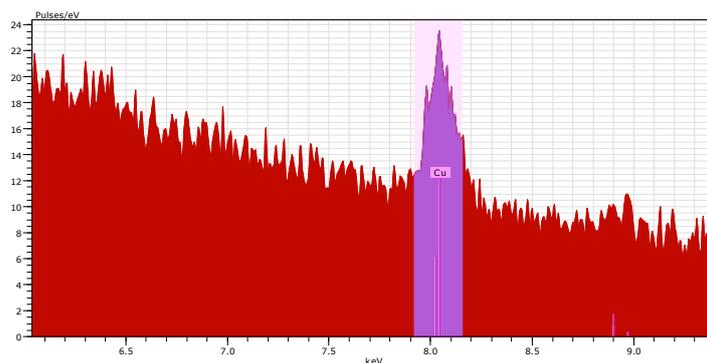
Ainda, foi selecionado somente o cobre para visualização no mapa geral, que é mostrado na Figura 68. Este confirma a presença de cobre uniforme em toda a amostra. Além disso, na Figura 69 observa-se o pico de cobre quando amplia o espectro.

Figura 68: Presença de cobre confirmada no MEV.



Fonte: Acervo próprio.

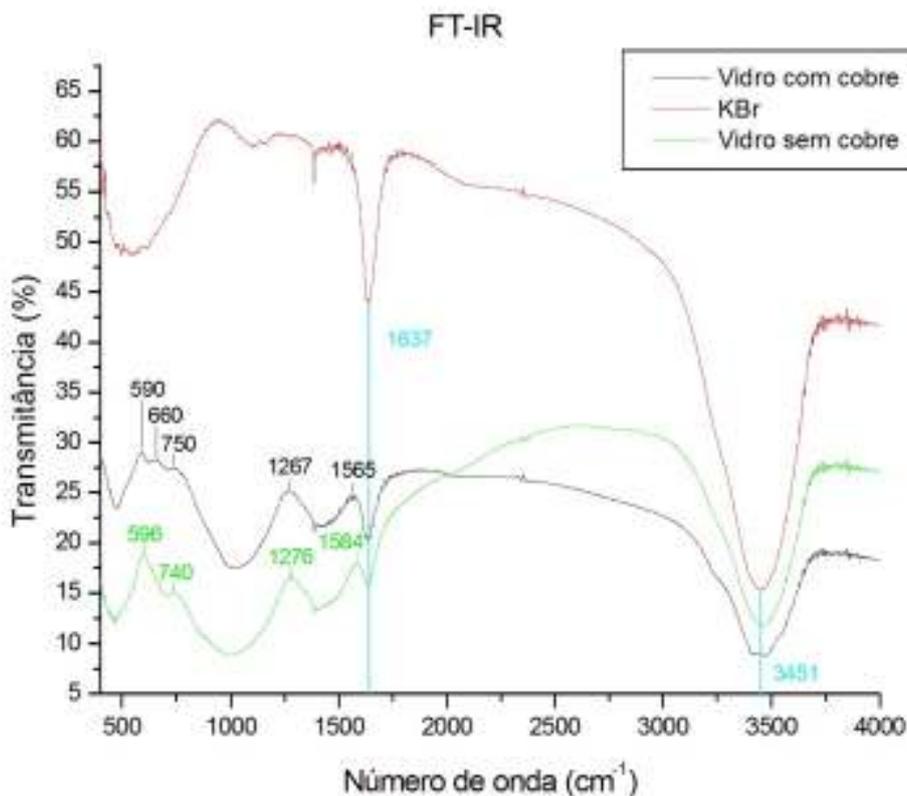
Figura 69: Presença de cobre confirmada no EDS.



Fonte: Acervo próprio.

Pela técnica de espectroscopia no infravermelho, foram verificados os grupos presentes na matriz vítrea, de acordo com o espectro apresentado na Figura 70.

Figura 70: FT-IR.



Fonte: Acervo próprio.

Foi realizada a técnica a fim de se obter o espectro somente para o KBr, já que este foi utilizado para a preparação da amostra para esta técnica. Este é representado pela linha vermelha do gráfico da Figura 68. Nela observa-se vales a 3451cm^{-1} e 1637cm^{-1} , em todos os três espectros, estes podem ser atribuídos a utilização do KBr.

Bandas próximas de 3448 e 1639cm^{-1} , geralmente, aparecem em espectros obtido pela técnica da pastilha de KBr devido a umidade (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Para interpretação do gráfico, deve-se levar em conta a interferência dessas bandas. As bandas de 3000 a 3500cm^{-1} estão associadas à presença de grupos OH (MATTOS et al., 2002).

Já nos espectros verde e preto da Figura 70, nota-se uma banda larga que aparece entre aproximadamente 800 a 1200cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da ligação B-O de unidades tetraédricas BO_4 e a faixa de 1200 a 1600cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento simétrica B-O de unidades BO_3 (SUMALATHA et al., 2011).

De acordo com Karmakar (2016), para vidros contendo SiO_2 , a faixa de 760 a 850cm^{-1} pode estar relacionada a uma vibração de flexão da ligação Si-O-Si e a faixa de 440 a 490cm^{-1} pode estar associada a vibração de flexão da ligação O-Si-O ou ao balanço da ligação Si-O-Si. Já, para vidros contendo B_2O_3 , a faixa de 600 a 800cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de dobramento da ligação B-O-B de vários segmentos de borato.

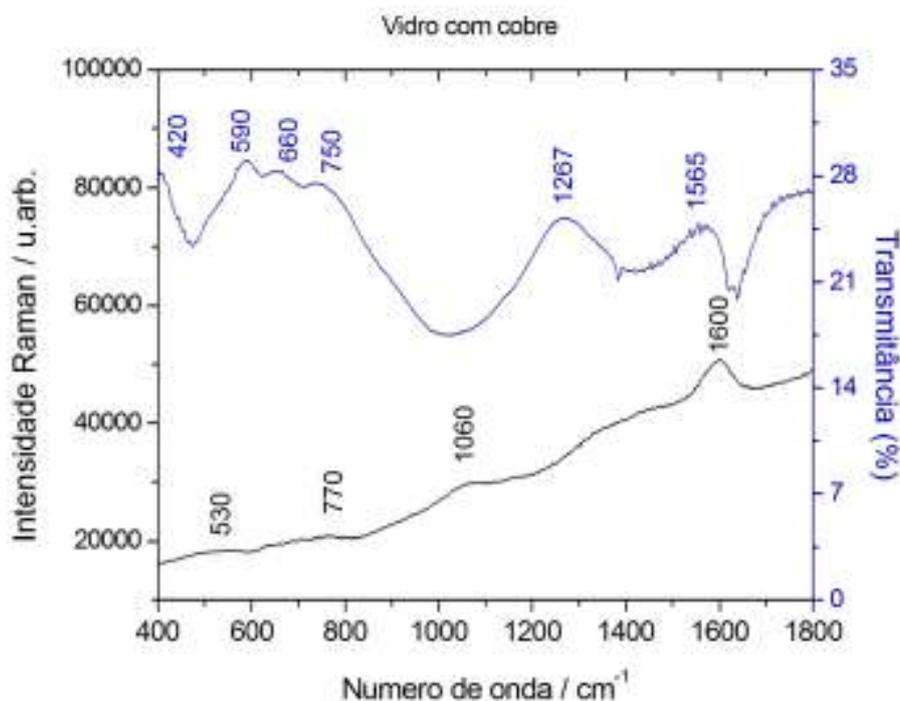
De acordo com Giannoulatou et al. (2018), picos amplos são atribuídos à ordem de curto alcance presente nos vidros. Ele ainda declara que as vibrações relacionadas às ligações Cu-O não são facilmente distinguíveis, pois elas são revelados em números de onda inferiores a 400cm^{-1} . Kashif e Ratep (2015) dizem que bandas a aproximadamente 455cm^{-1} podem estar relacionadas às vibrações específicas de Cu-O em unidades CuO_6 .

A banda de faixa $1060-1080\text{cm}^{-1}$ é associada ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (KARMAKAR, 2016).

Não há variação significativa em relação a adição dos íons Cu^{2+} no vidro, pois nenhum desvio considerável de vibração das bandas foi observado.

A Figura 71 apresenta em um mesmo gráfico os resultados do FT-IR e Raman para o vidro com cobre, podendo se observar os picos de vibrações encontradas nas duas técnicas.

Figura 71: Vibrações: FT-IR e Raman.

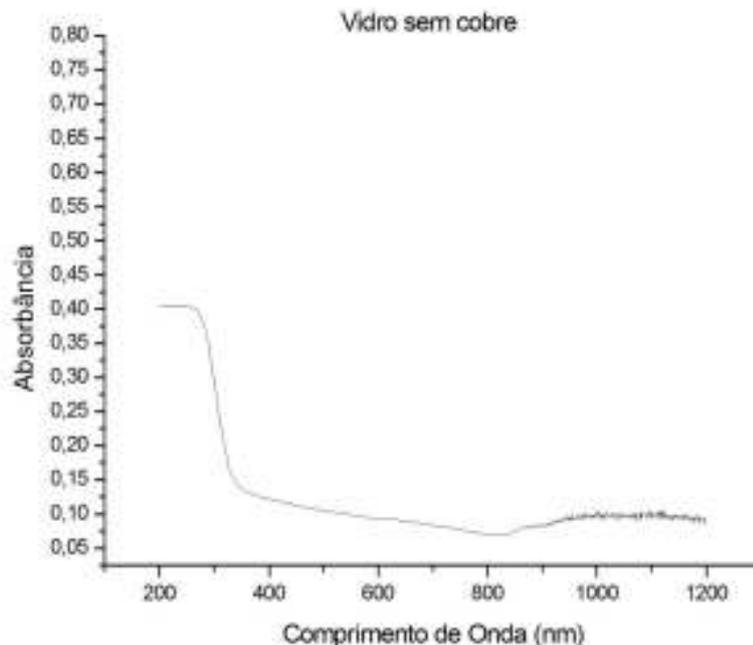


Fonte: Acervo próprio.

Ao analisar as duas, percebe-se a vibração de dobramento da ligação B-O-B de vários segmentos de borato é encontrada tanto entre as bandas 600 a 800 cm^{-1} do espectro do FT-IR como na faixa onde aparece o pico 770 cm^{-1} do espectro Raman. Além disso, a vibração de estiramento assimétrico do SiO_4 está presente na banda de faixa 1060-1080 cm^{-1} do espectro FT-IR e na banda 1060 cm^{-1} do espectro Raman.

Com a utilização da técnica de UV-Vis, foram analisadas as absorbâncias das amostras. A análise realizada para o vidro sem cobre pode ser vista na Figura 72.

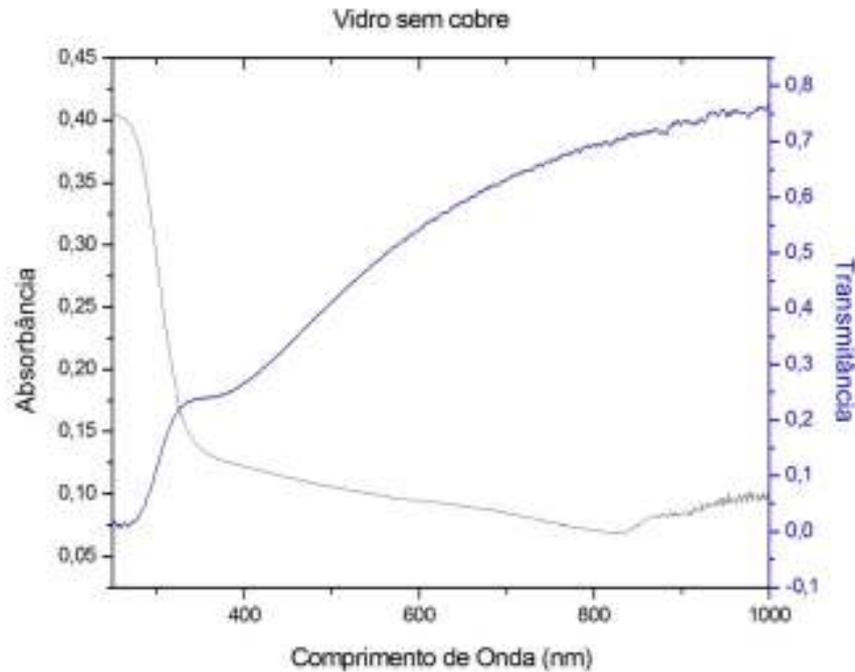
Figura 72: Absorbância pelo comprimento de onda do vidro sem cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Na Figura 72, a partir do comprimento de onda em torno de 260nm, a absorbância começa a decair, tendo seu menor valor em aproximadamente 800nm. Se comparar com o gráfico da transmitância, Figura 45, veremos que esta aumenta à medida que a absorbância diminui. Assim, quanto mais um vidro transmite luz, menos ele absorve. Logo, este vidro, por ser transparente, transmite muito mais luz do que absorve. Para melhor compreensão, a Figura 73 compara os dois resultados.

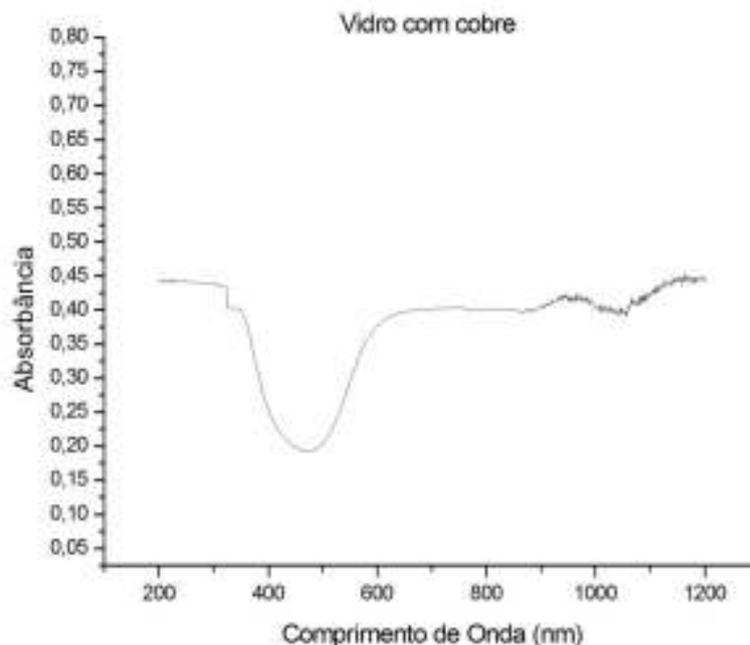
Figura 73: Comparação das medidas de absorbância e transmitância do vidro sem cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Para o vidro com adição de cobre o espectro da absorbância pelo comprimento de onda é apresentado na Figura 74. O cobre possui dois estados iônicos estáveis, que são Cu^{2+} e Cu^+ . O íon Cu^{2+} forma uma cor característica, com pelo menos uma faixa de absorção ampla na região visível (KASHIF; RATEP, 2015). Os íons bivalentes de cobre têm bandas de absorção no visível e nas regiões próximas do infravermelho, pois estes garantem ao vidro uma cor azul ou verde (TONG et al., 2018).

Figura 74: Absorbância pelo comprimento de onda do vidro com cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Por volta do comprimento de onda de 350nm, a absorbância começa a cair, chegando em seu ponto mais baixo no comprimento de onda de 470nm. A partir desse momento, ela volta a aumentar, até o comprimento de onda de aproximadamente 600nm.

Segundo Pavia, Lampman e Kriz (2016), as ondas de luz com comprimentos de onda na região do visível (entre aproximadamente 400 e 750nm) se apresentam coloridas para o olho humano. Ao absorver luz visível, o objeto passa a possuir uma determinada cor. Vê-se branco se o objeto não absorve.

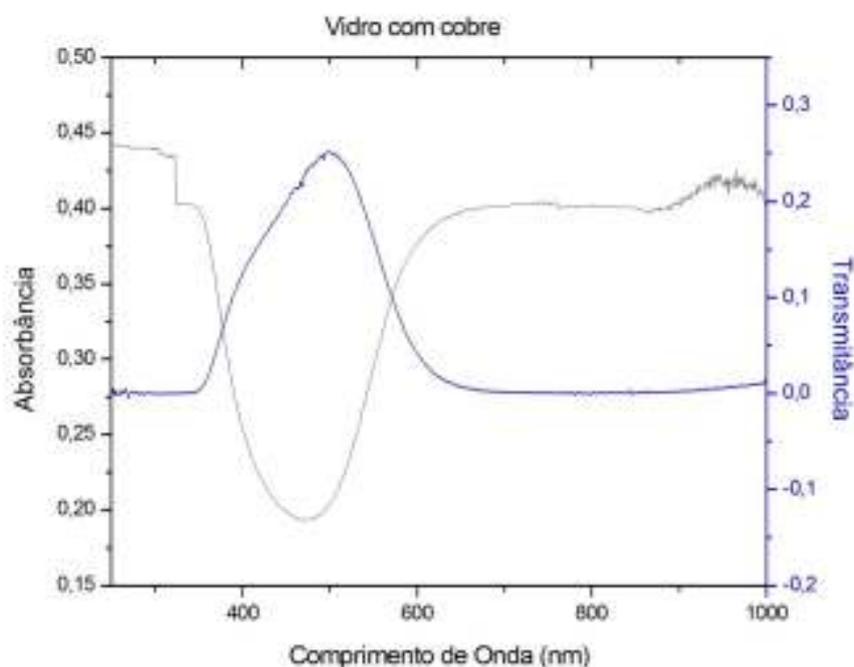
Pavia, Lampman e Kriz (2016) completam afirmando que as matérias que absorvem luz na região visível do espectro não possuem a cor correspondente ao comprimento de onda da luz absorvida, pois a relação é inversa entre a cor observada e a absorvida. Ou seja, a cor percebida não é a cor correspondente ao comprimento de onda da luz absorvida, mas seu complemento.

Como a faixa do vale da Figura 71 está entre 350 e 600nm, praticamente dentro do espectro visível, esta absorve menos a cor de luz do violeta ao amarelo (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2016), facilitando a transmissão das mesmas. Assim, a amostra

bloqueia passagem das cores amarela ao vermelho. A mistura de cores transmitida aos olhos humanos é igual à cor do vidro com cobre, ou seja, azul.

A fim de comparar mais uma vez os resultados entre luz absorvida pela amostra e luz transmitida, é mostrado na Figura 72 o gráfico da absorbância pelo comprimento de onda e da transmitância pelo comprimento de onda para o vidro com cobre. Para isto foi utilizado a medida da média da transmitância da amostra 3, mesma amostra utilizada para realizar a técnica do UV-Vis, mostrado na Figura 75.

Figura 75: Comparação das medidas de absorbância e transmitância do vidro com cobre.



Fonte: Acervo próprio.

Confirma-se então que em aproximadamente 470nm a absorbância da cor azul é menor, assumindo seu menor valor no gráfico, enquanto a transmitância dessa é maior, assumindo seu maior valor.

Esses espectros apresentam algumas diferenças que podem ser relacionadas à calibração e sensibilidade dos equipamentos utilizados.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram elaborados, sintetizados e caracterizados dois vidros borossilicatos, com praticamente a mesma composição, porém um deles foi dopado com cobre, com o intuito de se produzir nanopartículas de Cu. A síntese desses vidros permitiu estudos e comparações das duas matrizes vítreas. As análises realizadas foram satisfatórias, possibilitando o entendimento de algumas características do material.

Foram preparadas 4 amostras, uma sem a utilização do Cloreto de cobre II (CuCl_2) e as outras três exatamente iguais, com o intuito de analisar as modificações a partir de diferentes tempos de recozimento. Este tinha o intuito de produzir um filme fino de cobre sobre a superfície do vidro. Porém, isto não ocorreu da maneira esperada.

Diversas técnicas foram empregadas nesse trabalho para caracterização do vidro. As medidas no Microscópio Confocal garantiram o uso das amostras no elipsômetro, uma vez que a rugosidade superficial da amostra é baixa e esta técnica necessita de um bom acabamento superficial. Através das medidas de elipsometria, pode-se obter propriedades ópticas, como índice de refração e coeficiente de extinção, além das medidas fotometria, reflectância e transmitâncias.

O óxido de cobre 2 presente nas amostras Am2, Am3 e Am4 afetou o índice de refração, diminuindo este, e a transmitância, devido a cor azul atribuída por este. O coeficiente de extinção e a reflectância não sofreram mudanças devido à presença dele.

Como desejado, a DRX verificou a não-cristalinidade do material, não exibindo picos de significativos de intensidade nos espectros. A DSC possibilitou a definição da T_g para cada tipo de matriz vítrea. O vidro dopado com cobre apresentou uma T_g menor que o vidro sem cobre, sendo o valor da T_g de 512°C e 560°C , respectivamente.

Analisou-se a matriz vítrea através de estudos estruturais referentes à ordem de curto alcance presente nos vidros. A caracterização estrutural por RAMAN forneceu informações sobre a estrutura, indicando ligações químicas de vibração, associadas às vibrações de estiramento e dobramento da molécula de SiO_4 .

Com a FT-IR obteve-se padrões de absorção que servem para identificar as moléculas e seus tipos de ligação verificando também as vibrações. Por meio desta, comprovou-se a presença de ligações Si-O-Si associadas a vibrações de estiramento e dobramento, já encontradas no Raman, e identificou-se as ligação B-O de borato.

Como teste para identificar o efeito SERS, verificou-se somente em um único ponto da amostra a presença de um aglomerado de partículas de cobre, uma vez que houve sinal SERS para Rodamina 6g.

A LIBS permitiu a identificação dos elementos dos compostos usados na síntese do vidro que permaneceram após a fusão, porém não foi possível realizar até o momento a quantificação dos elementos. Os elementos na superfície também foram confirmados pela EDS, através de um mapa geral de todos os elementos encontrados e de um espectro com picos mais elevados para os com maior concentração. Já através desta, foi possível realizar a análise semi-quantitativa dos elementos. O oxigênio é o elemento com maior porcentagem em massa presente na amostra, seguido do silício e sódio. O cobre e o cloro tem pouca concentração na amostra, como esperado. O carbono não apareceu na Am2. O software utilizado não conseguiu quantificar o elemento boro.

A absorvância do material foi realizada pelo UVVIS, apresentando faixa de comprimento de onda da luz absorvida pelos vidros. Esta pode ser comparada com os resultados obtidos com a transmitância, apresentando algumas diferenças que podem ser relacionada à calibração dos equipamentos. Assim, o vidro transparente transmite muito mais luz do que absorve. Já o vidro dopado com cobre sofreu influencia deste elemento, apresentando absorvância das cores complementares à cor azul obtida no vidro.

Além disso, aparentemente há difusão de cobre na amostra, porém não se conseguiu afirmar se houve crescimento de partículas na amostra.

Pretende-se ainda realizar o recozimento adquirindo a camada de filme fino de cobre em sua superfície. Seguidamente das medidas de elipsometria desta, para comparação com as medidas antes do recozimento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BACH, H.; NEUROTH, N. **The properties of optical glass**. Berlin; New York: Springer, 1998.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. 2. print ed. Bristol: IOP, 2003.

BERLIN, J. Análise de Boro com Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS). In: **Notícias técnicas del laboratorio**. Berlin: Bruker Nano GmbH, 2011. p. 20.

BISWAS, A. et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 1-2, p. 2-27, jan. 2012.

BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 1999.

BRIMHALL, N. et al. Measured optical constants of copper from 10 nm to 35 nm. **Optics Express**, v. 17, n. 26, p. 23873, 21 dez. 2009.

BURDA, C. et al. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, abr. 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 9th edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.

CARNEIRO, D. D. A. **UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA CF-LIBS PARA ANÁLISES ESPECTROGRÁFICAS EM LIGAS METÁLICAS**. Boa Vista: UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA, 2018.

CHANDRA, S.; KUMAR, A.; TOMAR, P. K. Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 149-153, abr. 2014.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica, V.3: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO MECÂNICA**. 2. ed. São Paulo: MAKRON, 1986.

COLOMBAN, P.; SCHREIBER, H. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 9, p. 884-890, set. 2005.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. **Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy**. Second edition ed. Hoboken: Wiley, 2013.

CSERMELY, Z. et al. **Spectroscopic Ellipsometry Analyzer - User's Reference Manual**. Budapest, Hungary: Semilab Co. Ltd., 2012.

DAS, R. S.; AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163-176, nov. 2011.

DE ASSUMPCÃO PEREIRA-DA-SILVA, M.; FERRI, F. A. Scanning Electron Microscopy. In: **Nanocharacterization Techniques**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 1–35.

DENDISOVÁ-VYŠKOVSKÁ, M. et al. Comparison of SERS effectiveness of copper substrates prepared by different methods: what are the values of enhancement factors? **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 2, p. 181–186, fev. 2012.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 4768. Determination of Values of Surface Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax Using Electrical Contact (Stylus) Instruments, Concepts and Measuring Conditions. . 1990.

DONTH, E.-J. **The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials**. Berlin ; New York: Springer, 2001.

EDWARDS, A. A.; ALEXANDER, B. D. UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 511–519.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and applications**. Printed with corrections ed. Chichester: Wiley, 2009.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ: [s.n.].

GEISS, R. H. EDS. In: **Encyclopedia of Materials Characterization**. [s.l.] Elsevier, 1992. p. 120–134.

GIANNOULATOU, V. et al. Magnesium calcium silicate bioactive glass doped with copper ions; synthesis and in-vitro bioactivity characterization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 98–109, nov. 2018.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 794–800, set. 2002.

GUCSIK, A. et al. Infrared, Raman, and cathodoluminescence studies of impact glasses. **Meteoritics & Planetary Science**, v. 39, n. 8, p. 1273–1285, ago. 2004.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, fev. 1996.

HAI, R. et al. Comparative study on self-absorption of laser-induced tungsten plasma in air and in argon. **Optics Express**, v. 27, n. 3, p. 2509, 4 fev. 2019.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry**. [s.l.: s.n.].

HUANG, H. H. et al. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Copper Nanoparticles. **Langmuir**, v. 13, n. 2, p. 172–175, jan. 1997.

HUEBSCHEN, G. (ED.). **Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods**. Amsterdam ; Boston: Elsevier/Woodhead Publishing, 2016.

IQBAL, P.; PREECE, J. A.; MENDES, P. M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. In: GALE, P. A.; STEED, J. W. (Eds.). . **Supramolecular Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

KARMAKAR, B. Fundamentals of Glass and Glass Nanocomposites. In: **Glass Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 3–53.

KASHIF, I.; RATEP, A. Role of copper metal or oxide on physical properties of lithium borate glass. **Journal of Molecular Structure**, v. 1102, p. 1–5, dez. 2015.

KHANNA, P. K. et al. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 25, p. 4711–4714, out. 2007.

KONIJNENDIJK, W. W. **The structure of borosilicate glasses** Technische Hogeschool Eindhoven, , 1975. Disponível em: <<http://repository.tue.nl/146141>>. Acesso em: 2 out. 2018

KOWALSKA, A. A. et al. Novel highly sensitive Cu-based SERS platforms for biosensing applications: Highly sensitive SERS platforms for biosensing applications. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 5, p. 428–433, maio 2015.

KREIBIG, U.; VOLLMER, M. **Optical Properties of Metal Clusters**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. v. 25

KVICK, Å. X-Ray Diffraction, Materials Science Applications. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 648–655.

LE BOURHIS, E. **Glass: mechanics and technology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008.

LENZ, G. F. et al. Self-supported copper (Cu) and Cu-based nanoparticle growth by bottom-up process onto borophosphate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6635–6646, jun. 2017.

LEWIS, I. R.; EDWARDS, H. G. M. (EDS.). **Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line**. New York: Marcel Dekker, 2001.

LOSURDO, M.; HINGERL, K. (EDS.). **Ellipsometry at the nanoscale**. Berlin: Springer, 2013.

MANARA, D.; GRANDJEAN, A.; NEUVILLE, D. R. Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 50–51, p. 2528–2531, dez. 2009.

MATTOS, E. DA C. et al. Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização de materiais altamente energéticos: parte II. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 722–728, set. 2002.

NAVARRO, J. M. F. **El Vidrio**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas : Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003.

- NEDYALKOV, N. et al. Tuning optical properties of noble metal nanoparticle-composed glasses by laser radiation. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 968–975, set. 2018.
- NOGAMI, M. et al. One-step fabrication of Cu nanoparticles on silicate glass substrates for surface plasmonic sensors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 495, p. 95–101, set. 2018.
- OJHA, N. K. et al. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 353, p. 1–57, dez. 2017.
- PAREDES, A. M. MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy. In: **Encyclopedia of Food Microbiology**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 693–701.
- PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. Fort Worth: W.B. Saunders, 2016.
- PEREIRA, A. J. et al. Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 22, p. 12265–12272, 9 jun. 2016.
- REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- ROZ, A. L. DA et al. **Nanoestruturas. Volume 1 Volume 1**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2015.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia RAMAN e no infravermelho**. São Paulo: Unesp, 2008.
- SASTRY, A. B. S. et al. Large-scale green synthesis of Cu nanoparticles. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 2, p. 183–187, jun. 2013.
- SAU, T. K.; ROGACH, A. L. (EDS.). **Complex-shaped metal nanoparticles: bottom-up syntheses and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- SCHNEIDER, R. et al. One step fabrication of glass–silver@core–shell fibers: silver-doped phosphate glasses as precursors of SERS substrates. **J. Mater. Chem. C**, v. 2, n. 42, p. 9021–9027, 21 ago. 2014.
- SCHOLZE, H. **Glass: nature, structure, and properties**. Place of publication not identified: Springer, 2012.
- SHASMAL, N.; KARMAKAR, B. Synthesis of transparent chloroborosilicate nanoglass-ceramics: Crystallization and growth mechanism of BaCl₂ nanocrystals. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 4, p. 390–401, dez. 2015.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2nd ed ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, A. K. Structure, Synthesis, and Application of Nanoparticles. In: **Engineered Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 19–76.

SKOOG, D. A. et al. (EDS.). **Fundamentals of analytical chemistry**. 9. ed., International ed ed. Melbourne: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2014.

SUMALATHA, B. et al. Alkaline earth zinc borate glasses doped with Cu²⁺ ions studied by EPR, optical and IR techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 16–17, p. 3143–3152, ago. 2011.

TONG, H. M. et al. Features of copper bromide nanocrystals formation in fluorophosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 345–350, nov. 2018.

VAJTAI, R. (ED.). **Springer handbook of nanomaterials**. Berlin: Springer, 2013.

WONG, D. M.; BOL'SHAKOV, A. A.; RUSSO, R. E. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 533–538.

ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, out. 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, set. 2017.

ZHANG, Y. et al. Biosynthesis of gold nanoparticles using chloroplasts. **International Journal of Nanomedicine**, p. 2899, nov. 2011.

ZORBA, V. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Applications of. In: **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 571–578.