

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Bruna Borges Nascimento

Vidros multifuncionais para aplicação em fotônica.

Araraquara

2024

Bruna Borges Nascimento

Vidros multifuncionais para aplicação em fotônica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Marcelo Nalin.

Co-orientadora: Juliane Resges Orives

Araraquara

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

N244v	Nascimento, Bruna Borges Vidros multifuncionais para aplicação em fotônica / Bruna Borges Nascimento. -- Araraquara, 2024 51 f. : il. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientador: Marcelo Nalin Coorientadora: Juliane Resges Orives 1. Engenharia Química. 2. Fotônica. 3. Nanopartículas. 4. Fosfatos. 5. Óptica magnética. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

Bruna Borges Nascimento

Vidros multifuncionais para aplicação em fotônica.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 10 de dezembro de 2024

Banca examinadora

Prof. Dr. Marcelo Nalin

Prof. Dr. Adelino Vieira de Godoy Netto

Prof^a. Dr^a Kelly Johana Dussán Medina

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente minha família por todo o suporte e apoio durante esses 5 anos de graduação, em especial meus pais, Isabel e Erverton, e meus irmãos, Thaís, Luisa e Caio, que sempre incentivaram meus sonhos e nunca me deixaram desistir.

E à Nina pelo companheirismo e por sempre estar ao meu lado.

Agradeço também a família que fiz em Araraquara: Giulia, Maria Fernanda, Pedro, William e Yves. Obrigada por deixarem tudo mais leve, sempre juntos nos altos e baixos.

Agradeço ao Guilherme por todo carinho, ajuda, motivação, conselhos e por estar comigo em todos os momentos.

Agradeço meus amigos de Cruzeiro, que me acompanharam desde antes do início dessa jornada. Obrigada por serem tanto, mesmo de longe.

Agradeço aos grupos Fotônicos e Lavie por me receberem de braços abertos como aluna de Iniciação Científica e por proporcionarem meus primeiros passos na Ciência.

Agradeço minha co-orientadora Juliane por toda paciência, didática, suporte e por estar sempre disponível para ensinar.

Agradeço meu orientador Marcelo por todo aprendizado e pelas aulas que me despertaram o interesse na ciência dos vidros. Obrigada pela excelente orientação, pelo incentivo e por acreditar nos trabalhos dos alunos.

Agradeço aos órgãos de fomento à pesquisa CNPq e FAPESP pelo apoio.

Por fim, agradeço a todos os amigos que fiz no caminho e a todos os professores que, de muitas formas, contribuíram para que eu chegasse até aqui.

*A scientist in his laboratory is not a mere-technician:
He is also a child confronting natural phenomena
that impress him as though they were fairy tales.
(Maria Skłodowska-Curie)*

RESUMO

O principal objetivo deste projeto é a obtenção e estudo estrutural de vidros que contenham nanopartículas magnéticas monodispersas, incluindo a determinação e análise de suas propriedades. O trabalho apresenta a síntese para duas diferentes matrizes vítreas de fosfato: uma partindo do coacervato formado por cloreto de cálcio e polifosfato de sódio como precursor, e a outra utilizando os reagentes SnF_2 , SnO , NaF e P_2O_5 , obtendo-se um vidro de baixa temperatura de fusão com uma vasta gama de aplicações. As nanopartículas escolhidas para análise foram de CoPt, devido às suas propriedades magnéticas, além de boa estabilidade química e resistência à corrosão. A síntese destas foi feita a partir do método de redução de precursores metálicos, sendo os precursores utilizados o acetilacetato de cobalto II e o acetilacetato de platina, além de oleilamina. Para preservar as propriedades das nanopartículas durante a obtenção do vidro, foi feito o recobrimento com sílica a fim de se construir uma camada protetora ao seu redor, sendo a sílica utilizada devido à sua estabilidade química e transparência óptica. O resultado obtido foram nanopartículas recobertas com formato controlado e próximo ao esférico, além de uma boa distribuição de tamanho. Também apresentaram uma boa monodispersão nas cascas de sílica, na qual a maioria das cascas possuía 1 núcleo de nanopartícula. Diante disso, foram preparadas 5 amostras vítreas a partir do coacervato com diferentes concentrações de nanopartículas core@shell, sendo uma delas pura, e os resultados obtidos foram vidros com boa transparência e sem bolhas aparentes. Para os vidros fluorofosfato, foi sintetizada uma amostra pura e uma contendo 0,29% em massa de nanopartículas, sendo observada uma melhora com relação à higroscopicidade de sua estrutura. Ambas as composições se mostraram interessantes e prósperas, abrindo caminhos para diversas aplicações na Fotônica, especialmente envolvendo vidros com propriedades magnéticas a partir de metodologias desenvolvidas durante a execução deste trabalho, não constando na literatura. Os vidros fluorofosfatos serão posteriormente estudados com relação a aplicações para impressão 3D, dada sua baixa temperatura de fusão.

Palavras-chave: vidros fosfato; vidros fluorofosfato; nanopartículas; cobalto-platina; core@shell.

ABSTRACT

The central objective of this project is to obtain and study the structure of glasses containing monodisperse magnetic nanoparticles, including the determination and analysis of their properties. This work presents relatively simple syntheses for two different phosphate glass matrices: one starting from the coacervate formed by calcium chloride and sodium polyphosphate as precursors, and the other one uses the reactants SnF_2 , SnO , NaF , and P_2O_5 , resulting in a low melting temperature glass with a wide range of applications. The chosen nanoparticles for analysis were cobalto-platin (CoPt), due to their magnetic properties, as well as good chemical stability and resistance to corrosion. Their synthesis was performed using the method of reducing the metallic precursors (cobalt II acetylacetonate and platinum acetylacetonate) along with oleylamine. To preserve their properties during the glass formation, a silica layer was added as a protection around them, because of its chemical stability and optical transparency. The obtained results were nanoparticles with controlled shape close to spherical and a narrow size distribution. They also exhibited good monodispersity in the silica shells, in which most shells had one nanoparticle core. Therefore, five glass samples were prepared from the coacervate with different concentrations of core@shell nanoparticles, one of them containing no nanoparticles, and the obtained results were glasses with good transparency and no visible bubbles. For the fluorophosphate glasses, a sample containing no nanoparticles and a sample containing 0,29% in mass of nanoparticles were synthesized, showing an improvement in their hygroscopicity. Regarding the nanoparticles, they have a controlled shape close to spherical and narrow size distribution. They also exhibited good monodispersity in the silica shells, in which most shells had one nanoparticle core. Both compositions proved to be interesting and promising, paving the way for various applications in Photonics, especially involving glasses with magnetic properties as from methodologies that were developed during the execution of this work. The fluorophosphate glasses will later be studied regarding possible applications for 3D printing, due to their low melting point.

Keywords: phosphate glasses; fluorophosphate glasses; magnetic nanoparticles; cobalt-platin; core@shell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura da sílica em sua forma a) cristalizada e b) vítrea	12
Figura 2 - Gráfico temperatura vs. volume para a formação de um vidro ou cristal	13
Figura 3- Representação esquemática de moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.....	13
Figura 4- Tetraedros PO_3^{-4} com diferentes graus de condensação Q_n	15
Figura 5- Célula unitária da fase L12 da nanopartícula de CoPt	18
Figura 6- Modelo clássico do mecanismo de LaMer para crescimento de nanopartículas	19
Figura 7- Nanopartículas de Fe_2O_3 recobertas com sílica	22
Figura 8- Esquema representativo do Efeito Faraday.....	23
Figura 9- Representação da síntese do vidro a partir do coacervato.....	24
Figura 10 - Esquema da síntese do vidro fluorofosfato (VF)	25
Figura 11- Representação da síntese das nanopartículas de CoPt	26
Figura 12- Representação do recobrimento das nanopartículas com sílica	27
Figura 13 - Representação da obtenção das amostras vítreas de coacervato dopadas com nanopartículas recobertas	28
Figura 14 - Representação da obtenção das amostras vítreas de fluorofosfato dopadas com nanopartículas recobertas	28
Figura 15- Microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das nanopartículas antes do recobrimento.	31
Figura 16- Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas com 4 mL de TEOS durante o recobrimento.....	32
Figura 17- Microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das nanopartículas recobertas com sílica	33
Figura 18- Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas com agitação durante toda a síntese	34
Figura 19- Difração de raios x das nanopartículas CoPt@SiO_2	34
Figura 20- Espectro na região do IV após 3 lavagens e extração do surfactante.....	35
Figura 21- Foto para representar transparência dos VCs contendo 0%, 0,15%, 0,31%, 0,62% e 1,25% em massa de nanopartículas.....	36
Figura 22- Espectros de absorbância na região do UV-Vis obtidos para os VCs contendo 0%, 0,15%, 0,31%, 0,62% e 1,25% em massa de nanopartículas CoPt@Si	37
Figura 23 - Microscopia eletrônica de transmissão do vidro coacervato contendo 1,25% em massa de nanopartículas.....	37
Figura 24- Foto da amostra vítrea mostrando a transparência do VF	38
Figura 25- Calorimetria exploratória diferencial da amostra de vidro fluorofosfato.....	39
Figura 26- Ressonância magnética nuclear de fósforo da amostra de vidro fluorofosfato	40
Figura 27- Espectroscopia RAMAN para a estrutura do vidro fluorofosfato	41
Figura 28- Vidro fluorofosfato contendo 0,29% de CoPt@SiO_2 em massa.....	41
Figura 29- Espectros de absorbância da região do UV-VIs para os vidros fluorofosfato puro e contendo 0,29% de CoPt@SiO_2	Erro! Indicador não definido.
Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão do vidro fluorofosfato contendo 0,29% em massa de nanopartículas.....	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Síntese das amostras vítreas de fosfato	24
3.1.1	Vidros Coacervato (VCs)	24
3.1.2	Vidros Fluorofosfato	25
3.2	Síntese das nanopartículas	26
3.3	Recobrimento das nanopartículas com sílica	26
3.4	Síntese dos vidros dopados com nanopartículas de CoPt recobertas com sílica	27
3.4.1	Vidros Coacervatos	27
3.4.2	Vidros Fluorofosfato	28
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
4.1	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	29
4.2	Difração de Raios X	29
4.3	Espectroscopia na região do Infravermelho	29
4.4	Espectroscopia na região do UV-Vis	29
4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
4.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	30
4.7	Espectroscopia de espalhamento RAMAN	30
5	RESULTADOS	31
5.1	Nanopartículas de CoPt	31
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	31
5.1.2	Difração de Raios X	34
5.1.3	Espectroscopia na região do Infravermelho	35
5.2	Amostras vítreas	36
5.2.1	Vidros Coacervato (VCs)	36
5.2.1.1	Vidros coacervato (VCs) contendo CoPt@Si	36
5.2.1.1.1	Espectroscopia na região do UV-Vis	36
5.2.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	37
5.2.2	Vidros fluorofosfatos (VFs)	38
5.2.2.1	Vidros fluorofosfatos (VFs) puros	38
5.2.2.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
5.2.2.1.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
5.2.2.1.3	Espectroscopia RAMAN	40
5.2.2.2	Vidros fluorofosfato (VFs) contendo CoPt@Si	41
5.2.2.2.1	Espectroscopia na região do UV-Vis	42
5.2.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	43
6	CONCLUSÃO	44
7	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICE – Apresentação de Trabalhos	50

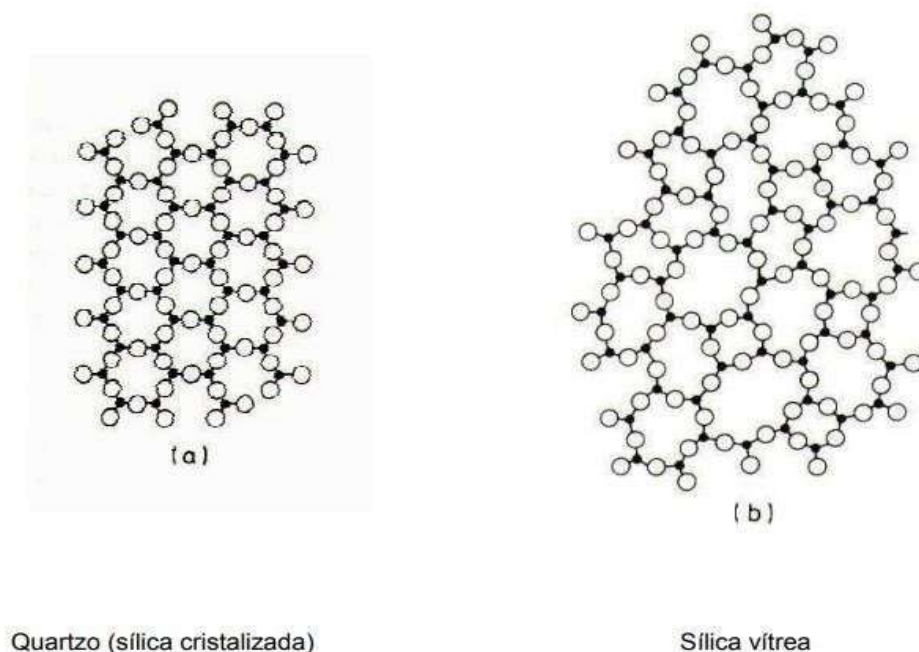
1 INTRODUÇÃO

Os vidros possuem longa uma história datada de mais de 5000 anos e têm papel fundamental no desenvolvimento tecnológico da sociedade, sendo considerados um dos principais propulsores da civilização moderna a partir de seus avanços científicos e tecnológicos, que incluem arquitetura, transporte, medicina, energia, exploração científica, a comunicação e exibição de informações, entre outros. São caracterizados como um material extremamente versátil e dotado de propriedades técnicas distintas, as quais promovem uma vasta gama de aplicações a partir de uma grande diversidade de composições. Atualmente estão muito presentes no cotidiano, tanto no contexto doméstico, quanto em finalidades alta tecnologia, como fibras óticas, celulares, painéis solares, sensores magneto-ópticos, etc ^[1-3]

A palavra "vidro" tem sido tradicionalmente associada a produtos de um processo de fusão que foram resfriados até se tornarem rígidos sem cristalizar, sendo essa uma definição que é usada em vários procedimentos na tecnologia desse material. Nesse contexto, a definição do que é vidro é algo que gera controvérsias até os dias atuais, já que existem diversas variações na literatura científica. Zanotto e Mauro ^[2] definem os vidros como materiais que existem abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), são termodinamicamente instáveis e espontaneamente relaxam para o estado de líquido super-resfriado em qualquer temperatura diferente de zero. Por definição, os vidros podem ser obtidos a partir de compostos inorgânicos, orgânicos ou metálicos, independente da metodologia utilizada para sua preparação. ^[4]

De acordo com Zachariasen^[5], as estruturas para os estados cristalinos e não cristalinos devem ser constituídas pelas mesmas unidades básicas, diferenciando-se pelas suas orientações espaciais, mas tendo energias semelhantes. Os vidros, ao contrário dos cristais, possuem suas unidades básicas organizadas de maneira não periódica em uma rede tridimensional, apresentando apenas certa ordem local. Como todos os átomos do vidro são divergentes com relação à estrutura, a energia necessária para separar um átomo da rede será diferente para cada um deles, enquanto que, para um cristal, os átomos têm estruturas equivalentes e, portanto, a partir da energia requerida, todos os átomos são desincorporados simultaneamente. Em suma, diferenciam-se dos cristais pela ausência de simetria e uniformidade em sua estrutura, como pode ser observado na Figura 1. ^[5,6]

Figura 1- Representação da estrutura da sílica em sua forma a) cristalizada e b) vítrea



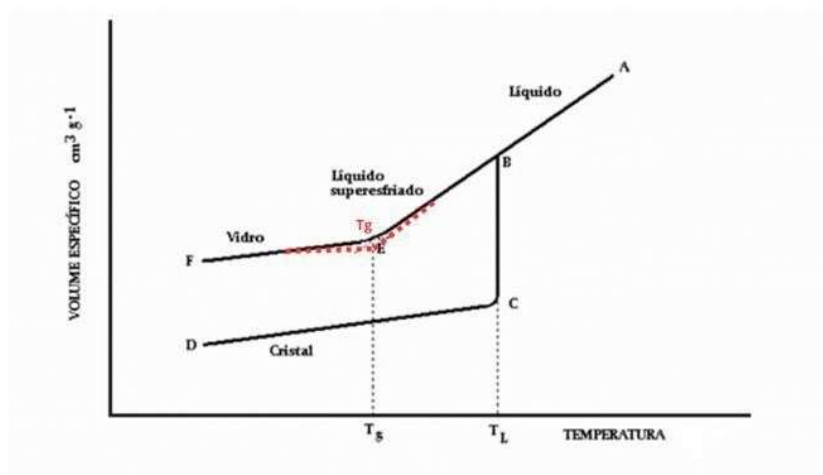
Fonte: Akerman^[6]

Segundo o trabalho de Gupta^[7], um sólido que não se classifica como cristalino não é necessariamente um vidro, podendo ser também um sólido amorfo. O que os diferencia é que um sólido amorfo possui uma estrutura diferente de seu líquido original, enquanto que um vidro possui ordem de curto alcance semelhante à de seu líquido metaestável original, além de apresentar o fenômeno da transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea caracteriza-se como a passagem do vidro do estado sólido para o estado visco-elástico, termodinamicamente instável e é considerada a propriedade mais importante desse material, pois permite que, a partir de sua composição, os vidros possam ser moldados em diversos formatos sob diferentes temperaturas, possibilitando seu uso em uma ampla variedade de aplicações. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada sem apresentar uma deformação permanente.

A fim de se compreender melhor o fenômeno da transição vítrea, é importante analisar o gráfico de volume-temperatura para vidros, muito utilizado para explicar a obtenção de vidros produzidos através do método de *melt-quenching*, ou fusão-resfriamento. Esse processo consiste em fundir a mistura dos reagentes de partida, seguida de rápido resfriamento, para que ocorra um choque térmico, resultando na solidificação.^[7-9]

Figura 2 - Gráfico temperatura vs. volume para a formação de um vidro ou cristal.

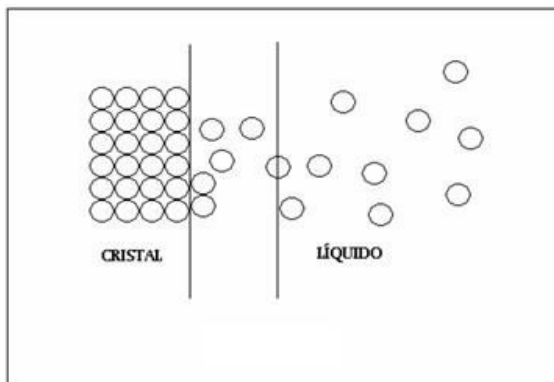


Fonte: Adaptado de Akerman [6].

No ponto A exibido na Figura 2, o material se configura como um líquido estável e, à medida que se diminui a temperatura, ele se aproxima da temperatura de fusão (B) enquanto sua densidade aumenta, visto que o grau de agitação das moléculas é menor e, o que implica em um menor volume sem alteração na massa. [6]

Em um resfriamento lento, ao atingir a temperatura de fusão (ponto C), as moléculas que antes se comportavam de maneira desordenada no estado líquido passam a se ordenar no estado sólido, se aproximando de um cristal. Nessa situação, o material continua a ser resfriado após cristalização, seguindo para o ponto D, sendo possível notar novamente uma diminuição no volume, conforme é demonstrado na Figura 3. [6]

Figura 3- Representação esquemática de moléculas de um material passando do estado líquido, desorganizado, para o estado sólido cristalino, organizado.



Fonte: Akerman. [6]

Uma outra situação constitui em um resfriamento sendo feito de maneira rápida a partir do ponto B, não havendo tempo para que as moléculas do líquido se organizem na passagem para o estado sólido e constituam cristais. Nesse caso, é obtido um líquido superresfriado, onde a redução de volume só continua devido à diminuição do agitação térmico advinda da diminuição da temperatura, não ocorrendo a cristalização. [6]

Assim, é observado, a partir do ponto E, um grande aumento na viscosidade, o que faz com que, embora continue apresentando características de um líquido (suas moléculas sem arranjo definido e amontoadas), o material passe a se comportar de maneira semelhante a um sólido não cristalino. É nesse ponto E que se tem a temperatura de transição vítrea (T_g): abaixo dela, o material se comporta como um sólido e, acima dela, como um líquido, não havendo processo de cristalização. Dessa maneira, os vidros são materiais que apresentam esse fenômeno. É importante ressaltar que a T_g não é um ponto fixo, mas sim uma faixa (pontilhado em vermelho na Figura 2), dentro da qual esta pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento do material. [6-9]

A partir dessa análise, nota-se que os vidros apresentam propriedades que se assemelham mais à classificação de um líquido superresfriado do que a um sólido. No entanto, Zanoto e Gupta [10] demonstraram que uma janela de vidro com composição sílica-cal-soda e T_g de aproximadamente 550 °C relaxa em direção ao líquido super-resfriado em escalas de tempo geológicas, mas em uma escala de tempo humana o material apresenta dureza e quebra como um sólido. Sendo assim Zanoto e Mauro [3], definiram vidro como o estado condensado da matéria, não cristalino e em desequilíbrio, que exibe uma transição vítrea, sendo sua estrutura similar ao seu líquido superresfriado equivalente (LSR) e que relaxa espontaneamente até o estado de LSR. [3,10,11]

Na fotônica, os vidros se destacam devido à versatilidade intrínseca de suas propriedades ópticas e estruturais, que podem ser manipuladas a partir da composição química desses materiais, possibilitando aplicações nas mais diversas áreas. [4]

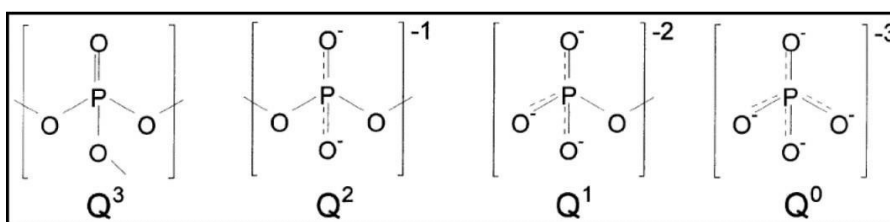
Uma composição que vem atraído muita atenção da comunidade científica é a dos vidros fosfato. Estes são vidros óxidos que possuem ligações iônicas P-O, alta transparência no UV-Vis, alto coeficiente de expansão térmica, baixa temperatura de fusão e baixa temperatura de transição vítrea, sendo essa muito inferior à dos vidros convencionais, podendo chegar a 100 °C, enquanto que um vidro boro-silicato tem sua T_g por volta de 500 °C. Esses materiais são de alta importância tecnológica, tendo sua utilização superada apenas pelos boro-silicatos. Apresentam grande importância para aplicações práticas industriais e em engenharia, como

hospedeiros de resíduos nucleares, aplicações no campo da fotônica como hospedeiros de íon terras raras para vidros laser, amplificadores ópticos, fibras e lentes ópticas, entre outros. [12-15]

As unidades básicas de estrutura dos vidros fosfato são os tetraedros (PO_4) que resultam da formação de orbitais híbridos sp^3 pelos elétrons mais externos do P ($3s^2 3p^3$). Esses tetraedros se conectam por meio de ligações covalentes com oxigênio para formar ânions fosfato. O fosfato é um íon pentavalente e a formação de um tetraedro de fósforo-oxigênio com 4 oxigênios ligados é impraticável, apresentando carga +1. Por conta disso, essas conexões acontecem por compartilhamento de 3 ligações simples e uma ligação dupla ($\text{P}=\text{O}$), resultando em uma estrutura tridimensional. [13,15]

Os fosfatos são classificados utilizando-se o grau de condensação, sendo identificados a partir da notação Q_n , na qual “n” representa o número de oxigênios ligados por tetraedro, conforme representado na Figura 4. As redes de vidros fosfatos podem ser classificadas pela razão entre átomos de fósforo e oxigênio ($[\text{O}]/[\text{P}]$), o que determina o tipo de espécies Q_n mais abundantes na rede vítrea. A conectividade entre os tetraedros PO_4 pode variar entre: rede de ultrafosfato (com $2,5 \leq [\text{O}]/[\text{P}] < 3$) com unidades PO_4 do tipo Q_3 , rede de metafosfatos (com $[\text{O}]/[\text{P}] = 3$) com unidades do tipo Q_2 , rede de pirofosfato (com $[\text{O}]/[\text{P}] = 3,5$) com unidades do tipo Q_1 e rede de ortofosfato (com $[\text{O}]/[\text{P}] > 3,5$) com unidades do tipo Q_0 . [15]

Figura 4- Tetraedros PO_3^{-4} com diferentes graus de condensação Q_n .



Fonte: Adaptada de BROW. [15]

Uma maneira viável e simples de se obter os vidros fosfatos é a partir do uso de coacervatos como precursores. A coacervação é um processo no qual a solução coloidal é separada em duas fases, sendo uma mais densa e rica em coloide (coacervato) e a outra livre ou com baixa concentração de coloide, chamada de sobrenadante. É um fenômeno relacionado às forças de repulsão eletrostáticas e de solvatação, juntamente com as forças atrativas de Van der Waals. [16,17]

Vidros fosfatos que utilizam coacervatos de polifosfato como precursores apresentam as vantagens de possibilidade de controle das propriedades dos vidros através da formulação do coacervato e também de se combinar diferentes coacervatos para diferentes aplicações. Sua

preparação consiste na adição lenta de um eletrólito, no caso são utilizados íons divalentes, em uma solução concentrada de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ sob agitação. A formação do coacervato ocorre devido ao fato de que as interações entre os polifosfatos são repulsivas, mas, no momento em que são adicionados os cátions divalentes, a intensidade dessa repulsão é diminuída, o que induz a formação de agregados. Esse procedimento resulta em separação de fases, onde a fase mais densa formada por longas cadeias polifosfáticas é chamada de coacervato, enquanto que a fase menos viscosa é a sobrenadante. [11, 17, 18]

Para a formação do coacervato podem ser utilizados diversos sais (por exemplo nitratos, cloretos, fluoretos, entre outros) como fornecedores de cátions. No entanto, foi observado que, ao fazer uso de cátions monovalentes, é necessária uma quantidade muito maior de reagentes quando comparada aos divalentes, sendo o CaCl_2 (cloreto de cálcio) o mais utilizado para este fim por ser o sal que necessita menor quantidade para induzir o processo de coacervação. [19,20]

Uma outra composição vítrea de vidros fosfatos são os fluorofosfatos, que são materiais vítreos cuja rede contém ânions com ligações fósforo-flúor. Esses vidros têm atraído muita atenção da comunidade científica por combinarem as características de ambos, resultando em boas propriedades ópticas advindas dos vidros fluoretos e maior estabilidade mecânica e térmica dos vidros fosfato. Também possuem baixo ponto de fusão e baixa temperatura de transição vítrea quando comparados aos vidros industriais. Isso acontece porque a introdução de fluoreto em uma matriz de fósforo faz com que os oxigênios das ligações PO_4 sejam substituídos por ligações P-F, que são mais covalentes e organizadas de maneira trapezoidal, resultando na diminuição das temperaturas. Além disso, esses materiais possuem alto coeficiente de expansão térmica e alta capacidade de formação de vidro. [21-23]

Em especial, os vidros fluorofosfato que contêm estanho ($\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) na composição apresentam temperaturas de transição vítrea abaixo de 200°C , o que os torna ótimos candidatos a muitas aplicações em engenharia e dispositivos de alta tecnologia, principalmente no contexto de serem hospedeiros para outros compostos, como sistemas contendo nanopartículas, híbridos orgânicos-inorgânicos e biomateriais. Isso ocorre porque o estanho possui um par de elétrons livres, além de uma baixa energia de ativação para o rearranjo da rede vítrea e também pelo fato de que os íons Sn^{2+} apresentam alta polarizabilidade pela rede de fosfato, o que contribui para menores temperaturas. [22-24]

Geralmente, vidros de baixas temperaturas tendem a ser quimicamente instáveis, apresentando baixa durabilidade em ambientes úmidos devido às suas características higroscópicas, o que pode limitar suas aplicações. No entanto, os vidros fluorofosfatos com óxidos de estanho ($\text{SnF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$) têm apresentado maior estabilidade, em particular porque

a adição de SnO na matriz resulta em um decréscimo da volatilidade do vidro fundido, o que melhora sua durabilidade. O aumento na durabilidade química também é atribuído às ligações mais fracas de Sn-F-Sn, Sn-F-P e P-F-P sendo substituídas pelas ligações mais fortes Sn-O-Sn, Sn-O-P e P-O-P. Nesse contexto, os vidros fluorofosfatos contendo estanho possuem alta capacidade de incorporar grandes quantidades de metais de transição, óxidos de terras raras e nanopartículas sem haver prejuízos à sua capacidade de formação de vidro, o que os tornam ótimos candidatos a essa aplicação. [11,13,21,25]

Vidros contendo nanopartículas opticamente ativas têm sido fabricados há anos, e, com a invenção do microscópio eletrônico de transmissão em 1931, foi aberto o caminho para o estudo de nanopartículas incorporadas em vidros e seu papel em proporcionar propriedades únicas a esses materiais, o que ocasionou uma série de avanços fundamentais e comerciais em diversas áreas da ciência. Nesses sistemas, os vidros imobilizam as nanopartículas, podendo protegê-las de fatores que prejudiquem suas propriedades, como ambientes corrosivos, temperaturas e humidade. [26]

Nos últimos anos, duas maneiras de incorporação de nanopartículas em matrizes vítreas têm sido utilizadas, sendo a primeira envolvendo a formação controlada de nanopartículas dentro da fase vítrea, enquanto a segunda consiste na inserção das nanopartículas no vidro antes do processo de fusão, ou seja, são sintetizadas previamente e, posteriormente, incorporadas à estrutura do vidro. Com esse método, torna-se possível explorar diversas sínteses desses nanomateriais, o que possibilita atingir um bom controle de seu tamanho, formato e propriedades antes de inseri-las na matriz, viabilizando uma união entre vidros e nanotecnologia em um único material. [27]

São definidos como nanomateriais aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões espaciais na escala entre 1 e 100 nm, enquanto nanotecnologia é o termo utilizado para descrever a obtenção e utilização desses nanomateriais, para aplicações que conduzem a novos dispositivos e tecnologias. [11]

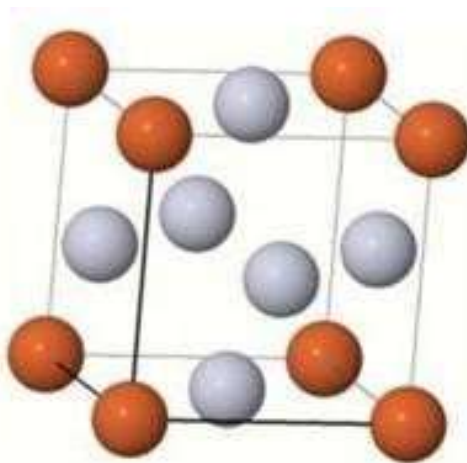
Atualmente, esses sistemas de vidros híbridos contendo nanopartículas têm atraído a atenção de vários pesquisadores, principalmente devido à exigência da tecnologia moderna por novos materiais que sejam bons candidatos para aplicações magneto-ópticas. Matrizes vítreas que hospedam nanopartículas magnéticas passam a ter suas propriedades modificadas por meio de um campo magnético, o que traz muitas aplicações para dispositivos magneto-ópticos. [27-29]

As nanopartículas de cobalto-platina têm recebido grande atenção devido ao seu potencial em catálise e biociência, além de serem ótimas candidatas para aplicações magneto-

ópticas graças a seu magnetismo, anisotropia, estabilidade química, resistência à corrosão e oxidação e, também, boas propriedades óticas. [11,30,31]

As nanopartículas de cobalto-platina podem ser obtidas com as composições Co_3Pt , CoPt_3 e CoPt . CoPt_3 e Co_3Pt possuem estrutura do tipo cúbica de face centrada (cfc), chamada de fase L12, exibida na Figura 5. [32,33]

Figura 5- Célula unitária da fase L12 da nanopartícula de CoPt .



Fonte: Adaptado de Lima [34]

A origem de sua alta anisotropia e estabilidade química se dá, principalmente, pelas interações entre os átomos de cobalto e de platina, mais especificamente pelo acoplamento spin-órbita e da hibridização entre os estados 3d do cobalto e 5d da platina. Suas propriedades magnéticas podem ser alteradas a partir de diversos fatores, como razão atômica entre cobalto e platina, e também tratamento térmico. [34,35]

Para essas aplicações, é essencial sintetizar nanopartículas com distribuição estreita de tamanhos, já que suas propriedades dependem diretamente desse fator, sendo, portanto, é crucial explorar de maneira experimental diferentes rotas de síntese que resultem em nanopartículas sem grande divergência de tamanhos entre si. [36]

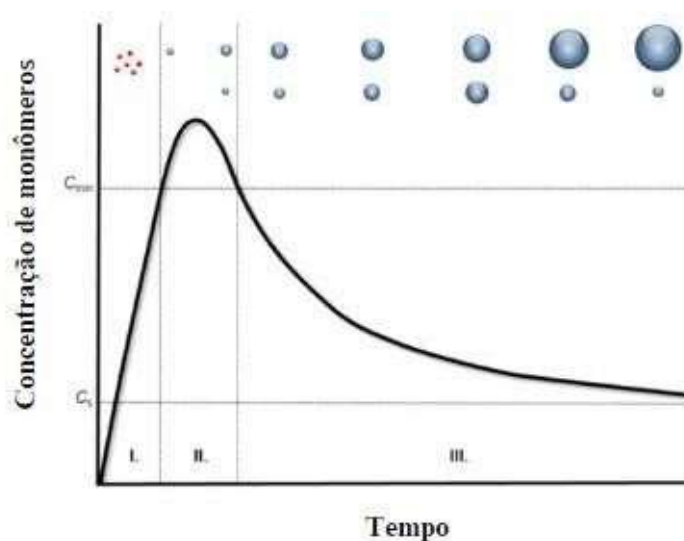
Uma boa estratégia para sintetizar nanopartículas monodispersas é separar a etapa de nucleação da etapa de crescimento, conforme considera a teoria de LaMer [37]. De acordo com esta, existe um grau mínimo de supersaturação ($C_{\min}$) dos monômeros e, ao se utilizar concentrações de monômeros acima de $C_{\min}$, um intenso processo espontâneo de nucleação irá ocorrer, chamado de explosão de nucleação. Neste, os núcleos, menores que o raio crítico de equilíbrio (R), que são instáveis, tendem a ser rapidamente dissolvidos na solução, enquanto aqueles que possuem o raio maior que R seguem para a etapa de crescimento. A nucleação

espontânea termina, já que o consumo dos monômeros leva a um abaixamento de sua concentração, deixando-a menor do que $C_{\min}$. Sendo assim, os monômeros agora contribuem para o crescimento das nanopartículas de maneira uniforme e lenta. [36-38]

Sabe-se que a formação das nanopartículas se dá por meio do processo de nucleação, no qual ocorre a formação de centros de cristalização, seguida pelo seu processo de crescimento. Ao separar essas etapas de nucleação e crescimento, cada núcleo é gerado praticamente ao mesmo tempo, resultando em condições de crescimento quase idênticas. Assim, nanopartículas monodispersas e com uma estreita faixa de distribuição de tamanho são sintetizadas. É importante ressaltar que, para que esse processo ocorra com sucesso, é necessário que a velocidade de nucleação aconteça de maneira mais lenta que a etapa de crescimento. [36-38]

A Figura 6 exibe o processo da formação de nanopartículas segundo LaMer e suas etapas:

Figura 6- Modelo clássico do mecanismo de LaMer para crescimento de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Vreeland et al [39]

A etapa I corresponde à decomposição dos precursores, fazendo com que se chegue a valores maiores que C_s , ou seja, maiores que sua solubilidade de equilíbrio, ocasionando a formação dos monômeros. Na etapa II, a concentração atinge o valor de $C_{\min}$, onde se inicia a etapa de explosão de nucleação. A etapa III representa a conclusão do processo de nucleação graças à queda da concentração e o início do crescimento uniforme das partículas, que prossegue até que a concentração do precursor atinja novamente o valor de C_s . [37-39]

Dessa maneira, o estudo de uma vasta gama de sínteses de nanopartículas de tamanho e formato controlados tem sido intensamente explorado graças ao seu papel importante no desenvolvimento de diversas tecnologias e avanços no campo da ciência e, para este fim, uma rota interessante para sintetizá-las pode ser feita a partir do método poliol. Esse método promove um bom controle de tamanho, forma e composição, além de ser capaz de reduzir íons. Envolve o uso de precursores, agentes redutores, surfactantes e solventes, sendo que as propriedades desses reagentes utilizados no processo, como temperatura de ebulição, viscosidade, momento dipolo, constante dielétrica e polaridade, definem a caracterização das partículas. [40]

Kaya et al [40], por exemplo, sintetizou nanopartículas de cobalto-platina a partir do método poliol utilizando como precursores o acetil-acetonato de cobalto ($\text{Co}(\text{acac})_2$) e acetil-acetonato de platina ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), respectivamente. Fez o uso de 1-2-hexadecanodiol como agente redutor, a fim de evitar aglomeração e controlar seu tamanho, além de ácido oleico e oleilamina como surfactantes e dietil-éter, juntamente com n-hexano, como solventes. O processo consiste em misturar os precursores e solventes em um balão de 3 bocas acoplado a um condensador e um septo de borracha, e manter a solução sob agitação por 10 min em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, adiciona-se o ácido oleico e a oleilamina e a solução é aquecida a 200 °C sob agitação por mais 1 h. A mistura resultante de coloração preta deve ser resfriada sob temperatura ambiente e sua lavagem é feita com hexano e etanol seguido por processos de centrifugação.

Yu et al [41] realizou a síntese das mesmas nanopartículas utilizando os mesmos precursores metálicos, porém, aplicou a oleilamina como solvente, agente redutor e surfactante. A oleilamina é uma amina primária, na qual seu grupo $-\text{NH}_2$ tem um fraco poder de ligação a metais, além de que sua longa cadeia de hidrocarboneto faz com que esta seja ideal para o controle do crescimento e estabilização das nanopartículas. A oleilamina também funciona como um agente redutor, mesmo que relativamente fraco, em altas temperaturas, fazendo com que seja ideal para utilização no processo poliol em uma síntese que simplifica a condição de nucleação e crescimento das nanopartículas. Nesta, a mistura de precursores e oleilamina é aquecida a 300 °C por 1 h sob agitação antes de ser resfriada a temperatura ambiente, sendo posteriormente purificada a partir da redispersão em hexano e lavada, obtendo bons resultados de maneira mais prática.

Como o processo de sintetizar um vidro envolve fatores como altas temperaturas, ao incorporar as nanopartículas no material, é necessário preservar as propriedades destas durante o processo a fim de garantir que sua estrutura final possa ser utilizada em diferentes aplicações.

Dessa maneira, faz-se necessário construir uma camada protetora ao seu redor, que evite sua oxidação, agregação e dissolução, permitindo o controle das interações magnéticas. [42,43]

Para este fim, uma técnica amplamente utilizada fundamenta-se no uso de estruturas de nanopartículas tipo *core@shell*, que consistem em sistemas bifásicos que possuem uma estrutura interna, chamada de “core” (caroço) e uma externa, feita de outro material, denominada “shell” (casca), responsável por isolar o caroço do ambiente. Essa casca pode ser orgânica, incluindo surfactantes e polímeros, ou inorgânicos, envolvendo óxidos, carbono, metais preciosos ou sílica, por exemplo. A junção dessas duas estruturas possibilita uma melhora na reatividade, estabilidade térmica e oxidativa do material, tendo sua aplicabilidade relacionada a diversos campos, como biomedicina, materiais semicondutores, catalisadores, entre outros. [11,44]

Nesse contexto, o uso da sílica para o recobrimento se mostra interessante devido à sua alta versatilidade, boa estabilidade química, transparência óptica, capacidade de proteger o material contra a oxidação e seu baixo custo. [42,45]

O recobrimento das nanopartículas magnéticas com sílica é comumente feito a partir de um processo *sol-gel*, o qual envolve a hidrólise e condensação do precursor. Pode ser realizada em meio ácido ou básico, sendo que o tamanho e a morfologia das nanopartículas irão depender de fatores como reagentes utilizados, razão molar entre eles e temperatura. [46,47]

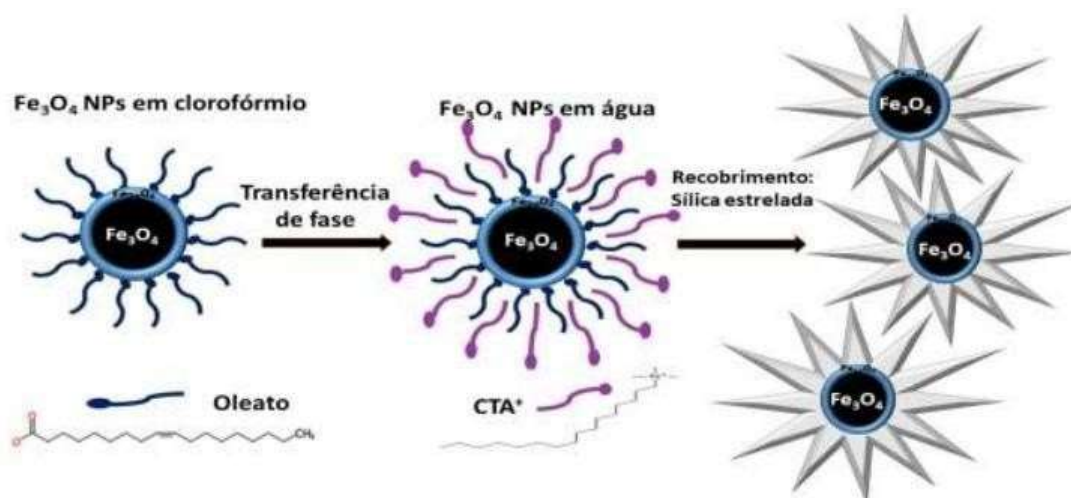
Para esse processo, apresentado pela primeira vez por Stober [48], é utilizado o TEOS (orto silicato de tetra etila) para fornecer a sílica, juntamente com uma base, para que se tenham nanopartículas esféricas como resultado. Além disso, métodos que se basearam em Stober envolvem também o uso de surfactantes a fim de se obter uma boa monodispersão, no qual o mais utilizado é o CTATO (*p*-toluenossulfonato de cetiltrimetilamônio), que atua diminuindo a taxa de hidrolização do TEOS, evitando a ocorrência de aglomerados e agregados. [49]

Com relação à base, a AHMPD (2-Amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol) permite realizar a síntese em pHs mais baixos, além de possuir propriedades quelantes que induzem a condensação do precursor. [50,51]

Orives^[11] utilizou o TEOS juntamente com o CTATO para recobrir nanopartículas de Fe₂O₃ com sílica. Nessa síntese, o CTATO age como estabilizador e permite a dispersão das nanopartículas imersas em ácido oleico e oleilamina na água, resultando em partículas do tipo *caroço@casca* de sílica.

Dessa maneira, tal técnica de recobrimento, exibida na Figura 7, se mostrou interessante para ser aplicada às nanopartículas de CoPt.

Figura 7- Nanopartículas de Fe_2O_3 recobertas com sílica.



Fonte: Orives et al ^[11].

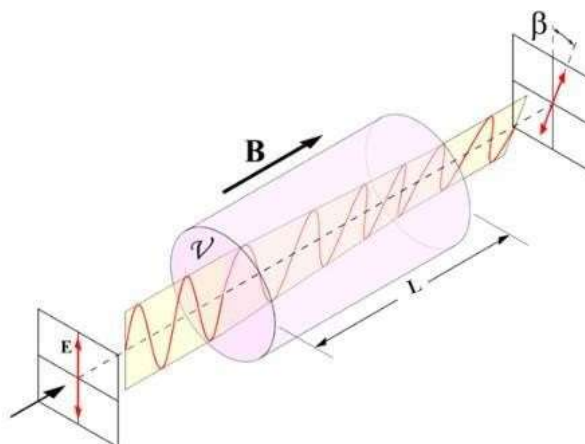
Sendo assim, é viabilizada a incorporação das nanopartículas nos vidros, resultando em sistemas híbridos que exploram possibilidades de novas funcionalidades e aplicações no campo da fotônica, em especial para dispositivos magneto-ópticos, como guias de onda, sensores magnéticos ultrasensíveis, armazenamento de dados magneto-ópticos, sensores de fibra óptica, isoladores ópticos, sensores ópticos de tensão, e também no ramo industrial, como sensores de fluxo e vazão, entre outros.^[26,27],

Muitas dessas tecnologias exploram o Efeito Faraday, visto que diversos desses dispositivos podem ter seu funcionamento baseado em materiais magnéticos transparentes, como os vidros magnéticos. De acordo com Coelho ^[52], esse fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira:

“O efeito Faraday em óptica consiste na rotação da direção de polarização de uma onda de luz plana monocromática linearmente polarizada pela ação de um campo magnético constante na direção e sentido de propagação da onda. Essa ação do campo magnético sobre a luz é intermediada pelo corpo transparente no qual ambos se fazem presente. É um efeito de fundamental importância do ponto de vista conceitual, pois mostra uma relação entre magnetismo e óptica” (Coelho, 2017).

A Figura 8 representa seu funcionamento:

Figura 8- Esquema representativo do Efeito Faraday.



Fonte: Adaptada de Coelho. [52]

Na imagem, um feixe de luz polarizada incide no material transparente sob influência de um campo magnético, o que ocasiona sua rotação. O efeito magneto-óptico de Faraday se baseia na relação [53]:

$$\beta = V \cdot B \cdot L$$

Onde β corresponde ao ângulo de rotação, que é proporcional à constante de Verdet V (que depende do comprimento de onda incidido), a L , que representa o tamanho do meio pelo qual o feixe atravessa e a B , que indica a intensidade do campo magnético.

A partir de tal Equação, evidencia-se que o Efeito Faraday oferece técnicas de medida de parâmetros como corrente elétrica, deslocamento e campo magnético a partir de materiais que possibilitem a passagem de luz sob a presença de um campo magnético. Tal fenômeno tem ganhado muita popularidade por conta de diversas vantagens quando comparado a sensores tradicionais e suas técnicas, como imunidade à interferência eletromagnética, respostas rápidas e confiabilidade dos resultados. Para isso, o uso de vidros magnéticos apresenta muitas vantagens graças à isotropia de suas propriedades e baixo custo de síntese e preparação. [52-54]

Sendo assim, baseado nos fatores expostos previamente, este projeto tem como proposta a obtenção de vidros, a partir de duas composições distintas de vidros fosfato, contendo nanopartículas magnéticas de CoPt em uma única etapa de fusão seguida de choque térmico, com grande potencial para aplicações magneto-ópticas, como dispositivos sensores.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo do projeto é a obtenção de duas matrizes de vidros fosfato distintas contendo nanopartículas magnéticas, resultando em sistemas híbridos que terão suas propriedades, estruturas e aplicações estudadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das amostras vítreas de fosfato

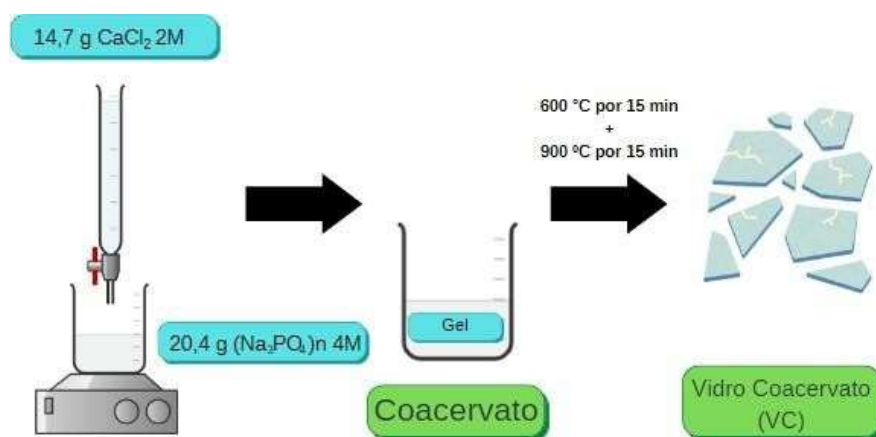
3.1.1 Vidros Coacervato (VCs)

Para a preparação do coacervato como precursor do vidro ^[56] foi utilizada uma solução de polifosfato de sódio $(\text{NaPO}_3)_n$ 4,0 M e uma solução de cloreto de cálcio $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2,0 M, como é mostrado na Figura 9.

Na síntese, foram utilizados 0,2 mol (20,4 g) do polifosfato de sódio para 0,1 mol (14,7g) do cloreto de cálcio. O polifosfato utilizado foi o da ROTH e o cloreto de cálcio foi o da Sigma.

O cloreto de cálcio foi adicionado gota a gota de maneira lenta à solução de polifosfato e, em seguida, a solução final permaneceu sob agitação. O sobrenadante foi posteriormente descartado para que não interferisse no processo. O coacervato foi aquecido a 600 °C por 15 min para eliminação de água residual, em seguida a 900 °C por mais 15 min e, por fim, vertido no molde pré-aquecido a 340 °C, sendo mantidos por 2 h, resultando na obtenção da amostra pura de vidro coacervato (VC).

Figura 9- Representação da síntese do vidro a partir do coacervato.



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.2 Vidros Fluorofosfato

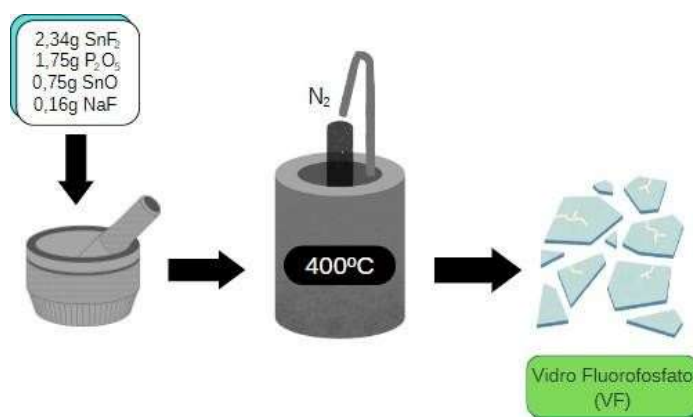
A composição dessa matriz vítrea é dada na proporção $40\text{SnF}_2\text{-}35\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{SnO-}10\text{NaF}$. Sendo assim, para uma amostra de 5 g, as massas de cada reagente são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1. Quantidade de cada reagente utilizado na síntese das amostras de vidros fluorofosfato.

Reagente	Massa (g)
SnO	0,75
SnF ₂	2,34
P ₂ O ₅	1,75
NaF	0,16

Utilizando-se o almofariz juntamente com o *speedmixer* de modelo Flaktec DAC 150.1 FVZ-K, os reagentes foram misturados até que ficassem homogêneos. Em seguida, foram inseridos em um cadinho de carbono vítreo e aquecidos por 15 min à temperatura de 400 °C sob atmosfera de nitrogênio, para obtenção do vidro fluorofosfato puro (VF), como mostra a Figura 10. Após isso, a mistura foi vertida no molde, que foi previamente aquecido a 80 °C. O SnF₂ utilizado foi da Êxodo Científica, o SnO e o P₂O₅ da Aldrich e o NaF da Labsynth.

Figura 10 - Esquema da síntese do vidro fluorofosfato (VF).



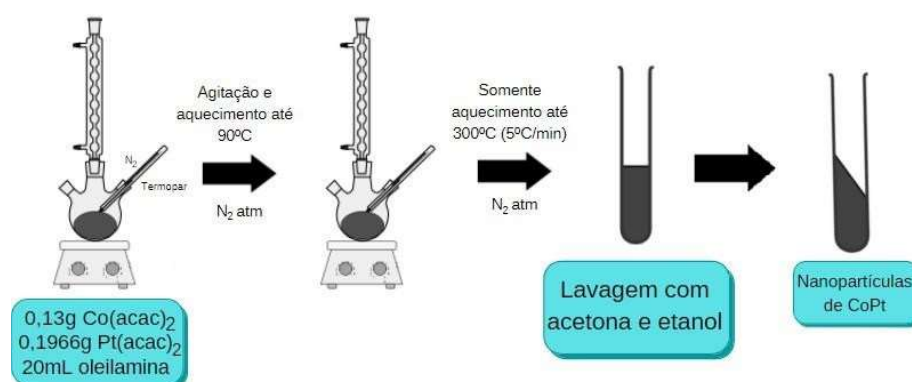
Fonte: Elaborado pela autora

3.2 Síntese das nanopartículas de cobalto-platina

As nanopartículas foram obtidas pelo método poliol de redução de precursores metálicos em alta temperatura. Em sua síntese, representada na Figura 11, foram adicionados a um balão de fundo redondo de 3 bocas 0,13 g de acetilacetato de cobalto II de fórmula geral $\text{Co}(\text{acac})_2$ e 0,1966 g de acetilacetato de platina de fórmula geral $\text{Pt}(\text{acac})_2$, sendo esses os precursores metálicos. Além disso, 20 mL de oleilamina como solvente, surfactante e agente redutor. O balão foi mantido sob atmosfera de nitrogênio para impedir a oxidação das partículas.

A solução foi agitada e aquecida até 90 °C e, em seguida, sem agitação foi aquecida até 300 °C sob uma taxa de 5 °C min⁻¹ e resfriada à temperatura ambiente. Obteve-se um sólido de coloração escura, que foi lavado e centrifugado com acetona quente e etanol.

Figura 11- Representação da síntese das nanopartículas de CoPt.



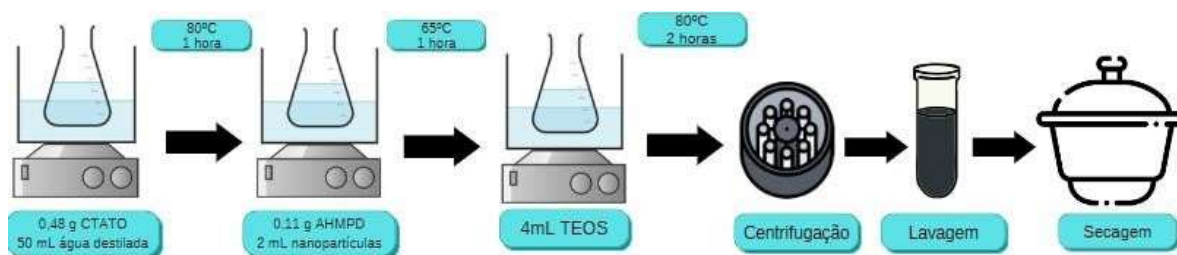
Fonte: Elaborado pela autora.

3.3 Recobrimento das nanopartículas com sílica

Para recobrir as nanopartículas foram utilizados 0,48 g de CTATO em 50 mL de água destilada. A solução foi aquecida por 1 h em 80 °C sob agitação de 200 rpm em um erlenmeyer imerso em glicerina. Em seguida, adicionou-se 0,11 g da base 2-Amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (AHMPD) e 2 mL das nanopartículas sintetizadas, que ficaram mais 1 h sob agitação e aquecimento a 65 °C. Após isso adicionou-se o TEOS, sendo esse processo feito em duas condições, 4 mL e 2 mL, para análise de sua influência. A solução permaneceu 2 h sob agitação a 80 °C.

Por fim, as nanopartículas foram lavadas com água e etanol e centrifugadas e, depois, secas em um dessecador sob vácuo. Após isso, foi feita a extração do surfactante com NH_4NO_3 por duas vezes a 60 °C por 1 h. O CTATO, base e TEOS utilizados eram da Sigma. As etapas do recobrimento são exibidas na Figura 12.

Figura 12- Representação do recobrimento das nanopartículas com sílica.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.4 Síntese dos vidros dopados com nanopartículas de CoPt recobertas com sílica.

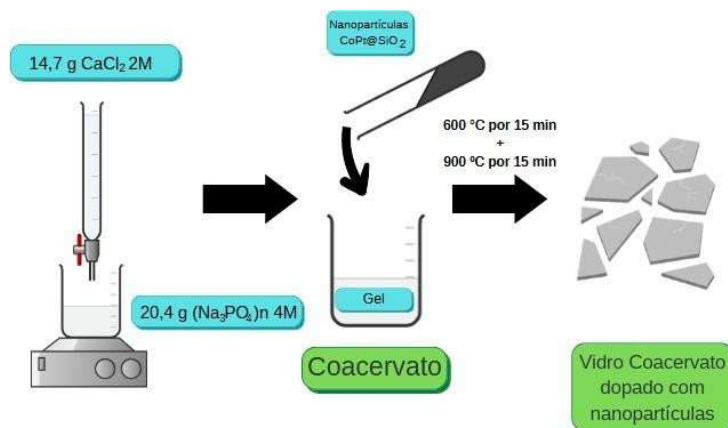
3.4.1 Vidros Coacervatos

Além da amostra de coacervato pura (VC), foram preparadas outras 4 amostras, cada uma contendo uma massa de 4 g, às quais foram adicionadas diferentes quantidades de nanopartículas: VC-0,15CoPt@SiO₂, VC-0,31CoPt@SiO₂, VC-0,62CoPt@SiO₂ e VC-1,25CoPt@SiO₂, contendo 0,15%, 0,31%, 0,62% e 1,25% em massa de nanopartículas recobertas, respectivamente.

Após a inserção das nanopartículas no gel coacervato, as amostras foram deixadas a 600 °C por 15 min e a 900 °C por mais 15 min e, em seguida, vertidas no molde pré-aquecido a 340 °C, resultando na obtenção das amostras vítreas dopadas com nanopartículas de CoPt recobertas com sílica.

A Figura 13 exibe as etapas para a obtenção das amostras vítreas de coacervato contendo as nanopartículas de cobalto-platina recobertas.

Figura 13 - Representação da obtenção das amostras vítreas de coacervato dopadas com nanopartículas recobertas.



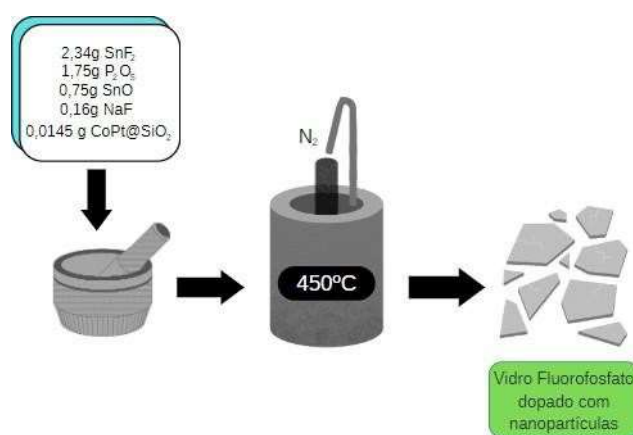
Fonte: Elaborado pela autora.

3.4.2 Vidros Fluorofosfato

Além da amostra de fluorofosfato pura (VF), foi preparada outra amostra contendo 5 gramas, à qual foi adicionada 0,29% em massa de nanopartículas.

Aos reagentes iniciais na preparação do vidro, foi acrescentada a quantidade de nanopartículas e, em seguida, a mistura foi homogeneizada no speedmixer e transferida para um cadinho de carbono vítreo. O conjunto permaneceu sob aquecimento por 15 min à temperatura de 450 °C sob atmosfera de nitrogênio, como mostra a Figura 14. Após isso, a mistura foi vertida no molde, que foi previamente aquecido a 80 °C

Figura 14 - Representação da obtenção das amostras vítreas de fluorofosfato dopadas com nanopartículas recobertas.



Fonte: Elaborado pela autora.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica é feita com o objetivo de obter imagens de materiais, tanto cristalinos quanto amorfos, possibilitando a análise de forma e distribuição de tamanho das partículas. A MET foi utilizada para visualizar as nanopartículas de CoPt isoladas e inseridas nos vidros coacervato e fluorofosfato. As imagens foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Tecnai FEI G2 TEM/STEM operando em 200 kV. A distribuição de tamanho foi determinada a partir do software ImageJ.

4.2 Difração de Raios X

Essa técnica tem como função determinar as fases obtidas na síntese de nanopartículas e o caráter amorfo dos vidros obtidos. Foi utilizada para analisar as nanopartículas de CoPt. Os difratogramas foram obtidos usando um equipamento Rigaku Geiger Flex, utilizando radiação Cu-K α 1 ($\lambda=1,54056$ Å). As amostras foram suportadas em porta amostra de vidro e os ângulos de varredura, 2Θ , variaram de 20° a 80° com um passo de 0.02° e um tempo de contagem de 2 s por passo.

4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

Essa técnica se baseia no fato de que na região do infravermelho as interações de dipolo elétrico da molécula absorvem radiação ^[57] e, dessa maneira, na espectroscopia na região do IV, a luz policromática utilizada se acopla diretamente aos modos vibracionais, fazendo com que estes apareçam como bandas ou como picos, tornando possível identificar os átomos presentes. Foi utilizada a fim de se caracterizar as nanopartículas de Copt. Os espectros na região do IV foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer 2000, por transmissão com resolução de 2 cm^{-1} e com média de 32 varreduras por de leitura.

4.4 Espectroscopia na região do UV-Vis

Esse método analisa a interação entre a radiação eletromagnética e o material, tornando possível determinar os níveis de energia dos átomos e moléculas presentes e os espectros de

absorção dos vidros obtidos, permitindo a interpretação de seus resultados ópticos. Foi utilizado para analisar as amostras de vidros coacervato e de vidro fluorofosfato, tanto puras, quanto contendo as nanopartículas. Os resultados são obtidos no espectrofotômetro de UV-visível Varian Cary 5000, no intervalo de 200 a 2500 nm.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Aumenta-se a temperatura do material e é analisada a quantidade de energia envolvida no processo de determinada transição. O método permite determinar as temperaturas características dos vidros, como temperatura de transição vítrea, temperatura de início da cristalização, entre outras. Utilizou-se essa técnica para analisar as propriedades do vidro fluorofosfato. As curvas de DSC foram realizadas utilizando um equipamento DSC 404 F3 Pegasus da NETZSCH .

4.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica se baseia na absorção seletiva de ondas de rádio pela amostra sob a presença de um campo magnético, o que faz com que esta emita energia na faixa das radiofrequências quando é excitada e retorna ao estado inicial. Isso fornece informações sobre a estrutura molecular e sua dinâmica interna e global de átomos do material analisado. A RMN foi utilizada para caracterizar o vidro fluorofosfato. Experimentos de RMN de estado sólido de alta resolução foram realizados a temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker Avance III 400WB HD, usando uma sonda MAS-NMR tripla de 4 mm a uma velocidade de rotação de 14 kHz. Medidas de RMN de ^{31}P foram realizadas a 162,0 MHz usando pulsos de 90° de 3,2 ms de comprimento e um atraso de 300 s. Deslocamentos químicos foram relatados em relação ao H_3PO_4 85% de. Deconvoluções de sinal nos componentes gaussianos foram realizadas usando o pacote de software DMFIT.

4.7 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

A análise por espectroscopia Raman utiliza a luz monocromática, empregando um laser como fonte de luz, para se acoplar aos modos vibracionais das moléculas através da polarizabilidade não linear associada a estes modos. Consiste em uma interação não ressonante

proveniente da polarização da nuvem eletrônica de uma molécula pela oscilação do vetor elétrico do quantum incidente. Na caracterização de materiais vítreos, a espectroscopia Raman é utilizada na determinação dos modos vibracionais, além de auxiliar na determinação estrutural fornecendo informações sobre as ligações químicas dos componentes do vidro. Foi usada para caracterizar o vidro fluorofosfato. Os espectros foram obtidos em um equipamento HORIBA Jobin Yvon, equipado com um microscópio (micro-Raman) e um laser de 632,8 nm com 17 mW.

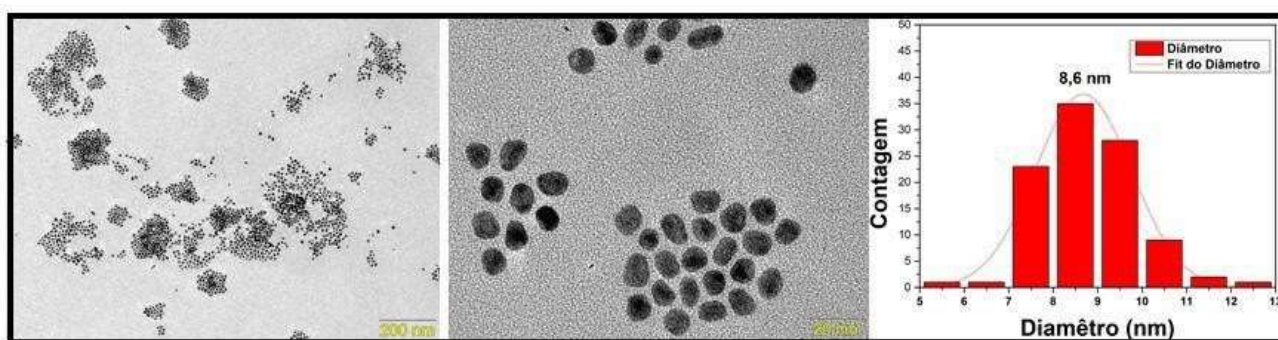
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nanopartículas de CoPt

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas por MET mostram que as nanopartículas de CoPt antes do recobrimento possuem formato aproximadamente esférico e com tamanhos semelhantes e controlados. O histograma foi obtido com o intuito de visualizar a distribuição de tamanho, que varia entre 5 e 13 nm aproximadamente, sendo o diâmetro médio de 8,6 nm, como mostra a Figura 15.

Figura 15– Microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das nanopartículas antes do recobrimento.

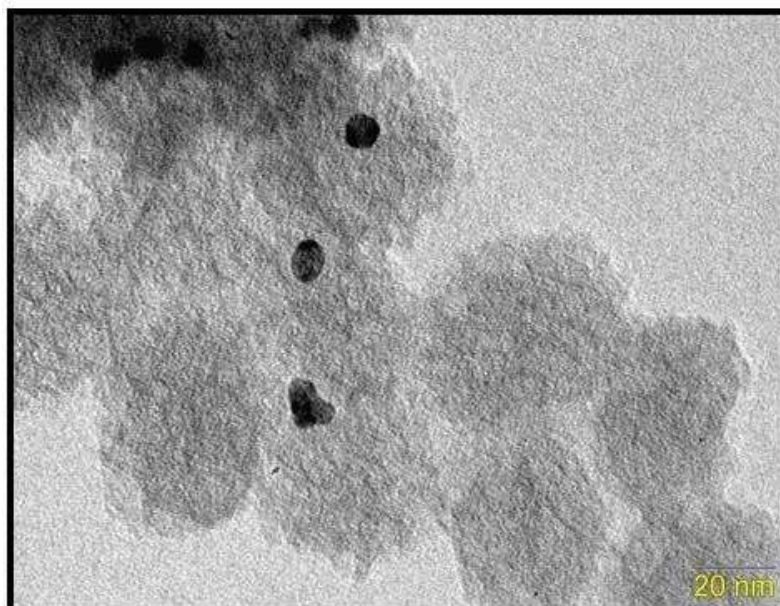


Fonte: Elaborado pela autora.

Com relação ao recobrimento das partículas, as imagens da microscopia eletrônica possibilitaram a análise da interferência da quantidade de TEOS usada no processo. Ao utilizar-se 4 mL do ortossilicato de tetraetila, nota-se que são formadas muitas cascas de sílica vazias,

ou seja, sem núcleo de nanopartícula de CoPt, como é exibido na Figura 16, afetando a monodispersão.

Figura 16- Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas com 4 mL de TEOS durante o recobrimento.

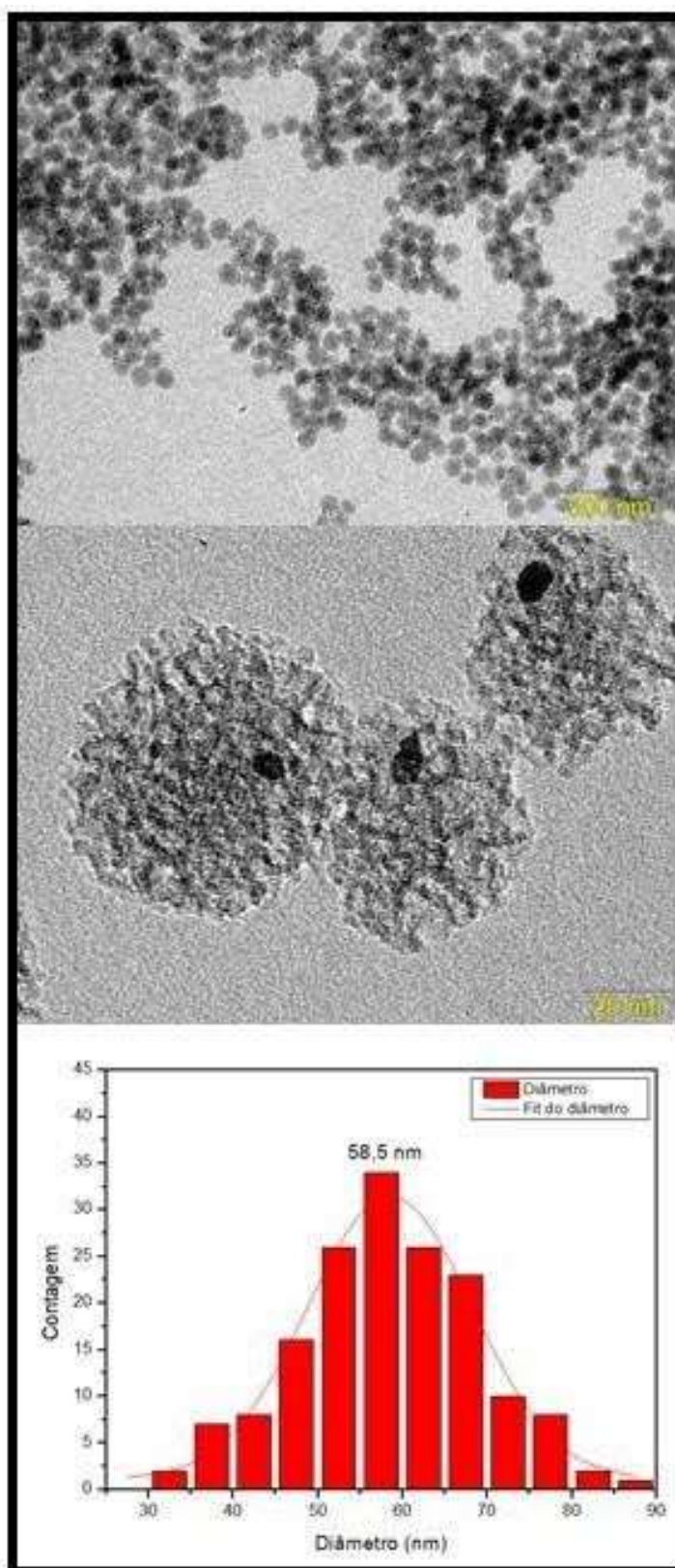


Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa maneira, passou-se a utilizar 2 mL de TEOS para o recobrimento com a camada de sílica. Com isso, observa-se que existe uma maior homogeneidade das partículas obtidas com a maior parte das cascas contendo um único núcleo de CoPt, sendo possível desta forma atingir o objetivo de sintetizar nanopartículas de CoPt monodispersas recobertas com uma casca de sílica. Com relação aos tamanhos, o número de nanopartículas utilizadas na contagem foi de 165, permitindo a obtenção do histograma com os diferentes diâmetros, que variam entre 30 e 90 nm aproximadamente. A partir da Figura 17 observa-se que o diâmetro médio das nanopartículas (núcleo + casca) foi de 58,5 nm.

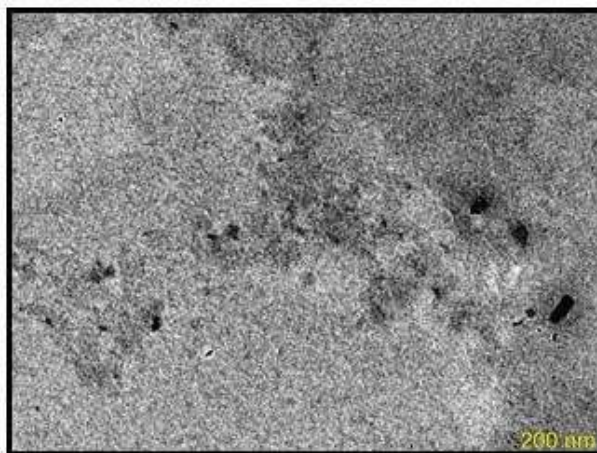
As imagens da MET também mostraram a interferência da agitação durante a síntese, cuja presença ou ausência afeta significativamente a formação das nanopartículas. A Figura 18 representa o resultado obtido no processo de síntese feito inteiramente com agitação, ao contrário das imagens anteriores, nas quais a agitação estava presente somente durante o aquecimento até 90 °C. Observa-se que não há controle do tamanho e formato das nanopartículas, obtendo-se resultados diferentes dos desejados, sem monodispersão.

Figura 17- Microscopia eletrônica de transmissão e distribuição do tamanho das nanopartículas recobertas com sílica.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18- Microscopia eletrônica de transmissão para nanopartículas com agitação durante toda a síntese.



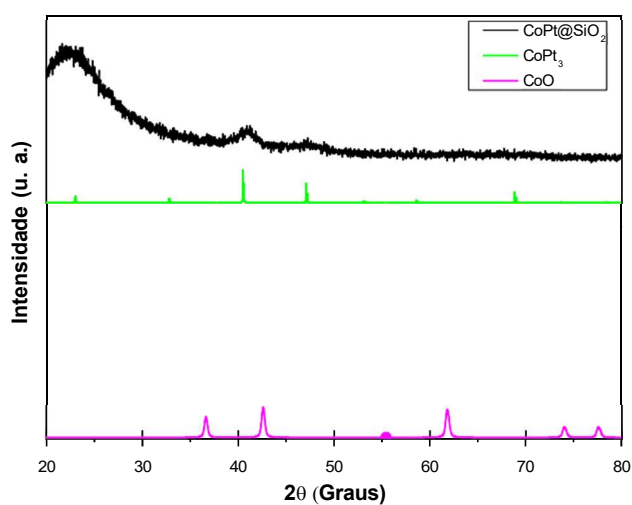
Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.2 Difração de Raios X

O padrão de DRX das nanopartículas CoPt@SiO_2 é apresentado na Figura 19.

Para essa amostra, os planos 111, 200 e 220 são observados em aproximadamente 40.4, 47.05 e 68.95 graus, respectivamente. Isso corresponde à estrutura do tipo L12 da liga CoPt_3 (JCPDS 29-499).

Figura 19- Difração de raios x das nanopartículas CoPt@SiO_2 .



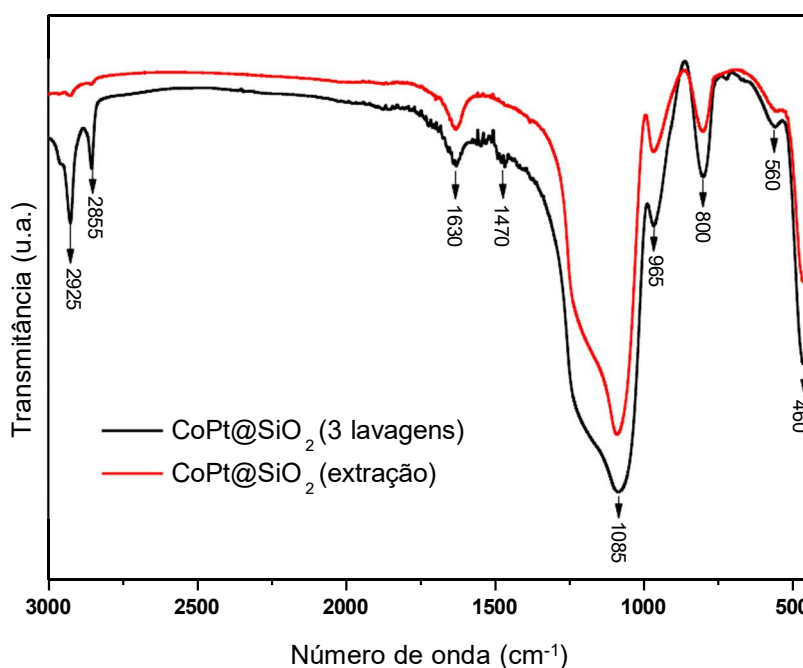
Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 20 representa os espectros na região do infravermelho para as nanopartículas recobertas com sílica após 3 lavagens e 2 extrações do surfactante.

Observa-se a formação de bandas com intensidade média em 2925 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos assimétricos ($\nu_{\text{ass}}\text{CH}_2$) e simétricos ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), respectivamente. Esses modos de vibração estão evidentes provavelmente devido a resquícios de surfactante ainda presentes na amostra com as lavagens. Além disso, existem outras bandas presentes características do surfactante CTATO, como por exemplo em 1630 cm^{-1} , que corresponde ao anel aromático do íon tosilato e as bandas em 1470 cm^{-1} e 560 cm^{-1} , correspondentes aos modos vibracionais $\delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ e ao grupo SO_3^- , respectivamente. A banda em 965 cm^{-1} diz respeito aos modos vibracionais das ligações Si-O-, enquanto as bandas em 800 cm^{-1} e 460 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$ e aos movimentos de torção Si-O-Si e O-Si-O. A banda maior em 1085 cm^{-1} corresponde ao assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O-Si})$.^[58-61] É possível observar na Figura 20 que, após a extração, ocorreu uma remoção considerável da parte orgânica presente na casca de sílica.

Figura 20- Espectro na região do IV após 3 lavagens e extração do surfactante.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.2 Amostras vítreas

5.2.1 Vidros Coacervato (VCs)

5.2.1.1 Vidros coacervato (VCs) contendo CoPt@SiO₂

Após a caracterização das nanopartículas, foram preparadas 5 amostras vítreas, sendo uma o vidro coacervato puro e as outras 4 contendo diferentes porcentagens em massa de nanopartículas.

As amostras obtidas a partir do coacervato podem ser observadas na Figura 21.

Observa-se que os vidros ficaram sem bolhas visíveis e que, quanto maior a quantidade de nanopartículas adicionadas, mais escura é a coloração do vidro, o que afeta sua transparência.

Figura 21- Foto para representar transparência dos VCs contendo 0%, 0,15%, 0,31%, 0,62% e 1,25% em massa de nanopartículas.

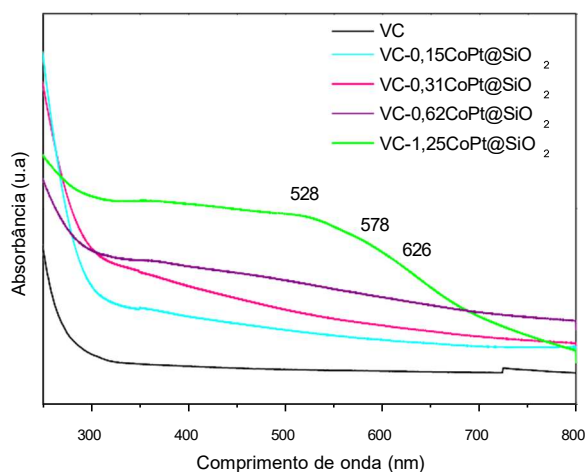


Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.1.1.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

As medidas de UV-Vis dos obtidos para os VCs contendo diferentes concentrações de vidros contendo nanopartículas de CoPt@SiO₂ estão exibidas na Figura 22. As amostras investigadas VC-0,62CoPt@SiO₂ e VC-1,25CoPt@SiO₂ apresentaram a banda característica de íons Co²⁺ indicando que parte das nanopartículas se dissolveram e os íons Co²⁺ se coordenaram tetraédricamente na matriz. Os íons Co²⁺ ocupam sítios tetraédricos caracterizada por uma banda de absorção tripla em 540, 590, 640 nm as quais podem ser ligeiramente deslocadas dependendo da composição do vidro.

Figura 22- Espectros de absorbância na região do UV-Vis obtidos para os VCs contendo 0%, 0,15%, 0,31%, 0,62% e 1,25% em massa de nanopartículas CoPt@SiO₂.



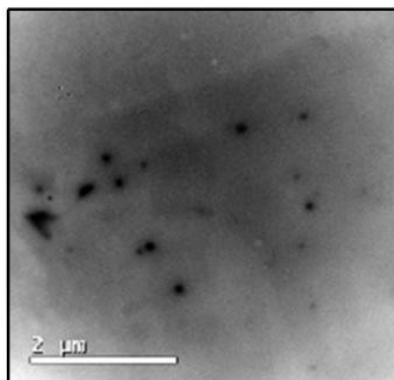
Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A imagem de MET da amostra vítrea contendo 1,25% de CoPt@SiO₂ exibida na Figura 23, mostra que as nanopartículas foram inseridas dentro da matriz vítrea, mas é possível podermos observar que os tamanhos não estão homogêneos. Isso se deve ao fato de que algumas nanopartículas acabaram dissolvendo e/ou ficando fora do núcleo de sílica, provavelmente devido à temperatura de 900 ° C usada para a preparação das amostras.

Tal processo é observado, por exemplo, no espectro de absorbância do UV-Vis, no qual a amostra contendo 1,25% de nanopartículas apresenta a banda de absorção típica dos íons cobalto ²⁺.

Figura 23 - Microscopia eletrônica de transmissão do vidro coacervato contendo 1,25% em massa de nanopartículas.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2 Vidros fluorofosfatos (VFs)

A partir dos resultados obtidos pela dopagem do vidro coacervato com as nanopartículas recobertas foi possível verificar que, para maiores concentrações no vidro, as nanopartículas acabaram se dissolvendo, mesmo com a proteção de sílica. Sendo assim, foram buscadas novas alternativas e estudadas novas composições, a fim de se obter uma matriz vítrea que melhor comporte e estabilize as nanopartículas.

Dessa maneira, foi analisada a composição do vidro fluorofosfato, que, por possuir baixa temperatura de fusão (400 °C), permite uma maior preservação das propriedades das nanopartículas de cobalto-platina, possibilitando evitar sua dissolução.

5.2.2.1 Vidros fluorofosfatos (VFs) puros

A amostra de vidro fluorofosfato obtida pode ser observada na Figura 24:

Figura 24- Foto da amostra vítrea mostrando a transparência do VF.



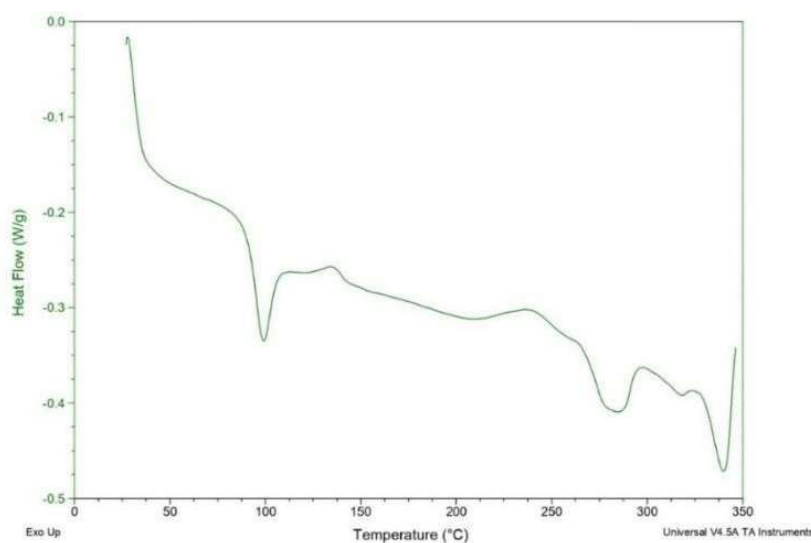
Fonte: Elaborado pela autora.

Para essa amostra, seria esperado um vidro com manchas e opacidade, graças à sua higroscopicidade e instabilidade. No entanto, a síntese sob as condições estabelecidas resultou em uma amostra com boa transparência e sem bolhas visíveis, evidenciando uma síntese viável e prática, devido ao ponto de fusão extremamente baixo.

5.2.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 25 exibe a curva da análise térmica da amostra VF, a partir de sua análise, é possível obter informações sobre algumas temperaturas características da amostra vítrea, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização (T_x) e temperatura de pico de cristalização (T_p), conforme mostra a Tabela 2:

Figura 25- Calorimetria exploratória diferencial da amostra de vidro fluorofosfato.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 2. Temperatura de transição vítrea, de início de cristalização e de pico de cristalização da amostra VF.

Composições molares (%)				Temperaturas Características (°C)		
SnF ₂	NaF	SnO	P ₂ O ₅	T _g	T _x	T _p
40	10	15	35	88	126	137

T_x corresponde à temperatura na qual o primeiro cristal é formado, enquanto T_p diz respeito à temperatura na qual existe a quantidade máxima de cristais formados na estrutura.

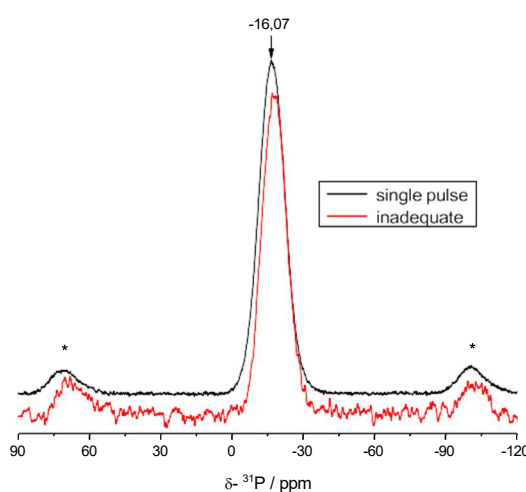
Analisando-se a curva, nota-se que existem dois picos diferentes de cristalização (T_p), sendo o primeiro localizado aproximadamente em 137 °C e o segundo localizado próximo de 240 °C. Isso indica que ao menos 2 espécies diferentes contidas na amostra cristalizaram.

Os picos maiores em aproximadamente 100 °C e 275 °C correspondem a inflexões decorrentes da ausência de tratamento térmico na amostra.

5.2.2.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Figura 26 mostra os espectros de ressonância magnética nuclear de fósforo ^{31}P NMR de estado sólido obtidos para a amostra VF. O pico mais largo (em preto), com intensidade máxima em -16 ppm pode ser atribuído à presença de unidades fosfatos do tipo Q_1 , ou pirofosfatos. O espectro mais fino (vermelho), representa a medida de acoplamento homopolar P-P "*inadequate*" que comprova a medida de MAS.

Figura 26- Ressonância magnética nuclear de fósforo da amostra de vidro fluorofosfato.

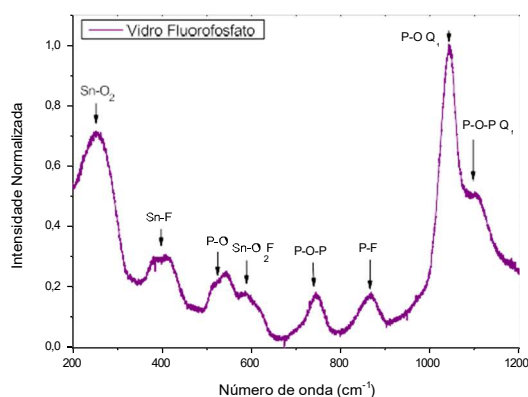


Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2.1.3 Espectroscopia RAMAN

No espectro, a banda presente em aproximadamente 250 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos vibracionais de Sn-O_2 . Baseando-se em medidas de espectros da forma cristalina de SnF_2 , pode-se atribuir a banda entre 360 cm^{-1} e 420 cm^{-1} a fragmentos de Sn-F . Em 514 cm^{-1} , é possível associar a banda ao estiramento P-O-. A banda presente em torno de 750 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico P-O-P. A banda em 860 cm^{-1} é associada ao estiramento simétrico P-F. Os picos próximos de 1035 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} são associados ao estiramento simétrico e assimétrico do pirofosfato Q_1 (P-O), respectivamente, enquanto a banda em 1090 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do P-O-P Q_1 . [62-65]

Figura 27- Espectroscopia RAMAN para a estrutura do vidro fluorofosfato.



Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2.2 Vidros fluorofosfato (VFs) contendo CoPt@Si

Foi sintetizada uma amostra de vidro fluorofosfato contendo 0,29% em massa nanopartículas de CoPt@SiO₂.

O vidro é exibido na Figura 28 e se apresenta transparente e sem manchas escuras aparentes. É possível observar que a presença de sílica trouxe maior estabilidade à matriz, diminuindo sua higroscopicidade quando comparada à matriz de vidro pura.

A amostra pura possui boa transparência, porém pouca durabilidade devido à alta higroscopicidade dos vidros fosfato, sendo possível observar a partir de análises visuais que, após alguns dias, sua coloração vai se tornando esbranquiçada e o vidro perde a capacidade de permitir a passagem de luz. No entanto, com a adição da sílica envolvendo as nanopartículas, a amostra se mostrou mais estável, conservando sua transparência por meses.

Figura 28- Vidro fluorofosfato contendo 0,29% de CoPt@SiO₂ em massa.



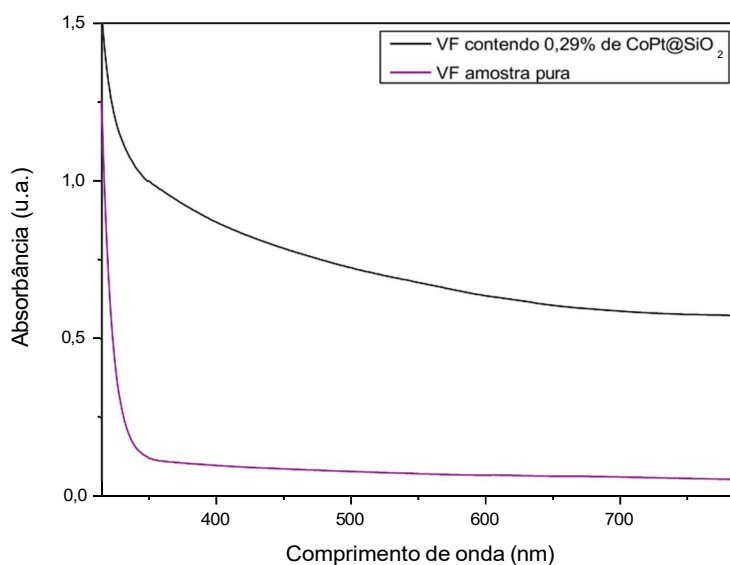
Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2.2.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

A partir do espectro da Figura 29, nota-se que não existem bandas aparentes, ao contrário do que ocorre no vidro coacervato (VC), que apresenta a banda tripla do cobalto em 540, 590, 640 nm, aproximadamente. Isso demonstra que, de fato, não houve dissolução das nanopartículas na estrutura do vidro e que seu recobrimento se apresentou eficiente, não sendo evidente a presença de núcleos de nanopartículas fora da casca de sílica.

Ao comparar o espectro do vidro fluorofosfato puro com o do vidro contendo as nanopartículas, é possível concluir que ambas apresentam comportamento semelhante. A curva do VF puro se encontra mais deslocada para baixo no eixo y por ser mais transparente, não possuindo coloração, enquanto a amostra contendo 0,29% de nanopartículas possui maior absorbância, advinda de sua coloração acinzentada.

Figura 29- Espectros de absorbância da região do UV-VIs para os vidros fluorofasfato puro e contendo 0,29% de CoPt@SiO_2 .



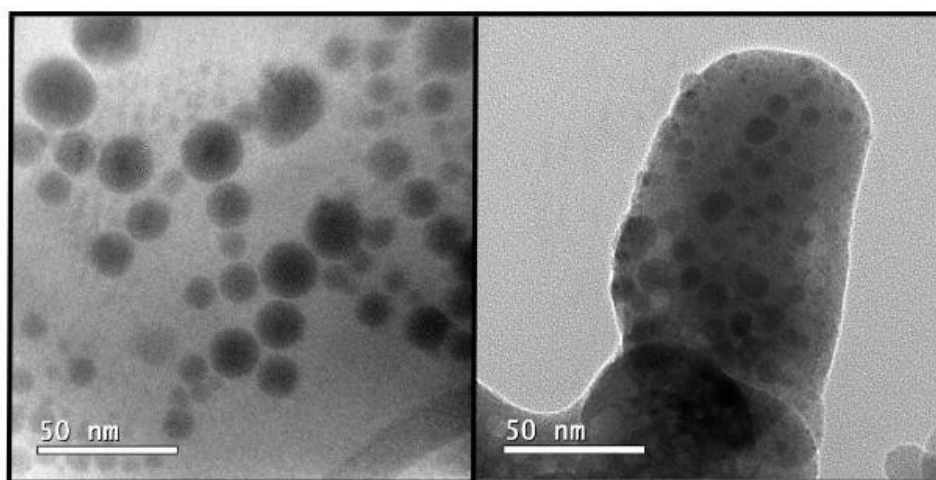
Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A partir das imagens mostradas na Figura 30, é visível que houve sucesso na inserção das nanopartículas na estrutura, estando estas preservadas dentro das cascas. É possível ver e destacar as cascas de sílica a partir dos contrastes: os núcleos mais escuros representam as nanopartículas, enquanto os círculos de coloração levemente mais clara ao seu redor correspondem à casca de sílica e a outra tonalidade de cinza diz respeito ao material vítreo.

Com isso, é evidenciado que a baixa temperatura de fusão do vidro preserva as cascas e conserva o núcleo das nanopartículas, conforme é ressaltado no espectro de absorbância no UV-vis: ao contrário do que ocorre no vidro coacervato, para o vidro fluorofosfato, não é apresentada a banda que mostra a presença do cobalto, tornando esta uma excelente alternativa para obtenção de vidros contendo nanopartículas e um material candidato a estudos magnéto-ópticos.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de transmissão do vidro fluorofosfato contendo 0,29% em massa de nanopartículas.



Fonte: Elaborado pela autora.

6 CONCLUSÃO

As sínteses de ambas as amostras vítreas de fosfato se mostraram viáveis e com boa exequibilidade, exibindo bons resultados de transparência. A síntese de nanopartículas de CoPt monodispersas e envoltas por uma camada de sílica realizada constitui um novo método desenvolvido durante a execução deste trabalho, não constando na literatura. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com nanopartículas contendo tamanho e formato controlados quando sintetizadas sob agitação somente até o aquecimento a 90 °C e com o uso de 2 mL de TEOS. O método da síntese prévia das nanopartículas, seguido de seu recobrimento com sílica para posterior incorporação na matriz vítrea se mostrou viável para o desenvolvimento de vidros com propriedades magnéticas e os vidros hospedeiros demonstraram boa transparência para concentrações menores de nanopartículas, visto que sua coloração passa a ser mais escura conforme aumenta-se a massa adicionada, além de não apresentarem bolhas aparentes em sua estrutura. Por conta da baixa temperatura de fusão, o vidro fluorofosfato se mostrou uma melhor alternativa para comportar as nanopartículas, exibindo um melhor desempenho como matriz hospedeira quando comparada ao vidro coacervato, que precisa ser submetido a maiores temperaturas, intensificando a dissolução do material. Foi possível notar, também, a melhora em sua estabilidade com a adição das nanopartículas, que tornaram a amostra de fluorofosfato menos higroscópica, a partir de observações visuais.

Por fim, ambas as composições aparentam ser interessantes no que diz respeito ao estudo e análise de propriedades magnéticas de matrizes vítreas dopadas com nanopartículas magnéticas e o vidro fluorofosfato apresenta grande potencial para o estudo em outras aplicações ópticas.

7 REFERÊNCIAS

- [1] MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the future. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.
- [2] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017.
- [3] – MORSE, D.L.; EVENSON, J.W. *International Journal of Applied Glass Science*. Welcome to the glass age. 2016.
- [4] NALIN, M., et al. Materiais Vítreos e Luz: Parte I. *Química Nova*, 39 (2016) 328 – 339.
- [5] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [6] AKERMAN, Mauro. *Natureza, estrutura e propriedades do vidro*. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil, p. 16, 2000.
- [7] YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.
- [8] DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER FRANK, H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, v. 410, n. 6825, p. 259–267, 2001.
- [9] VARSHNEYA, A. K. *Fundamental of Inorganic Glasses*. San Diego: Academic Press Inc., 1994.
- [10] ZANOTTO, E. D.; GUPTA, P. K. Do cathedral glasses flow?. *American Journal of Physics*, v. 67, n. 3, p. 260–262, 1999.
- [11] ORIVES, J. R. Tese (Doutorado) - Química Geral e Inorgânica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2018, 178f.
- [12] ALMEIDA, F. J. M. Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas. 2006. 59 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [13] ITURRARIANI, N. et al. Effect of melting parameters during synthesis on the structure and properties of tin fluoride phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 489, 64–70. 2018.
- [14] HAOZHANG, L., et al. Study of concentration and temperature-dependent photoluminescence properties in DyF3-doped fluorophosphate glasses for thermal stable photonic device, *Optical Materials*, 10.1016/j.optmat.2022.113256, 135, (113256), (2023).
- [15] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263–264, p. 1–28, 2000.

- [16] MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, (1997).
- [17] SILVA, M. A. P.; FRANCO, D. F.; DE OLIVEIRA, L. F. C. New insight on the structural trends of polyphosphate coacervation processes. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 24, p. 5385–5389, 2008.
- [18] GOMEZ, F.; VAST, P. Optimization of the Preparation of Polyphosphate Coacervates Used As Glass Precursors. *Phosphorus Research Bulletin*, v. 11, p. 61–68, 2000.
- [19] WILLOT, G. et al. Preparation of zinc sodium polyphosphates glasses from coacervates precursors. Characterisation of the obtained glasses, and their applications. *Comptes Rendus Chimie*, v. 5, n. 12, p. 899–906, 2002.
- [20] GOMEZ, F.; VAST, P. Optimization of the Preparation of Polyphosphate Coacervates Used As Glass Precursors. *Phosphorus Research Bulletin*, v. 11, p. 61–68, 2000.
- [21] POIRIER, G., Poulain, M., MESSADDEQ, Y., & L RIBEIRO, S. J. (2005). New tungstate fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(4), 293–298.
- [22] DORIS, M.; HELLMUT, E. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, Volume 3, 2019, 100026, ISSN 2590-1591.
- [23] CHUNLIN, C. et al. "Luminescence and structural evolution in ultra-low melting quaternary tin fluorophosphate glasses (NaF-SnF₂-SnO-P₂O₅)."
Journal of the American Ceramic Society, 105.4 (2022): 2595-2604.
- [24] MAO, W. et al. (2019). Tunable white light in trivalent europium single doped tin fluorophosphates ultra-low melting glass. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [25] TICK, P. A. (1984). Water durable glasses with ultra low melting temperatures. *Physics and Chemistry of glasses*, 25(6), 149-154.
- [26] WEI, Y. et al. (2019) Recent Advances in Hybrid Optical Materials: Integrating Nanoparticles within a Glass Matrix. *Advanced Optical Materials*, 1900702.
- [27] ORIVES, J.R. et al. *Ceramics International*. Phosphate glasses containing monodisperse Fe₃-δO₄@SiO₂ stellate nanoparticles obtained by melt quenching process, Volume 46, Issue 8, Part B, Pages 12120-1212. 2020.
- [28] WEI, Y.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Zhao, J. *Advanced Optical Materials*, 7, 1900702, 2019.
- [29] KLIAVA, J. et al. (2008). Formation and evolution of magnetic nanoparticles in borate glass simultaneously doped with Fe and Mn oxides. *Journal of Applied Physics*, 104(10), 103917.
- [30] WANG, Y. et al. (2014). Enhanced magnetic behaviors of CoPt nanoparticles by addition of SiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 213, 204–209.

- [31] VIŠŇOVSKÝ, Š. et al. Origin of magneto-optic enhancement in CoPt alloys and Co/Pt multilayers. *Applied Physics Letters*, v. 100, n. 23, 2012.
- [32] ISLAM, M. et al. (2021). Structural, electronic and magnetic properties of L10 ordered CoPt nanoparticles: An experimental and DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, 269, 124727.
- [33] ALSAAD, A. et al. (2018). Determination of Magneto-crystalline Anisotropy Energy (MAE) Of ordered L10 CoPt and FePt nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 305, 012017.
- [34] DE LIMA, V. F. GONÇALVES. Preparação e caracterização de nanopartículas magnética de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa.
- [35] ORIVES, J. R., VIALI, W. R., DESTRO, F. B., DA SILVA, S. W., RIBERO, S. J. L., & NALIN, M. (2020). Embedding CoPt magnetic nanoparticles within a phosphate glass matrix. *Journal of Alloys and Compounds*, 156576.
- [36] WU, Z., YANG, S., & WU, W. (2016). Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 8(3), 1237–1259.
- [37] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical*, v. 72, n. 8, p. 4847 4854, 1950.
- [38] WEN, T., BRUSH, L. N., & KRISHNAN, K. M. (2014). A generalized diffusion model for growth of nanoparticles synthesized by colloidal methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 419, 79–85.
- [39] VREELAND, E. C. et al. (2015). Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism. *Chemistry of Materials*, 27(17), 6059–6066.
- [40] KAYA, D. et al. Synthesis of monodisperse CoPt nanoparticles: Structural and magnetic properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1224, p. 128999, 2021.
- [41] YU, Y. et al. Monodisperse MPt (M= Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoparticles prepared from a facile oleylamine reduction of metal salts. *Nano letters*, v. 14, n. 5, p. 2778-2782, 2014.
- [42] KOBAYASHI, Y. et al. Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 30, p. 7420–7425, 2003.
- [43] BALA, T. et al. Phase transfer of oleic acid capped NicoreAgshellnanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, n. 2, p. 422–431, 2005.
- [44] NOMOEY, A. et al. (2015). Structure and mechanism of the formation of core–shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 874–880.

- [45] SUTEEWONG, T. et al. Ordered mesoporous silica nanoparticles with and without embedded iron oxide nanoparticles: structure evolution during synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 36, p. 7807, 2010.
- [46] BUCKLEY, A.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of chemical education*, v. 71, n. 7, p. 599–602, 1994.
- [47] SILVA, C.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process. *Journal of colloid and interface science*, v. 195, n. 2, p. 381–7, 1997.
- [48] STOBER, W.; FINK, A. Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62–69, 1968.
- [49] LIU, J. et al. Controlled synthesis of uniform and monodisperse upconversion core/mesoporous silica shell nanocomposites for bimodal imaging. *Chemistry - A European Journal*, v. 18, n. 8, p. 2335–2341, 2012
- [50] ZHANG, K. et al. Facile Large-Scale Synthesis of Monodisperse Mesoporous Silica Nanospheres with Tunable Pore Structure. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 7, p. 2427–2430, 2013.
- [51] MÖLLER, K.; KOBLER, J.; BEIN, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n. 4, p. 605–612, 2007
- [52] COELHO, V. (2017). O efeito Faraday: exposição teórica didática e experimento de baixo custo (Doctoral dissertation, Universidade Federal do rio de Janeiro. Rio de Janeiro).
- [53] KUMARI, S. A comprehensive study of magneto-optic materials and its applications, *Materials Today: Proceedings*, Volume 56, Part 1, 2022, Pages 100-106;
- [54] - SHIYU, Y. et al. Analysis of Faraday effect in multimode tellurite glass optical fiber for magneto-optical sensing and monitoring applications. *Applied Optics*, 51(19). 2012.
- [55] - DEETER, M. N., Rose, A. H., & Day, G. W. *Journal of Lightwave Technology*. Fast, sensitive magnetic-field sensors based on the Faraday effect in YIG. 8(12), 1838–1842. 1990.
- [56] - FRANCO, D. F. Processo de preparação de vidros pela reação de coacervação de polifosfato em solução aquosa, em temperatura ambiente. 2011. 153 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- [57] DURIG, J. R. *Applications of FT-IR spectroscopy*. 18. ed. New York: Elsevier, 1990.
- [58] RAMOS GUIVAR, J. A. et al. Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized Fe₃O₄ nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 755, p. 158–166, 2015.
- [59] KULKARNI, M. V. et al. Synthesis, characterization, and morphology of p-toluene sulfonic acid-doped polyaniline: A material for humidity sensing application. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 16, p. 2161–2169, 2005. 175

- [60] CASTAGNA, R. et al. Highly homogeneous core–sheath polyaniline nanofibers obtained by polymerisation on a wire-shaped template. *Polymer Chemistry*, v. 5, n. 23, p. 6779–6788, 2014.
- [61] SILVA, J. B. et al. Characterization of porous nanocomposites formed by cobalt ferrites dispersed in sol-gel silica matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 35, n. 2, p. 115–122, 2005
- [62] TRIMBLE, J. et al (2016). Structural characterisation of tin fluorophosphate glasses doped with Er₂O₃. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 57(1), 27–31.
- [63] YORK-WINEGAR, J. et al (2013). Structure of SnF₂-SnO-P₂O₅ Glasses. *Physics procedia*, 44, 159–165.
- [64] CHEN, D., YUAN, S., LI, X., & XU, W. (2017). Dual-phase phosphor-in-glass based on a Sn–P–F–O ultralow-melting glass for warm white light-emitting diodes. *RSC Advances*, 7(57), 36168–36174.
- [65] NALIN, M. et al. Structural organization and thermal properties of the Sb₂O₃–SbPO₄ glass system. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 23, p. 3398-3405, 2004.

APÊNDICE – Apresentação de Trabalhos

1. **Feira Científica da VII Semana de Engenharia Química da UNESP, 2022.** Vidros e vitrocerâmicas contendo cristais e nanocristais magnéticos. (Feira Científica).
2. **XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2022.** Vidros e vitrocerâmicas contendo cristais e nanocristais magnéticos. (Congresso).
3. **Feira Científica da VIII Semana de Engenharia Química da UNESP, 2023.** Vidros e vitrocerâmicas contendo cristais e nanocristais magnéticos. (Feira Científica).
Premiação de melhor pôster.
4. **XXXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2023.** Vidros e vitrocerâmicas contendo cristais e nanocristais magnéticos. (Congresso).
5. **46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2023.** Vidros e vitrocerâmicas contendo cristais e nanocristais magnéticos. (Congresso).