



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Tese de Doutorado

*DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
PARA NANODISPOSITIVOS HÍBRIDOS BASEADOS EM
FILMES NANOESTRUTURADOS
OBTIDOS POR PROCESSO BOTTOM-UP*

Ricardo Schneider

Orientador: Prof. Petrus Santa-Cruz

Recife, Janeiro de 2012

*DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS
PARA NANODISPOSITIVOS HÍBRIDOS BASEADOS EM
FILMES NANOESTRUTURADOS
OBTIDOS POR PROCESSO BOTTOM-UP*

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação
em Química da UFPE como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Petrus Santa-Cruz

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Schneider, Ricardo.

Desenvolvimento de materiais para
nanodispositivos híbridos baseados em filmes
nanoestruturados obtidos por processo Bottom-UP. /
Ricardo Schneider. – Recife: O Autor, 2012.
166 f.: fig. Tabela.

Orientador: Petrus D'Amorim Santa Cruz.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2012.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Nanotecnologia. 2. Filme nanoestruturados. 3.
Sensor de hidrogênio. 4. Processo Bottom-up. I.
Santa Cruz, Petrus D'Amorim (orientador). II. Título.

620.5

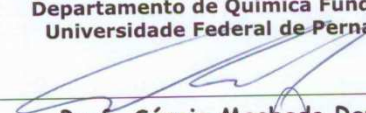
(22. ed.)

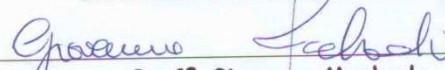
FQ 2012-003

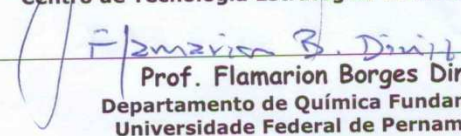
Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

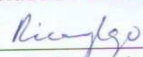
Aprovada:

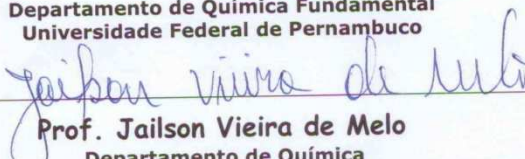

Prof. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco


Prof. Sérgio Machado Rezende
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco


Prof.ª Giovanna Machado
Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste-CETENE


Prof. Flamarion Borges Diniz
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco


Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco


Prof. Jailson Vieira de Melo
Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

"Desenvolvimento de materiais para nanodispositivos híbridos baseados em filmes nanoestruturados obtidos por processo bottom-up"

Por

Ricardo Schneider

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
16 de janeiro de 2012

Resumo

Foram desenvolvidos e estudados sistemas vítreos com a capacidade de formação de nanopartículas e filmes nanoestruturados, quando submetidos a tratamento térmico, para atuar como parte ativa de dispositivos. As composições dos sistemas desenvolvidos e avaliados mostraram-se adequadas para produção de fibras. O crescimento de nanofilmes foi monitorado em função das condições de tratamento térmico, em temperaturas características de cada sistema, através de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um dos sistemas desenvolvidos no presente trabalho resultou em aplicação como parte ativa de dispositivos sensores de gás hidrogênio.

As temperaturas características dos sistemas estudados foram determinadas por análise térmica e utilizadas em simulações dos eventos térmicos observados. As simulações foram realizadas com rotinas desenvolvidas no programa Wolfram Mathematica®, possibilitando caracterização dos mecanismos associados aos processos de cristalização.

As amostras vítreas em forma de fibras puxadas a partir dos sistemas baseados em compostos de chumbo, GAPAgF e GAPAgO, dopadas com íons prata, foram obtidas pela fusão dos reagentes de partida em forno resistivo, seguidas pelo tratamento térmico em torno da temperatura de transição vítrea (T_g) para produzir o filme de prata nanoestruturado na superfície das fibras.

Um terceiro sistema, baseado em fosfato (NaPONG), apresentou crescimento de filme nanoestruturado apenas quando submetido a tratamento térmico em atmosfera redutora, diferenciando substancialmente do mecanismo envolvido nos sistemas anteriores (GAPAgF e GAPAgO).

O sistema NaPONG apresenta uma capacidade de dissolução de vários óxidos e compostos, e permitiu a dopagem deste sistema também com íons Ni^{2+} e a obtenção de nanopartículas de níquel.

O crescimento do filme nanoestruturado nos sistemas de compostos de chumbo apresenta forte dependência com a temperatura necessária para o crescimento do filme. Tal dependência não é observada no sistema baseado em fosfato, o que permite a obtenção de filmes em temperaturas em torno de 340 °C, abaixo da T_g do sistema. O crescimento das nanopartículas foi monitorado por AFM em ambos os sistemas, em função do tempo de tratamento térmico. Detectou-se crescimento de nanoestruturas de prata com 50 nm em apenas um minuto e cinco minutos de tratamento térmico, para os sistemas GAPAgO e NaPONG, respectivamente.

Quanto às características elétricas, o filme nanoestruturado, que se apresenta como não-condutor quando obtido nos sistemas baseados em chumbo, mostrou-se condutor no sistema fosfato, obtido com tratamento térmico de trinta minutos a 350 °C sob atmosfera de H_2 . Imagens de MEV mostram que a condutividade é obtida quando se estabelece o “contato” entre as nanopartículas que formam o filme, ultrapassando um limiar de percolação, formando um caminho ininterrupto pelo qual fluirá a corrente elétrica.

Fibras do sistema fosfato com filme condutor foram aplicadas no desenvolvimento de dispositivos sensores de gás. O dispositivo obtido mostra sensibilidade ao gás hidrogênio e não aos gases oxigênio e nitrogênio.

Os resultados indicam que o dispositivo desenvolvido pode atuar como sensor seletivo, com aplicações nas áreas de processos e segurança.

Palavras-Chave: filme nanoestruturado de prata, sensor de H_2 , processo bottom-up.

Abstract

We have developed and studied glassy systems presenting the ability to form nanoparticles and nanostructured films when subjected to thermal treatment, to act as an active device. The compositions of the systems developed and evaluated were demonstrated fibrated and the nanofilm growth was monitored as a function of the conditions of thermal treatment at characteristic temperatures of each system, using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). One of the systems developed had an application as active part in hydrogen gas sensor devices.

Characteristics temperatures of the studied systems were determined by thermal analysis and used in simulations of the observed thermal events. The simulations were performed using routines developed in the program Wolfram Mathematica®, enabling characterization of the mechanisms associated with the processes involved in the crystallization.

The vitreous samples in the fibers form, pulled from systems based on lead-based compounds, GAPAgF GAPAgO, doped with silver ions, were obtained by fusion of raw materials in a resistive furnace, followed by heat treatment around the glass transition temperature (T_g) to produce the nanostructured silver film on the surface of the fibers.

A third system, based on phosphate (NaPONG), shows the growth of nanostructured film only when subjected to thermal treatment in a reducing atmosphere, differing substantially from the mechanism involved in the previous systems (GAPAgF and GAPAgO).

The NaPONG system presents the ability to dissolve various oxides and compounds allowing the doping of this system also with Ni^{2+} ions, resulting in the production of nickel nanoparticles.

The growth of the nanostructured film on lead-based systems has a strong dependence with the temperature required for film growth. This dependence is not observed in the phosphate-based system, which allows obtaining films at temperatures around 340 °C, below the T_g of the system. The growth of nanoparticles was monitored by AFM in both systems, as a function of the heat treatment time. Growth of silver nanostructures with 50 nm was detected in one minute and five minutes of heat treatment, for GAPAgO NaPONG systems, respectively.

Regarding the electrical properties, the nanostructured film, which presents non-conductive behavior when obtained in lead-based systems, becomes a conductor in the phosphate system, obtained by heat treatment for thirty minutes at 350 °C under H_2 atmosphere. SEM images show that the conductivity is obtained when a "contact" is established between the nanoparticles that form the film, beyond a percolation threshold, forming continuous paths through which electric current flows.

Conducting films over phosphate-based fibers were applied in the development of gas sensor devices. The obtained device shows sensitivity to hydrogen gas and not to oxygen and nitrogen.

The results indicate that the developed device can act as a selective sensor with applications in processes and security areas.

Keywords: nanostructured silver film, H_2 sensor, bottom-up process.

Lista de Figuras

Figura 2.4.1: Representação esquemática do sistema desenvolvido para medidas de transmitância em pequenas amostras.....	28
Figura 2.6.1: Imagens de sondas de AFM disponíveis comercialmente.....	29
Figura 3.1.1: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência [13]. Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0,3}\text{Sb}_{1,4}\text{S}_{2,7}$. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha preta) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$. A curva do modelo F1 foi omitida para uma melhor visualização.....	37
Figura 3.1.2: Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0,3}\text{Sb}_{1,4}\text{S}_{2,7}$. (—) Dados experimentais. Simulação obtida (- - -) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ (adaptado da ref. [13]).....	37
Figura 3.1.3: Guias deslizantes que permitem a modificação dos parâmetros de simulação. Neste caso para os modelos cinéticos A_m e F1.	38
Figura 3.1.4: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência [22]. DTG na região de degradação do polímero PET. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha verde) assumindo um modelo F1, $E = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,75 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $n = 1$ e $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. A curva do modelo A_m foi omitida para uma melhor visualização.....	39
Figura 3.1.5: Curva de DTG na região do pico de degradação do polímero PET. (—) Dados experimentais. Simulação obtida (- - -) assumindo um modelo F1, $E = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,75 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $m = 1$ e $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$	40
Figura 3.1.6: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência[13]. Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0,3}\text{Sb}_{1,4}\text{S}_{2,7}$. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha preta) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$	41
Figura 3.1.7: Guias deslizantes que permitem a modificação dos parâmetros de simulação....	42
Figura 3.2.1: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras A) GAPAgF(0)-60 com tratamento de 180 minutos a 280°C com fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. B) GAPAgF(0)-60 com tratamento de 180 minutos a 280°C em ar. C) PbF_2 usado na fabricação do vidro. D) GAPAgF(0)-60 sem tratamento.....	43
Figura 3.2.2: Espectros de transmissão na região do IV. A) Metagermanato de chumbo (PbGeO_3) cristalino. B) Metagermanato de chumbo (PbGeO_3) vítreo. Espectros adaptados da referência [23].....	44
Figura 3.2.3: Espectros de transmissão na região do IV. A) Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 180 minutos a 280°C com fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. B) Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 18 horas a 280°C em ar. C) Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 180 minutos a 280°C em ar. D) Amostra GAPAgF(3)-59 sem tratamento.	45

Figura 3.2.4: Espectro de absorção na região do IV para o $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$. Adaptado da referência [24].	46
Figura 3.2.5: Espectro de transmissão na região do IV para o $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ usado para a dopagem dos vidros.	46
Figura 3.2.6: Análise IV para o Ag_2CO_3 . Adaptado da referência [25]	47
Figura 3.2.7: Espectro de transmissão na região do IV para o Ag_2CO_3 exposto à pressão de 5 Torr de vapor de água. Os números acima das linhas indicam o tempo em minutos de exposição (adaptado da referência [25]).	47
Figura 3.2.8: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras A) alfa - PbO (<i>litharge</i>). B) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}61$ sem tratamento. C) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}61$ tratamento de 5 minutos a 395°C e fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. D) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}61$ tratamento de 5 minutos a 395°C em ar.	48
Figura 3.2.9: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras A) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}65$ tratamento de 5 minutos a 395°C em ar. B) beta - PbO (<i>massicot</i>). C) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}65$ sem tratamento. D) $\text{GAPAgO}(0)\text{-}65$ tratamento de 5 minutos a 395°C e fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$.	49
Figura 3.2.10: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras A) $\text{GAPAgO}(2.5)\text{-}01$ com tratamento de 5 minutos a 395°C em ar. B) $\text{GAPAgO}(2.5)\text{-}01$ (alfa - PbO) com tratamento de 5 minutos à 395°C com fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. C) $\text{GAPAgO}(2.5)\text{-}01$ sem tratamento.	50
Figura 3.2.11: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras A) $\text{PAGO}(0)\text{-}63$ com tratamento de 5 minutos a 395°C com fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. B) $\text{PAGO}(0)\text{-}63$ sem tratamento. C) $\text{PAGO}(0)\text{-}63$ com tratamento de 5 minutos a 395°C em ar. D) Precursor PbO_2 .	50
Figura 3.2.12: Espectros de transmissão na região do IV para as amostras do sistema fosfato dopado com Ag^+ A) $\text{NaPOAgG}(3) - 74$ sem tratamento. B) $\text{NaPOAgG}(3) - 74$ com tratamento 390°C em $\text{H}_2(\text{g})$ durante 10 minutos.	52
Figura 3.2.13: Espectros de transmissão na região do IV para as amostras do sistema fosfato dopado com Ag^+ A) $\text{NaPONiG}(3) - 74$ sem tratamento. B) $\text{NaPONiG}(3) - 74$ com tratamento 390°C em $\text{H}_2(\text{g})$ durante 30 minutos.	53
Figura 3.3.1: Curvas de DSC para o Ag_2O usado na dopagem do vidro. A) Ag_2O após um termograma até 600°C . B) Termograma do Ag_2O . Parâmetros experimentais: Taxa de aquecimento (β): 10°C/min . Fluxo: 50 mL/min de N_2 .	55
Figura 3.3.2: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra $\text{PAGO}(0)\text{-}63$ do sistema GAPAgO com reagente de partida o PbO_2 sem a dopagem com íons Ag^+ . A) 15°C/min B) 8°C/min C) 12°C/min D) 10°C/min . Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.	57
Figura 3.3.3: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra $\text{GAPAgO}(0)\text{-}65$ do sistema GAPAgO com reagente de partida o beta PbO (<i>massicot</i> , amarela) sem a dopagem com íons Ag^+ . A) 12°C/min B) 15°C/min C) 8°C/min D) 10°C/min . Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.	58
Figura 3.3.4: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra $\text{GAPAgO}(0)\text{-}61$ do sistema GAPAgO com reagente de partida o alfa PbO (<i>litharge</i> , vermelho) sem a dopagem com íons Ag^+ . A) 8°C/min B) 10°C/min C) 12°C/min D) 15°C/min . Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.	58

Figura 3.3.5: Gráfico de Ozawa para as amostras GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), GAPAgO(0)-65 (beta – PbO) e PAGO(0)-63 (PbO ₂). Analisadas pelo programa TA 50 ws método de Ozawa. ...	60
Figura 3.3.6: Gráfico obtido pela aplicação da equação proposta por Kissinger para as amostras GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), GAPAgO(0)-65 (beta – PbO) e PAGO(0)-63 (PbO ₂).....	61
Figura 3.3.7: Representação da análise da metade do pico de uma curva não-isotérmica típica. Adaptado Ref.[13].	62
Figura 3.3.8: Simulação da curva para o vidro GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), linha azul (–) curva experimental, parâmetros de análise $\beta = 12$ °C/min e 50 mL/min de N ₂ (g). Dados cinéticos experimentais $A = 9,58 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$, $E = 384,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dados cinéticos teóricos para o modelo A_m , linha vermelha (---), $A = 1,085 \times 10^{29} \text{ min}^{-1}$ e $E = 390,996 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m = 1,64$ e modelo F_1 , linha verde (---), $A = 2,08 \times 10^{29} \text{ min}^{-1}$, $E = 397,996 \text{ kJ mol}^{-1}$. Linha preta (–) soma dos modelos A_m e F_1 . .	62
Figura 3.3.9: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra PAGOIn(3)-32 do sistema PAGOIn com reagente de partida o PbO ₂ com a dopagem com íons Ag ⁺ , com a adição de 3% de Al ₂ O ₃ . A) 15 °C/min B) 12 °C/min C) 10 °C/min D) 8 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de N ₂ (g).....	64
Figura 3.3.10: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra PAGOIn(0)-31 do sistema PAGOIn com reagente de partida o PbO ₂ sem a dopagem sem íons Ag ⁺ , com a adição de 3% de Al ₂ O ₃ . A) 8 °C/min B) 15 °C/min C) 12 °C/min D) 10 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de N ₂ (g).....	64
Figura 3.3.11: Gráfico de Ozawa para as amostras do sistema PAGOIn e GAPAgO (colocado para comparação), analisadas no programa TA 50 ws pelo método de Ozawa.	66
Figura 3.3.12: Gráfico obtido pela aplicação da equação proposta por Kissinger para as amostras PAGOIn(3)-32 e PAGOIn(0)-31.	67
Figura 3.3.13: Simulação da curva para o vidro PAGOIn(3)-32, linha azul (–) curva experimental, parâmetros de análise $\beta = 12$ °C/min e 50 mL/min de N ₂ (g). A) Dados cinéticos experimentais $A = 3,69 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$, $E = 285,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dados cinéticos teóricos para o modelo A_m , linha vermelha (---), $A = 3,3808 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$ e $E (\text{kJ mol}^{-1}) = 285,700$, $m = 10,67$ e modelo F_1 , linha verde (---), $A = 3,69 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$, $E = 285,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. B) Simulação com a nova interface com os mesmos parâmetros usados em A) para o modelo A_m	68
Figura 3.3.14: Curvas de DTA e TGA para a amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de íons Ag ⁺ (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento β 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de N ₂ (g).	70
Figura 3.3.15: Análise térmica diferencial para a amostra do sistema fosfato sem dopagem (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento (β) 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de N ₂ (g).	71
Figura 3.3.16: Análise térmica diferencial para a amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de íons Ni ²⁺ (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento (β) 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de N ₂ (g).	72
Figura 3.4.1: Espectros de transmitância para as amostras do sistema GAPAgF e GAPAgO sem tratamento térmico.....	73

Figura 3.4.2: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO com precursor do íon Pb^{2+} o PbO_2 . Experimental: Tratamento térmico a 340 °C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	74
Figura 3.4.3: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 340 °C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	75
Figura 3.4.4: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390 °C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	76
Figura 3.4.5: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 340 °C em $\text{N}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	77
Figura 3.4.6: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}), dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390 °C em $\text{N}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	78
Figura 3.4.7: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}), dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390 °C em $\text{O}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.	79
Figura 3.4.8: Espectros de absorção para a amostra do sistema fosfato dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 200 °C em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos. Em destaque a banda de absorção associada a mecanismo de quadrupolo elétrico.	80
Figura 3.4.9: Espectros de absorção das nanopartículas removidas do substrato com água. Tempos de tratamento: A) 0 min., B) 1 min., pico: 400,6 nm, C) 5 min. pico: 404,8 nm, D) 10 min. pico: 411,2 nm, E) 3 min. pico: 402,9 nm. Gráfico interno: ajuste linear do tempo de tratamento em função do pico máximo de absorção (R^2 : 0,99). Nanopartículas obtidas com tratamento térmico a 200 °C em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$	81
Figura 3.4.10: Espectros de absorção para a amostra do sistema fosfato dopada com 3% de íons Ni^{2+}	82
Figura 3.5.1: Difrátogramas de pó para as amostras do sistema GAPAgO com diferentes precursores - Tabela 3.2.1 - GAPAgO(0)-65 (beta-PbO), GAPAgO(0)-61 (alfa-PbO) e PAGO(0)-63.....	83
Figura 3.5.2: Difrátogramas de pó A) Amostra do sistema fosfato dopada com íons prata e tratamento térmico de 15 minutos a 200°C em fluxo de 50 mL/min de $\text{H}_2(\text{g})$ B) Amostra não dopada sem tratamento C) Amostra dopada sem tratamento.	84
Figura 3.6.1: Representação esquemática do procedimento utilizado para obtenção das fibras com filme metálico, antes e após o tratamento.	85
Figura 3.6.2: Pontos experimentais das temperaturas em função da distância. A linha vermelha indica o ajuste linear para os pontos observados. As temperaturas dos pontos experimentais foram avaliadas através de um termopar tipo K.	86

Figura 3.6.3: Representação esquemática de uma fibra de vidro e os pontos selecionados para realização das imagens de AFM.	86
Figura 3.6.4: Imagem de AFM no modo dinâmico (DFM) da superfície da fibra do sistema PAGO na posição 1 após 3 minutos de tratamento em atmosfera de nitrogênio a 388.75 °C. A) 2x2 µm e B) 3x3 µm.	87
Figura 3.6.5: Imagem de AFM no modo dinâmico (DFM) da superfície da fibra do sistema PAGO com 3 minutos de tratamento térmico em atmosfera de N ₂ (g). A) posição 2, B) e C) posição 3. D) posição 3, visualização em 3D.	88
Figura 3.6.6: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema PAGO tratada em H ₂ (g) durante 6 minutos a 390 °C. A) e B) Imagens com 15X15 µm visualização 2D e 3D, respectivamente. C) e D) Imagens 2,30X2,30 µm visualização 2D e 3D, respectivamente.	89
Figura 3.6.7: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO no modo contato para amostra do sistema PAGO tratada em O ₂ (g) durante 6 minutos a 390 °C. A) e B) Imagens com 15X15 µm visualização 2d e 3d, respectivamente. C) e D) Imagens 2,0X2,0 µm visualização 2d em regiões diferentes, no formato RAW (imagem bruta) e tratada (derivada), respectivamente.	90
Figura 3.6.8: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO. Amostra tratada inicialmente em H ₂ (g) durante 6 minutos. A) Tratamento em O ₂ (g) a 390 °C durante 3 minutos (2,0X2,0 µm). B) e C) Amostra usada em A tratada em O ₂ (g) a 390 °C durante 3 minutos (3,0X3,0 µm e 2,0X2,0 µm, respectivamente). D) Amostra usada em C e B tratada em H ₂ durante 3 minutos a 390 °C (4,0X4,0 µm).....	91
Figura 3.6.9: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO. 1) Inicialmente tratada em H ₂ durante 6 minutos. 2) Tratamento em O ₂ (g) a 390 °C durante 3 minutos. 2) Tratamento em O ₂ (g) a 390 °C por mais 3 minutos 4) Tratamento em H ₂ a 390 °C durante 3 minutos.	92
Figura 3.6.10: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO, no modo contato, tratada em H ₂ (g) durante 1 minuto a 390 °C. A) e B) Imagens com 2X2 µm, visualização 2d e 3d, respectivamente.	93
Figura 3.6.11: Distribuição de alturas para a superfície das amostras do sistema PAGO tratadas termicamente A) por 1 minuto (figuras 3.6.10.A) e B) por 6 minutos (figura 3.6.6.C).O gráfico interno mostra a curva A em escala mais apropriada.....	94
Figura 3.6.12: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada por 5 minutos em H ₂ (g) a 200 °C, em área de A) 1,5X1,5 µm e B) 3X3 µm.	95
Figura 3.6.13: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada em H ₂ (g) a 200 °C por 10 minutos, em área de A) 2X2 µm e B) 3X3 µm.....	96
Figura 3.6.14: Imagem de AFM obtida no modo de contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada por um minuto a 350 °C em atmosfera de H ₂ (g).	97
Figura 3.6.15: Distribuição de alturas das nanopartículas (coordenada z) das amostras tratadas termicamente por A) 5 minutos a 200 °C (figura 3.6.12B), B) 10 minutos a 200 °C (figura 3.6.13B), C) 1 minuto a 350 °C (figura 3.6.14).....	98

Figura 3.7.1: Imagens de MEV da amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ após um minuto de tratamento térmico a 400 °C sob fluxo de 50 mL/min de $\text{H}_2(\text{g})$. A) ampliação de 5000x, escala: 2 μm , aceleração: 10 kV. B) ampliação de 18000x, escala: 1 μm , aceleração: 10 kV.99

Figura 3.7.2: Imagens de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante dois minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) ampliação de 5000x, escala: 2 μm , aceleração: 10 kV. B) ampliação de 18000x, escala: 1 μm , aceleração: 10 kV. Os asteriscos indicam regiões onde existe contato e/ou coalescência entre nanopartículas..... 100

Figura 3.7.3: Imagens de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante um minuto em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) ampliação de 20000x, aceleração: 20 kV. B) ampliação de 18000x, aceleração: 15 kV. 101

Figura 3.7.4: Imagem de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante um minuto em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) ampliação de 18000x, aceleração: 15 kV. 102

Figura 3.7.5: Imagem de MEV da fibra de vidro obtida pelo método de puxamento manual. Amostra do sistema fosfato dopada com íons Ag^+ 3% mol. Tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. Diâmetro da fibra evidenciado em corte transversal: 163 μm (ampliação de 430x), aceleração 5kV. 104

Figura 3.7.6: Imagem de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ 3% mol com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) Ampliação de 7500, aceleração 7,5 kV. B) Ampliação de 20000x, aceleração 5kV. 104

Figura 3.7.7: Imagem de MEV obtida em um corte transversal para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. Ampliação 6000x, aceleração 5kV. 105

Figura 3.7.8: Imagem de MEV obtida em um corte transversal da fibra puxada a partir da amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ , com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min (Ampliação 35000x e aceleração 5kV) com destaque para a variação da espessura do filme autoformado por processo *bottom-up*..... 106

Figura 3.7.9: Imagem de MEV de nanopartículas removidas pela imersão em água do substrato ativo do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ e depositadas sobre placa de silício e aceleração 25kV para todas as imagens. Tratamento térmico 200 °C durante dez minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) e B) Ampliação 50000x. C) Ampliação 24000x. D) Imagem de cristais da superfície da amostra. Ampliação 5000x. 107

Figura 3.7.10: Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de Ag^+ tratada termicamente por um minuto a 400 °C em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. 108

Figura 3.8.1: Curvas I x V para fibras do sistema fosfato dopadas com 3 % de íons Ag^+ em diferentes tempos de tratamento térmico a 350 °C em atmosfera de $\text{H}_2(\text{g})$. O gráfico interno mostra as curvas I x V para os tempos inferiores a trinta minutos..... 109

Figura 3.8.2: Configuração do sistema montado como parte ativa do dispositivo. 110

Figura 3.8.3: Representação esquemática do sistema montado para medidas de sensibilidade a gases em corrente constante.....	110
Figura 3.8.4: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato operando em corrente constante de 45 mA, à temperatura ambiente e injeção dos gases com fluxo de 80 mL/min. A) injeção de fluxo de $H_2(g)$ em 160 segundos (seta no eixo – x); B) injeção de fluxo de $O_2(g)$ em 60 segundos (seta no eixo – x); C) injeção de fluxo de $N_2(g)$ em 60 segundos (seta no eixo – x). D) Avaliação da estabilidade da fibra operando em corrente constante. Tratamento térmico da fibra: trinta minutos em fluxo de $H_2(g)$ a 350 °C. Medidas realizadas em experimentos diferentes.	111
Figura 3.8.5: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato (tradada previamente a 350 °C por trinta minutos em fluxo de $H_2(g)$) operando em corrente constante de 45 mA e injeção de fluxo de 80 mL/min de $H_2(g)$	112
Figura 3.8.6: Monitoramento da resistência da fibra do sistema fosfato (tradada previamente a 350 °C por trinta minutos em fluxo de $H_2(g)$) operando sem fonte de alimentação elétrica externa (apenas interna, do multímetro). A Injeção de fluxo de 80 mL/min de $H_2(g)$ ocorreu em 120 s (indicado pela seta no eixo – x).	113
Figura 3.8.7: Tensão medida no dispositivo A) 0 - 60 segundos: fonte de alimentação operando em 45 mA e sem fluxo de $H_2(g)$, B) 60 – 120 segundos fonte desligada e sem fluxo de $H_2(g)$, C) 120 – 180 segundos fonte desligada e fluxo 80 mL/min de $H_2(g)$, D) 180 – 310 fonte desligada e sem fluxo de $H_2(g)$	114
Figura 3.8.8: Avaliação da sensibilidade do dispositivo sob Injeções consecutivas de 10 segundos de fluxos de em 80 mL/min de $H_2(g)$, A) operação em 30 mA, B) operação em 41 mA, C) operação em 45 mA. O gráfico interno representa a curva A) ampliada.	114
Figura 3.8.9: Avaliação do sinal de saturação do dispositivo para diferentes fluxos de hidrogênio gasoso em alimentação constante de 45 mA até o sinal de saturação A) Injeção de 20 mL/min, B) 30 mL/min, C) 50 mL/min, D) 80 mL/min. E) 0 mL/min (fluxo de gás fechado).	116
Figura 3.8.10: Variação de tensão (em módulo) em função do fluxo gasoso, conforme figura 3.8.9. A curva, obtida por notebook do programa Wolfram Mathematica, mostra o modelo usado para descrever o processo.....	117
Figura 3.8.11: Representação esquemática do sistema montado para medidas de sensibilidade a gases em tensão constante.	118
Figura 3.8.12: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato com tratamento térmico de trinta minutos a 350°C em fluxo de $H_2(g)$, operando em tensão constante e injeção de fluxo de 80 mL/min (seta no eixo – x). A) para $N_2(g)$ B) para $O_2(g)$. (resolução: 0,1 mA).	118
Figura 3.8.13: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato com tratamento térmico de trinta minutos a 350°C em fluxo de $H_2(g)$, operando em tensão constante (2,2 V) e injeção de fluxo de 80 mL/min para o gás $H_2(g)$. (resolução:0,01 mA).	119
Figura 3.8.14: Avaliação da sensibilidade do dispositivo. Injeções consecutivas de $H_2(g)$ em períodos de 10 segundos com fluxômetro em 80 mL/min. A) operação em 1,0 V. B) operação em 1,6 V.	120

Figura 3.8.15: Sinal de saturação do dispositivo sob alimentação constante de 1,6 V, em função do fluxo de hidrogênio: A) 20 mL/min, B) 30 mL/min, C) 50 mL/min, D) 80 mL/min, E) 0 mL/min (fluxo de gás fechado).....	121
Figura 3.8.16: Valores de variação de corrente em função do fluxo gasoso, obtidos a partir da figura 3.8.15. A curva, ajustada no programa Wolfram Mathematica 7, mostra o modelo analítico usado para descrever o processo.....	122
Figura 3.8.17: Valores de variação de tensão em função do fluxo gasoso, para diferentes valores de corrente de operação: A) 60 mA, B) 56 mA, C) 45 mA, D) 40 mA.	123
Figura 3.8.18: Variação do coeficiente “ α ” em função da corrente de alimentação.	124
Figura 3.8.19: Aparato experimental utilizado para quantificação do gás hidrogênio com o dispositivo operando na configuração da figura 3.8.3.....	125
Figura 3.8.20: Variação de tensão no dispositivo operando em corrente constante de 50 mA, em função do tempo de abertura do controlador de fluxo de H ₂ , simulando um vazamento de 50 mL/min em uma tubulação. Tempos de injeção na câmara de gás de volume de 1,6 L: A) 30 s, B) 50 s, C) 60 s, D) 76 s.....	126
Figura 3.8.21: Variação da tensão em função concentração de hidrogênio para o dispositivo na configuração da figura 3.8.3, operando em A) 60 mA – R ² = 0,99; B) 55 mA – R ² = 0,97; C) 50 mA – R ² = 0,98. Testes realizados em atmosfera composta de H ₂ (g) disperso em N ₂ (g) (v/v).127	
Figura 3.8.22: Avaliação da sensibilidade do dispositivo operando em corrente constante de 60 mA. Injeções consecutivas de: A) 3,2 v/v %H ₂ (g), B) 2,7 v/v %H ₂ (g).....	129
Figura 3.8.23: Faixas de operação especificadas por fabricantes para sensores de hidrogênio, agrupados pelo princípio de funcionamento (Electrochemical-EC, Semiconductive metal oxide-MOx, Catalytic-CAT, Combined Technologies-COMB, Thermal conductivity-TCD, Metal-oxide semiconductor-MOS, Optical-OPT). A área em cinza indica a faixa de 0,1-4,0 vol% H ₂ (g), como proposto para utilização em aplicações automobilísticas. O dispositivo desenvolvido no presente trabalho está marcado em vermelho, em posição arbitrária com relação ao princípio de funcionamento. Adaptado da referência [38].	130
Figura 3.8.24: Consumo de energia especificado por fabricantes e agrupado pelo princípio de funcionamento (ver fig. anterior). A linha pontilhada em 650 mW indica o limite superior da meta requerida por produtores de automóveis[38]. A linha vermelha indica o consumo do dispositivo desenvolvido no presente trabalho (153 mW), operando em 60 mA e com valor de resistência de 42,5 ohms (figura 3.8.6).....	131
Figura 3.8.25: Ajustes feitos pela equação 3.8.2 com os dados experimentais da figura 3.8.21., para correntes constantes de A) 60 mA, B) 55 mA, C) 50 mA.....	133
Figura 3.8.26: Resíduos para os ajustes da figura 3.8.25. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.....	133
Figura 3.8.27: Ajuste feito pela equação 3.8.4 com os dados experimentais da figura 3.8.21. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.	134
Figura 3.8.28: Resíduos para os ajustes da figura 3.8.27. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.....	135
Figura A.1: Representação da análise da meia altura do pico de uma curva não-isotérmica típica (adaptado da Ref.[13]).	153

Lista de Tabelas

Tabela 1.3.1: Expressões algébricas para f_X e g_X para reações de estado sólido [18].	22
Tabela 3.2.1: Composição nominal das amostras selecionadas.	43
Tabela 3.2.2: Composição nominal das amostras selecionadas do sistema fosfato.	51
Tabela 3.3.1: Temperaturas características para o sistema GAPAgO em função de θ .	59
Tabela 3.3.2: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Ozawa.	60
Tabela 3.3.3: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger.	61
Tabela 3.3.4: Composição nominal das amostras do sistema GAPOLn.	63
Tabela 3.3.5: Temperaturas características para o sistema GAPAgO em função de β .	65
Tabela 3.3.6: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Ozawa amostras do sistema PAGOLn.	65
Tabela 3.3.7: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger.	67
Tabela 3.8.1: Análise dos sinais de resposta para injeções consecutivas, figura 3.8.8.	115
Tabela 3.8.2: Análise dos sinais em função da tensão de alimentação, figura 3.8.14.	120
Tabela 3.8.3: Valores dos coeficientes da equação de ajuste.	123

Lista de abreviaturas e siglas

AFM: Microscopia de Força Atômica

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

SP: *Surface Plasmons*

SERS: *Surface-Enhanced Raman Scattering*

SERRS: *Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering*

RR: *Resonance Raman*

SPR: *Surface Plasmon Resonance*

A.S.T.M.: *American Society for Testing and Materials*

DTA: análise térmica diferencial

DSC: calorimetria exploratória diferencial

TGA: análise termogravimétrica

FTIR: espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

IV: Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

JMA: modelo de Johnson–Mehl–Avrami

UV-Vis: espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

PET: politereftalato de etileno

MOS: dispositivos de óxidos metálicos semicondutores

LFL: *lower flammable limit*

LPM: litros por minuto

SLPM: *Standard LPM*

Lista de símbolos

σ : energia livre específica

σ_{∞} : energia livre macroscópica

t : tempo

χ : fração cristalizada decorrido tempo (t)

χ_p : fração cristalizada no máximo do pico exotérmico

n : índice de Avrami

k : taxa de reação de cristalização

A : fator de frequência

E : energia de ativação

T : temperatura em kelvin (K)

$d\chi/dt$: taxa de cristalização em função do tempo

R^2 : coeficiente de correlação

β : taxa de aquecimento dT/dt

R : constante dos gases ideais

T_p : temperatura no ponto máximo do pico exotérmico de cristalização

T_x : temperatura de início de cristalização

T_f : temperatura de fusão

T_F : temperatura no ponto mínimo do vale endotérmico de fusão da amostra

T_l : temperatura do *liquidus*

T_g : temperatura de transição vítrea

W : massa

dW/dt : taxa de perda de massa em função do tempo

T_0 : temperatura inicial da amostra

ϖ : condutividade térmica

ρ : densidade

c : calor específico

dq/dt : taxa de calor

r : raio

m : coeficiente da teoria JMA ($n = (m + 1)$)

I : corrente elétrica

k : coeficiente de ajuste da função exponencial

a : coeficiente de ajuste da função exponencial

P_{H_2} : pressão parcial do hidrogênio

P_{O_2} : pressão parcial do oxigênio

c : é uma constante de reação

α : ordem de reação das reações lentas na superfície

δ : ordem de reação das reações lentas na superfície

ΔV : variação do sinal

ΔV_{max} : variação máxima do sinal

P : pressão do gás que sofre desidrogenação

Índice

Apresentação e Objetivos	14
Capítulo 1: Introdução.....	16
1.1 Vidros: Visão Geral	16
1.2 Teoria Clássica da Nucleação	18
1.3 Equações de Cristalização	20
Capítulo 2: Procedimentos e Técnicas Utilizadas.....	24
2.1 Procedimentos e Técnicas Utilizadas	24
2.1 Preparação dos Vidros	24
2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	25
2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	27
2.4 Transmitância e Refletância	27
2.5 Difração de Raios-X.....	28
2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)	28
2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	31
Capítulo 3: Resultados e Discussão	32
3.1 Simulações: Matemática Computacional (Wolfram Mathematica®)	32
3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	43
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV): Sistema óxido	43
3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV): Sistema fosfato	51
3.3 Análise Térmica: TGA, DSC e DTA.....	54
3.3.1 Análise Térmica: Sistema Óxido	54
3.3.2 Análise Térmica: Sistema Fosfato.....	69
3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV – Vis).....	73
3.4.1 Espectroscopia UV – Vis: Sistema Óxido	73
3.4.2 Espectroscopia UV – Vis: Sistema Fosfato.....	79
3.5 Difração de Raios-X.....	83
3.5.1 Difração de Raios-X: Sistema Óxido.....	83
3.5.2 Difração de Raios-X: Sistema Fosfato	84
3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)	85
3.6.1 Microscopia de Força Atômica: Sistema óxido	85
3.6.2 Microscopia de Força Atômica: Sistema Fosfato	95

3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)	99
3.8 Condutividade dos filmes nanoestruturados e aplicações	109
4 Conclusões e Perspectivas	136
Apêndice I:.....	140
Referências.....	156

Apresentação e Objetivos

A presente tese apresenta os resultados relacionados com o projeto de doutorado que teve como objetivo final o desenvolvimento de dispositivos utilizando como parte ativa filmes nanoestruturados de prata obtidos por processo bottom-up, incluindo o estudo do sistema híbrido resultado da associação de substratos vítreos com esses nanofilmes, caracterizando novas aplicações.

Devido à recente evidência da plasmônica, trazendo de volta com relevância os estudos baseados em SP (Surface Plasmon), SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), SERRS (Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering), RR (Resonance Raman) e SPR (Surface Plasmon Resonance), a obtenção de novas técnicas de fabricação de nanofilmes metálicos passou a ser uma área de pesquisa em destaque.

O filme metálico automontado via processo bottom-up (partindo do íon para a nanopartícula metálica) desenvolvido neste trabalho, apresenta características que o tornam potencialmente atrativo para desenvolvimento de dispositivos SERS ou fotônicos, principalmente pela possibilidade de controle dos tamanhos das partículas precursoras, resultando na variação de sua rugosidade pelo tempo de tratamento térmico, por exemplo.

Apesar dessas propriedades estarem sendo estudadas pelo Grupo, neste trabalho pretende-se explorar novas características, incluindo a condutividade elétrica desses materiais híbridos, a partir de um “controle nanoestrutural” importante para o desenvolvimento de dispositivos a partir da correlação estrutura-propriedade. Dessa forma, conseguiu-se aliar esses materiais controlados em nanoescala via processo bottom-up em vidros especialmente desenvolvidos, a sistemas integrados para aplicações do material híbrido final no desenvolvimento de novos dispositivos (sensores e dosímetros).

A estratégia utilizada no desenvolvimento dos trabalhos desta tese baseou-se no fato de que, para se obter dispositivos específicos a partir do material híbrido projetado, faz-se necessário a mais completa caracterização e controle das partes envolvidas. A parte mais crítica, neste caso, a superfície nanoestruturada do substrato ativo, é estudada através de novos ensaios

baseados na correlação composição-propriedade e nanoestrutura-propriedade, com vistas nas aplicações.

A preparação, caracterização e otimização dos filmes de prata nanoestruturados, produzidos por auto-ordenamento de nanopartículas de Ag^0 obtidas por redução térmica de Ag^+ por processo bottom-up, levaram à melhor compreensão da dependência dos processos envolvidos e propriedades dos materiais vítreos utilizados como precursores. Fez-se necessário o controle da cinética de crescimento do filme automontado em função da composição do substrato e processo utilizado, inclusive para uso deste parâmetro nos mecanismos de atuação dos dispositivos.

Os filmes nanoestruturados produzidos apresentam grande potencial como novos materiais para sensores e dosímetros, quer como parte ativa independente em sensores quimiorresistivos *stand-alone*, explorados nesta tese, quer em novos dispositivos SERS (Surface Enhancement Raman Scattering) ou em nanodispositivos fotônicos, explorando-se a interação das nanoestruturas de rugosidade controlável com dopantes opticamente ativos.

Desta forma, a presente tese expõe os resultados obtidos seguindo-se a estratégia descrita acima, que parte da exploração da caracterização dos novos materiais preparados, incluindo também o desenvolvimento de ferramentas para a caracterização dos mecanismos envolvidos na formação desses novos materiais, a partir do programa Wolfram Mathematica[®] desenvolvido pela Wolfram Research, chegando, no final, à apresentação dos resultados da atuação do novo material desenvolvido, como parte ativa de um dispositivo.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Vidros: Visão Geral

Apesar do estado cristalino representar em geral uma configuração de menor energia, em muitas substâncias é possível de se evitar a cristalização, ou obtê-las em um estado metaestável, constituindo a classe de materiais amorfos. A forma mais frequente de se obter um material no “estado amorfo” é evitando a cristalização durante sua preparação. A outra possibilidade é de se “amorfizar” o sólido, destruindo, geralmente por meios mecânicos, a cristalinidade do material [1]. A possibilidade de obtenção de uma quantidade infinita de materiais (pela amorfização de materiais cristalinos ou não), de que para muitos pode ser considerado outro estado da matéria, torna essa linha de pesquisa bastante abrangente.

Os vidros, apesar de serem caracterizados pela desordem, apresentam ordem local - à curta distância. Se por um lado possuem muitas características macroscópicas associadas a sólidos, estruturalmente apresentam-se como líquidos: a difração de raios-X de um vidro é equivalente a de um líquido, por exemplo. Assim, o vidro pode ser considerado como um líquido de alta viscosidade [2].

Existem várias definições para vidros, mas nenhuma perfeita, algumas dependendo inclusive da aplicação em que o mesmo é usado. Segundo a A.S.T.M. (*American Society for Testing and Materials*), o vidro, pode ser classificado como *“um produto obtido através do resfriamento de um material inorgânico fundido levado à condição de rigidez sem cristalização”*. Esta definição exclui pelo menos duas sub-classes de vidros: aqueles obtidos de substâncias orgânicas que podem ser superresfriadas a uma condição rígida e que apresentam várias características de vidros [3], e vidros obtidos pela amorfização de sólidos não fundidos. Com o aumento do número de substâncias que podem ser obtidas no estado vítreo (virtualmente, qualquer material fundido e resfriado respeitando uma taxa crítica de resfriamento pode vitrificar), uma grande variedade de características e possíveis aplicações podem ser encontradas, e uma definição geral para vidros torna-se difícil.

Apesar de existir formas de classificações que até mesmo incluem os vidros na mesma categoria que cristais (quando este é classificado como

matéria condensada "hard", em contraste com a matéria condensada "soft", que incluiria sistemas biológicos e polímeros, por exemplo), os vidros são quase sempre caracterizados pelo que os difere dos materiais cristalinos.

Sugere-se reservar o termo "vidro" para materiais não-cristalinos que apresentem uma transição vítrea (T_g), transição de segunda ordem caracterizada pela isoviscosidade (10^{13} poise na T_g , independente do material). Deste ângulo, apenas os materiais amorfos que apresentem uma T_g são considerados vidros.

A T_g é a temperatura abaixo da qual as propriedades físicas do material amorfo se comportam como as de um vidro, e acima da qual as propriedades são próximas às do estado líquido. Em torno desta temperatura, há variações bruscas de propriedades como densidade, viscosidade, calor específico, mobilidade iônica etc. Como nesta transição observa-se uma descontinuidade nas propriedades do material, analisando-se as propriedades dos estados da matéria que o vidro tem algumas características em comum (líquido e sólido), pode-se entender melhor os problemas que impedem a formulação de uma definição geral para esta classe de materiais.

O estudo de materiais vítreos vai muito além das interpretações clássicas que são normalmente usadas para os mesmos. A obtenção de materiais vítreos com propriedades especiais exige cada vez mais um melhor entendimento do assunto. Estudos mais amplos são realizados há bastante tempo pela comunidade científica, e a título de exemplo podemos citar os trabalhos pioneiros, na década de 1940, de Avrami [4][5][6]. Nesta época, o estudo de vidros começou a ter duas vertentes: o estudo da cristalização controlada de materiais vítreos e estudos que buscavam evitar a cristalização. Em nosso cotidiano, convivemos hoje com materiais cerâmicos e fibras ópticas, frutos do domínio da técnica obtido respectivamente a partir desses trabalhos pioneiros.

Nos capítulos seguintes introduziremos o formalismo básico necessário para, posteriormente, tratarmos do estado da arte na área de preparação e caracterização desses materiais.

1.2 Teoria Clássica da Nucleação

Para considerarmos a ocorrência de uma transformação de fase, devemos levar em conta a diferença da energia livre dos estados inicial e final da configuração, mas, quando pequenas partículas da nova fase são nucleadas ou formadas, a energia livre inicialmente aumenta. O aumento é devido à considerável proporção de átomos que estão situados nas regiões entre as fases (interface), onde eles não possuem um meio característico de uma nova fase na forma de “bulk”. Nesta situação, quando as partículas ainda são muito pequenas, a energia livre da superfície possui um valor determinante no valor da energia livre total [9].

A teoria clássica da nucleação é desenvolvida em termos de um modelo para um conjunto de pequenas gotas. A consideração essencial é que um grande conjunto de pequenas gotas pode ser tratado com a termodinâmica clássica e, então, ter suas propriedades descritas por parâmetros termodinâmicos macroscópicos. Desta forma, a região entre o vapor e líquido pode ser tratada como uma superfície com energia livre específica (σ) por unidade de área.

A taxa de nucleação é comumente determinada pelas propriedades das gotas em torno de vinte diâmetros atômicos ou menos. Como σ depende da região escolhida para superfícies curvas, sua relação com a energia livre macroscópica (σ_∞) não apresenta relações simples. Assim, a escolha do conceito de energia livre de superfície é dificilmente satisfatória para o problema. A teoria clássica ignora esses fatos, assumindo uma forma esférica perfeita, tendo uma densidade de líquido diretamente acima limitando a superfície, e assim o valor de σ definido em relação a esta superfície. Quando tratado desta forma, σ tende a diminuir com o tamanho da gota [9].

A cinética envolvida nos processos de cristalização pode ser descrita pela teoria desenvolvida por Avrami [4][5][6]. Certos requisitos devem ser satisfeitos para a aplicação desta teoria que apresenta a base para o desenvolvimento das equações envolvidas nos processos:

i) A nucleação da nova fase acontece a partir de um “núcleo germe” que já existe na fase antiga e possui um número $\tilde{N}$ por região de nucleação. Essa quantidade pode ser alterada pela temperatura e pelo tempo de duração do superaquecimento.

ii) O número de núcleos por unidade de tempo t , $N \equiv N(t)$ diminui a partir de $\tilde{N}$ por duas maneiras (a) crescimento do núcleo, com número $N' \equiv N'(t)$, devido a flutuações da energia livre com probabilidade n' (em função da temperatura, concentração etc). (b) através da “captura” pelos grãos da nova fase crescendo a uma taxa G (em função da temperatura, concentração etc).

A principal conclusão obtida por Avrami é de que *“para uma dada substância e comportamento cristalino, existe uma faixa isocinética de temperaturas e concentrações numa escala de tempo em que a cinética da mudança de fase permanece inalterada”*.

Tal observação permite interpretar as análises dos resultados das curvas isotérmicas de reações, para a descrição dos fenômenos variando a temperatura e concentração. Limitações experimentais existem nesta abordagem pela dificuldade de obtenção do sinal (em experimentos de calorimetria para certos materiais), e cumprimento das suposições impostas pela teoria. A descrição dos eventos pode ser realizada com aplicação de equações, descritas mais detalhadamente no capítulo 3, que buscam levar em conta fatores geométricos do crescimento, por exemplo.

1.3 Equações de Cristalização

Durante a cristalização de um vidro, uma diminuição na entropia configuracional do sistema está associada a um menor número de microestados acessíveis termicamente. Um pico exotérmico é observado em sua análise térmica devido à entalpia do cristal ser menor que a entalpia do vidro. Desta forma, a área definida pela curva possibilita o cálculo do calor de reação através de medidas de calorimetria.

Idealmente o tratamento isotérmico permite se obter uma quantificação da fase cristalizada. Reações no estado sólido como a cristalização de um vidro podem ser descritas empiricamente pela equação de Avrami,

$$\chi = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (1.3.1)$$

em que χ é a fração cristalizada após um determinado tempo (t), n é o índice de Avrami, k é a taxa associada à constante de reação de cristalização, que é dependente geralmente da temperatura e pode ser expressa pela equação de Arrhenius,

$$k = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}. \quad (1.3.2)$$

Introduzindo com isso o termo “fator de frequência” (A), E é a energia de ativação e T a temperatura em K . Com a temperatura constante podemos encontrar a taxa de cristalização em função do tempo ($d\chi/dt$). Aplicando o logaritmo neperiano em (1.3.1), obtemos,

$$-\ln(1 - \chi) = (kt)^n \quad (1.3.3)$$

$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = n \ln(kt) \quad (1.3.4)$$

$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (1.3.5)$$

Traçando o gráfico de $\ln(-\ln(1 - \chi))$ em função $\ln(t)$, obtemos o valor de n pela inclinação da reta. Um dos principais problemas da aplicação deste método é dificuldade experimental de se medir sutis mudanças de fração cristalina. Podemos tomar como exemplo a descrição de cristalização por

mecanismo de difusão tridimensional (D3) pela equação 1.3.5 com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999 [7] .

Para um tratamento não-isotérmico, em que se utiliza uma taxa de aquecimento constante, classicamente são utilizados os métodos de Ozawa, Augis e Bennett [10][11]. Em um experimento, isso pode ser expresso pela inserção do parâmetro que é referente à taxa de aquecimento em função do tempo,

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \quad (1.3.6)$$

Desta forma, a temperatura em um tempo t é dada por,

$$T = T_0 + \beta t \quad (1.3.7)$$

Com isso k deixa de ser constante em função da temperatura e devemos escrever:

$$k = A e^{\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta t)}\right)}. \quad (1.3.8)$$

Os modelos de reações de estado sólido buscam explicar os valores de conversão obtidos nos experimentos termooanalíticos, em que se assume que a taxa de reação é proporcional ao sinal medido pela técnica utilizada, através de termopares em contato com a amostra e uma referência termicamente inerte, submetidas a uma mesma taxa de aquecimento.

O modelo de Kissinger, apesar de assumir uma taxa de reação descrita por $f(\chi) = (1 - \chi)^n$, leva a uma expressão final que não depende da ordem de reação [16]. No entanto, a forma do pico exotérmico é dependente do mecanismo de reação, ou seja, da função $f(\chi)$ que descreve a reação. A tabela 1.3.1 mostra os mecanismos de reação mais comuns descritos na literatura [16][17][18].

Dentre os modelos apresentados na tabela 1.3.1, o mais amplamente aplicado é o modelo A_m . A verificação do modelo, ou seja, a aplicação das equações, deve ser feita juntamente com a simulação das curvas experimentais, com o intuito de verificar a validade do modelo para os dados experimentais obtidos.

Tabela 1.3.1: Expressões algébricas para $f(\chi)$ e $g(\chi)$ para reações de estado sólido [18].

<i>Mecanismo</i>	$f(\chi)$	$g(\chi)$
Reação controlada por fronteira de fase ou interface (contração da área) (R_n)	$n(1 - \chi)^{(1-\frac{1}{n})}$	$-(1 - \chi)^{\frac{1}{n}}$
Lei de decaimento Unimolecular (Nucleação instantânea e crescimento unimolecular) (F_1)	$(1 - \chi)$	$-\ln(1 - \chi)$
Nucleação e Crescimento dos núcleos Randômico (A_m)	$m(1 - \chi)[- \ln(1 - \chi)]^{1-\frac{1}{m}}$	$[- \ln(1 - \chi)]^{\frac{1}{m}}$
Difusão Bidimensional (Partícula forma 2D (D_2))	$1/[- \ln(1 - \chi)]$	$\ln(1 - \chi)^{(1-\chi)} + \chi$
Difusão Tridimensional (Partícula forma 3D (equação Jander) (D_3))	$3/2(1 - \chi)^{\frac{1}{3}}$	$\left[1 - (1 - \chi)^{\frac{1}{3}}\right]^2$
Difusão Tridimensional Partícula forma 3D (equação Ginstein-Brounshtein) (D_4)	$\frac{3}{2[(1 - \chi)^{-\frac{1}{3}} - 1]}$	$(1 - \frac{2\chi}{3}) - (1 - \chi)^{\frac{2}{3}}$
Prout – Tompkins (B1)	$\chi(1 - \chi)$	$\ln\left(\frac{\chi}{1 - \chi}\right)$
Mampel Power Law (P1)	$m\chi^{(1-\frac{1}{m})}$	$\chi^{(\frac{1}{m})}$
Lei Exponencial (E1)	χ	$\ln(\chi)$

Com os modelos citados na tabela 1.3.1, foram escritos, no âmbito da presente tese, *notebooks* (nomenclatura usada para descrever os arquivos no programa de matemática computacional Wolfram Mathematica®) referentes à estrutura dos dados experimentais que se busca simular.

A simulação dos dados experimentais requer a escolha do modelo $f(\chi)$ que deve ser utilizado na equação 1.3.9.

$$\frac{d\chi}{dt} = Af(\chi)e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (1.3.9)$$

A solução da equação 1.3.9 requer a solução da integral de $\frac{e^{-x}}{x^2}$ não possui solução simples. No Apêndice I encontra – se um breve detalhamento da teoria utilizada para a simulação dos picos.

Na literatura várias séries convergentes para essa expressão. A quarta aproximação racional proposta por Senum e Yang com correção proposta por Flynn mostra exatidão de $>10^{-5} \%$ para $\frac{E}{RT} > 20$ [13] (Apêndice I).

$$p(x) = \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) h(x) \quad (1.3.10)$$

$$h(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (1.3.11)$$

Com a escolha adequada do modelo e a aproximação da equação 1.3.11 pode-se obter a solução para $g(\chi)$

$$g(\chi) = \frac{AT}{\beta} \left(e^{\frac{-E}{RT}} \right) h(x) . \quad (1.3.12)$$

A relação

$$g(\chi) = \int \left(\frac{d\chi}{f(\chi)} \right) = \frac{1}{\beta} \int_0^T A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT, \quad (1.3.13)$$

permite, então, uma solução analítica para o modelo escolhido (Apêndice I).

Os parâmetros de energia de ativação e fator de frequência são obtidos pela aplicação da equação de Kissenger

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_p}. \quad (3.1.14)$$

Os parâmetros T_p e β são grandezas experimentais e podem ser obtidas facilmente pela análise dos dados termoanalíticos permitindo a simulação dos eventos térmicos.

Capítulo 2: Procedimentos e Técnicas Utilizadas

2.1 Procedimentos e Técnicas Utilizadas

Neste capítulo, descreveremos a preparação de amostras vítreas para atuarem como substrato ativo, bem como o crescimento controlado de filmes nanoestruturados de prata na superfície destas amostras. Apresentaremos também as técnicas utilizadas para caracterizar este tipo de material, com vistas na otimização dos mesmos para serem utilizados como parte ativa integrante de dispositivos.

2.1 Preparação dos Vidros

Os reagentes utilizados na preparação das amostras, com suas respectivas procedências, são listados a seguir:

- *Sistema baseado em compostos de chumbo:*

- Fluoreto de chumbo (PbF_2) 98,5% - Aldrich
- Óxido de chumbo (PbO_2) 98,5% - Baker
- Óxido de germânio (GeO_2) 99,9999% - Aldrich
- Óxido de alumínio (Al_2O_3) p.a. - Merck
- Óxido de chumbo (PbO) p.a 99,0% - Aldrich
- Óxido de prata (Ag_2O) 99,99+% - Aldrich
- Fluoreto de prata (AgF) 99,9+% - Aldrich

- *Sistema baseado em fosfato:*

- Fosfato de sódio monobásico anidro (NaH_2PO_4) – 98% - Vetec
- Óxido de germânio (GeO_2) 99,9999% - Aldrich
- Óxido de prata (Ag_2O) 99,99+% - Aldrich
- Óxido de níquel (Ni_2O_3) puríssimo - Vetec
- Óxido de alumínio (Al_2O_3) p.a. – Merck

A composição das amostras vítreas preparadas neste trabalho em termos de proporção molar para o sistema baseado em compostos de chumbo é a seguinte: (PbO_2 ou PbO)/ GeO_2 = 2 ou 1,5; 3 mol% Al_2O_3 e x mol % AgX (em que x = 0 ou 3 ou 5 mol%; AgX = AgF ou Ag_2O). Para o sistema baseado em fosfato NaH_2PO_4 / GeO_2 = 2, 1,5; 3 mol% Al_2O_3 e x mol % AgX (em que x = 0 ou 1,5 % mol Ag_2O). O sistema fosfato apresentou a possibilidade de obtenção de outros filmes de nanopartículas: além da dopagem com os íons Ag^+ , o sistema foi dopado com 3 % de íons Ni^{2+} .

As amostras foram preparadas pesando-se as massas previamente definidas dos reagentes de partida em função de suas proporções molares, e

de tal forma que a massa total da cada amostra fosse igual a 2 ou 3 g. Durante todo processo de preparação das amostras as luzes do laboratório permaneceram desligadas com a finalidade de evitar a foto-redução da prata ou qualquer reagente de partida. Os reagentes de partida foram homogeneizados em almofariz de ágata, e em seguida, a mistura foi transferida para um cadinho de Pt de 2 polegadas, e levada à fusão em forno resistivo a 950 °C por 1 hora. Após o período da fusão, o material fundido foi submetido a um choque térmico à temperatura do laboratório (~20 °C), obtendo-se assim as amostras vítreas planas de aproximadamente 0,2 cm de espessura na forma massiva. Para se evitar induzir o início da formação de nanopartículas, as amostras não foram submetidas a recozimento (*annealing*).

No sistema fosfato o crescimento das nanopartículas requer atmosfera de hidrogênio gasoso. Desta forma, as amostras foram tratadas em um forno tubular Formu-S/INPE-LAS, adaptado para o tratamento das amostras deste trabalho. O fluxo gasoso de hidrogênio de 50 mL/min foi controlado por um controlador FC-40A da Shimadzu. O forno Formu-S possui aquecimento longitudinal, que gera um gradiente térmico na amostra – que será discutido detalhadamente na seção 5.6.

2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nestas duas técnicas termoanalíticas, o princípio básico de funcionamento dos equipamentos é o mesmo, bem como a natureza das informações obtidas nas respectivas curvas termoanalíticas. A diferença entre as duas técnicas está nas fontes de calor empregadas para amostra e referência: para o DSC são fontes independentes, enquanto que para o DTA é a mesma. Em um equipamento de DSC, amostra e referência são mantidas num calorímetro a uma mesma temperatura imposta, com auxílio de fontes independentes de calor monitoradas por termopares que geram um *feed-back* para os fornos, e a energia necessária para mantê-las na mesma temperatura imposta é diretamente proporcional à capacidade calorífica do material. No equipamento de DTA, a fonte é a mesma, sendo registrada somente a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. As medidas por DSC são mais precisas, e apresentam melhor linha de base, no entanto, a faixa térmica de funcionamento do equipamento é bem mais limitada que a

alcançada pelo DTA [19][12]. Desta forma, o DTA só é utilizado quando se faz necessário analisar termicamente a amostra em uma faixa de temperatura não atingida pelo DSC.

A análise térmica por DSC é uma técnica que consiste em medir variações de fluxo de calor entre a amostra e um material de referência termicamente inerte na faixa de temperatura da análise, quando ambos são submetidos a uma mudança programada de temperatura. Estas variações de fluxo de calor surgem devido a processos térmicos, tais como: transições de fase, decomposição ou mudança estrutural, que ocorrem na amostra. Assim, qualquer processo térmico que possa ocorrer, resultando em liberação de calor (processos exotérmicos) ou absorção de calor (processos endotérmicos) pela amostra e produzindo variações de entalpia, dá origem a picos ou vales nos termogramas. Os mesmos valores podem ser obtidos por DTA, sendo necessário, no entanto, um padrão para a correta conversão da área da curva em entalpia [19][12].

Neste trabalho, a análise de DSC foi utilizada para determinar as temperaturas características das amostras vítreas do sistema $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgF}$ como: T_g (temperatura de transição vítrea), T_x (temperatura de início de cristalização), T_p (temperatura no ponto máximo do pico exotérmico de cristalização), T_f (temperatura de fusão), T_F (temperatura no ponto mínimo do vale endotérmico de fusão da amostra) e T_l (temperatura do *liquidus*, em que o fundido é termodinamicamente estável). Para o sistema $\text{PbO}_2/\text{PbO}/\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, com temperaturas características mais elevadas, só é possível determinar todas as temperaturas com o DTA. O conhecimento destas temperaturas permite então a aplicação dos parâmetros de estabilidade para sistemas vítreos, e utilização dos modelos cinéticos de cristalização, que neste trabalho foram utilizados na forma não-isotérmica.

As análises de DSC foram realizadas com as amostras na forma de pó (granulometria de 325 mesh) em panela de alumínio lacrada, sob fluxo constante de nitrogênio (50 mL/min), utilizando-se 10 mg de amostra, e alumina como referência. As análises foram processadas numa faixa de temperatura de 25 a 600 °C para o sistema $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AgF}/\text{Ag}_2\text{O}$, $\text{PbO}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ e $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ utilizando-se como equipamento o DSC-60

da Shimadzu. Para as análises de DTA (série 50 da Shimadzu) foram preparadas as amostras na forma de pó (granulometria de 325 mesh) em panela de alumínio lacrada, numa faixa de temperatura de 25 a 800 °C, com diversas taxas de aquecimento (β).

2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo quando em isotermas. Assim, a aplicação desta técnica é voltada a processos que incluem reações de decomposição térmica e de oxidação, e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.

Neste trabalho, a análise térmica foi utilizada para avaliar a perda de material que volatiliza durante o processo de fusão na preparação das amostras vítreas. Para isto, utilizou-se a mistura de reagentes nas proporções molares utilizadas no preparo das amostras.

A reação de decomposição do PbO_2 , Ag_2O e NaH_2PO_4 geram, por exemplo, compostos mais estáveis termicamente e passam a fazer parte da matriz vítrea final. As análises foram realizadas em painéis de platina sob fluxo constante de nitrogênio (vazão de 50 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 50 °C /min, numa faixa de temperatura de 25 °C a 950 °C, seguido por uma isoterma nesta última temperatura por 1 hora, conforme as condições utilizadas na preparação das amostras vítreas. As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento TGA-50H (Shimadzu).

2.4 Transmitância e Refletância

Para as medidas de transmitância foi desenvolvida uma montagem experimental que permite a medida de amostras pequenas (em torno de 0,1 cm de diâmetro). O aparato consiste em um espectrômetro MayaPro (Ocean Optics™) e uma lâmpada de deutério DT – Mini – 2 (Ocean Optics™), duas fibras ópticas, de 600 e 100 μm (Ocean Optics™) e dois acopladores padrões SMA 905 (fêmea e macho).

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi utilizada para analisar a evolução da banda de absorção de plásmons de superfície das nanopartículas metálicas em função do tempo, temperatura e atmosfera de

tratamento. A figura 2.4.1 mostra a representação esquemática do aparato experimental montado para as medidas de transmitância.

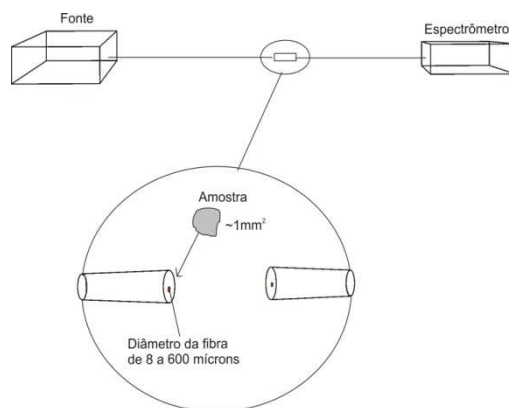


Figura 2.4.1: Representação esquemática do sistema desenvolvido para medidas de transmitância em pequenas amostras.

2.5 Difração de Raios-X

Neste trabalho, a técnica de difração de raios-X foi utilizada para verificar se o processo de formação dos filmes de prata nanoestruturados na superfície das amostras induz a formação de algum tipo de fase cristalina nas amostras vítreas, e o caráter cristalino das nanopartículas formadas.

Desta forma, foram utilizadas para as análises, as amostras antes e depois de serem submetidas ao processo de formação do filme de prata em suas superfícies. As análises foram realizadas com as amostras trituradas e peneiradas (granulometria de 325 mesh) cuidadosamente prensadas num suporte plano apropriado, para evitar induzir possíveis orientações aos grãos. As aquisições dos difratogramas foram feitas no intervalo de 2θ ($^{\circ}$) de 10° a 80° , num passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de integração de 1 segundo por ponto. Os difratogramas de pó foram obtidos num difratômetro de raios-X D5000 da SIEMENS utilizando a linha K_{α} do cobre em 40 kV.

2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica de varredura que permite a caracterização de superfícies através de imagens de alta resolução. É possível medir com AFM forças muito fracas, às vezes menores que 1 nN, estabelecidas entre o “*tip*” (Figura 2.6.1), comumente chamado de “ponta do AFM”, e a superfície da amostra, permitindo reconstruir a imagem tridimensional da superfície da amostra com resolução atômica. Estas

pequenas forças são mensuradas pela medida do deslocamento de um “cantilever” (haste) de massa muito pequena, que comporta o *tip* em sua extremidade.

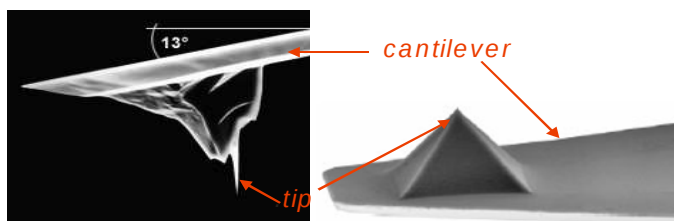


Figura 2.6.1: Imagens de sondas de AFM disponíveis comercialmente.

O *tip*, que atua como sonda em um AFM, é integrado a um *cantilever* microfabricado, sensível à força de interação com a superfície da amostra, deflexionando-se em função dessa força. Comercialmente existe uma grande variedade de *cantilever* feitos de silício ou nitreto de silício (entre outros materiais) com escalas microscópicas, constantes de mola de 0,01 a 100 N/m e frequências ressonantes de 5 kHz a 300 kHz para uso no modo dinâmico (DFM), em que se mede a atenuação da amplitude de uma oscilação imposta ao cantilever, quando interage com a superfície do material analisado. A deflexão do *cantilever*, ou atenuação da amplitude de sua oscilação, é medida por um feixe de laser monitorado por um sensor de posição.

Modos básicos de AFM requerem somente que a amostra seja depositada ou suportada sobre uma superfície lisa e rígida o suficiente para se opor à varredura. A possibilidade de medida de vários tipos de força como *van der Waals*, eletrostáticas, magnéticas, adesivas e atrito, abre um grande campo de aplicações nas mais variadas áreas da ciência e tecnologia. Equipamentos com módulos mais sofisticados podem, além da topologia, caracterizar propriedades elétricas, mecânicas e químicas das amostras, permitindo, por exemplo, medidas de espectroscopia de força de interação e imagens formadas por contraste de fase, associadas às propriedades químicas de nanocompósitos, no lugar da topologia.

Neste trabalho a microscopia de força atômica foi utilizada para monitorar o crescimento dos filmes de prata na superfície das amostras vítreas e investigar a estrutura destes filmes.

A microscopia de força atômica foi utilizada para obter imagens da superfície dos substratos vítreos ativos em função do processo de tratamento térmico utilizado para a autoformação dos filmes de prata, e desta forma, acompanhar as mudanças estruturais que possam vir a ocorrer na superfície destas amostras durante a formação desses filmes.

As imagens de AFM foram obtidas com o microscópio EasyScan-55 (Nanosurf), indicado para a análise de áreas de até 10x10 μm e estruturas de até 1,8 μm de altura, com resolução nominal de até 1,5 Å no plano (x-y), e 0,3 Å em altura (z). Para análise de grandes áreas (até 110x110 μm), utilizamos o EasyScan-57. Ambos possuem cabeça tipo “*stand alone*”, permitindo análise de amostras inteiras, sem limite de tamanho, operando no modo estático ou dinâmico (DFM), contraste de fase.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite análises das características microestruturais de sólidos em alta resolução (da ordem de 2 a 5 nm) e elevada profundidade de foco, resultando numa aparência tridimensional da imagem [58], sem maiores dificuldades na preparação das amostras. O microscópio eletrônico de varredura realiza análises por reflexão, de forma que a espessura da amostra não interfere na medida, não havendo necessidade de métodos especiais de preparação das amostras. Se a amostra não é boa condutora elétrica, é geralmente necessário apenas cobrir a amostra com uma camada fina de um material condutor, especialmente para evitar o acúmulo de carga na sua superfície. No MEV um feixe de elétrons emitido por um canhão é focado através de lentes eletromagnéticas na superfície da amostra. Elétrons secundários, resultante de espalhamento inelástico, são emitidos da superfície da amostra e coletados por um detector, que então converte o sinal para tensão e o amplifica. Esta diferença de potencial é aplicada num tubo de raios catódicos e convertida em imagem. A intensidade da imagem (brilho) é determinada pelo número de elétrons secundários que atingem o tubo de raios catódicos, que é dependente do ângulo com que os elétrons saem da espécie. Assim a imagem da espécie depende de sua topografia. Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para investigar as mudanças

morfológicas que ocorrem na superfície das amostras vítreas após a formação do filme de prata nesta superfície. As análises foram realizadas com as amostras com e sem prata, antes e depois destas serem submetidas ao processo de formação do filme de prata em suas superfícies. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro de 5 nm, quando o filme apresentava características isolantes, e sem recobrimento quando apresentavam características condutoras. Os equipamentos utilizados para as análises foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-5900 do Departamento de Física da UFPE ou microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu modelo SS500 do Departamento de Química Fundamental da UFPE em diferentes voltagens aceleração.

2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para caracterização dos vidros obtidos. Os vidros foram triturados e peneirados (granulometria de 325 mesh) e dispersos em KBr, as análises foram realizadas na faixa de $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ em um espectrofotômetro FT-IR Brucker.

Capítulo 3: Resultados e Discussão

3.1 Simulações: Matemática Computacional (Wolfram Mathematica®)

O sistema vítreo desenvolvido nesse trabalho que utiliza o PbO_2 como o precursor do íon Pb^{2+} possui vantagens, identificadas neste trabalho, sobre os demais sistemas que também apresentam o crescimento de nanopartículas de prata via processo *bottom-up* (*partindo do íon para o crescimento das nanopartículas após termorredução*).

Uma das vantagens na utilização do PbO_2 , em relação à composição de trabalho estudada anteriormente [20] consiste no fato do cadinho de Pt, utilizado para a obtenção das amostras, não sofrer mais ataque químico durante a fusão do material de partida.

Os resultados que serão discutidos nesse capítulo buscam uma melhor interpretação dos processos envolvidos na obtenção do filme nanoestruturado, nos sistemas vítreos desenvolvidos, que utilizam processo *bottom-up* de crescimento de nanopartículas de prata.

Nesta primeira etapa do trabalho, foram variados os precursores dos cátions do sistema com o intuito de confirmar as suposições com relação ao mecanismo *bottom-up*. Desta forma, foram avaliadas composições diferentes de sistemas que apresentam o mecanismo de crescimento das nanopartículas.

Serão feitas apresentações preliminares de possíveis aplicações para esses substratos ativos formadores de filme nanoestruturado.

Reações em estado sólido podem ser estudadas através de experimentos de DSC, DTA ou TGA. Através destas técnicas, é possível se obter, por exemplo, taxas de conversão em função da temperatura. Existem vários métodos e modelos para se determinar os mecanismos que tais reações obedecem. Como já mostrado em artigos de referência no assunto [7][13], a aplicação incorreta ou pouco cuidadosa dos modelos pode levar a interpretação incorreta dos mecanismos envolvidos.

A simulação das curvas experimentais obtidas nas técnicas termoanalíticas é importante, pois permite uma maneira simples e rápida para a verificação do mecanismo em questão. Pode-se, através de programas aplicando-se as equações descritas no capítulo 3, desenvolver métodos com esse propósito de simulação de curvas experimentais.

Neste trabalho utilizou-se a computação técnica do programa Wolfram Mathematica[®] versão 7, desenvolvido pela Wolfram Research. Conforme a linguagem comum nesse tipo de programação, escreve-se “*notebooks*”, que são a estrutura dos gráficos que se busca simular. No entanto, esse programa não se limita a simulação de gráficos, mas também é uma importante ferramenta de manipulação de equações e de matemática computacional.

A escolha desse tipo de “linguagem” foi devido à relativa simplicidade aliada à possibilidade da simulação das curvas sem prévio conhecimento de um dos parâmetros dos fatores cinéticos (por exemplo, no modelo JMA). Outra facilidade apresentada é possibilidade de interação do manipulador com a curva teórica em tempo real sem a necessidade de cálculos demorados, ou seja, um ganho muito grande na velocidade de obtenção dos dados. Outros fatores serão descritos no decorrer da aplicação dos *notebooks* desenvolvidos no âmbito desta tese.

A utilização das equações descritas no capítulo 3 e dos mecanismos descritos no capítulo 3.1 permite a obtenção de equações que descrevem o pico exotérmico de cristalização observado em vidros, por exemplo. As equações 3.1.14 e A.65 (esta de uma forma mais geral na equação A.100, Apêndice I) são frequentemente utilizadas para a determinação da energia de ativação e do coeficiente m do modelo JMA. Esses parâmetros são importantes, pois possuem implicações em processos tecnológicos em que pode-se citar destacadamente o processo de fabricação de fibras.

A escrita dos códigos no programa Wolfram Mathematica[®] permite obter resultados de simulação de curvas experimentais ou gráficos de alta resolução, e principalmente com a interação com o usuário. As linhas abaixo mostram um dos códigos escritos para simular curvas experimentais dos modelos do A_m e F_1 :

```
(...  
Clear[g];  
Clear[Alpha];  
Clear[Beta];  
Clear[Nu];  
Clear[u];  
Clear[h];  
Clear[e];  
Clear[o];  
Clear[m];  
Clear[h];
```

```

Clear[T];
Clear[Tp];
Clear[Tc]
Clear[HFmax]
Clear[Tmax]
Clear[data]
Clear[H]
Clear[C1] (*Clean of notebook memory *)

```

(*Flynn Approximation*)

```

data = Import["desktop/Mathe1/GAPAgF(5)-47/Artigo.dat"];
(*Inset the experimental data*)

```

```

{l1, Tc} =
  Extract[-Sort[-Transpose[{data[[All, 2]], data[[All, 1]]}], {1}]
(*Tc is the temperature of maximum exothermic peak. l1 is the same value of
Max[data[[All, 2]]]*);

```

```

y = data[[All, 2]];
Tmax = Max[data[[All, 1]]] + 5;
Tmin = Min[data[[All, 1]]] - 5;
HFmax = Max[data[[All, 2]]] + 0.2;
HFmin = Min[data[[All, 2]]];

```

```

modelingF1[T_, \[Nu]1_, e1_, \[Beta]1_] :=
  E^(-(0.120272 e1)/
    T) - (E^(-(0.120272 e1)/T)) (96 + (0.00173979 e1^3)/
    T^3 + (0.260377 e1^2)/T^2 + (10.3434 e1)/
    T) T*(\[Nu]1)/((120 + (0.000209248 e1^4)/
    T^4 + (0.0347957 e1^3)/T^3 + (1.73585 e1^2)/
    T^2 + (28.8653 e1)/
    T) \[Beta]1)) \[Nu]1;

```

(*Solid State equation of model A_m*)

```

modeling1F1[Tp_, \[Nu]1_, e1_, \[Beta]1_] :=
  E^(-(0.120272 e1)/
    Tp) - (E^(-(0.120272 e1)/Tp)) (96 + (0.00173979 e1^3)/
    Tp^3 + (0.260377 e1^2)/Tp^2 + (10.3434 e1)/
    Tp) Tp*(\[Nu]1)/((120 + (0.000209248 e1^4)/
    Tp^4 + (0.0347957 e1^3)/Tp^3 + (1.73585 e1^2)/
    Tp^2 + (28.8653 e1)/
    Tp) \[Beta]1)) \[Nu]1;

```

(*This equation is a max at peak of crystallization of model F1*)

```

modeling[T_, \[Nu]_, e_, m_, \[Beta]_] :=
  E^(-(0.120272 e)/
    T) - ((E^(-(0.120272 e)/T)) (96 + (0.00173979 e^3)/
    T^3 + (0.260377 e^2)/T^2 + (10.3434 e)/
    T) T \[Nu])/((120 + (0.000209248 e^4)/
    T^4 + (0.0347957 e^3)/T^3 + (1.73585 e^2)/
    T^2 + (28.8653 e)/T) \[Beta])^m) m \[Nu] (-Log[
  E^(-(0.120272 e)/T) (96 + (0.00173979 e^3)/
    T^3 + (0.260377 e^2)/T^2 + (10.3434 e)/
    T) T \[Nu])/((120 + (0.000209248 e^4)/
    T^4 + (0.0347957 e^3)/T^3 + (1.73585 e^2)/
    T^2 + (28.8653 e)/T) \[Beta])^m)]^(1 -
  1/m);

```

(*Solid State equation of model Am*)

```

modeling1[Tp_, \[Nu]_, e_, m_, \[Beta]_] :=
E^-((0.120272 e)/
  Tp) - ((E^-((0.120272 e)/Tp)) (96 + (0.00173979 e^3)/
  Tp^3 + (0.260377 e^2)/Tp^2 + (10.3434 e)/
  Tp) Tp \[Nu])/((120 + (0.000209248 e^4)/
  Tp^4 + (0.0347957 e^3)/Tp^3 + (1.73585 e^2)/
  Tp^2 + (28.8653 e)/Tp) \[Beta]))^m) m \[Nu] (-Log[
  E^-((E^-((0.120272 e)/Tp)) (96 + (0.00173979 e^3)/
  Tp^3 + (0.260377 e^2)/Tp^2 + (10.3434 e)/
  Tp) Tp \[Nu])/((120 + (0.000209248 e^4)/
  Tp^4 + (0.0347957 e^3)/Tp^3 + (1.73585 e^2)/
  Tp^2 + (28.8653 e)/Tp) \[Beta]))^m)]^(1 -
1/m);
(*This equation is a max at peak of crystallization of model Am*)

```

```

C1[Tp_, R_, e_] := e/(R Tp)

```

```

Manipulate[
Show[ListLinePlot[Transpose[{data[[All, 1]], (data[[All, 2]]/1)}],
PlotRange -> {{Tmin, Tmax}, {All, 1.5}}, Frame -> True,
FrameLabel -> {"Temperature [K]", "Heat Flow [mW]"},
Epilog -> {Text[
  Row[{Style["\(\*SubscriptBox[\"HF\", \"Teórico\"]\"), Italic,
  FontSize -> 14, FontWeight -> Bold, Red], " : ",
  If[modeling1[Tp, \[Nu], e, m, \[Beta]] < 1*10^-25,
  modeling1[Tp, \[Nu], e, m, \[Beta]] = 0,
  modeling1[Tp, \[Nu], e, m, \[Beta]] =
  modeling1[Tp, \[Nu], e, m, \[Beta]]}], {(Tmax -
  8), (1.42)}], Style[FontSize -> 16, FontWeight -> Bold, Red],
Text[
  Row[{Style["\(\*SubscriptBox[\"E/RT\", \"m\"]\"), Italic,
  FontSize -> 14, FontWeight -> Bold, Green], " : ",
  C1[Tp, R, e]]], {(Tmax - 8), (1.34)}],
Style[FontSize -> 16, FontWeight -> Bold, Green],
Text[
  Row[{Style["\(\*SubscriptBox[\"HF\", \"Teórico\"]\"), Italic,
  FontSize -> 14, FontWeight -> Bold, Green], " : ",
  If[modeling1F1[Tp, \[Nu]1, e1, \[Beta]1] < 1*10^-25,
  modeling1F1[Tp, \[Nu]1, e1, \[Beta]1] = 0,
  modeling1F1[Tp, \[Nu]1, e1, \[Beta]1] =
  modeling1F1[Tp, \[Nu]1, e1, \[Beta]1]]], {(Tmax -
  8), (1.27)}],
Style[FontSize -> 16, FontWeight -> Bold, Green]]],

```

```

Plot[{modeling1[T, \[Nu], e, m, \[Beta]],
modelingF1[T, \[Nu]1, e1, \[Beta]1], (G)*
modeling[T, \[Nu], e, m, \[Beta]]/
modeling1[Tp, \[Nu], e, m, \[Beta]], (H)*
modelingF1[T, \[Nu]1, e1, \[Beta]1]/
modeling1F1[Tp, \[Nu]1, e1, \[Beta]1],
modeling C[T, \[Nu], e, m, \[Beta], R]], {T, Tmin, Tmax},
PlotStyle -> {White,
  White, {Red, Dashed, Thick}, {Green, Dashed, Thick}},
ImageSize -> {600, 350}},

```

```

Text[Row[{Style["Kinetics Parameters of Model Am", Italic,
  FontSize -> 16, FontWeight -> Bold, Red]]], {{\[Nu],
4.73432`^19, "Frequency (1/min)", 1.10*10^19, 8.30261`^22,
Appearance -> "Labeled"}, {{e, 2.91276*10^5,
"Activation Energy (kJ/mol)", 1.0000*10^5, 3.6*10^5,

```

```

Appearance -> "Labeled"}, Delimiter, {{m, 1.64, "JMA Coefficient"},
0, 4.9999, 0.0001,
Appearance -> "Labeled"}, {{[Beta], 5, "Heating Rate"}, 1, 20, 0.1,
Appearance -> "Labeled"}, {{G, 1, "Correction Factor"}, 0.1, 10,
0.01, Appearance -> "Labeled"}, {{R, 8.314472, "Gas Constant"}, 0,
10, 0.0001,
Appearance -> "Labeled"}, {{Tp, Tc,
"Exterm Peak"}, (Tc - 10), (Tc + 15), 0.001,
Appearance -> {"Labeled"}}, Delimiter,(*Parameters of model Am*)

Text[Row[{Style["Kinetics Parameters of Model F1", Italic,
FontSize -> 16, FontWeight -> Bold, Green]}], {{[Nu]1,
4.73432`^22, "Frequency (1/min)"}, 1.00*10^22, 6.5*10^22,
Appearance -> "Labeled"}, {{e1, 2.91276*10^5,
"Activation Energy (kJ/mol)"}, 1.0000*10^5, 3.5*10^5,
Appearance -> "Labeled"}, Delimiter, {{[Beta]1, 5, "Heating Rate"},
5, 20, 1, Appearance -> "Labeled"}, {{H, 1, "Correction Factor"},
0.1, 10, 0.01,
Appearance -> "Labeled"}, {{Tp, Tc,
"Exterm Peak"}, (Tc - 10), (Tc + 15), 0.001,
Appearance -> {"Labeled"}},(*Parameters of model F1*)

Button[Mouseover[Subscript[T, p] -> Subscript[T, c],
Style[Subscript[T, p] -> Subscript[T, c], Red]],
Tp = Tc], Delimiter,
Text[Row[{Style["Data of Analysis", Italic, FontSize -> 16,
FontWeight -> Bold, Blue]}],
Text[Row[{Style["Heat Flow (mW)", Italic], " = ", l1}],
Text[Row[{Style["\\(\\(*SubscriptBox["T\\", \"p\\"]) (K)", Italic],
" = ", Tc}], Delimiter,
Button[Mouseover[S, Style[S, Red]],
Export["landscape.pdf", %, ImageSize -> 20]]]
...)
```

Com o *notebook* escrito é possível utilizar qualquer modelo citado na Tabela 1.3.1, para a simulação dos dados experimentais. Com o intuito de verificar a aplicabilidade e confiança, foram utilizados dados experimentais de artigos publicados na literatura, onde os mecanismos foram elucidados por meio da aplicação das equações aos dados que podem ser extraídos das curvas termoanalíticas (T_m , T_g etc.).

A figura 3.1.1 mostra a simulação dos dados experimentais retirados da referência [13]. Os pontos experimentais foram extraídos com o auxílio do programa digitalização Bytescout Graph Digitizer Scout® (versão demo) e foram tratados com programas de análise de dados.

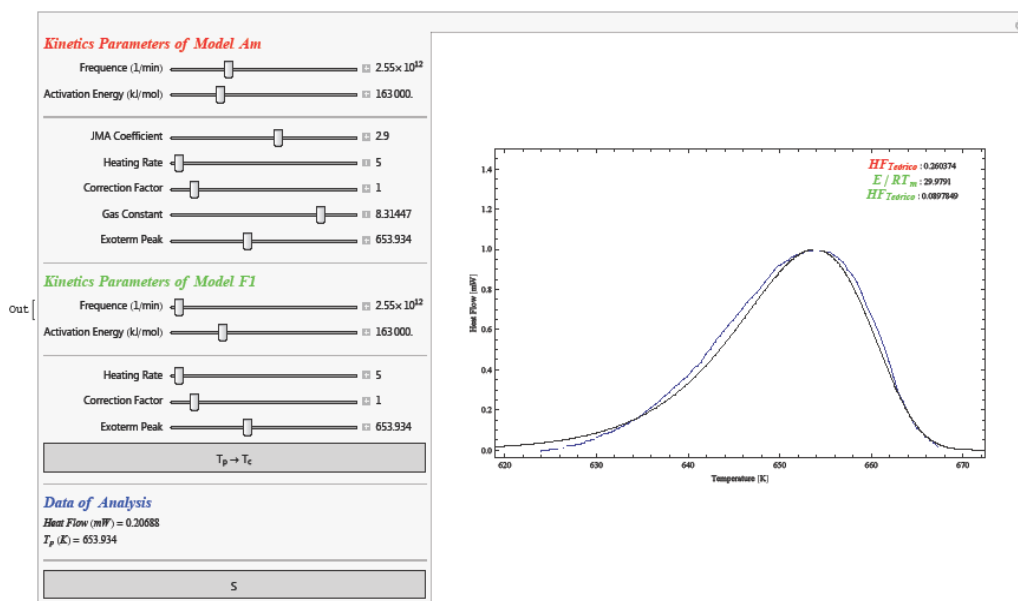


Figura 3.1.1: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência [13]. Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0,3}\text{Sb}_{1,4}\text{S}_{2,7}$. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha preta) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$. A curva do modelo F1 foi omitida para uma melhor visualização.

A figura 3.1.2 mostra a curva simulada da referência [13], pode-se observar uma ótima concordância entre as duas simulações.

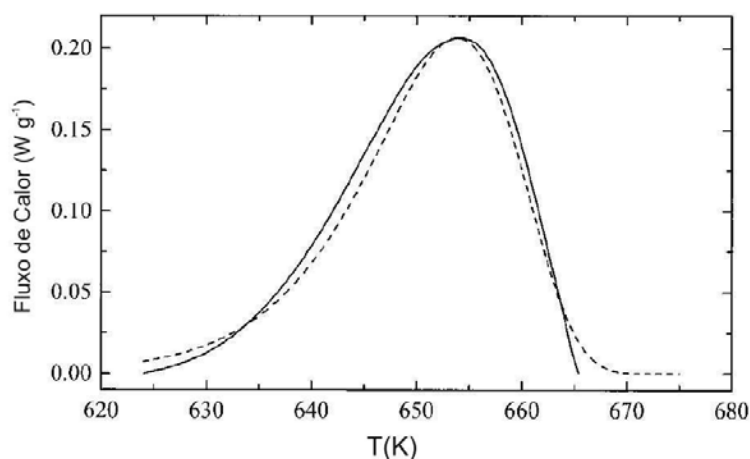


Figura 3.1.2: Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0,3}\text{Sb}_{1,4}\text{S}_{2,7}$. (—) Dados experimentais. Simulação obtida (- - -) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ (adaptado da ref. [13]).

A substancial diferença na aplicação dos *notebooks* é grande facilidade em manipular os parâmetros de simulação através das guias deslizantes laterais (figura 3.1.3):

Kinetics Parameters of Model A_m

Frequency (1/min)

Activation Energy (kJ/mol)

JMA Coefficient

Heating Rate

Correction Factor

Gas Constant

Exothermic Peak

Kinetics Parameters of Model F_1

Frequency (1/min)

Activation Energy (kJ/mol)

Heating Rate

Correction Factor

Exothermic Peak

$T_p = T_c$

Data of Analysis

Heat Flow (mW) = 0.20688

T_p (K) = 653.934

S

Figura 3.1.3: Guias deslizantes que permitem a modificação dos parâmetros de simulação. Neste caso para os modelos cinéticos A_m e F_1 .

Cada guia corresponde a um parâmetro. Os significados são: *Frequency* (1/min): Fator pré-exponencial de Arrhenius (A), *Activation Energy* (kJ mol⁻¹): energia de Ativação (E), *JMA Coefficient*: coeficiente de Avrami (m), *Heating rate* (K min⁻¹): taxa de aquecimento (β), *Correction Factor*: Fator de correção que permite multiplicar o sinal por uma constante, *Exothermic Peak* (K): temperatura na qual se está calculando o fluxo de calor, quando este valor de temperatura é máximo do pico exotérmico a temperatura é chamada de T_m . Na parte inferior “*Data of Analysis*” estão os valores experimentais da curva de DSC ou DTA, ou seja, são os valores registrados pelo equipamento.

A princípio, seria possível identificar os valores dos parâmetros sem o prévio conhecimento de nenhum das variáveis, no entanto, é possível simular a mesma curva empírica com várias combinações dos parâmetros A , E , m e β . Deste modo é necessário o conhecimento de E ou A juntamente com β que é um parâmetro selecionado pelo usuário. O coeficiente de Avrami quando necessário (modelos A_m e P_1) não precisa ser conhecido, pois este não modifica a posição de T_m e somente a forma do pico exotérmico.

Há casos em que é impossível se determinar o mecanismo de cristalização que o sistema amorfo obedece. A realização de análises de modo não adequado como largo deslocamento da linha base, contato entre a amostra e o detector ineficiente, baixa condutividade térmica do material amorfo e complexidade nas reações de cristalização [16][17][18][21] podem impossibilitar a identificação do mecanismo em questão.

Como nas técnicas de DTA e DSC, as análises de TGA podem ser descritas como uma taxa de perda de massa em função do tempo (DTG, dW/dt). Desta forma é possível aplicar as mesmas equações usadas em processos de cristalização para o estudo da degradação utilizando a técnica de TGA. Para verificar a aplicabilidade dos *notebooks* desenvolvidos aqui, para a simulação de curvas de DTG, foram utilizados dados da literatura da degradação de polímeros. A figura 3.1.4 mostra o gráfico obtido da simulação do polímero PET (politereftalato de etileno):

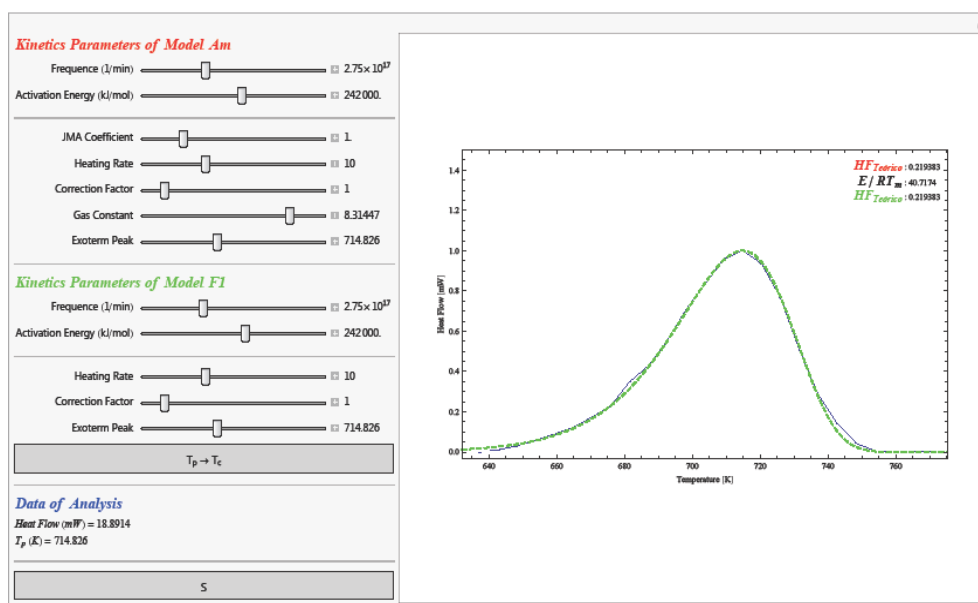


Figura 3.1.4: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência [22]. DTG na região de degradação do polímero PET. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha verde) assumindo um modelo F1, $E = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,75 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $n = 1$ e $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. A curva do modelo Am foi omitida para uma melhor visualização.

A curva de simulação obtida está de acordo com os dados retirados da literatura. A figura 3.1.5 mostra a curva experimental e a simulação obtida da referência [22]:

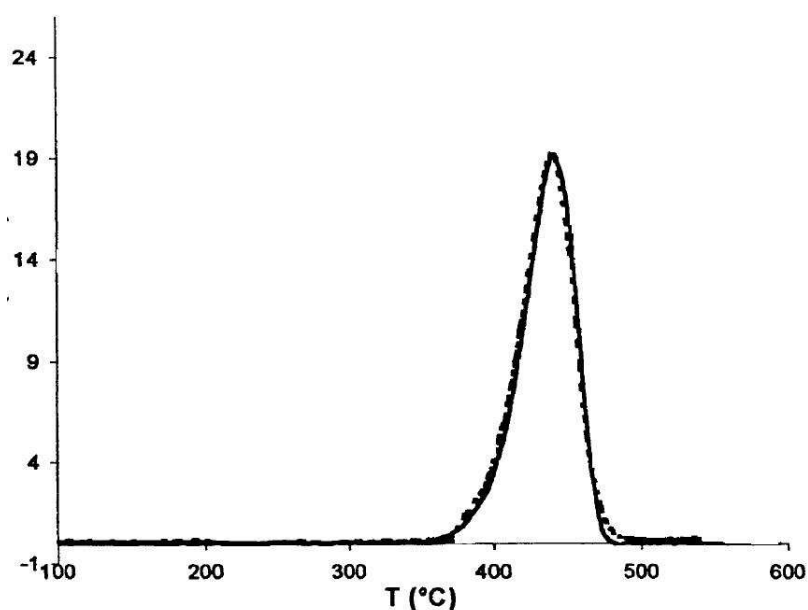


Figura 3.1.5: Curva de DTG na região do pico de degradação do polímero PET. (—) Dados experimentais. Simulação obtida (- - -) assumindo um modelo F1, $E = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,75 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $m = 1$ e $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Além da possibilidade de simulação de curvas de vários modelos, o *notebook* aqui desenvolvido foi escrito com parâmetros de simulação que permitem um melhor entendimento e confiança das análises. O valor de E/RT (figuras 3.1.1 e 3.1.4), no canto superior direito do gráfico, é um valor importante, pois está relacionado com exatidão da aproximação racional proposta por Senum e Yang, incluindo correção proposta por Flynn, que resulta em precisão $>10^{-5} \%$ para $\frac{E}{RT} > 20$ [13].

Os *notebooks* desenvolvidos na primeira etapa do trabalho apresentavam a limitação da simulação de somente dois modelos para cada *notebook*. Os códigos foram aperfeiçoados e foi inserida a opção de seleção de modelo para um mesmo *notebook*. A figura 3.1.6 mostra a interface gerada.

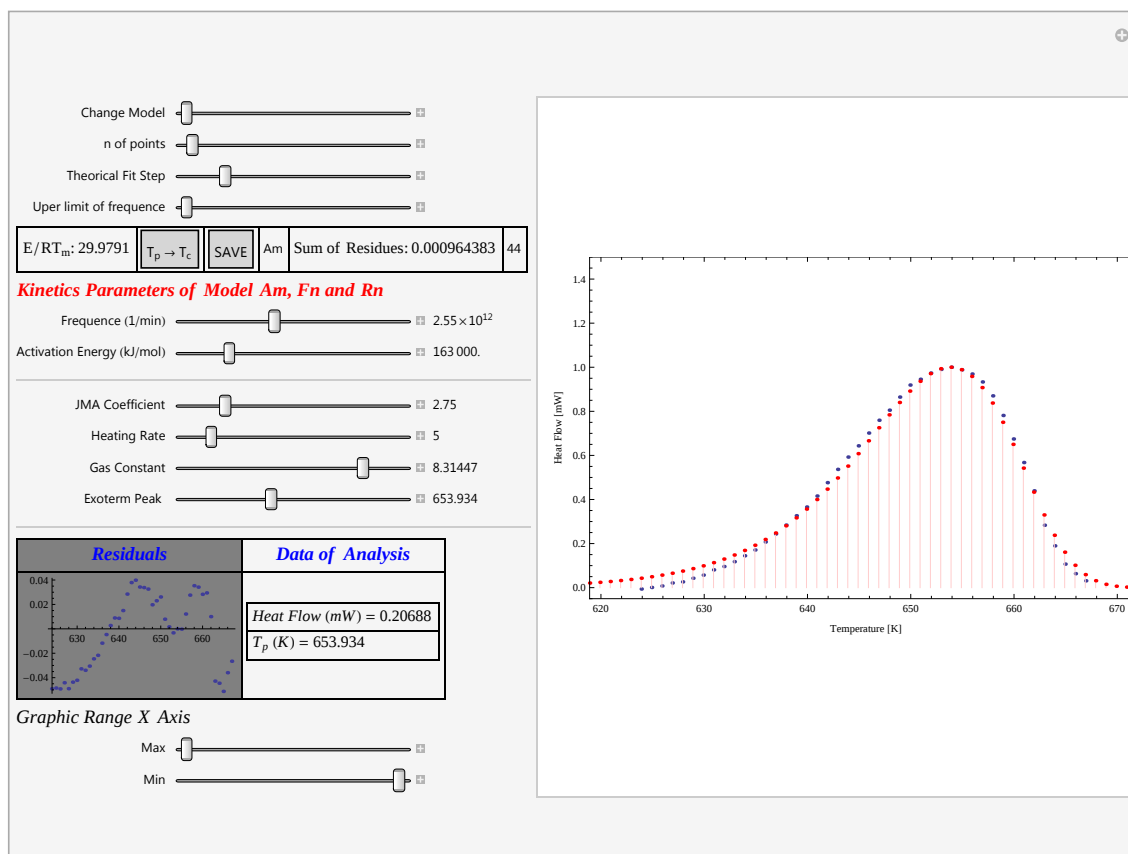


Figura 3.1.6: Interface gerada pelo código escrito no programa Wolfram Mathematica®. Dados experimentais retirados da referência[13]. Curva de análise térmica diferencial (DSC) na região do pico de cristalização do vidro $\text{Ge}_{0.3}\text{Sb}_{1.4}\text{S}_{2.7}$. Dados experimentais (linha azul). Simulação obtida (linha preta) assumindo um modelo JMA, $E = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2,55 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$, $m = 2,9$ e $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$.

Todos os parâmetros mostrados na figura 3.1.1 estão presentes na figura 3.1.6. A principal funcionalidade adicionada é a curva de resíduos que permite verificar se a simulação apresenta tendências. A figura 3.1.7 mostra em destaque as guias.

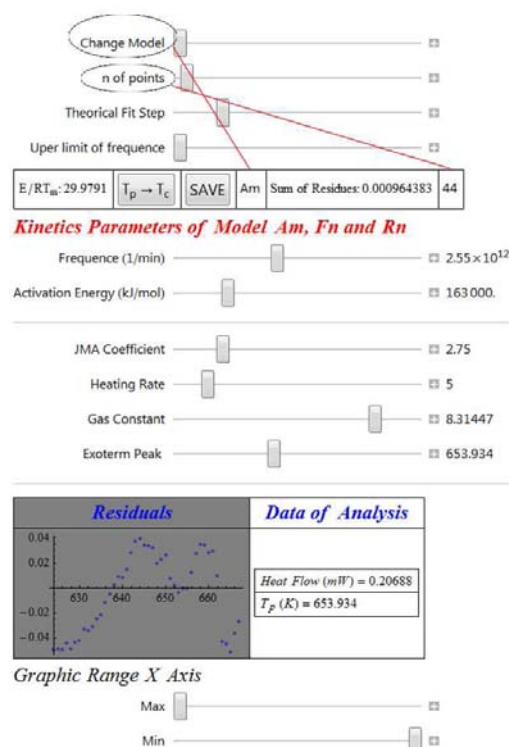


Figura 3.1.7: Guias deslizantes que permitem a modificação dos parâmetros de simulação.

Além do gráfico de resíduos que atualiza automaticamente com a mudança dos parâmetros inseridos (*Frequency*, *Activation Energy* etc) a interface possui o valor de soma dos resíduos *Sum of residues*, que é usado como um parâmetro para avaliação da simulação. Na guia *Change model* é possível a troca entre os modelos A_m , F_n e R_n . A guia *n of points* é utilizada para reduzir o número de pontos da curva experimental permitindo assim maior velocidade para os cálculos fora da região dos dados otimizados podendo, ainda, o número de pontos pode ser aumentado conforme a necessidade. A guia *Theoretical fit step* aumenta ou diminui o número de pontos utilizados na curva teórica, esta função possui a mesma finalidade da guia *n of points*.

3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV): Sistema óxido

A tabela 3.2.1 mostra a composição das amostras do sistema GAPAgF sem prata que foram selecionadas para as análises de IV:

Tabela 3.2.1: Composição nominal das amostras selecionadas.

Amostra	Concentração (mol%)							
	PbO ₂	PbF ₂	PbO	GeO ₂	Al ₂ O ₃	AgF	Ag ₂ O	Ag ⁺
GAPAgF(0)-60	0	58,2	0	38,8	3	0	0	0
GAPAgF(3)-59	0	56,4	0	37,6	3	3	0	3
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	0	0	64,7	32,3	3	0	0	0
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	0	0	64,7	32,3	3	0	0	0
GAPAgO(2.5)-01 (alfa – PbO)	0	0	63	31,5	3	0	2,5	5
PAGO(0)-63	64,7	0	0	32,3	3	0	0	0

As amostras do sistema GAPAgF sem prata apresentam duas bandas mais intensas em torno de ~ 740 e ~ 540 cm^{-1} como pode ser observado na figura 3.2.1. A figura 3.2.1 mostra a análise de IV do sistema GAPAgF sem prata.

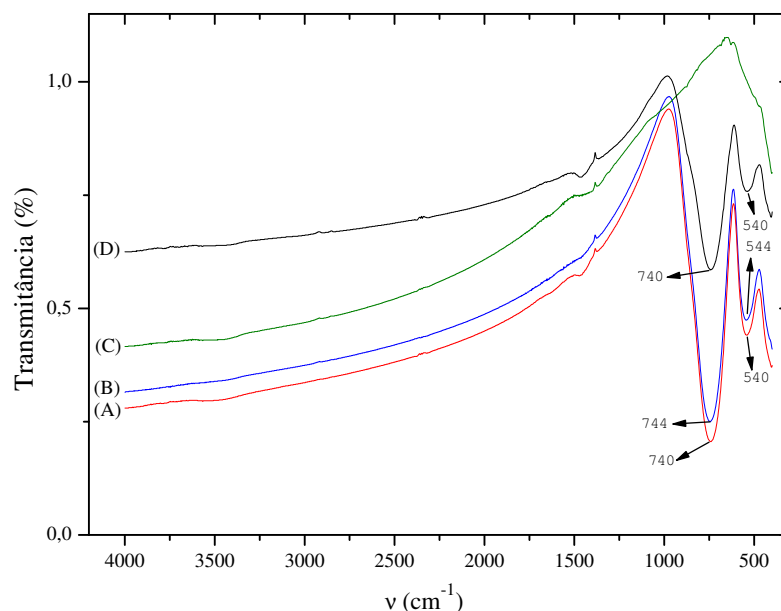


Figura 3.2.1: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras **A)** GAPAgF(0)-60 com tratamento de 180 minutos a 280 °C com fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂(g). **B)** GAPAgF(0)-60 com tratamento de 180 minutos a 280 °C em ar. **C)** PbF₂ usado na fabricação do vidro. **D)** GAPAgF(0)-60 sem tratamento.

Tais bandas, em vidros oxifluoretos com GeO_2 na sua composição, são atribuídas ao metagermanato de chumbo (PbGeO_3) vítreo [23].

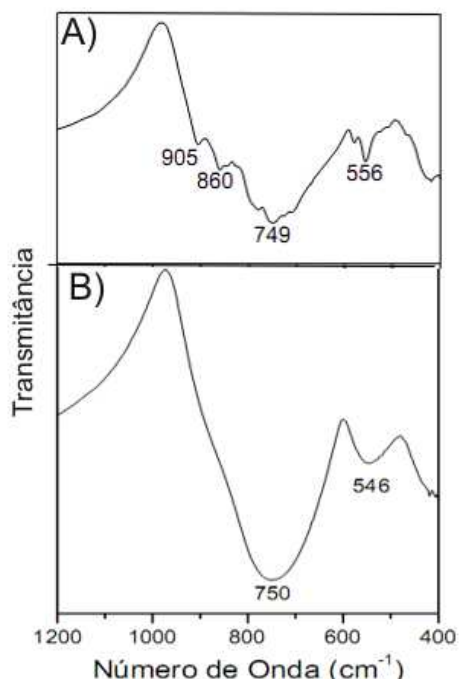


Figura 3.2.2: Espectros de transmissão na região do IV. **A)** Metagermanato de chumbo (PbGeO_3) cristalino. **B)** Metagermanato de chumbo (PbGeO_3) vítreo. Espectros adaptados da referência [23].

Pela figura 3.2.2 pode ser observada uma superposição das bandas na região de $1000 - 750 \text{ cm}^{-1}$ para o metagermanato de chumbo puro. Para vidros feitos com $\text{PbGeO}_3 - \text{CdF}_2 - \text{PbF}_2$ as bandas se localizam na região de $740 - 727 \text{ cm}^{-1}$ e $534 - 563 \text{ cm}^{-1}$ [23], as bandas localizadas na região de ~ 740 e 540 cm^{-1} na figura 3.2.1 são atribuídas ao metagermanato de chumbo. A banda na região 740 cm^{-1} (figura 3.2.1) é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$ e a banda em $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ ao estiramento simétrico. A figura 3.2.3 mostra o espectro das amostras do sistema GAPAgF dopadas com 3 mol % de íons prata, tendo como o precursor do íon Ag^+ o AgF. Como reportado em trabalhos anteriores [20] o sistema GAPAgF possui um cinética de crescimento do filme metálico nanoestruturado lenta se comparado com as matrizes do sistema GAPAgO (tabela 3.2.1).

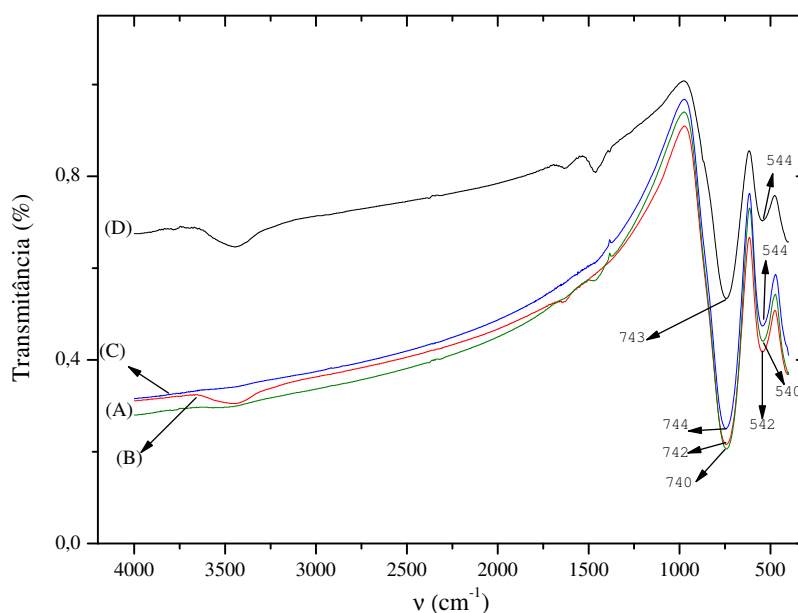


Figura 3.2.3: Espectros de transmissão na região do IV. **A)** Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 180 minutos a 280 °C com fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂(g). **B)** Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 18 horas a 280 °C em ar. **C)** Amostra GAPAgF(3)-59 com tratamento de 180 minutos a 280 °C em ar. **D)** Amostra GAPAgF(3)-59 sem tratamento.

Pelos espectros na região do IV da figura 3.2.3 pode ser observado um deslocamento de 4 cm⁻¹ na amostra tratada em atmosfera ar em relação à amostra do mesmo sistema tratada em atmosfera de N₂(g) mantendo-se a mesma temperatura e tempo de tratamento (figura 3.2.3). A temperatura de tratamento relativamente elevada (~280 °C) aliada com o longo tempo de tratamento (180 minutos) causa oxidação das nanopartículas de prata formadas como foi comprovado por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) na parte inicial deste projeto [20].

As bandas na região do IV para o Ag₂O estão localizadas em 86, 460, 530, 650 e 951 cm⁻¹ [24]. Com exceção das bandas em 530 cm⁻¹ (larga) e 81 cm⁻¹ (relativamente intensa) as demais são pouco intensas. Devido à quantidade de óxido de prata formado sobre as nanopartículas ser muito pequena, o sinal em 530 cm⁻¹ pode estar superposto pelo sinal referente ao estiramento simétrico do Ge – O – Ge em ~540 cm⁻¹. Como citado por Waterhouse *et al* [24] o óxido de prata absorve CO₂. A figura 3.2.4 mostra o espectro de infravermelho para o Ag₂O livre de dióxido de carbono. No entanto, foi observado por espectrometria Raman que, somente com o decorrer do tempo de análise, acontece a absorção de CO₂, resultando em sinal no

espectro. As bandas referentes ao dióxido de carbono não aparecem no espectro de IV, devido ao curto tempo de análise (FT-IR).

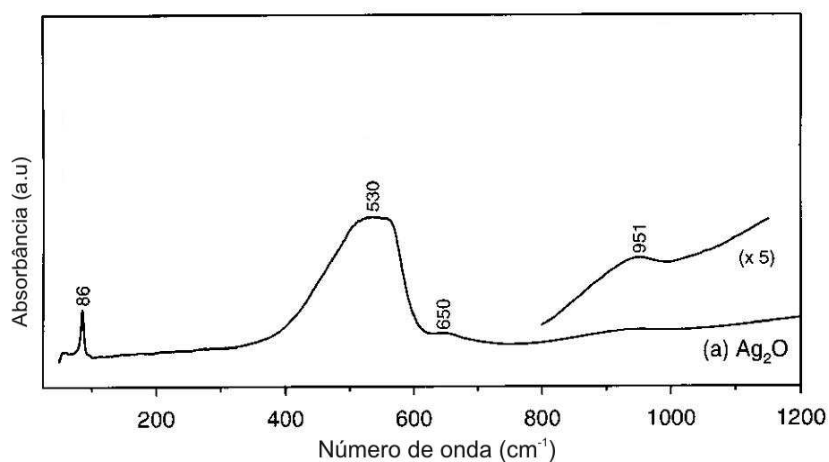


Figura 3.2.4: Espectro de absorção na região do IV para o Ag_2O (s). Adaptado da referência [24].

A figura 3.2.5 mostra o espectro de IV para o Ag_2O usado na fabricação dos vidros quando dopados com óxido de prata (sistema GAPAgO).

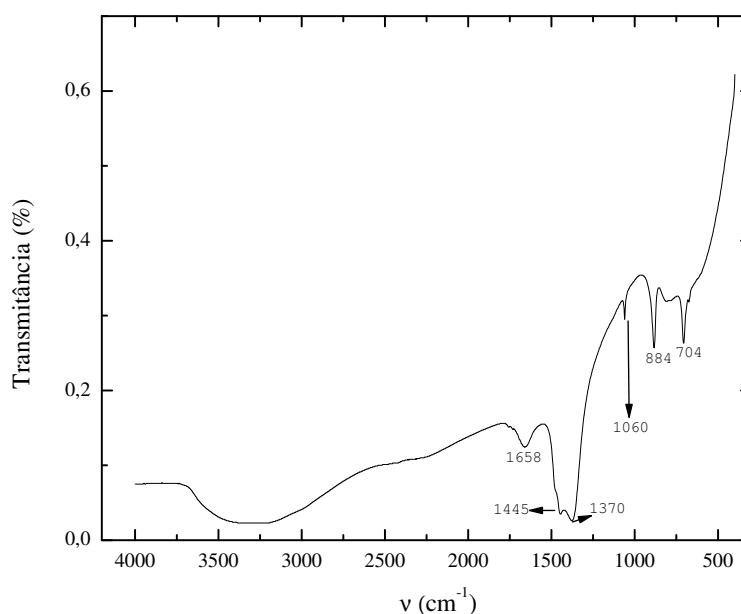


Figura 3.2.5: Espectro de transmissão na região do IV para o Ag_2O (s) usado para a dopagem dos vidros.

Pela figura 3.2.5 pode ser observada uma substancial diferença em relação ao espectro da figura 3.2.4. Apesar do reagente Ag_2O possuir pureza

de 99,99+% não é realizado nenhum controle de atmosfera durante a fabricação dos vidros e durante as análises de IV, desta maneira ocorre a formação de Ag_2CO_3 . A figura 3.2.6 mostra o espectro de IV do carbonato de prata.

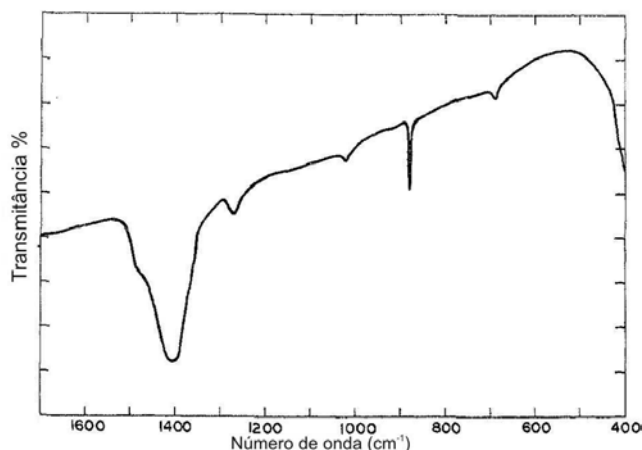


Figura 3.2.6: Análise IV para o Ag_2CO_3 . Adaptado da referência [25]

As bandas em 1020, 880, 1410 e 690 cm^{-1} correspondem às vibrações ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 carbonato [25]. O carbonato de prata por sua vez sofre reação com vapor de água presente no ambiente formando o carbonato de prata básico de fórmula $(\text{AgOH Ag}_2\text{CO}_3)$. A figura 3.2.7 mostra o espectro, adaptado da referência [25], para uma amostra de Ag_2CO_3 exposto à pressão de 5 Torr de vapor de água.

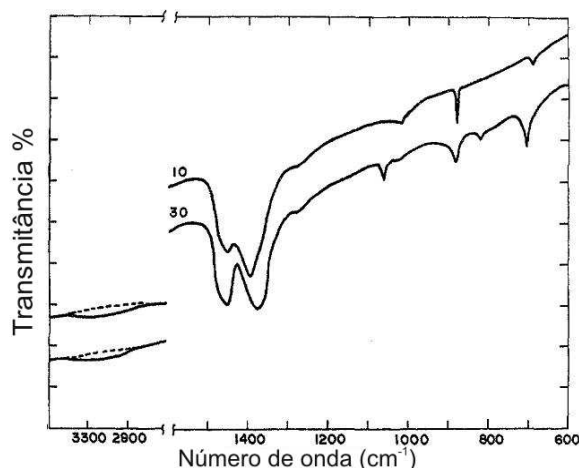


Figura 3.2.7: Espectro de transmissão na região do IV para o Ag_2CO_3 exposto à pressão de 5 Torr de vapor de água. Os números acima das linhas indicam o tempo em minutos de exposição (adaptado da referência [25]).

A banda em 1400 cm^{-1} que é observada na figura 3.2.6 se desdobra em um duplete 1460 e 1380 cm^{-1} com a exposição ao vapor de água [25]. Esse duplete também é observado na figura 3.2.5. As bandas, que para o Ag_2CO_3 estão localizadas em 1020 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , sofrem deslocamento para 1060 cm^{-1} e 705 cm^{-1} respectivamente. Essas bandas também são observadas na figura 3.2.5. Como a banda em 884 cm^{-1} ainda é observada no espectro da figura 3.2.5, deve existir uma mistura de Ag_2CO_3 e $\text{AgOHAg}_2\text{CO}_3$ no Ag_2O decorrente da atmosfera de trabalho. As bandas referentes ao Ag_2O , Ag_2CO_3 e $\text{AgOHAg}_2\text{CO}_3$ não são observadas no vidro tratado por 18 horas em ar provavelmente devido à baixa quantidade formada sobre as partículas do vidro pulverizado.

A figura 3.2.8 mostra os espectros de transmissão na região do infravermelho para as amostras do sistema GAPAgO sem a inserção dos íons Ag^+ . A matriz GAPAgO formada unicamente por óxidos dos materiais de partida não apresenta a formação do metagermanato de chumbo que pode ser deduzido pelas análises de infravermelho, como foi observado no sistema GAPAgF (figura 3.2.1).

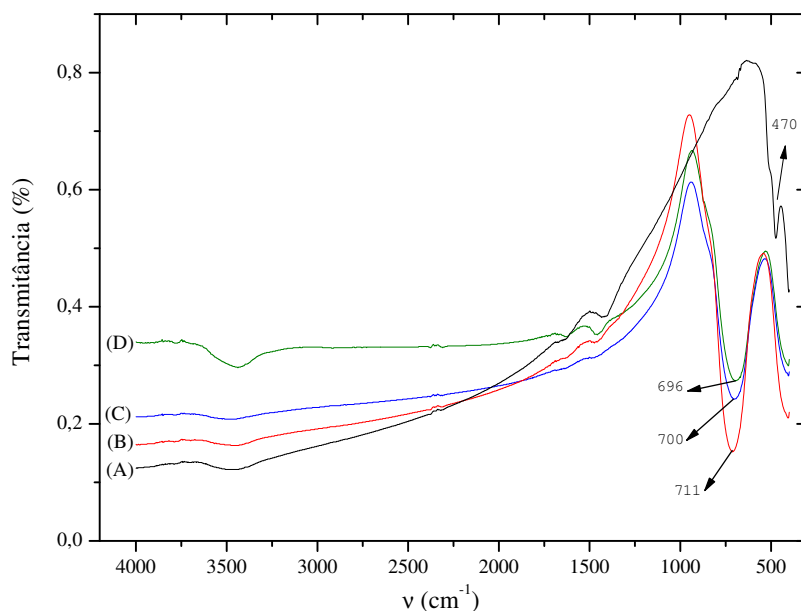


Figura 3.2.8: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras **A)** alfa - PbO (*litharge*). **B)** GAPAgO(0)-61 sem tratamento. **C)** GAPAgO(0)-61 tratamento de 5 minutos a $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ e fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$. **D)** GAPAgO(0)-61 tratamento de 5 minutos a $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar.

A banda em 470 cm^{-1} (figura 3.2.8(A)) é atribuída às unidades estruturais de PbO_4 [26]. A figura 3.2.9 mostra as curvas de transmitância para região do IV para amostra feita com PbO – *massicot*.

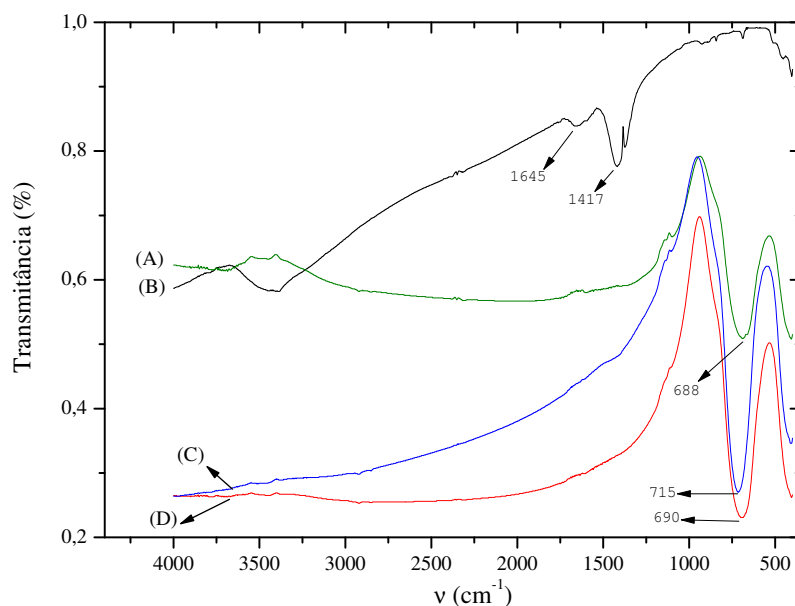


Figura 3.2.9: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras **A)** GAPAgO(0)-65 tratamento de 5 minutos a $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar. **B)** beta - PbO (*massicot*). **C)** GAPAgO(0)-65 sem tratamento. **D)** GAPAgO(0)-65 tratamento de 5 minutos a $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ e fluxo de 50 mL min^{-1} de $\text{N}_2(\text{g})$.

Existe apenas um pequeno deslocamento das bandas quando comparadas entre os vidros feitos com as duas fases do PbO . Essas sutis mudanças podem ser atribuídas ao histórico térmico da amostra. A figura 3.2.10 mostra o espectro das amostras do sistema GAPAgO que foram dopadas com Ag^+ (tabela 3.2.1):

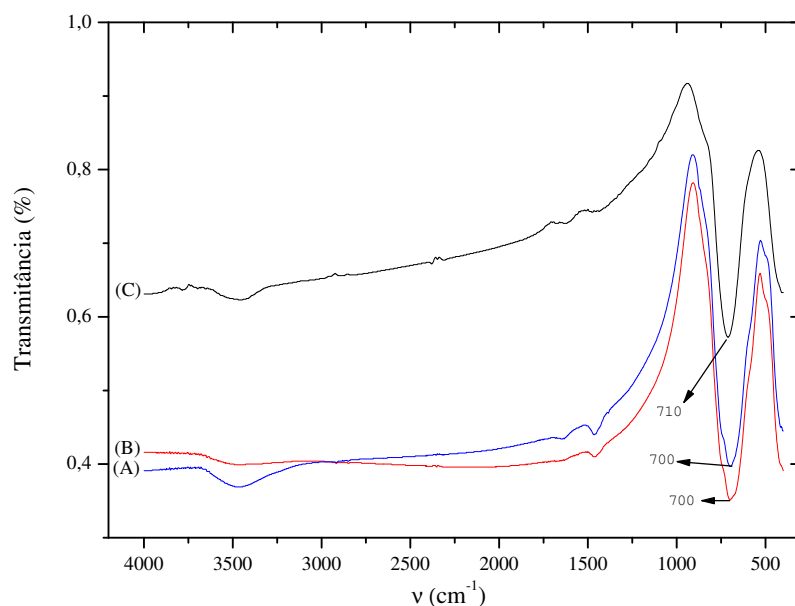


Figura 3.2.10: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras **A)** GAPAgO(2.5)-01 com tratamento de 5 minutos a 395 °C em ar. **B)** GAPAgO(2.5)-01 (alfa – PbO) com tratamento de 5 minutos à 395 °C com fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂(g). **C)** GAPAgO(2.5)-01 sem tratamento.

As bandas que aparecem em ~700 – 710 cm⁻¹ no sistema GAPAgO (com e sem prata) não são atribuídas ao metagermanato de chumbo.

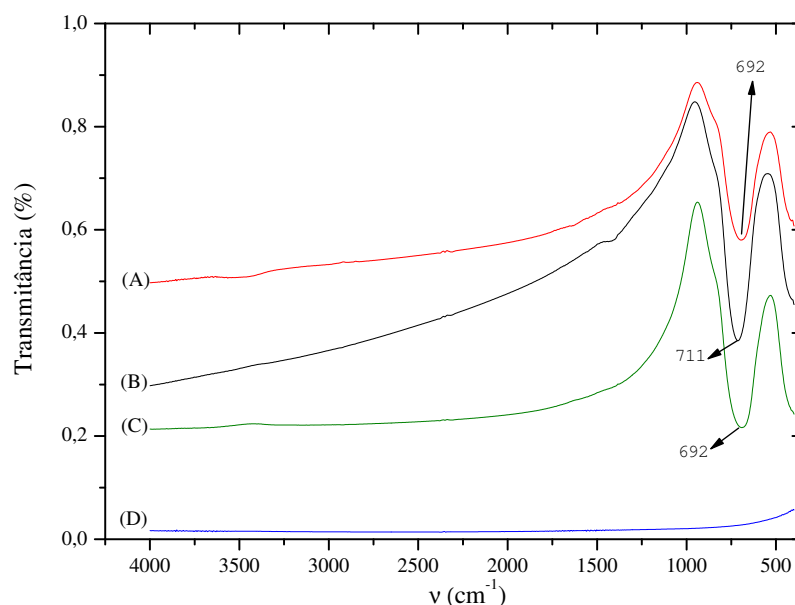


Figura 3.2.11: Espectros de transmissão na região do IV. Amostras **A)** PAGO(0)-63 com tratamento de 5 minutos a 395 °C com fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂(g). **B)** PAGO(0)-63 sem tratamento. **C)** PAGO(0)-63 com tratamento de 5 minutos a 395 °C em ar. **D)** Precursor PbO₂.

As bandas presentes na faixa de ~700 – 710 cm⁻¹ (figura 3.2.11) são atribuídas à formação do Pb₅Ge₃O₁₁ que teve sua presença comprovada pelas

análises térmicas. Na literatura, não foram encontrados sinais nos espectros na região do IV que fossem atribuídos ao $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. A presença do $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ será comprovada por difração de raios-X.

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV): Sistema fosfato

A tabela 3.2.2 mostra a composição nominal das amostras do sistema fosfato estudadas:

Tabela 3.2.2: Composição nominal das amostras selecionadas do sistema fosfato.

Amostra	Concentração (mol%)				
	NaH_2PO_4	GeO_2	Al_2O_3	Ag_2O	Ni_2O_3
NaPONG (0) - 78	64,86	31,83	3	0	0
NaPONiG (3) - 77	63,67	31,83	3	0	1,5
NaPOAgG (3) - 74	63,67	31,83	3	1,5	0

Os espectros de infravermelho para vidros fosfatos apresentam dependência com a quantidade de óxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos adicionados [27]. Na síntese dos vidros do sistema fosfato o óxido do metal alcalino (M) é formado pela decomposição do NaH_2PO_4 , sendo assim, M = Na neste trabalho. Quando óxido é adicionado ao P_2O_5 - em vidros binários - acontece o rompimento das ligações nas cadeias $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ formando oxigênios terminais não ligados a outros átomos de fósforo.

A quantidade de oxigênios terminais é proporcional ao número de átomos de metais alcalinos presentes no vidro, ou seja, a razão M / P. Se cuidados com absorção de água não são tomados, a quantidade de oxigênios terminais é aumentada, e então a razão é melhor descrita por (M + H) / P [27]. A figura 3.2.12 mostra o espectro de transmissão para as amostras do sistema fosfato dopadas com o íon Ag^+ :

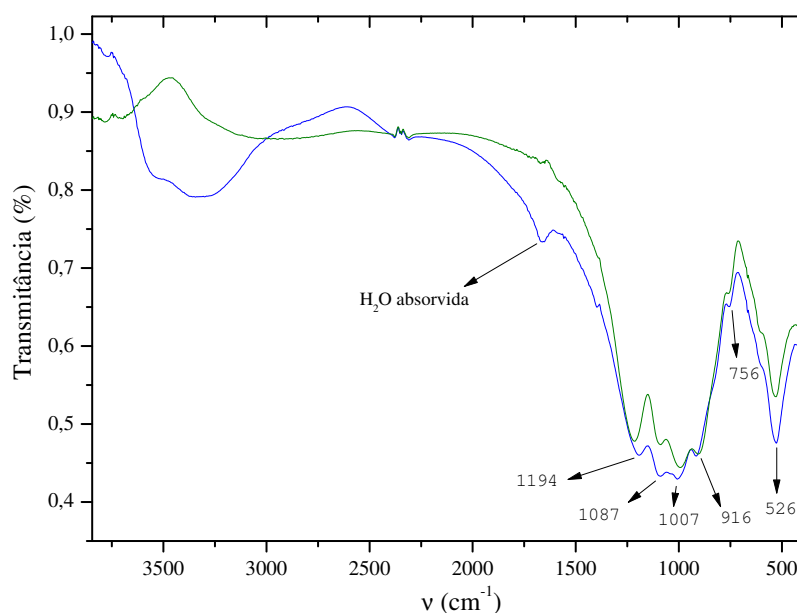


Figura 3.2.12: Espectros de transmissão na região do IV para as amostras do sistema fosfato dopado com Ag^+ **A)** NaPOAgG (3) – 74 sem tratamento. **B)** NaPOAgG (3) – 74 com tratamento $390\text{ }^\circ\text{C}$ em $\text{H}_2(\text{g})$ durante 10 minutos.

Os experimentos de espectroscopia IV foram realizados em atmosfera ambiente desta forma a absorção de água não pode ser evitada. Picos fracos de absorção na região de $1600 - 1660\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos à absorção de água [27] – em destaque na figura 3.2.12. Os espectros de IV para grupos fosfato são basicamente compostas por estiramentos assimétricos.

A primeira banda de absorção ($\sim 526\text{ cm}^{-1}$) está localizada na região do estiramento simétrico do $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$ em $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ que possui como o precursor o GeO_2 em torno de $\sim 30\%$ em mols no material de partida. Na literatura [27], a deformação angular (bending vibration) em 537 cm^{-1} é atribuído ao grupo $\text{O} = \text{P} - \text{O}$. A diferença entre a banda de absorção em 756 cm^{-1} e 526 cm^{-1} é muito próxima à separação dos estiramentos simétricos (540 cm^{-1}) e assimétricos (740 cm^{-1}) do grupo $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$, respectivamente, indicando, assim, que estes picos são devidos a este grupo, existindo uma superposição com o estiramento do grupo $\text{O} = \text{P} - \text{O}$. As diferenças observadas podem ser atribuídas à presença de outros íons (Ag^+ , Na^+ e Al^{3+}) presentes na matriz.

A absorção localizada em 916 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico da vibração dos grupos $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ ligados a cadeias lineares de metafosfatos [27]. A banda de absorção situada em 1007 cm^{-1} é atribuída ao estiramento

assimétrico de grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ que em vidros está localizada na faixa 980 cm^{-1} a 1020 cm^{-1} [27]. A banda em 1087 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico das pontes $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ nos grupos pirofosfatos, $\nu_{as}(\text{PO}_3)^{2-}$. A ligação dupla presente nos grupos fosfato ($\text{O} = \text{P}$) apresenta um estiramento simétrico em aproximadamente $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, no gráfico da figura 3.2.12 a banda em 1097 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do grupo $\nu_s(\text{O} = \text{P})$.

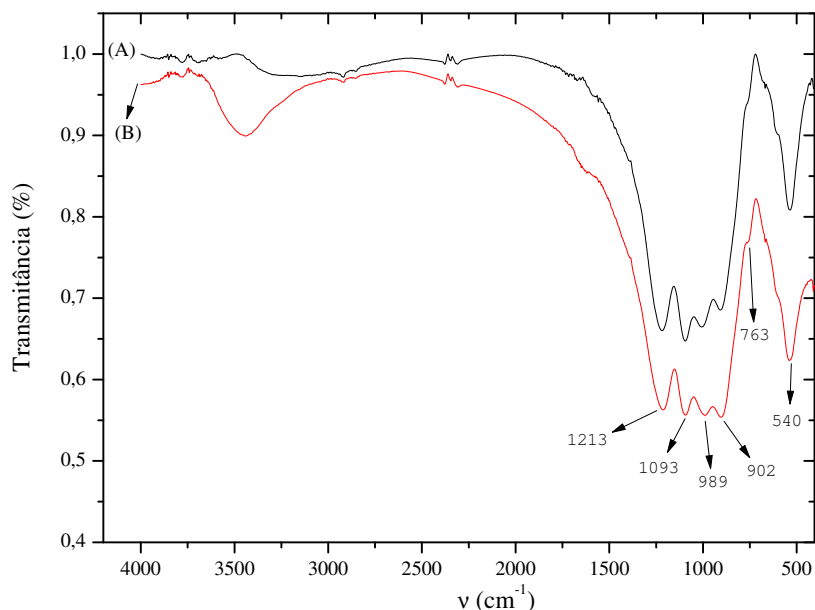


Figura 3.2.13: Espectros de transmissão na região do IV para as amostras do sistema fosfato dopado com Ag^+ **A)** NaPONiG (3) – 74 sem tratamento. **B)** NaPONiG (3) – 74 com tratamento $390\text{ }^\circ\text{C}$ em $\text{H}_2(\text{g})$ durante 30 minutos.

A mudança da dopagem realizada pelo íon Ni^{2+} não causa mudanças consideráveis na posição das bandas em comparação com a dopagem com o íon Ag^+ , repetindo – se assim a interpretação dada aos picos anteriores. No entanto, a modificação com o Ni^{2+} causa uma diminuição dos picos característicos atribuídos à absorção de moléculas de água ($1600 - 1660\text{ cm}^{-1}$), que estão presentes nos espectros das amostras dopadas com o íon Ag^+ (figura 3.2.12).

3.3 Análise Térmica: TGA, DSC e DTA

3.3.1 Análise Térmica: Sistema Óxido

O processo aqui desenvolvido para obtenção de filmes nanoestruturados por mecanismo *bottom-up* (do íon para a nanopartícula metálica) é dependente do tempo e da temperatura. Os filmes mostram uma cinética de crescimento mais rápida quando tratados a temperaturas mais elevadas. Para uma mesma amostra, em uma determinada temperatura, aumentando-se o tempo de tratamento térmico, obtém-se um filme com nanopartículas de prata maiores [20]. Conhecendo os eventos térmicos que ocorrem na formação dessas nanopartículas, poderemos ter um melhor controle deste processo.

Ambos os sistemas (GAPAgF e GAPAgO) foram analisados. Além de um melhor conhecimento dos processos envolvidos, será possível uma melhor caracterização do sistema vítreo com relação a sua estabilidade frente à desvitrificação. A resistência à desvitrificação tem importância no estudo de vidros, particularmente quando materiais vítreos são utilizados para fabricação de fibras e componentes óticos. No entanto, quando a desvitrificação é controlada e desejada, os mecanismos apresentam relevante importância, pois possibilitam a obtenção de fases específicas em vitrocerâmicas, caracterizadas pela presença de uma ou mais fase cristalina dispersa em uma fase vítrea.

O óxido de prata usado na dopagem dos vidros apresenta uma decomposição para Ag^0 quando aquecido. Experimentos de DSC para a decomposição do AgO em fluxo de oxigênio mostram uma temperatura de decomposição do Ag_2O para Ag^0 em torno de 300 – 400 °C [24].

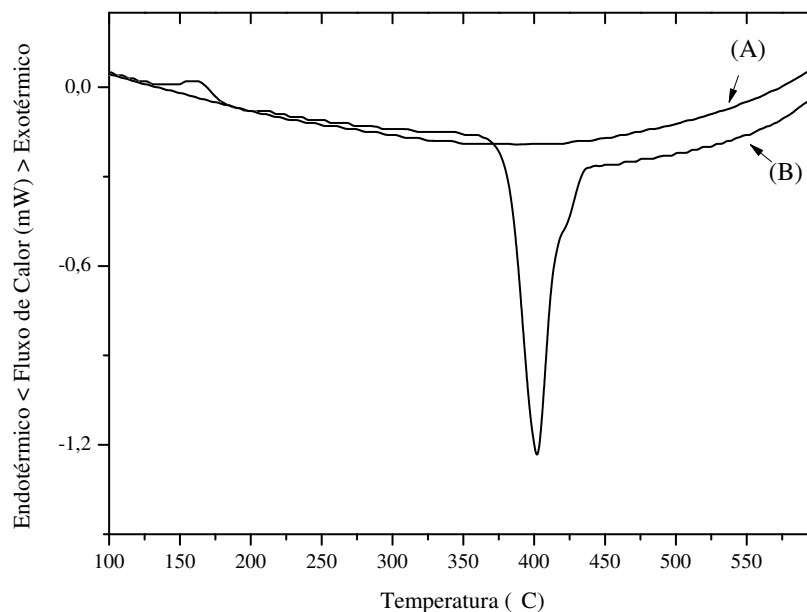


Figura 3.3.1: Curvas de DSC para o Ag_2O usado na dopagem do vidro. **A)** Ag_2O após um termograma até 600 °C. **B)** Termograma do Ag_2O . Parâmetros experimentais: Taxa de aquecimento (β): 10 °C/min. Fluxo: 50 mL/min de N_2 .

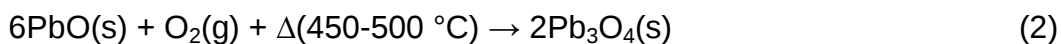
Analisando o termograma da figura 3.31 em, aproximadamente, 400 °C acontece o processo de degradação do Ag_2O para Ag^0 . O pico exotérmico em aproximadamente 160 °C (figura 3.3.1 curva (B)) é atribuído a decomposição do óxido misto $\text{Ag}^I\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$ [24].



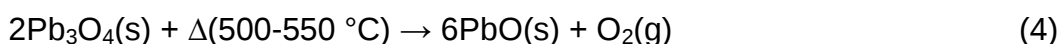
Além do Ag_2O usado na dopagem dos vidros, o PbO_2 também sofre reação de decomposição formando PbO durante o processo de fusão dos reagentes.

O monóxido de chumbo exibe duas formas cristalinas (dimorfismo): α - PbO , tetragonal, conhecida como litargírio (avermelhada), e a forma β - PbO , ortorrômbica, conhecida como *massicot* (amarela). A forma alfa é estável à temperatura ambiente e se converte na forma beta a 489 °C [28]. Os óxidos de chumbo apresentam uma grande gama de estados de oxidação, estrutura e composição, dependendo da estrutura inicial e composição. O crescimento das nanopartículas de prata possui uma cinética de crescimento mais rápida se comprada com o sistema GAPAgF estudado anteriormente [20][29]. As reações

que os óxidos de chumbo apresentam, geram uma grande variedade de estados de oxidação para o íon chumbo. O monóxido de chumbo, que é citado na literatura como sendo o mais estável a altas temperaturas, pode sofrer reações com $O_2(g)$ e formar óxidos mistos [28]:



O tetróxido de chumbo, por sua vez, pode sofrer reação quando aquecido acima de $500\text{ }^{\circ}C$:



Um dos processos comerciais de obtenção do PbO , consiste na fusão do Pb^0 na presença de ar durante várias horas e então o resfriamento rápido do fundido a temperaturas abaixo de $300\text{ }^{\circ}C$, para evitar a formação do óxido misto Pb_3O_4 [28] (vermelho).

Constatou-se neste trabalho que a formação de óxidos de diferentes valências em função da temperatura facilita a formação das nanopartículas de prata. Os elétrons envolvidos nas reações de oxidação – redução do íon chumbo são capturados pelo íon Ag^+ formando as nanoprtículas de Ag^0 . O cadinho de Pt utilizado na síntese do sistema GAPAgO com monóxido de chumbo com precursor do íon Pb^{2+} sofre ataque químico do mesmo. Quando o PbO_2 é utilizado como precursor do íon Pb^{2+} o cadinho não sofre ataque químico. O PbO_2 a altas temperaturas sofre degradação para formar PbO gerando deste modo o íon Pb^{2+} [28] *in situ*. A figura 3.3.2 mostra as curvas de DSC para as amostras do sistema GAPAgO tendo como precursor do íon Pb^{2+} o PbO_2 .

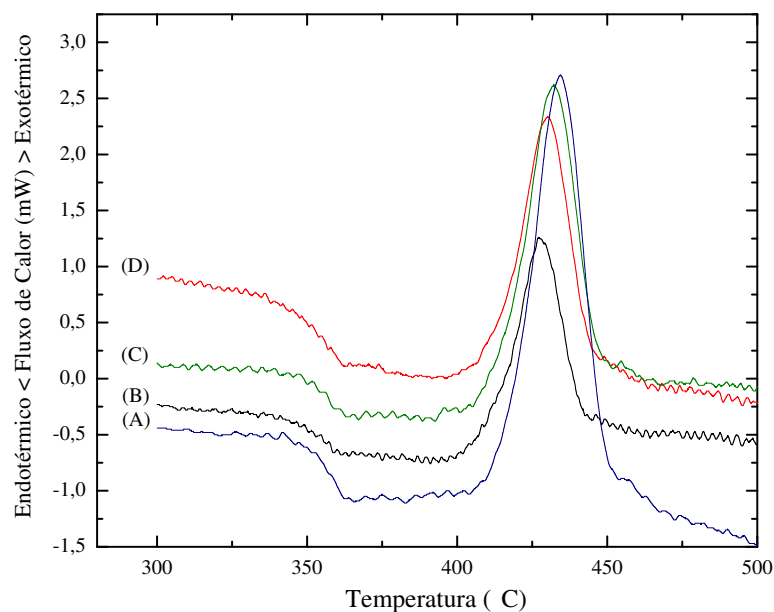


Figura 3.3.2: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra PAGO(0)-63 do sistema GAPAgO com reagente de partida o PbO₂ sem a dopagem com íons Ag⁺. A) 15 °C/min B) 8 °C/min C) 12 °C/min D) 10 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de N₂(g).

As temperaturas características (T_g , T_x , T_c) do sistema GAPAgO são superiores as do sistema GAPAgF, que possui o PbF₂ como precursor do íon Pb²⁺. O pico exotérmico T_c do sistema GAPAgO na proporção estudada neste trabalho é atribuído à formação da fase Pb₅Ge₃O₁₁ [30]. Sigaev *et al* [30] mostraram para um vidro com composição de 0,625.PbO.0,375.GeO₂ que as temperaturas referentes a T_g e T_c a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min são 333 °C e 427 °C, respectivamente. A temperatura T_c neste caso é atribuída à cristalização do vidro para formação da fase Pb₅Ge₃O₁₁.

As curvas de DSC para os vidros sintetizados com a fase beta (figura 3.3.3) e alfa (figura 3.3.4) do monóxido de chumbo apresentam praticamente as mesmas temperaturas características:

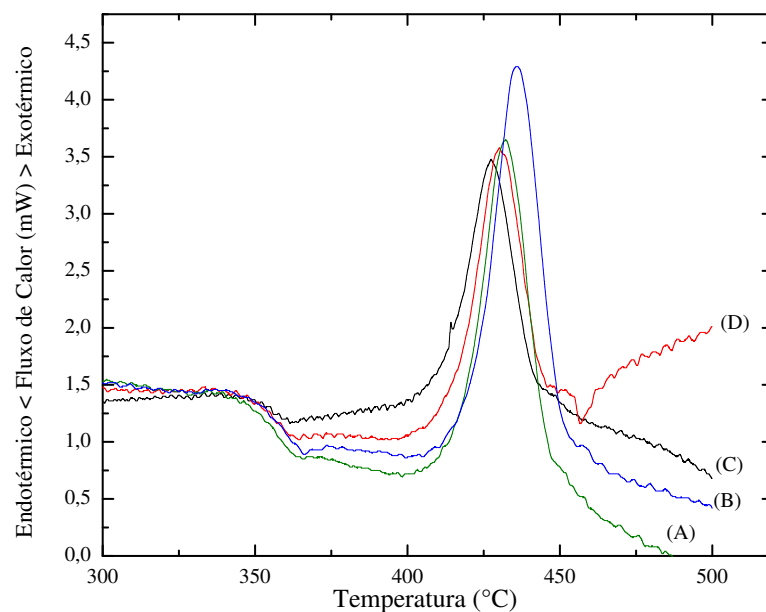


Figura 3.3.3: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra GAPAgO(0)-65 do sistema GAPAgO com reagente de partida o beta PbO (*massicot*, amarela) sem a dopagem com íons Ag^+ . **A)** 12 °C/min **B)** 15 °C/min **C)** 8 °C/min **D)** 10 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

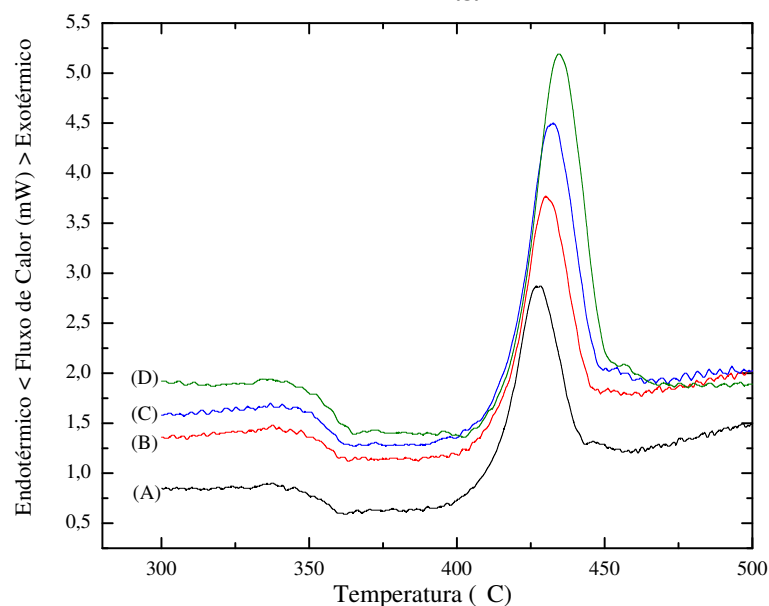


Figura 3.3.4: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra GAPAgO(0)-61 do sistema GAPAgO com reagente de partida o alfa PbO (*litharge*, vermelho) sem a dopagem com íons Ag^+ . **A)** 8 °C/min **B)** 10 °C/min **C)** 12 °C/min **D)** 15 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

Essa semelhança nas temperaturas características do sistema GAPAgO mesmo com diferentes precursores do íon Pb^{2+} é devido provavelmente à mudança de fase alfa $\rightarrow$ beta em 489 °C do monóxido de chumbo. Na tabela 3.3.1 estão listadas as temperaturas para amostras do sistema GAPAgO com diferentes precursores do íon Pb^{2+} .

Tabela 3.3.1: Temperaturas características para o sistema GAPAgO em função de β

<i>Amostra</i>	β (°C/min)	T_g	T_x (°C)	T_p
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	15	349,73	415,06	434,44
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	15	350,40	410,57	434,37
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	15	350,77	416,07	435,70
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	12	348,56	413,81	432,55
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	12	348,45	409,09	432,17
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	12	349,57	410,32	432,28
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	10	346,28	409,46	430,00
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	10	343,50	405,24	430,16
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	10	347,51	407,02	430,17
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	8	344,90	407,46	428,31
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	8	343,23	405,00	427,08
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	8	348,06	405,13	427,39

A baixa variação das temperaturas características listadas na tabela 3.3.1 para o sistema GAPAgO com diferentes precursores do íon Pb²⁺ permite a utilização do PbO₂ como precursor do íon chumbo, gerando este *in situ*. A temperatura T_c para essa composição do sistema GAPAgO possui particular interesse, pois nesta acontece a formação da fase Pb₅Ge₃O₁₁ que apresenta características ferroelétricas [30]. Devido ao ataque químico ao cadinho de Pt quando o monóxido de chumbo é usado como material de partida, os vidros do sistema GAPAgO dopados com os íons Ag⁺ tiveram como material de partida o PbO₂.

Com as temperaturas características dos sistemas estudados, é possível a aplicação das equações apresentadas no capítulo 3. A utilização destas equações permite avaliar experimentalmente os valores da E e A , a qual pode ser obtida pelas equações,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (3.64)$$

$$\ln\beta = C' - \frac{E}{RT_p} \quad (3.64.b)$$

Que representam, respectivamente, as equações propostas por Kissinger e Ozawa. A aplicação do método de Ozawa foi realizada pelo programa TA 50 ws, no modo *Kinetic Analysis for DSC*, que é fornecido pela empresa Shimadzu. A figura 3.3.5 mostra os resultados obtidos pelo método de Ozawa.

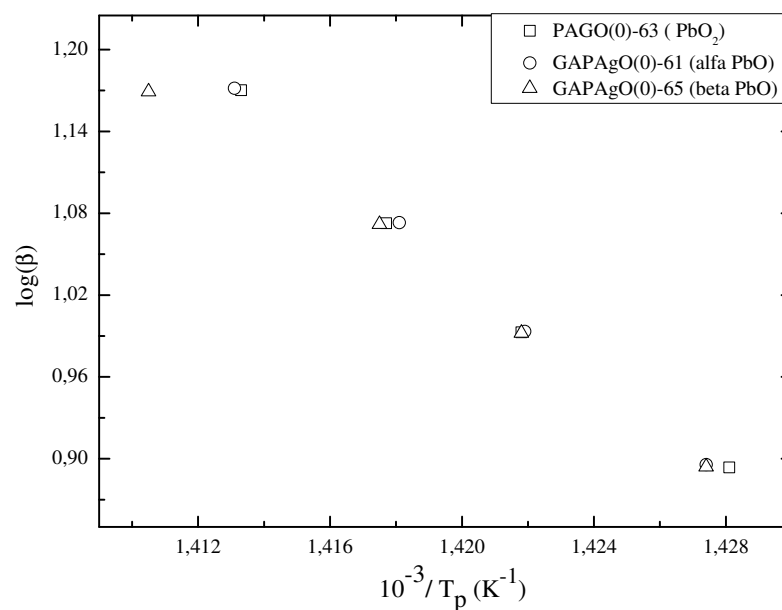


Figura 3.3.5: Gráfico de Ozawa para as amostras GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), GAPAgO(0)-65 (beta – PbO) e PAGO(0)-63 (PbO_2). Analisadas pelo programa TA 50 ws método de Ozawa.

Na tabela 3.3.2, estão listados os valores da energia de ativação, ordem de reação e fator de frequência, que foram calculados com o programa TA 50 WS.

Tabela 3.3.2: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Ozawa.

Amostra	Ordem de Reação	R^2	E ($kJ\ mol^{-1}$)	A (min^{-1})
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	1,7	0,993	298,93	$1,13 \times 10^{22}$
PAGO(0)-63 (PbO_2)	1,8	0,989	341,08	$1,79 \times 10^{25}$
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	1,8	0,998	354,58	$1,86 \times 10^{26}$

A figura 3.3.6 mostra o gráfico obtido pela aplicação do método proposto por Kissinger. A temperatura T_p , para aplicação da equação 3.1.14, referente ao pico de cristalização, está listada na tabela 3.3.1.

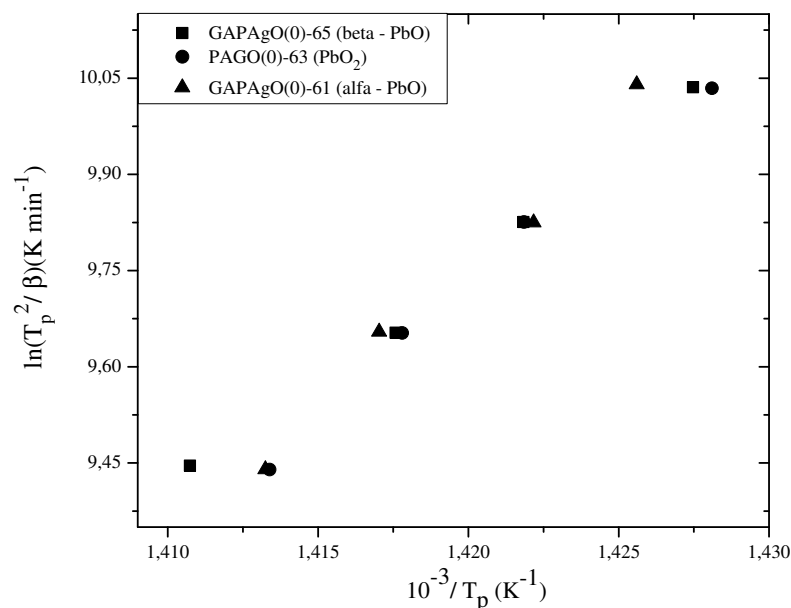


Figura 3.3.6: Gráfico obtido pela aplicação da equação proposta por Kissinger para as amostras GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), GAPAgO(0)-65 (beta – PbO) e PAGO(0)-63 (PbO₂).

A tabela 3.3.3 sumariza os valores obtidos pelo gráfico da figura 3.3.6.

Tabela 3.3.3: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger.

Amostra	Coef. Linear	Coef. Angular	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
GAPAgO(0)-65 (beta – PbO)	-40,6388	35493,172	0,994	295,11	1,58 x10 ²²
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	-47,45508	40268,8983	0,978	334,81	1,64 x10 ²⁵
GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO)	-55,98911	46303,9618	0,987	384,99	9,58 x10 ²⁸

Como citado anteriormente, o método de Kissinger foi desenvolvido originalmente para a determinação da energia de ativação de reações de n – ordem sem o prévio conhecimento da ordem de reação. Pode-se calcular o valor da energia de ativação (E) de reações que obedecem ao modelo de Johnson – Mehl – Avrami (JMA). Conhecendo E podemos aplicar a equação A.65 (Apêndice I).

$$m = \frac{2,5RT_m^2}{E \Delta T} \quad (\text{A. 65})$$

Os *notebooks* escritos no programa Wolfram Mathematica[®] 7 para este trabalho de tese, permitem chegar ao valor de m sem nenhum conhecimento prévio deste.

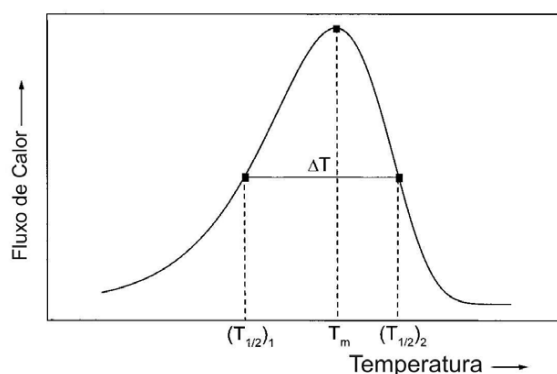


Figura 3.3.7: Representação da análise da metade do pico de uma curva não-isotérmica típica. Adaptado Ref.[13].

A aplicação da equação A.65 (Apêndice I) requer os valores da temperatura à meia altura do pico (figura 3.3.7). É preciso, além de outros parâmetros, dos valores das temperaturas T_x (temperatura de início de cristalização) e T_{xf} (temperatura no final do pico exotérmico de cristalização). Estes valores de temperatura são fortemente influenciados pela escolha da linha base – para escolha da tangente – e também pela simetria do pico, por conseguinte, para a determinação do valor de m , serão utilizados os *notebooks* aqui escritos no Wolfram Mathematica®.

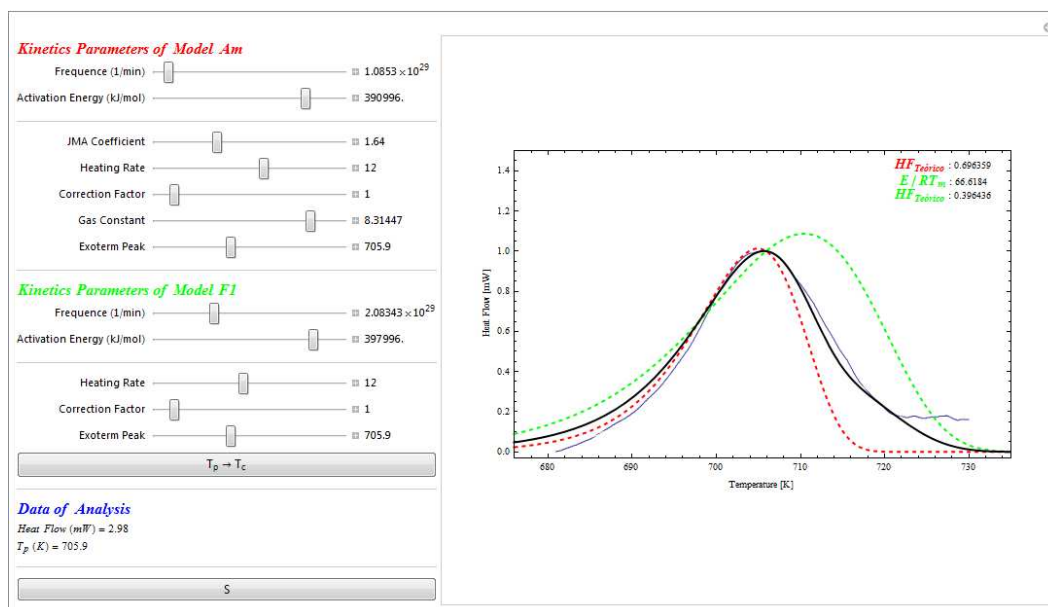


Figura 3.3.8: Simulação da curva para o vidro GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO), linha azul (—) curva experimental, parâmetros de análise $\beta = 12$ °C/min e 50 mL/min de $N_2(g)$. Dados cinéticos experimentais $A = 9,58 \times 10^{28} \text{ min}^{-1}$, $E = 384,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dados cinéticos teóricos para o modelo A_m , linha vermelha (---), $A = 1,085 \times 10^{29} \text{ min}^{-1}$ e $E = 390,996 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m = 1,64$ e modelo F_1 , linha verde (---), $A = 2,08 \times 10^{29} \text{ min}^{-1}$, $E = 397,996 \text{ kJ mol}^{-1}$. Linha preta (—) soma dos modelos A_m e F_1 .

O pico de cristalização do vidro GAPAgO(0)-61 (alfa – PbO) não pode ser descrito por um único mecanismo. Aparentemente ocorre a coexistência de dois mecanismos de cristalização. Predominantemente, o modelo A_m apresenta boa concordância até a temperatura T_p , e após esta temperatura, ocorre uma superposição com o mecanismo F_1 , e a curva representada pela linha preta – soma dos mecanismos A_m e F_1 – descreve o evento até a temperatura do final do pico de cristalização T_{xf} .

O processo de formação das nanopartículas envolve reações de oxirredução, que promove a redução do íon prata para prata metálica, no interior do vidro. Isso permite a modificação da matriz pela inserção de íons que “capturem” os elétrons, não permitindo a redução do íon prata. Para esse propósito, ao vidro do sistema GAPAgO foi adicionado óxido de índio (In_2O_3), que sofre redução preferencialmente ao íon prata, permitindo assim um controle químico da formação das nanopartículas de prata. Inicialmente foram preparadas amostras com as composições listadas na tabela 3.3.4:

Tabela 3.3.4: Composição nominal das amostras do sistema GAPoIn

Amostra	Concentração (mol%)							
	PbO_2	PbF_2	PbO	GeO_2	Al_2O_3	In_2O_3	Ag_2O	Ag^+
PAGoIn(0)-31	56,4	0	0	37,6	3	3	0	0
PAGoIn(3)-32	54,6	0	0	36,4	3	3	3	6

As temperaturas características do sistema GAPoIn sofrem uma mudança indicando que o íon In^{3+} participa na formação da rede vítrea nas composições analisadas. As figuras 3.3.9 e 3.3.10 mostram as curvas de DSC para as amostras listadas na tabela 3.3.4:

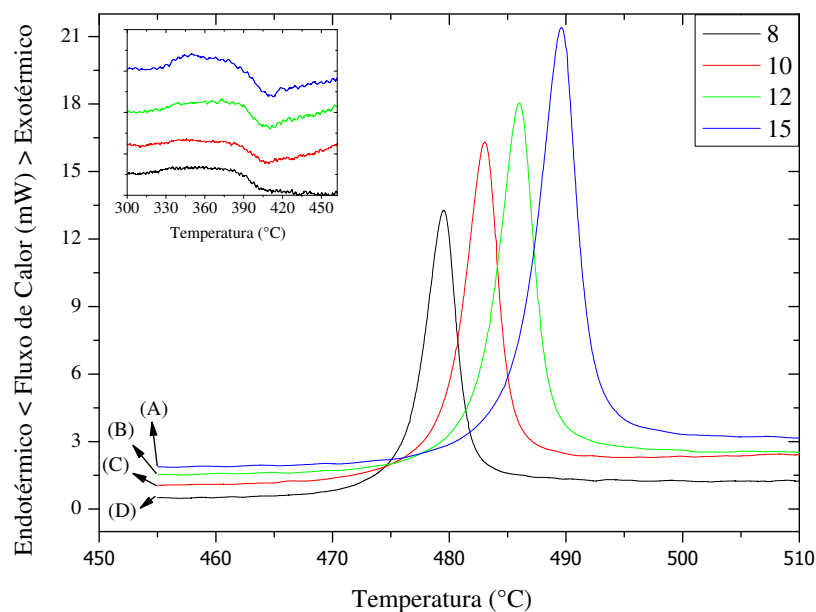


Figura 3.3.9: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra PAGOIn(3)-32 do sistema PAGOIn com reagente de partida o PbO_2 com a dopagem com íons Ag^+ , com a adição de 3% de Al_2O_3 . **A)** 15 °C/min **B)** 12 °C/min **C)** 10 °C/min **D)** 8 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

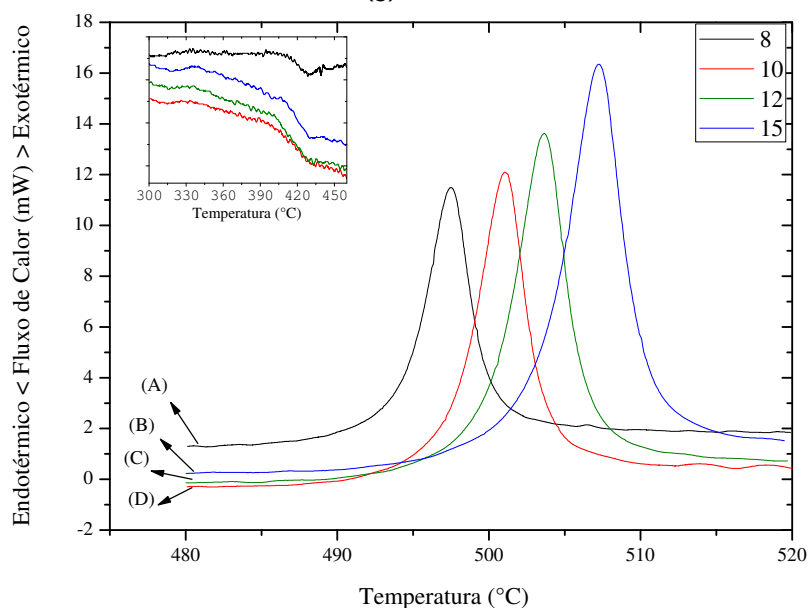


Figura 3.3.10: Curvas de DSC com várias taxas de aquecimento (β) para a amostra PAGOIn(0)-31 do sistema PAGOIn com reagente de partida o PbO_2 sem a dopagem sem íons Ag^+ , com a adição de 3% de Al_2O_3 . **A)** 8 °C/min **B)** 15 °C/min **C)** 12 °C/min **D)** 10 °C/min. Todas as análises foram realizadas com fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

O sistema GAPOn mostra uma elevação nas temperaturas características quando comparado com a amostra PAGO(0)-63 (Tabela 3.2.1), que não inclui o Ag_2O e In_2O_3 na sua composição (Tabela 3.3.4). A tabela 3.3.5 sumariza os valores obtidos através das medidas de DSC.

Tabela 3.3.5: Temperaturas características para o sistema GAPAgO em função de β .

<i>Amostra</i>	β (°C/min)	T_g	T_x (°C)	T_p
PAGOIn(3)-32	15	388,61	485,42	488,61
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	15	350,40	410,57	434,37
PAGOIn(0)-31	15	411,02	501,56	507,24
PAGOIn(3)-32	12	390,66	481,98	486,02
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	12	348,45	409,09	432,17
PAGOIn(0)-31	12	404,61	499,60	503,66
PAGOIn(3)-32	10	388,25	478,87	483,06
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	10	343,50	405,24	430,16
PAGOIn(0)-31	10	413,58	497,27	501,06
PAGOIn(3)-32	8	386,97	476,01	479,55
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	8	343,23	405,00	427,08
PAGOIn(0)-31	8	417,11	493,42	497,49

As análises de DSC dos sistemas GAPAgO e PAGOIn foram realizadas com a mesma quantidade de massa (10 mg) e lacradas em panelinhas de alumínio. Podemos observar uma variação no valor da energia liberada no pico de cristalização, indicando que a fase cristalina formada no sistema PAGOIn libera mais energia durante o processo de cristalização.

Tabela 3.3.6: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Ozawa amostras do sistema PAGOIn.

<i>Amostra</i>	Ordem de Reação	R^2	E (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	Calor de reação (J/g)
PAGOIn(3)-32	1,9	0,993	285,33	$2,99 \times 10^{19}$	34,33
PAGOIn(0)-31	2,2	0,989	309,17	$4,40 \times 10^{20}$	32,14
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	1,8	0,989	341,08	$1,79 \times 10^{25}$	28,70

O calor de reação mostrado na tabela 3.3.6 é referente às curvas de DSC realizadas com as amostras que possuem o PbO₂ como precursor do íon Pb²⁺. Comparativamente, a adição de In₂O₃ causa a formação de um vidro com um maior calor de reação, se comparado com o vidro sem o óxido de índio e sem a inserção dos íons prata. Os íons prata no sistema PAGOIn causam uma diminuição das temperaturas características do sistema, sendo este efeito idêntico ao que acontece no sistema GAPAgO [20]. Os valores da ordem de reação, energia de ativação e frequência, que são obtidos do gráfico da figura 3.3.11, estão sumarizados na tabela 3.3.6.

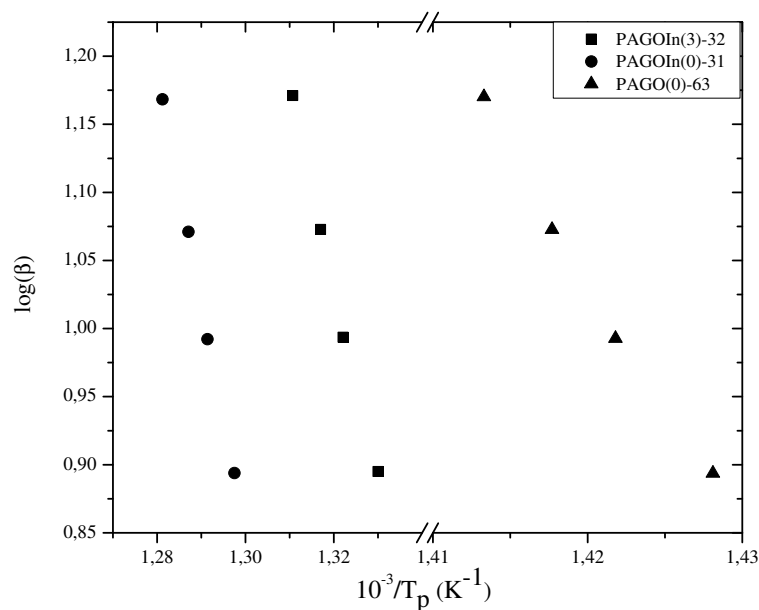


Figura 3.3.11: Gráfico de Ozawa para as amostras do sistema PAGOIn e GAPAgO (colocado para comparação), analisadas no programa TA 50 ws pelo método de Ozawa.

A transição (T_g) corresponde à temperatura de transição vítrea do sistema, em que tensões internas podem ser liberadas, no momento em que há redução da viscosidade do material para 10^{13} poise. Para vidros frágeis, temos altos valores de energia de ativação para essa temperatura. Aumentando-se a temperatura, observa-se uma diminuição na energia de ativação. Esse fenômeno gera um paradoxo, pois a energia de ativação está correlacionada com a energia necessária para quebrar ligações químicas. Se no início da transformação são quebradas ligações mais fracas, como é esperado, então a energia deve ter uma interpretação contrária, ou seja, baixos valores de energia de ativação são correlacionados com uma alta estabilidade do vidro, pois impedem a cristalização do mesmo a partir de perturbações mais facilmente ativadas. Deste modo, é paradoxal que a energia de ativação seja muito alta na T_g , quando o movimento térmico afeta ligações químicas fracas e muito baixas, e em temperaturas altas, quando ligações químicas fortes são rompidas [31].

A adição do óxido de índio gera a formação de um vidro mais estável pelo critério da energia de ativação, calculada pela equação proposta por Ozawa. Aplicando os valores de T_p listados na tabela 3.3.5 na equação 3.1.14 (equação A.64 Apêndice I), obtemos:

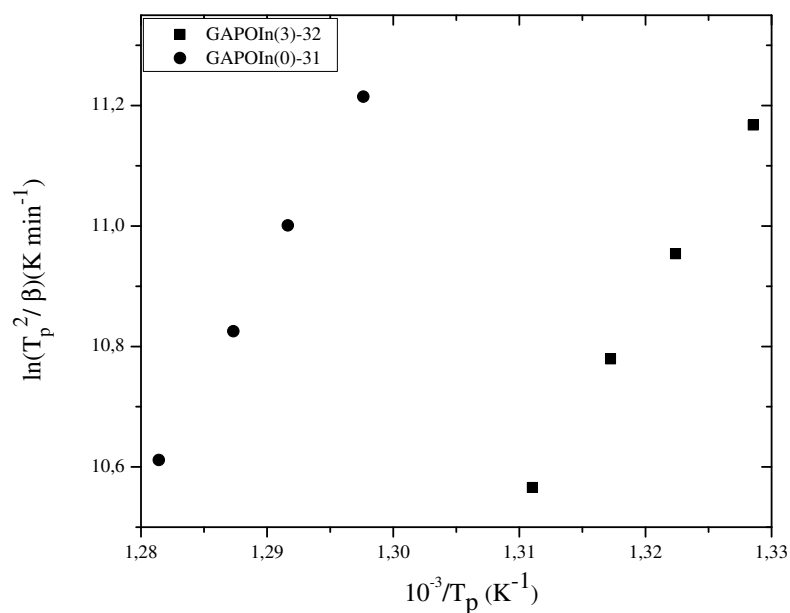


Figura 3.3.12: Gráfico obtido pela aplicação da equação proposta por Kissinger para as amostras PAGOIn(3)-32 e PAGOIn(0)-31.

Os valores de energia de ativação e frequência possuem as mesmas grandezas que os valores obtidos pelo método de Ozawa. Pela equação proposta por Kissinger, obtemos a mesma ordem de estabilidade. Os valores retirados das curvas da figura 3.3.12 estão listados na tabela 3.3.7.

Tabela 3.3.7: Parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger.

Amostra	Coef. Linear	Coef. Angular	R ²	E (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
PAGOIn(3)-32	-34,42679	34318,6097	0,999	285,34	3,69 x10 ¹⁸
PAGOIn(0)-31	-37,37599	37448,1364	0,996	311,36	7,69 x10 ¹⁹
PAGO(0)-63 (PbO ₂)	-47,45508	40268,8983	0,978	334,81	1,64 x10 ²⁵

O sistema PAGOIn apresenta uma maior estabilidade quando comparamos com o sistema sem a adição de óxido de índio. Uma análise qualitativa dos termogramas das amostras desses sistemas mostra um menor pico exotérmico. As amostras do sistema GAPOAgO – figuras 3.3.4, 3.3.3 e 3.3.2 – mostram picos menos exotérmicos, que ficam em torno de 2 – 6 mW, que os picos exotérmicos do sistema PAGOIn – figuras 3.3.10 e 3.3.9-, que apresentam valores de 10 mW até 20 mW.

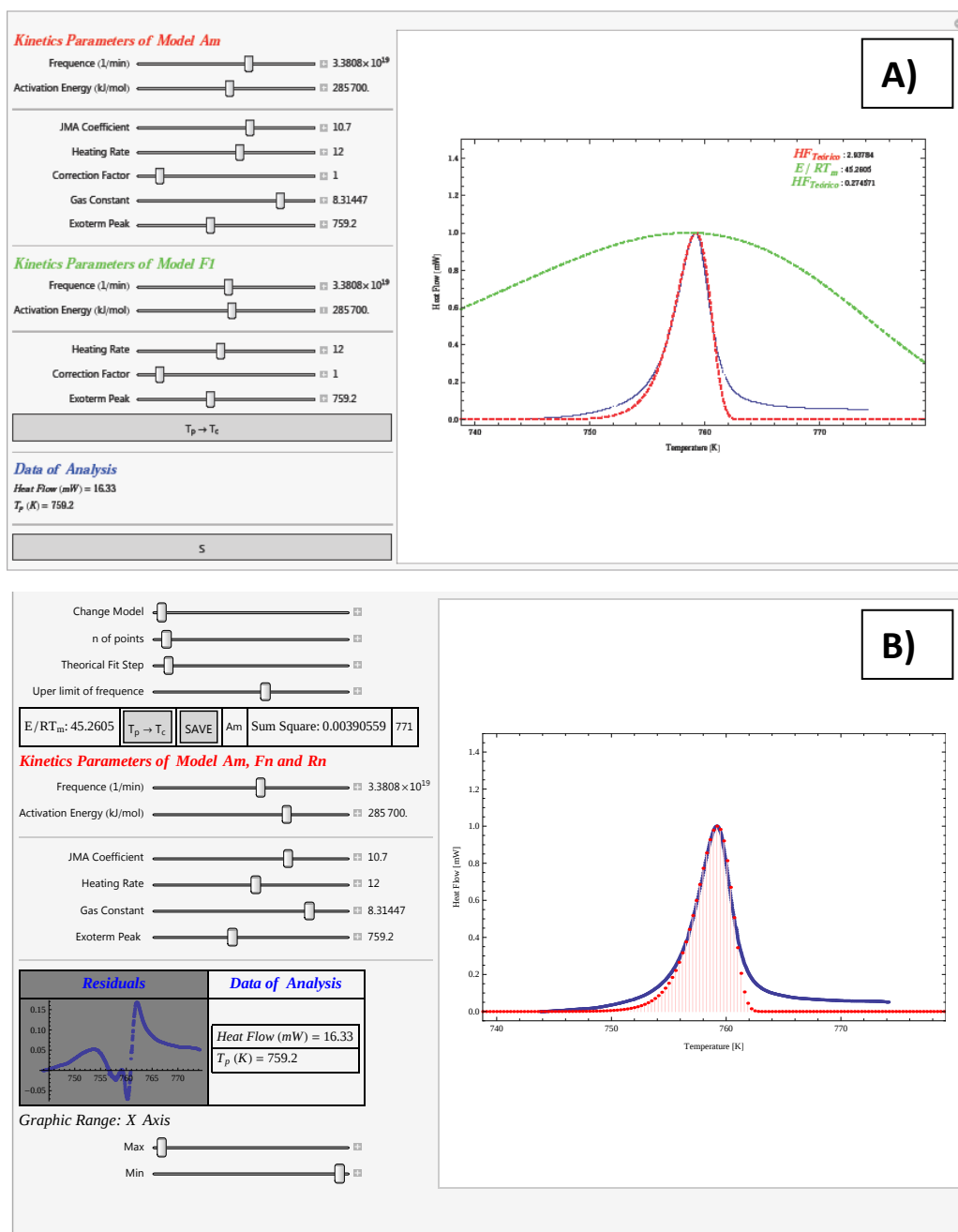


Figura 3.3.13: Simulação da curva para o vidro PAGOIn(3)-32, linha azul (—) curva experimental, parâmetros de análise $\beta=12$ °C/min e 50 mL/min de $N_2(g)$. A) Dados cinéticos experimentais $A = 3,69 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$, $E = 285,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dados cinéticos teóricos para o modelo A_m , linha vermelha (---), $A = 3,3808 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$ e $E (\text{kJ mol}^{-1}) = 285,700$, $m = 10,67$ e modelo F_1 , linha verde (---), $A = 3,69 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$, $E = 285,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. B) Simulação com a nova interface com os mesmos parâmetros usados em A) para o modelo A_m .

A simulação do pico exotérmico do vidro PAGOIn(3)-32 apresenta uma boa concordância para os valores de energia de ativação e frequência, no entanto, o valor do coeficiente de Avrami apresenta grande variação quando comparado com o valor obtido pelo método de Ozawa ($m = 1,9$, tabela 3.3.6). A integração do pico exotérmico não apresenta discrepâncias tão aparentes

como a altura do pico. O fator predominante na forma do pico exotérmico é o índice m . Desvios da teoria com relação a este índice são reportados na literatura [32]:

- i) diferentes mecanismos controlando o processo de cristalização;
- ii) uma taxa de nucleação dependente no tempo;
- iii) crescimento do grão simultaneamente com a cristalização;
- iv) *impingement effect*, principalmente importante nos estágios finais da cristalização, se a anisotropia dos cristais é suficientemente alta.

Os vidros do sistema PAGOIn mostram um bom exemplo em que a simples aplicação das equações clássicas de cristalização pode levar a resultados não coerentes. O modelo F1 para os valores experimentais não apresenta qualquer concordância com a forma do pico exotérmico.

3.3.2 Análise Térmica: Sistema Fosfato

O sistema fosfato foi desenvolvido com a finalidade de obtermos uma matriz livre do metal pesado Pb. As amostras do sistema fosfato aqui apresentadas apresentam uma baixa higroscopicidade. A análise de TGA mostra uma pequena perda de massa (~4 %) que estabiliza abaixo de 400 °C. Como verificado pelas análises de espectroscopia de infravermelho com a banda de absorção na faixa de 1600 – 1660 cm^{-1} (seção 3.2).

O sistema fosfato na composição estudada apresenta a temperatura característica do pico máximo de cristalização (T_c) em torno de 611 °C, apresentando, no entanto, baixa resolução, não permitindo deste modo a avaliação dos mecanismos envolvidos na cristalização do vidro. A temperatura de *liquidus* (T_l) para o sistema fosfato dopado com o íon Ag^+ está em torno de 934 °C (figura 3.3.14). O sistema fosfato, ao contrário do sistema baseado em compostos de chumbo, apresenta o crescimento em velocidade superior ao que apresentando pelo sistema baseado em compostos de chumbo.

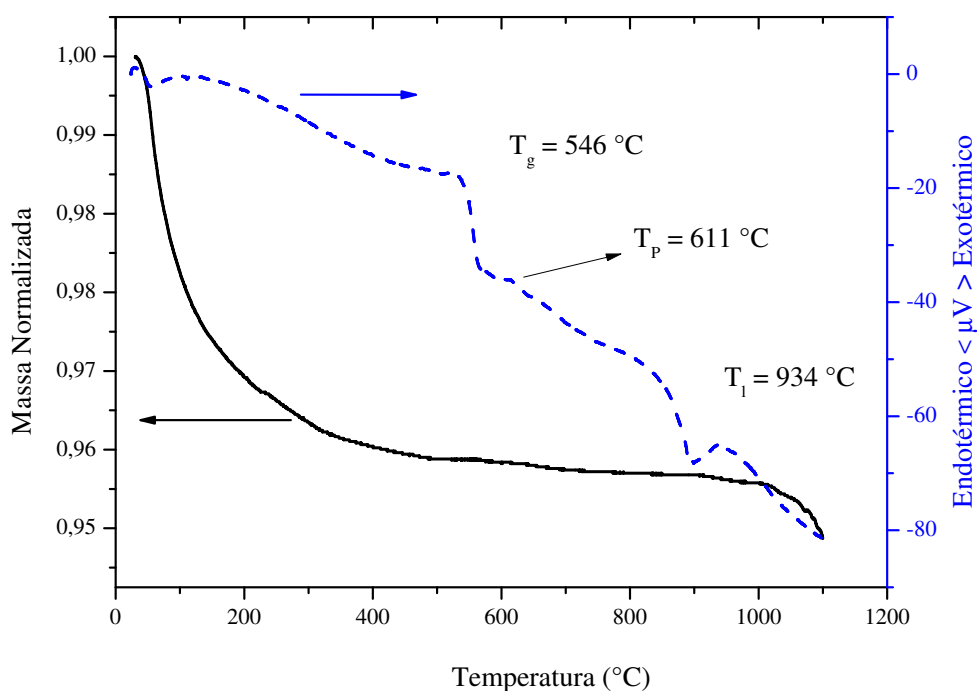


Figura 3.3.14: Curvas de DTA e TGA para a amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de íons Ag^+ (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento β 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

A temperatura necessária para o crescimento das nanopartículas no sistema baseado em compostos de chumbo, em torno da T_g , não precisa ser atingida para o crescimento das nanopartículas no sistema fosfato. A velocidade de crescimento das nanopartículas no sistema baseado em compostos de chumbo diminui drasticamente para temperaturas abaixo da T_g .

Sob atmosfera de $\text{H}_2(\text{g})$, o sistema fosfato apresenta crescimento de nanopartículas em temperaturas abaixo da T_g (figura 3.3.14). Tal característica gera a formação de nanopartículas na interface entre as moléculas de hidrogênio e a superfície do vidro. A atmosfera de $\text{H}_2(\text{g})$ não é necessária para obtenção do filme no sistema vítreo contendo chumbo.

A adição de 3 mol% de Ag^+ não causa mudança significativa na T_g , se comparada com a amostra sem dopagem (figura 3.3.15).

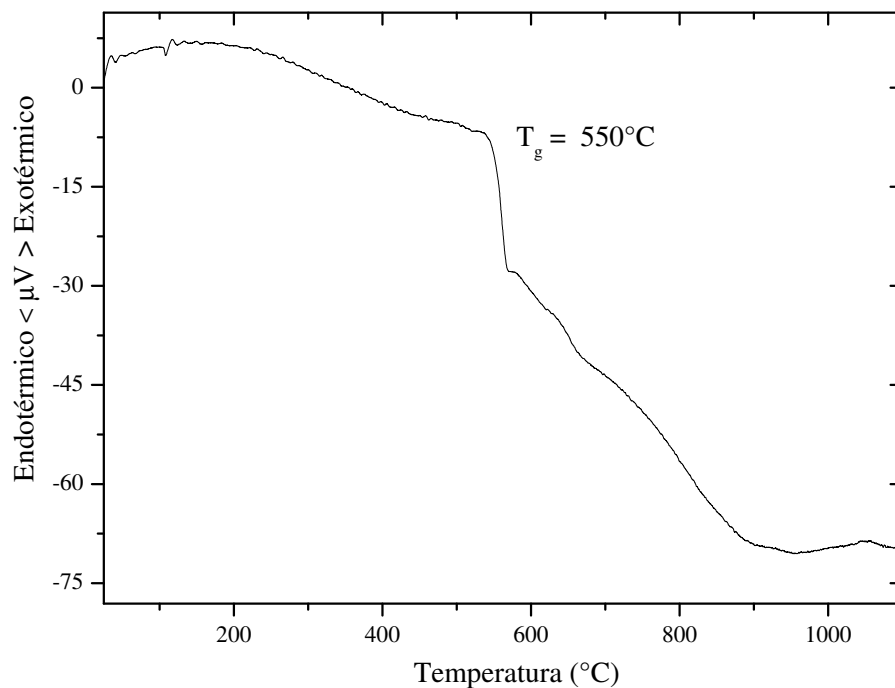


Figura 3.3.15: Análise térmica diferencial para a amostra do sistema fosfato sem dopagem (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento (β) 10 °C/min, fluxo de 50 mL/min de $\text{N}_2(\text{g})$.

A análise térmica do sistema fosfato aqui estudado não apresenta picos de cristalização nem de fusão até 1100 °C. Após dopagem, o pico de fusão pode ser identificado. Semelhantemente ao sistema dopado com o íon Ag^+ , a dopagem com o íon Ni^{2+} não altera significativamente a T_g (figura 3.3.16) em relação ao sistema não dopado.

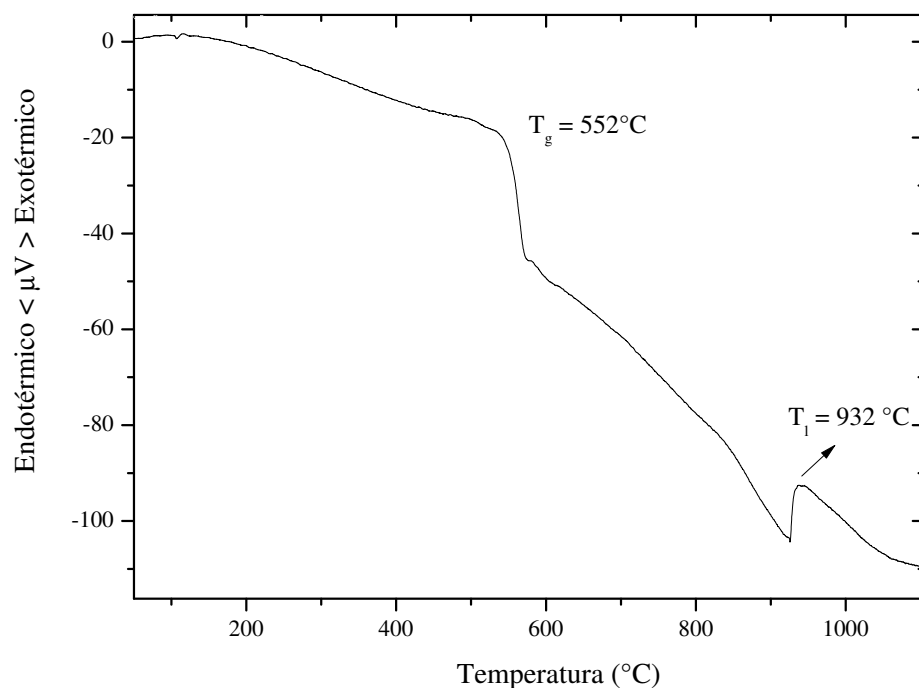


Figura 3.3.16: Análise térmica diferencial para a amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de íons Ni^{2+} (tabela 3.2.2). Parâmetros experimentais: taxa de aquecimento (β) $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de $50\text{ mL}/\text{min}$ de $\text{N}_2(\text{g})$.

O átomo de prata possui caráter de modificador da rede vítrea (elevada relação tamanho/carga) que é enfraquecida com a adição deste íon. No entanto, o íon níquel apresenta uma relação tamanho/carga menor e possui, então, caráter formador maior se comparado com o íon de prata. A maior redução da T_F nos vidros dopados com Ag^+ (figura 3.3.14) pode estar associada à maior redução de ligações inter cruzadas (cross-linking) proporcionadas por este íon do que com o Ni^{2+} (figura 3.3.16), quando incluso na rede vítrea.

3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV – Vis)

3.4.1 Espectroscopia UV – Vis: Sistema Óxido

As amostras do sistema óxido e oxifluoreto não dopadas com prata apresentam regiões de transmissão diferentes.

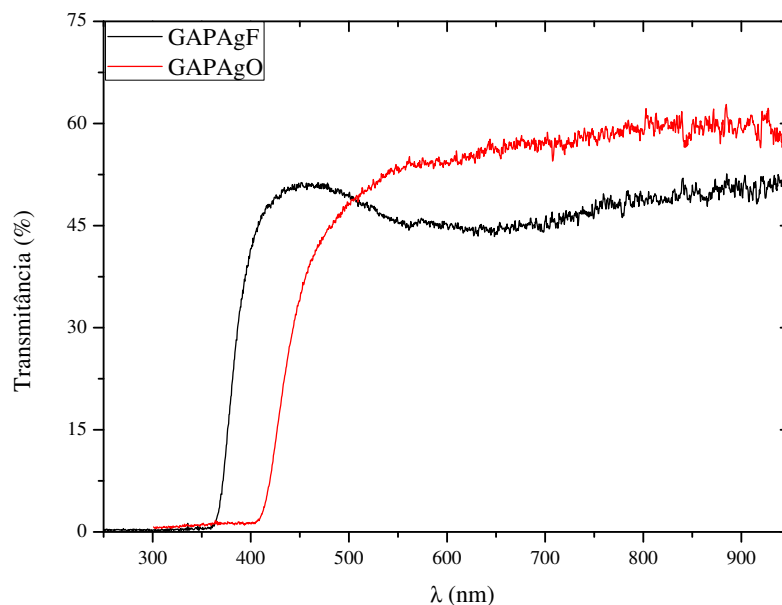


Figura 3.4.1: Espectros de transmitância para as amostras do sistema GAPAgF e GAPAgO sem tratamento térmico.

Ambos os sistemas absorvem fortemente em toda a região UV, porém, enquanto o sistema GAPAgF apresenta boa transmitância em toda a região visível, o sistema GAPAgO já começa a absorver fortemente em torno de 400 nm (figura 3.4.1) impossibilitando a verificação de bandas de absorção de plásmons nesta região. Os experimentos de transmitância foram realizados em amostras com vários tempos de tratamento. A figura 3.4.2 mostra os espectros de absorção para a amostra sem adição dos íons prata com vários tempos de tratamento.

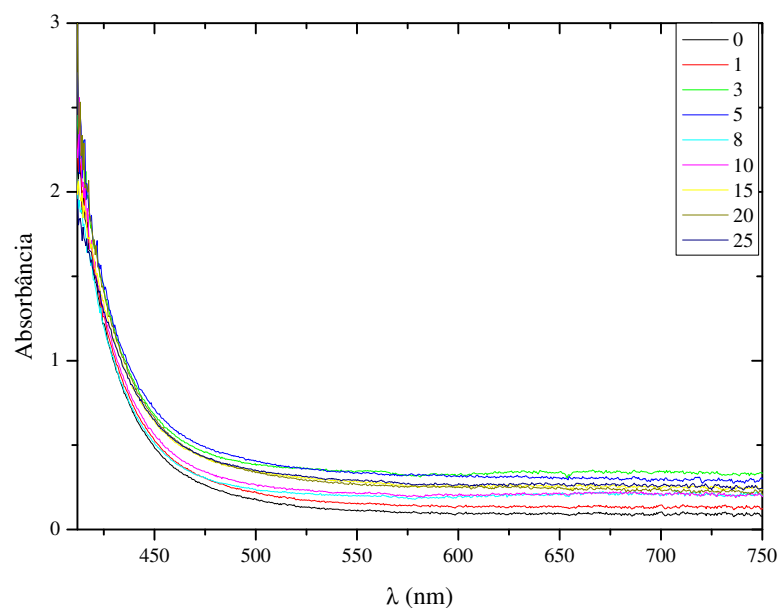


Figura 3.4.2: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO com precursor do íon Pb^{2+} o PbO_2 . Experimental: Tratamento térmico a 340 °C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

A amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) não apresenta grandes variações na faixa de 450 a 750 nm. Abaixo de 450 nm a absorção cresce rapidamente como pode ser observado no espectro de absorção da figura 3.4.2. Visualmente a amostra não apresenta qualquer variação, no entanto, quando os vidros do sistema PAGO são dopados com os íons prata, após tratamento térmico as amostras apresentam uma variação no seu aspecto visual. A figura 3.4.3 mostra o espectro de absorção de uma amostra dopada com íons prata.

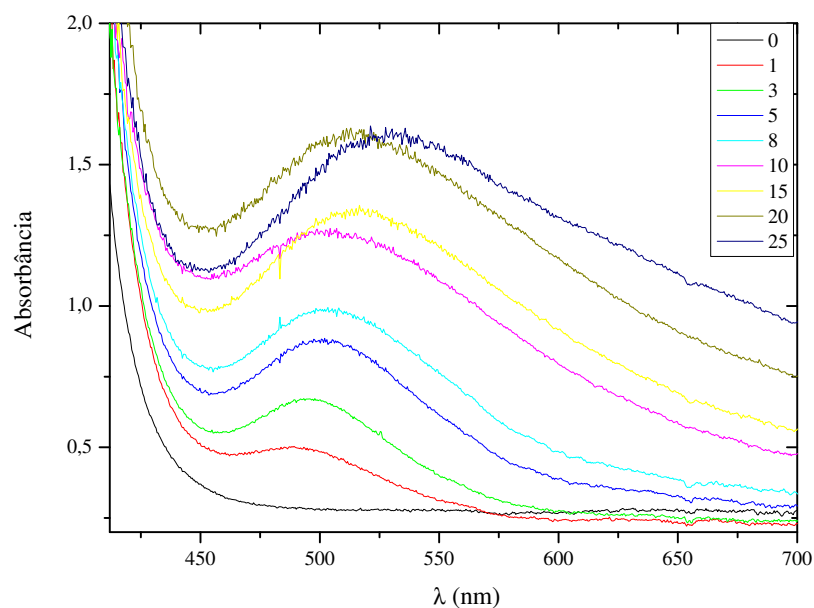


Figura 3.4.3: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 340°C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

Com apenas um minuto de tratamento térmico na amostra do sistema PAGO dopada com íons Ag^+ , surge uma banda de absorção centrada em ~ 490 nm, e com o aumento do tempo de tratamento é observado um aumento na intensidade da banda e um deslocamento do centro da banda para maiores comprimentos de onda. Com 25 minutos de tratamento térmico, registra-se uma absorbância em torno de 1,5 referente à banda de plásmons, centrada em ~ 530 nm, correspondendo a uma transmitância de apenas $\sim 3\%$. Com tempos de tratamentos mais elevados, a formação do filme metálico sobre a superfície é visualmente evidente, e a banda de absorção sofre alargamento provavelmente devido à formação de partículas com maiores tamanhos, chegando a se comportar como um filme contínuo, refletindo a radiação.

A figura 3.4.4 mostra os espectros de absorção para o sistema PAGO dopado com íons Ag^+ e com tratamento térmico a 390°C .

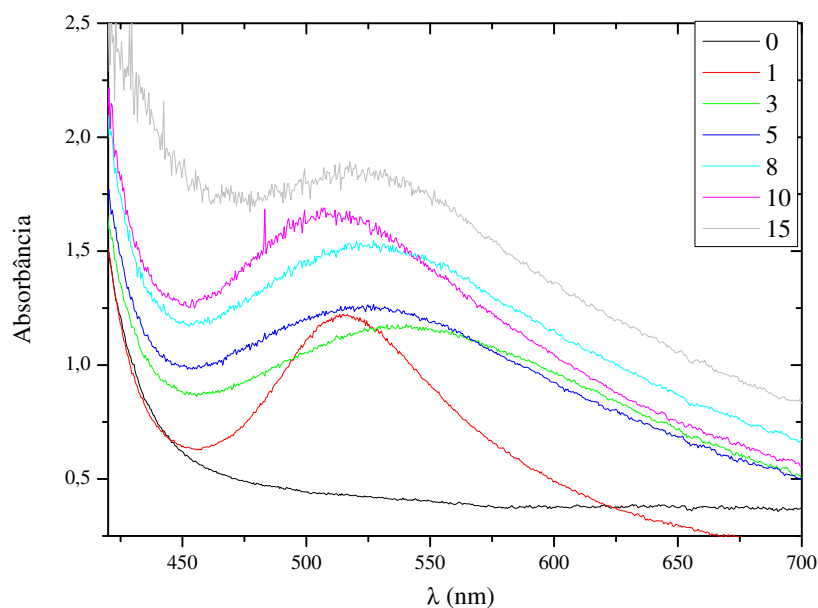


Figura 3.4.4: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390°C em ar. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

O aumento da temperatura de tratamento acelera o processo de redução – nucleação – crescimento – migração das nanopartículas. Com tratamento térmico de apenas 1 minuto a 390°C , a banda de absorção associada aos plásmons já está centrada em $\sim 540\text{ nm}$, indicando que o aumento da temperatura de tratamento térmico acelera o crescimento das nanopartículas de prata para um mesmo tempo de tratamento, já que para o tratamento a 340°C é necessário um tempo cerca de 25 vezes maior para se obter uma banda nesta posição (figura 3.4.3). A formação de um filme visível é observada com apenas 5 minutos de tratamento, e após este tempo de tratamento temos um alargamento da banda, que se estendendo de 450 a 650 nm. Não foi possível obter espectros de absorção para tempos de tratamento superiores a 15 minutos devido provavelmente a formação de um filme contínuo que reflete praticamente toda a radiação.

A figura 3.4.5 mostra os espectros de absorção para amostra do sistema PAGO dopada com íons Ag^+ com tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio.

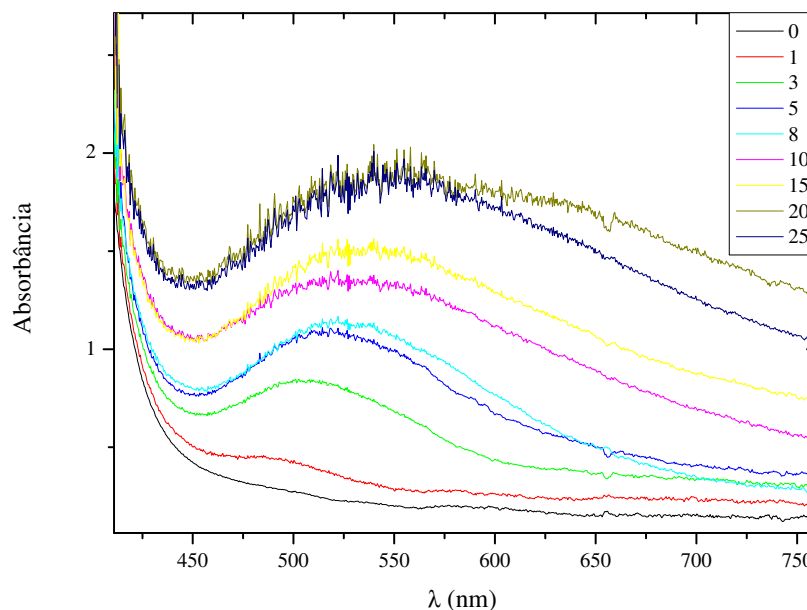


Figura 3.4.5: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}) dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 340°C em $\text{N}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

Após formação do filme de nanopartículas de Ag^0 , estas sofrem reações devido à atmosfera de tratamento. Para o sistema GAPAgF, submetido a tratamento térmico a 280°C sem controle de atmosfera, a oxidação das nanopartículas foi confirmado por XPS [20]. Com a atmosfera de tratamento controlada (N_2), a formação do óxido de prata é desfavorecida. Para as amostras do sistema GAPAgO, a maior temperatura de tratamento térmico (340°C) favorece as reações de oxidação. O tratamento em atmosfera de nitrogênio, em princípio impede a formação do Ag_2O , permitindo assim uma maior distribuição de tamanho de nanopartículas sobre a superfície do vidro. A figura 3.4.6 mostra os espectros de absorção para a amostra do sistema GAPAgO tratada a 390°C em atmosfera de nitrogênio.

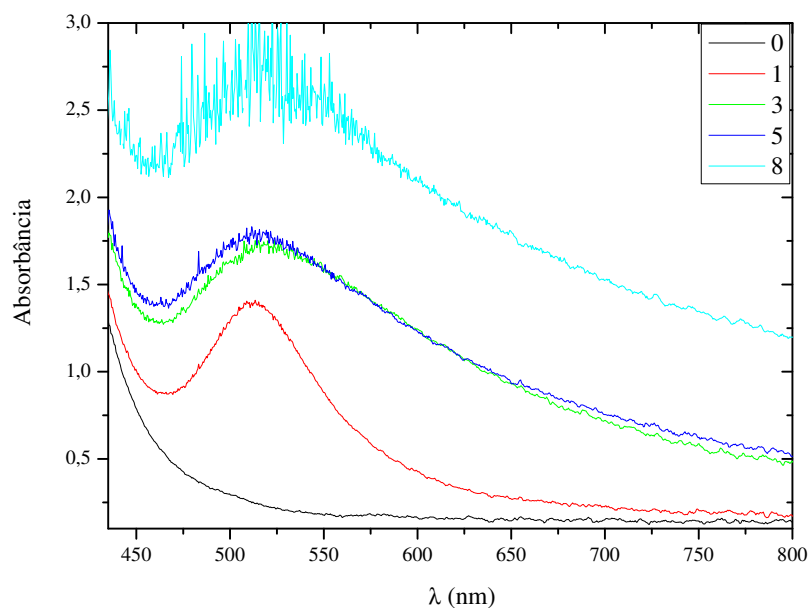


Figura 3.4.6: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}), dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390 °C em $\text{N}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

Utilizando o nitrogênio como atmosfera de tratamento, não se observa um deslocamento do máximo da banda de absorção com o tempo de tratamento térmico. O aumento do tamanho das nanopartículas resultaria num deslocamento para o vermelho da banda de absorção das mesmas [33]. Tendo o $\text{N}_2(\text{g})$ como atmosfera, a saturação do sinal de absorção acontece mais rapidamente. Se compararmos com as demais atmosferas de tratamento, o filme é visualmente observado com apenas 5 minutos e após a 8 minutos o espectro não pode ser mais obtido, devido aos altos valores de absorbância.

O tratamento térmico da amostra em atmosfera oxidante, devido à temperatura, levaria à oxidação mais rápida das nanopartículas recém-formadas. Para o entendimento dos processos envolvidos na formação das nanopartículas, pelo estudo morfológico das amostras (Capítulo 3.6), uma amostra dopada com os íons Ag^+ foi submetida a tratamento térmico em atmosfera de $\text{O}_2(\text{g})$. A figura 3.4.7 mostra os espectros de absorção para a amostra tratada a 390 °C.

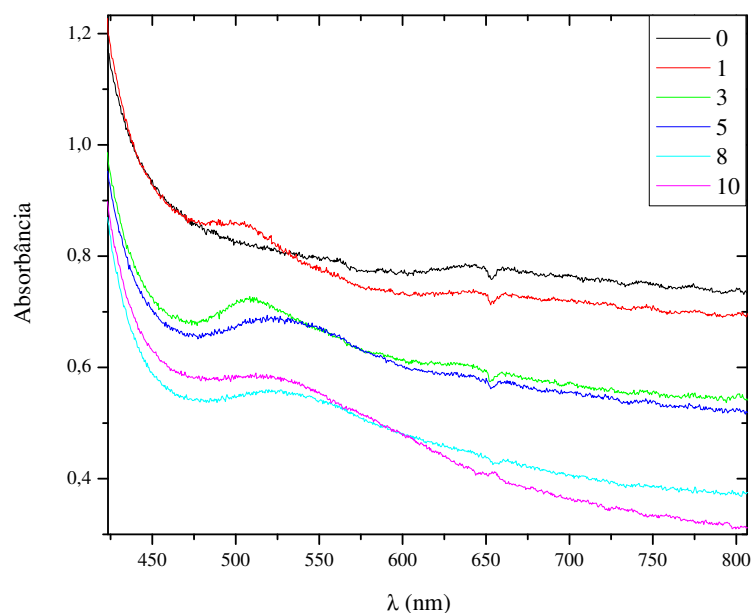


Figura 3.4.7: Espectros de absorção para a amostra do sistema PAGO (PbO_2 como precursor do íon Pb^{2+}), dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 390°C em $\text{O}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos.

Os espectros de absorção observados na figura 3.4.8, apresentam bandas de absorção de plásmons menores quando comparadas com as bandas absorção para as amostras tratadas em ar ou nitrogênio. O aumento do tempo de tratamento não causa um aumento relativo na banda de absorção de plásmons em relação aos respectivos tempos nas demais atmosferas de tratamento. A atmosfera de tratamento, como será discutido no Capítulo 3.6, influencia fortemente na morfologia do filme nanoestruturado. O baixo sinal de absorção referente à banda de plásmons pode ser atribuído à oxidação da prata metálica para óxido de prata.

3.4.2 Espectroscopia UV – Vis: Sistema Fosfato

O sistema fosfato quando dopado com o íon Ag^+ apresenta transmitância acima de 350 nm , o que viabiliza a dopagem do material com íons de terras raras, por exemplo, para aplicações fotônicas. Outra característica importante é temperatura necessária para o crescimento das nanopartículas, que não necessariamente precisa ser próxima à temperatura de transição vítrea. A figura 3.4.8 mostra o espectro de absorção para a amostra dopada com o íon prata.

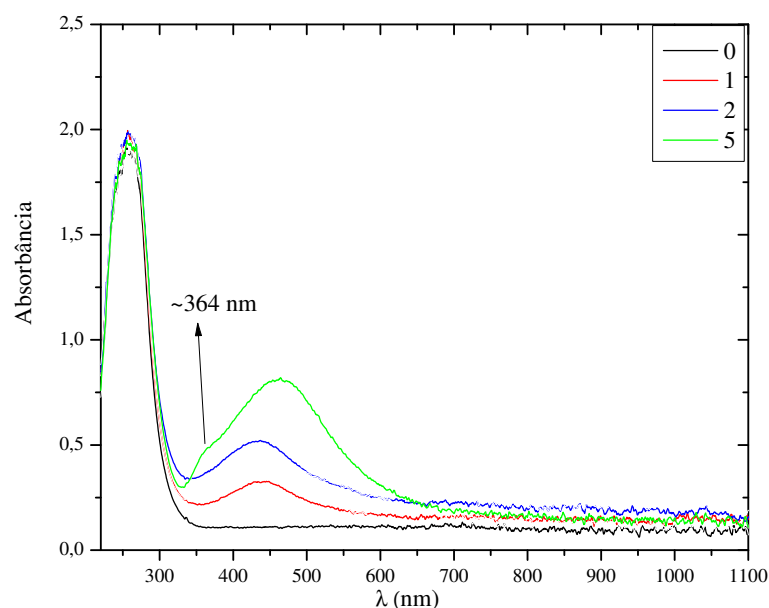


Figura 3.4.8: Espectros de absorção para a amostra do sistema fosfato dopada com 3% de íons Ag^+ . Experimental: Tratamento térmico a 200 °C em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$. A barra lateral mostra os tempos de tratamento acumulados em minutos. Em destaque a banda de absorção associada a mecanismo de quadrupolo elétrico.

Com um minuto de tratamento térmico pode-se observar uma banda de absorção centrada em aproximadamente 440 nm (figura 3.4.8). Para o sistema fosfato, a T_g (546 °C, figura 3.3.12) está acima da temperatura que é observado o crescimento das nanopartículas. O crescimento das nanopartículas possui dependência com a temperatura: um aumento na temperatura de tratamento gera a formação de filmes com maior velocidade. Em temperaturas elevadas, 390 °C, por exemplo, o crescimento do filme é observado com apenas um minuto de tratamento térmico.

Com cinco minutos de tratamento térmico a intensidade de absorção aumenta e é observada uma segunda banda de ressonância, associada a interações por mecanismo de quadrupolo elétrico, centrada em aproximadamente 364 nm. Quando o tamanho das nanopartículas aumenta, ondas de plásmons geradas por mecanismo de ordem superior, como quadrupolos elétricos e dipolos magnéticos, podem ser excitadas na nanopartícula metálica. Deste modo, uma série de picos secundários de ressonância de plásmons pode aparecer no espectro [34]. O aumento do tempo de tratamento térmico a 200 °C já não permite a obtenção do espectro, pela alta absorbância atingida.

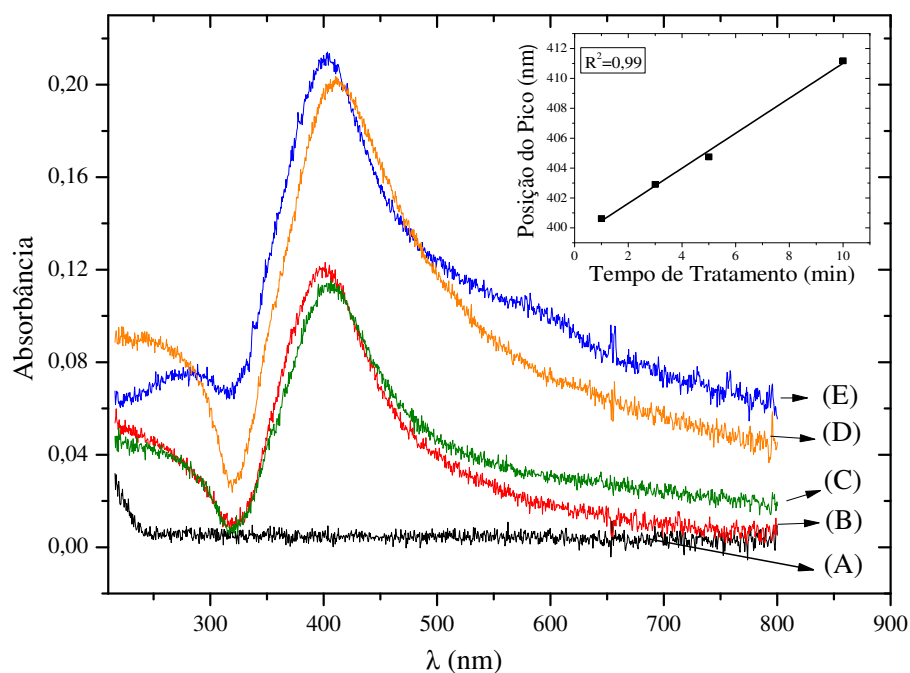


Figura 3.4.9: Espectros de absorção das nanopartículas removidas do substrato com água. Tempos de tratamento: A) 0 min., B) 1 min., pico: 400,6 nm, C) 5 min. pico: 404,8 nm, D) 10 min. pico: 411,2 nm, E) 3 min. pico: 402,9 nm. Gráfico interno: ajuste linear do tempo de tratamento em função do pico máximo de absorção ($R^2 = 0,99$). Nanopartículas obtidas com tratamento térmico a 200 °C em fluxo de $H_2(g)$.

A figura 3.4.9 mostra os espectros de absorção de nanopartículas em solução, removidas com água, do substrato do sistema fosfato dopado com 3% de íons Ag^+ , após tratamento térmico a 200 °C em fluxo de $H_2(g)$, em função do tempo de tratamento.

O pico de absorção associado às nanopartículas de prata desloca-se para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho) quando o tempo de tratamento aumenta: 400,6 nm com 1 minuto, 402,9 nm com 3 minutos, 404,8 nm com 5 minutos e 411,2 nm com 10 minutos de tratamento térmico. Este comportamento é esperado devido ao aumento do tamanho das nanopartículas. O gráfico inserido na mesma figura mostra o ajuste linear do deslocamento do pico de absorção das nanopartículas em água em função do tempo de tratamento térmico em que o material foi previamente submetido.

O sistema fosfato quando dopado com os íons Ni^{2+} apresenta coloração devido à transição $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ em 436 nm (figura 3.4.10).

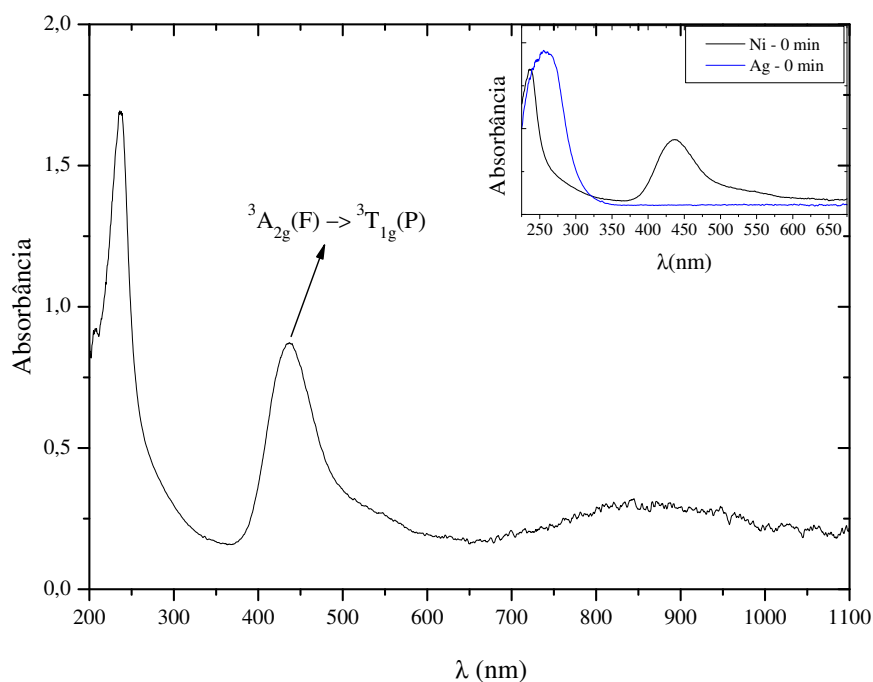


Figura 3.4.10: Espectros de absorção para a amostra do sistema fosfato dopada com 3% de íons Ni^{2+} .

A temperatura para obtenção de filmes nas amostras dopadas com o íon Ni^{2+} é mais elevada se comparada com a temperatura necessária para as amostras com o íon prata. A formação de nanopartículas sobre a superfície só é observada em temperaturas superiores a 430 °C. A obtenção de espectros de absorção para amostras dopadas com o íon níquel não foi possível devido aos longos tempos de tratamento térmico necessários, mas a formação de nanopartículas foi confirmada por imagens de AFM (seção 3.6.2).

3.5 Difração de Raios-X

3.5.1 Difração de Raios-X: Sistema Óxido

Com o objetivo de verificar se o processo de formação dos filmes de prata nanoestruturados na superfície das amostras ocasiona o surgimento de algum tipo de fase cristalina pela eventual desvitrificação das amostras vítreas do sistema GAPAgO, uma análise por difração de raios-X de pó foi realizada com as amostras sem prata para os três precursores do íon chumbo. A figura 3.5.1 mostra o difratograma das amostras para os precursores do sistema GAPAgO (Tabela 3.2.1).

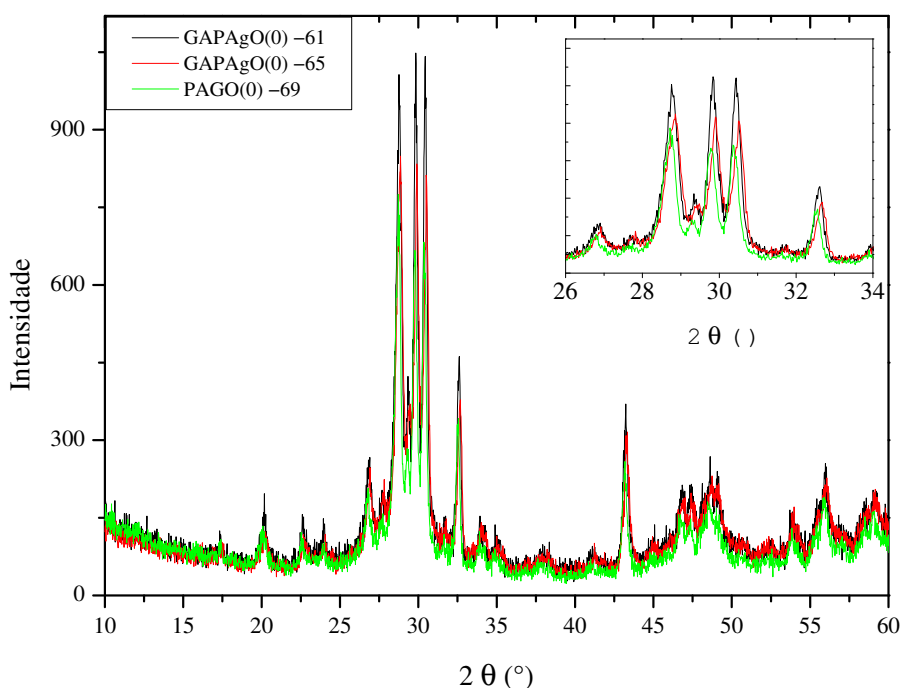


Figura 3.5.1: Difratogramas de pó para as amostras do sistema GAPAgO com diferentes precursores - Tabela 3.2.1 - GAPAgO(0)-65 (beta-PbO), GAPAgO(0)-61 (alfa-PbO) e PAGO(0)-63.

Vidros baseados no óxido de chumbo como precursor apresentam a formação de materiais policristalinos quando submetidos a tratamento térmico [20]. Os picos de difração observados em 30° e 20° são atribuídos ao $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, JCPDS: 24-0576. Os resultados de DSC e IV aliados aos resultados de difração de raios-X comprovam a formação da fase $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ independentemente do precursor do íon chumbo.

3.5.2 Difração de Raios-X: Sistema Fosfato

O sistema fosfato apresenta grande facilidade de obtenção do sistema no estado vítreo. A figura 3.5.2 mostra os difratogramas.

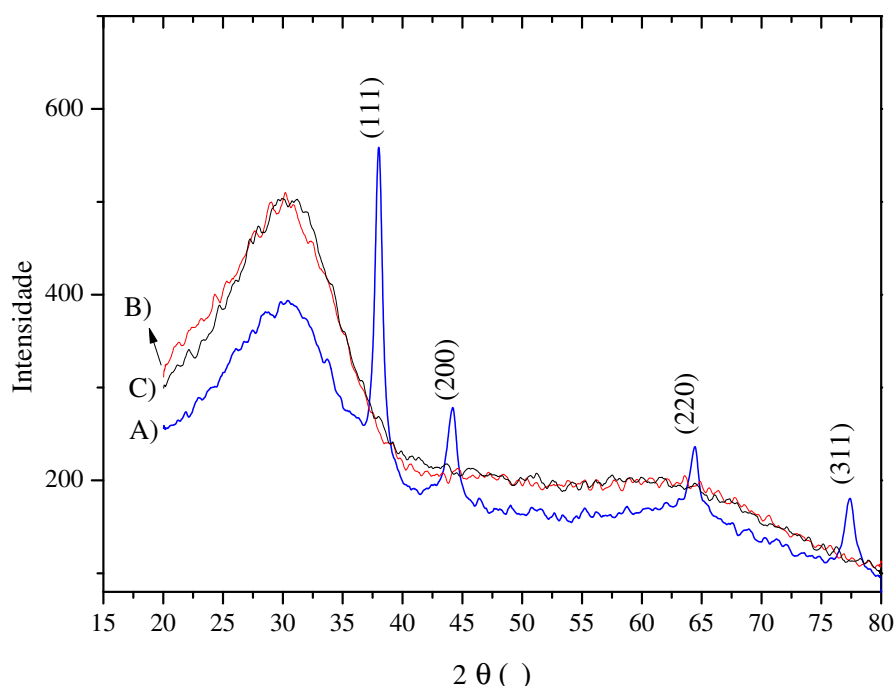


Figura 3.5.2: Difratogramas de pó A) Amostra do sistema fosfato dopada com íons prata e tratamento térmico de 15 minutos a 200°C em fluxo de 50 mL/min de $H_2(g)$ B) Amostra não dopada sem tratamento C) Amostra dopada sem tratamento.

As amostras obtidas na composição estudada apresentam caráter amorfo, mesmo após o tratamento térmico. O pequeno valor do pico exotérmico referente ao máximo da taxa de cristalização (figura 3.3.14) e a temperatura de tratamento térmico abaixo da T_g evitam a formação de fases cristalinas durante o tratamento térmico. Os picos de Bragg observados na figura 3.5.2.A, para a amostra do sistema fosfato dopada com os íons Ag^+ tratada termicamente, são referentes à prata metálica cristalina com picos em $2\theta^\circ = 38,04; 44,20; 64,40$ e $77,32$ correspondendo aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente (JCPDS: 65-2871).

3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

3.6.1 Microscopia de Força Atômica: Sistema óxido

Durante o processo de fabricação das amostras, foi observado que o material era “fibrável”, ou seja, é possível fazer fibras com os vidros do sistema PAGO e GAPAgF. Após o puxamento das fibras por estiramento manual, as mesmas foram submetidas a tratamento térmico para crescimento do filme metálico de nanopartículas de prata. A figura 3.6.1 mostra a representação esquemática do procedimento utilizado.

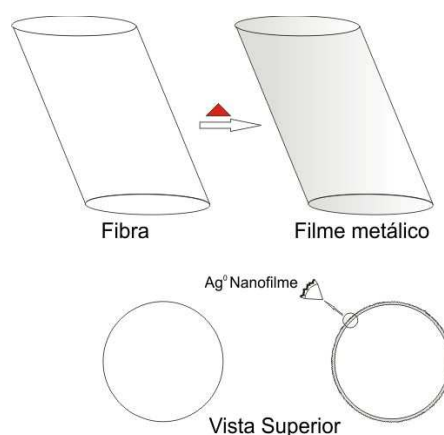


Figura 3.6.1: Representação esquemática do procedimento utilizado para obtenção das fibras com filme metálico, antes e após o tratamento.

As amostras foram tratadas no forno tubular resistivo Formu-S/INPE-LAS, produzido sob encomenda pelo INPE em duas unidades idênticas financiadas pelo projeto Dinamic-g do nosso Grupo, com a Agência Espacial Brasileira (AEB). Projetado inicialmente para replicar em Terra os experimentos realizados a bordo do foguete VS-30 (Operação Cumã I) e VSB-30 V04 (Operação Cumã II) em vôos suborbitais do Programa de Microgravidade da Agência Espacial Brasileira (AEB), o forno foi posteriormente adaptado para o tratamento das fibras deste trabalho. O fluxo gasoso foi controlado por um controlador FC-40A da Shimadzu. O forno Formu-S possui aquecimento longitudinal, que gera um gradiente térmico na amostra. O gráfico da figura 3.6.2 mostra a variação da temperatura medida em função da posição.

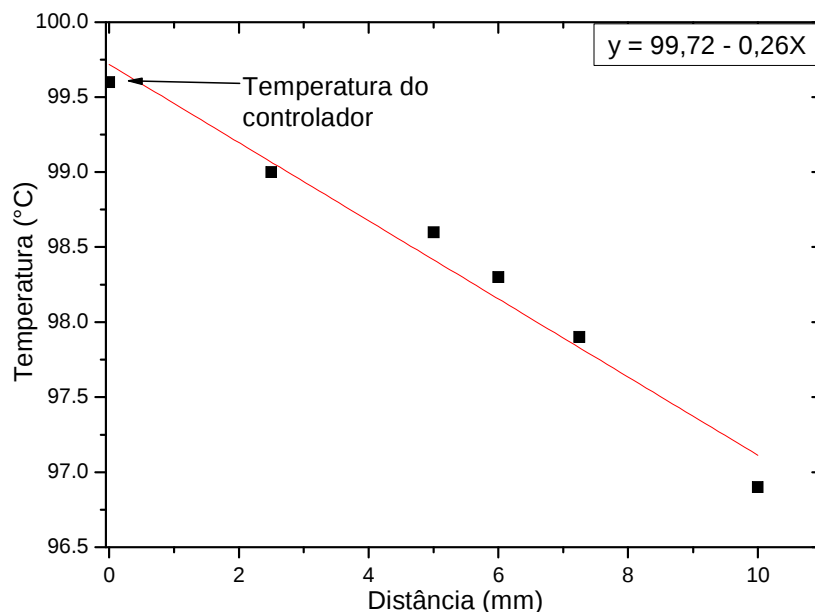


Figura 3.6.2: Pontos experimentais das temperaturas em função da distância. A linha vermelha indica o ajuste linear para os pontos observados. As temperaturas dos pontos experimentais foram avaliadas através de um termopar tipo K.

O aquecimento longitudinal do forno impõe à fibra um gradiente térmico. A figura 3.6.3 mostra os pontos selecionados para a realização das medidas de AFM.

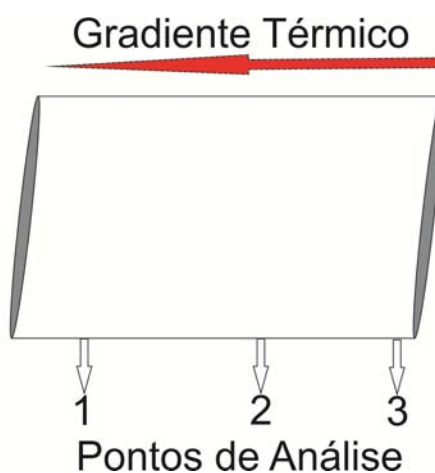


Figura 3.6.3: Representação esquemática de uma fibra de vidro e os pontos selecionados para realização das imagens de AFM.

Como citado anteriormente, o sistema PAGO apresenta a formação de nanopartículas sobre a superfície em menor tempo, se comparado com o sistema GAPAgF. Com o sistema PAGO também foi possível o puxamento de fibras, e, foram empregados tempos de tratamento menores para obtenção do

filme nanoestruturado. A figura 3.6.4 mostra as imagens de AFM para uma fibra do sistema PAGO na posição 1, tratada em atmosfera de $N_2(g)$ (figura 3.6.3).

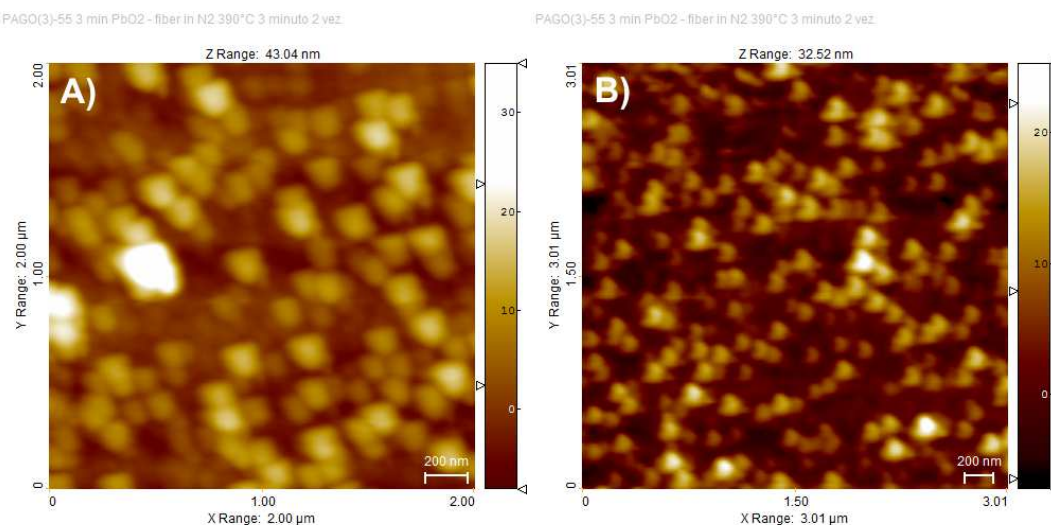


Figura 3.6.4: Imagem de AFM no modo dinâmico (DFM) da superfície da fibra do sistema PAGO na posição 1 após 3 minutos de tratamento em atmosfera de nitrogênio a 388.75 °C. A) 2x2 μm e B) 3x3 μm.

As nanopartículas da figura 3.6.4 apresentam geometrias quasi-esféricas e ordenamento aleatório. A figura 3.6.5.A mostra a imagem de AFM na posição 2.

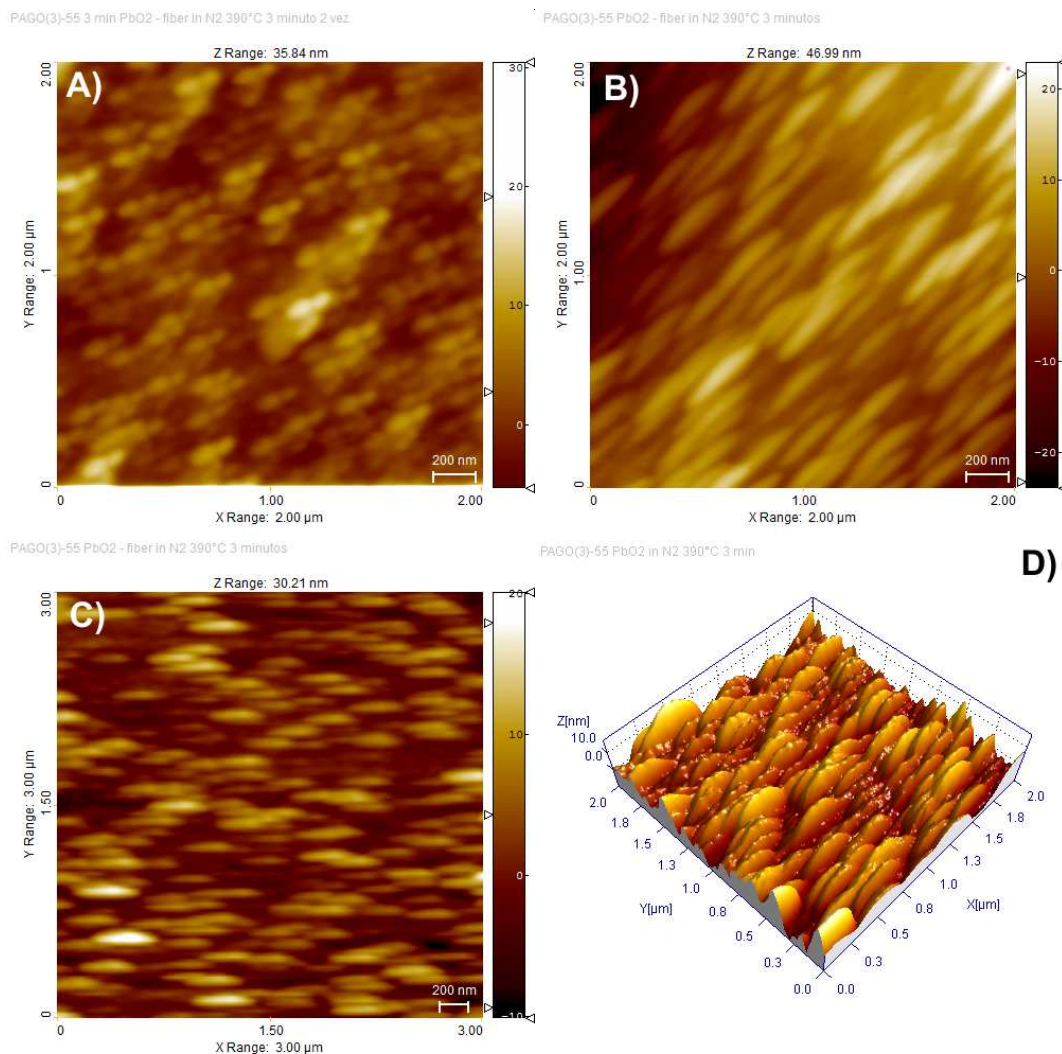


Figura 3.6.5: Imagem de AFM no modo dinâmico (DFM) da superfície da fibra do sistema PAGO com 3 minutos de tratamento térmico em atmosfera de $N_2(g)$. A) posição 2, B) e C) posição 3. D) posição 3, visualização em 3D.

Na posição 3 (figura 3.6.5.B e 3.6.5.C) existe a formação de estruturas alongadas no sentido do eixo da fibra. A curvatura acentuada da fibra para a amostra na posição 2, dimensão $2 \times 2 \mu m$, impediu o cálculo da distribuição de alturas.

Devido a observações anteriores sobre o processo de crescimento do filme nanoestruturado [20], que se mostrou dependente da atmosfera de tratamento, este foi crescido entre “situações extremas” com relação à atmosfera, uma sendo redutora (hidrogênio) e a outra sendo oxidante (oxigênio). A figura 3.6.6 mostra a imagem para a amostra do sistema PAGO dopada com íons prata com tratamento em hidrogênio a $390^\circ C$.

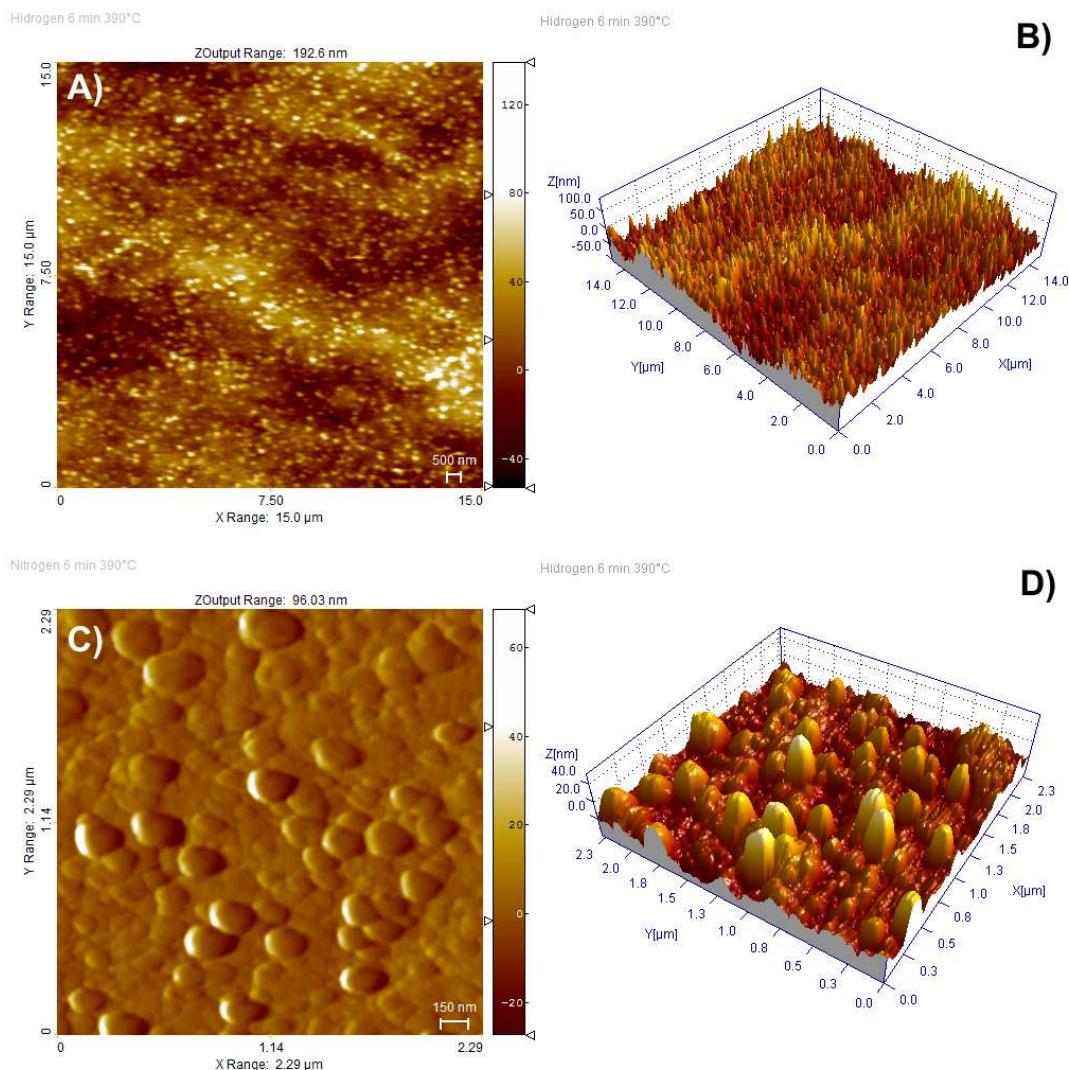


Figura 3.6.6: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema PAGO tratada em $H_2(g)$ durante 6 minutos a 390 °C. A) e B) Imagens com 15X15 μm visualização 2D e 3D, respectivamente. C) e D) Imagens 2,30X2,30 μm visualização 2D e 3D, respectivamente.

Como observado pelas medidas de absorbância, discutidas no capítulo 3.4, o tratamento térmico das amostras leva à formação de nanopartículas que apresentam uma banda de absorção de plásmons associados à superfície das mesmas. As imagens da figura 3.6.6 mostram a formação dessas nanopartículas, que devido à atmosfera de tratamento, são formadas por Ag^0 . A temperatura de tratamento relativamente alta para o sistema óxido – PAGO – fornece um ambiente adequado para acelerar a oxidação das nanopartículas metálicas. Deste modo, uma atmosfera oxidante como o $O_2(g)$ deve causar a oxidação das nanopartículas, formando deste modo Ag_2O , que é o óxido mais estável para o elemento Ag nas condições normais. A figura 3.6.7 mostra as imagens de AFM para a amostra tratada em $O_2(g)$ a 390 °C.

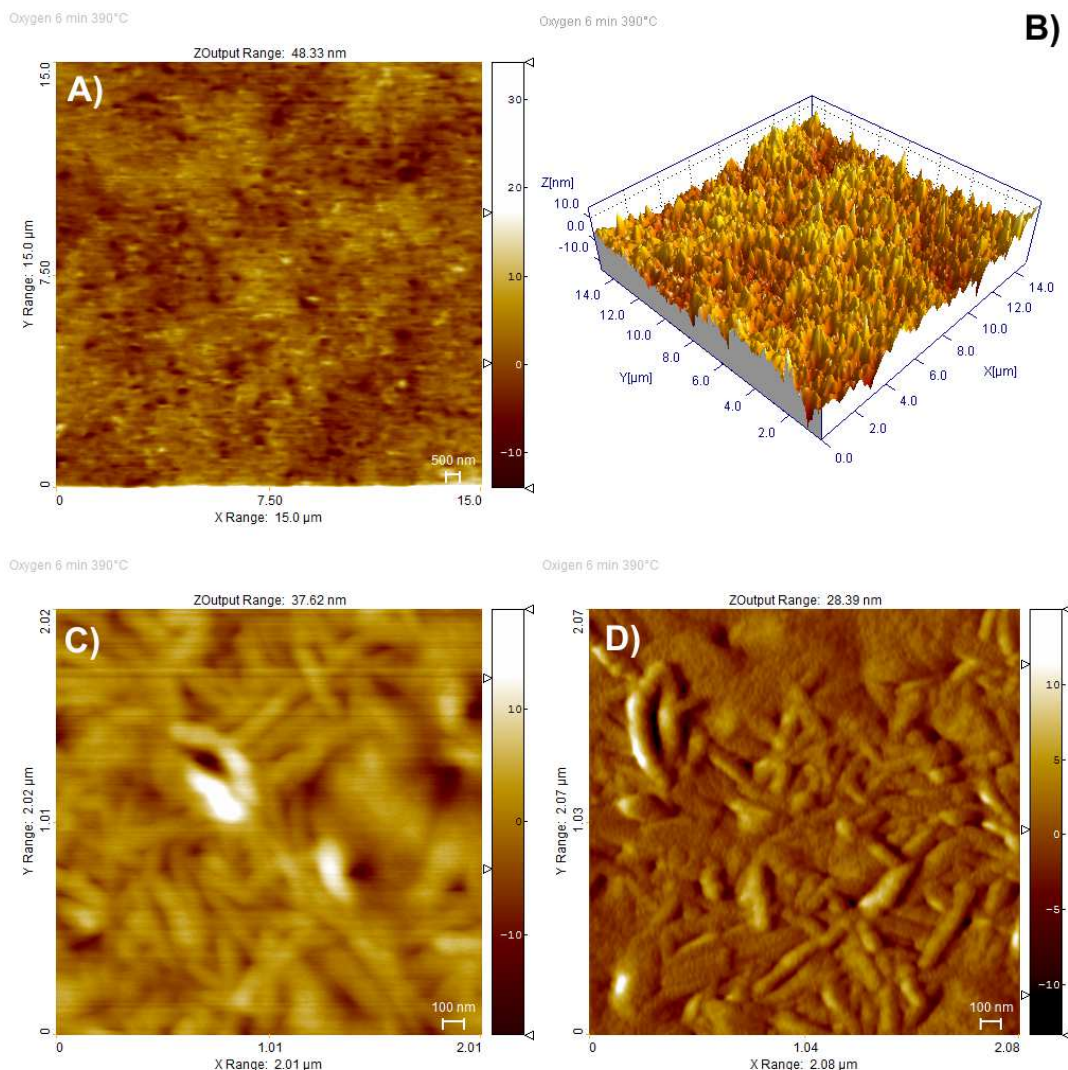


Figura 3.6.7: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO no modo contato para amostra do sistema PAGO tratada em $O_2(g)$ durante 6 minutos a $390^\circ C$. A) e B) Imagens com $15 \times 15 \mu m$ visualização 2d e 3d, respectivamente. C) e D) Imagens $2,0 \times 2,0 \mu m$ visualização 2d em regiões diferentes, no formato RAW (imagem bruta) e tratada (derivada), respectivamente.

Como observado na seção 3.4, o tratamento em atmosfera oxidante em altas temperaturas afeta a formação de nanopartículas no estado metálico. Em comparação com as nanoestruturas metálicas formadas pelo tratamento térmico durante o mesmo tempo, mas em atmosfera redutora, observa-se que a morfologia final é modificada. A discreta rugosidade superficial observada na figura 3.6.7.A) pode ser atribuída à rugosidade natural do substrato vítreo. No entanto, a figura 3.6.6.A) apresenta a formação de várias nanopartículas metálicas sobre o substrato vítreo, que podem ser melhor observadas nas imagens das figuras 3.6.6.C) e 3.6.6.D).

O óxido de prata pode ser convertido em nanopartículas metálicas (reação 1.1) para obtenção de filmes metálicos densos [35]. Para avaliar a possibilidade de obtenção de filmes de metálicos densos de prata, uma amostra tratada inicialmente durante 6 minutos em atmosfera redutora foi submetida a dois tratamentos térmicos de 3 minutos em atmosfera oxidante. Após estes processos a amostra foi novamente submetida a tratamento em atmosfera redutora durante três minutos a 390 °C, e a morfologia da superfície da amostra foi monitorada por AFM. A Figura 3.6.8 mostra as imagens obtidas.

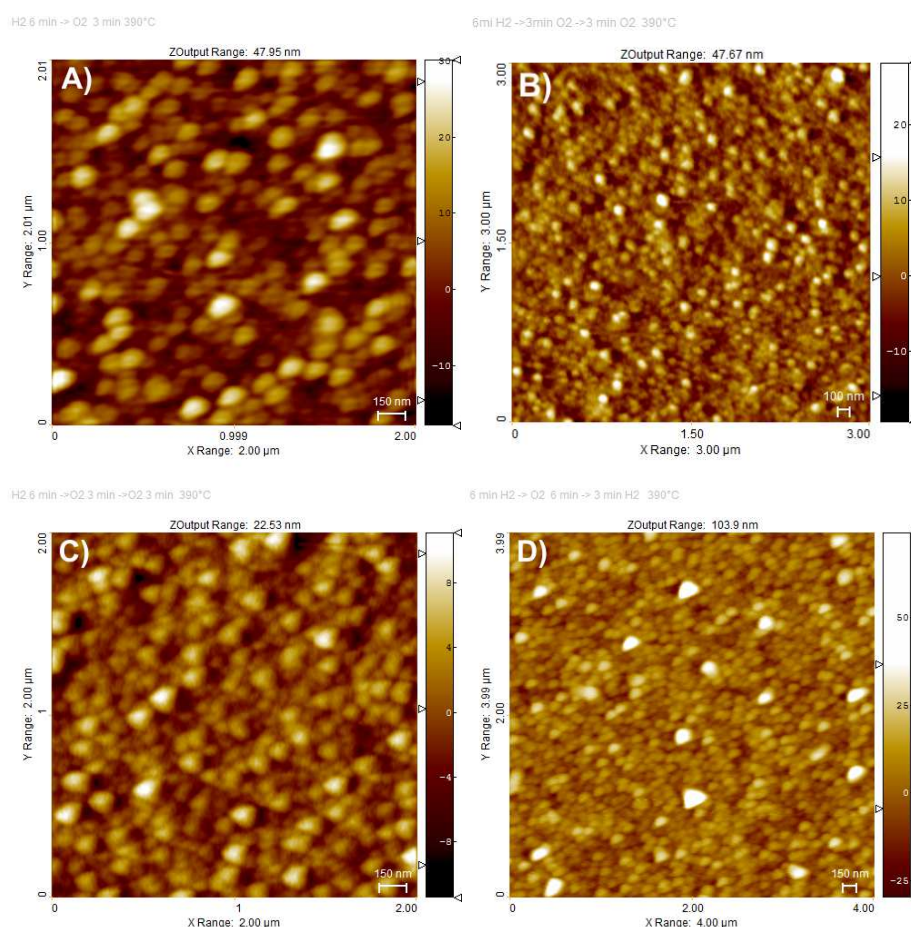


Figura 3.6.8: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO. Amostra tratada inicialmente em $H_2(g)$ durante 6 minutos. A) Tratamento em $O_2(g)$ a 390 °C durante 3 minutos (2,0X2,0 μm). B) e C) Amostra usada em A tratada em $O_2(g)$ a 390 °C durante 3 minutos (3,0X3,0 μm e 2,0X2,0 μm, respectivamente). D) Amostra usada em C e B tratada em H_2 durante 3 minutos a 390 °C (4,0X4,0 μm).

O primeiro tratamento em atmosfera oxidante, figura 3.6.8.A, não afeta muito a morfologia do filme quando comparado com as imagens da figura 3.6.6, referente à amostra submetida unicamente a tratamento em atmosfera

reduzida. As nanoestruturas apresentam o mesmo tamanho, não havendo morfologicamente grandes diferenças. Para o segundo tratamento em atmosfera oxidante, figuras 3.6.8.B e 3.6.8.C, podemos observar uma modificação do filme com formação de partículas mais e menos distribuídas sobre a superfície do substrato vítreo, distribuição esta que não é observada sobre o substrato tratado com um único processo de tratamento. A figura 3.6.8.D mostra a imagem da amostra após o tratamento em atmosfera oxidante e redutora. Ao contrário do esperado, não se percebe uma tendência de aumento de tamanho das nanopartículas. Apesar de algumas apresentarem maiores dimensões - regiões em tom mais claro - a maioria delas apresenta tamanhos menores. A figura 3.6.9 mostra em uma escala menor a superfície da amostra após o tratamento em atmosfera redutora.

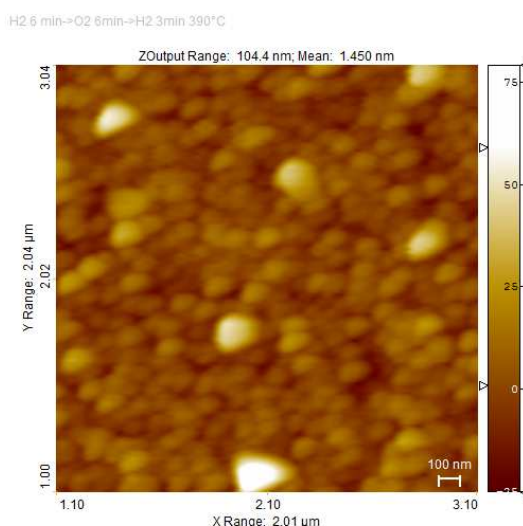


Figura 3.6.9: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO. 1) Inicialmente tratada em H_2 durante 6 minutos. 2) Tratamento em $O_2(g)$ a $390\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos. 3) Tratamento em $O_2(g)$ a $390\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 3 minutos 4) Tratamento em H_2 a $390\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 minutos.

As nanopartículas formadas apresentam tamanhos menores que 100 nm , indicando que o óxido de prata inicialmente formado foi degradado a Ag^0 . Filmes densos de Ag^0 apresentam grande potencial para aplicações, pois nesse tipo de filme são esperados vários efeitos óticos não lineares devido ao aumento significativo da formação de plásmons de superfície localizados (LSP, *localized surface plasmons*) [35].

As nanoestruturas crescidas com 6 minutos de tratamento, figura 3.6.6.C, apresentam diâmetros entre ~100-150 nm. O aumento do tempo de tratamento causa a formação de nanopartículas com maiores diâmetros, que em um caso extremo coalescem. O tratamento em tempos menores (1 minuto, por exemplo), foi realizado para avaliar a morfologia do filme. A figura 3.6.10 mostra as imagens da amostra do sistema óxido, PAGO, com 1 minuto em atmosfera de hidrogênio.

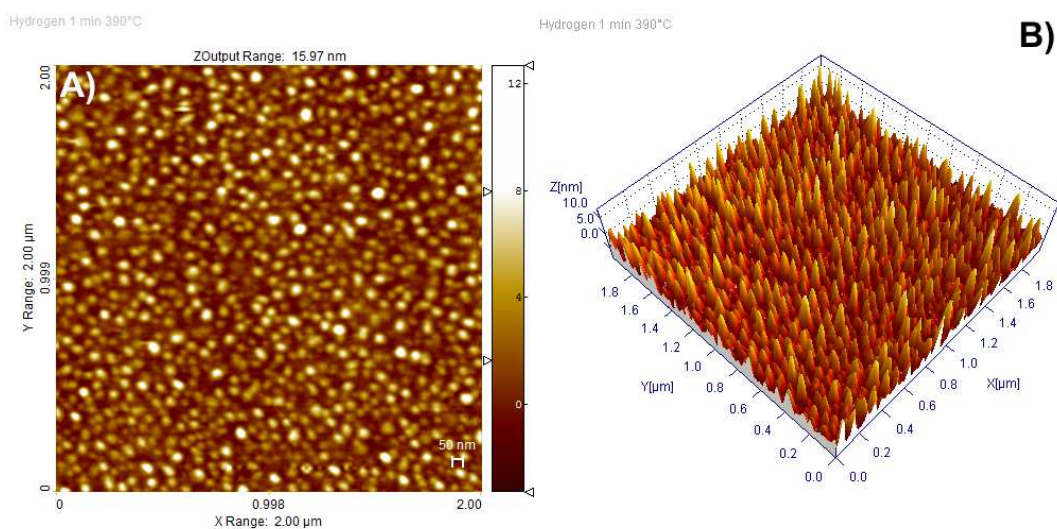


Figura 3.6.10: Imagem de AFM da superfície da amostra do sistema PAGO, no modo contato, tratada em $H_2(g)$ durante 1 minuto a 390 °C. A) e B) Imagens com 2X2 μm , visualização 2d e 3d, respectivamente.

Tratamento térmico com tempos menores que 1 minuto não permitem o crescimento do tamanho das nanopartículas, resultando em partículas com tamanhos menores. A figura 3.6.10.A mostra a formação de nanopartículas com diâmetros em torno de 50 nm em 1 minuto, enquanto que a figura 3.6.11 mostra a distribuição de alturas (coordenada z) para as imagens das figuras 3.6.8.A e 3.6.4.C.

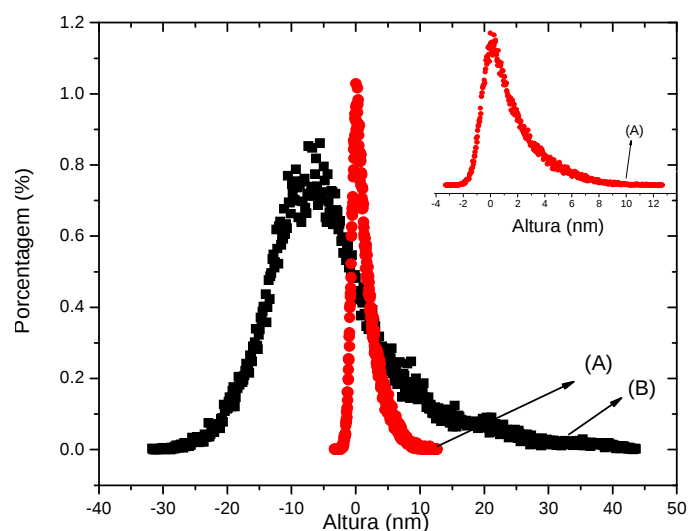


Figura 3.6.11: Distribuição de alturas para a superfície das amostras do sistema PAGO tratadas termicamente A) por 1 minuto (figuras 3.6.10.A) e B) por 6 minutos (figura 3.6.6.C).O gráfico interno mostra a curva A em escala mais apropriada.

Amostras do sistema PAGO submetidas um tratamento térmico mais rápido (na mesma temperatura e atmosfera) apresentam nanopartículas de menor diâmetro, observando-se uma menor distribuição de alturas das nanoestruturas (figura 3.6.11).

3.6.2 Microscopia de Força Atômica: Sistema Fosfato

Da mesma forma que nas amostras do sistema óxido, as amostras do sistema fosfato apresentam a mesma característica de permitir o crescimento de nanopartículas, neste caso obtidas mesmo em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea (546 °C neste sistema fosfato). Por outro lado, o crescimento neste sistema necessita de atmosfera de hidrogênio – redutora – para sua obtenção. As imagens de AFM para o sistema fosfato foram obtidas para os menores tempos de tratamento térmico, devido ao elevado tamanho das nanoestruturas, obtidas principalmente em temperaturas superiores a 300 °C. A figura 3.6.12 mostra imagens do sistema fosfato para 5 e 10 minutos de tratamento térmico.

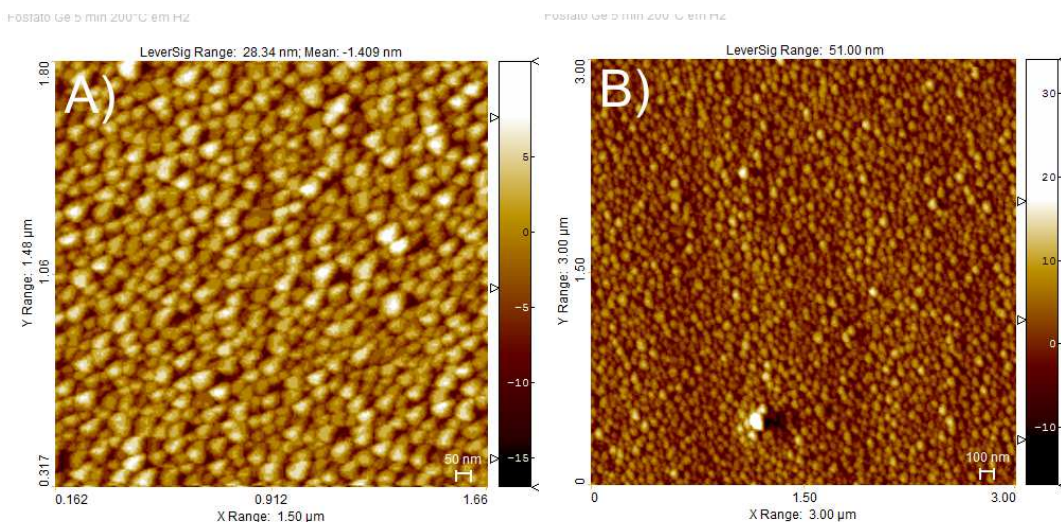


Figura 3.6.12: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada por 5 minutos em $H_2(g)$ a 200 °C, em área de A) 1,5X1,5 μm e B) 3X3 μm.

A formação de nanopartículas na superfície das amostras do sistema fosfato apresenta menor dependência com a temperatura de tratamento. Nanopartículas com diâmetro aproximado de 50 nm são obtidas em temperaturas moderadas (200 °C) e curto tempo. O aumento do tempo de tratamento leva a um maior tamanho das nanopartículas obtidas. A figura 3.6.13 mostra as imagens de AFM para amostras com dez minutos de tratamento térmico.

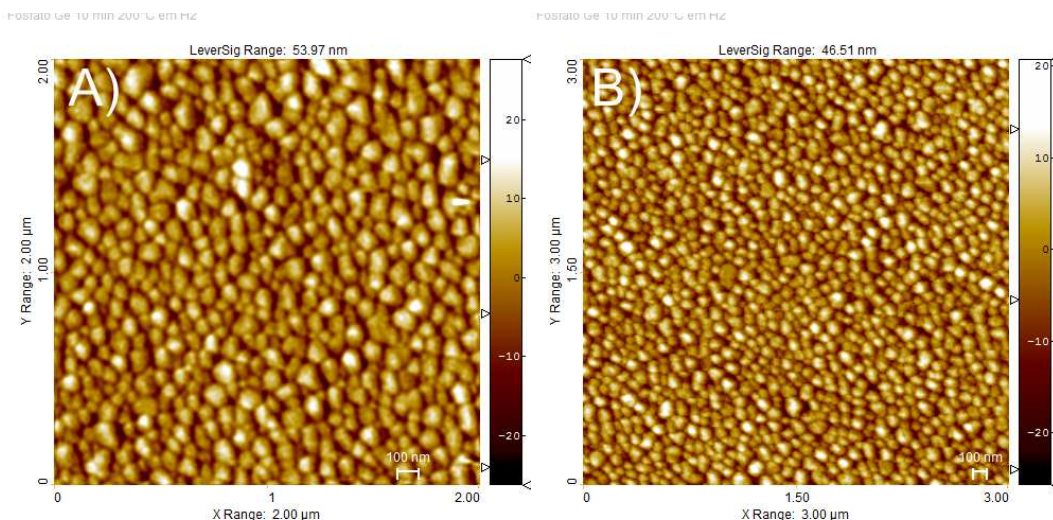


Figura 3.6.13: Imagem de AFM no modo contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada em $H_2(g)$ a 200 °C por 10 minutos, em área de A) 2X2 μm e B) 3X3 μm.

O aumento do tempo de tratamento térmico em uma temperatura fixa leva ao aumento do diâmetro das nanopartículas (figura 3.6.11). O crescimento das nanopartículas do sistema fosfato pode ser obtido em temperaturas menores (tipicamente até 250 °C) ou em tempos mais curtos (tipicamente apenas um minuto) em temperaturas maiores. Neste último caso, o filme apresenta uma aparência opaca branca, sem o brilho característico da prata metálica.

A figura 3.6.14 mostra a formação de nanopartículas com diâmetros de aproximadamente 100 nm com apenas um minuto de tratamento térmico a 350 °C – aproximadamente 190 °C abaixo da temperatura de transição vítrea do sistema fosfato.

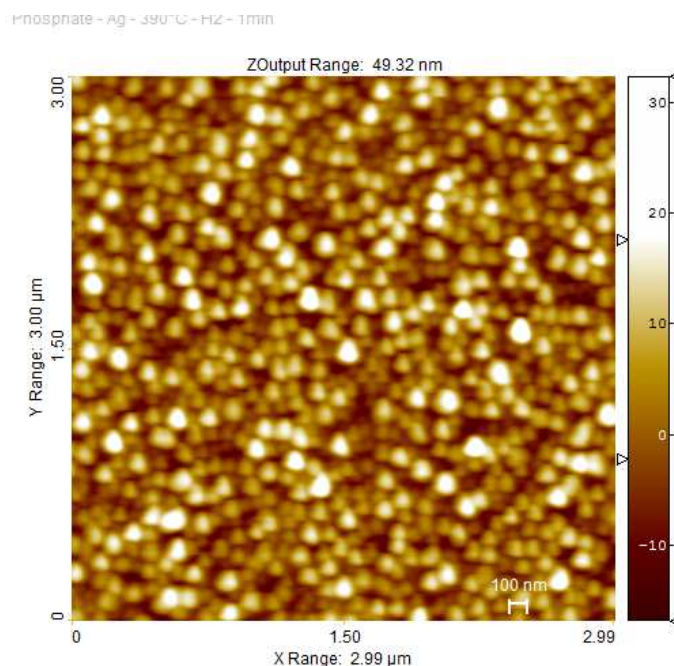


Figura 3.6.14: Imagem de AFM obtida no modo de contato, da superfície da amostra do sistema fosfato, tratada por um minuto a 350 °C em atmosfera de $H_2(g)$.

Comparativamente, o sistema óxido (seção 3.6.1) apresenta dependência maior com a temperatura de tratamento térmico, não sendo observado o crescimento de nanopartículas a temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea do sistema. A figura 3.6.15 mostra a distribuição de alturas das nanopartículas (coordenada z) das figuras 3.6.12 B, 3.6.13 B e 3.6.14.

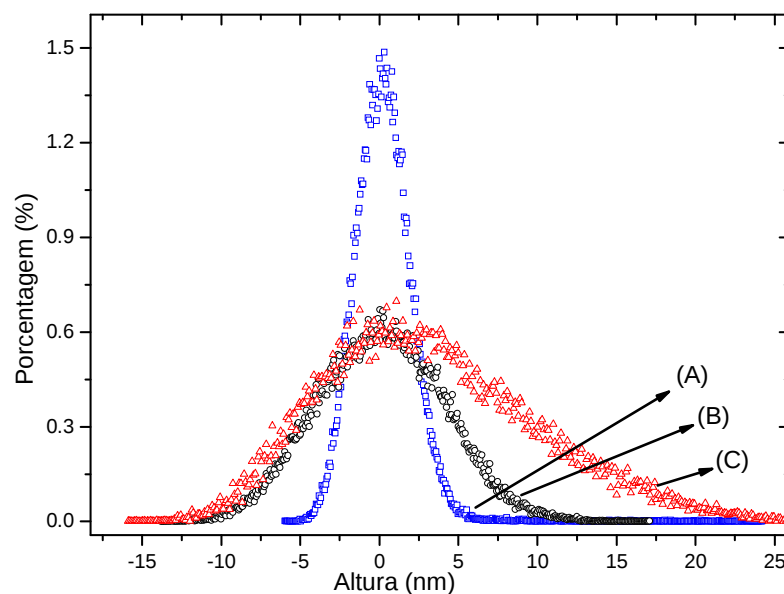


Figura 3.6.15: Distribuição de alturas das nanopartículas (coordenada z) das amostras tratadas termicamente por A) 5 minutos a 200 °C (figura 3.6.12B), B) 10 minutos a 200 °C (figura 3.6.13B), C) 1 minuto a 350 °C (figura 3.6.14).

A diminuição no tempo de tratamento térmico, que normalmente fornece uma menor distribuição na altura das nanopartículas, em conjunto com uma temperatura de tratamento térmico mais elevada (390 °C), fornece uma maior distribuição de altura das nanopartículas (figura 3.6.15C). O aumento do tempo de tratamento de 5 para 10 minutos (figura 3.6.15A para 3.6.15B), em uma temperatura fixa (200 °C), resulta no alargamento da distribuição das alturas das nanopartículas.

3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada principalmente para caracterização dos filmes em que há dificuldade de obtenção das imagens por AFM por apresentarem maiores irregularidades, como os do sistema fosfato obtidos com tempos e/ou temperaturas elevados. A figura 3.7.1 mostra as imagens de MEV da amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ , após 1 minuto de tratamento térmico a 400 °C sob fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min.

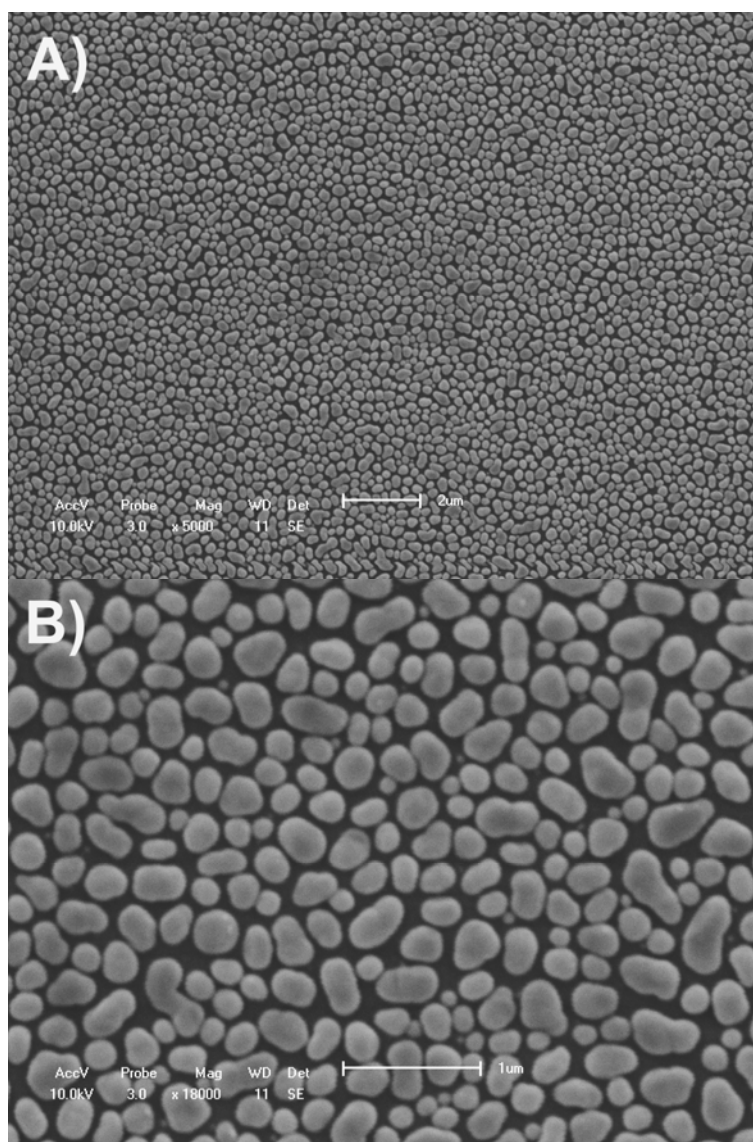


Figura 3.7.1: Imagens de MEV da amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ após um minuto de tratamento térmico a 400 °C sob fluxo de 50 mL/min de $\text{H}_2(\text{g})$. A) ampliação de 5000x, escala: 2 μm , aceleração: 10 kV. B) ampliação de 18000x, escala: 1 μm , aceleração: 10 kV.

O crescimento de nanopartículas de prata sobre a matriz do sistema fosfato possui dependência com a temperatura, da mesma forma como observado no sistema baseado em compostos de chumbo. Em temperaturas elevadas, o crescimento é favorecido e são observadas nanopartículas distribuídas homogeneamente sobre a superfície (figura 3.7.1.A). As nanopartículas formadas apresentam-se afastadas umas das outras, não sendo observado o contato entre nanopartículas adjacentes (figura 3.7.1.B). O aumento do tempo de tratamento térmico numa temperatura fixa causa o aumento do tamanho das nanopartículas formadas conforme pode-se observar pela comparação das nanopartículas nas figuras 3.7.2.A e figura 3.7.1.

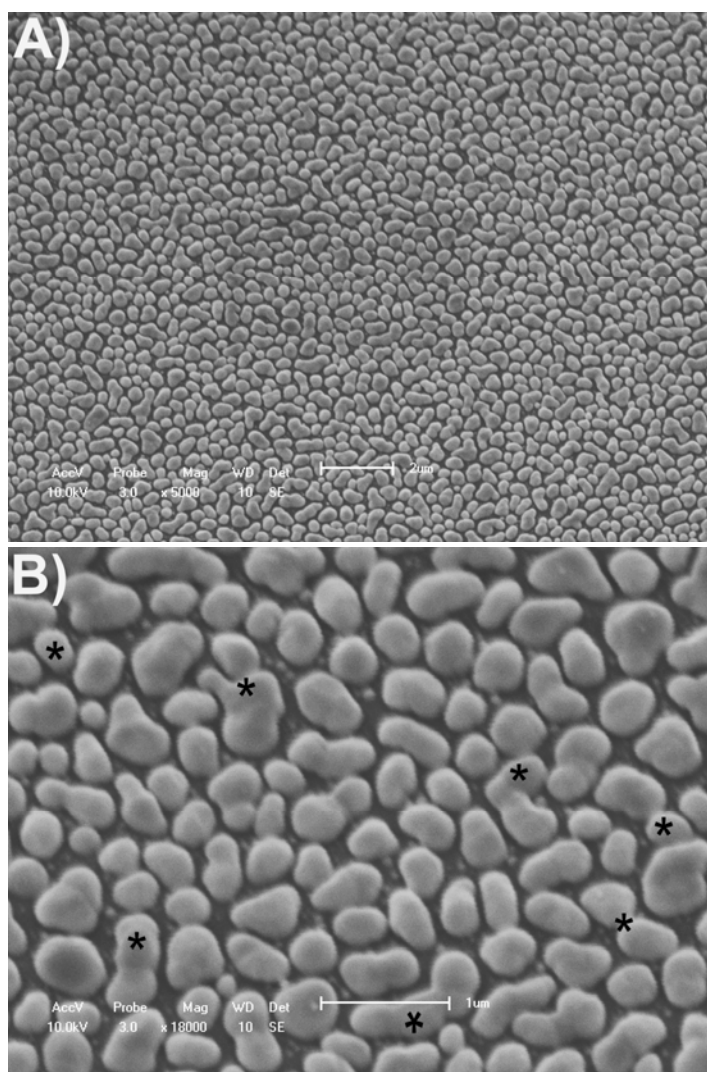


Figura 3.7.2: Imagens de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante dois minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) ampliação de 5000x, escala: 2 μm, aceleração: 10 kV. B) ampliação de 18000x, escala: 1 μm, aceleração: 10 kV. Os asteriscos indicam regiões onde existe contato e/ou coalescência entre nanopartículas.

A figura 3.7.2.B, mostra algumas regiões de contato entre nanopartículas, indicadas por asteriscos, com possível coalescência em alguns casos que percebe-se a formação de “pescoço” de conexão. O não-contato entre as nanopartículas sobre a superfície do substrato ativo forma um filme metálico não condutor, mesmo sendo formado por nanopartículas metálicas, por não haver percolação.

A formação das nanopartículas depende do contato dos átomos de $H_2(g)$ com superfície do substrato ativo. Em regiões onde não existe tal interação, a formação das nanopartículas não é observada. A figura 3.7.3 mostra imagens em regiões onde fraturas foram induzidas.

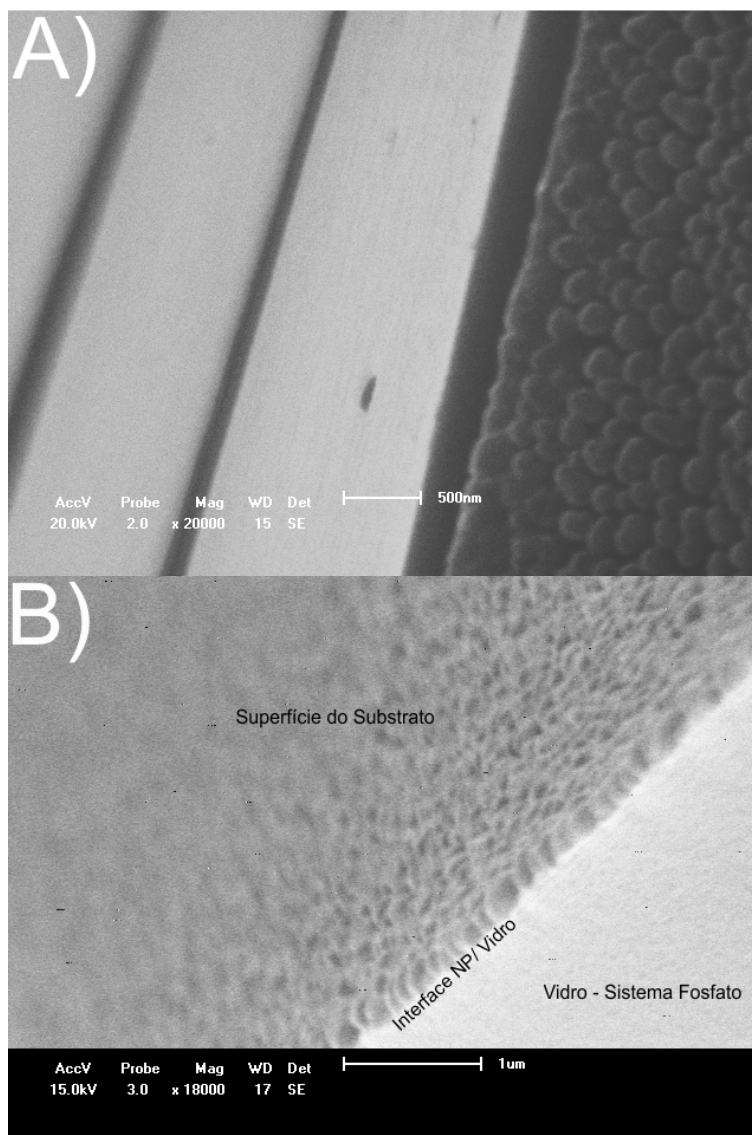


Figura 3.7.3: Imagens de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante um minuto em fluxo de $H_2(g)$ de 50 mL/min. A) ampliação de 20000x, aceleração: 20 kV. B) ampliação de 18000x, aceleração: 15 kV.

A imagem da figura 3.7.3.A mostra a região com vista superior de uma fratura induzida. Não são observadas nanopartículas de prata no interior do vidro, indicando um mecanismo em que apenas regiões onde exista interação entre as moléculas de hidrogênio e a superfície do substrato ativo proporcione a formação de nanopartículas. A figura 3.7.3.B mostra, em vista lateral, a formação das nanopartículas sobre o substrato, sendo possível observar que as nanopartículas formadas encontram-se parcialmente imersas, imobilizadas no substrato. A figura 3.7.4 mostra a imagem do substrato que corrobora com a idéia de imersão das nanopartículas no substrato ativo.

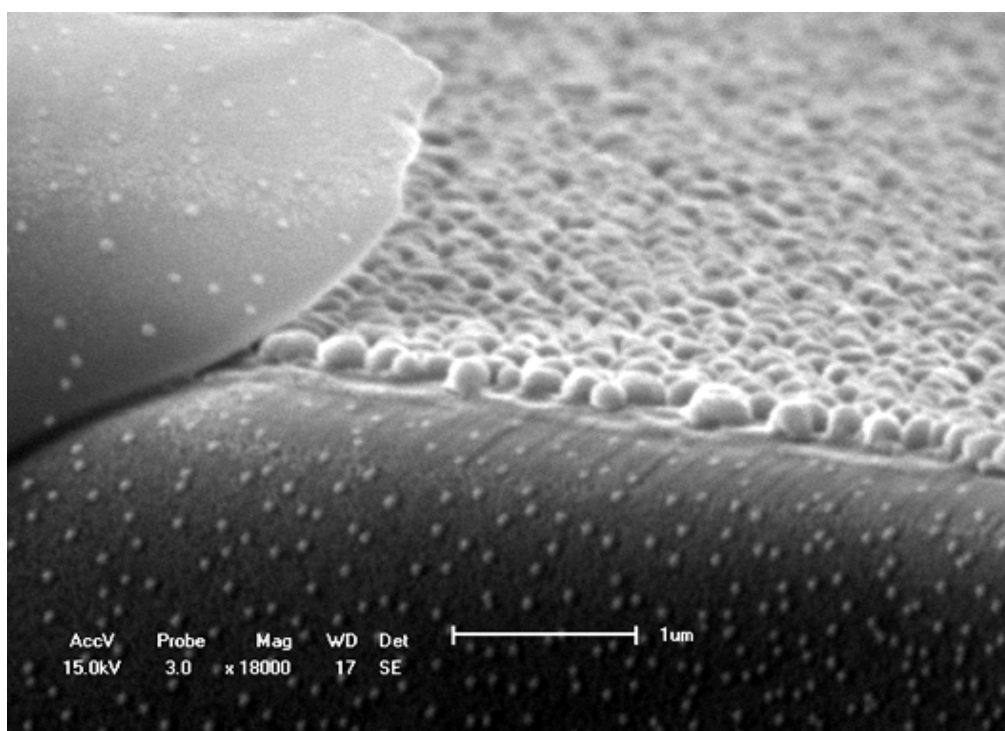


Figura 3.7.4: Imagem de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 400 °C durante um minuto em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) ampliação de 18000x, aceleração: 15 kV.

A figura 3.7.4 mostra a amostra em uma região onde houve a remoção superficial de uma camada do vidro, e podemos observar a presença de partículas com tamanhos menores do que os observados na superfície do substrato. A presença destas partículas no interior do vidro indica um crescimento para dentro do vidro, até certo limite.

As observações feitas na figura 3.7.2.B, referentes ao contato entre partículas, levaram à idéia, em um caso extremo, da formação de um filme contínuo na superfície do substrato, no limite em que não haveria mais

distinção entre as partículas precursoras. Desta forma, haveria a formação de contatos e percolação, que levariam à condução elétrica. Testes iniciais foram realizados em temperaturas e tempos maiores (~430 °C e cinco minutos). Obteve-se pela primeira vez um filme apresentando condutividade elétrica crescido nos substratos ativos produzidos pelo grupo por processo bottom-up, conforme constatado com ajuda de um multímetro convencional.

As amostras obtidas após o tratamento térmico (temperaturas e tempos maiores) apresentavam irregularidades na superfície provavelmente decorrentes de reações secundárias entre o H₂(g) e o substrato, em condições mais bruscas.

O crescimento das nanopartículas pode ser alcançado de três maneiras basicamente: *i*) aumento da temperatura de tratamento *ii*) aumento do tempo de tratamento *iii*) aumento simultâneo do tempo e temperatura. Como o aumento da temperatura causa deformação do substrato, foram realizados experimentos em temperaturas inferiores e com tempos maiores de tratamento. Adicionalmente, devido à dificuldade de obtenção de amostras com formato e espessura adequadas para as medidas de resistividade elétrica, o vidro foi moldado em forma de fibras de vidro, pelo método de puxamento manual.

A figura 3.7.5 mostra a imagem de MEV da fibra produzida, evidenciando o diâmetro da fibra, de 163 µm.

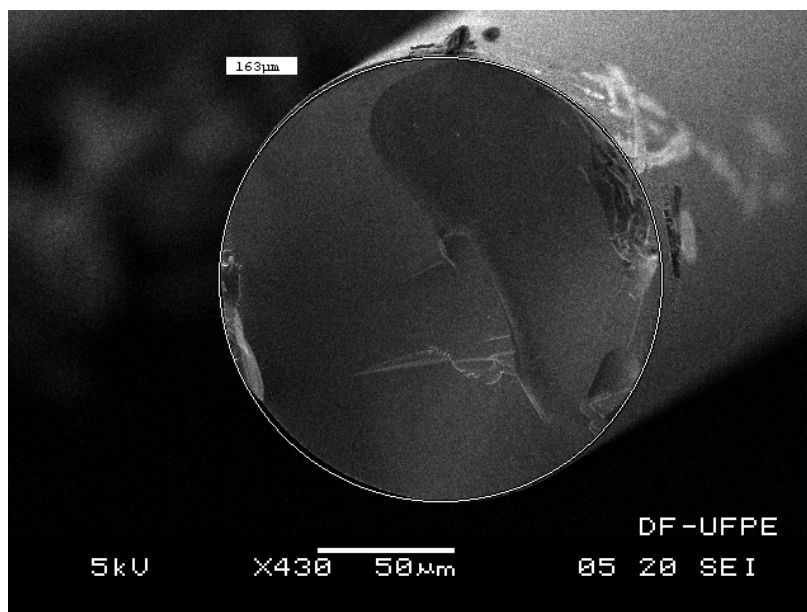


Figura 3.7.5: Imagem de MEV da fibra de vidro obtida pelo método de puxamento manual. Amostra do sistema fosfato dopada com íons Ag^+ 3% mol. Tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. Diâmetro da fibra evidenciado em corte transversal: 163 μm (ampliação de 430x), aceleração 5kV.

Os substratos ativos estudados nesta tese possuem a versatilidade de crescimento de filmes nanoestruturados em várias geometrias. No caso de fibras de vidro, como representado esquematicamente na figura 3.6.1, é possível a obtenção de fibras com recobrimentos metálicos apresentando geometrias determinadas, a partir de tratamento térmico em temperaturas específicas, da mesma forma que nos sistema baseado em compostos de chumbo. A figura 3.7.6 mostra imagens da superfície da fibra.

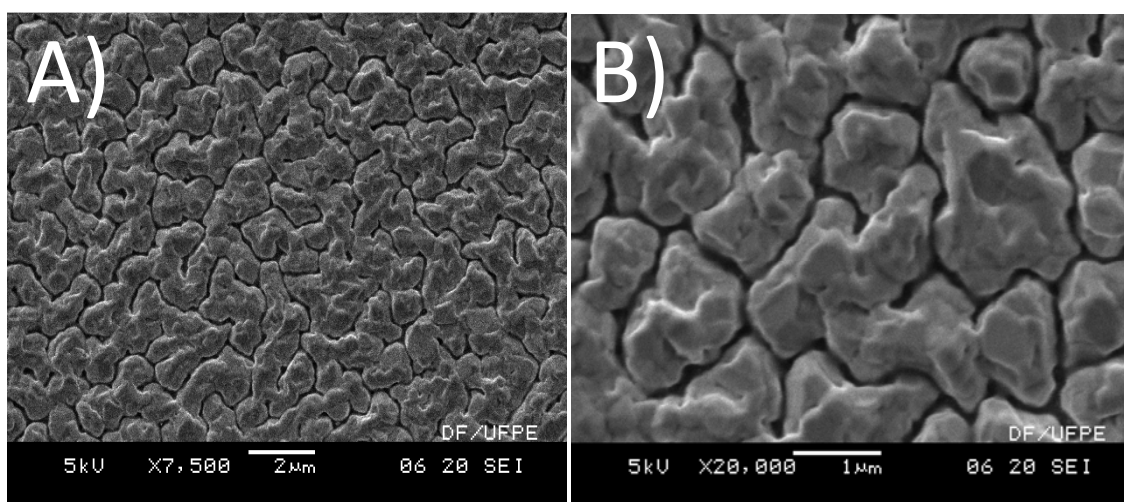


Figura 3.7.6: Imagem de MEV para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ 3% mol com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) Ampliação de 7500, aceleração 7,5 kV. B) Ampliação de 20000x, aceleração 5kV.

A figura 3.7.6.A mostra a formação de um filme homogêneo. O aumento do tempo de tratamento térmico (30 minutos), mesmo em temperaturas menores, levou à formação de nanopartículas que possuem conexões com partículas vizinhas. Essas conexões podem ser melhor visualizadas na figura 3.7.6.B. Apesar de ser possível visualizar regiões não conectadas (pelo menos no plano), há pontos de interação que levam à propriedade de condutividade – discutida em seção posterior.

A figura 3.7.7 mostra uma imagem que evidencia a nanoestrutura autoformada, em corte transversal da fibra. Da mesma forma que na figura 3.7.3, não há formação de nanopartículas no interior da mesma, percebendo-se de forma destacada o recobrimento autoformado.

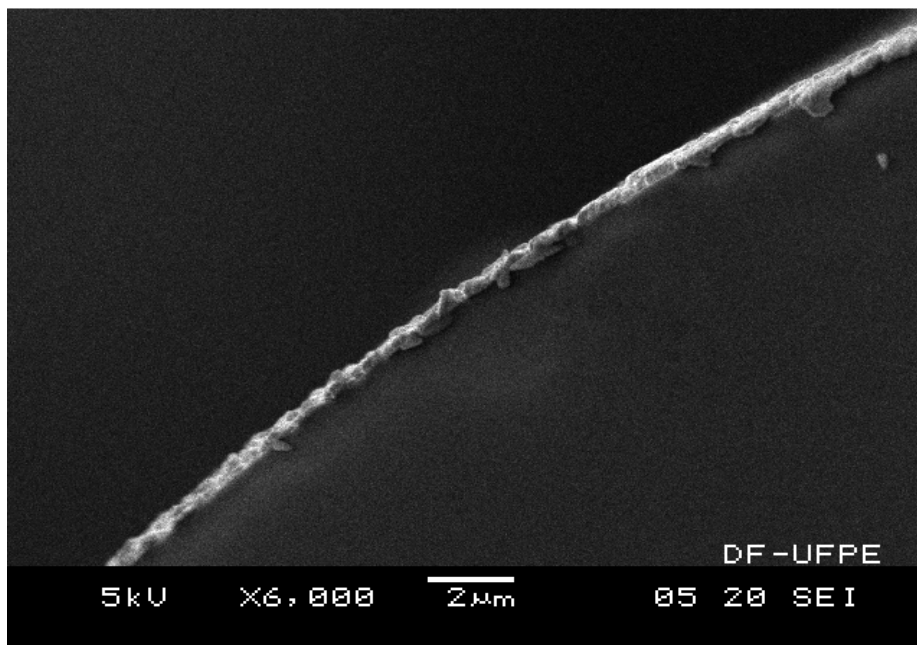


Figura 3.7.7: Imagem de MEV obtida em um corte transversal para amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. Ampliação 6000x, aceleração 5kV.

O filme nanoestruturado formado apresenta espessura variando de 211 nm a 399 nm, dependendo da posição avaliada, conforme detalhado na figura 3.7.8.

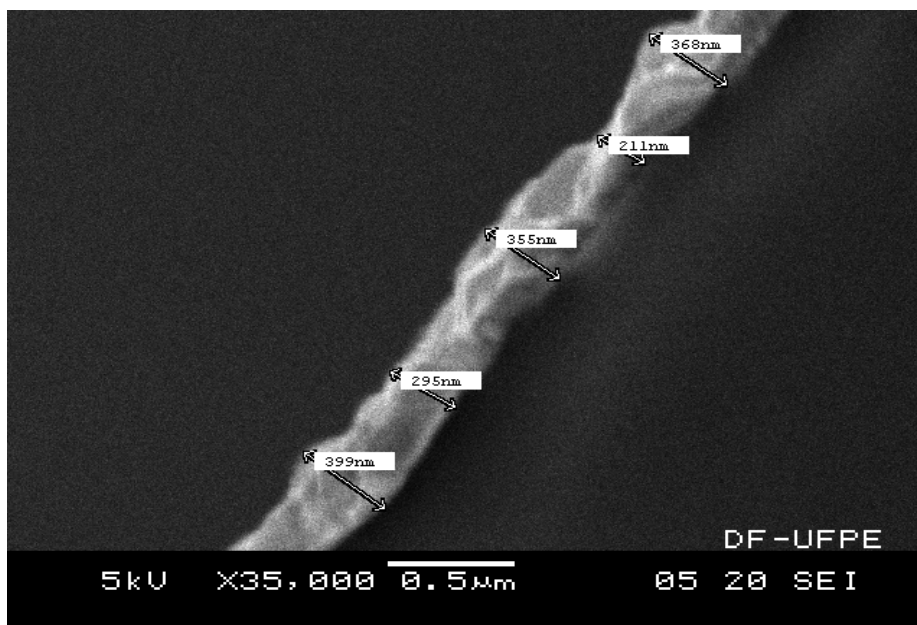


Figura 3.7.8: Imagem de MEV obtida em um corte transversal da fibra puxada a partir da amostra do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ , com tratamento térmico a 350 °C durante trinta minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min (Ampliação 35000x e aceleração 5kV) com destaque para a variação da espessura do filme autoformado por processo *bottom-up*.

As nanopartículas formadas na superfície do substrato ativo do sistema fosfato permitem remoção quando imersas em água ou solvente polar. A imersão do filme nanoestruturado em solvente apolar não ocasiona a remoção das nanopartículas. Esta característica levou à redação de patente de processo de preparação de nanopartículas a partir da remoção controlada a partir dos substratos ativos produzidos. Para obtenção das imagens de MEV, as nanopartículas removidas em água foram depositadas em pastilhas de silício.

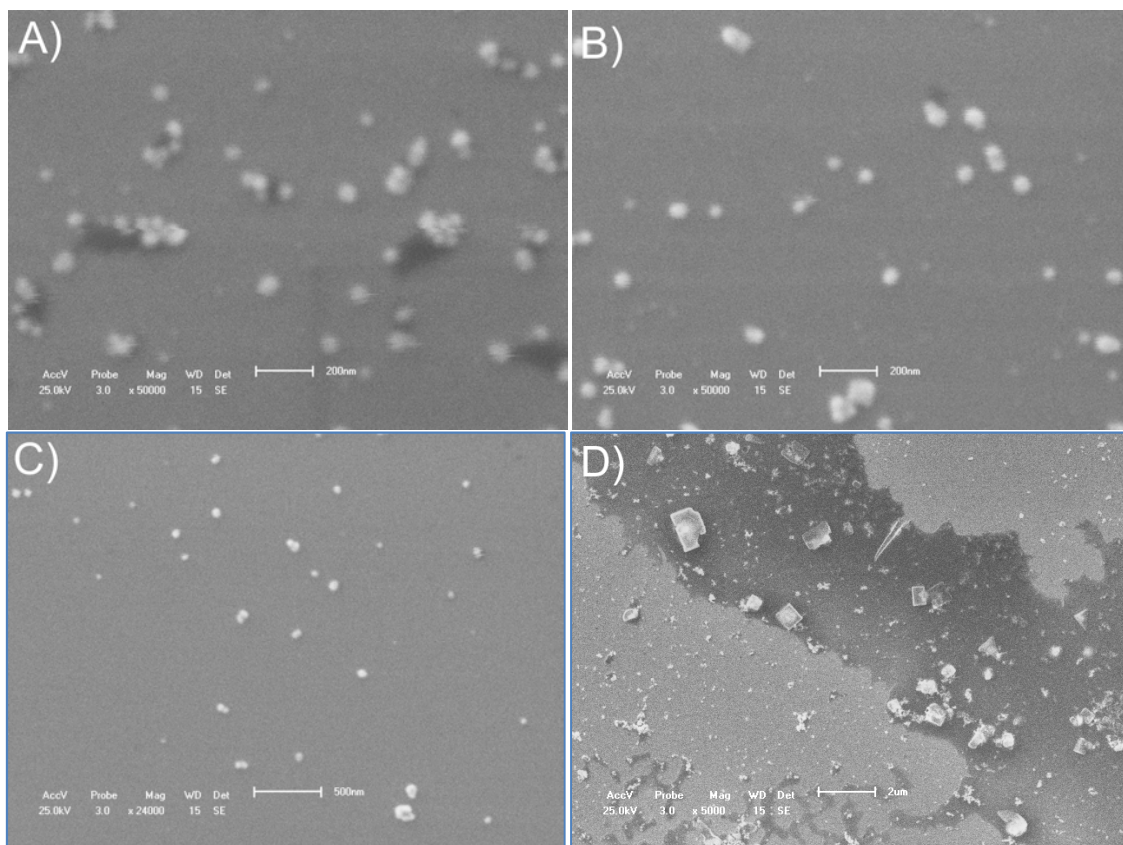


Figura 3.7.9: Imagem de MEV de nanopartículas removidas pela imersão em água do substrato ativo do sistema fosfato dopado com íons Ag^+ e depositadas sobre placa de silício e aceleração 25kV para todas as imagens. Tratamento térmico 200 °C durante dez minutos em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min. A) e B) Ampliação 50000x. C) Ampliação 24000x. D) Imagem de cristais da superfície da amostra. Ampliação 5000x.

A figura 3.7.9 mostra as imagens de MEV obtidas com tratamento térmico de dez minutos a 200 °C. As nanopartículas formadas sobre o substrato ativo podem ser removidas, fornecendo uma maneira rápida de obtenção de nanopartículas obtidas de forma controlada. Adicionalmente, o substrato ativo pode ser reutilizado inúmeras vezes, pelo crescimento sucessivo de nanofilmes novos por simples tratamento térmico. A figura 3.7.9.D mostra pequenos cristais formados no resfriamento do material precursor do vidro. A presença de cristais no interior e/ou superfície do substrato vítreo ativo não o descaracteriza como vidro (não apresenta picos de Bragg na técnica de difração de raios-X convencional e apresenta T_g , conforme definição adotada nesta tese). Materiais amorfos podem apresentar fração em volume de material cristalino entre 0,0001 % e 0,1 %, no entanto, tais quantidades de material cristalino só podem ser caracterizadas por técnicas especiais, como difração de raios-X em baixo ângulo, por exemplo.

Fundamentalmente, o que diferencia a formação das nanopartículas no sistema fosfato é a necessidade de uma atmosfera redutora para obtenção das nanopartículas, comparando-se com o sistema fosfato. Isso implica que é necessário o contato do hidrogênio com os íons Ag^+ para sua redução. Para avaliar a distribuição da prata no interior do vidro do sistema fosfato, foram realizados experimentos de EDS.

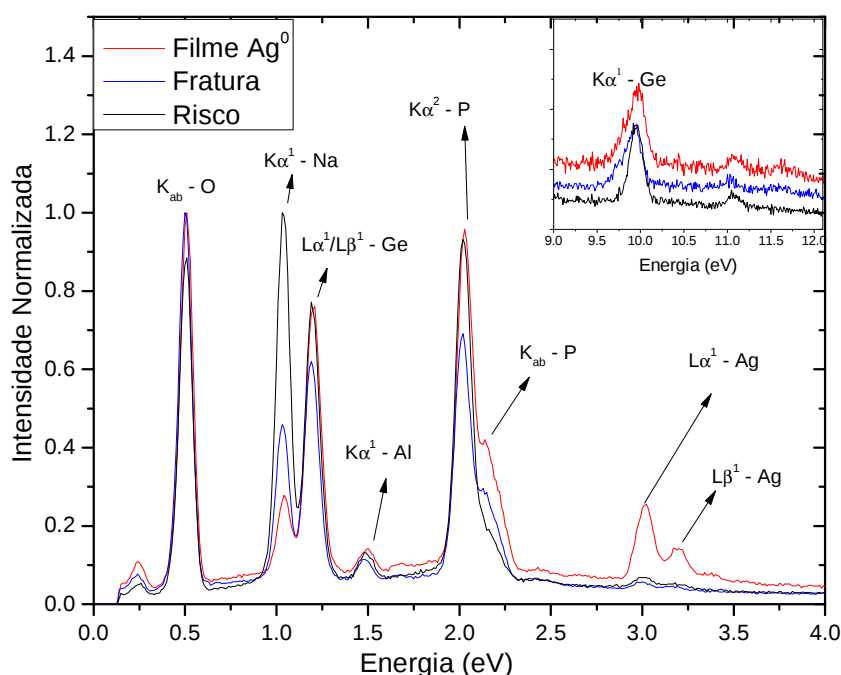


Figura 3.7.10: Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) para amostra do sistema fosfato dopada com 3 % de Ag^+ tratada termicamente por um minuto a 400 °C em fluxo de $\text{H}_2(\text{g})$ de 50 mL/min.

A figura 3.7.10 mostra os espectros EDS para três regiões da amostra. A região sobre o filme de prata (linha vermelha) apresenta maior quantidade de prata. Além da região sobre o filme, foram avaliadas as duas regiões: uma região onde foi realizada uma fratura (quebra da amostra após o crescimento do filme) e uma região onde o filme foi removido mecanicamente. Nestas duas regiões (fratura e risco), a quantidade de prata (sinal em ~3 eV) diminuiu significativamente em relação ao sinal obtido sobre o filme. O pequeno sinal observado na fratura e no risco é devido aos íons prata dispersos na matriz vítrea, decorrente do reagente precursor. A menor intensidade do sinal na região da fratura que corresponde ao interior do vidro indica que há maior concentração de prata na superfície do substrato, onde há formação das nanopartículas pela ação da atmosfera redutora.

3.8 Condutividade dos filmes nanoestruturados e aplicações

Os substratos ativos estudados anteriormente no grupo [20][29] apresentavam a formação do filme nanoestruturado, no entanto, sem apresentar a propriedade de condução elétrica. O sistema fosfato desenvolvido apresenta a formação de filmes nanoestruturados condutores, que podem ser obtidos pelo tratamento térmico em fluxo de gás hidrogênio.

Na seção 3.7 foram discutidas imagens obtidas por MEV que mostram a interação entre partículas adjacentes. Para os testes de condutividade, foram obtidas fibras, que posteriormente foram tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.

A figura 3.8.1 mostra curvas $I \times V$ obtidas com um multímetro Fluke 189, para fibras do sistema fosfato que mostram resultado negativo no teste de continuidade.

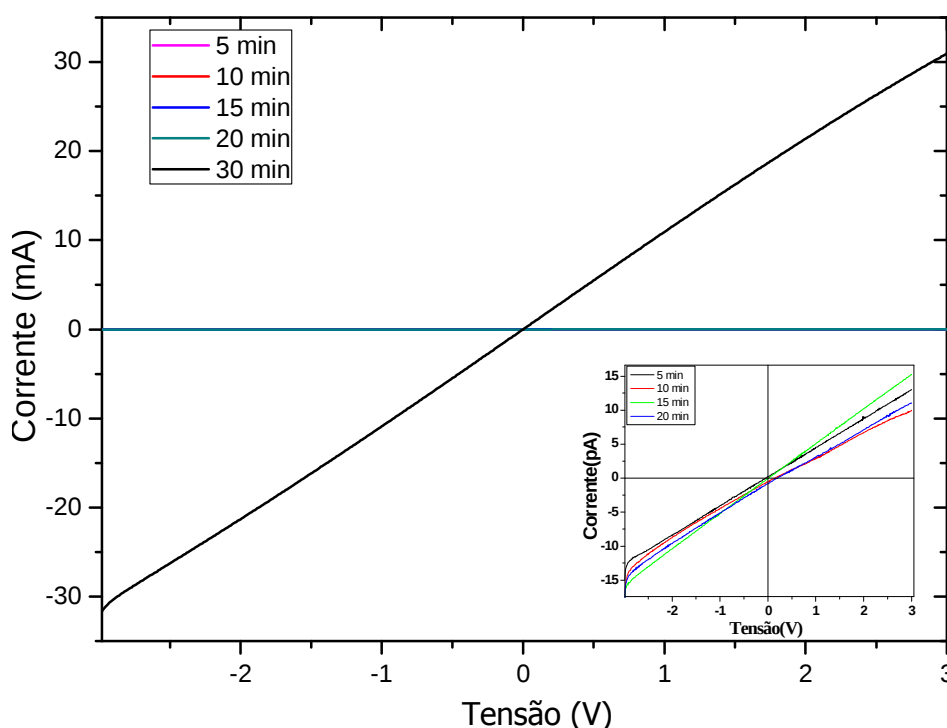


Figura 3.8.1: Curvas $I \times V$ para fibras do sistema fosfato dopadas com 3 % de íons Ag^+ em diferentes tempos de tratamento térmico a 350 °C em atmosfera de $H_2(g)$. O gráfico interno mostra as curvas $I \times V$ para os tempos inferiores a trinta minutos.

As fibras mostram condutividades extremamente baixas até vinte minutos (verificar legenda da figura 3.8.1) de tratamento térmico. A corrente observada – na ordem de 10^{-12} A – impossibilita a fabricação de dispositivos práticos. O

aumento do tempo de tratamento térmico (como observado na figura 3.7.6) leva a interações entre partículas e o aumento da condutividade do filme.

O aumento do tempo de tratamento térmico causa uma mudança de aproximadamente de 10^9 no valor da corrente conduzida (figura 3.8.1). A obtenção dos filmes condutores aliada à fabricação do vidro na forma de fibras permite a sua utilização no desenvolvimento de dispositivos. Para tal propósito, fibras do sistema fosfato (valor positivo no teste de continuidade) foram dispostas em substratos de vidro (lâminas de laboratório) com contatos de cola de prata. A figura 3.8.2 mostra esquematicamente o dispositivo construído:

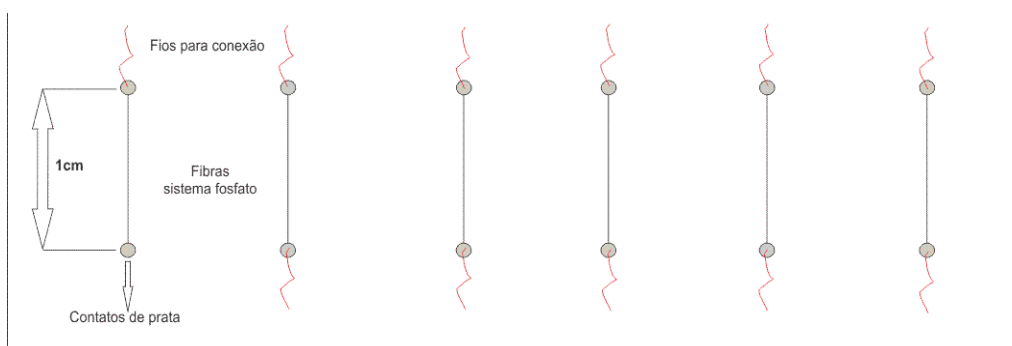


Figura 3.8.2: Configuração do sistema montado como parte ativa do dispositivo.

A reação do gás hidrogênio com os íons prata na superfície do substrato vítreo forma nanopartículas de prata metálica (figura 3.2.2). No entanto, o contato do filme com atmosfera ambiente leva à formação de óxido de prata sobre a superfície do substrato. Por sua vez, o óxido de prata pode sofrer reações secundárias (seção 2.2).

O sistema montado para medidas de sensibilidade está representado na figura 3.8.3. Inicialmente a parte ativa do dispositivo foi avaliada frente à estabilidade (figura 3.8.4.D), em uma geometria em que aplica-se uma corrente constante e monitora-se a tensão (em paralelo).

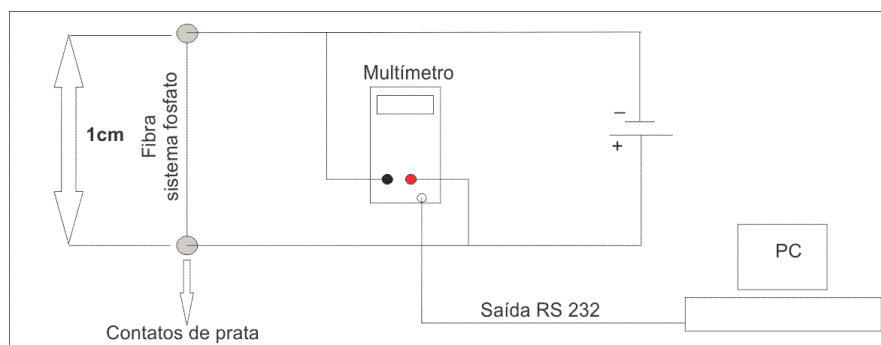


Figura 3.8.3: Representação esquemática do sistema montado para medidas de sensibilidade a gases em corrente constante.

Optou-se por não se utilizar um sistema de quatro pontas, devido às peculiaridades da forma e estrutura das amostras. A figura 3.8.4 mostra o gráfico obtido aplicando-se uma corrente de alimentação constante e a injeção dos gases hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (separadamente) para avaliação da sensibilidade. O fluxo gasoso – oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio – foi controlado por um controlador FC-40A da Shimadzu. A lâmina de vidro com as fibras (figura 3.8.2) foi colocada no interior de uma placa de *Petri* à temperatura ambiente, onde foi injetado o gás em estudo.

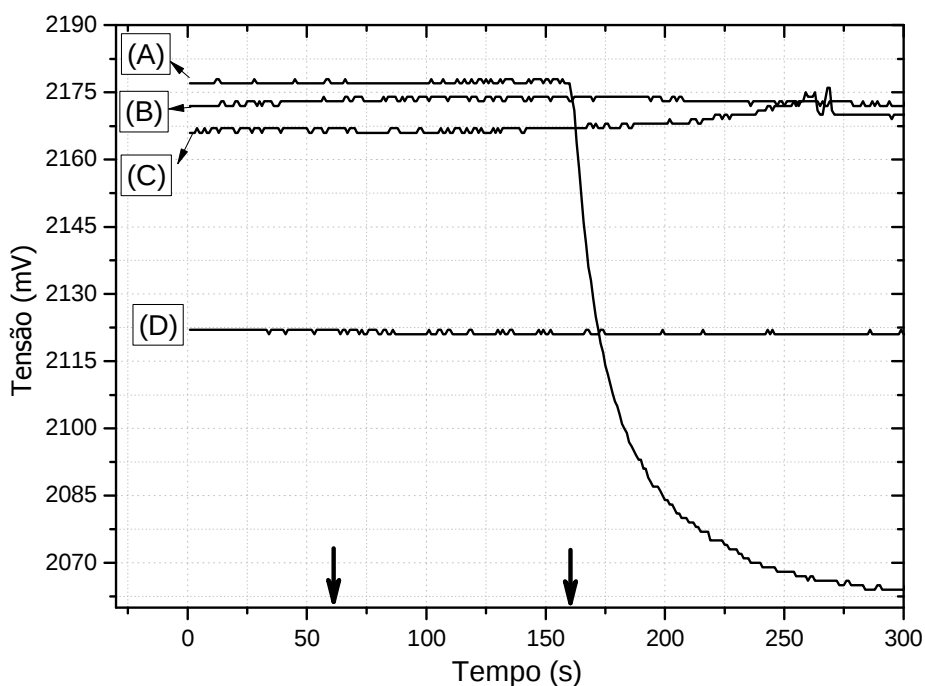


Figura 3.8.4: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato operando em corrente constante de 45 mA, à temperatura ambiente e injeção dos gases com fluxo de 80 mL/min. A) injeção de fluxo de $H_2(g)$ em 160 segundos (seta no eixo – x); B) injeção de fluxo de $O_2(g)$ em 60 segundos (seta no eixo – x); C) injeção de fluxo de $N_2(g)$ em 60 segundos (seta no eixo – x). D) Avaliação da estabilidade da fibra operando em corrente constante. Tratamento térmico da fibra: trinta minutos em fluxo de $H_2(g)$ a 350 °C. Medidas realizadas em experimentos diferentes.

O dispositivo para medidas de sensibilidade a gases foi montado para operar nas condições do ambiente, sem a utilização de sistemas adicionais de proteção à corrente de alimentação da fonte e sem controle de temperatura. Deste modo, as pequenas variações observadas na leitura são inerentes ao sistema utilizado. Com a injeção dos gases (nitrogênio e oxigênio, figura 3.8.4.C e 3.8.4.B), iniciada após 60 segundos de funcionamento do dispositivo durante 120 segundos, não são observados sinais da interação destes gases com a parte ativa do dispositivo nas condições avaliadas. Por outro lado,

injeção do gás hidrogênio resulta numa variação no sinal medido (figura 3.8.4.A). A figura 3.8.5 mostra a injeção do gás hidrogênio em ciclos consecutivos até a saturação do sinal.

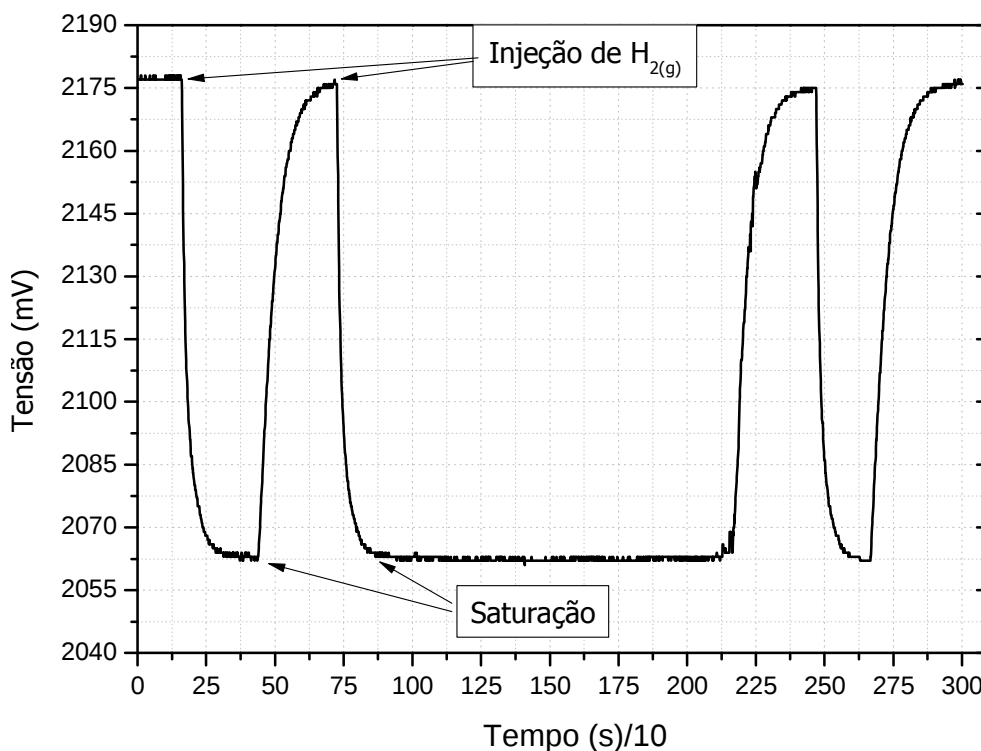


Figura 3.8.5: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato (tradada previamente a 350 °C por trinta minutos em fluxo de $H_{2(g)}$) operando em corrente constante de 45 mA e injeção de fluxo de 80 mL/min de $H_{2(g)}$.

Para o gás hidrogênio, a variação da tensão é pronunciada. A resposta da parte sensível do dispositivo é muito rápida após injeção de gás hidrogênio, causando uma diminuição na tensão, indicando um aumento na condutividade da fibra. O dispositivo desenvolvido necessita de uma fonte de alimentação para seu funcionamento, sendo necessário o fornecimento de uma corrente constante ou diferença de potencial constante. A figura 3.8.6 mostra o gráfico obtido do dispositivo operando sem alimentação constante e monitorando-se a resistência elétrica do material.

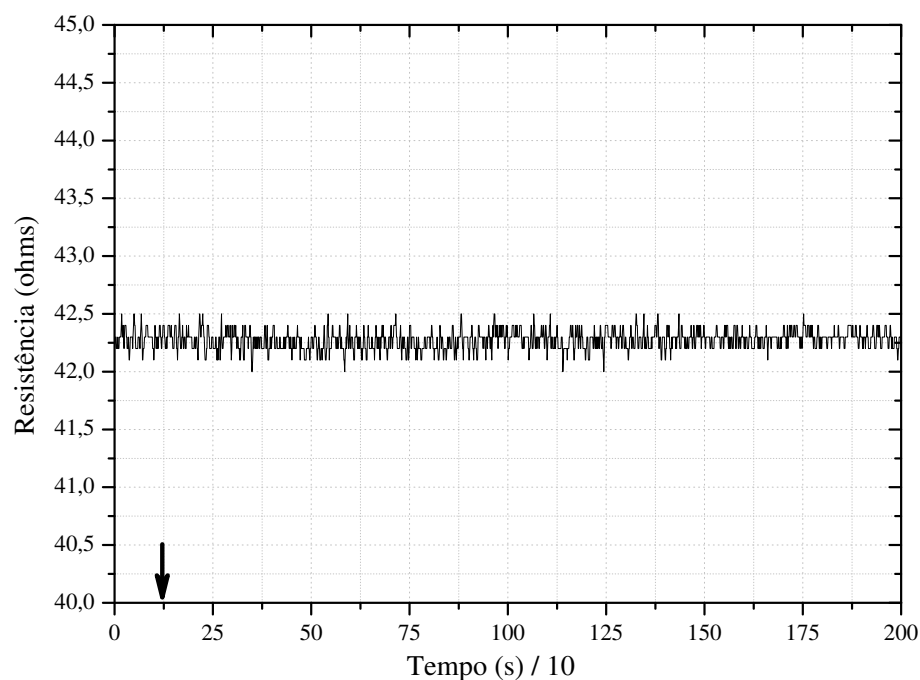


Figura 3.8.6: Monitoramento da resistência da fibra do sistema fosfato (tradada previamente a 350 °C por trinta minutos em fluxo de $H_2(g)$) operando sem fonte de alimentação elétrica externa (apenas interna, do multímetro). A Injeção de fluxo de 80 mL/min de $H_2(g)$ ocorreu em 120 s (indicado pela seta no eixo – x).

O dispositivo não apresenta variação na resistência medida com auxílio de um multímetro (figura 3.8.6) após a injeção do gás hidrogênio, mesmo com longos tempos de exposição ao fluxo, indicando a necessidade de uma alimentação limite mínima para que funcione como detector. Quando ao dispositivo é fornecida uma corrente constante, este passa a operar com uma tensão que sofre variação com o fluxo do gás injetado.

O gráfico da figura 3.8.7 mostra a tensão medida no dispositivo operando em corrente constante (45 mA) e em seguida com fonte desligada sem fluxo e com fluxo de $H_2(g)$.

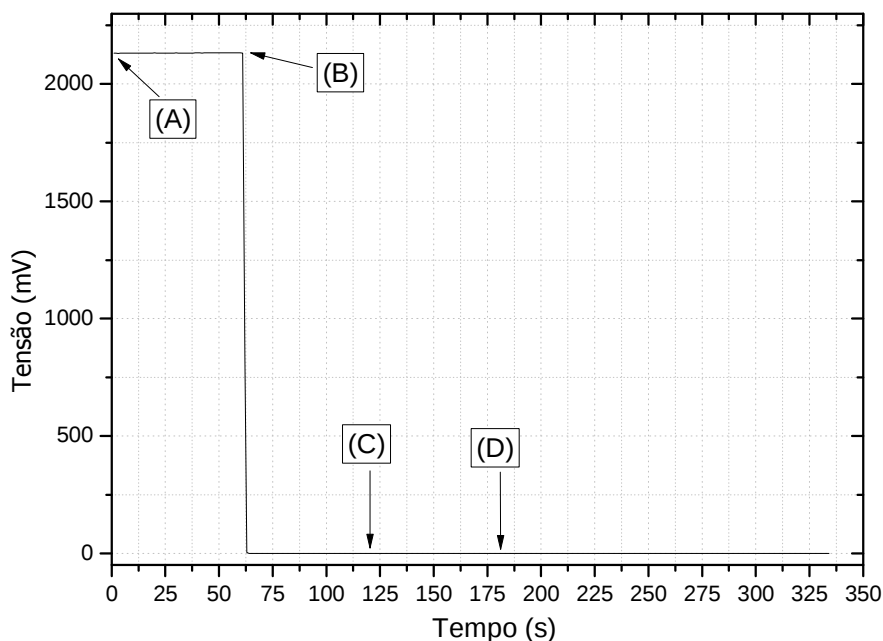


Figura 3.8.7: Tensão medida no dispositivo A) 0 - 60 segundos: fonte de alimentação operando em 45 mA e sem fluxo de $H_2(g)$, B) 60 – 120 segundos fonte desligada e sem fluxo de $H_2(g)$, C) 120 – 180 segundos fonte desligada e fluxo 80 mL/min de $H_2(g)$, D) 180 – 310 fonte desligada e sem fluxo de $H_2(g)$.

O gráfico mostrado na figura 3.8.8 refere-se ao sistema operando sob injeções consecutivas de dez segundos de $H_2(g)$, na vazão de 80 mL/min até saturação do sinal.

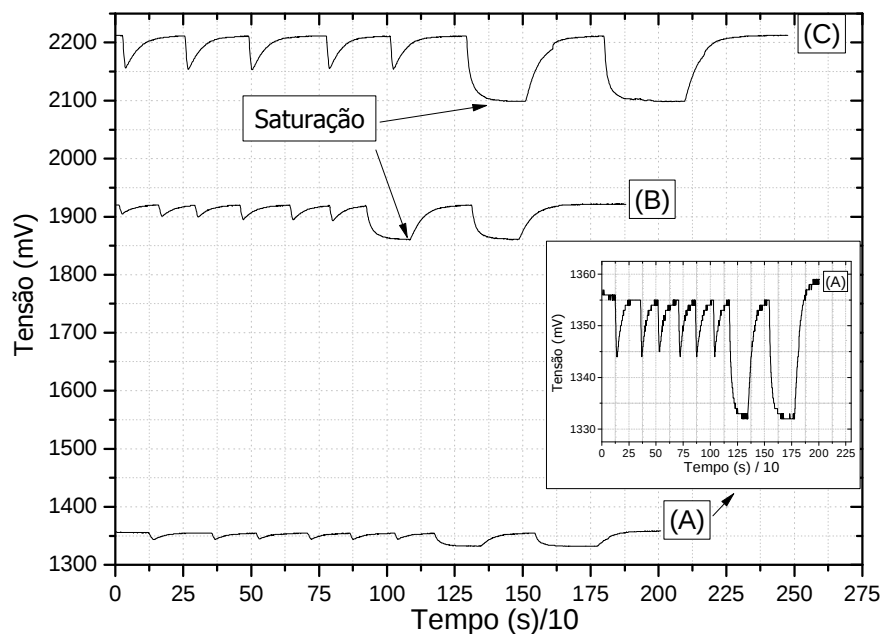


Figura 3.8.8: Avaliação da sensibilidade do dispositivo sob Injeções consecutivas de 10 segundos de fluxos de em 80 mL/min de $H_2(g)$, A) operação em 30 mA, B) operação em 41 mA, C) operação em 45 mA. O gráfico interno representa a curva A) ampliada.

O dispositivo apresenta reversibilidade no sinal, ou seja, após o corte do fluxo gasoso de gás hidrogênio, a leitura do sinal volta ao patamar inicial de operação, sem efeito memória. A reversibilidade é um fator importante para a aplicação do dispositivo, pois permite a utilização da mesma parte ativa para várias análises ou leituras em tempo real, viabilizando assim a sua aplicação para monitoramento contínuo, por exemplo. Adicionalmente, permite a fixação de um zero relativo, que facilita a identificação do sinal e seu monitoramento.

O gráfico da figura 3.8.8 mostra a dependência da variação da tensão medida para três correntes de operação (30, 41 e 45 mA). A tabela 3.8.1 lista os valores observados nas injeções consecutivas, antes dos testes de saturação.

Tabela 3.8.1: Análise dos sinais de resposta para injeções consecutivas, figura 3.8.8.

Alimentação (mA)	Δ médio (mV)	Desvio Padrão	Mediana (mA)	Mínimo (mA)	Máximo (mA)
30	-12,0	0,55	-12,0	-11,5	-12,5
41	-23,2	3,96	-24,0	-19,0	-29,0
45	-57,5	1,34	-58,0	-56,0	-59,0

O valor da variação da tensão medida em relação à linha de base – sinal sem a presença de $H_2(g)$ – aumenta em função da corrente de alimentação, aumentando a sensibilidade do dispositivo. Para uma mesma quantidade de gás injetada (fluxo x tempo) a variação do sinal passa de -12,0 mV para -57,5 mV, para correntes de alimentação de 30 e 45 mA respectivamente. Isso indica um processo que depende da corrente de alimentação.

A parte ativa do dispositivo apresenta um sinal de saturação que depende da corrente de alimentação como observado para injeções consecutivas do gás hidrogênio. Para as correntes de alimentação de 30, 41 e 45 mA é observado uma variação no sinal saturação de -23, -57,5 e -112 mV, respectivamente.

A figura 3.8.9 mostra os sinais de saturação para diferentes fluxos de gás hidrogênio. Observa-se uma mudança no ponto de saturação mesmo quando o sinal já se encontra saturado em um fluxo menor de gás. O aumento do fluxo causa um aumento no valor do sinal de saturação mesmo após longos tempos com o sinal saturado em um fluxo inferior como pode ser observado na passagem do fluxo 30 para 50 mL/min (pontos B e C, respectivamente).

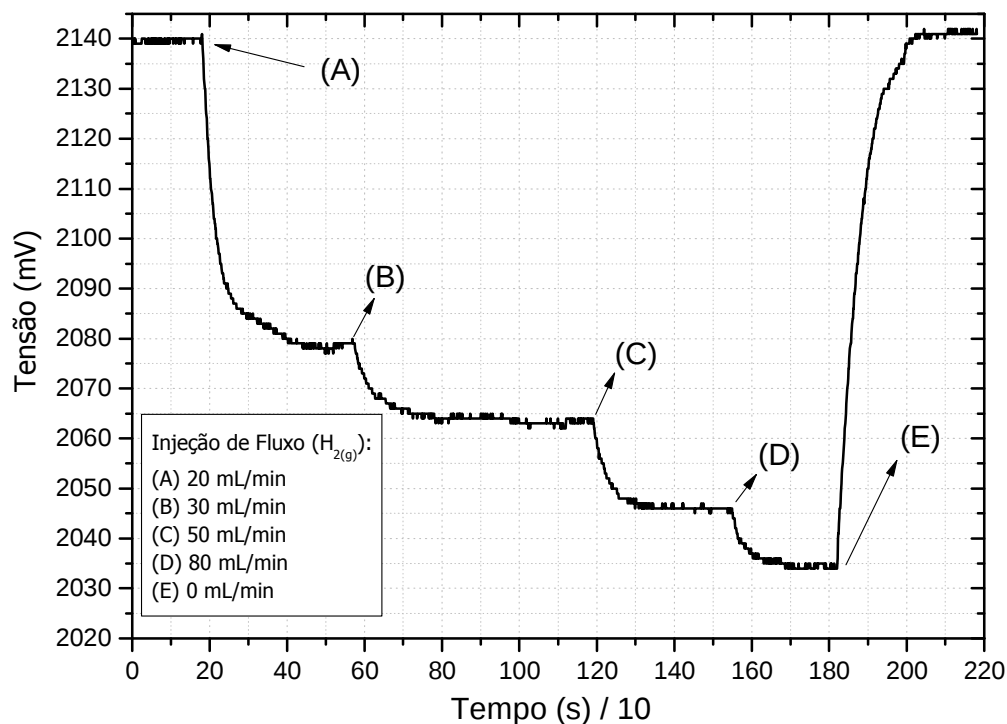


Figura 3.8.9: Avaliação do sinal de saturação do dispositivo para diferentes fluxos de hidrogênio gasoso em alimentação constante de 45 mA até o sinal de saturação A) Injeção de 20 mL/min, B) 30 mL/min, C) 50 mL/min, D) 80 mL/min. E) 0 mL/min (fluxo de gás fechado).

O comportamento observado e descrito acima indica que o mecanismo responsável pela mudança no potencial não envolve adsorção de moléculas de hidrogênio na superfície no filme nanoestruturado.

O mecanismo proposto deve obedecer aos seguintes critérios: *i)* aumento da variação do sinal, proporcional à corrente de alimentação, e *ii)* aumento do sinal de saturação com o aumento do fluxo de gás, mesmo após a saturação com um fluxo inferior.

O gráfico da figura 3.8.10 mostra os valores de variação de tensão, de acordo com a figura 3.8.9, tomando-se o fluxo de 0 mL/min como zero relativo.

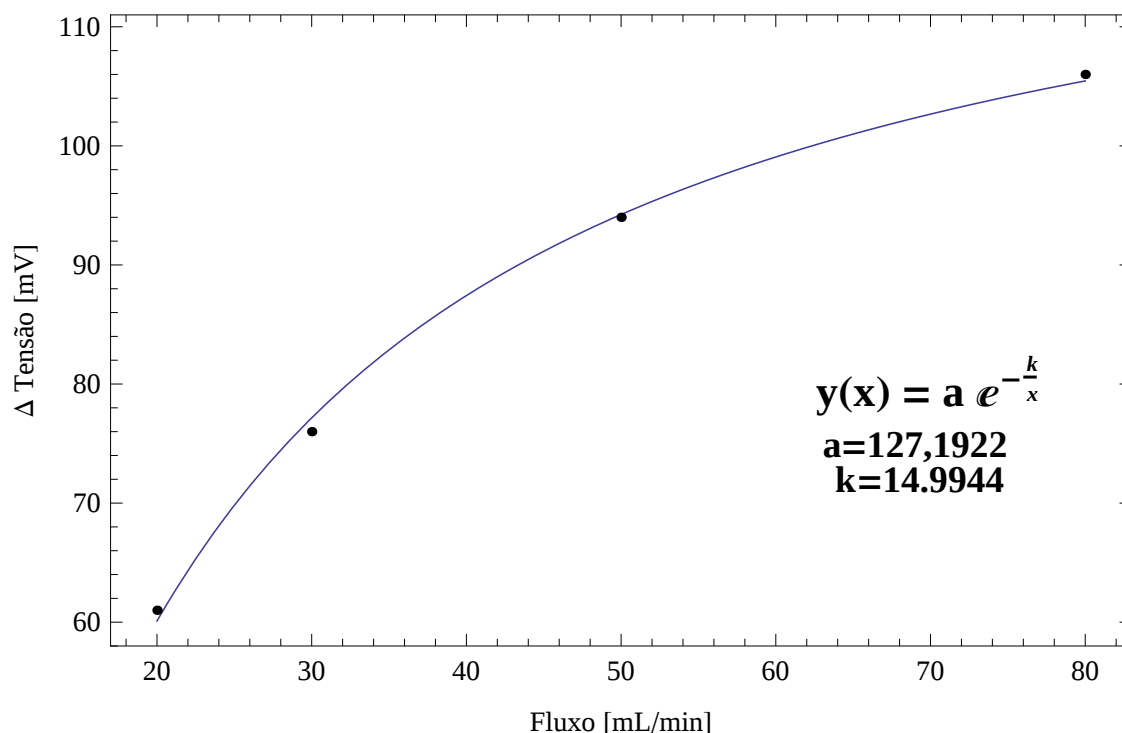


Figura 3.8.10: Variação de tensão (em módulo) em função do fluxo gasoso, conforme figura 3.8.9. A curva, obtida por notebook do programa Wolfram Mathematica, mostra o modelo usado para descrever o processo.

Os valores observados na figura 3.8.9 podem ser descritos, com boa concordância, por uma função exponencial (figura 3.8.10). O aumento do fluxo gasoso não causa um aumento na pressão durante os experimentos (pressão atmosférica), já que o sistema não impõe uma resistência à vasão, implicando somente no aumento do número de colisões de átomos do gás com a superfície da fibra recoberta com o filme nanoestruturado. Este número de colisões atinge um valor limite, conforme extrapolação da curva do modelo, na figura 3.8.10.

Para a aplicação de uma corrente constante para seu funcionamento do dispositivo montado, faz-se necessário o uso de uma fonte que apresente esta característica. Em termos práticos, o fornecimento de uma diferença de potencial constante e o monitoramento da variação da corrente é preferível. O sistema montado para medidas está representado na figura 3.8.11.

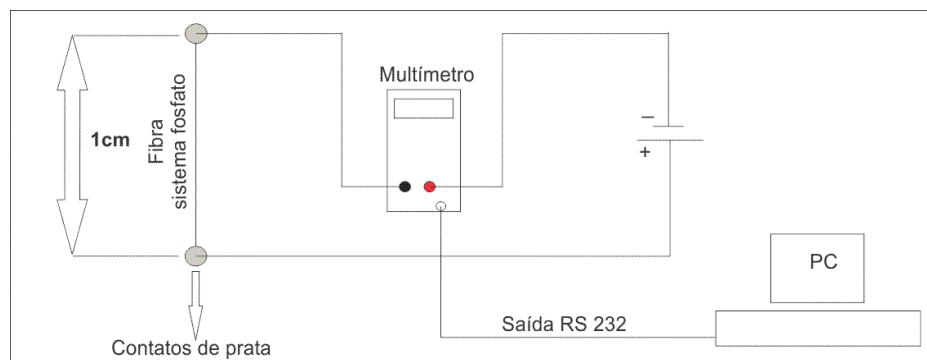


Figura 3.8.11: Representação esquemática do sistema montado para medidas de sensibilidade a gases em tensão constante.

Inicialmente foram utilizadas tensões que são obtidas facilmente com pilhas comuns. O gráfico da figura 3.8.12 refere-se ao dispositivo opera em potencial constante de 2,4 V (2 pilhas NiMH recarregáveis, por exemplo), para avaliação da resposta aos gases oxigênio e nitrogênio, enquanto que a avaliação da resposta ao hidrogênio gasoso é mostrada na figura 3.8.13.

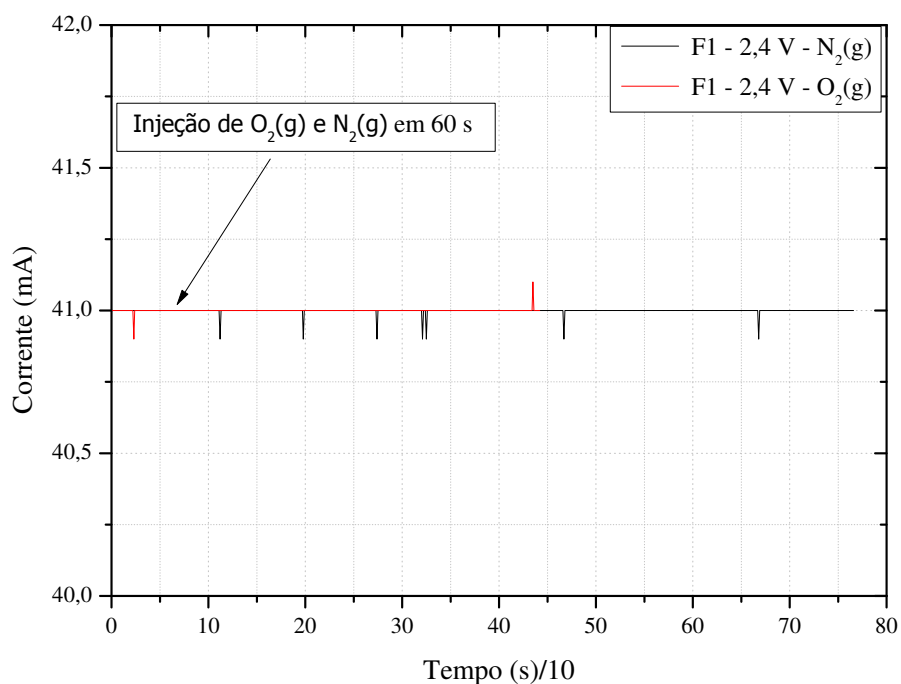


Figura 3.8.12: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato com tratamento térmico de trinta minutos a 350°C em fluxo de $H_2(g)$, operando em tensão constante e injeção de fluxo de 80 mL/min (seta no eixo – x). A) para $N_2(g)$ B) para $O_2(g)$. (resolução: 0,1 mA).

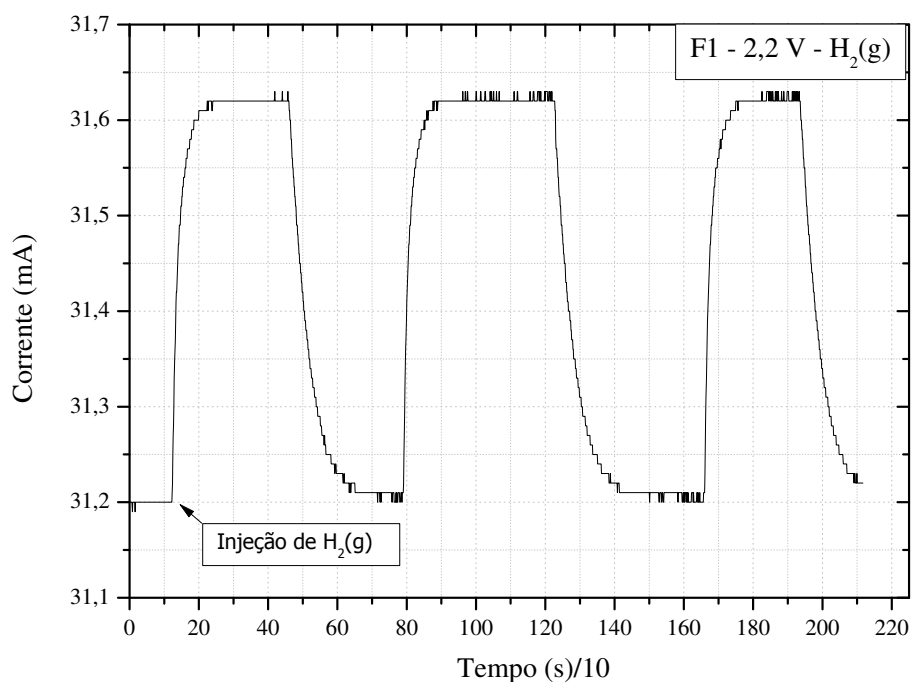


Figura 3.8.13: Avaliação da sensibilidade da fibra do sistema fosfato com tratamento térmico de trinta minutos a 350°C em fluxo de H₂(g), operando em tensão constante (2,2 V) e injeção de fluxo de 80 mL/min para o gás H₂(g). (resolução:0,01 mA).

A figura 3.8.12 mostra que a parte ativa do sistema não é sensível aos gases oxigênio e nitrogênio (). A variação na corrente observada está dentro do erro experimental do equipamento utilizado ($\pm 0,1$ mA, para a tensão aplicada).

A figura 3.8.13 mostra a curva de resposta do dispositivo operando em tensão constante de 2,2 V para o gás hidrogênio. A variação da corrente (0,42 mA, para uma resolução de 0,01 mA), para injeção de gás hidrogênio até a saturação do sinal, indica que é possível alimentar o dispositivo com uma bateria comum e monitorar a variação da corrente.

Experimentalmente foi encontrada uma dificuldade de leitura que é decorrente do multímetro utilizado. Este muda automaticamente de resolução – de 0,01 mA para 0,1 mA - quando a corrente medida pelo multímetro ultrapassa 40 mA (operando em série com o dispositivo), deste modo, potencias que impliquem em correntes menores são recomendados para melhorar a resolução das medidas.

O gráfico da figura 3.8.14 mostra a variação da corrente para o dispositivo operando em tensão constante de 1,0 V e 1,6 V, para injeções consecutivas de gás hidrogênio em períodos de dez segundos com vazão de 80 mL/min.

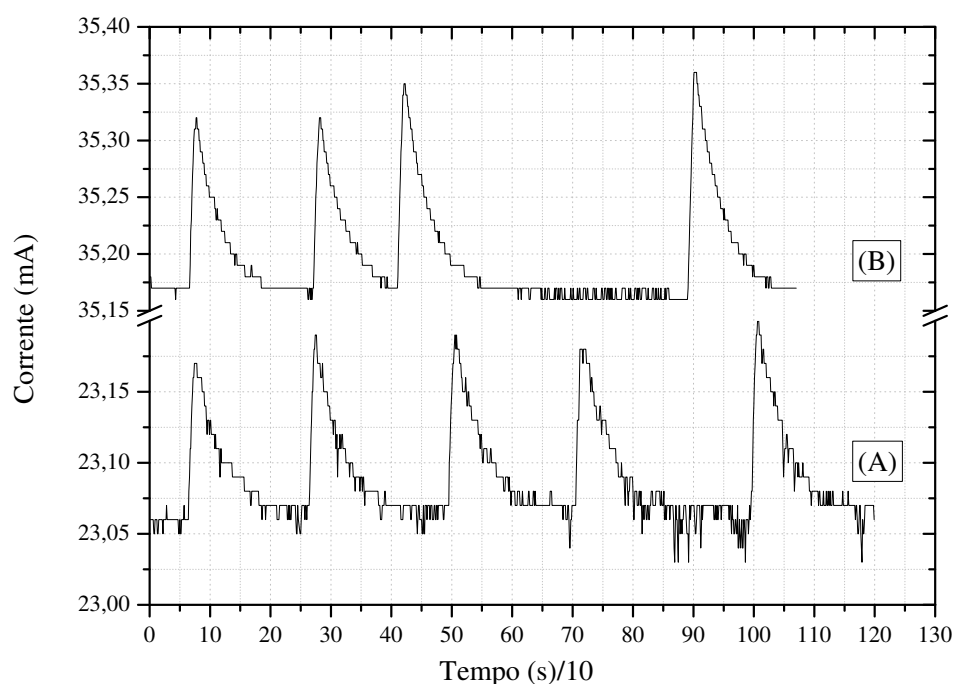


Figura 3.8.14: Avaliação da sensibilidade do dispositivo. Injeções consecutivas de $H_2(g)$ em períodos de 10 segundos com fluxômetro em 80 mL/min. A) operação em 1,0 V. B) operação em 1,6 V.

Pode ser observado na figura 3.8.14 que a variação do sinal é dependente do valor da tensão de alimentação do dispositivo, em concordância com o observado na figura 3.8.8.

A amplitude do ruído para curva da figura 3.8.14.A é de 0,05 mA para uma amplitude do sinal (Δ médio) de 0,12 mA, resultado numa relação Sinal/Ruído de 2,4 para uma tensão de operação de 1,0 V, enquanto que para a curva da figura 3.8.14.B, a amplitude do ruído é de 0,01 mA para uma amplitude do sinal (Δ médio) de 0,17 mA, resultado numa relação Sinal/Ruído de 17,0 para uma tensão de operação de 1,6 V, ou seja, sete vezes maior do que com alimentação de 1,0 V.

A tabela 3.8.2 resume esses valores, relativos à figura 3.8.14.

Tabela 3.8.2: Análise dos sinais em função da tensão de alimentação, figura 3.8.14.

Alimentação (V)	Δ médio (mA)	Desvio Padrão	Mediana (mA)	Mínimo (mA)	Máximo (mA)	Amplitude do ruído (mA)	S/R
1,6	0,17	0,024	0,165	0,15	0,20	0,01	17,0
1,0	0,12	0,012	0,120	0,11	0,14	0,05	2,4

A figura 3.8.15 mostra as curvas de saturação do dispositivo, operando em tensão constante de 1,6 V, em função do fluxo de hidrogênio, monitorado por fluxímetro. .

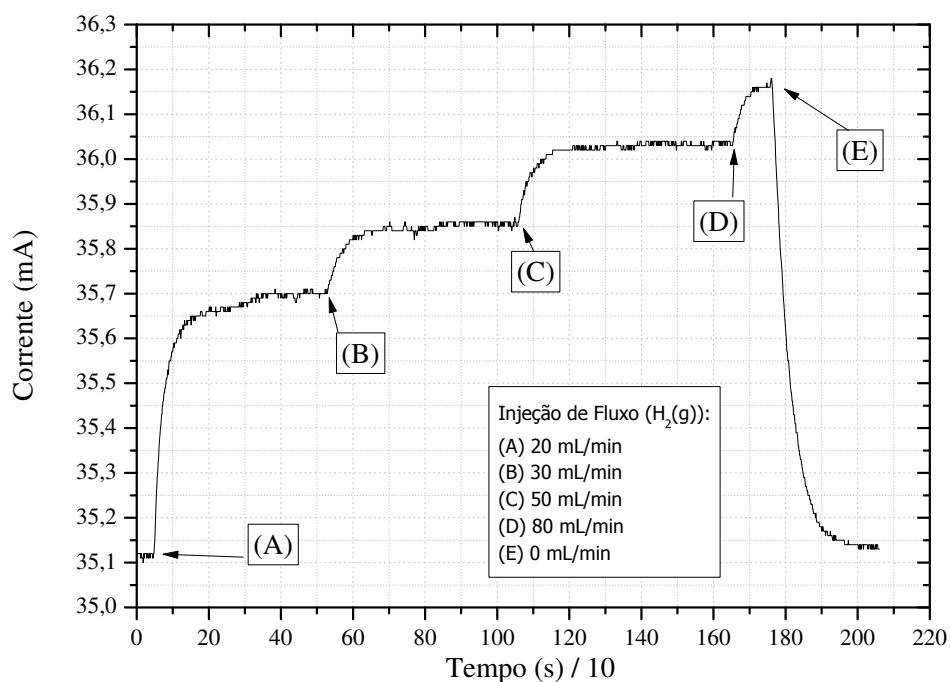


Figura 3.8.15: Sinal de saturação do dispositivo sob alimentação constante de 1,6 V, em função do fluxo de hidrogênio: A) 20 mL/min, B) 30 mL/min, C) 50 mL/min, D) 80 mL/min, E) 0 mL/min (fluxo de gás fechado).

O comportamento observado para o dispositivo operando sob tensão constante é o mesmo encontrado para o dispositivo operando sob corrente constante. Os valores de saturação são dependentes do fluxo gasoso imposto ao dispositivo, permitindo não só o uso do dispositivo para detecção de vazamento de hidrogênio, mas também como parte ativa de fluxômetro eletrônico, para medidas de fluxo de volume gasoso em litros por minuto (LPM). Para medidas em SLPM - *Standard LPM* (0°C e 1 atm) - serão necessárias futuras análises.

A figura 3.8.16 mostra os valores da variação de corrente em função do fluxo de hidrogênio, obtidos a partir da figura 3.8.15. Para a caracterização do dispositivo, os dados foram ajustados com um modelo exponencial analítico, sem correlação com o mecanismo envolvido. No entanto, será realizada, mais adiante, uma análise dos dados observados aplicando-se equações semelhantes ao modelo de Langmuir.

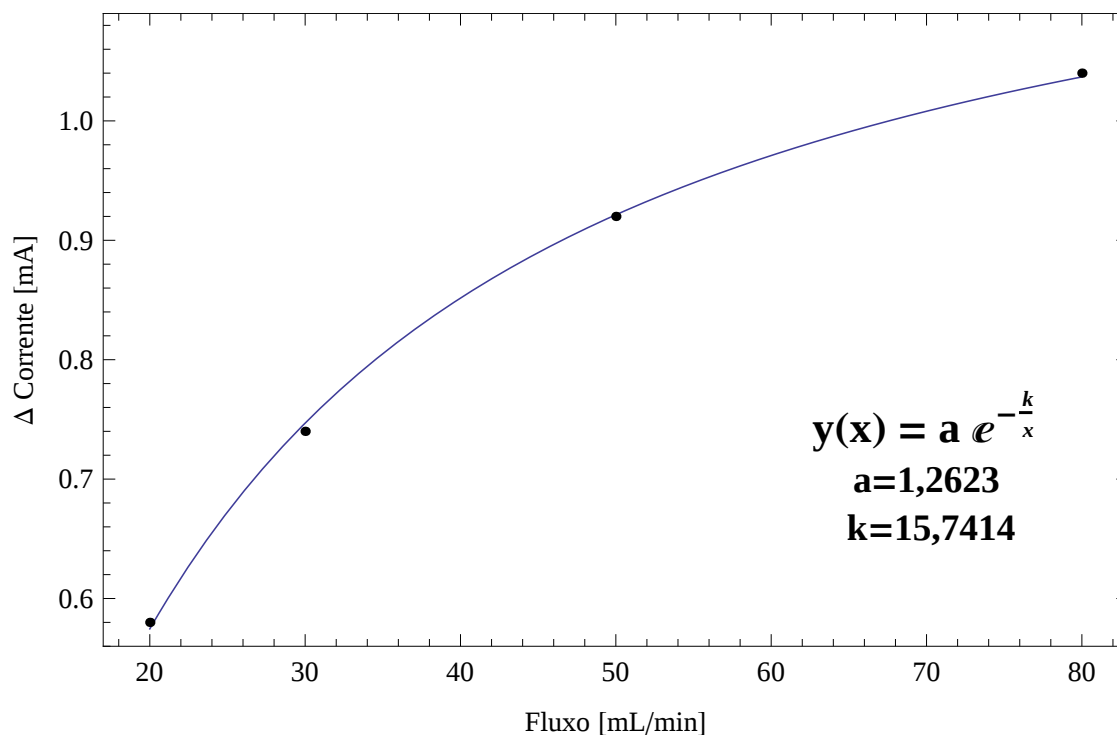


Figura 3.8.16: Valores de variação de corrente em função do fluxo gasoso, obtidos a partir da figura 3.8.15. A curva, ajustada no programa Wolfram Mathematica 7, mostra o modelo analítico usado para descrever o processo.

Os valores listados em função do fluxo gasoso na figura 3.8.16, de variação de corrente sob tensão constante, respondem à mesma equação para variação de tensão sob corrente constante, da figura 3.8.10. Desta forma, o fluxo gasoso pode ser previsto utilizando-se os coeficientes (“a” e “k”), a partir da variação do sinal medido (tensão ou corrente).

Para otimizar o dispositivo, deve-se observar que a sensibilidade do mesmo é diretamente proporcional ao valor do coeficiente “a” e inversamente proporcional ao valor do coeficiente “k”.

Comparativamente, o dispositivo operando em corrente constante apresenta melhores valores de sensibilidade. Testes operando o dispositivo em diferentes correntes foram realizados, e o gráfico da figura 3.8.17 mostra os resultados obtidos.

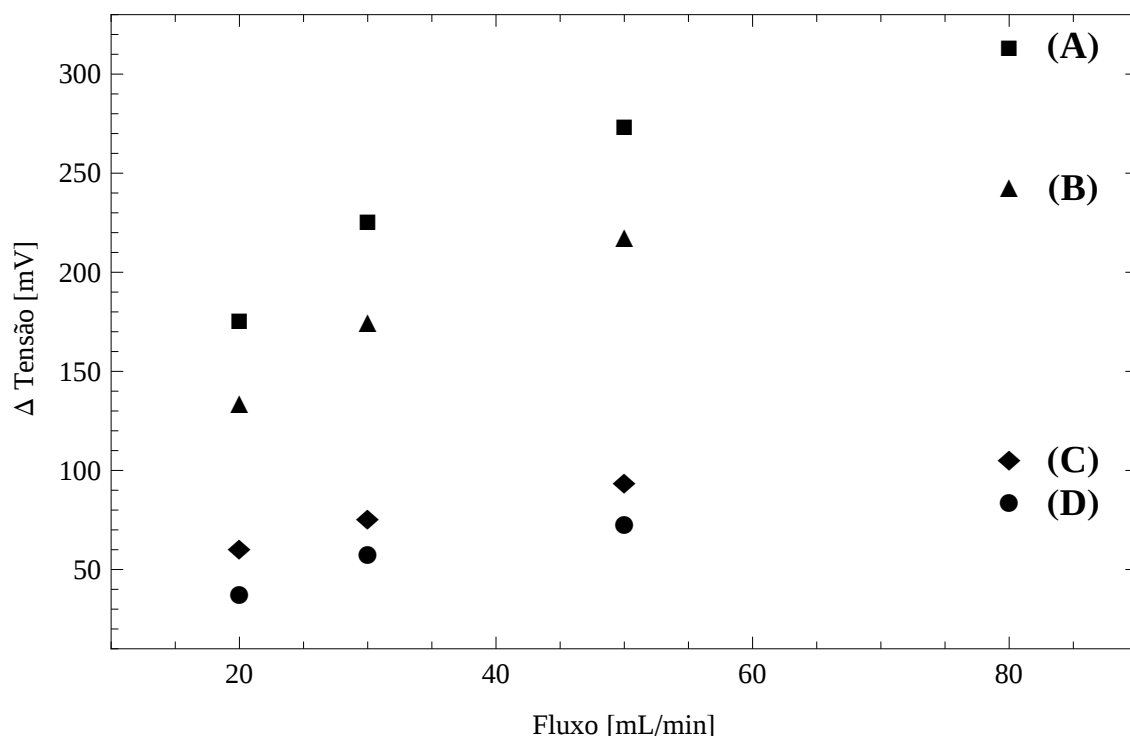


Figura 3.8.17: Valores de variação de tensão em função do fluxo gasoso, para diferentes valores de corrente de operação: A) 60 mA, B) 56 mA, C) 45 mA, D) 40 mA.

Os valores obtidos na figura 3.8.17, para as diferentes correntes de funcionamento, respondem à mesma equação utilizada para os gráficos das figuras 3.8.10 e 3.8.16. A tabela 3.8.3 mostra os valores dos coeficientes obtidos para as curvas da figura 3.8.17.

Tabela 3.8.3: Valores dos coeficientes da equação de ajuste

Alimentação (mA)	Coeficientes	
	a	k
60	377,583	15,395
56	297,667	15,909
45	127,192	14,994
40	109,020	20,141

O coeficiente “a” mostra-se diretamente proporcional à corrente de alimentação do dispositivo, e, ao contrário do coeficiente “k”, observa-se uma correlação mais “bem-comportada” entre o coeficiente “a” e esta corrente de alimentação (tabela 3.8.3), que por sua vez está diretamente relacionada com os valores medidos de Δ médio (sensibilidade do dispositivo), como observado na tabela 3.8.1. O mesmo é observado na tabela 3.8.2, para a tensão de

alimentação. A correlação entre o coeficiente “a” e a corrente de alimentação do dispositivo (tabela 3.8.3), é mostrada no ajuste linear traçado na figura 3.8.18.

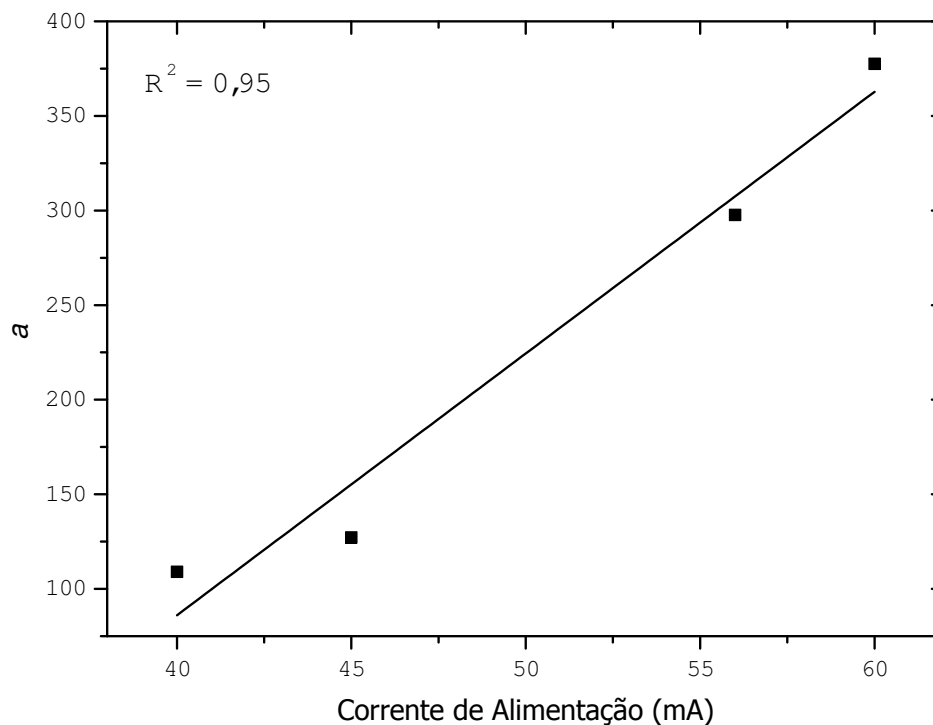


Figura 3.8.18: Variação do coeficiente “a” em função da corrente de alimentação.

A eficiência do dispositivo, associada à sensibilidade – maiores variações no Δ médio – pode ser obtida com o aumento da corrente de alimentação, na configuração estudada. Para a instrumentação utilizada, o fornecimento de uma corrente constante para alimentação do dispositivo fornece melhores resultados para a detecção do gás hidrogênio.

Sensores de hidrogênio podem ser usados simplesmente para identificar sua presença ou para determinar a sua concentração. A quantificação do gás hidrogênio é importante em três faixas: 1) em níveis de ppm (partes por milhão), para a análise de impurezas, 2) abaixo do nível do limite inferior de inflamabilidade (*lower flammable limit* (LFL)), de 4% de hidrogênio em ar, para aplicações em segurança, na detecção de vazamentos, para prevenção de acidentes, ou 3) a elevadas concentrações, para o monitoramento de processos [37].

Para a avaliação da sensibilidade do dispositivo proposto, testes foram realizados utilizando o dispositivo na configuração da figura 3.8.3, operando em

uma câmara com 1,6 L desenvolvida nesta pesquisa para a injeção do gás hidrogênio. A quantidade de gás injetado foi controlada pelo controlador de fluxo FC-40A da Shimadzu, constituído de dois fluxômetros acoplados a eletroválvulas solenoides, permitindo interrupção imediata do fluxo, além da regulagem, neste caso em 50 mL/min. Conhecendo o fluxo de gás e tempo de abertura, foi possível a realização de testes de quantificação com o aparato mostrado na figura 3.8.19.

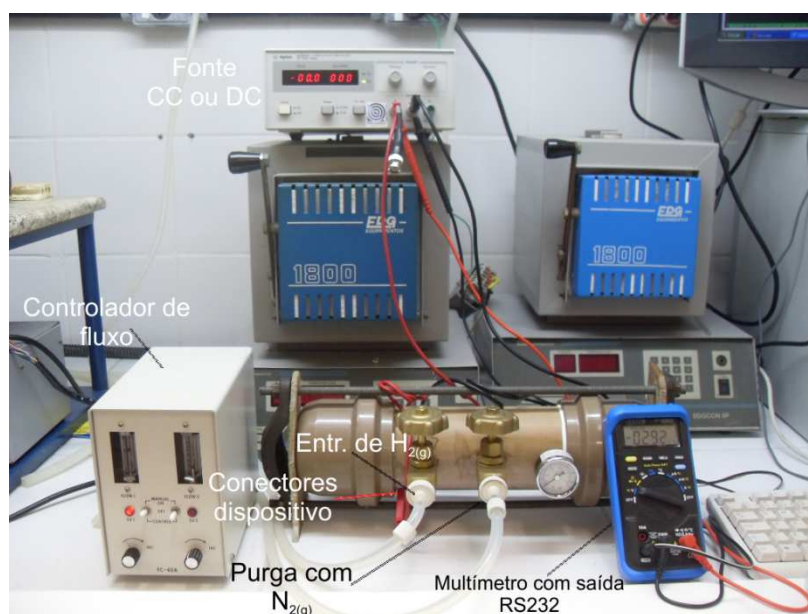


Figura 3.8.19: Aparato experimental utilizado para quantificação do gás hidrogênio com o dispositivo operando na configuração da figura 3.8.3.

Os testes de quantificação foram realizados em atmosfera de nitrogênio, que não interfere no sinal de resposta nas condições avaliadas. Os testes consistiram na purga do sistema, com injeção de nitrogênio durante aproximadamente sete minutos. Após cada injeção de gás hidrogênio com fluxo controlado e utilizando os tempos de abertura do controlador de 30, 50, 60 e 76 segundos, o sistema foi fechado pelas válvulas solenóides do controlador de fluxo (figura 3.8.19) e teve o sinal monitorado sucessivamente por sete minutos antes de cada nova purga seguida de injeção de gás com tempo diferente.

A figura 3.8.20 mostra a curva de resposta para injeções consecutivas e crescentes do gás hidrogênio.

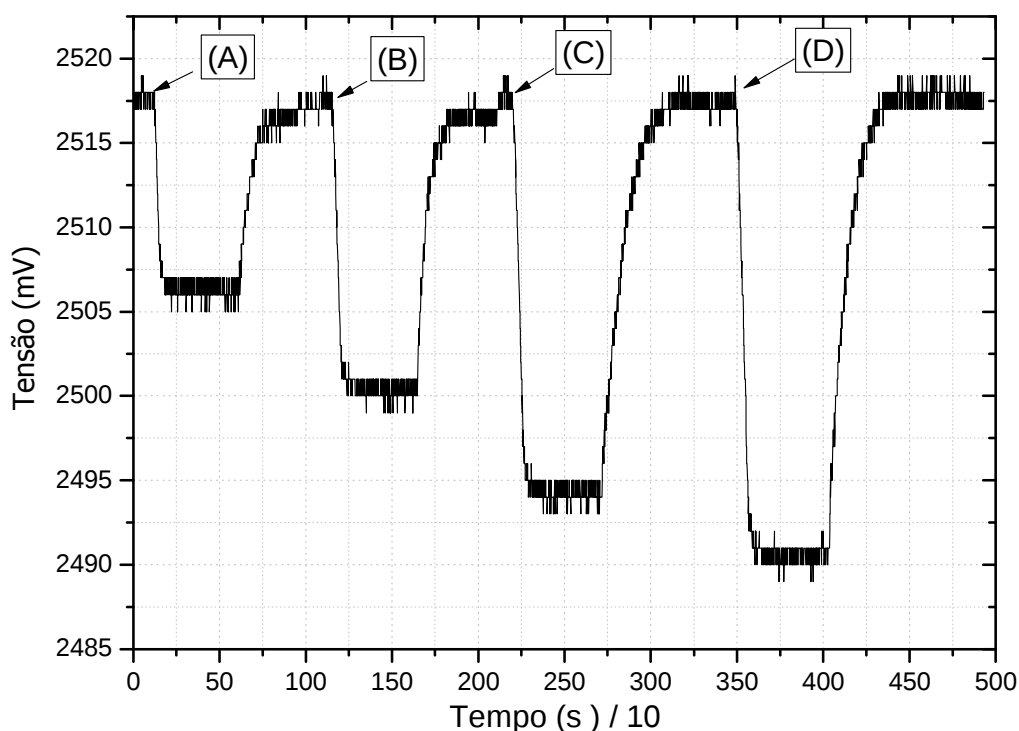


Figura 3.8.20: Variação de tensão no dispositivo operando em corrente constante de 50 mA, em função do tempo de abertura do controlador de fluxo de H_2 , simulando um vazamento de 50 mL/min em uma tubulação. Tempos de injeção na câmara de gás de volume de 1,6 L: A) 30 s, B) 50 s, C) 60 s, D) 76 s.

O aumento do tempo de abertura do controlador de fluxo de H_2 fornece maiores variações no sinal de resposta do dispositivo (figura 3.8.20). Os tempos de injeção de 30, 50, 60 e 76 segundos para uma abertura do fluxo de 50 mL/min para uma câmara com volume de 1,6 L (figura 3.8.19) correspondem às concentrações (em % v/v) de gás hidrogênio de aproximadamente 6%, 10%, 12% e 15%, respectivamente. A segunda válvula (de saída) nesta câmara é mantida aberta, de forma que a pressão interna não aumenta com a abertura do fluxo, pois a entrada de H_2 desloca o N_2 presente. Considera-se desprezível a saída de H_2 , portanto os valores das concentrações citadas serão, a rigor, os máximos, que devem ser próximos do real, considerando que a efusão do H_2 na câmara é lenta, como pode ser visto pela estabilidade da linha de base depois de cada injeção.

A figura 3.8.21 mostra a variação do sinal de tensão para o dispositivo operando em diferentes correntes constantes, em função da concentração de H_2 . Observa-se um aumento na variação do sinal de resposta do dispositivo, tanto com o aumento da corrente de alimentação para uma mesma

concentração de H_2 , quanto para um aumento na concentração de H_2 , para uma mesma corrente constante de alimentação.

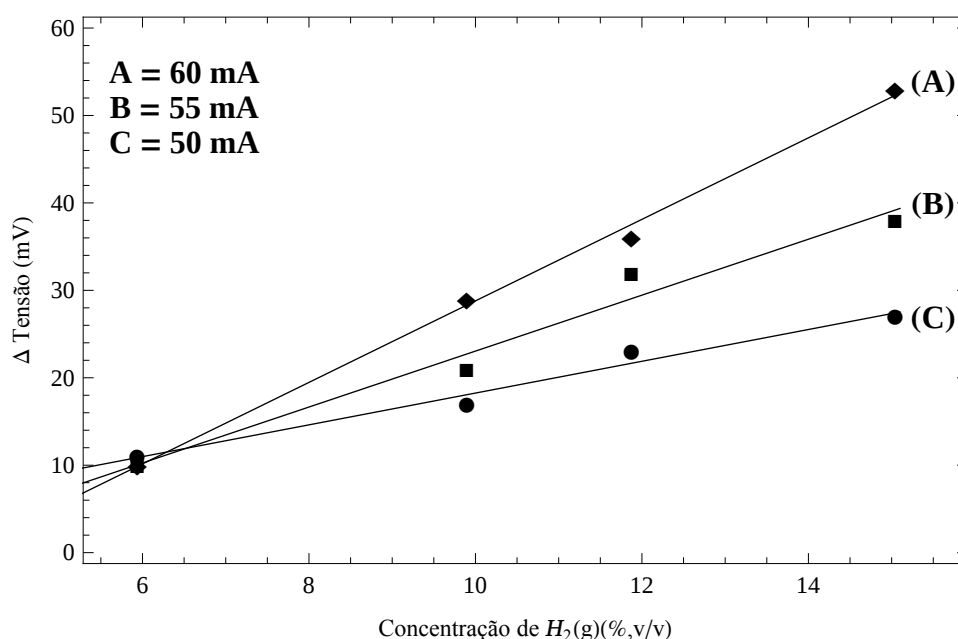


Figura 3.8.21: Variação da tensão em função concentração de hidrogênio para o dispositivo na configuração da figura 3.8.3, operando em A) 60 mA – $R^2 = 0,99$; B) 55 mA – $R^2 = 0,97$; C) 50 mA – $R^2 = 0,98$. Testes realizados em atmosfera composta de $H_2(g)$ disperso em $N_2(g)$ (v/v).

O gráfico da figura 3.8.21 mostra uma relação linear da variação de sinal de tensão nesta faixa de concentração de H_2 . Esse resultado pode parecer contrastante com as observações feitas nas figuras 3.8.10, 3.8.16 e 3.8.17, que indicam comportamentos exponenciais. Se considerarmos a não interferência do gás nitrogênio – que é razoável segundo a figura 3.8.12 – nos experimentos da figura 3.8.21, todos esses experimentos – 3.8.10, 3.8.16, 3.8.17 e 3.8.21 – podem ser interpretados com base no aumento das colisões dos átomos do gás com a superfície nanoestruturada que recobre a fibra (nosso dispositivo). Uma explicação para esta aparente mudança de comportamento é a faixa de concentração de H_2 analisada, que atinge valores maiores nas medidas dos experimentos analisados nas figuras 3.8.10, 3.8.16 e 3.8.17, sendo possível, então, descrever uma parte da curva com uma equação linear.

Os valores observados no gráfico da figura 3.8.21 mostram a possibilidade de aplicação do material como parte ativa de um sensor de hidrogênio para diversas aplicações que necessitem monitorar esta faixa de concentração. Para se aumentar a faixa de atuação do presente dispositivo,

pode-se tentar atingir menores limites inferiores de detecção, para aplicações em dispositivo de segurança, por exemplo, que necessitem de sensibilidade de detecção para concentrações em torno de 50 % LFL em ar, ou seja, 20.000 ppm ou 2 % de $H_2(g)$. Um sensor com limite inferior de detecção abaixo de 4 % de $H_2(g)$ seria ideal para aplicações automotivas, para os promissores carros alimentados por células a combustível, por exemplo.

Nas condições em que as medidas apresentadas nas figuras anteriores foram obtidas, uma aplicação possível pode ser proposta para monitoramento de processos, onde concentrações superiores ao LFL são comuns.

A obtenção de dados de resposta para concentrações inferiores ao LFL foi limitada pela dificuldade de obtenção de dispositivos para controle de fluxo gasoso inferior a 10 mL/min de $H_2(g)$. A figura 3.8.22 mostra o monitoramento da tensão no dispositivo operado em corrente constante de 60 mA, para injeções consecutivas de 3,2 e 2,7 v/v % $H_2(g)$ em fluxo contínuo de nitrogênio.

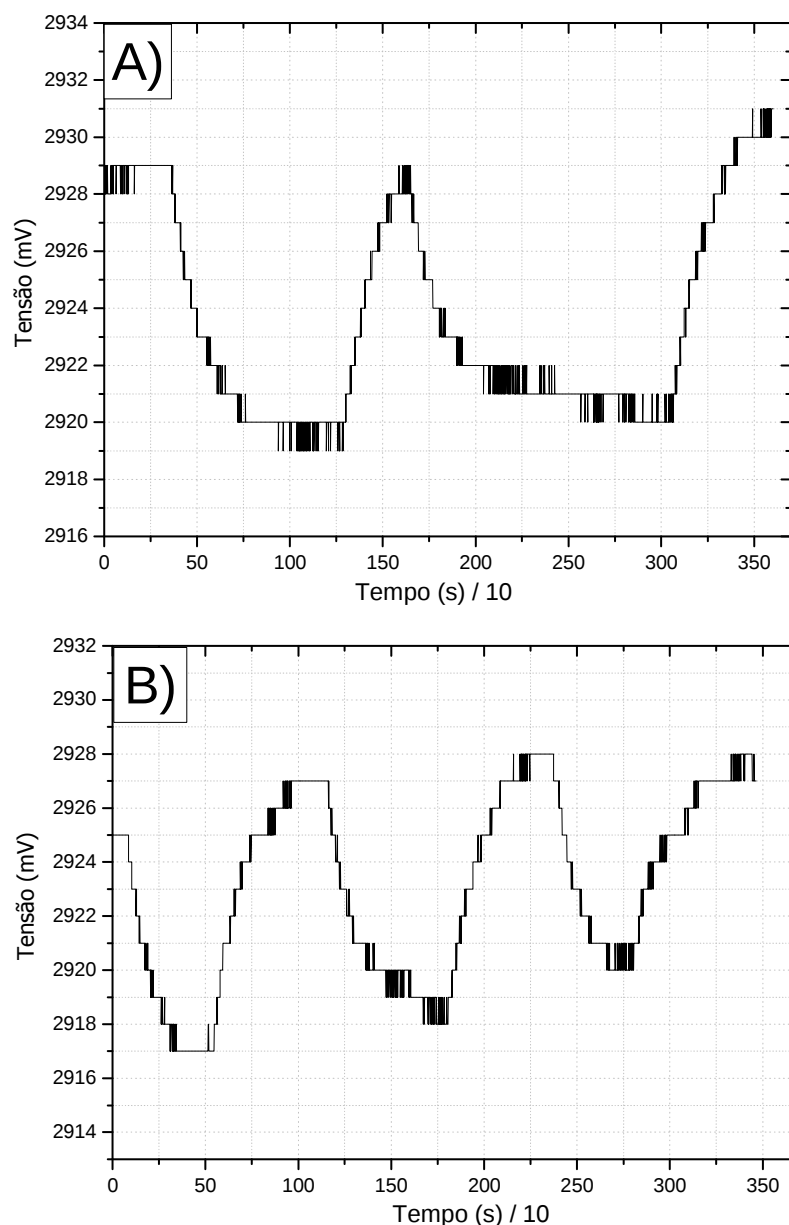


Figura 3.8.22: Avaliação da sensibilidade do dispositivo operando em corrente constante de 60 mA. Injeções consecutivas de: A) 3,2 v/v %H₂(g), B) 2,7 v/v %H₂(g).

Os gráficos mostram a aplicação do dispositivo operando em concentrações inferiores ao LFL. A variação do sinal é obtida mesmo com baixa resolução (± 1 mV) para as condições da instrumentação utilizada. São obtidas variações de tensão de 8,5 mV e 7,6 mV para injeções de 3,2 v/v %H₂(g) e 2,7 v/v %H₂(g), respectivamente.

A figura 3.8.23 mostra as faixas de operação de dispositivos que representam o estado da arte na detecção de H₂(g), com indicações do limite superior e inferior de detecção especificados pelos fabricantes. Os dispositivos foram agrupados de acordo com o princípio de funcionamento, e a área

marcada em cinza indica a faixa de 0,1 a 4,0 vol% $H_2(g)$. O intervalo marcado em vermelho, em posição arbitrária em relação ao princípio de funcionamento, representa a faixa de operação do dispositivo proposto no presente trabalho, especificada com base nos resultados apresentados nas figuras anteriores.

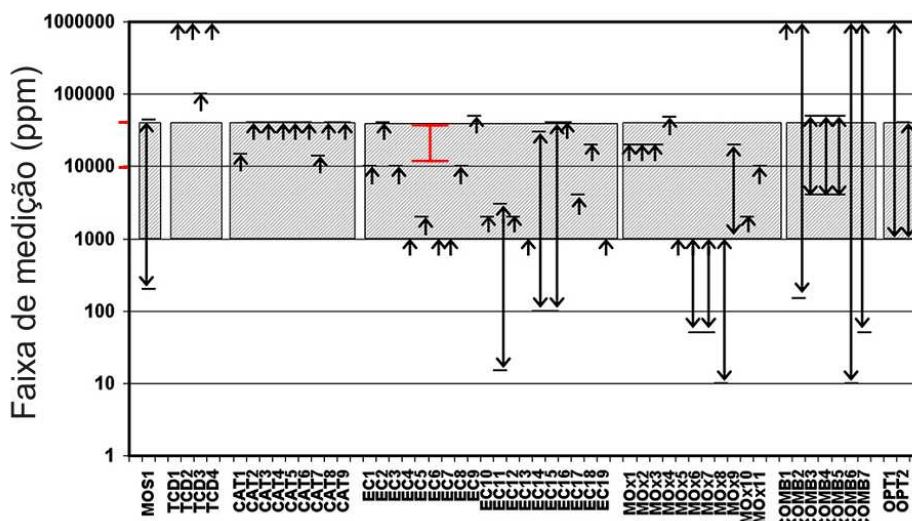


Figura 3.8.23: Faixas de operação especificadas por fabricantes para sensores de hidrogênio, agrupados pelo princípio de funcionamento (Electrochemical-EC, Semiconductive metal oxide-MOx, Catalytic-CAT, Combined Technologies-COMB, Thermal conductivity-TCD, Metal-oxide semiconductor-MOS, Optical-OPT). A área em cinza indica a faixa de 0,1-4,0 vol% $H_2(g)$, como proposto para utilização em aplicações automobilísticas. O dispositivo desenvolvido no presente trabalho está marcado em vermelho, em posição arbitrária com relação ao princípio de funcionamento. Adaptado da referência [38].

O dispositivo desenvolvido no presente trabalho, operando corrente constante, apresenta características comparáveis com os dispositivos comerciais apresentados (figura 3.8.23). A otimização da instrumentação de leitura da parte ativa poderá permitir uma faixa mais ampla de operação, principalmente no sentido de diminuir o limite inferior de detecção.

O consumo de energia de qualquer dispositivo que se proponha é um fator determinante para sua aplicação, principalmente para sensoriamento remoto, em campo etc. A figura 3.8.24 mostra a potência consumida por dispositivos comerciais [38].

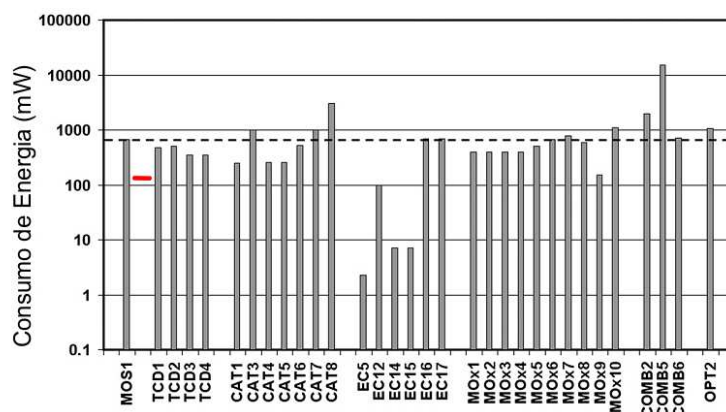


Figura 3.8.24: Consumo de energia especificado por fabricantes e agrupado pelo princípio de funcionamento (ver fig. anterior). A linha pontilhada em 650 mW indica o limite superior da meta requerida por produtores de automóveis[38]. A linha vermelha indica o consumo do dispositivo desenvolvido no presente trabalho (153 mW), operando em 60 mA e com valor de resistência de 42,5 ohms (figura 3.8.6).

A linha vermelha no gráfico da figura 3.8.24 mostra o consumo do dispositivo proposto no presente trabalho, para uma alimentação de 60 mA. O valor consumido (153 mW) está abaixo do consumo de vários dispositivos comerciais disponíveis [38], permitindo sua utilização em sistemas onde o consumo de energia elevado pode ocasionar problemas.

O mecanismo responsável pelo sinal em sensores baseados em dispositivos de óxidos metálicos semicondutores (MOS) é baseado na difusão de átomos de hidrogênio, resultado de adsorção dissociativa na camada metálica do dispositivo. Para dispositivos que são baseados na função trabalho (usualmente um metal que apresente características catalíticas com o gás de interesse), átomos de hidrogênio, por exemplo, difundem através do metal e adsorvem na interface metal-óxido. Os átomos nesta interface são polarizados, causando um aumento no dipolo da camada, que modifica a função trabalho efetiva do material, deslocando os níveis de energia da interface metal-isolante. Essa camada dipolar está associada à mudança na tensão mensurável. Qualquer dispositivo que consiga medir essa mudança na função trabalho efetiva pode ser usado para a detecção do hidrogênio.

Os sensores baseados em componentes MOS podem operar com base na mudança das características resistivas da camada de óxido metálico. Os efeitos de gases redutores nas propriedades elétricas de óxidos são conhecidos desde 1950 [37]. Durante a operação, a resistência da parte ativa do dispositivo muda conforme a concentração do gás redutor. O filme do óxido

metálico é aquecido na presença do gás redutor, para promover a reação e remover a água formada. A temperatura de operação depende do tipo do óxido metálico, situando-se geralmente entre 180 e 450 °C.

A resposta de um dispositivo PdMOS (dispositivo MOS com metal catalítico sendo o Pd), para detectar hidrogênio em oxigênio, por exemplo, é descrita por uma equação semelhante a de Langmuir para o estado estacionário,

$$\Delta V = \Delta V_{max} c \frac{\frac{(P_{H_2})^{1/2}}{(P_{O_2})^{1/2}}}{1 + \frac{c(P_{H_2})^{1/2}}{(P_{O_2})^{1/2}}}, \quad (3.8.1)$$

onde ΔV é a variação na tensão do dispositivo transistor PdMOS, ΔV_{max} é variação máxima (em torno de 0,5 V), P_{H_2} e P_{O_2} as pressões parciais do hidrogênio e oxigênio, respectivamente, e c é uma constante que depende das taxas que governam a reação entre o hidrogênio e o oxigênio sobre a superfície do Pd [39][40]. O expoente fracionário (1/2) na equação 3.8.1 indica que a molécula diatômica adsorveu-se dissociativamente, e cada átomo ocupa sítios distintos e equivalentes.

A condição assumida de que as moléculas adsorvem-se dissociativamente sobre a superfície, e que o processo é heterogêneo, nos permite retirar o termo $(P_{O_2})^{1/2}$, pois a concentração do óxido de prata no sólido é constante, levando a equação 3.8.1 para:

$$\Delta V = \Delta V_{max} c \frac{(P_{H_2})^{1/2}}{1 + c(P_{H_2})^{1/2}}. \quad (3.8.2)$$

Há formação de óxido de prata sobre a superfície do material, uma vez que não foram tomadas precauções com a atmosfera após o tratamento térmico.

A figura 3.8.25 mostra os dados da figura 3.8.21 ajustados pela equação 3.8.2, para três valores de corrente, apresentando desvios elevados com relação aos dados experimentais.

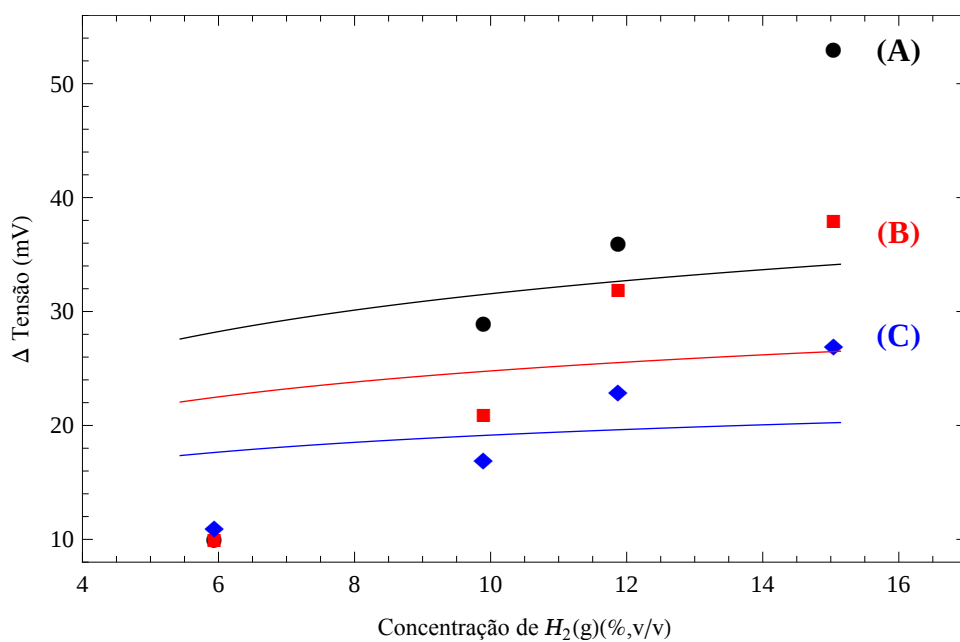


Figura 3.8.25: Ajustes feitos pela equação 3.8.2 com os dados experimentais da figura 3.8.21., para correntes constantes de A) 60 mA, B) 55 mA, C) 50 mA.

O gráfico de resíduos é mostrado na figura 3.8.26, podendo-se perceber a diferença observada para cada corrente de alimentação.

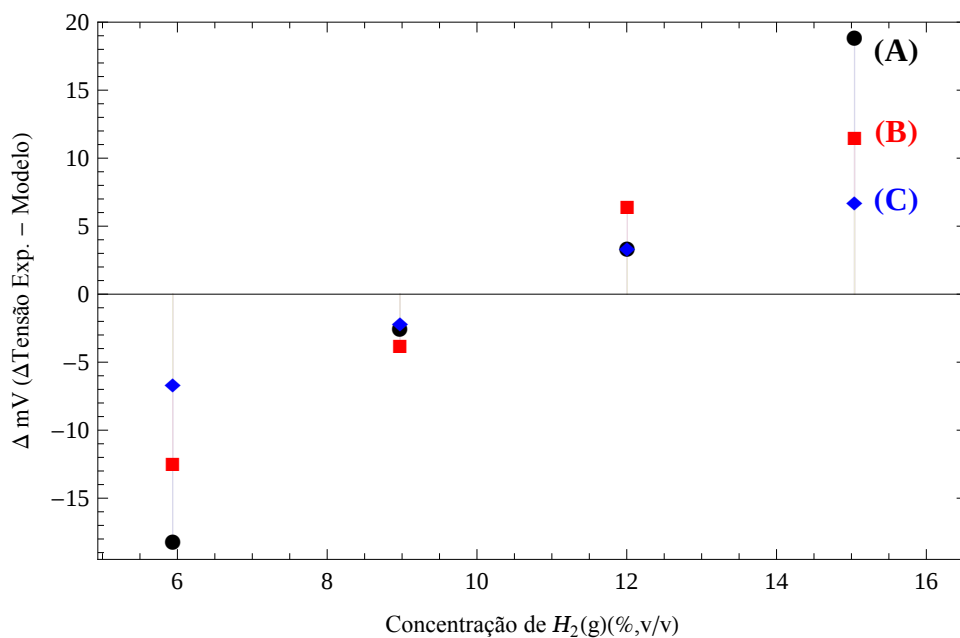


Figura 3.8.26: Resíduos para os ajustes da figura 3.8.25. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.

Uma forma mais geral da equação 3.8.1 é

$$\Delta V = \Delta V_{max} c \frac{\frac{(P)^\alpha}{(P_{O_2})^\delta}}{1 + \frac{c(P)^\alpha}{(P_{O_2})^\delta}}, \quad (3.8.3)$$

onde P é a pressão do gás que sofre desidrogenação na superfície, transferindo átomos de hidrogênio para metal (p. e. H_2 , H_2S , C_2H_4OH etc.). As constantes α e δ são as ordens de reação das reações lentas na superfície [39]. Considerando somente adsorção das moléculas de hidrogênio com a superfície do dispositivo, ou seja, a molécula hidrogênio é adsorvida na superfície da fibra, a equação 3.8.1 resume-se a:

$$\Delta V = \Delta V_{max} c \frac{(P_{H_2})^\alpha}{1 + c (P_{H_2})^\alpha}. \quad (3.8.4)$$

Não existindo dissociação da molécula, $\alpha = 1$. A figura 3.8.27 mostra a tentativa de ajuste feito pela equação 3.8.4 para os dados da figura 3.8.21.

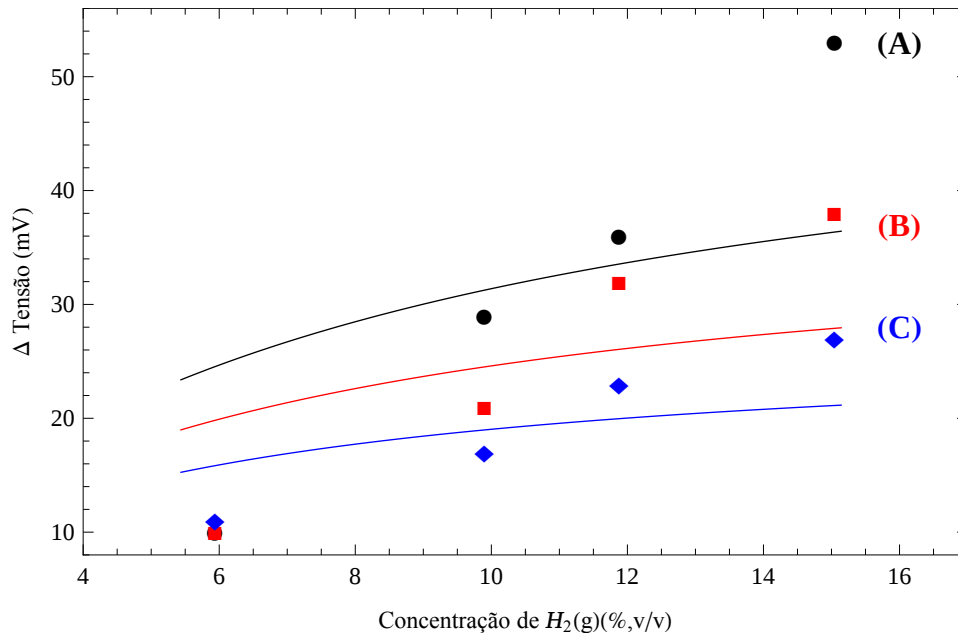


Figura 3.8.27: Ajuste feito pela equação 3.8.4 com os dados experimentais da figura 3.8.21. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.

Não se consegue ajustar satisfatoriamente os dados experimentais com a equação 3.8.4 e $\alpha = 1$. A figura 3.8.28 apresenta os resíduos obtidos para as tentativas de ajuste das curvas apresentadas na figura 3.8.27.

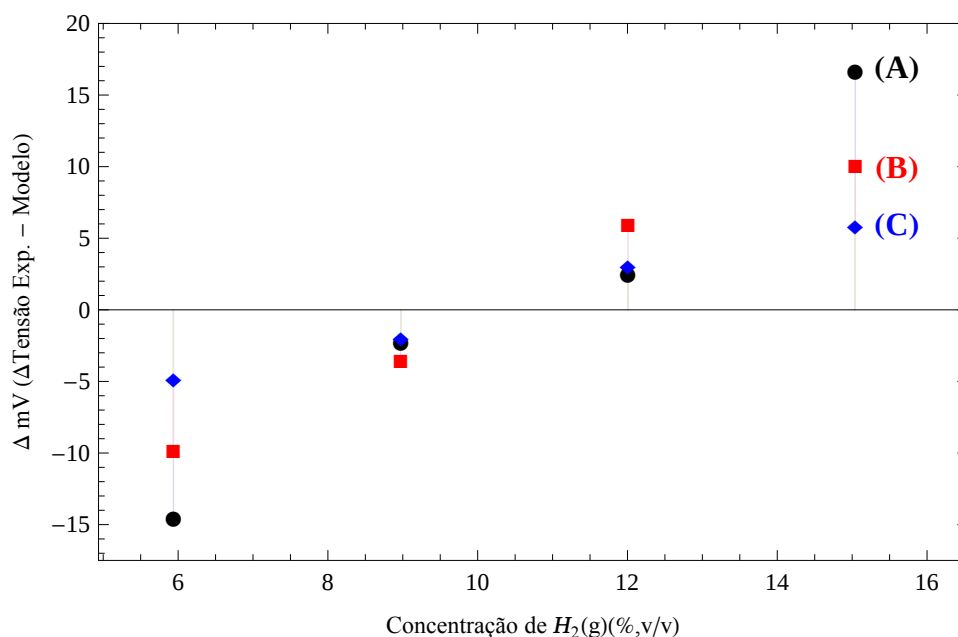


Figura 3.8.28: Resíduos para os ajustes da figura 3.8.27. A) 60 mA; B) 55 mA; C) 50 mA.

As equações propostas pela teoria de Langmuir só se aplicam satisfatoriamente quando existe a formação de uma monocamada na superfície adsorvedora. A existência de sítios de adsorção não idênticos na superfície, que é comum em superfícies rugosas como as desenvolvidas no presente trabalho, leva à adsorção por outros tipos de mecanismo.

A elucidação do detalhamento do mecanismo envolvido, excluindo este acima analisado, será proposto no próximo capítulo, no âmbito das perspectivas de continuidade do presente projeto, que resultou na obtenção de um novo material híbrido nanoestruturado, capaz de atuar eficientemente como parte ativa de dispositivo para detecção de hidrogênio gasoso.

4 Conclusões e Perspectivas

No presente trabalho foram desenvolvidos e estudados três sistemas vítreos, sendo dois baseados em compostos de chumbo (GAPAgO e GAPAgF) e um baseado em fosfato (NaPONG). Nos sistemas baseados em compostos de chumbo, um filme nanoestruturado autoformado por processo *bottom-up* é obtido quando o substrato vítreo ativo (dopado com íons de prata) é submetido a tratamento térmico. O sistema baseado em fosfato difere substancialmente do primeiro, e requer uma atmosfera redutora para o crescimento do filme nanoestruturado.

A conclusão desta tese possibilitou uma caracterização detalhada da parte ativa que produz por automontagem a nanoestrutura metálica com rugosidade controlável, permitindo a exploração das propriedades plasmônicas ou elétricas. Essas últimas foram particularmente exploradas nas aplicações finais aqui apresentadas.

Para atingir os objetivos propostos, além do desenvolvimento de novas composições de amostras para caracterizações por análise comparada, também foram desenvolvidos “notebooks” para a plataforma Wolfram Mathematica[®] desenvolvido pela Wolfram Research, agilizando assim a análise dos substratos vítreos e o próprio desenvolvimento de novas amostras, de forma mais sistemática. Os “notebooks” desenvolvidos apresentam também ferramentas como gráfico de resíduos e soma quadrática, possibilitando uma avaliação do ajuste de curvas teóricas com os dados experimentais.

O desenvolvimento de uma nova matriz vítrea ativa capaz de formar nanopartículas em tempos e temperaturas inferiores ao sistema óxido e oxifluoreto previamente estudados foi realizado com a mudança dos reagentes precursores do íon chumbo por fosfato de sódio. Tal troca resulta na maior biocompatibilidade do sistema, além de evitar íons de metais pesados, que impactam nocivamente o meio ambiente. Economicamente, a matriz do sistema fosfato traz vantagens por não requerer reagentes baseados no íon chumbo, de maior custo.

As propriedades óticas do sistema fosfato permitem aplicações como a dopagem com íons lantanídeos, que era inviável com a matriz do sistema óxido, por apresentar forte absorção abaixo de 510 nm.

Dentre os filmes nanoestruturados de prata obtidos nos três sistemas estudados pelo grupo (oxifluoreto, óxido e fosfato), conseguiu-se pela primeira vez aliar propriedades elétricas de condução, no caso dos filmes do sistema fosfato. Isolantes até então, os filmes não permitiam aplicações na fabricação de dispositivos baseados em propriedades elétricas.

As análises de DRX realizadas mostram que as nanopartículas formadas no sistema fosfato são constituídas de prata cristalina (metálica) sendo possível a visualização dos picos referentes aos planos (111), (200), (220) e (311).

O filme nanoestruturado de prata obtido no sistema fosfato pode ser removido pela imersão em água, dando origem inclusive a patente de processo inovador de produção de nanopartículas de metais em meio aquoso. Tal característica não é observada nos filmes obtidos nos sistemas de compostos de chumbo.

A propriedade de condução elétrica observada no sistema fosfato foi aplicada para o desenvolvimento de um dispositivo sensor de gás hidrogênio, operando com o material híbrido desenvolvido na forma de uma fibra de 160 μm de diâmetro e 1 cm de comprimento, recoberta com o filme nanoestruturado.

A capacidade de detecção de 2,7 v/v %H₂(g), observada com a instrumentação disponível, permite a aplicação do material como parte ativa no desenvolvimento de dispositivos para área de segurança.

O dispositivo desenvolvido pode operar em concentrações elevadas de hidrogênio, fluxo contínuo, permitindo aplicações no monitoramento de processos, onde a variação de fluxo e/ou contaminação com outros gases devem ser monitorados.

Foi observado experimentalmente que existe um aumento na variação do sinal de resposta do dispositivo, para uma mesma quantidade de gás injetado, com o aumento da sua corrente de alimentação, e um aumento na resposta do dispositivo para um aumento na concentração do gás analisado, para uma mesma corrente constante de alimentação.

Adicionalmente, nas condições avaliadas o dispositivo não apresenta sensibilidade aos gases oxigênio e nitrogênio, apresentando assim seletividade ao hidrogênio, dentre esses gases, de maior concentração no ar atmosférico.

O filme nanoestruturado obtido nos sistemas baseados em compostos de chumbo teve o crescimento avaliado em atmosferas redutoras, apesar de não existir a necessidade de tal atmosfera para o crescimento do filme, sendo possível a obtenção filmes formados de nanopartículas de ~50 nm com apenas um minuto de tratamento térmico a 390 °C. O tratamento do filme obtido em atmosfera oxidante (fluxo de O₂(g)) permitiu a produção de filmes de óxido de prata. Não foi possível a obtenção do filme nanoestruturado de prata quando realizado em atmosfera oxidante, que causa a oxidação das nanopartículas formadas.

A elevada capacidade de dissolução de íons metálicos no sistema de fosfato permitiu a dopagem com íons níquel e a formação de um novo filme nanoestruturado baseado neste íon, e um novo processo de produção dessas nanoestruturas será registrado.

Pretende-se, como perspectiva na continuação do presente projeto, realizar a integração de instrumentação dedicada para leitura do dispositivo utilizando as fibras nanoestruturadas, ou “*arrays*” destas, como parte ativa. Um simples sistema de conversão analógico/digital acoplado ao dispositivo está sendo desenvolvido.

A parte ativa do dispositivo poderá ter suas características alteradas pela dopagem simultânea (co-dopagem) com íons Ni²⁺ e Ag⁺, o que poderia alterar a seletividade final para a detecção de outros gases, por exemplo.

A determinação do mecanismo, que se mostrou diferente dos que ocorrem em sistemas à base de paládio, bem como a caracterização das reações envolvidas, são informações que podem levar à redução do limite mínimo de detecção, e fazem parte das perspectivas de continuação do presente trabalho, que poderão expandir as aplicações do dispositivo.

A seletividade do dispositivo frente a outros gases, principalmente redutores, bem como a avaliação do comportamento em situações complexas que o dispositivo comercial poderá operar, também faz parte dos objetivos futuros.

A matriz vítrea do sistema óxido, por ser menos hidrofílica, apresenta maior resistência à água, e aplicações deste sistema desenvolvido, na área de fotônica, explorando as propriedades plasmônicas observadas, fazem parte

dos objetivos finais, que envolve a exploração de novos mecanismos para dispositivos utilizando o material desenvolvido no presente trabalho.

Apêndice I:

Durante a cristalização de um vidro, uma diminuição na entropia configuracional do sistema está associada a um menor número de microestados ou de conformações possíveis. Um pico exotérmico é observado em sua análise térmica devido à entalpia do cristal ser menor que a entalpia do vidro. Desta forma, a área definida pela curva possibilita o cálculo do calor de reação através de medidas de calorimetria.

Idealmente o tratamento isotérmico permite se obter uma quantificação da fase cristalizada. Reações no estado sólido como a cristalização de um vidro podem ser descritas empiricamente pela equação de Avrami,

$$\chi = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{A. 1})$$

em que χ é a fração cristalizada após um determinado tempo (t), n é o índice de Avrami, k é a taxa associada à constante de reação de cristalização, que é dependente geralmente da temperatura e pode ser expressa pela equação de Arrhenius,

$$k = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}. \quad (\text{A. 2})$$

Introduzindo com isso o termo “fator de frequência” (A), E é a energia de ativação e T a temperatura em K . Com a temperatura constante podemos encontrar a taxa de cristalização em função do tempo ($d\chi/dt$). Aplicando o logaritmo neperiano em (A.1), obtemos,

$$-\ln(1 - \chi) = (kt)^n \quad (\text{A. 3})$$

$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = n \ln(kt) \quad (\text{A. 4})$$

$$\ln(-\ln(1 - \chi)) = n \ln(t) + n \ln(k) \quad (\text{A. 5})$$

Traçando o gráfico de $\ln(-\ln(1 - \chi))$ em função $\ln(t)$, obtemos o valor de n pela inclinação da reta. Um dos principais problemas da aplicação deste método é dificuldade experimental de se medir sutis mudanças de fração cristalina. Podemos tomar como exemplo a descrição de cristalização por

mecanismo de difusão tridimensional (D3) pela equação A.5 com um coeficiente de correlação (R) de 0,999 [7] .

Para um tratamento não-isotérmico, em que se utiliza uma taxa de aquecimento constante, classicamente são utilizados os métodos de Ozawa, Augis e Bennett [10]. Em um experimento, isso pode ser expresso pela inserção do parâmetro que é referente à taxa de aquecimento em função do tempo,

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \quad (\text{A. 6})$$

Desta forma, a temperatura em um tempo t é dada por,

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A. 7})$$

Com isso k deixa de ser constante em função da temperatura e devemos escrever:

$$k = A e^{\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta t)}\right)}. \quad (\text{A. 8})$$

A equação (A.1) pode ser escrita da forma

$$\chi = 1 - e^{-(u)^n} \quad (\text{A. 9})$$

$$u = \int_0^t k(t) dt \quad (\text{A. 10})$$

que é uma forma mais geral para u . Derivando (A.10),

$$\frac{du}{dt} = k(t) \quad (\text{A. 11})$$

Substituindo (A.8) em (A.11), temos

$$\frac{du}{dt} = A e^{\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta t)}\right)}. \quad (\text{A. 12})$$

Derivando (A.12) em relação à t , temos

$$\frac{d^2u}{dt^2} = A e^{\left(-\frac{E}{R(T_0 + \beta t)}\right)} \left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2}\right). \quad (\text{A. 13})$$

Substituindo (A.8) em (A.13),

$$\frac{d^2u}{dt^2} = k \left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2}\right). \quad (\text{A. 14})$$

Se,

$$q = \frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2} , \quad (\text{A. 15})$$

usando (A.15) em (A.14), obtemos:

$$\frac{d^2u}{dt^2} = qk . \quad (\text{A. 16})$$

Introduzindo a nova variável,

$$y = \frac{E}{R(T_0 + \beta t)} \quad (\text{A. 17})$$

$$dy = -\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2} dt \quad (\text{A. 18})$$

$$dy = -qdt \quad (\text{A. 19})$$

Com isso a equação (A.8) fica

$$k = A e^{(-y)} \quad (\text{A. 20})$$

$$u = \int_{E/RT_0}^y A e^{(-y)} \left(\frac{1}{-q} \right) dy = \frac{Y}{q} (e^{-y} - e^{-\frac{E}{RT_0}}) \quad (\text{A. 21})$$

Se $e^{-y} \gg e^{-\frac{E}{RT_0}}$ então $e^{-y} - e^{-\frac{E}{RT_0}} \approx e^{-y}$ e podemos escrever:

$$u \approx \frac{Y}{q} e^{-y} = \frac{k}{q} \quad (\text{A. 22})$$

Substituindo (A.22) em (A.16),

$$\frac{d^2u}{dt^2} = q^2u . \quad (\text{A. 23})$$

Numa medida experimental por calorimetria exploratória diferencial (DSC), se a taxa de transformação medida é máxima, ou seja, χ é máxima no pico exotérmico, a posição deste é dada pela segunda derivada relação ao tempo, derivando (A.1):

$$\chi = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{A. 1})$$

$$\frac{d\chi}{dt} = -n u^{(n-1)} \frac{du}{dt} (-e^{(-u^n)}) = n u^{(n-1)} \frac{du}{dt} (1 - \chi) \quad (\text{A. 24})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi}{dt^2} = & n[(n-1)u^{(n-2)} \left(\frac{du}{dt}\right)^2 (1-\chi) + u^{(n-1)} \frac{d^2u}{dt^2} (1-\chi) \\ & + u^{(n-1)} \left(\frac{du}{dt}\right) \left(-\frac{d\chi}{dt}\right)] . \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Substituindo (A.24) em (A.25),

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi}{dt^2} = & n \left[(n-1)u^{(n-2)} \left(\frac{du}{dt}\right)^2 (1-\chi) + u^{(n-1)} \frac{d^2u}{dt^2} (1-\chi) \right. \\ & \left. - u^{(n-1)} \frac{du}{dt} \left(n u^{(n-1)} \frac{du}{dt} (1-\chi) \right) \right] \\ \frac{d^2\chi}{dt^2} = & n(1-\chi) \left[(n-1)u^{(n-2)} \left(\frac{du}{dt}\right)^2 + u^{(n-1)} \frac{d^2u}{dt^2} - n u^{2(n-1)} \left(\frac{du}{dt}\right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Dividindo (A.26) por $u^{(n-2)}$ e usando as relações,

$$\frac{u^{2(n-1)}}{u^{(n-2)}} = u^n \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{u^{(n-1)}}{u^{(n-2)}} = u \quad (\text{A.28})$$

obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{d^2\chi}{dt^2}}{u^{(n-2)}} = & n(1-\chi) \left[(n-1) \left(\frac{du}{dt}\right)^2 + u \frac{d^2u}{dt^2} - u^n \left(\frac{du}{dt}\right)^2 n \right] \\ \frac{d^2\chi}{dt^2} = & u^{(n-2)} n(1-\chi) \left[u \frac{d^2u}{dt^2} - \left(\frac{du}{dt}\right)^2 (nu^n - n + 1) \right] . \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Quando a segunda derivada passa pelo zero, a taxa de transformação é máxima e temos da equação A.29 que,

$$0 = u^{(n-2)} n(1-\chi) \left[u \frac{d^2u}{dt^2} - \left(\frac{du}{dt}\right)^2 (nu^n - n + 1) \right] \quad (\text{A.30})$$

$$0 = \left[u \frac{d^2u}{dt^2} - \left(\frac{du}{dt}\right)^2 (nu^n - n + 1) \right] \quad (\text{A.31})$$

$$\frac{u \frac{d^2 u}{dt^2}}{\left(\frac{du}{dt}\right)^2} = (nu^n - n + 1) . \quad (\text{A. 32})$$

Das equação A.11 e A.16 temos,

$$\frac{du}{dt} = k(t) \quad (\text{A. 11})$$

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = qk \quad (\text{A. 16})$$

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = q \frac{du}{dt}. \quad (\text{A. 33})$$

Usando a equação A.23, e rearranjando a equação A.33 na forma:

$$\left(\frac{\frac{d^2 u}{dt^2}}{\frac{du}{dt}}\right)^2 = q^2 \quad (\text{A. 34})$$

obtemos:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = q^2 u \quad (\text{A. 35})$$

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \left(\frac{\frac{d^2 u}{dt^2}}{\frac{du}{dt}}\right)^2 u \quad (\text{A. 36})$$

$$\frac{\frac{d^2 u}{dt^2}}{\left(\frac{du}{dt}\right)^2} u = 1 . \quad (\text{A. 37})$$

Usando a equação A.37 na equação A.32 obtêm – se a relação:

$$(nu^n - n + 1) = 1 \quad (\text{A. 38})$$

$$(nu^n - n) = 0 \quad (\text{A. 39})$$

$$u^n = 1 . \quad (\text{A. 40})$$

Usando o valor da equação A.32 na equação A.1, obtemos o valor de χ_p previsto teoricamente no trabalho de Augis e Bennet[11]:

$$\chi = 1 - e^{-(kt)^n} \quad (\text{A. 1})$$

$$\chi_p = 1 - e^{-1} \quad (\text{A. 41})$$

$$\chi_p = 0,63 \quad (\text{A. 42})$$

Onde χ_p é a fração cristalizada no máximo do pico exotérmico. Deste modo, χ_p é independente de n e β . Na literatura está bem estabelecido que picos de cristalização de sistemas vítreos possuem um máximo de fração convertida (χ_p) na faixa de 0,60 a 0,64 para o modelo JMA [13][7].

A distribuição de temperatura na amostra submetida à análise térmica diferencial (DTA) ou calorimetria exploratória diferencial (DSC) obedece à equação geral de fluxo de calor [8]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\varpi}{\rho c} \nabla^2 T = \frac{1}{\rho c} \left(\frac{dq}{dt} \right). \quad (\text{A.43})$$

T é a temperatura, t é o tempo, e ϖ a condutividade térmica da amostra, ρ a densidade, c seu calor específico, e dq/dt a taxa de calor gerado devido à reação química por unidade de volume. Não existe efeito de calor numa referência termicamente inerte, deste modo a distribuição de temperatura na referência ideal é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varpi_r}{\rho_r c_r} \nabla^2 T. \quad (\text{A.44})$$

Se a amostra é assumida como um cilindro de raio r e infinito comprimento, a temperatura no exterior é

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A.7})$$

A temperatura no centro da referência (T_r) é dada pela integração da equação A.44 nos limites apropriados:

$$T_r = T_0 + \beta t - \frac{\beta \rho_r c_r r^2}{4\varpi_r} \quad (\text{A.45})$$

Na equação equação (A.43), a taxa de geração de calor é uma função da temperatura na amostra ativa. A equação então é uma equação diferencial parcial não linear, e não pode ser resolvida analiticamente. Assumimos que, a mesma condição de vizinhança (taxa de aquecimento constante) a solução que expressa a temperatura no centro da amostra pode ser da forma:

$$T_{amostra} = T_0 + \beta t - f \left(\frac{dq}{dt} \right), \quad (\text{A.46})$$

onde $f \left(\frac{dq}{dt} \right)$ é uma função da taxa de reação a qual também inclui qualquer efeito secundário, tais como, mudanças no volume, densidade ou propriedades

térmicas. A temperatura diferencial é a diferença de temperatura nos centros das duas amostras. A temperatura diferencial, θ , é então dado por,

$$\theta = f \left(\frac{dq}{dt} \right)_{amostra} - \left(\frac{\beta \rho c r^2}{4k} \right)_{referência} \quad (\text{A. 47})$$

e,

$$\frac{d\theta}{dt} = f' \left(\frac{dq}{dt} \right) \left(\frac{d^2q}{dt^2} \right). \quad (\text{A. 48})$$

Quando θ é máximo, $d\theta/dt$ é zero. Esta condição é atingida quando

$$\left(\frac{d^2q}{dt^2} \right) = 0. \quad (\text{A. 49})$$

Se a derivada do calor de absorção é zero, $d\theta/dt$ também é zero. Desde de que a taxa do calor de absorção é proporcional a taxa de reação, a equação A.48 mostra que o pico exotérmico ocorre quando a taxa de reação é máxima. Isso é verdade somente quando a taxa de aquecimento da referência é constante. A solução da equação A.45 pode ser obtida para uma amostra de qualquer forma. Se o material de referência é termicamente inerte. A taxa de aquecimento pode ser a mesma por toda a amostra depois que as condições estacionárias estão estabelecidas.

Muitas reações do tipo sólido $\rightarrow$ sólido + gás, podem ser descritas pela equação,

$$\frac{d\chi}{dt} = A(1 - \chi)^n e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (\text{A. 50})$$

Reações deste tipo podem tomar forma de vários mecanismos, bem como combinações destes mecanismos. Em muitos casos o expoente n é 1 ou fracionário e permanece constante durante boa parte da reação. Se a temperatura aumenta durante a reação, a taxa de reação $d\chi/dt$ alcança um máximo e então retorna para zero quando os reagentes finalizam. O máximo ocorre quando $\frac{d^2\chi}{dt^2}$ é zero. Se a temperatura aumenta a uma taxa constante β , diferenciando-a obtemos:

$$\frac{d\chi}{dt} = A(1 - \chi)^n e^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{A. 50})$$

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = An(1 - \chi)^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}} \left(-\frac{d\chi}{dt} \right) + A(1 - \chi)^n \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right) e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (\text{A. 51})$$

Substituindo $\left(-\frac{d\chi}{dt} \right)$:

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = -An(1-\chi)^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}} \left(A(1-\chi)^n e^{\frac{-E}{RT}} \right) + \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right) A(1-\chi)^n e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (\text{A.52})$$

Se $\frac{d^2\chi}{dt^2} = 0$, temos:

$$\begin{aligned} An(1-\chi)^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}} \left(A(1-\chi)^n e^{\frac{-E}{RT}} \right) &= \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right) A(1-\chi)^n e^{\frac{-E}{RT}} \\ An(1-\chi)^{n-1} e^{\frac{-E}{RT}} &= \left(\frac{\beta E}{RT^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

Quando na temperatura do máximo do pico exotérmico T_p ,

$$\frac{\beta E}{RT_p^2} = An(1-\chi)_p^{n-1} e^{\frac{-E}{RT_p}}. \quad (\text{A.54})$$

A temperatura T_p é a temperatura da amostra em que o pico exotérmico observado na análise térmica diferencial sofre deflexão. A quantidade de material não reagido $(1-\chi)_p$ não é determinada pela análise térmica diferencial.

A integral da equação A.50 resulta:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\chi)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{E\beta} e^{\frac{-E}{RT}} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right). \quad (\text{A.55})$$

Para o caso especial $n = 0$,

$$\chi = \frac{ART^2}{E\beta} e^{\frac{-E}{RT}} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right). \quad (\text{A.56})$$

Para $n = 1$, detalhando o limite do lado esquerdo da equação A.55,

$$\lim_{n \rightarrow 1} \left(\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\chi)^{n-1}} - 1 \right) \right). \quad (\text{A.57})$$

Usando as relações

$$\Theta^x = e^{x \ln \Theta}$$

$$\frac{1}{\Theta^x} = \Theta^{-x}$$

o lado esquerdo fica:

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow 1} \left(\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{e^{(n-1) \ln(1-\chi)}} - 1 \right) \right) \\ \lim_{n \rightarrow 1} \left(\frac{1}{n-1} \left(e^{(-n+1) \ln(1-\chi)} - 1 \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

A equação possui a forma indeterminada $\frac{0}{0}$. Aplicando a regra de L'Hopital, no numerador obtemos:

$$\frac{\partial e^{(-n+1) \ln(1-\chi)}}{\partial n} = e^{(-n+1) \ln(1-\chi)} (-\ln(1-\chi)). \quad (\text{A. 59})$$

No denominador,

$$\frac{\partial(n-1)}{\partial n} = 1. \quad (\text{A. 60})$$

Aplicando o limite:

$$\lim_{n \rightarrow 1} e^{(-n+1) \ln(1-\chi)} (-\ln(1-\chi)) = e^0 (-\ln(1-\chi)) = (-\ln(1-\chi)).$$

Assim, para $n \rightarrow 1$,

$$\ln\left(\frac{1}{1-\chi}\right) = \frac{ART^2}{E\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right). \quad (\text{A. 61})$$

Rearranjando a equação A.54 para:

$$\frac{1}{n(1-\chi)_p^{n-1} e^{\frac{-E}{RT_p}}} = \frac{ART_p^2}{\beta E},$$

substituindo na equação A.55, obtemos:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\chi)_p^{n-1}} - 1 \right) = \left(\frac{1}{n(1-\chi)_p^{n-1} e^{\left(\frac{-E}{RT_p}\right)}} \right) e^{\left(\frac{-E}{RT_p}\right)} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)$$

$$n(1-\chi)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT}{E}. \quad (\text{A. 62})$$

O produto $n(1-\chi)^{n-1}$ é independente de β e também possui um valor muito próximo a unidade, deste modo usando a equação A.54 obtemos a equação proposta por Kissinger,

$$\frac{\beta E}{RT_p^2} = A e^{\frac{-E}{RT_p}} \quad (\text{A. 63})$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p}. \quad (\text{A. 64})$$

Uma comparação dos métodos de Ozawa e Kissinger mostra que ambas cumprem a seguinte equação geral:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^s}\right) = C - \frac{QE}{RT_p} \quad (\text{A. 64. a})$$

Onde s é uma constante e Q é uma constante que depende da escolha de s . Para o método de Kissinger $s = 2$ e $Q = 1$, enquanto que para o método de Ozawa $s = 0$ e $Q = 1,0518$.

$$\ln\beta = C' - 1,0518 \frac{E}{RT_p} \quad (\text{A. 64. b})$$

Esta é a equação proposta por Ozawa.

A A.64 permite o cálculo da energia de ativação sem prévio conhecimento da ordem de reação, realizando várias medidas de análise térmica com diferentes taxas de aquecimento [8][9][16].

O método de Kissinger foi desenvolvido originalmente para a determinação da energia de ativação de reações de n – ordem sem o prévio conhecimento da ordem de reação. Pode-se calcular o valor da energia de ativação (E) de reações que obedecem ao modelo de Johnson – Mehl – Avrami (JMA) sem o conhecimento do coeficiente m ($n = m + 1$). No entanto, a determinação simultânea de ambos os parâmetros (E e m) a partir deste modelo não é possível. Augis e Bennett desenvolveram um novo método complementar ao de Kissinger, que permite o cálculo de m a partir de experimentos não-isotérmicos, a partir de experimentos de DTA e/ou DSC. A seguinte equação foi proposta [7]:

$$m = \frac{2,5RT_m^2}{E \Delta T} \quad (\text{A. 65})$$

Onde T_m é a temperatura do máximo do pico exotérmico, E é a energia de ativação e $\Delta T = \left(T_{\frac{1}{2}}\right)_2 - \left(T_{\frac{1}{2}}\right)_1$ no pico T_m a meia altura. O valor do coeficiente m depende do mecanismo de formação do núcleo e do número das dimensões espaciais que o núcleo cresce, todavia, o erro introduzido por este método não excede 10% para valores de m de <4 e $\frac{E}{RT_m} > 30$, o que engloba a maioria dos casos aonde a lei de JMA é aplicável.

Usualmente, a taxa $\frac{d\chi}{dt}$ é assumida como sendo proporcional à quantidade medida nos experimentos de DSC (fluxo de calor) ou DTA (diferença de temperatura).

$$\frac{d\chi}{dt} = Af(\chi)e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (\text{A. 66})$$

A é o fator pré-exponencial de Arrhenius e $f(\chi)$ é uma função dependente do mecanismo de reação (na equação A.50 foi assumido que $f(\chi) = (1 - \chi)^n$). Para um tratamento não-isotérmico, como dito anteriormente, a temperatura aumenta a uma taxa constante, dada por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{A. 6})$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A. 7})$$

A integração da equação A.66 leva:

$$g(\chi) = \int \left(\frac{d\chi}{f(\chi)} \right) = \frac{1}{\beta} \int_0^T Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT, \quad (\text{A. 67})$$

$g(\chi)$ é uma função dependente do mecanismo de reação. Sendo

$$x = \frac{E}{RT} \quad (\text{A. 68})$$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dT} &= -\frac{E}{RT^2} \\ dT &= \frac{-T^2 R dx}{E} \end{aligned} \quad (\text{A. 69})$$

$$g(\chi) = \frac{-A T^2 R}{\beta E} \int_0^T e^{-x} dx. \quad (\text{A. 70})$$

Como

$$\frac{T^2 R}{E} = \frac{E}{x^2 R} \quad (\text{A. 71})$$

$$g(\chi) = \frac{-AE}{\beta R} \int_0^T \frac{e^{-x}}{x^2} dx. \quad (\text{A. 72})$$

Realizando a mudança nos limites de integração, obtemos:

$$g(\chi) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (\text{A. 73})$$

A integral de $\frac{e^{-x}}{x^2}$ não possui solução simples. Existem na literatura várias séries convergentes para essa expressão. A quarta aproximação racional proposta por Senum e Yang com correção proposta por Flynn mostra exatidão de $>10^{-5} \%$ para $\frac{E}{RT} > 20$ [13].

$$p(x) = \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) h(x) \quad (\text{A.74})$$

$$h(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (\text{A.75})$$

Com a integral de $p(x)$ podemos fazer:

$$g(\chi) = \frac{AE}{\beta R} \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) h(x) \quad (\text{A.76})$$

$$g(\chi) = \frac{AT}{\beta} \left(e^{\frac{-E}{RT}}\right) h(x) . \quad (\text{A.77})$$

A segunda derivada da equação da taxa de reação no estado sólido fornece a posição do máximo do pico exotérmico:

$$\frac{d\chi}{dt} = Af(\chi)e^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{A.66})$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d\chi}{dt} = Af(\chi)e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \quad (\text{A.78})$$

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = \left(Af(\chi)e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}}\right) \left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2}\right) + A \frac{\partial f(\chi)}{\partial t} e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \quad (\text{A.79})$$

$$\frac{\partial f(\chi)}{\partial t} = \left(\frac{df(\chi)}{d\chi}\right) \left(\frac{d\chi}{dt}\right). \quad (\text{A.80})$$

Substituindo a equação A.79 em equação A.78, obtemos:

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = Af(\chi)e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2}\right) + A \left(\frac{df(\chi)}{d\chi}\right) \left(\frac{d\chi}{dt}\right) e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \quad (\text{A.81})$$

e colocando em evidência $d\chi/dt$,

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = \frac{d\chi}{dt} \left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2}\right) + A \left(\frac{df(\chi)}{d\chi}\right) \left(\frac{d\chi}{dt}\right) e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}}$$

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} = \frac{d\chi}{dt} \left[\left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2} \right) + A \left(\frac{df(\chi)}{d\chi} \right) e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \right]. \quad (\text{A.82})$$

Quando $\frac{d^2\chi}{dt^2}$ é zero (equação A.81), ocorre o máximo da taxa de reação, à temperatura T_m e fração da reação χ_m .

Considerando agora:

$$\frac{d\chi}{dt} \left[\left(\frac{E\beta}{R(T_0 + \beta t)^2} \right) + A \left(\frac{df(\chi_m)}{d\chi} \right) e^{\frac{-E}{R(T_0 + \beta t)}} \right] = 0 \quad (\text{A.83})$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d\chi}{dt} \left[\left(\frac{E\beta}{RT_m^2} \right) + A \left(\frac{df(\chi_m)}{d\chi_m} \right) e^{\frac{-E}{RT_m}} \right] = 0 \quad (\text{A.84})$$

Rearranjando a equação A.77 para:

$$\frac{g(\chi)\beta}{ATh(\chi)} = e^{\frac{-E}{RT_m}} \quad (\text{A.77})$$

Substituindo na equação A.84, obtemos:

$$\left(\frac{E}{RT_m} \right) + A \left(\frac{df(\chi_m)}{d\chi_m} \right) \frac{g(\chi_m)}{h(\chi_m)} = 0 \quad (\text{A.85})$$

Como $x_m = E/RT_m$

$$1 + A \left(\frac{df(\chi_m)}{d\chi_m} \right) \frac{g(\chi_m)}{h(\chi_m)x_m} = 0. \quad (\text{A.86})$$

Os valores de x_m no máximo da taxa de reação podem ser obtidos pela solução da equação A.86, assumindo diferentes modelos cinéticos.

A taxa de reação no pico máximo exotérmico de DTA ou DSC é o dobro da taxa medida à meia altura, então:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\chi}{dt} \right)_{\chi=\chi_m} = \left(\frac{d\chi}{dt} \right)_{\chi=\chi_{0.5}} \quad (\text{A.87})$$

Usando a equação A.66 obtemos,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} Af(\chi_m) e^{\frac{-E}{RT_m}} &= Af(\chi_{0.5}) e^{\frac{-E}{RT_{0.5}}} \\ \frac{1}{2} f(\chi_m) e^{\frac{-E}{RT_m}} &= f(\chi_{0.5}) e^{\frac{-E}{RT_{0.5}}} \end{aligned} \quad (\text{A.88})$$

Com $T_{0.5}$ e $\chi_{0.5}$ correspondendo à temperatura e à fração reagida na metade do máximo do pico exotérmico, respectivamente.

Como mostrado anteriormente, a equação A.77, pode ser escrita,

$$e^{\frac{-E}{RT_{0.5}}} = \frac{g(\chi_{0.5})\beta}{AT h(\chi_{0.5})}, \quad (\text{A. 89})$$

e substituindo as equação A.77 e A.89 na equação A.88, obtemos:

$$\frac{1}{2}f(\chi_m) \frac{g(\chi)}{h(\chi)} = f(\chi_{0.5}) \frac{g(\chi_{0.5})}{h(\chi_{0.5})}. \quad (\text{A. 90})$$

Na metade do pico máximo, a condição deve ser cumprida:

$$f(\chi_{0.5})_1 e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_1}} = f(\chi_{0.5})_2 e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_2}}, \quad (\text{A. 91})$$

onde $(\chi_{0.5})_1$, $(T_{0.5})_1$ e $(\chi_{0.5})_2$, $(T_{0.5})_2$ são a fração reagida e a temperatura na meia altura do pico máximo antes e depois, respectivamente, do pico máximo do DTA ou DSC (figura A.1). Isso é verdade para uma taxa linear de conversão.

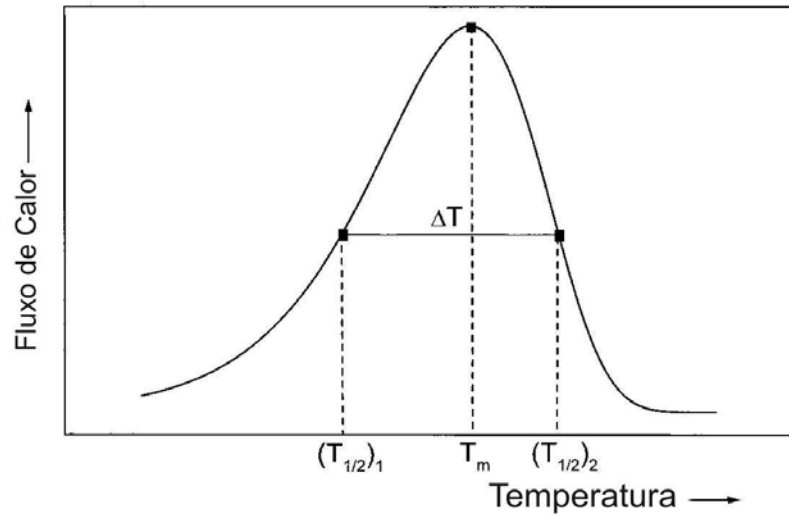


Figura A.1: Representação da análise da meia altura do pico de uma curva não-isotérmica típica (adaptado da Ref.[13]).

Rearranjando a equação A.91 para a forma:

$$\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} = \frac{e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_1}}}{e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_2}}} \quad (\text{A. 91})$$

Usando a equação A.91 na forma logarítmica:

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \ln \left[\frac{e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_1}}}{e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_2}}} \right] \quad (\text{A. 92})$$

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \ln \left(e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_1}} \right) - \ln \left(e^{\frac{-E}{R(T_{0.5})_2}} \right)$$

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \frac{E}{R(T_{0.5})_2} - \frac{E}{R(T_{0.5})_1}$$

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{(T_{0.5})_2} - \frac{1}{(T_{0.5})_1} \right)$$

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \frac{E}{R} \left(\frac{(T_{0.5})_1 - (T_{0.5})_2}{(T_{0.5})_2(T_{0.5})_1} \right).$$

Como

$$\Delta T = (T_{0.5})_2 - (T_{0.5})_1, \quad (\text{A. 93})$$

$$\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_2}{f(\chi_{0.5})_1} \right] = \frac{-E\Delta T}{R(T_{0.5})_2(T_{0.5})_1}$$

$$\frac{R(T_{0.5})_2(T_{0.5})_1}{E\Delta T} = \frac{1}{\ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_1}{f(\chi_{0.5})_2} \right]}. \quad (\text{A. 94})$$

$$\frac{R(T_{0.5})_2(T_{0.5})_1}{E\Delta T} = \ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_1}{f(\chi_{0.5})_2} \right]^{-1}. \quad (\text{A. 94})$$

Multiplicando-se ambos os lados da equação A.94 por:

$$\frac{1}{x_m^2} = \left(\frac{RT_m}{E} \right)^2, \quad (\text{A. 95})$$

obtemos

$$\left(\frac{RT_m}{E} \right)^2 \frac{R(T_{0.5})_2(T_{0.5})_1}{E\Delta T} = \left(\frac{RT_m}{E} \right)^2 \ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_1}{f(\chi_{0.5})_2} \right]^{-1}. \quad (\text{A. 96})$$

Usando as relações:

$$(x_{0.5})_1 = \frac{E}{R(T_{0.5})_1} \quad (\text{A. 97})$$

$$(x_{0.5})_2 = \frac{E}{R(T_{0.5})_2} \quad (\text{A. 98})$$

$$\frac{T_m^2 R}{E\Delta T(x_{0.5})_2(x_{0.5})_1} = \left(\frac{RT_m}{E} \right)^2 \ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_1}{f(\chi_{0.5})_2} \right]^{-1} \quad (\text{A. 99})$$

$$\frac{T_m^2 R}{E \Delta T} = \frac{(x_{0.5})_2 (x_{0.5})_1}{x_m^2} \ln \left[\frac{f(\chi_{0.5})_1}{f(\chi_{0.5})_2} \right]^{-1} = C. \quad (\text{A. 100})$$

A equação A.100 também deve ser uma constante. Se compararmos com equação A.65 e A.100 são semelhantes se $C = m/2,5$, então, para reações que obedeçam ao modelo de JMA, ambas são idênticas se a condição de C for cumprida. Conhecendo as equações algébricas para $\left(\frac{df(\chi)}{d\chi}\right)$, $g(\chi)$ e $h(x)$ e usando a equação A.86, podemos obter os valores de $(x_{0.5})_1$, $(x_{0.5})_2$ e x_m . É importante notar que a equação A.100 é válida para qualquer modelo cinético.

Referências

- [1] **Padilha, Angelo Fernando.** *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades.* Curitiba : Hemus Ed. S.A., 2000.
- [2] **McMillan, P. W.** *Glass Ceramics.* London : Academic Press, 1979. 0-12-485660-8
- [3] Swallen S. F. et al; Organic Glasses with Exceptional Thermodynamic and Kinetic Stability, **Science**, 315, (2007), 353.
- [4] Avrami, M.; Kinetics of phase change. I General theory, **Journal of Chemical Physics**, 7 (1939) 1103–1112.
- [5] Avrami, M.; Kinetics of phase change. II Transformation–time relations for random distribution of nuclei, **Journal of Chemical Physics**, 8 (1940) 212–224.
- [6] Avrami, M.; Granulation phase change, and microstructure: kinetics of phase change, **Journal of Chemical Physics**, 9 (1941) 177–184.
- [7] Malek, J.; “The Applicability of Johnson–Mehl–Avrami Model in the Thermal Analysis of the Crystallization Kinetics of Glasses,” **Thermochimica Acta**, 267, 61–73 (1995).
- [8] Kissinger, H. E.; “*Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*” **Analytical Chemistry**, 29 11 (1957) 1702-1706. DOI: 10.1021/ac60131a045
- [9] **Christian, J.W.** *The theory of transformations in metals and alloys.* The Netherlands. Pergamon, 2002. 0-08-044019-3.
- [10] Bansal, N. P., Doremus, R. H., Bruce, A. J. and Moynihan, C. T.; *Kinetics of Crystallization of ZrF_4 – BaF_2 – LaF_3 glass by Differential Scanning Calorimetry.* **Journal of the American Ceramic Society**, (66) (1983) 233-238.
- [11] Augis, J. A.; Bennett, J. D.; Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method. **Journal of Thermal Analysis**. 13[2], 1978, 283-292
- [12] **Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.** *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science.* West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 1999. 0 471 98362 4.
- [13] Gotor, F. J.; Criado, J M.; Málek, J.; “Limitations of the Augis and Bennett Method for Kinetic Analysis of the Crystallization of Glasses and Conditions for Correct Use”, **Journal of the American Ceramic Society** (84) [8] (2001) 1797–1802.
- [14] Starink, M.,J.; “A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate”, **Thermochimica Acta**, 288 (1996) 97-104.
- [15] Ozawa, T.; “A new method of analyzing thermogravimetric data”, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 38, 11(1965),1881-1886.
- [16] Malecki, B; Prochowska-Klisch, B.; “Wojciechowski, K., T.; Determination of the kinetic parameters of chemical reactions on the basis of non – isothermal measurements: A critical review”, **Journal of Thermal Analysis**, (54) (1998) 399-406.
- [17] Roduit, B., Maciejewski, M., Baiker, A.; “Influence of experimental conditions on the kinetic parameters of gas - solid reactions parametric sensitivity of thermal analysis”, **Thermochimica Acta**, 282/283 (1996) 101-119.
- [18] **Bamford, C., H.; Tipper, C., H., H.;** *Comprehensive Chemical Kinetics*, New York, Elsevier, V. 22, 1980.
- [19] **Brown, Michael E.** *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications.* New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. Vol. 1. 1 402 00472 9.
- [20] **Ricardo Schneider;** Materiais híbridos formados por nanofilmes moleculares depositados sobre nanofilmes metálicos produzidos por processo *bottom-up* em substratos vítreos para uso como parte ativa de nanodispositivos, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- [21] Málek, J.; “Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials”, **Thermochimica Acta**, 355 (2000) 239-253.
- [22] Yang, J., Miranda, R., Roy, C.; “Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers” **Polymer Degradation and Stability**, 73 (2001) 455 – 461.
- [23] **Luciano Avallone Bueno,** Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorogermanatos. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Unesp, Araraquara, 1999.
- [24] Waterhouse, G. I. N., Bowmaker G. A., Metson, J. B.; The thermal decomposition of silver (I, III) oxide : A combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 3 (2001) 3838 – 3845.

- [25] Slager, T. L., Lindgren, B. J., Mallmann, A. J., Greenler, R. G.; The infrared spectra of the oxides and carbonates of silver, **The Journal of Physical Chemistry**, 76, n6 (1972) 940 – 944.
- [26] Baskaran, G. S., Flower, G. L., Rao, D. K., Veeraiyah, N.; Structural role of In_2O_3 in $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-As}_2\text{O}_3$ glass system by means of spectroscopic and dielectric studies, **Journal of Alloys and Compounds**, 431 (2007) 303–312.
- [27] Moustafa, Y. M., El-Egili, K.; Infrared spectra of sodium phosphate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids** 240 (1998) 144-153.
- [28] Patnaik, Pradyot, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, 2002. ISBN 0-07-049439-8.
- [29] Gilmara Gonzaga Pedrosa, Filmes Nanoestruturados de Prata Autoformados por Difusão Térmica de Nanopartículas em Substratos Vítreos Ativos. *Tese de Doutorado*. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
- [30] Sigaev, V. N., Gregora, I., Pernice, P., Champagnon, B., Smelyanskaya, E. N., Aronne, A., Sarkisov, P. D.; Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy, **Journal of Non-Crystalline Solids** 279 (2001) 136 -144.
- [31] Paulain, M.; Crystallization in fluoride glasses, **Thermochimica Acta**, 280/281 (1996) 343-351.
- [32] Sun, N., X., Liu, X., D., Lu, K.; An explanation to the anomalous Avrami exponent, **Scripta Materialia**, 34 (8) (1996) 1201-1207.
- [33] Maier, Stefan A., *Plasmonics: Fundamentals And Applications*, United Kingdom, Springer, 2007, ISBN 0-387-33150-6.
- [34] Fei Z., Zhi-Yuan L., Ye L., Younan X.; Quantitative Analysis of Dipole and Quadrupole Excitation in the Surface Plasmon Resonance of Metal Nanoparticles, **Journal of Physical Chemistry C**, 112 (2008) 20233–20240.
- [35] Tominaga, J.; The application of silver oxide thin films to Plasmon Photonic devices, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 15 (2003) R1101 – R1122.
- [36] Cai W., Zhong H. and Zhang L.; Optical measurements of oxidation behavior of silver nanometer particle within pores of silica host, **Journal of Applied Physics**, 83 (1998) 1705-10.
- [37] Hübert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U.; Hydrogen sensors – A review, **Sensors and Actuators B** 157 (2011) 329–352.
- [38] Boon-Brett L., Bousek J., Black G., Moretto P., Castello P., Hübert T., Banach U.; Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications, **International Journal of Hydrogen Energy** 35 (2010) 373–384.
- [39] Lundström I., Ederth T., Kariis H., Sundgren H., Spetz A. and Winquist F.; Recent developments in field-effect gas sensors **Sensors and Actuators B** 23 (1995) 127-133.
- [40] Karlsson J., Armgarth M., Odman S. and Lundström, I.; Palladium Gate Metal-Oxide-Semiconductor Oxygen Sensors **Analytical Chemistry** 62 (1990) 542-544.