

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES HÍBRIDOS DE
COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}-\text{SiO}_2$

Polyana Emily Martins

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

POLYANA EMILY MARTINS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES HÍBRIDOS DE COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}-\text{SiO}_2$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharelado e Licenciado em Física.

Rio Claro – SP

2023

M386s	<p>Martins, Polyana Emily</p> <p>Síntese e caracterização de materiais luminescentes híbridos de composição $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ / Polyana Emily Martins. -- Rio Claro, 2023</p> <p>40 p. : il., tabs.</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro</p> <p>Orientador: Alexandre Mesquita</p> <p>1. $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$. 2. Sílica. 3. Sol/gel. 4. TEOS. 5. Luminescentes. I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Polyana Emily Martins

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES HÍBRIDOS DE COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharelado e Licenciado em Física.

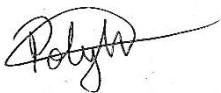
Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (Orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Dr. Guilherme Kubo Ribeiro

Rio Claro, 17 de novembro de 2023.



Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Dedico este trabalho à minha família, amigos e comunidade acadêmica, cujo apoio e encorajamento foram fundamentais para minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Sidinei e Leide, por todo apoio e dedicação que tiveram para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Sem eles nada seria possível.

Agradeço aos meus colegas adquiridos ao longo dessa jornada, Evely Geise, João Pedro Alves, Lucas Colmanetti e Sofia Brandão pela ajuda e pelos momentos de descontração.

A meu namorado Gustavo Reis pelo amor, acolhimento e inspiração. Além da assistência inestimável na confecção deste trabalho e pela sua companhia em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, por todo apoio acadêmico, por compartilhar seu conhecimento e principalmente por sua paciência.

Agradeço aos técnicos do Departamento de Física: André e Leandro pelo auxílio na construção do trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de materiais híbridos inovadores baseados em titanato de cálcio (CaTiO_3) dopado com praseodímio (Pr) e (SiO_2) na forma caroço-casca. O objetivo principal é explorar as propriedades ópticas desses materiais compostos para potenciais aplicações em dispositivos fotônicos e ópticos avançados. A síntese ocorreu com a preparação do $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ por meio do método de precursores poliméricos, visando a criação de centros emissores luminescentes. Em seguida, as partículas de $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ são recobertas por sílica usando o método sol/gel e tendo o tetraetil-ortosilicato (TEOS) como precursor da sílica. O processo sol-gel é utilizado para controlar a homogeneidade e a distribuição das partículas dentro da matriz de sílica, permitindo a criação de materiais híbridos com propriedades ópticas específicas. A caracterização desses materiais híbridos foi realizada pelas técnicas de análise térmica e espectroscopia de fotoluminescência. Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelaram praticamente a não formação de subprodutos após a síntese do material híbrido $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ pelo método sol/gel. Espectros de emissão mostraram que a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ típica do Pr apresenta um aumento de intensidade à medida que é aumentada a quantidade de SiO_2 em relação à $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$. Esse aumento de intensidade de emissão estaria relacionado a mecanismos como transferência de energia de armadilhas na superfície de partículas de CaTiO_3 para íons Pr^{3+} localizados próximos na região entre CaTiO_3 e sílica gel. Outra possibilidade seria a transferência de energia entre níveis excitados do CaTiO_3 após excitação envolvendo pares elétrons-buracos, mas não seguidos por relaxação radiativa. Diagramas de cromaticidade CIE mostram coloração vermelho-roseada com deslocamento para azul com a adição de SiO_2 . Esse resultado decorre do fato de que a sílica apresenta emissão na região entre 400 e 550 nm, como mostram os espectros de emissão para a sílica pura preparada pelo método sol/gel. Em resumo, este estudo destaca a viabilidade da síntese de materiais híbridos com base em $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ por meio do processo sol/gel, com foco nas propriedades ópticas e luminescentes desses materiais, abrindo possibilidades para avanços significativos em tecnologias ópticas e fotônicas.

Palavras-chave: Sol/gel; Luminescentes; Sílica; Compósito; TEOS; $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of innovative hybrid materials based on calcium titanate (CaTiO_3) doped with praseodymium (Pr) and (SiO_2) in a core-shell form. The main objective is to explore the optical properties of these composite materials for potential applications in advanced photonic and optical devices. The synthesis was achieved by preparing $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ through the polymeric precursor method, aiming to create luminescent emitting centers. Subsequently, $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ particles are coated with silica using the sol-gel method, with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica precursor. The sol-gel process is used to control the homogeneity and distribution of the particles within the silica matrix, enabling the creation of hybrid materials with specific optical properties. The characterization of these hybrid materials was performed using thermal analysis and photoluminescence spectroscopy. Thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) revealed the absence of by-products after the synthesis of the $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ hybrid material via the sol-gel method. Emission spectra showed that the typical $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition of Pr exhibits an increase in intensity as the amount of SiO_2 is increased relative to $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$. This increase in emission intensity may be related to mechanisms such as energy transfer from traps on the surface of CaTiO_3 particles to nearby Pr^{3+} ions in the region between CaTiO_3 and the silica gel. Another possibility would be energy transfer between excited levels of CaTiO_3 following excitation involving electron-hole pairs but not followed by radiative relaxation. CIE chromaticity diagrams show a pinkish-red coloration shifting towards blue with the addition of SiO_2 . This result stems from the fact that silica exhibits emission in the region between 400 and 550 nm, as shown by the emission spectra for pure silica prepared by the sol-gel method. In summary, this study highlights the feasibility of synthesizing $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ based hybrid materials through the sol-gel process, focusing on the optical and luminescent properties of these materials, opening up possibilities for significant advancements in optical and photonic technologies.

Keywords: Sol/gel; Luminescent materials; Silica; Composite; TEOS; $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 MATERIAL $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$	11
2.2 SOL/GEL	12
2.3 LUMINESCÊNCIA/LUMINÓFORO	13
2.4 HÍBRIDO/COMPÓSITO.....	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	16
3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL COMPÓSITO.....	16
3.3 ANÁLISE TÉRMICA	16
3.4 ANÁLISE DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	19
3.4.1 CARACTERIZAÇÃO	20
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	21
4.1 ANÁLISE TÉRMICA	21
4.2 ANÁLISE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
4.3 FORMAÇÃO DA CAMADA DE SÍLICA	32
4.4 ANÁLISE DA CROMATICIDADE DAS AMOSTRAS.....	32
5. CONCLUSÃO	37
6. REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

Atualmente estudos envolvendo nanopartículas vêm sendo requisitados com o objetivo de entender e analisar as diversas propriedades de materiais e potenciais aplicações, sendo boa parte destinada ao estudo de nanocompósitos [1]. Estes compósitos podem ser definidos como um material formado por dois ou mais constituintes também podendo ser chamado de híbrido. Para esses materiais existem diversas formas de modificar sua superfície, isto implicando na melhora de suas características as quais não seriam encontradas em materiais individuais. Um meio para a síntese desses materiais é o método químico de hidrólise alcóxidos metálicos [2].

Esses materiais híbridos podem ser produzidos a partir da combinação de diferentes tipos de óxidos e sílica por meio da técnica sol/gel, que envolve a conversão de um líquido solúvel em um gel sólido por meio de um processo de polimerização controlada. Os mesmos apresentam propriedades únicas e atraentes, tais como alta estabilidade térmica, resistência química e propriedades luminescentes.

A preparação do compósito sol/gel cria uma camada superficial que modifica as propriedades do material [3]. O método sol-gel tem sido utilizado para formar uma camada de sílica na superfície de nanopartículas metálicas, como ouro e prata, a fim de aumentar sua estabilidade e aprimorar suas características óticas [4]. Como citado, uma rota que tem sido utilizada com sucesso para síntese de nanocompósitos é baseada no método químico de hidrólise de alcóxido metálico [4]. Além disso, foram estudadas as propriedades estruturais e óticas do compósito resultante.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de materiais híbridos inovadores baseados em titanato de cálcio (CaTiO_3) dopado com praseodímio (Pr) e incorporados em matrizes de sílica (SiO_2) usando o processo sol-gel ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$). O ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$) apresenta interessantes propriedades óticas que tem um potencial uso em aplicações tecnológicas que incluem a fotoluminescência em temperatura ambiente e possibilidade de aplicação em lasers, lâmpadas, concentradores solares, radiologia médica incluindo cintiladores e diodos emissores de luz [5]. A preparação do material compósito $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$ tem por objetivo potencializar essas propriedades óticas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAL $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$

O titanato de cálcio CaTiO_3 é um material com estrutura de tipo perovskita representada na figura 1 que tem sido aplicado como luminóforo quando dopado com algum composto que possui propriedades luminosas.

Quando dopado com praseodímio este material exibe a característica de emitir a coloração avermelhada, as misturas feitas com o mesmo têm a intenção de intensificar essa emissão, isto pode ser feito variando a dopagem de praseodímio no composto.

A substituição de íons Pr^{3+} nos sítios ocupados pelo Ca^{2+} na matriz CaTiO_3 , formando o sistema $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ que sob excitação de luz ultravioleta, exibe luminescência próximo do vermelho ideal devido à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ típica do praseodímio [5] este tipo de transição pode ser observada na figura 2.

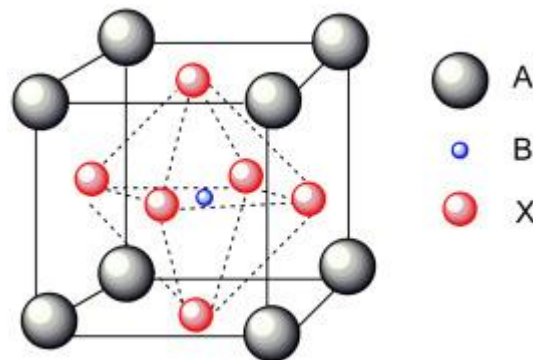


Figura 1: CaTiO_3 (perovskita) estrutura, as esferas (A) representam os átomos de cálcio, as esferas (X) os de oxigênio e no centro (B) o titânio. [6]

Substituições realizadas no sítio do Ca^{2+} podem afetar a simetria desse óxido e criar cátions ou vacâncias de oxigênio que influenciam as bandas de energia significativamente e são os principais determinantes da estrutura eletrônica desses materiais, podendo ser utilizados dopantes como La, Sm e Na [5].

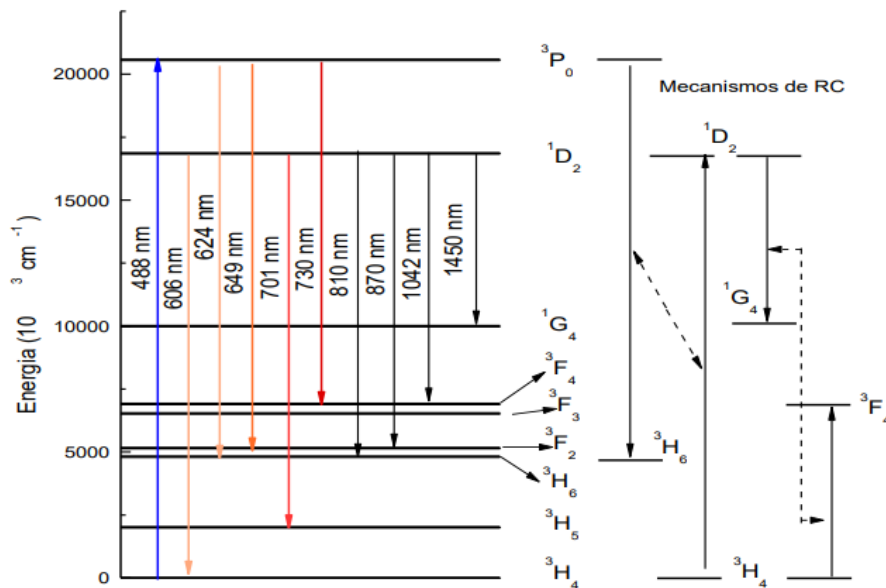


Figura 2: Diferentes canais de relaxação radiativa para o íon Pr^{3+} . [7]

2.2 SOL/GEL

O processo de sol-gel é um método de síntese de materiais onde há uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um líquido. Se o sol sofrer uma desestabilização por algum motivo, a conectividade das partículas pode aumentar, tornando-o mais viscoso e rígido. Neste caso, é dito que o sol gelificou e por isso recebe o nome de gel [8].

A síntese de materiais inorgânicos por meio do processo sol-gel tem sido amplamente adotada devido à sua capacidade de produzir estruturas homogêneas com propriedades físicas e químicas únicas. A técnica, baseada na hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos em uma solução coloidal, oferece um meio flexível para a fabricação de diversos materiais, incluindo vidros, cerâmicas, filmes finos e partículas. Durante as etapas de hidrólise e policondensação, as espécies moleculares reativas se reorganizam em uma rede tridimensional, levando à gelificação do sistema sol e à formação de uma estrutura viscosa.

Havendo mudanças de pH e/ou temperatura, a viscosidade do sol aumenta significativamente devido à conectividade entre as partículas, assim, o material se torna um gel, e este processo é chamado de gelificação. Dessa forma define-se o processo sol-gel. Três reações estão envolvidas no processo sol-gel, estas são: [9]

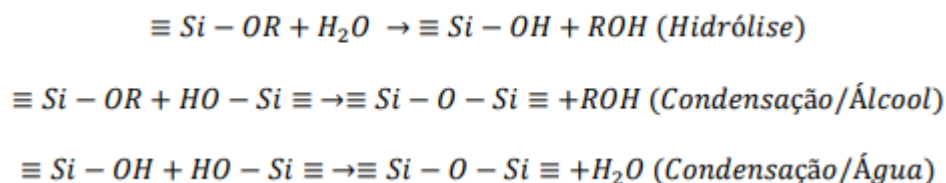


Figura 3: Equações das reações no processo sol-gel. [9]

A reação global envolvida no processo sol-gel pode ser descrita como na figura 4.

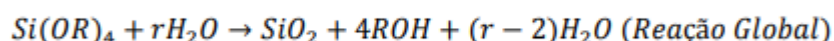


Figura 4: Reação global processo sol-gel. [9]

Um método geralmente utilizado é o método químico de hidrólise de alcóxidos de silício. Alcóxidos de silício como o tetraetil-ortosilicato (TEOS) são compostos altamente reativos à água que possuem ligações do tipo metal-oxigênio-carbono.

A reação de hidrólise do TEOS é um passo fundamental no processo de formação de sílica, onde o silício com deficiência eletrônica no alcóxido é suscetível a um ataque nucleofílico pela água, resultando na formação de hidroxil-alcóxidosilanos. Estes são chamados de tetralcóxidos de silício porque possuem quatro grupos hidrolisáveis ao redor do metal e após a hidrólise e policondensação formam-se ligações (Si-O-Si) que resultam em uma rede tridimensional de Sílica [9].

2.3 LUMINESCÊNCIA/LUMINÓFORO

A definição de luminescência é a de um material (seja sólido, líquido, gasoso, orgânico ou inorgânico) que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética (luz) a partir de estados eletrônicos excitados. Um esquema de material fotoluminescente pode ser considerado consistindo em uma matriz hospedeira e o centro luminescente, também chamado de ativador. O processo de luminescência inicia com a radiação de excitação sendo absorvida pelo ativador e levando-o ao estado excitado. O estado excitado retorna ao estado fundamental emitindo radiação. Pode ocorrer um processo não radiativo no caso em que a energia do estado excitado é transmitida para a rede em forma de energia térmica (fônons) como pode ser visto na figura 5. [5]

A luminescência pode ser excitada por muitos tipos de energia. Fotoluminescência é excitado por radiação eletromagnética (geralmente ultravioleta), catodoluminescência por um feixe de elétrons energéticos, eletroluminescência por uma tensão elétrica, triboluminescência por energia mecânica (por exemplo, moagem), luminescência de raios-x por raios x, quimioluminescência pela energia de uma reação química e assim por diante [10].

A luminescência pode ser separada em duas categorias dependendo da natureza do estado excitado: fluorescência e fosforescência. A fluorescência consiste na emissão de luz a partir de um estado excitado no qual o elétron excitado não muda a orientação de spin, continuando desemparelhado (singleto→singleto ou tripleto→tripleto). Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton. A fosforescência ocorre quando há uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), no qual o elétron excitado muda a orientação de spin ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no orbital fundamental, levando um tempo maior para o decaimento. [5]

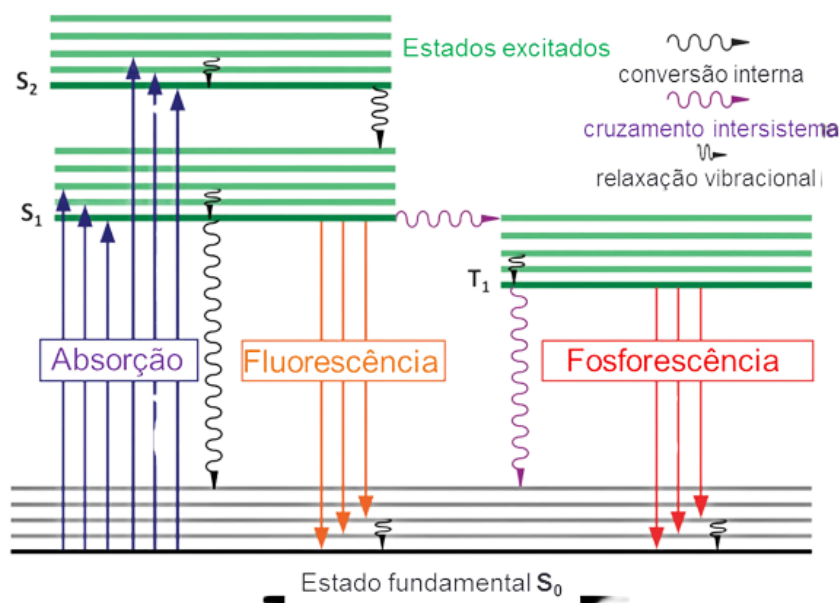


Figura 5: Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando os processos de absorção, fluorescência e fosforescência.

[5]

2.4 HÍBRIDO/COMPÓSITO

Materiais híbridos são materiais compostos por pelo menos dois componentes diferentes, que são combinados de maneira a aproveitar as propriedades complementares de cada um. Esses componentes podem ser de natureza diferente, como polímeros e cerâmicas, ou podem ser de

natureza similar, como diferentes tipos de metais. A combinação desses componentes pode ser realizada por meio de diferentes técnicas de processamento, como síntese química, fusão a vácuo e deposição de vapor, entre outras.

Os materiais híbridos apresentam uma série de propriedades atraentes e únicas, como alta resistência mecânica, estabilidade térmica, propriedades elétricas e magnéticas, e propriedades ópticas, dependendo da natureza dos componentes combinados. Além disso, esses materiais podem ser projetados para apresentar novas propriedades que não estão presentes em nenhum dos componentes individuais.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido, inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (>5%). Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes, além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos. O termo nanocompósito é utilizado para designar materiais compósitos contendo mais de uma fase sólida, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das suas dimensões em escala nanométrica, tratando-se, por conseguinte, de um tipo particular de compósitos. Os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos, em função das dimensões da fase dispersa: isodimensionais, quando as três dimensões são da ordem de nanômetros (nanopartículas esféricas de sílica), no segundo tipo, duas dimensões estão em escala nanométrica (nanotubos de carbono ou "whiskers" de celulose) e o terceiro tipo, quando apenas uma dimensão da fase dispersa está em escala nanométrica, sob a forma de lâminas (materiais lamelares) [11].

Existem diversas aplicações para materiais híbridos que podem ser exploradas, podendo ser citados alguns exemplos de suas aplicações.

Materiais híbridos podem ser usados em células solares para melhorar a absorção de luz e a eficiência na conversão de energia solar em eletricidade [12]. Os mesmos também podem ser incorporados em sensores para detecção de gases, umidade, temperatura, entre outros [13]. Assim como podem ser usados em filtros de água para remover poluentes e contaminantes de maneira eficiente [14].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização do trabalho foi utilizado a mistura pronta do titanato de cálcio com dopagem de praseodímio ($\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$) com 0,2%, preparado pelo método de precursores poliméricos para ser mais exato os valores do material foram representados como $\text{Ca}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{TiO}_3$. O processo detalhado para a produção desse material pode ser explorado em maior profundidade na referência [5].

3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL COMPÓSITO

Na síntese do material compósito, o revestimento de SiO_2 sobre partículas de CaTiO_3 foi realizado através do processo de sol-gel, para este revestimento a preparação envolveu a utilização de 0,1g do material $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, o qual foi misturado com álcool etílico (etanol) (100 ml) e com o auxílio de ultrassom foi colocado para quebrar os aglomerados. Houve um ajuste do pH da mistura para 3 utilizando ácido clorídrico (0,5 ml) e então foi adicionado TEOS na proporção 1:2 mol% (327 ml) em relação ao $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ e água deionizada na proporção 1:3 mol% (0,079 ml) para formar a cápsula por hidrólise. Essa mistura foi mantida sob agitação por 24 horas e coletada a partir da secagem na estufa (70 °C).

O mesmo procedimento foi feito para uma proporção diferente de TEOS, com o intuito determinar se sua variação altera ou não a emissão fotoluminescente do material. A outra proporção preparada foi de 1:3% de TEOS.

3.3 ANÁLISE TÉRMICA

Para analisar com mais exatidão se não haveria materiais orgânicos presentes na amostra após a preparação foram realizadas análises térmicas utilizando as técnicas de termogravimetria (TGA-50 SHIMADZU) e calorimetria exploratória diferencial (DSC-50 SHIMADZU).

O TGA é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo análise termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros.

Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto possibilita a verificação aproximada da taxa de aquecimento [14].

Durante o processo podem ocorrer tanto o aumento quanto a perda do material, o aumento de massa pode ser resultado de processos como oxidação que levam à formação de óxidos não voláteis. Por outro lado, a diminuição de massa ocorre devido à evaporação de elementos voláteis, tais como água, certos aditivos e monômeros residuais, entre outros.

A DSC mensura a diferença de calor absorvido ou liberado por uma amostra em relação a uma amostra de referência enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada. Isso permite que sejam obtidas informações fornecidas sobre as mudanças energéticas que ocorrem dentro da amostra na medida em que a temperatura varia [15].

A análise termogravimétrica (TG) possui em sua estrutura uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

A Célula de amostra é o compartimento onde a amostra a ser comprovada é colocada. Geralmente, é um recipiente de tamanho pequeno, feito de material resistente ao calor, como cerâmica ou alumínio. A amostra é colocada neste compartimento e, à medida que a temperatura é aumentada, qualquer mudança em sua massa é medida [15].

O forno permite que a temperatura seja aumentada ou diminuída de forma precisa e controlada ao longo do experimento.

A balança é o componente crítico do termogravímetro, responsável por medir as variações de massa da amostra. É uma balança de alta precisão projetada para suportar as condições de aquecimento, muitas vezes na ordem de microgramas.

O sistema de medição é composto por sensores que detectam mudanças de massa da amostra ao longo do tempo. Esses sensores geralmente estão ligados à oscilação e são capazes de registrar variações de peso da amostra conforme a temperatura é alterada.

O instrumento é controlado por um software dedicado que permite definir as configurações do experimento, como taxa de aquecimento, faixa de temperatura e taxa de resfriamento. Além disso, o software registra os dados de medição e pode ser usado para plotar curvas de termogravimetria.

Alguns termogravímetros possuem um sistema de gás que pode ser usado para controlar a atmosfera ao redor da amostra durante o experimento. Isso é particularmente útil para estudar reações que são sensíveis à presença de oxigênio ou outros gases [15].



Figura 6: Equipamento de Termogravimetria TG (Shimadzu). [16]

Na análise DSC o equipamento possui a mesma estrutura do TG, e neste caso a célula de amostra possui uma amostra de interesse e uma amostra de referência estas são colocadas em compartimentos separados da célula de amostra. A célula é projetada para permitir um ambiente controlado e uma transferência de calor eficiente entre a amostra e a amostra de referência. [17]



Figura 7: Equipamento DSC (SHIMADZU). [18]

Na análise TGA a atmosfera utilizada foi de ar sintético com valor máximo de 900 °C e com a taxa de 5 °C por minuto, já na análise DSC foi utilizada atmosfera de nitrogênio até 700 °C novamente com uma taxa de 5 °C por minuto. Com esses limites definidos foi possível obter as curvas de variação da massa por temperatura da amostra.

3.4 ANÁLISE DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Com o objetivo de mostrar a eficácia da sílica combinada com o material foi feita a análise de sua emissão utilizando o equipamento espectrofluorímetro. Um espectrofluorímetro é um equipamento que permite a medição da intensidade da luz fluorescente emitida por uma amostra em função do comprimento de onda.

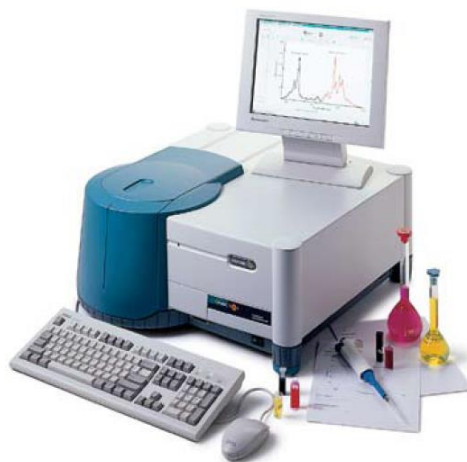


Figura 8: Espectrofluorímetro. [19]

Um espectrofluorímetro geralmente utiliza uma fonte de luz de alta intensidade, como uma lâmpada de xenônio ou uma lâmpada de deutério, para excitar as moléculas na amostra. O mesmo possui um conjunto de monocromadores que permite selecionar comprimentos de onda específicos de luz para excitar a amostra e detectar fluorescência. Isso ajuda a isolar a resposta de fluorescência das moléculas alvo [20].

A amostra a ser comprovada foi colocada em um porta-amostra de grafite onde o material foi devidamente compactado e inserido, e após isso colocado no suporte que receberia o feixe de

luz. O equipamento também possui um detector sensível, como um tubo fotomultiplicador, que é usado para medir a intensidade da luz de fluorescência emitida pela amostra. O sinal do detector é processado eletronicamente para produzir um espectro de fluorescência, que mostra a intensidade da fluorescência em função do comprimento de onda. Na figura 6 é possível ver um esquema do funcionamento do espectrofluorímetro [20].

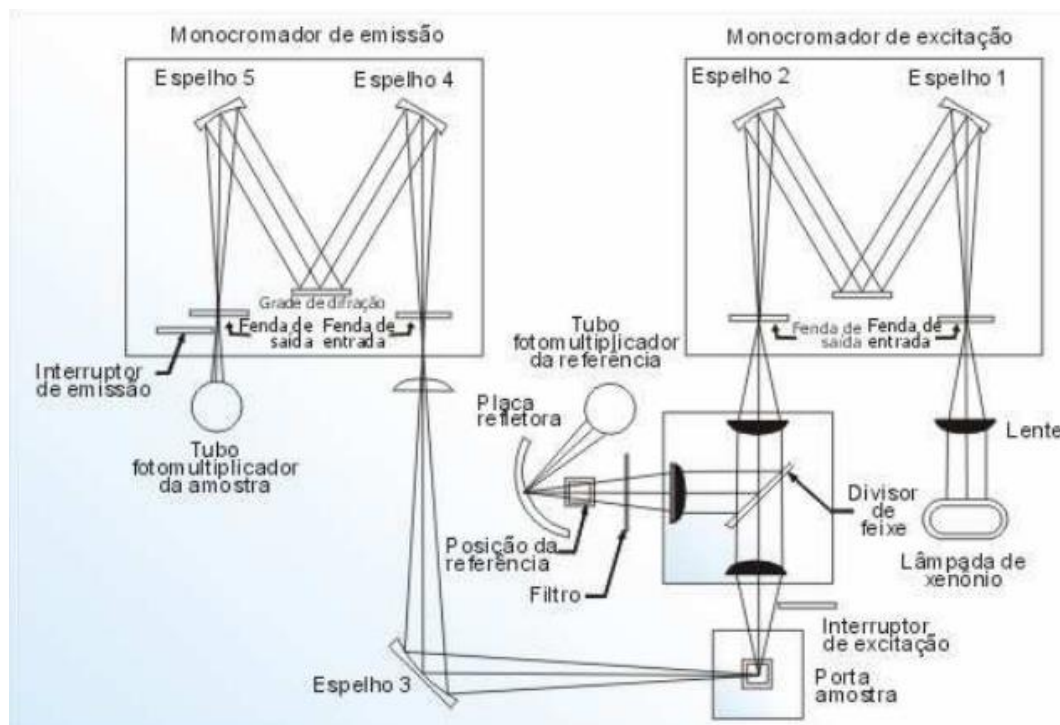


Figura 9: Esquema óptico de um espectrofluorímetro modelo SLM-500 Aminco. [20]

3.4.1 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do composto foi feita utilizando o espectrofluorímetro principalmente para a análise da emissão e excitação do material.

Na excitação uma fonte de luz de alta energia é usada para irradiar a amostra, geralmente está sendo uma lâmpada de xenônio ou um laser. A luz incidente é selecionada para um comprimento de onda específico. No caso dessa amostra o comprimento escolhido foi 612 nm.

Quando se trata da emissão a amostra absorve a luz incidente e os elétrons são excitados para níveis de energia superiores. Quando esses elétrons retornam ao estado fundamental, eles emitem fótons fluorescentes. O espectro resultante é chamado de espectro de emissão

Então utilizando este equipamento foi possível obter as curvas de excitação e emissão do material $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ em suas diferentes porcentagens de sílica.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Após ter estabelecido uma base teórica e experimental nos capítulos anteriores, o foco desta seção é a análise dos resultados das investigações conduzidas até o momento. Neste capítulo, serão examinados os dados coletados por meio de uma variedade de métodos e ferramentas, com o objetivo de compreender em profundidade as propriedades do material compósito a partir das técnicas utilizadas.

A análise dos resultados não apenas contribuirá para a validação das hipóteses levantadas, mas também permitirá a identificação de lacunas de conhecimento e potenciais direções para pesquisas futuras. Com uma abordagem cuidadosa e detalhada, este capítulo pretende fornecer uma compreensão abrangente e holística do tema em questão, abrindo caminho para uma discussão aprofundada e conclusões fundamentadas no próximo capítulo.

4.1 ANÁLISE TÉRMICA

A análise dos gráficos obtidos durante o processo de (DSC) e (TG) revela informações cruciais sobre o comportamento térmico e a composição da amostra em estudo. A seguir estão os resultados da análise em ambos. Nas Figura 10 e 11 são exibidas as curvas de TG e DSC em função da temperatura, respectivamente, para a amostra de composição 1:2% mol.

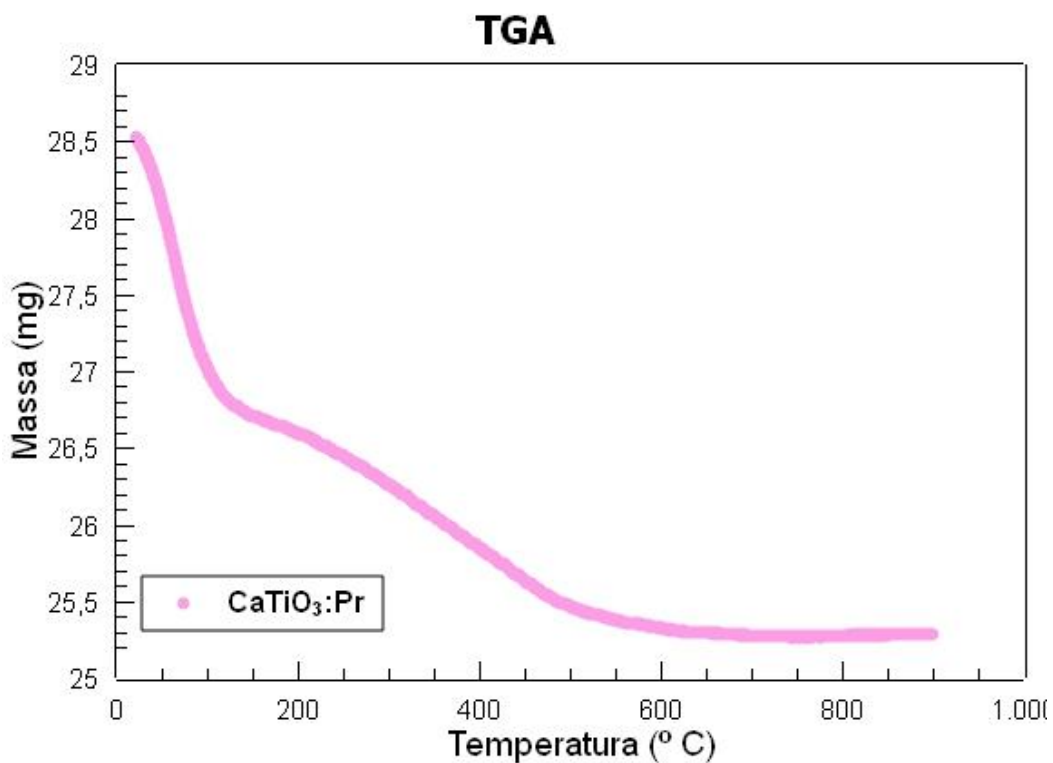


Figura 10: Análise TGA da amostra CaTiO₃:Pr, massa em função da temperatura.

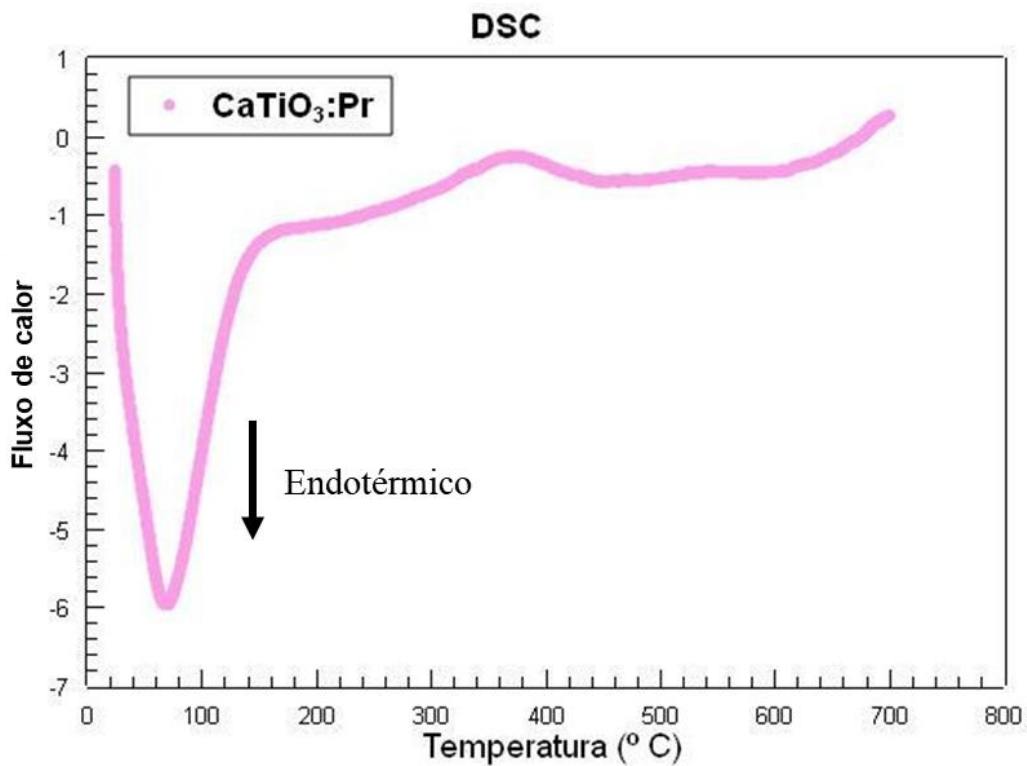


Figura 11: Análise DSC da amostra CaTiO₃:Pr, fluxo de calor em função da temperatura.

Considerando a análise dos gráficos obtidos durante o processo de DSC e TGA, os resultados indicam eventos significativos no comportamento térmico da amostra. A observação de um pico endotérmico próximo a 100 °C no gráfico de DSC, pode ser atribuída à evaporação de majoritariamente água e etanol subproduto da reação de hidrólise.

Além disso, existe uma série de eventos após 100 °C no gráfico de DSC, que provavelmente representam combustão, evaporação e degradação do material orgânico.

No gráfico de TGA, existe a detecção de duas "rampas" distintas de perda de massa, cerca de 6% e 5% respectivamente, a 100 °C e em uma temperatura subsequente, reforça a presença de componentes orgânicos na amostra. Essa perda gradual de massa sugere a evaporação de compostos orgânicos voláteis e a degradação de materiais sensíveis ao calor, corroborando as conclusões derivadas do DSC.

Com base nesses achados, é possível inferir que a fração orgânica na amostra é relativamente pequena em comparação com outros constituintes, o que implica que apenas uma fração da amostra precisa ser submetida a processos de alta temperatura, minimizando os riscos associados à degradação desnecessária da amostra.

4.2 ANÁLISE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização óptica das amostras por meio de espectros de emissão e excitação fotoluminescentes. Inicialmente, serão examinadas as emissões e excitações do material de base (CaTiO₃:Pr) [5] e da sílica. Posteriormente, a análise se aprofundará na amostra com a proporção de 1:2% de TEOS, uma vez que este é o foco do estudo apresentado na referência [3] artigo de base para o trabalho. Em seguida, a atenção será direcionada para a amostra com a porcentagem de 1:3%.

Na Figura 12 é apresentado o espectro de emissão da amostra de CaTiO₃:Pr sem adição de SiO₂. Esse espectro foi obtido com comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) de 360 nm. É possível observar nesse espectro uma emissão centrada em torno de 612 nm que tem sido atribuída a transição do tipo $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do átomo e Pr. Desta forma a excitação na figura 13 foi obtido com comprimento de onda de emissão (λ_{em}) de 612 nm. E esses critérios foram utilizados para as amostras 1:2% e 1:3%.

Na Figuras 14 e 15 são apresentados os resultados de emissão e excitação para amostra pura de sílica preparada seguindo a mesma metodologia na preparação do revestimento. Foram seguidas as mesmas condições dos espectros mostrados nas Figuras 12 e 13 ($\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$). É possível observar nestas Figuras que há valor considerado de intensidade em torno de 400 nm, o qual vai diminuindo até ~ 550 nm e não são observados eventos significativos em valores maiores de comprimento de onda.

Nas Figuras 16 e 17 são mostrados os espectros de emissão e excitação, respectivamente, para amostra $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}-\text{SiO}_2$ com relação 1:2 % mol e nas figuras 18 e 19 os espectros de emissão e excitação para amostra $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}-\text{SiO}_2$ com relação 1:3 % mol. É possível observar a emissão característica do Pr inserido na matriz de CaTiO_3 , como na Figura 12. Entretanto, também é observado comportamento similar no intervalo de 400 a 550 nm ao observado para a emissão da amostra de sílica.

Nas Figuras 20 e 21 são exibidos, a título de comparação, todos os espectros das amostras puras e das amostras compósitas. Observa-se que a intensidade da transição típica do Pr na matriz de CaTiO_3 é maior para a amostra de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ sem adição de TEOS. No entanto, as amostras com SiO_2 apresentam um pequeno decréscimo na intensidade dessa emissão. É preciso salientar que a quantidade de amostra no porta-amostra do espectrofluorímetro foi a mesma em todos os casos. Isso significa que a quantidade efetiva de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ para as amostras compósitas é consideravelmente menor que para a amostra pura (Figura 12), uma vez que está adicionada sílica na preparação. Isso significa que o revestimento das partículas de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ com sílica resulta em um aumento na intensidade de emissão quando comparada com a amostra sem revestimento.

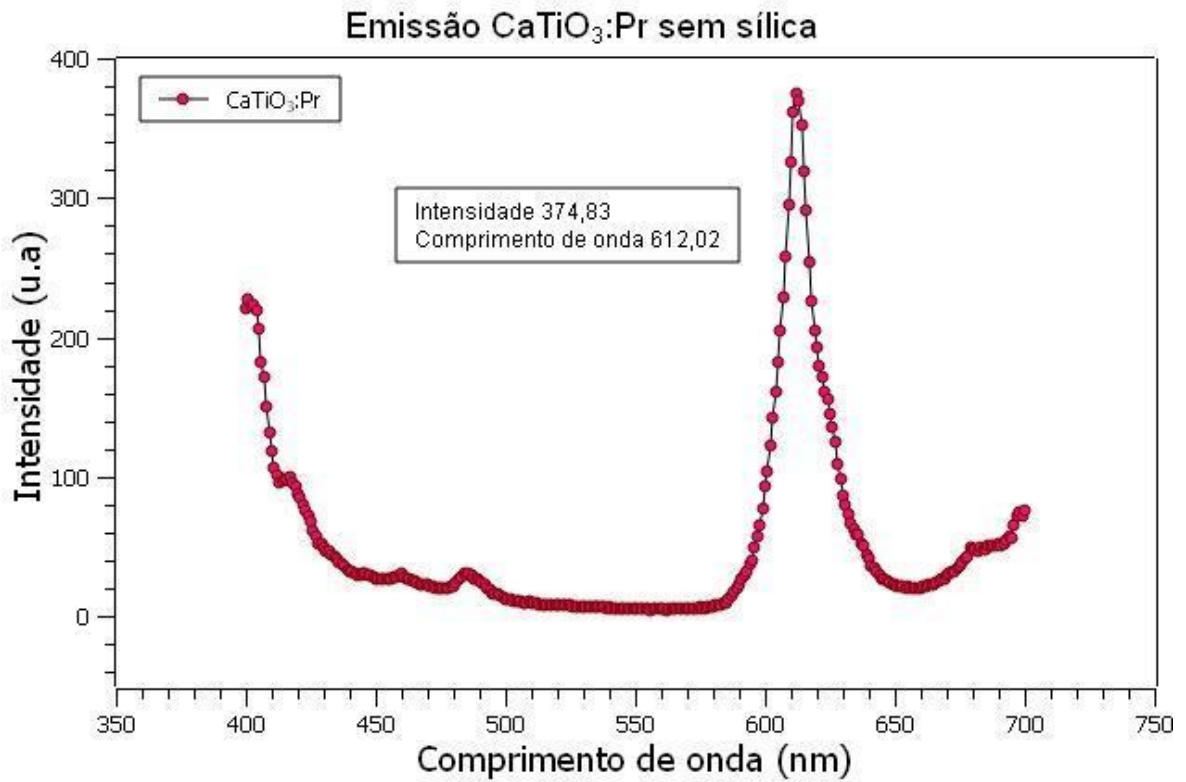


Figura 12: Espectro de emissão da amostra CaTiO₃:Pr.

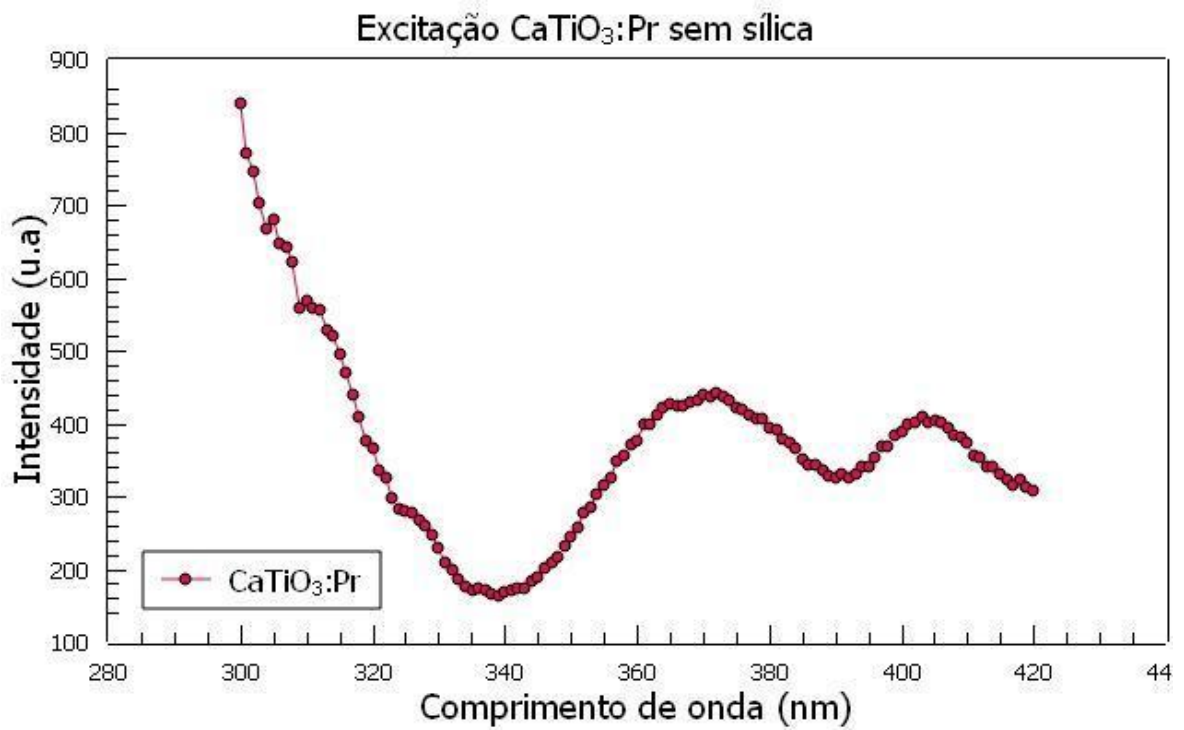


Figura 13: Espectro de excitação da amostra CaTiO₃:Pr.

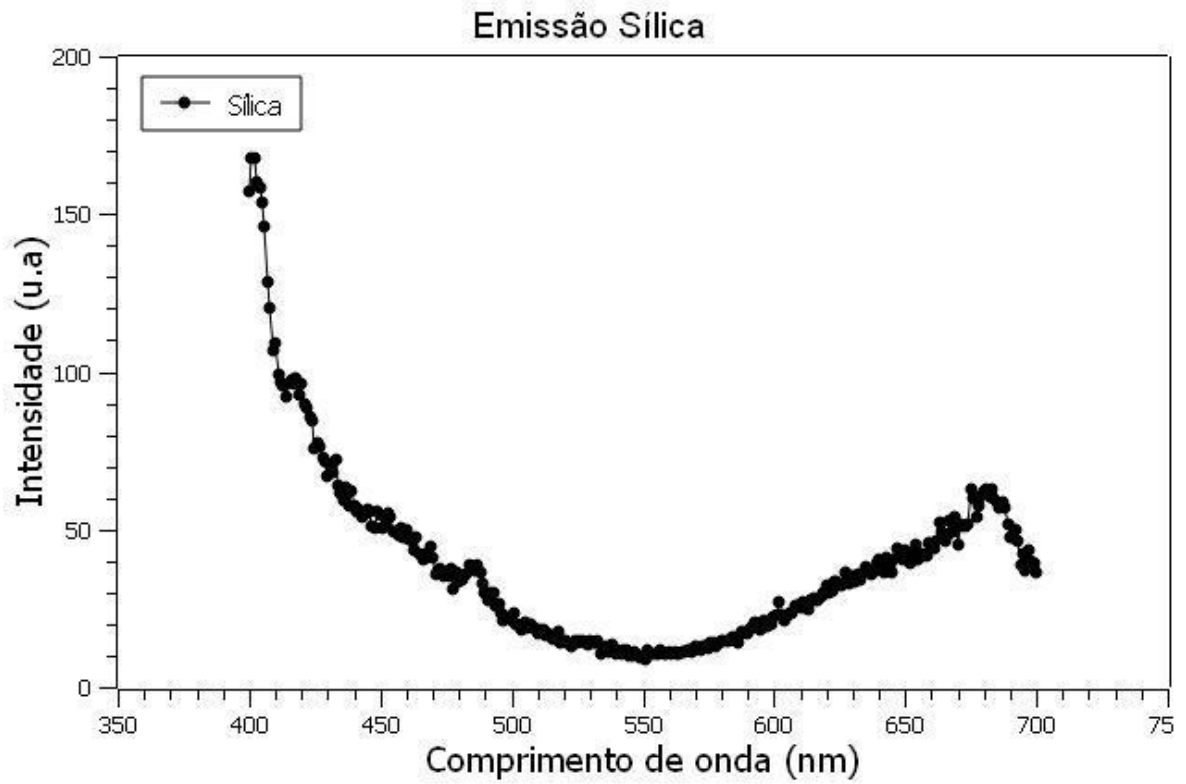


Figura 14: Espectro de emissão da sílica.

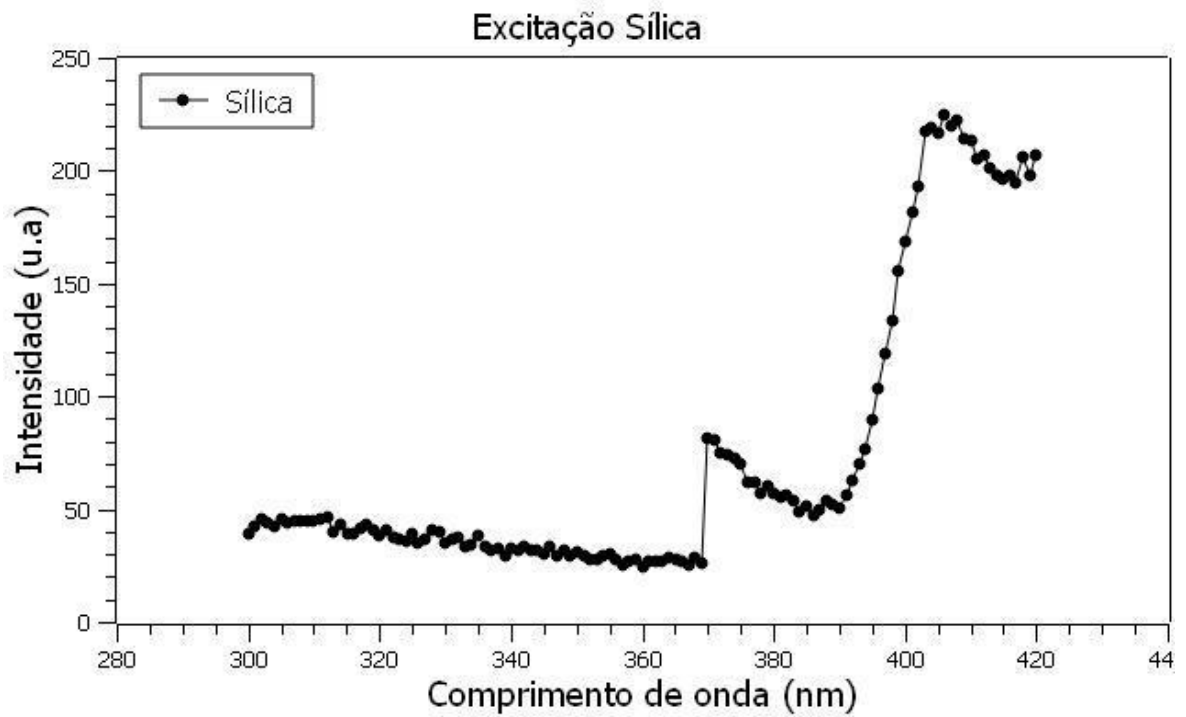


Figura 15: Espectro de excitação da sílica.

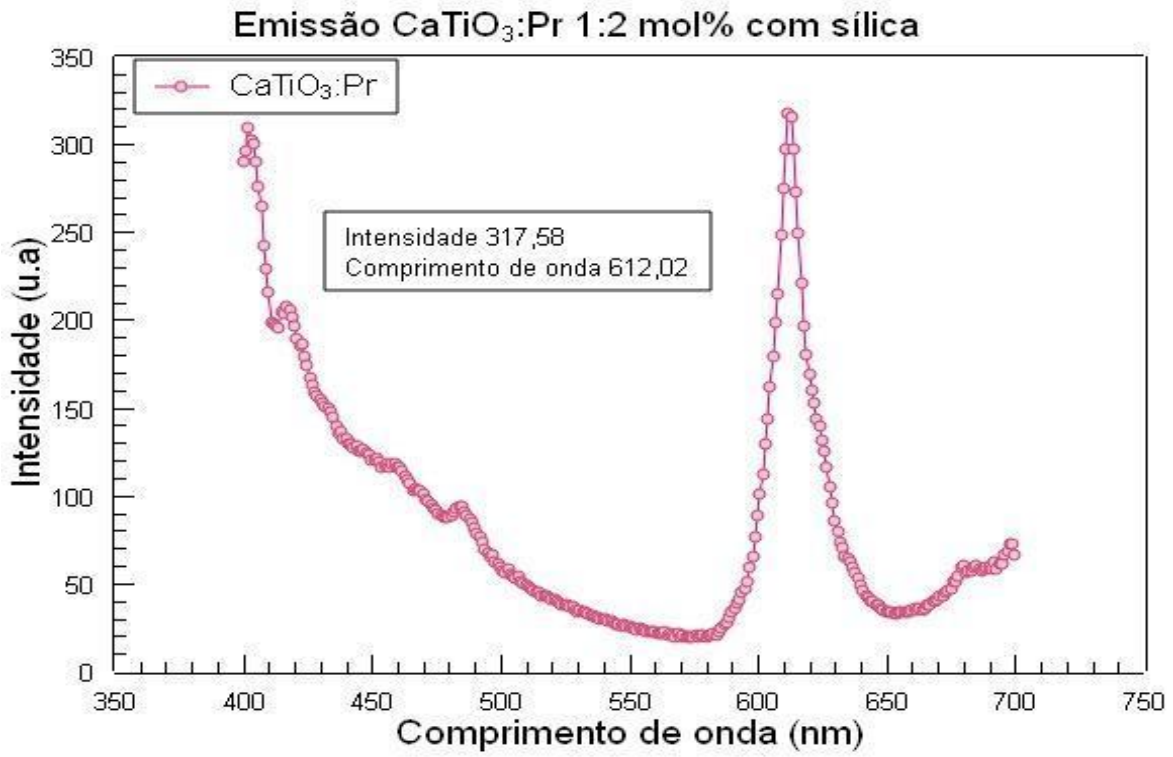


Figura 16: Espectro de emissão da amostra CaTiO₃:Pr 1:2 mol% com Sílica.

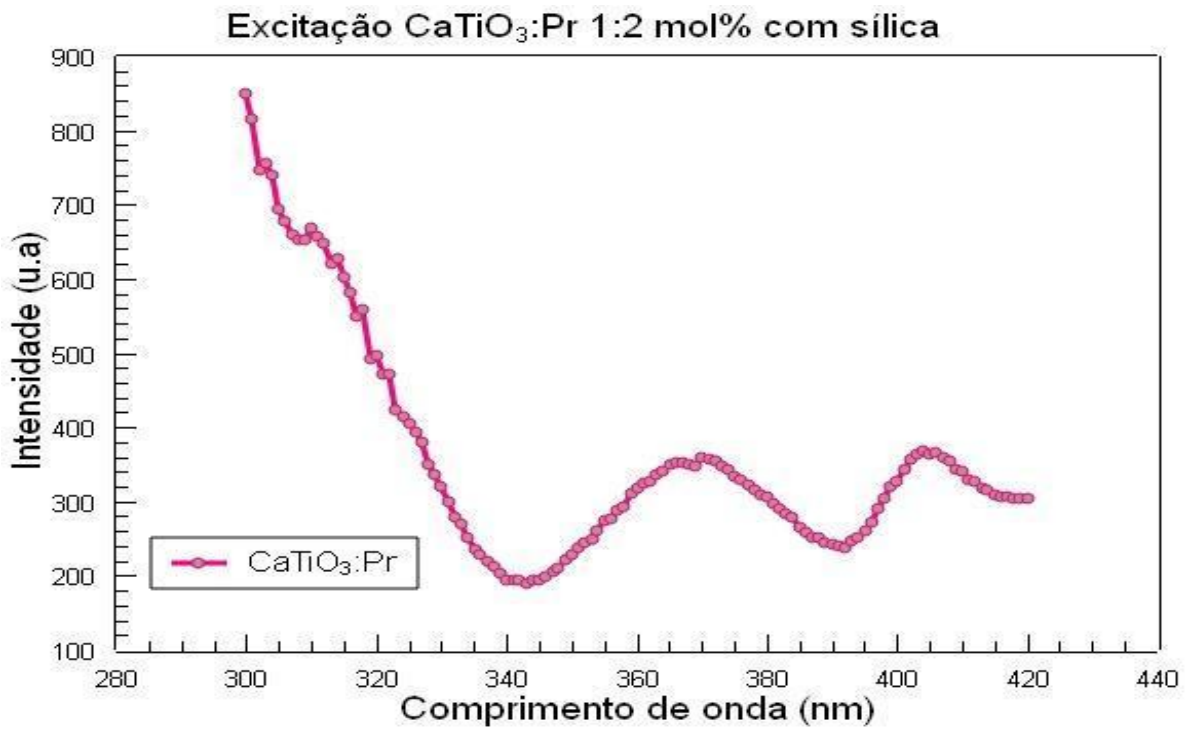


Figura 17: Espectro de excitação CaTiO₃:Pr 1:2 mol% com Sílica.

O valor final da amostra 1:2% que foi utilizada chegou a 0,1618 g quando misturada a sílica e todos os outros componentes; a análise do material feita no espectrofluorímetro foi feita em um valor de 0,0146 g do material total, ou seja, a quantidade efetiva de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ é de $\sim 0,0090$ g.

Esses valores são relevantes para quando comparados a amostra pura de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, que utiliza aproximadamente a mesma quantidade total deste material sem adição de sílica.

Tabela 1 – Dados da análise dos materiais no Espectrofluorímetro.

Material	Quantidade utilizada	$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ presente	Intensidade
$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$	0,0146 g	0,0146 g	374,83 (u.a)
1:2% $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}-\text{SiO}_3$	0,0146 g	0,0090 g	317,58 (u.a)

A análise dos dados da Tabela 1 revela claramente que, embora a quantidade de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ na amostra 1:2% seja menor, sua intensidade permanece consideravelmente elevada. Para expressar isso de forma mais direta em termos percentuais, a intensidade esperada para essa quantidade (0,0090 g) de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ é de 230,56 unidades arbitrárias em relação à intensidade máxima do material puro, ou seja, a amostra de 1:2% teve uma eficiência de 37% do material puro em sua intensidade final.

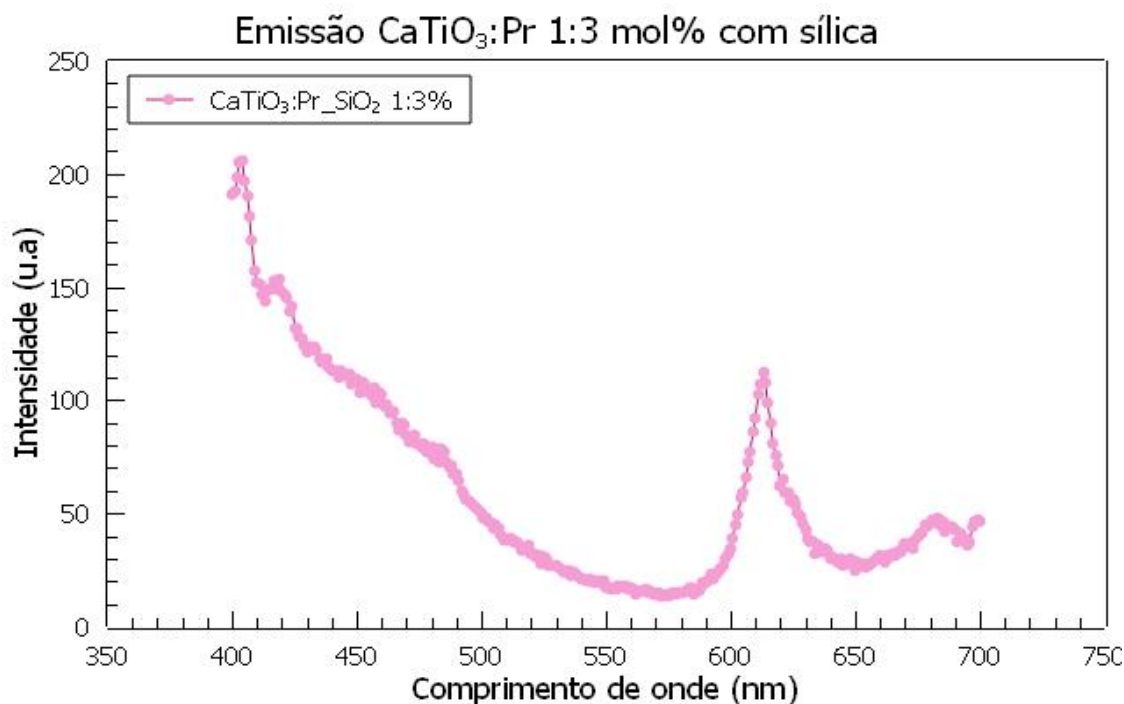


Figura 18: Espectro de emissão $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 1:3 mol% com Sílica.

Na figura 18 é possível observar o espectro de emissão para a amostra com 1:3 mol% e esta não possui uma intensidade maior que o material puro, embora possua as mesmas características observadas na emissão da sílica e do $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ sua intensidade não é tão grande quanto, uma possibilidade para a baixa intensidade é que esta camada de sílica está dificultando a emissão das propriedades luminosas do material, isso pode ocorrer pelo aumento na quantidade ter gerado uma camada muito espessa em volta do material.

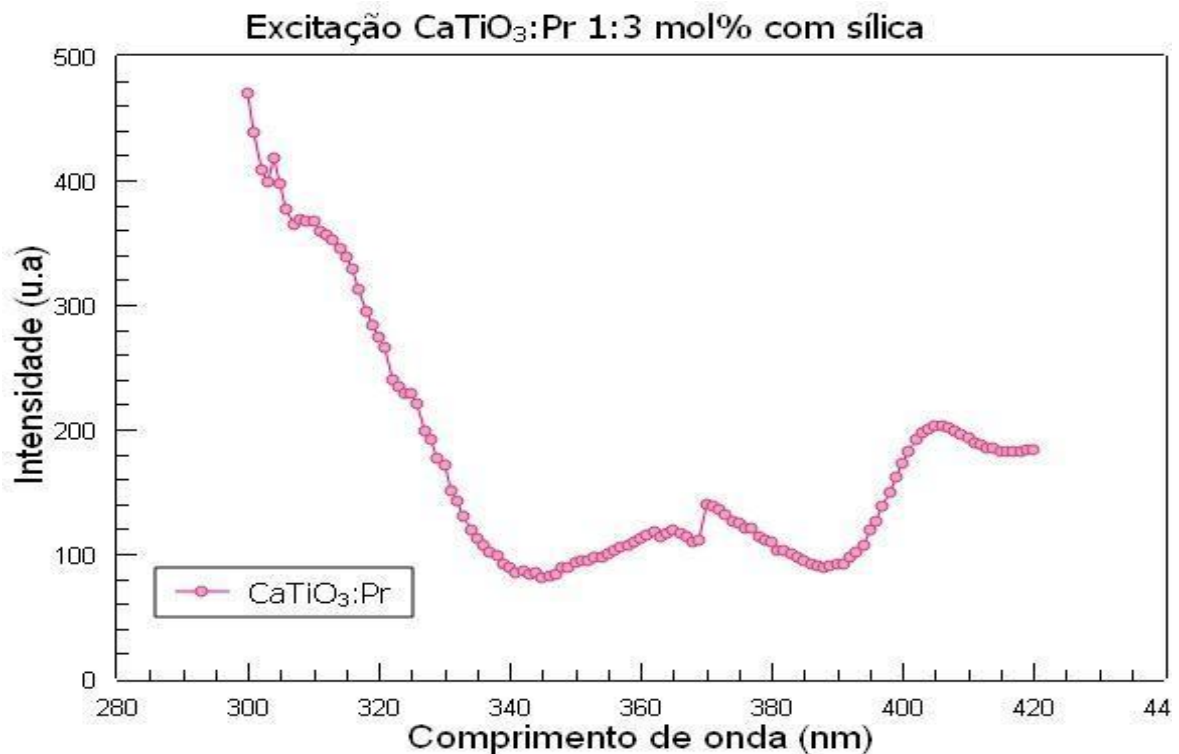


Figura 19: Espectro de excitação $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 1:3 mol% com Sílica.

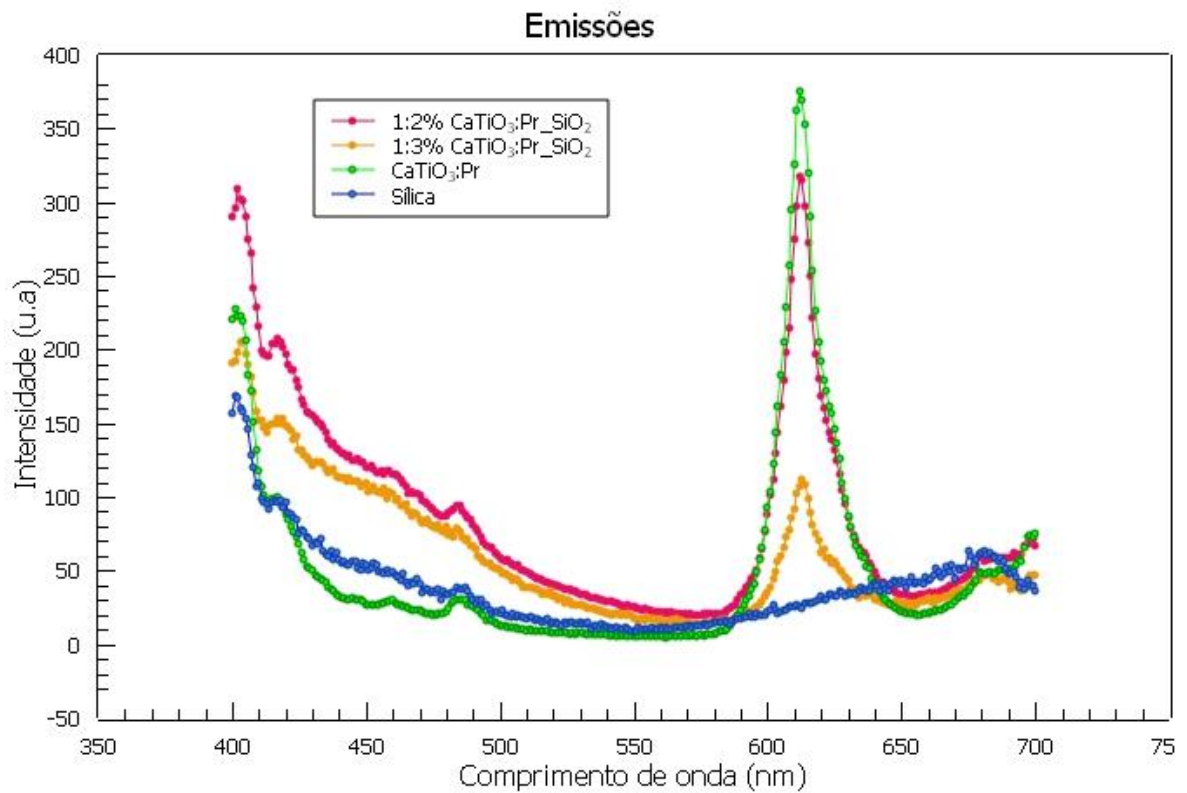


Figura 20: Espectro das emissões de todas as amostras e da sílica.

Na figura 20, é evidente a semelhança entre as emissões e, em particular, a intensidade de cada uma delas. Como previsto, a amostra pura em verde exibe a maior intensidade, no entanto, a amostra de 1:2% em rosa não fica muito atrás, apesar da menor quantidade de CaTiO₃:Pr presente.

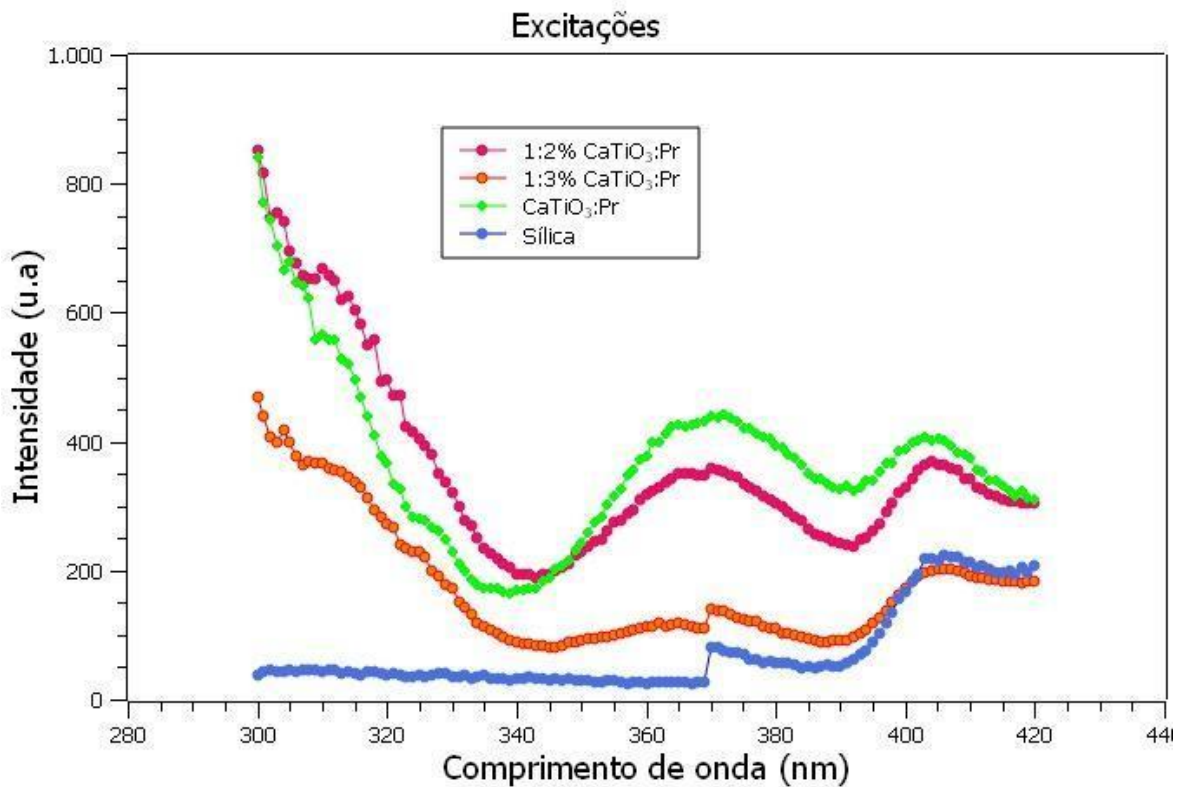


Figura 21: Espectro das excitações de todas as amostras e da sílica.

Quando todas as excitações são consideradas em conjunto, é perceptível uma discreta elevação nas amostras com 1:2% e 1:3% próximas à região de 370 nm, ausente na amostra pura. Este fenômeno ocorre devido a uma troca de sensores, mudança na rede de difração do monocromador causando essa elevação, e devido a sílica possuir uma coloração do pó mais próxima ao transparente esse degrau é maior. Além disso, observa-se que na amostra contendo 1:2% de sílica, existe uma ampliação na região de 300 a 340 já na amostra 1:3% existe uma diminuição. Isso indica que a presença da sílica contribui para preencher algumas lacunas no material, levando a um comportamento peculiar na faixa de excitação.

Como mostrado acima, é verificado, portanto, um aumento na intensidade de emissão característica de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ com a adição de sílica à superfície das partículas. Esta melhora estaria relacionada a mecanismos como transferência de energia de armadilhas na superfície de partículas de CaTiO_3 para íons Pr^{3+} localizados próximos na região entre CaTiO_3 e sílica gel. Outra possibilidade seria a transferência de energia entre níveis excitados do CaTiO_3 após excitação envolvendo pares elétrons-buracos, mas não seguidos por relaxação radiativa [21].

4.3 FORMAÇÃO DA CAMADA DE SÍLICA

Analisando os compostos utilizados e considerando os materiais como circulares e possível fazer uma especulação do tamanho da camada de SiO_2 presente no compósito final, utilizando os valores molares de cada componente assim como o número de células unitárias é possível chegar a um valor próximo a 5 nm de camada de sílica em volta do $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$. Para esse cálculo o raio da partícula de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ considerada é aproximado de 20 nm no cálculo estimado. Na figura 22 é possível ver um esquema do esperado para o material final. Certamente que esse valor é apenas teórico pois os componentes em si não são realmente circulares, mas essa análise é interessante para agregar a ideia da formação da “casca” de forma mais visual.

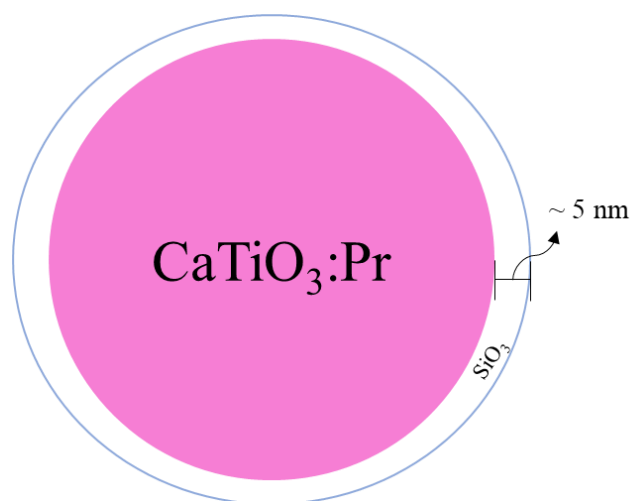


Figura 22: Diagrama da camada de sílica formada no material.

4.4 ANÁLISE DA CROMATICIDADE DAS AMOSTRAS

Através da utilização das curvas de emissão obtidas experimentalmente, é possível inserir os dados em *softwares* especializados, como o "Colorcalculator" [22], a fim de gerar o diagrama de cromaticidade CIE. Essa ferramenta possibilita a representação precisa e visualmente atraente das cores exibidas pelas amostras. O CIE oferece uma representação gráfica das cores visíveis para o olho humano, permitindo uma análise detalhada das características cromáticas específicas de cada amostra. Esse processo de conversão dos dados experimentais em um formato visual compreensível é crucial para uma interpretação mais abrangente e precisa das informações espectrais.

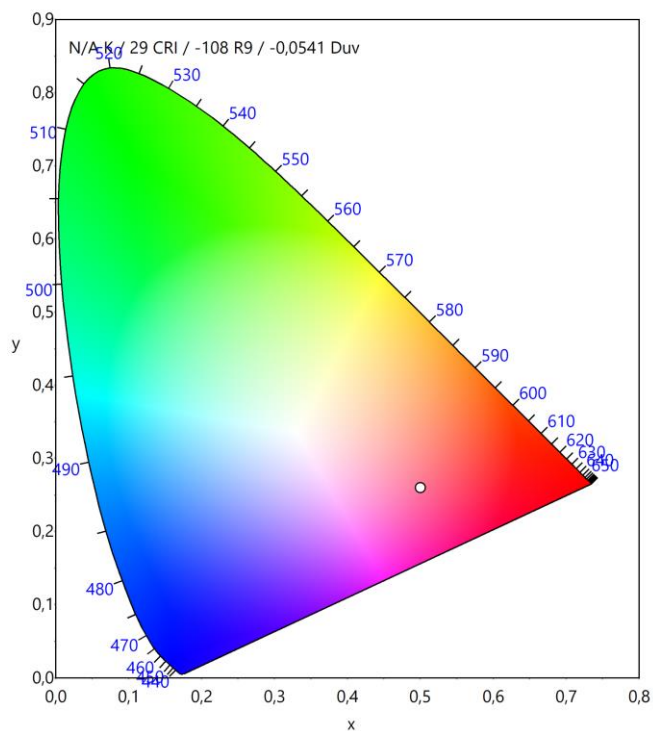


Figura 23: Emissão $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ puro.

Para a amostra pura, é relevante observar que, devido ao praseodímio ser emitido na faixa próximo ao vermelho ideal (624~650 nm), a coloração visível a olho nu quando a amostra é exposta à luz ultravioleta se assemelha a tons de rosa. Este efeito é consistente com o posicionamento do ponto correspondente no diagrama de cromaticidade CIE, o que reforça a associação entre a emissão de luz e a percepção visual da cor.

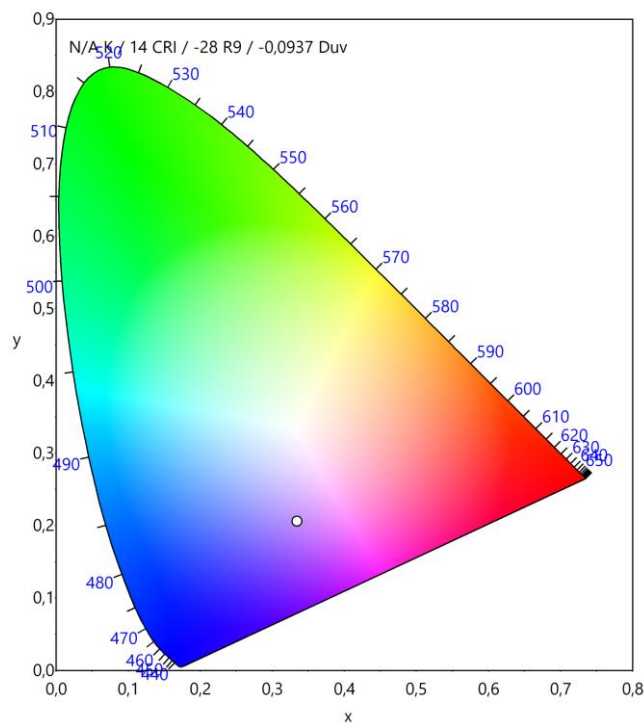


Figura 24: Emissão CaTiO₃:Pr 1:2%.

Agora quando se trata da amostra já misturada com a sílica podemos notar que ela se aproxima mais a coloração azulada devido a essa propriedade presente na sílica em que na faixa de 400 nm até 550 nm ela exibe uma grande intensidade, no entanto como o material ainda tem as propriedades de emissão típica do praseodímio ele permanece próximo ao vermelho. Outra razão que também pode ser considerada é que esta camada de sílica está promovendo, como apontado anteriormente, transferência de energia entre os éxcitons do titanato de cálcio pode ser promovida pela adição da sílica. Uma vez que se trata de um material nanométrico [5], ocorrem muitas imperfeições na rede cristalina e a adição da sílica à superfície das nanopartículas pode alterar a configuração da níveis energéticos de defeitos nas bandas de energia do CaTiO₃:Pr.

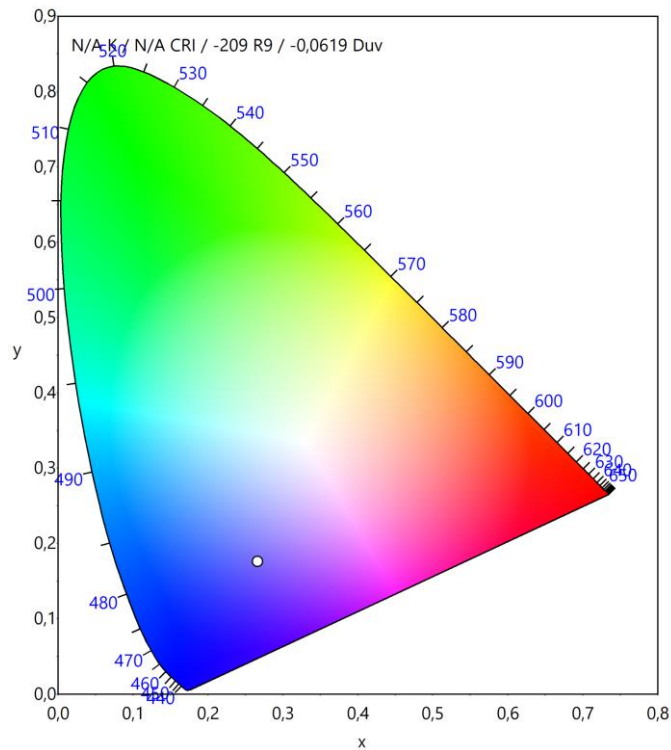


Figura 25: Emissão 1:3%

Ao analisar a amostra com a proporção de 1:3%, esperava-se uma dominância da coloração azul devido à presença significativa de sílica adicionada. E é o que podemos observar além disso também ocorreu um distanciamento maior da coloração próxima ao vermelho, possivelmente devido a maior porcentagem de sílica estar impedindo a passagem da emissão do praseodímio. A interação complexa entre os componentes presentes na amostra, juntamente com as propriedades de emissão seletiva de cada componente, contribui para essa peculiaridade na manifestação de cor, destacando a importância da análise precisa das características espectrais para uma compreensão abrangente do comportamento da amostra.

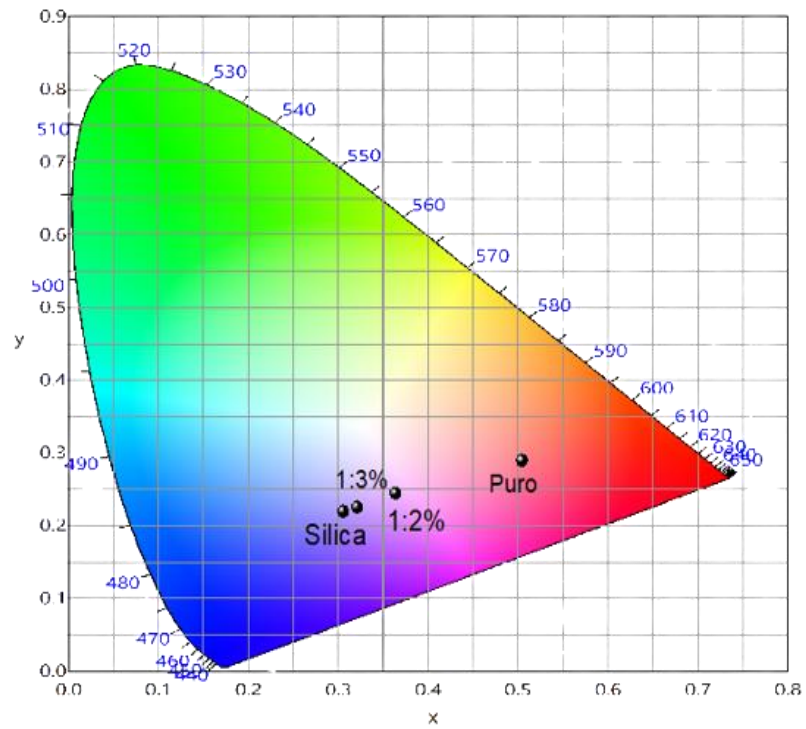


Figura 26: Emissões gerais.

Finalmente todos os compósitos podem ser comparados na figura 26 observando a excentricidades de cada um deles e como a adição da sílica altera o material.

5. CONCLUSÃO

Ao longo deste estudo, o objetivo principal foi estudar as propriedades ópticas das amostras $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$. A introdução da sílica, particularmente na forma de uma "casca" ao redor do material $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, por meio do método sol-gel com o uso do TEOS, revelou-se crucial para melhorar a eficiência e a estabilidade das propriedades de emissão.

Além disso, a presença da camada de sílica pode promover uma distribuição mais uniforme de defeitos e impurezas, contribuindo para a estabilidade e aprimoramento das propriedades ópticas da amostra.

A análise dos gráficos de emissão e excitação destacou uma emissão mais intensa típica do Pr na matriz de CaTiO_3 e uma melhoria substancial no desempenho geral da amostra compósita. Esse efeito se deve possivelmente à recombinação de elétrons e buracos na amostra, indicando um preenchimento de suas falhas e a transferência de energia de forma não radiativa de éxcitons durante esse processo.

Essa estratégia de engenharia de materiais oferece uma base promissora para o avanço de materiais funcionais de última geração, com potenciais aplicações em áreas como tecnologias de iluminação, dispositivos ópticos, entre outros domínios de pesquisa e desenvolvimento tecnológico.

6. REFERÊNCIAS

[1] MARTINS, D. et al. **CAPÍTULO 4 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS 4.1 INTRODUÇÃO AOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**. Disponível em: <<https://openaccess.blucher.com.br/download-pdf/586/23577>>. Acesso em: 24 de outubro de 2023.

[2] ALVES, L. F., Instituto Federal Do Espírito Santo Campus São Mateus Curso De Engenharia Mecânica. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE RESINA EPÓXI COM FIBRA DE VIDRO E ALUMÍNIO**. São Mateus-Es 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ifes.edu.br/bitstream/handle/123456789/1034/Obten%C3%A7%C3%A3o%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20de%20comp%C3%B3sitos%20h%C3%ADbridos%20de%20resina.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 24 outubro 2023.

[3] LOPES, K.P., CAVALCANTE, L.S., SIMÕES, A.Z. et al. **NiTiO₃ nanoparticles encapsulated with SiO₂ prepared by sol–gel method**. J Sol-Gel Sci Technol 45, 151–155 (2008). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1649-0>. Acesso em: 29 de março de 2023.

[4] FERREIRA, H. S., & RANGEL, M. do C.. (2009). **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. Química Nova, 32(7), 1860–1870. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>>. Acesso em: 24 de outubro de 2023.

[5] RIBEIRO, G.K. **Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados luminescentes de composição CaTiO₃:Pr,La,Al**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, p. 68. 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/183379>. Acesso em: 29 de março de 2023.

[6] Witchaya Arpavate, Kamonchanok Roongraung, Surawut Chuangchote, Chapter 10 - **Photochemical solid-state reactions**, Editor(s): Inamuddin, Rajender Boddula, Abdullah M. Asiri, Mohammed Muzibur Rahman, Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Elsevier, 2021, Pages 189-203. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128197202000126>>. Acesso em: 14 de novembro de 2023.

[7] CARRILLO, A. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul Programa De Pós-Graduação em Física. **Propriedades Espectroscópicas E Estruturais De Vidros De Óxido De Metais Pesados Dopados Com Íons Sm³⁺ E Pr³⁺ : Efeito De Altas Pressões E Da Incorporação De Nanopartículas De Ouro Spectroscopic And Structural Properties Of Sm³⁺ And Pr³⁺ Doped Heavy Metal Oxide Glasses: Effect Of High Pressure And Gold Nanoparticles**. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=001008011&loc=2016&l=85a70b07a5551443>>. Acesso em: 14 de novembro de 2023.

[8] ALENCAR, Lorena Dariane da Silva. **Propriedades ópticas de materiais híbridos de sílica dopados com nanocristais de CdSe/ZnS**. 2014. 60 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade

Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/108583>>. Acesso em: 29 de março de 2023.

[9] MONTEIRO, D. A. **Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel**. 2015. 40 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2015.

[10] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (1994).

[11] JOSÉ, N. M., & PRADO, L. A. S. de A.. (2005). **Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações**. Química Nova, 28(2), 281–288. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200020>>. Acesso em: 24 de outubro de 2023.

[12] GUO, Z. et al., **Long-range hot-carrier transport in hybrid perovskites visualized by ultrafast microscopy**. Science v.356 p. 59-62. 2017. Disponível em:<<https://www.science.org/doi/10.1126/science.aam7744>>. Acesso em: 08 de setembro de 2023.

[13] FERREIRA-NETO, Elias P. et al. **Bacterial Nanocellulose/MoS₂ Hybrid Aerogels as Bifunctional Adsorbent/Photocatalyst Membranes for in-Flow Water Decontamination**. ACS Applied Materials & Interfaces. Washington: Amer Chemical Soc, v. 12, n. 37, p. 41627-41643, 2020. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/209489>>. Acesso em: 08 de setembro de 2023.

[14] TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. San Diego: Academic Press, 1997.

[15] IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

[16] Análise Termogravimétrica (TGA). **SHIMADZU Excellence in Science**, 2023. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com/an/products/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis/index.html>>. Acesso em: 23 de outubro de 2023.

[17] DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, ICQSC, 2012.

[18] Analisador Térmico DTA-50. **SHIMADZU Excellence in Science**, 2023. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/dta-50.shtml>>. Acesso em: 23 de outubro de 2023.

[19] Espectrofluorímetro Cary Eclipse com polarizadores para medidas de fluorescência e anisotropia de fluorescência. **UNIFESP**, 2023. Disponível em: <<https://www.unifesp.br/reitoria/multiusuarios/equipamentos/paginas-dos-equipamentos/99-espectrofluorimetro-cary-eclipse-com-polarizadores-para-medidas-de-fluorescencia-e-anisotropia-de-fluorescencia>>. Acesso em: 23 de outubro de 2023.

[20] MARTELLI, C.; ATVARAS, T. D. Z. Espectroscopia eletrônica de emissão. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–7, 17 set. 2018. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9611>>. Acesso em: 24 de outubro de 2023.

[21] HUMMEL, D. A. et al. Influence of Cd content and Se doping on the formation of CdSe nanocrystals in silica xerogels: a SAXS study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, n. 1-3, p. 285–291. 1997, 1997.

[22] LED ColorCalculator | OSRAM SYLVANIA Homepage. Disponível em: <<https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp>>. Acesso em: 24 de outubro de 2023.

[23] CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

[24] NASSAR, E. J., MESSADDEQ, Y., & RIBEIRO, S. J. L.. (2002). **Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel**. *Química Nova*, 25(1), 27–31. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100006>>. Acesso em: 15 de setembro de 2023.