

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de filmes maleáveis luminescentes de $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

Melina de Grandis

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Melina de Grandis

Síntese e caracterização de filmes maleáveis luminescentes de
 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

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, para obtenção do grau de
Bacharel e Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2025

G753s Grandis, Melina de
 Síntese e caracterização de filmes maleáveis luminescentes de
CaTiO₃:Pr. / Melina de Grandis. -- Rio Claro, 2025
 50 p. : tabs., fotos

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura -
Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
 Orientador: Alexandre Mesquita

 1. Luminescência. 2. Filmes maleáveis. 3. CaTiO₃:Pr³⁺. 4. Sílica
SiO₂. 5. Termometria óptica. I. Título.

Melina de Grandis

Síntese e caracterização de filmes maleáveis luminescentes de
 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

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, para obtenção do grau de
Bacharel e Licenciado em Física

Comissão Examinadora

Professor Doutor Alexandre Mesquita (orientador)

Professor Doutor Fábio Simões de Vicente

Doutor Guilherme Kubo Ribeiro

Rio Claro, 27 de Outubro de 2025.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Dedico este trabalho às minhas avós que sempre estiveram ao meu lado, desde minha criação até os momentos mais simples como uma conversa no sofá da sala. Espero que estejam orgulhosas da mulher que vocês formaram.

AGRADECIMENTOS

Não haveria outra maneira de começar este agradecimento sem primeiro agradecer a minha mãe Elaine Cristina Moura por ser a melhor parceira de caminhada dessa longa trajetória chamada vida, sempre ao meu lado e me apoiando incondicionalmente em qualquer coisa que tive interesse em realizar, menos em cursar física no começo e acredito que ela estava certa, brincadeiras à parte eu não estaria aqui sem os seus sacrifícios, apoio e sempre acreditando que eu era capaz, espero sempre te orgulhar, pois tenho muito orgulho de ser sua filha.

Também gostaria de agradecer meu pai Gustavo Carlos de Grandis, pois apesar das diversidades e turbulências, me ajudou e foi um grande ponto de apoio para terminar esta graduação, agradeço também às visitas periódicas para Rio Claro matando a saudades e proporcionando momentos de calma durante o caos da graduação.

Aproveitando o tópico de família, acredito que fui abençoada, pois tive uma rede de apoio incrível, graças a minha família consegui me estabelecer e ter uma boa qualidade de vida em outra cidade, agradecendo em específico meus padrinhos Luiz Henrique Moura e Ângela Maria por serem meus segundos pais e por sempre me acompanharem e apoiarem, a ajuda financeira de minha tia Valéria Cristina Moura Gonçalves, Elaine Cristina Costa Moura e Paulo Roberto Moura Machado.

À minha avó materna, Nívea, por todo amor e companhia, levo sua lembrança guardada no coração em cada passo que dou. À minha avó paterna, Maria Luzia, precursora e inspiração, cujo exemplo de mulher pioneira no ensino superior me motivou a chegar até aqui.

Agradeço também a minha prima Ana Júlia que mesmo distante levo como uma irmã, aos meus dois irmãos menores Lucas e Letícia, espero me tornar uma irmã mais velha que vocês tenham orgulho.

Mesmo longe, mesmo assim presente, agradeço minha melhor amiga Giovanna Ventriglio (Giza) por sempre me apoiar e me aconselhar sobre diversos âmbitos da minha vida, você é uma irmã para mim, espero ser uma amiga que você possa citar com orgulho. João Pedro (JayPi) obviamente deveria estar presente aqui, obrigada pelas conversas, fofocas, apoio e por sempre me julgar (de maneira amigável), pois assim me fez ter mais lucidez em momentos importantes.

Também agradeço ao meu companheiro da licenciatura Antony Morangon (Toninho) por me acompanhar nas aulas e ouvir minhas lamúrias sobre as provas, agradeço também meus vizinhos Filipe e Raissa pelas conversas e informações privilegiadas de curto alcance. Um dos maiores presentes da graduação foi o grupo do RPG composto pelas ilustres personalidades Ashley (Shyrley Maria), Gustavo Lobo (Lobo), Gustavo Reis (Irmão) e o mais novo integrante, mas não menos importante Farofa, por sempre alegrar minhas segundas feiras com as situações mais caóticas possíveis e pelo apoio emocional durante meus anos de graduação.

Não havia como esquecer o Bruno Vermes (Brubs) que já se formou, mas as memórias das nossas *girls nights* ainda permanecem na minha memória e sinto grandes saudades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pela orientação, paciência e gentileza e por compartilhar seu conhecimento.

Aos meus colegas de pesquisas Roberta, Thiago, Leonardo, Naomi, Paulo e Sophia por toda a ajuda e companheirismo durante o projeto.

Obrigado também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelos materiais e equipamentos fornecidos.

O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) -136849/2024-5.

Ps: Tem um tal de Mourão aí também.

"Juntas, serão uma força" - Bertha Lutz.

RESUMO

A contínua evolução da optoeletrônica exige dispositivos luminescentes cada vez mais versáteis, leves, duráveis e sustentáveis. Devido sua intensa emissão na região do vermelho, materiais dopados com Eu tem sido bastante utilizados para a fabricação de luminóforos vermelhos. Alternativamente, existe outro elemento de terra rara que se destaca por sua emissão com a mesma tonalidade: Pr, uma alternativa mais abundante, menos tóxica sua extração e mais barata. Considerando a aplicabilidade do íon de Pr em uma matriz hospedeira, pode-se depositá-lo em um filme flexível à base de amido de mandioca, assim mantendo a sua luminescência e o colocando em uma matriz maleável e biodegradável, assim se tornando bastante interessante para a finalidade de sensores vestíveis e displays maleáveis. Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes maleáveis luminescentes baseados em $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. O material foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, e parte dele foi revestido com sílica via processo sol-gel, formando o compósito $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}@\text{SiO}_2$. Os filmes flexíveis foram produzidos a partir de uma mistura de amido de mandioca, glicerol e os pós luminescentes. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência, análise colorimétrica, medidas de tempo de vida e termometria óptica. Os resultados mostraram que a presença da casca de sílica aumentou significativamente a intensidade de emissão e o tempo de vida da luminescência, além de reduzir a energia de ativação do material, indicando maior estabilidade térmica. As coordenadas colorimétricas confirmaram a emissão no vermelho, com leve influência do filme de amido. Concluiu-se que os filmes produzidos apresentam potencial para aplicação em dispositivos luminescentes flexíveis, com aumento na intensidade de emissão proporcionada pelo revestimento de sílica.

Palavras-chave: Filmes maleáveis, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Luminescência, Sílica (SiO_2), Termometria óptica, Tempo de vida, *Long Afterglow* (LAG), Energia de ativação, Amido de mandioca

ABSTRACT

The continuous evolution of optoelectronics demands increasingly versatile, lightweight, durable, and sustainable light-emitting devices. Due to their intense emission in the red region, Eu-doped materials have been widely used for the fabrication of red phosphors. Alternatively, there is another rare-earth element that stands out for its emission in the same tone: Pr, a more abundant, less toxic to extract, and cheaper alternative. Considering the applicability of the Pr ion in a host matrix, it can be deposited in a flexible film based on cassava starch, thus maintaining its luminescence and placing it in a malleable and biodegradable matrix, making it highly interesting for the purpose of wearable sensors and flexible displays. Therefore, this work aimed to synthesize and characterize luminescent flexible films based on $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$. The material was synthesized by the polymeric precursor method, and part of it was coated with silica via a sol-gel process, forming the $\text{CaTiO}_3\text{:Pr@SiO}_2$ composite. The flexible films were produced from a mixture of cassava starch, glycerol, and luminescent powders. The samples were characterized by fluorescence spectroscopy, colorimetric analysis, lifetime measurements, and optical thermometry. The results showed that the presence of the silica shell significantly increased the emission intensity and the luminescence lifetime, in addition to reducing the activation energy of the material, indicating greater thermal stability. The colorimetric coordinates confirmed the red emission, with a slight influence from the starch film. It was concluded that the produced films show potential for application in flexible luminescent devices, with an increase in emission intensity provided by the silica coating.

Keywords: Flexible films, $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$, Luminescence, Silica (SiO_2), Optical thermometry, Lifetime, *Long Afterglow* (LAG), Activation energy, Cassava starch

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquematização sobre band gap e como ele interfere nas propriedades do material. Imagem autoral inspirada em.....	13
Figura 2 - Esquema simplificado da transição eletrônica $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do praseodímio. Imagem autoral inspirada em [12].....	13
Figura 3 - Esquematização sobre a substituição dos íons devido a dopagem do material numa estrutura perovskita de $CaTiO_3$. Imagem autoral.	14
Figura 4 – Aplicações diversas de terras raras citadas.	17
Figura 5 – Esquema simplificado sobre os métodos e resultados sobre FIR. Imagem autoral.	19
Figura 6 - Esquema do tratamento térmico utilizado. Imagem autoral	21
Figura 7 - Esquema da síntese da casca de SiO_2 utilizada. Imagem autoral.	23
Figura 8 - Esquema simplificado do sistema casca núcleo (@). Imagem autoral.....	23
Figura 9 - Esquema da síntese da mistura orgânica. Imagem autoral.....	25
Figura 10 - Fluxograma dos processos de síntese e análise. Imagem autoral.....	25
Figura 11 - Equipamento Varian Cary Eclipse.....	26
Figura 12 - Esquema dos equipamentos usados para a coleta de dados termométricos. Fonte autoral	27
Figura 13 - Equipamentos ligados ao esquema da figura 10. Fonte autoral.....	28
Figura 14 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra CTP.....	29
Figura 15 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de controle AmC que é apenas o filme de amido sem a dopagem das amostras com titanato de cálcio.....	30
Figura 16 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de CTP agregada ao filme de amido de mandioca.....	30
Figura 17 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de CTP@ SiO_2 agregada ao filme de amido de mandioca.....	31
Figura 18 - Gráfico de Emissão e excitação a amostra pura de CTP.....	32
Figura 19 - Comparativo das emissões das amostras agregadas aos filmes.....	33

Figura 20 - Comparativo das excitações das amostras agregadas aos filmes.....	33
Figura 21 - Coordenadas colorimétricas das amostras agregadas aos filmes.....	34
Figura 22 - Fotos das amostras agregadas aos filmes. Fotos tiradas pelo celular Samsung A53 com as configurações padrão de câmera.....	35
Figura 23 - Gráfico de LAG da AmC (amostra de controle) apenas o filme de amido.....	36
Figura 24 - Comparação do tempo de vida $\lambda_{exc} = 365$ nm das amostras agregadas ao filme em conjunto de um conjunto de fotos que demonstram o comportamento observado no gráfico, sendo a amostra a direita sem o revestimento de sílica. Taxa de obtenção das imagens de 4 em 4 frames.....	36
Figura 25 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da temperatura para a amostra CTP.....	38
Figura 26 -Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da temperatura para a amostra CTP.....	39
Figura 27 - Relação de Arrhenius para variação de intensidade em função da temperatura para a amostra CTP.....	40
Figura 28 - Relação de Arrhenius para variação de intensidade em função da temperatura para a amostra CTP@SiO ₂	41
Figura 29 - Sensibilidade relativa da amostra CTP.....	41
Figura 30 - Sensibilidade relativa da amostra CTP@SiO ₂	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
	2.1 Materiais luminescentes.....	12
	2.2 Material CaTiO ₃ :Pr.	13
	2.3 Filmes Luminescentes Flexíveis	15
	2.4 Luminescência de Terras Raras	16
	2.5 Correlação Luminescência e Temperatura.....	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
	3.1 Materiais Utilizados	20
	3.1.1 Preparação do CaTiO ₃ :Pr pelo método dos Precursores Poliméricos	20
	3.1.2 Casca de Sílica (@SiO ₂)	21
	3.1.3 Mistura de Amido	23
	3.2 Preparação do Material	25
	3.2.1 Técnicas de caracterização.....	26
	3.2.1.1 Espectroscopia de fluorescência (PL).....	26
	3.2.1.2 Coordenadas Colorimétricas	26
	3.2.1.3 Termometria óptica.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
	4.1 Análise Emissão e Excitação	29
	4.1.1 Análise Cromática das Amostras	34
	4.1.2 Análise do Tempo de Vida das Amostras.....	35
	4.2 Análise Térmica	38
5	CONCLUSÃO	42
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	44

1 INTRODUÇÃO

A contínua evolução da optoeletrônica exige dispositivos cada vez mais versáteis, leves e duráveis, impulsionando a pesquisa em telas flexíveis. Embora as tecnologias orgânicas, como OLEDs (Diodo Orgânico Emissor de Luz) e PLEDs (Diodo Emissor de Luz de Polímero), detenham grande parte da atenção, elas frequentemente enfrentam limitações em termos de estabilidade a longo prazo, muitas vezes exigindo camadas de encapsulamento volumosas que comprometem sua maleabilidade [1].

Tem sido empregado materiais inorgânicos dopados com íons de terras raras em aplicações de dispositivos optoeletrônicos, esta dopagem iônica em matrizes inorgânicas consiste na modificação estequiométrica controlada da rede cristalina de um material hospedeiro (*host*). Este processo visa a alteração das propriedades intrínsecas do material sem degradar sua integridade estrutural, ela permite o controle preciso da condutividade elétrica em semicondutores e a geração de centros de recombinação radiativa eficientes, viabilizando o desenvolvimento de dispositivos de alta performance como Lasers, LEDs e fotossensores. Para este fim, o európio é geralmente usado devido sua intensa emissão na região do vermelho. Entretanto, existem opções mais baratas e menos tóxicas; entre elas materiais dopados com íons de Pr [2-4].

Nesse cenário, materiais luminescentes inorgânicos surgem como alternativas robustas e promissoras. Entre eles, o titanato de cálcio dopado com praseodímio ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ ou CTP) destaca-se como um potente fósforo. Sua estrutura perovskita é conhecida por gerar uma emissão vermelha intensa, proveniente da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} , um requisito fundamental para displays de alta definição e dispositivos eletroluminescentes [5, 6].

Esse material pode usado na formação de um compósito, muito embora questões como supressão da fluorescência devido solventes devem ser levadas em consideração, quando materiais dopados com lantanídeos estão em contato com solventes que possuem ligações O-H (como água ou álcoois), a intensidade da luminescência cai drasticamente. Para reduzir essa desvantagem na formação de um compósito. O revestimento com sílica pode atuar como uma camada protetora, mitigando defeitos de superfície que causariam o decaimento não-radiativo (perda de luz) [7]. Essa engenharia de superfície não só aumenta a estabilidade a longo prazo do fósforo, mas também otimiza sua eficiência luminescente (rendimento quântico), permitindo que mais energia de excitação seja convertida em luz visível. Para demonstração dos efeitos citados, foi realizada a síntese do CTP a partir do método de precursores poliméricos

e a formação do compósito de CTP revestimento de sílica ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr@SiO}_2$ (CTP@SiO_2)) pelo método sol-gel, que serão aprofundados no tópico 3.1.2, no qual o fósforo é revestido com sílica para aumentar a estabilidade e a eficiência luminescente [7].

Posteriormente, esses materiais foram incorporados em uma matriz polimérica flexível à base de amido, que é o grande diferencial deste trabalho, criando um filme maleável, assim promovendo avanços em estudos e aplicação do material, visto que o presente estudo se reveste de caráter inédito, uma vez que não foram identificados registros prévios referentes à associação de CTP em sistemas baseados em amido. Essa etapa transforma um pó inorgânico robusto em um filme maleável, viável para a aplicações que demandem alta flexibilidade.

A pesquisa detalha a síntese, as características estruturais, a fotoluminescência (PL), as coordenadas colorimétricas (CIE) e a termometria óptica dos materiais, oferecendo uma análise comparativa do desempenho do CTP puro e do CTP@SiO_2 para validar sua aplicação em uma nova opção de materiais luminescentes maleáveis [8].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais luminescentes

A definição de um material luminescente é um sólido que converte um tipo de energia em radiação eletromagnética, acima da radiação térmica que ocorre no processo de desexcitação que perde energia para vibrações da rede, essa excitação pode ser gerada de diversos tipos de energia distintos. De acordo com a fonte de excitação, o efeito luminescente, é classificado como: triboluminescência (energia mecânica), eletroluminescência (diferença de potencial), catodoluminescência (feixe de elétrons de alta energia) e o tipo que daremos enfoque em trabalhar que é a fotoluminescência (excitação por ondas eletromagnéticas) [9]. De maneira ampla os materiais luminescentes são normalmente compostos por uma matriz inorgânica dopada com íon ativador como o $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, sendo assim, o praseodímio $3+$ o íon ativador [9], [10].

Embora as principais propriedades espectroscópicas dos materiais luminescentes geralmente dependem dos íons ativadores e sensibilizadores, existe outra propriedade óptica que vem da matriz hospedeira destes íons que é o *band gap* (banda proibida). Ele é a diferença de energia entre o topo da banda de valência (BV) e a base da Banda de Condução (BC) de um material. A energia do band gap (E_g) é o que determina se um material se comporta como um isolante, um semicondutor ou um condutor ($E_g \approx 0$ eV). A fim de ilustrar o conceito de bandas de energia é apresentada na figura 1 a esquematização a seguir [11].

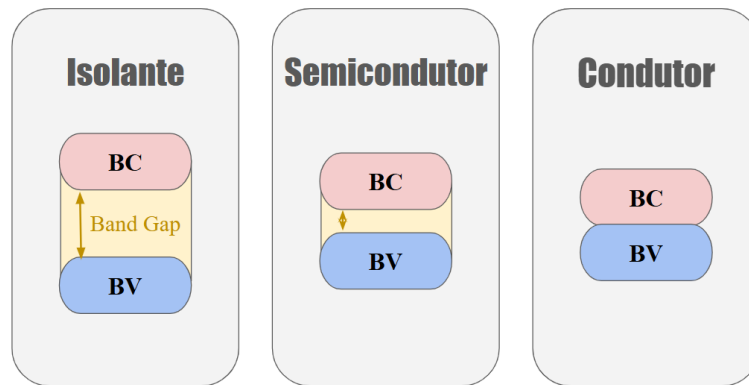


Figura 1 - Esquematização sobre *band gap* e como ele interfere nas propriedades do material. Imagem autoral inspirada em [9].

Um método de determinar o *band gap* óptico de um material é estudando os espectros de reflectância difusa, ou seja, a absorção e excitação. Quando a luz incide sobre um material, e a energia for maior que o band gap, ocorre a excitação de um elétron que sai da banda de valência (BV) e é promovido para a banda de condução (BC) [11].

2.2 Material CaTiO₃:Pr.

A perovskita policristalina CaTiO₃:Pr³⁺ exibe uma emissão no vermelho devido a transição do estado excitado ¹D₂ para o estado fundamental (*Ground State*) ³H₄ do praseodímio (Pr³⁺) sobre a fotoexcitação entre a banda de valência e a banda de condução. Na figura 2 abaixo observamos o processo de emissão do CaTiO₃:Pr³⁺ devido ao processo de dexcitação citado anteriormente.

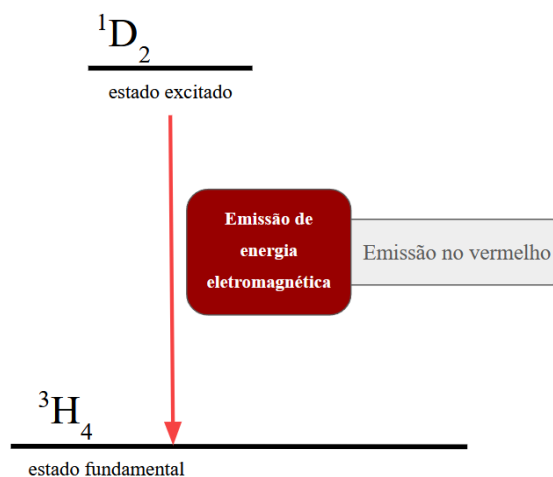


Figura 2 - Esquema simplificado da transição eletrônica $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do praseodímio $3+$.

Imagem autoral inspirada em [12].

O praseodímio $3+$ (Pr^{3+}) possui uma configuração eletrônica $4f^2$, fósforos dopados com íons geralmente exibem 2 emissões uma azul esverdeada atribuída devido a transição do estado excitado 3P_0 para o estado fundamental 3H_4 ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) do Pr^{+3} a emissão no vermelho atribuída a outra transição do estado excitado 1D_2 para 3H_4 ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) de Pr^{3+} após fotoexcitação e excitação eletrônica [6]. Entretanto quando usamos uma perovskita que possui titânio em sua composição é possível observar que a emissão azul esverdeada é suprimida (*quench*) assim, tornando a emissão vermelha dominante e promovendo a aplicação destes materiais como displays de tela plana, de emissão de campo (FED) e eletroluminescentes (EL) [6].

Quando existe um processo de dopagem de um material e forma-se uma solução sólida, já é esperado que se gerem defeitos pontuais extrínsecos, que no caso estudado neste trabalho como há a dopagem de Pr^{3+} , ele substitui o sítio do Ca^{+2} . Como pode ser observado os íons apresentados não possuem a mesma valência, assim é necessária uma compensação de carga a fim de manter a neutralidade, gerando as valências de cálcio, fenômeno que será discutido com mais detalhes em tópicos posteriores.

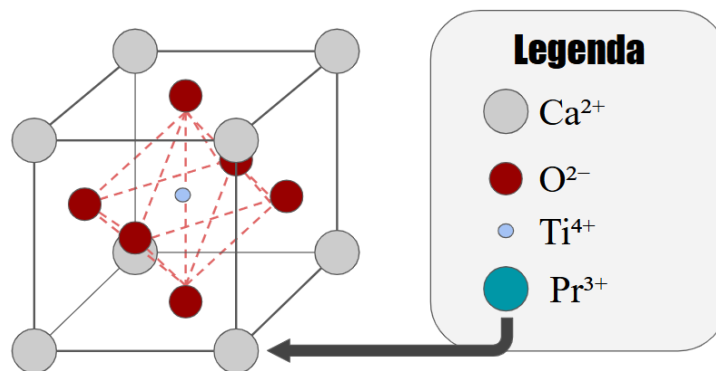


Figura 3 - Esquematização sobre a substituição dos íons devido a dopagem do material numa estrutura perovskita de $CaTiO_3$. Imagem autoral.

A figura 3 mostra esta dopagem citada, que se baseia na ocupação do íon de praseodímio no sítio do cálcio [8]. A estrutura perovskita, cuja fórmula geral é ABO_3 , é definida por uma rede tridimensional formada por octaedros ligados pelos vértices. No caso específico do Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$), o mineral que dá nome à classe, a arquitetura cristalina

obedece a uma hierarquia de coordenação específica entre os cátions A (Cálcio) e B (Titânio). O elemento central da arquitetura cristalina, atuando como o principal determinante das propriedades eletrônicas e ópticas do material, é o octaedro de oxigênio. Nessa configuração, o sítio B é ocupado pelo cátion de Titânio (Ti^{4+}), que, devido ao seu menor raio iônico, aloja-se no centro do poliedro. Este cátion apresenta número de coordenação 6, sendo circundado por seis ânions de oxigênio (O^{2-}) que constituem os vértices da geometria octaédrica, envolvendo completamente o átomo central de Titânio.

Como as transições não radiativas em materiais fosfóricos com o titanato de cálcio dopado com 0,2% de praseodímio são geralmente ativadas termicamente, entender os processos térmicos é crucial para a melhor compreensão de suas propriedades luminescentes e termelétricas, além de que a dependência da intensidade de emissão com a temperatura é um aspecto de grande importância para possíveis aplicações industriais deste material.

Nos estudos feitos por Yoshiyuki Inaguma [6] é possível observar que o titanato de cálcio antes da dopagem com praseodímio possui uma banda proibida (band gap) de 3,9 eV que corresponde a uma borda de absorção em aproximadamente 330 nm. Essa absorção se deve à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Após a dopagem além da absorção da banda proibida do CaTiO_3 , o $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ apresenta vários picos de absorção correspondentes a transições f-f do íon Pr^{3+} . Estes ocorrem nas regiões de 400–500 nm e 610 nm. Sob fotoexcitação, especialmente na banda proibida (333 nm) ou na banda IVCT (*Intervalence Charge Transfer* ou estado de transferência de carga inter-valência) (375 nm), o $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ exibe uma intensa emissão vermelha em 615 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) e uma emissão mais fraca em 700 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$). Isso indica que tanto a excitação da banda proibida quanto a excitação IVCT levam ao preenchimento do estado excitado $^1\text{D}_2$ do Pr^{3+} , que então relaxa para produzir emissão luminescente [6].

2.3 Filmes Luminescentes Flexíveis

Telas flexíveis são um tópico que vem ganhando bastante destaque ao longo dos anos devido a suas principais vantagens de serem finas, leves e maleáveis, assim permitindo a criação de telas em superfícies curvas e mudança de forma. Estas telas possuem uma gama de áreas que são aplicadas, como em dispositivos móveis e vestíveis, *wearable electronics*, como em relógios inteligentes e óculos de realidade aumentada [1].

Existem diferentes tipos de LEDs (do inglês *Light Emitting Diode*, ou Diodo Emissor de Luz) que buscam ser mecanicamente deformáveis. Os LEDs inorgânicos (iLEDs) oferecem alto brilho e baixo consumo, mas sua flexibilidade é limitada devido às camadas ativas serem

espessas e frágeis. Por outro lado, os LEDs Orgânicos (OLEDs) e de polímero (PLEDs) são mais promissores, pois possuem estrutura simplificada e espessura reduzida. Contudo, a flexibilidade de todos esses tipos ainda é restrita por camadas de encapsulamento espessas. Para superar essa limitação e permitir a flexão contínua, é essencial desenvolver camadas mais finas que também consigam proteger os componentes orgânicos da oxidação. A estabilidade a longo prazo e a pureza de cor continuam sendo desafios importantes a serem resolvidos [1].

A proposta desse trabalho para superar tais desafios é a produção de um filme luminescente formado por uma mistura orgânica de amido misturado com um composto luminescente, também foi comparado qual compósito possui maior luminescência e comparando a energia de ativação de ambos, assim dando um passo para a fabricação de PLEDs maleáveis.

2.4 Luminescência de Terras Raras

Terras raras são um grupo de elementos que compreendem os lantanídeos e mais três elementos: escândio (Sc), ítrio (Y) e lantânio (La). Este grupo compartilha propriedades químicas semelhantes, como o estado de oxidação predominante ser o trivalente, blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons 4f exercidos pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, consequentemente retendo seu caráter atômico em compostos contendo íons de terras raras, outro fator importante citar sobre as terras raras é o fato de possuírem linhas e emissão e absorção finas, assim diferenciando de outros compostos que apresentam estas bandas mais largas [11].

Outra importante característica dos lantanídeos é a ocorrência das contrações dos lantanídeos, que se constituem em uma diminuição uniforme do tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico, fenômeno explicado devido ao efeito eletrostático associado ao da carga do núcleo blindada pelos elétrons no orbital 4f [13].

Quando estas terras raras são usadas como dopantes em uma rede cristalina hospedeiras são chamados de luminóforos, a radiação eletromagnética destes materiais luminescentes normalmente é na região do visível (~ 380 a 750 nm), essa matriz hospedeira ajuda o ativador (íon de terra rara) a absorver energia, pois ela absorve a energia devido a suas transições serem permitidas, assim acaba agindo como uma "antena": captura a energia incidente e a transfere, de forma não-radiativa, para o íon dopante. O íon então emite essa energia como luz visível, este feito é chamado de efeito antena ou sensibilização.

Uma aplicabilidade interessante das terras raras são as sinalizações de emergência, tintas luminescentes, detectores de radiação, sensores de temperatura e pressão, marcadores

para ensaios biológicos etc., graças ao fenômeno de luminescência persistente também chamado de LAG (*Long Afterglow*) ou tempo de decaimento que consiste em o material continuar emitindo luz mesmo depois de cessada a excitação do mesmo [13].

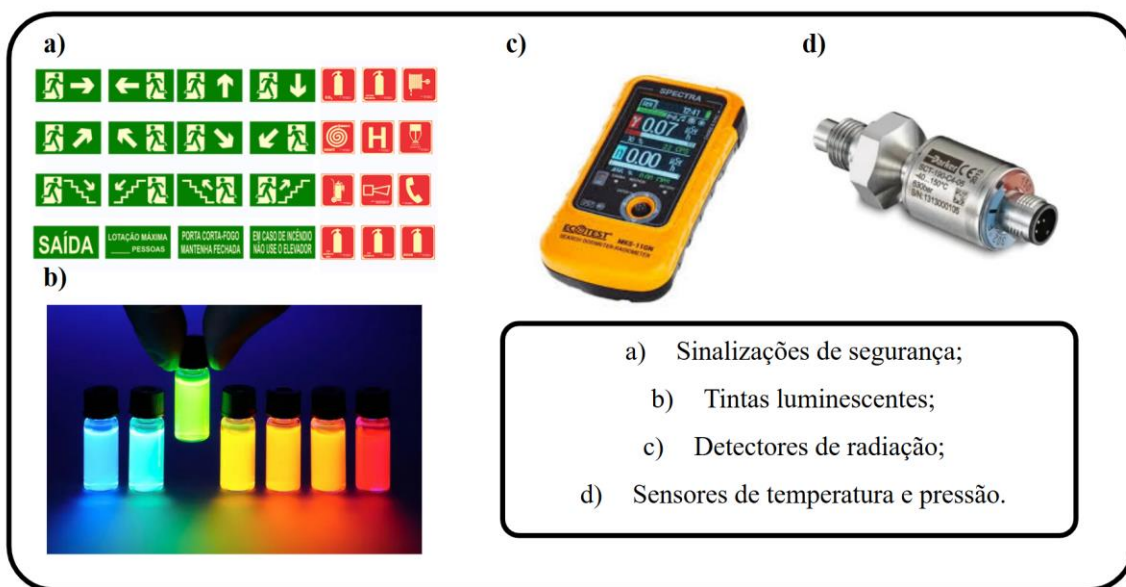


Figura 4 – Aplicações diversas de terras raras citadas. Fonte diversos.

2.5 Correlação Luminescência e Temperatura

Quando falamos de sensores termoluminescentes é importante trazer uma de suas maiores vantagens, que se trata da ausência de contato com o objeto sob observação em comparação com os sensores tradicionais baseados em vidro. Existem duas técnicas de aplicação da termometria baseada em luminescência; a primeira é medindo a intensidade da luminescência e a segunda medindo o tempo de vida do centro luminescente no estado excitado, sendo que em ambos os casos as medições são feitas em função de uma mudança da temperatura [5].

Estruturas perovskitas dopadas com íons de terras raras têm chamado bastante atenção devido a suas aplicações em displays, sensores de temperatura, fotocatalise, entre outros. Dentro destas estruturas perovskitas (ABO_3) o titanato de cálcio $CaTiO_3$ (CTO) se destaca devido a sua baixa energia de fônons e excelentes propriedades físicas e químicas.

A dopagem do titanato de cálcio com praseodímio Pr^{+3} é bastante investigada devido a sua fotoluminescência (PL) e longo tempo de vida, propriedades essas que o fazem um substituto para materiais luminescentes vermelhos atuais para aplicações em visor de painel plano (*Flat Panel Display* - FPD), visor de emissão de campo (*Field Emission Display* - FED),

dispositivos eletroluminescentes (*electroluminescent* - EL), amplificadores ópticos (*optical amplifier* - OA), *lasers*, imagens médicas, sinais de alerta e iluminação suave [14].

Em 2014 Zhang et al. reportaram um novo uso possível para estes materiais fotoluminescentes, analisando a relação da intensidade da emissão variando a temperatura, desenvolvendo assim um termômetro óptico NaRETiO₄:Pr³⁺ (RE ¼Y, Gd) [15]. Em 2016, Tang et al. descobriram um termômetro óptico dopado com Pr³⁺ em (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ baseado no estado IVCT. Em 2017, Gao et al. demonstraram uma nova estratégia de detecção de temperatura utilizando a luminescência de Pr³⁺ interferida pelo estado IVCT para realizar a termometria óptica [16]. Shi et al. identificaram um material termométrico óptico promissor por meio da fotoluminescência interferida pelo estado IVCT em La₂MgTiO₆ dopado com Pr³⁺ [17]. Em 2018, Wu et al. relataram o termômetro óptico autocalibrado LuNbO₄:Pr³⁺/Tb³⁺ baseado no estado IVCT [18]. Gao et al. descobriram um fósforo termométrico de dupla perovskita Pr³⁺:Gd₂ZnTiO₆ baseado no estado IVCT [19]. Cheng et al. resumiram a estratégia distinta na termometria luminescente baseada no estado IVCT [20]. Em 2019, Lei et al. relataram que a luminescência de Pr³⁺ interferida pelo estado IVCT era um caminho promissor para o desenvolvimento de materiais termométricos ópticos de ultra-alta performance [21].

FIR ou também chamado *fluorescence intensity ratio* (razão de intensidade fluorescente) é uma técnica usada para detecção óptica da temperatura onde a temperatura é determinada medindo a razão de intensidades de duas ou mais linhas de emissão de níveis de energia termicamente acoplados dentro de um material. As investigações sobre a detecção da temperatura por esse método utilizam dois níveis de acoplamento térmico (TCLs) que são dependentes da temperatura. Entretanto, o parâmetro mais importante para a análise da propriedade de detecção de temperatura é a sensibilidade relativa da temperatura (Sr) que é limitada. Em contrapartida para fósforos termométricos dopados com Pr³⁺ a técnica de FIR baseada em TCLs não é ideal para detecção de temperatura com sensibilidade ultra-alta, assim necessitando de uma estratégia distinta em termometria luminescente, que foi a baseada nos estados de IVCT assim contornando as limitações dos TCLs.

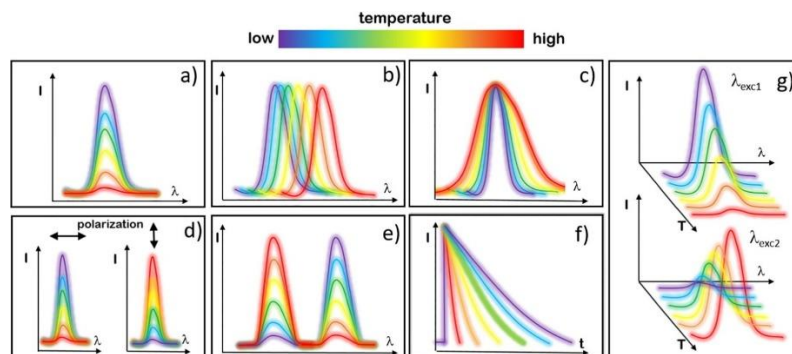


Figura 5 – Algumas formas diversas de verificar a termometria óptica: (a) Intensidade absoluta da emissão, (b) deslocamento do comprimento de onda, (c) alargamento da banda de emissão, (d) variação da polarização, (e) razão entre duas intensidades, (f) tempo de decaimento. Fonte [22].

Ênfase que neste trabalho foi utilizado o método e), ou seja, razão entre duas intensidades, para minimizar qualquer alteração da intensidade devido a oscilação do laser utilizado para a coleta das medidas de luminescência.

As propriedades termoluminescentes do $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ já previamente estudadas por Zhang et al. [14] mostra que existe um pico bem definido em $\sim 62^\circ\text{C}$, entretanto difere do método de preparação que realizamos neste trabalho, além disso, foi observada uma mudança no pico de brilho TL (termoluminescência) para o lado de temperatura mais alta com o aumento da temperatura, com estes dados estimaram a profundidade das armadilhas (E) que estão diretamente relacionadas às vacâncias de cálcio presentes na amostra, que as mesmas são fortemente dependentes da temperatura de sinterização [14].

Importante ressaltar que neste trabalho foi dado enfoque para a primeira técnica de medição que se baseia na medição da intensidade da luminescência; método que será posteriormente explicado na seção Materiais e Métodos.

A medida da mudança na luminescência em função da temperatura é realizada a partir de uma razão entre as intensidades de emissão (predominantemente fluorescente) nos níveis emissivos do íon, devido a isso a mesma também é chamada de LIR (Luminescence Intensity Ratio), razão de intensidade de luminescência. O método apresenta uma limitação em altas temperaturas devido ao aumento da radiação de corpo negro e ao seu desvio da distribuição de Boltzmann. Mas em baixas temperaturas este método é extremamente útil devido a não interferência de fatores externos nos seus resultados.

De forma simplificada os acrônimos LIR (Luminescence Intensity Ratio) e FIR (Fluorescence Intensity Ratio) descrevem essencialmente a mesma técnica de termometria óptica, baseada na razão entre as intensidades de duas emissões dependentes da temperatura, seguindo a distribuição de Boltzmann. Entretanto é importante saber que a diferença entre eles é que LIR é o termo mais genérico, englobando qualquer tipo de luminescência (incluindo fluorescência), enquanto FIR é frequentemente usado como sinônimo ou quando a emissão é especificamente de fluorescência

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a fabricação dos filmes maleáveis foi utilizado uma mistura preparada de titanato de cálcio com dopagem de praseodímio ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$) com 0,2%, sintetizada pelo método de precursores poliméricos, ou seja, $\text{Ca}_{0,992}\text{TiO}_3\text{:Pr}_{0,002}$ este processo de produção é explorado com mais profundidade na referência [8]. Outro material utilizado foi um compósito também previamente preparado, $\text{CaTiO}_3\text{:Pr@SiO}_2$ constituído da cerâmica luminescente com revestimento de sílica sobre o material dopado realizado através do processo Sol-gel que é explorado de maneira mais aprofundada na referência [7].

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Preparação do $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ pelo método dos Precursores Poliméricos

Utilizando o método dos precursores poliméricos, processo de síntese famoso para fabricação de óxidos, para a fabricação dos materiais em forma de pó, o método consiste em formar uma cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação [8, 23].

Este método conta com ácidos carboxílicos que tem como função promover [24] o processo de quelação, que consiste em sais metálicos, como nitratos, carbonatos ou acetatos, têm seus grupos trocados por grupos, por exemplo, citratos em uma solução aquosa. Para isso, utiliza-se um ácido cítrico como agente quelante, assim formando um citrato metálico.

Após o processo de quelação, o etilenoglicol é adicionado à solução funcionando como um agente polimerizante, reagindo com o grupo carboxílico do citrato através de uma reação de esterificação, essa reação cria uma cadeia polimérica orgânica que distribui os íons metálicos de forma homogênea [8].

Após ser formada a resina polimérica na etapa anterior, o material passa por dois tratamentos térmicos, primeiro uma queima de 400 °C, e depois para realizar o processo de eliminação da matéria orgânica, e a água o material passa novamente por tratamento térmico, mas agora a 700 °C.

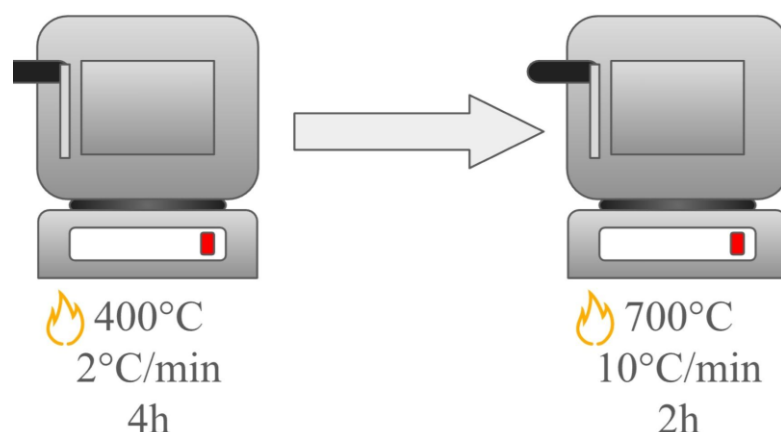


Figura 6 - Esquema do tratamento térmico utilizado. Imagem autoral.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese do $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, assim como suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Nitrato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Óxido de Praseodímio	Pr_2O_3	Alfa Aesar	99,90%
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,50%
Isopropóxido de Titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	98%
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Synth	99,50%

3.1.2 Casca de Sílica (@SiO₂)

O processo sol-gel é amplamente utilizado para vidros, filmes, fibras e como foi utilizado neste trabalho, uma casca de sílica. Este processo sol-gel é um método de síntese de materiais onde há uma transição de sistemas, de sol (dispersão de partículas coloidais em um líquido) para gel (formado por um sistema rígido de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobiliza a fase líquida dos seus intrínsecos) [7, 25].

Essa técnica é baseada no processo de hidrólise e poli compensação de precursores inorgânicos em solução coloidal, assim, durante estas etapas as espécies moleculares reativas

passam por um processo de reorganização para uma rede tridimensional, acarretando uma gelificação deste sistema e formando uma estrutura viscosa. Para este material se tornar um gel, assim gelificando, é necessário mudanças de pH ou temperatura, que no nosso caso foi a mudança de pH gerado pela adição do ácido clorídrico [7].

Para a síntese do compósito $\text{CaTiO}_3\text{:Pr@SiO}_2$, foi utilizado o processo sol-gel citado, consequentemente utilizando os reagentes na Tabela 2. Dos reagentes citados foi utilizado 0,1g do material $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$, o qual foi misturado a 100 ml com álcool etílico (etanol) e colocado para homogeneizar a mistura por agitação ultrassônica para quebrar os aglomerados por 30min. Após a agitação foi realizado um ajuste de pH para 3 utilizando ácido clorídrico (0,5 ml) e então foi adicionado 0,327 ml Tetraetilortosilicato (TEOS) seguindo a proporção 1:2 mol% em relação ao $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ e água deionizada na proporção 1:3 mol% (0,079 ml) para ser formado pelo processo de hidrólise uma cápsula, e para finalizar a síntese é necessário agitar a mistura por 24 horas e posteriormente colocada por mais 24h em uma estufa a 70 °C [7], o processo citado é esquematizado na Figura 7.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese da casca de SiO_2 , assim como suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Álcool Etilico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Tedia	90%
Ácido Clorídrico (AC)	HCl	Qhemis	37%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Sigma Aldrich	98%
Água Destilada	H_2O	Filtro do Laboratório	–
Titanato de Cálcio dopado com Praseodímio	$\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$	Síntese realizada no laboratório	–

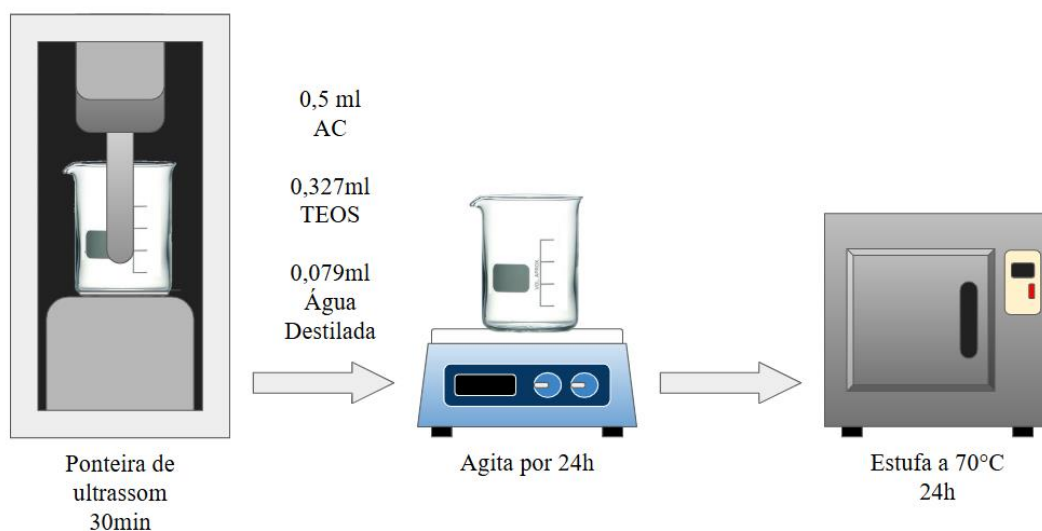


Figura 7 - Esquema da síntese da casca de SiO₂ utilizada. Imagem autoral.



Figura 8 - Esquema simplificado do sistema casca núcleo (@). Imagem autoral.

A figura 8 esquematiza de forma simplificada a esfera do CTP a esquerda, a direita temos a esfera do CTP envolta por uma esfera azul, esta esfera ilustra o revestimento do SiO₂ de aproximadamente 5 nm de espessura sobre o material sintetizado.

3.1.3 Mistura de Amido

A mistura orgânica realizada neste trabalho foi feita baseada no artigo *Compatibility of cassava starch films as nitric oxide carrier for potential medical device* [26] e *Light-triggered and cysteine-mediated nitric oxide release from a biodegradable starch-based film* [27], que utilizam amido de mandioca, glicerol e carboximetil celulose para a fabricação de filmes poliméricos bioabsorvíveis. A utilização do amido como plataforma é bastante promissora devido ao baixo custo, sua biodegradabilidade e biocompatibilidade e sua utilização já tem sido bastante estudada em embalagens alimentícias devido a sua baixa toxicidade e flexibilidade. Em ambos os artigos citados o foco da utilização destes filmes foi na parte médica, ou seja,

focando na sua propriedade de liberar óxido nítrico (NO) e sua biocompatibilidade devido às cirurgias de revascularização do miocárdio, entretanto neste trabalho o foco é sintetizar e observar os filmes produzidos pelo método citado nestes trabalhos, mas com o titanato de cálcio dopado com praseodímio e compará-lo com um compósito do mesmo com uma casca de sílica sintetizado pelo processo sol-gel citado em tópicos anteriores.

O procedimento de preparação dos filmes foi:

1. Em um becker foi pesado 0,075g de glicerol e o mesmo colocado em banho maria como é mostrado na primeira etapa da Figura 9 e colocado suspenso em uma panela com água a 75°C;
2. Em seguida em outro becker foi-se pesado 0,47 g de amido e 0,05g do material ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ ou $\text{CaTiO}_3\text{:Pr@SiO}_2$) e dissolvido com 7ml de água deionizada;
3. Em seguida o conteúdo do passo 2 foi adicionado ao becker preparado no passo 1 como mostra a Figura 9;
4. Com a solução ainda em contato com a água quente, foi agitada até se tornar gelatinosa (em torno de 3 a 5 min);
5. Após a solução estar com a consistência desejada é depositada sobre um molde de acrílico;
6. Para finalizar é colocada em uma estufa a 60°C por 24h nivelada e acompanhada de um becker com água para evitar rachaduras no filme;

Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese da mistura de amido, assim como suas respectivas procedências e purezas.

Reagente	Fórmula Química	Procedência
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	—
Amido de mandioca	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	Polvilho Doce Yoki
Amostra	CTP [$\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ (100%)]* CTP@ SiO_2 [$\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ (64,38%) SiO_2 (35,62%)]*	Síntese Realizada no Laboratório
Água destilada	H_2O	Filtro do Laboratório

*Proporções das amostras em relação a porcentagem introduzidas das mesmas, evidenciando que na amostra presente do revestimento de sílica a quantidade de titanato de cálcio dopado é consideravelmente menor em comparação da amostra apenas de $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$.

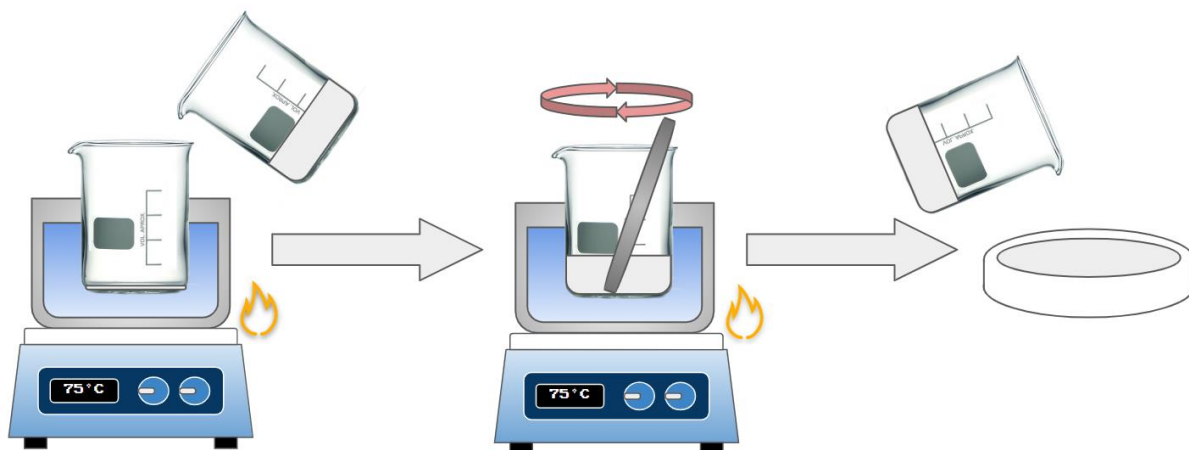


Figura 9 - Esquema da síntese da mistura orgânica. Imagem autoral

3.2 Preparação do Material

Para a realização deste trabalho foi necessário fazer a síntese do $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, também chamado de CTP, como citado no tópico 3.1.1 seguindo as proporções citadas no trabalho [8]. Com o material sintetizado foi separado parte dele para o processo do revestimento com a casca de sílica, processo apresentado no 3.1.2, assim sintetizando o $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}@\text{SiO}_2$ (CTP@SiO₂). Após a síntese destes materiais, foi realizada a análise da termometria óptica dos mesmos, e finalizando foram feitos três filmes a partir do método citado no tópico 3.1.3 sendo uma amostra de controle (AmC) feita apenas sem o material produzido nas etapas anteriores, um filme com o $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ e outro filme, mas com o $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}@\text{SiO}_2$.

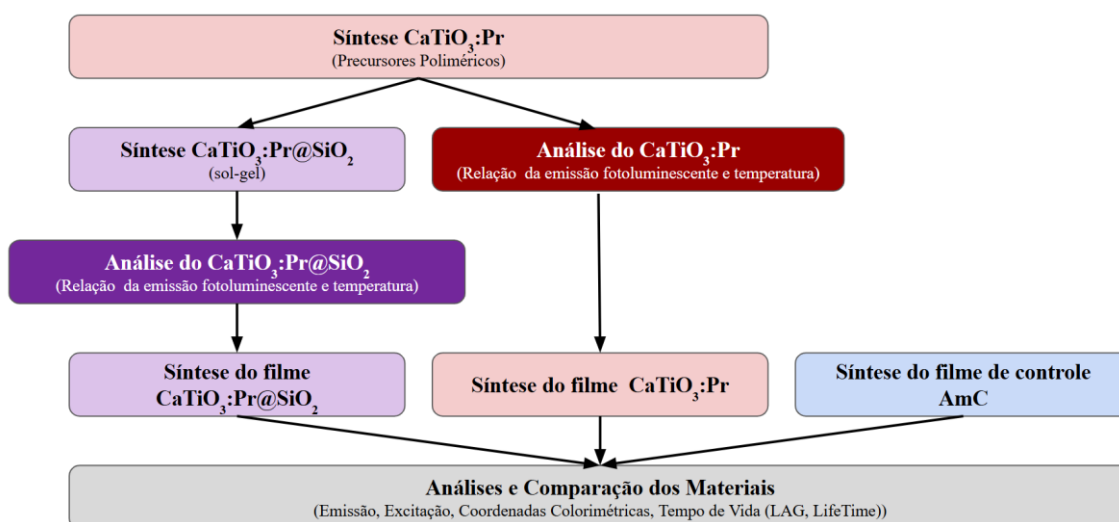


Figura 10 - Fluxograma dos processos de síntese e análise. Imagem autoral

3.2.1 Técnicas de caracterização

3.2.1.1 Espectroscopia de fluorescência (PL)

Utilizando um espectrofluorímetro é possível obter a emissão e excitação do material estudado, pois o mesmo mede a intensidade da luz fluorescente emitida em função do comprimento de onda. Isso é possível devido a utilização de uma fonte de luz de alta intensidade, excitando as moléculas da amostra. No interior do equipamento existe um conjunto de monocromadores que selecionam o comprimento de onda específico para excitar a amostra assim detectando a fluorescência como é desejado [28]. Com esta técnica identifica-se também as bandas de emissão em relação a luminescência.

Foi-se aplicado esta técnica utilizando o equipamento Varian Cary Eclipse com o objetivo de medir o tempo de vida (LAG) dos três filmes sintetizados, junto com os dados de emissão e excitação dos filmes, tanto em comprimentos de onda específicos, como em uma varredura de comprimentos de onda para verificar qual é o melhor $\lambda_{\text{excitação}}$ para a maior emissão do material.



Figura 11 - Equipamento Varian Cary Eclipse. Fonte ALT.[29]

3.2.1.2 Coordenadas Colorimétricas

As coordenadas colorimétricas foram obtidas pelo método estabelecido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) em 1931. Este tipo de análise cromática se baseia em um diagrama de cromaticidade, que resumidamente é uma representação bidimensional XY em um espaço de cores XYZ, sendo este espaço XYZ correspondente ao modelo das cores primárias RGB permitindo quantificar e representar as cores de forma

precisa. O cálculo destas coordenadas foi realizado automaticamente por uma extensão do aplicativo Origin utilizando os dados obtidos de emissão dos materiais [30].

3.2.1.3 Termometria óptica

A termometria óptica é uma técnica que correlaciona uma variação na temperatura com uma variação da intensidade da luminescência de um material, assim não tendo a necessidade de um contato físico dos sensores com a amostra. Esse processo funciona excitando uma amostra com uma fonte de luz, normalmente um laser, e é medido a emissão da mesma, entretanto à medida que a superfície do porta amostra é aquecida, o equipamento coleta as ambas as variações, temperatura e luminescência, em um intervalo desejado a partir de um sensor térmico e uma fibra óptica com um sensor, no caso dos equipamentos utilizados, um multímetro com captação de temperatura e o Ocean Optics USB 2000, como mostrado na figura abaixo.

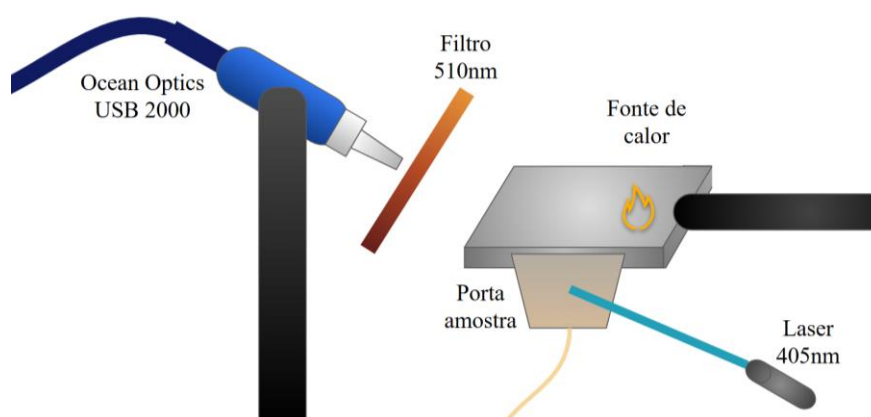


Figura 12 - Esquema dos equipamentos usados para a coleta de dados termométricos.

Fonte autoral.

O espectrofotômetro portátil da Ocean Optics, usado para a análise, é capaz de coletar até um espectro por segundo na faixa UV-VIS-NIR (200-1100 nm), ele utiliza de um laser contínuo de 405 nm com 100 mW de potência para a excitação. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1 °C/min, atingindo uma temperatura máxima de 210 °C. A temperatura foi monitorada a cada segundo por meio de um termopar (tipo K) conectado a um *data logger* e um computador.

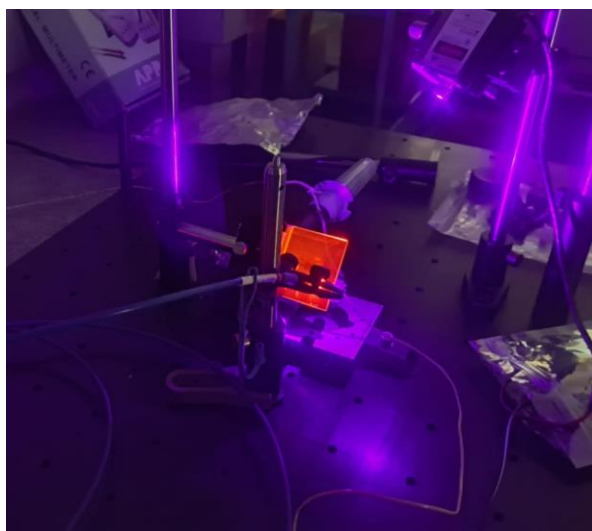


Figura 13 - Equipamentos ligados ao esquema da figura 12. Fonte autoral.

Com a coleta de dados realizada é possível a partir desta técnica calcular a energia de ativação E_a do material, que indica a estabilidade térmica do material. Esta energia é obtida a partir do ajuste da curva de Arrhenius mostrada na equação (1) a seguir:

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{1 + c \cdot e^{(-E_a/KT)}} \quad (1)$$

Onde I_T é a intensidade de emissão em uma temperatura T , I_0 é a intensidade inicial, K a constante de Boltzmann ($K = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e E_a a energia de ativação.

Para a caracterização da estabilidade térmica do luminóforo é necessário a compreensão dos processos de relaxação não-radiativa, devido a isso adotamos o modelo clássico de Arrhenius. A aplicação desta abordagem matemática justifica-se, primeiramente, pela necessidade de quantificar a Energia de Ativação E_a do processo de extinção da luminescência (thermal quenching). No contexto específico da matriz de titanato de cálcio dopada com íons Pr^{3+} , conforme elucidado por Zhang et al. [31], a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura não ocorre de forma linear, mas é regida pela competição entre taxas radiativas e não-radiativas. Segundo a literatura [32], a proximidade energética entre os estados excitados do dopante e o estado de Transferência de Carga de Intervalência (IVCT - Intervalence Charge Transfer) ou a banda de condução do hospedeiro, cria uma via preferencial para a desativação térmica. Desta forma, o ajuste dos dados experimentais pela Equação de Arrhenius permite determinar a barreira de potencial, ou seja, a energia de ativação que os

portadores de carga devem superar para acessar este canal de relaxação não-radiativa. Portanto, o uso desta equação é fundamental para validar a aplicabilidade do material em dispositivos que operam acima da temperatura ambiente, correlacionando a estrutura de bandas do CTP com sua eficiência quântica térmica. [32].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Emissão e Excitação

A primeira análise apresentada neste trabalho são os resultados de emissão e excitação fotoluminescentes das amostras CTP, titanato de cálcio dopado com praseodímio envolto de uma casca de sílica CTP@SiO₂ e as mesmas amostras aplicadas nos filmes de amido de mandioca. Na Figura 14 são apresentados valores de intensidade em função do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) e de emissão (λ_{em}). Analisando esta Fig. é possível observar que quando a amostra é excitada em um comprimento de onda de 365 nm existe o pico de maior intensidade de luminescência na faixa de 611 nm, com isso se torna interessante usar estes dados para obter mais informações sobre o comportamento da amostra.

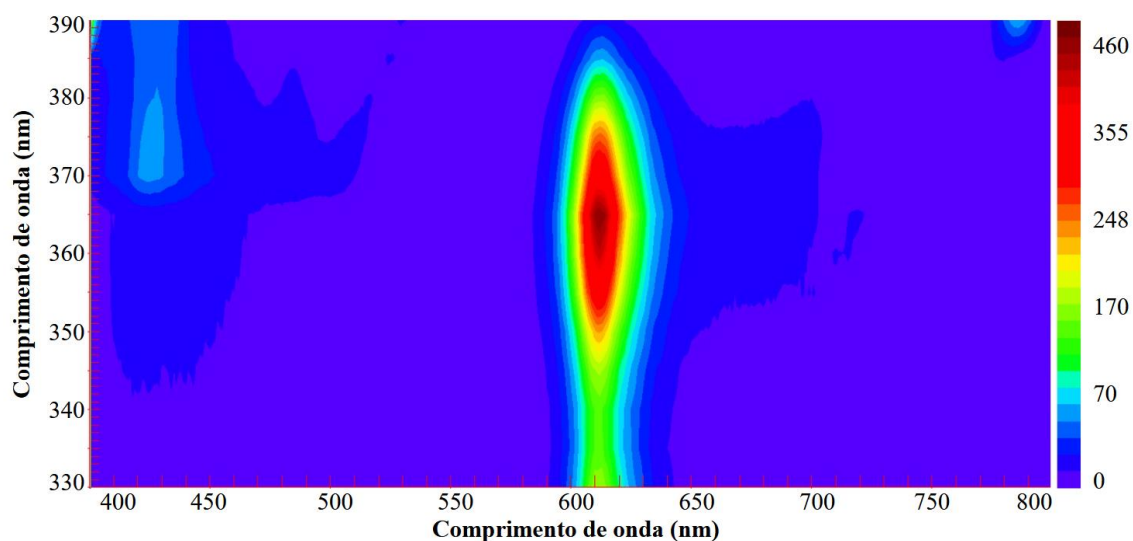


Figura 14 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra CTP.

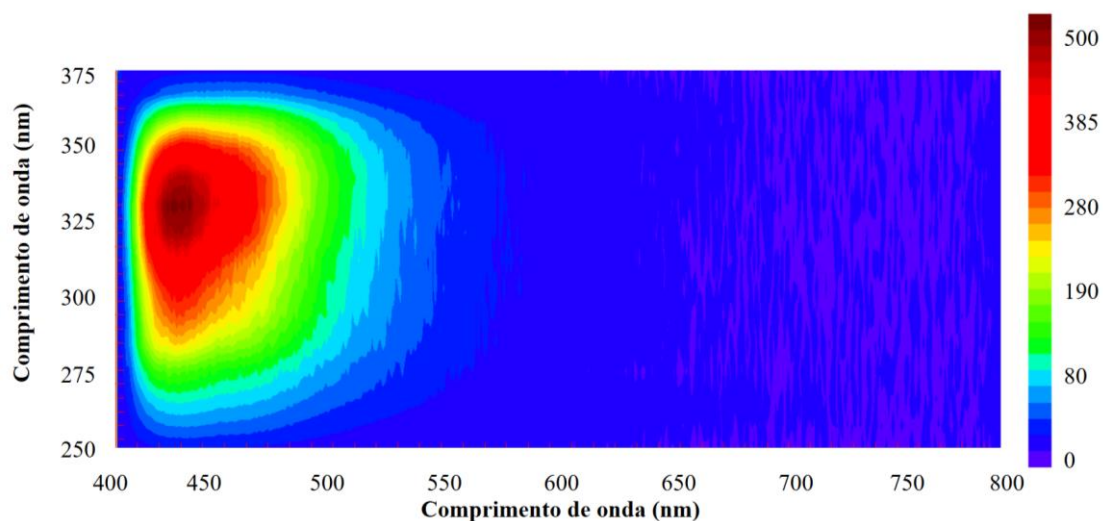


Figura 15 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de controle AmC que é apenas o filme de amido sem a dopagem das amostras com titanato de cálcio

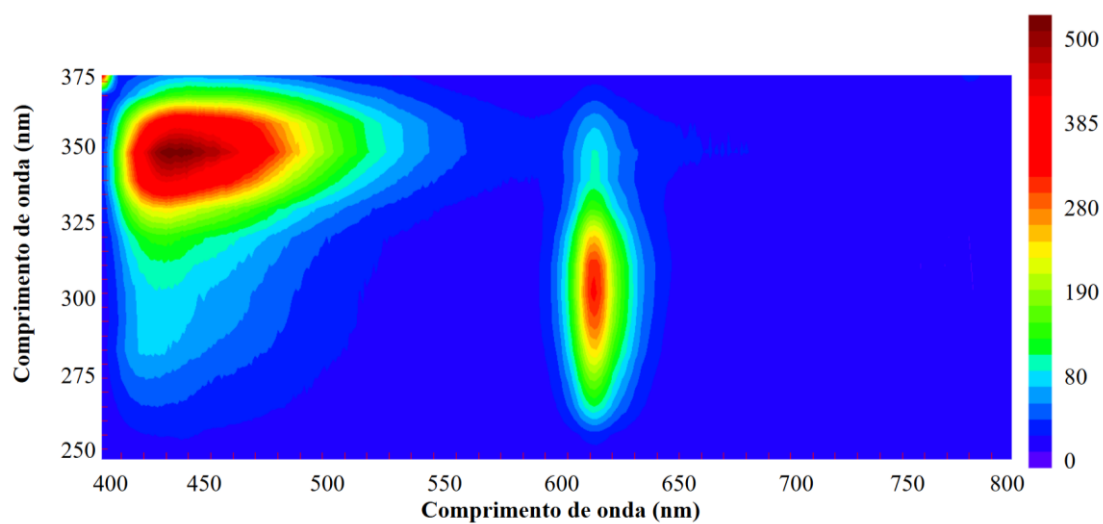


Figura 16 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de CTP agregada ao filme de amido de mandioca.

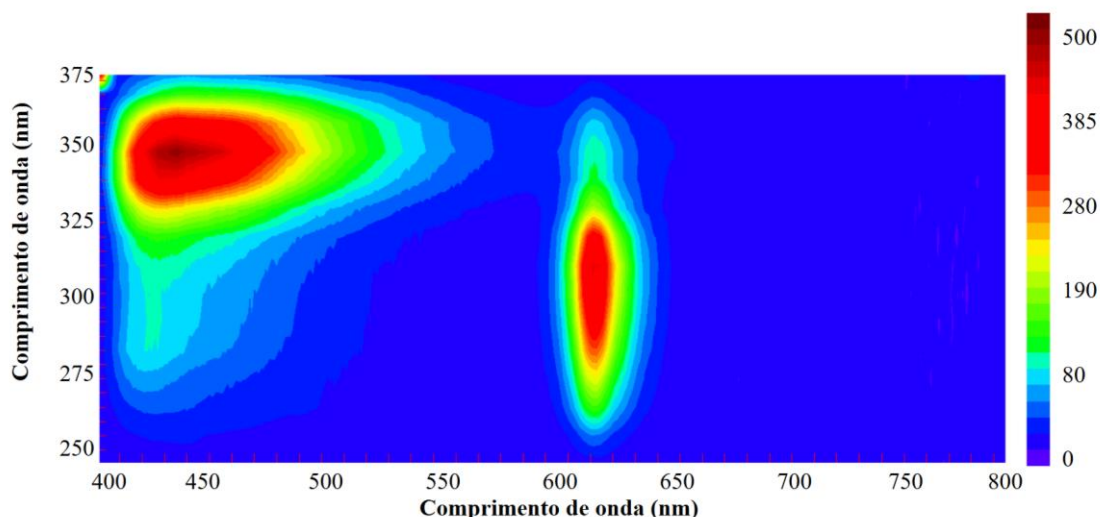


Figura 17 - Intensidade de emissão fotoluminescente em função de λ_{exc} e λ_{em} para amostra de CTP@SiO₂ agregada ao filme de amido de mandioca.

Analisando os resultados obtidos, é possível perceber que na imagem 12 é notável que o pico de emissão e excitação está centrado na faixa de 611 nm e 365 nm e o filme de amido na figura 13 418 nm, estas duas faixas de comprimento de onda estão bem presentes nos filmes sintetizados com a forte presença da coloração vermelha nas figuras 16 e 17.

Agora com todas estas varreduras realizadas foi possível obter os melhores comprimentos de onda (comprimentos de onda que possuem uma melhor intensidade) para obtenção de dados futuros.

Tabela 4. Comprimentos de onda obtidos pelas varreduras.

Amostras	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)
CTP, CTP@SiO ₂	611	365
AmC	425	341

Com os dados obtidos na Tabela 4 é possível usar os comprimentos de onda apresentados no espectrofluorímetro para analisar as curvas de emissão e excitação da amostra de titanato de cálcio pura.

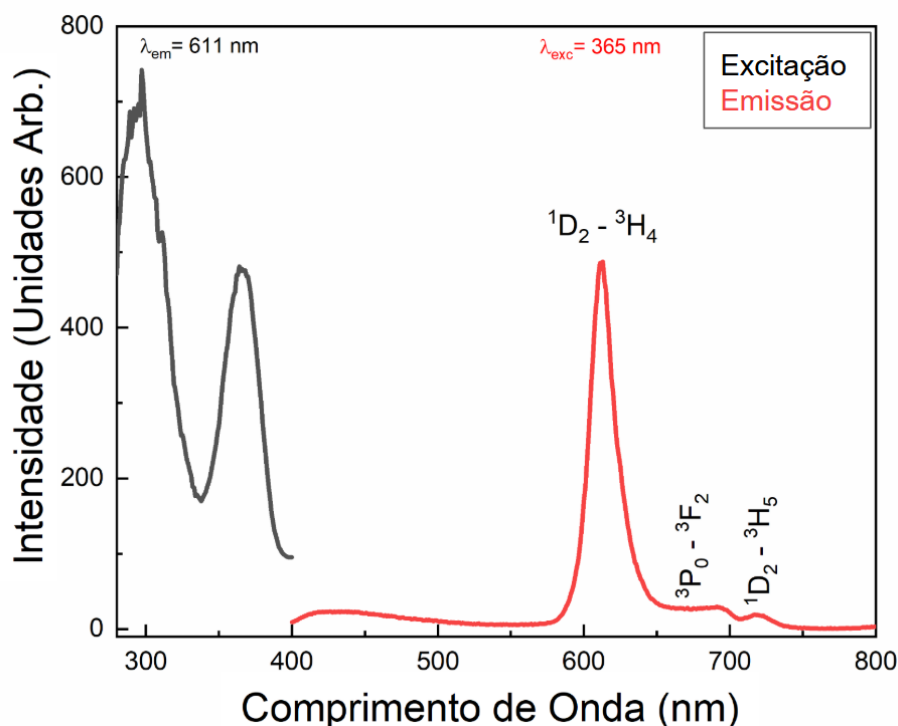


Figura 18 - Gráfico de Emissão e excitação a amostra pura de CTP.

Na Figura 18 são apresentados os espectros de emissão e excitação para a amostra CTP. É possível observar emissão estreita na região do vermelho centrada em 611 nm com $\lambda_{exc} = 365$ nm. Esta emissão tem sido associada à transição eletrônica característica do Pr $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, ao passo que as emissões em 650 nm e 706 nm são referentes às emissões de origem nas transições $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ [6, 8]. No espectro de excitação, observa-se que o pico na região de 611 nm tem maior intensidade quando excitado com $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Seguindo para a análise das amostras agregadas ao filme, foi analisada a emissão e excitação das mesmas utilizando os comprimentos de onda que possuíam melhor intensidade para a luminescência, como podem ser vistos na Tabela 4.

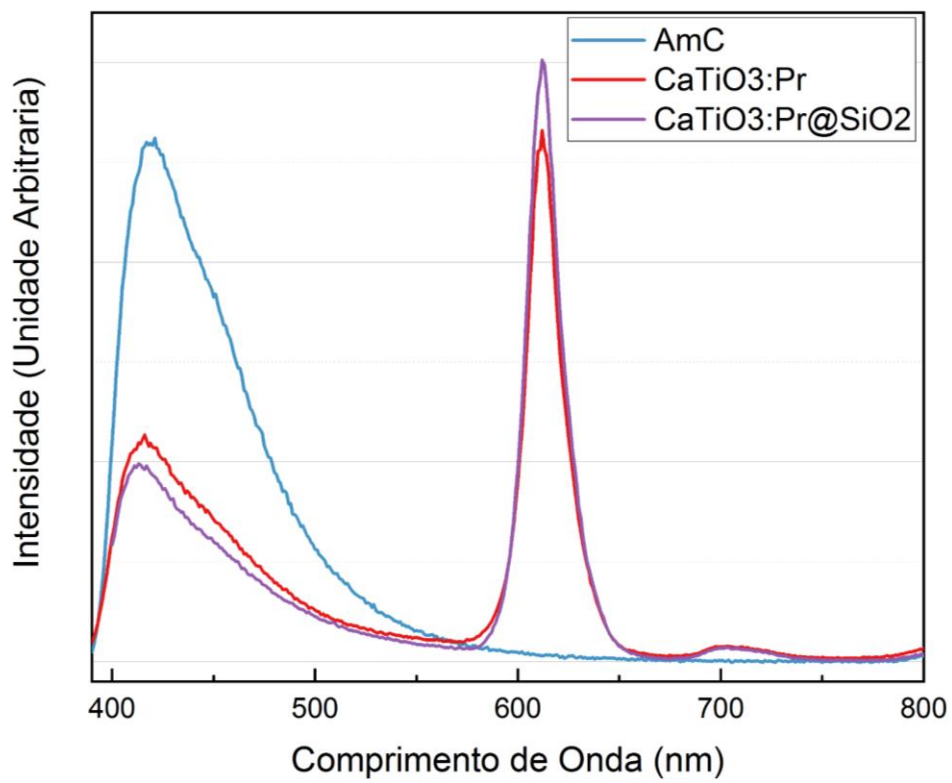


Figura 19 - Comparativo das emissões das amostras agregadas aos filmes.

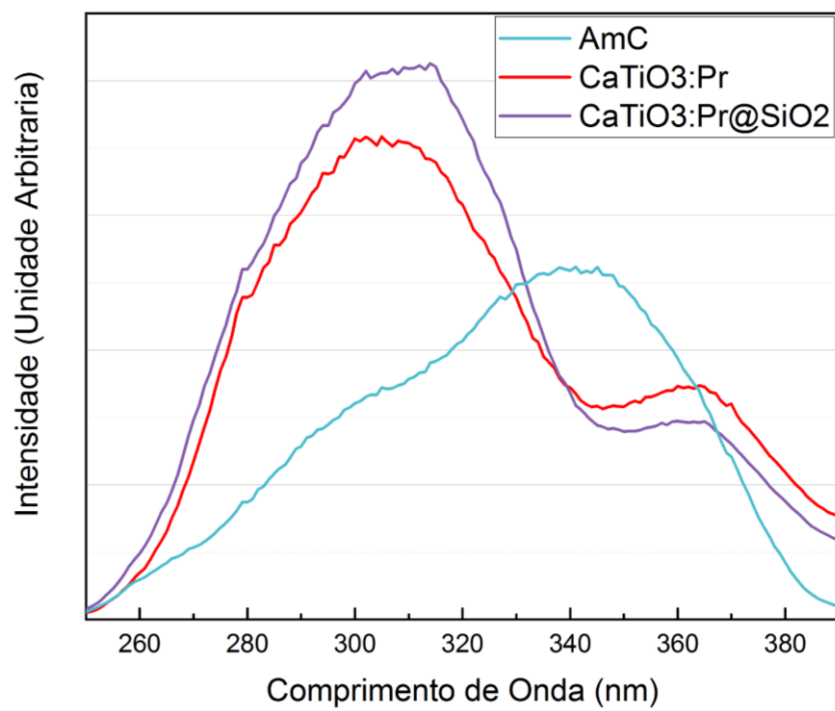


Figura 20 - Comparativo das excitações das amostras agregadas aos filmes.

Olhando a Figura 19 ainda é possível ver a emissão das amostras proeminente no vermelho (611 nm) devido à transição eletrônica do praseodímio explicada anteriormente, entretanto é visível que a amostra com a casca de sílica (CTP@SiO₂) possui uma emissão em 611 nm maior que a sem o revestimento de sílica. Logo é correto afirmar que a presença da sílica aumenta a intensidade de emissão da amostra de titanato de cálcio.

A adição de uma camada superficial de sílica promoveu um aumento geral na intensidade da emissão luminescente característica do CaTiO₃:Pr. Este incremento na eficiência sugere a atuação de mecanismos de transferência de energia facilitados pela interface formada entre a matriz e a sílica. Uma possibilidade é que a sílica permita que a energia retida em defeitos superficiais do CaTiO₃ seja transferida de forma mais eficiente para os íons Pr³⁺ na interface, promovendo sua emissão. Alternativamente, a sílica pode favorecer a transferência de energia a partir de pares elétron-lacuna gerados na matriz do CaTiO₃, que, em condições normais, sofrem relaxação não radiativa, direcionando-a para os íons Pr³⁺ e resultando no aumento da intensidade de fotoluminescência observada [7, 33].

4.1.1 Análise Cromática das Amostras

Para analisar as coordenadas colorimétricas das amostras é necessário o tratamento dos dados de emissão usados para realizar a Figura 19 (Gráfico de emissão das amostras) com eles e o auxílio de um complemento do software *Origin*, é possível obter o seguinte gráfico.

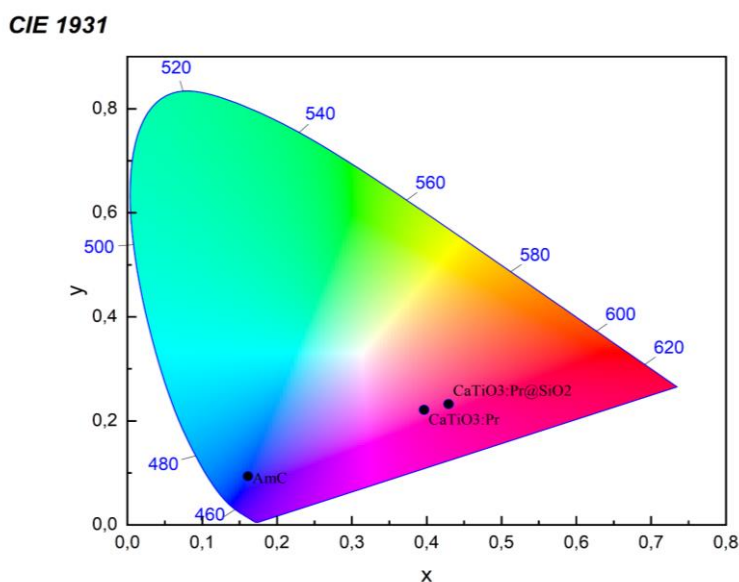


Figura 21 - Coordenadas colorimétricas das amostras agregadas aos filmes.

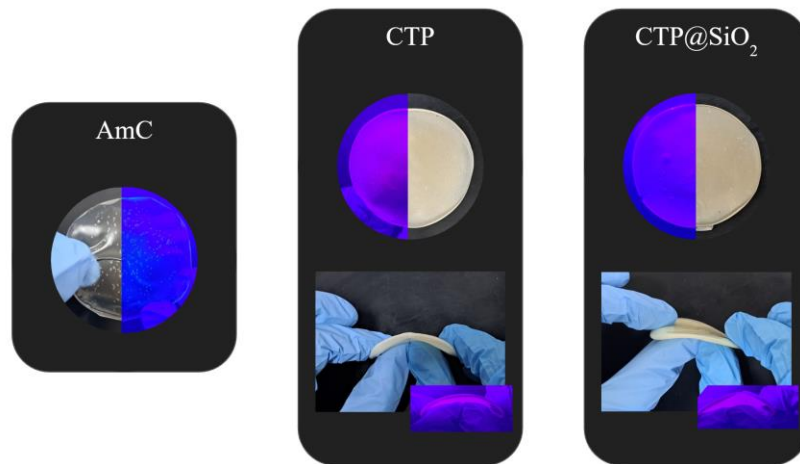


Figura 22 - Fotos das amostras agregadas aos filmes sob luz ambiente e ultravioleta. Fotos tiradas pelo celular *Samsung A53* com as configurações padrão de câmera.

Analisando as coordenadas obtidas na Figura 21, é possível observar que a amostra que mais se aproxima do vermelho é a com o invólucro de sílica. Entretanto, ambas as amostras possuem uma coloração mais rosada; isto ocorre devido à influência da coloração dos filmes, o qual emite na faixa do azul. Este fenômeno pode ser observado com a emissão da amostra de controle que está no espectro do azul.

4.1.2 Análise do Tempo de Vida das Amostras

Ainda utilizando o espectrofluorímetro, foi medido o tempo de vida das amostras depositadas nos filmes. Para isto, é incidindo sobre a amostra um comprimento de onda de 425 nm para a respectiva amostra, em seguida é cessada a exposição com a lâmpada, assim a amostra irá emitir a luz visível até um determinado tempo o qual é obtido pelo símbolo τ que será obtido aplicando os parâmetros obtidos no ajuste não linear do gráfico na Equação 2.

$$\tau = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2} \quad (2)$$

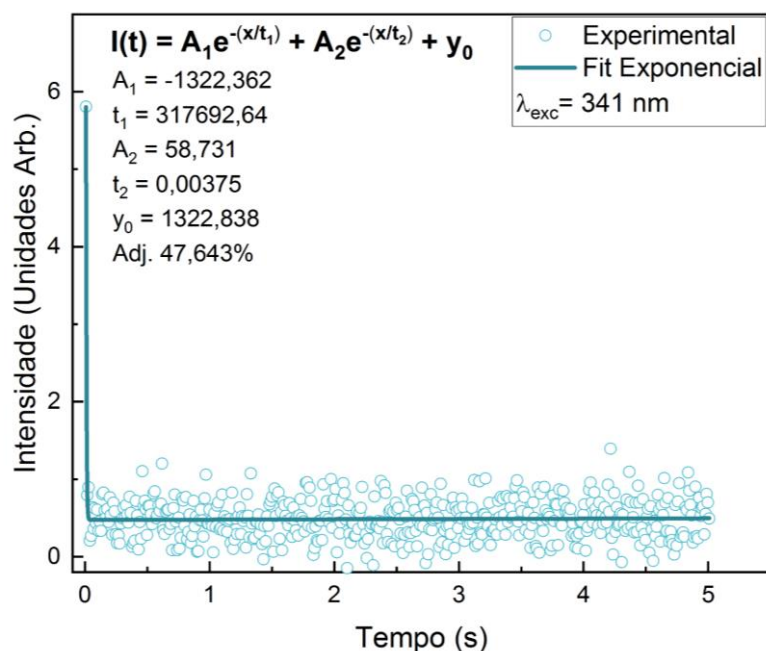


Figura 23 - Intensidade de emissão em função do tempo após cessão da excitação para a AmC (amostra de controle) formada apenas com o filme de amido.

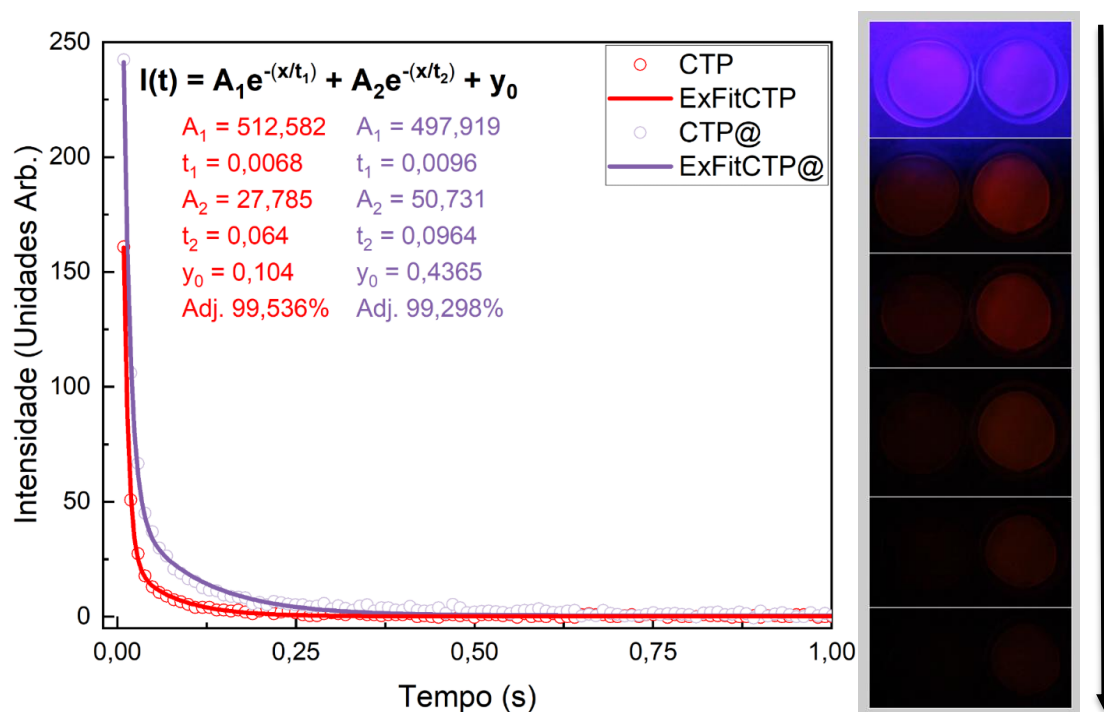


Figura 24 - Comparação do tempo de vida $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ das amostras agregadas ao filme em conjunto de um conjunto de fotos que demonstram o comportamento observado no gráfico, sendo a amostra a direita sem o revestimento de sílica. Taxa de obtenção das imagens de 4 em 4 frames.

O tempo de vida (τ) é determinado pela competição entre os processos radioativos e não radioativos de desexcitação como pode ser descrito na equação 3, ou seja, o tempo de vida da fluorescência é o tempo médio que o íon emissor permanece excitado antes de retornar ao estado fundamental.

$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} \quad (3)$$

Onde k_r representa a taxa de decaimento radiativo, associada à emissão de fótons, e k_{nr} corresponde à taxa de decaimento não radiativo, relacionada à dissipação de energia na forma de calor, principalmente por meio de vibrações da rede (fônons).

Os defeitos estruturais da amostra CTP de forma simplificada drena a energia dos íons excitados, assim prejudicando o tempo de vida da amostra.

Assim quando preenchemos estes defeitos com o sistema casca-núcleo, ou seja, revestindo este material com a sílica CTP@SiO₂, acaba reduzindo o k_{nr} pois elimina os caminhos de fuga para a energia e mantemos o k_r .

De forma mais detalhada, os defeitos na estrutura cristalina, como vacâncias, intersticiais e contornos de grão, afetam significativamente o tempo de vida da emissão, devido a eles atuarem como centros de supressão, introduzindo estados eletrônicos dentro da banda proibida que capturam energia do íon excitado e a dissipam de forma não radiativa. Adicionalmente, defeitos distorcem o campo cristalino local, potencialmente aumentando o acoplamento elétron-fônon e assim facilitando processos não radiativos aumentando o k_{nr} , reforçando que ao cobrirmos estes defeitos a dispersão de energia diminui, consequentemente cooperando de forma positiva para o aumento do tempo de vida [9, 34, 35].

Aplicando os parâmetros obtidos na Equação 2 podemos obter a seguinte tabela:

Tabela 5. Tempo de vida (LAG) das amostras.

Amostras	τ (s)
CTP	0,0261
CTP@SiO ₂	0,0535

O motivo de não calcularmos o tempo da amostra de controle é que quando é analisado o gráfico é possível observar que a mesma não possui um comportamento fosforescente.

Agora analisando os dados obtidos na tabela 5 é possível afirmar que com a presença de sílica houve um aumento de 0,0274 s, ou seja, 204,78% do tempo de vida dos filmes. Este comportamento pode ser justificado em termos de a sílica atuar preenchendo os defeitos superficiais do material nanométrico. Esses defeitos, que são mais numerosos em nanopartículas, ao serem preenchidos, alterando o tempo de vida.

4.2 Análise Térmica

Nesta seção, são apresentados resultados de emissão fotoluminescente em função da temperatura. Foi utilizado o Ocean Optics USB 2000 como citado no tópico 3.2.1.2 para a coleta de espectros de emissão variando a temperatura e analisando a intensidade da emissão fotoluminescente do material excitando com laser com $\lambda = 405$ nm. Com os dados obtidos foi possível a criação de dois gráficos, um para o CTP e o outro para o CTP@SiO₂, como mostram as figuras abaixo. Na Figura 25 é observada a emissão em 611 nm para valores de temperatura coletados a uma taxa de 5 °C/min entre temperatura ambiente até em torno de 180 °C. verifica-se que com o aumento da temperatura a intensidade de emissão na região do vermelho diminui continuamente para ambas as amostras. Isso decorre devido ao acoplamento multifonônico que ocorre e é intensificado com o aumento da temperatura.

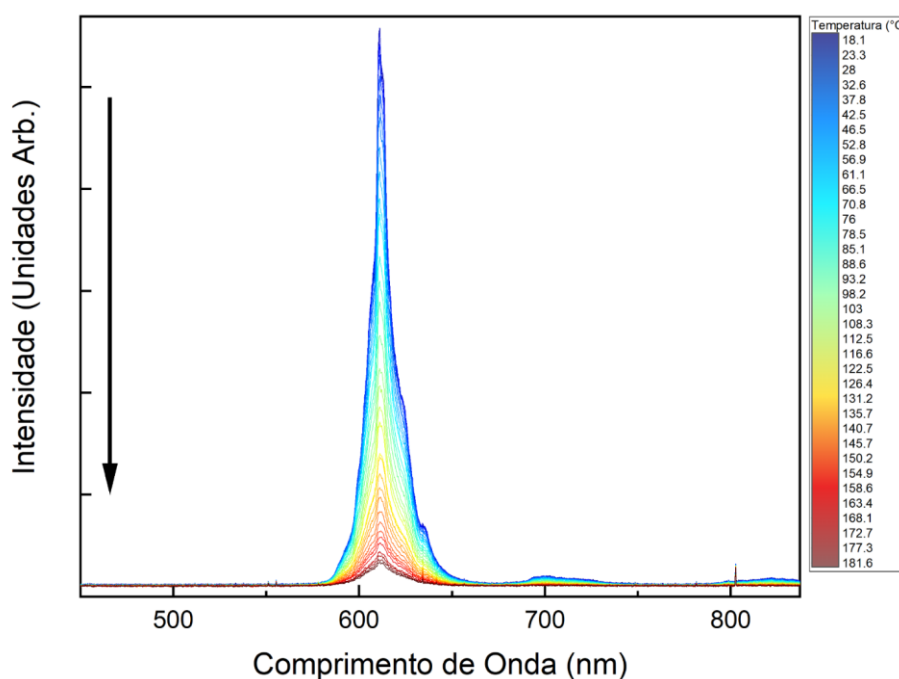


Figura 25 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 405$ nm em função da temperatura para a amostra CTP.

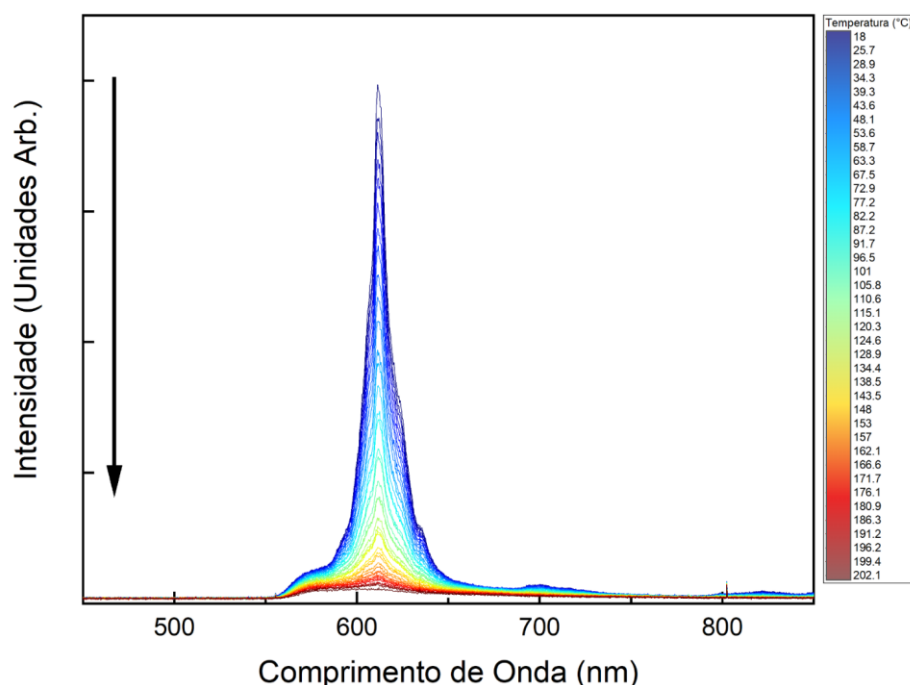


Figura 26 - Espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm em função da temperatura para a amostra CTP@SiO₂.

Nas figuras 25 e 26 é possível observar que em ambas as amostras quando se aumenta a temperatura é possível observar uma queda da luminescência, mesmo com as temperaturas máximas não sendo as mesmas, ainda é perceptível observar o comportamento citado. outra coisa importante de notar é que ambos os picos principais da intensidade de luminescência é 611 nm comportamento já esperado devido ao que foi visto nas seções anteriores. Sobre a diferença de comportamento da casca de sílica não é fácil a visualização, por isso mais adiante do trabalho será calculado a energia de ativação de ambas as amostras, entretanto algo que pode ser visualizado é que o “pico” da figura 25 é mais estreito do que a da figura 26, pois com a presença da casca de sílica 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.

A intensidade da fotoluminescência diminui com o aumento da temperatura devido ao fortalecimento das interações elétron-fônon. Em temperaturas mais baixas, a recombinação de elétrons na banda de condução com buracos na banda de valência ocorre predominantemente de forma radiativa, emitindo fótons. No entanto, conforme a temperatura aumenta, há aumento nas vibrações da rede cristalina, assim acaba fornecendo caminhos alternativos de recombinação não-radiativa. Esses fônons facilitam que os portadores de carga (elétrons e buracos) sejam capturados por estados defeituosos dentro do *band gap* ou que pares elétron-

buraco ligados se dissociam, fazendo com que a energia seja dissipada na forma de calor em vez de luz, reduzindo assim a eficiência da emissão fotoluminescente [36].

Com estes dados é possível fazer a análise da energia de ativação do material, a partir da equação 1, para isto é analisado a intensidade relacionada a sua temperatura no pico principal das amostras, com isso ao utilizar os eixos como: o eixo das abscissas $\frac{1}{KT}$ e o eixo das ordenadas $\ln\left(\frac{I_0}{I_t} - 1\right)$, com isso ao realizar um ajuste linear, seu coeficiente angular será a energia de ativação do material. Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas essas relações de intensidade em função da temperatura para as amostras CTP e CTP@SiO₂. Observa-se comportamento majoritariamente linear, cujos valores de E_a obtidos foram de 0,454 e 0,286 eV para as amostras CTP e CTP@SiO₂, respectivamente. Valores menores de E_a para a amostra CTP@SiO₂ podem estar relacionados a supressão de defeitos superficiais nas partículas de CTP com a inserção de camada de sílica, resultando em menor efeito desses defeitos superficiais na rede cristalina.

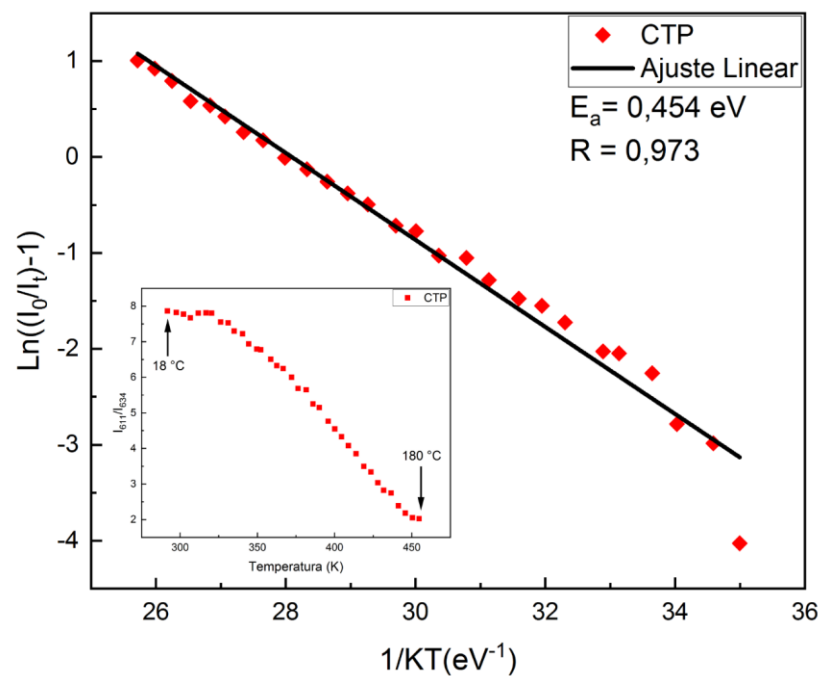


Figura 27 - Relação de Arrhenius para variação de intensidade em função da temperatura para a amostra CTP.

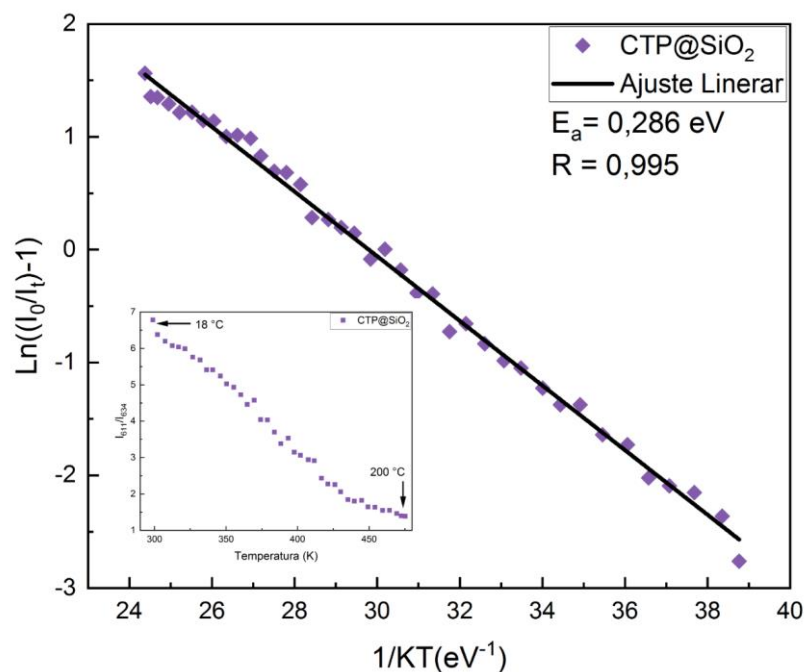


Figura 28 - Relação de Arrhenius para variação de intensidade em função da temperatura para a amostra CTP@SiO₂.

Com as energias de ativação obtidas, 0,454 eV para o CTP e 0,286 eV para o CTP@SiO₂, conclui-se que a presença do revestimento de SiO₂ diminui a energia de ativação em 62,99%, ou seja, ela a barreira energética que precisa ser superada para que as espécies químicas consigam se transformar nos produtos é aproximadamente 2/3 menor que o material puro, ou seja, indicando que o material sem o revestimento reage mais rapidamente com o aumento da temperatura.

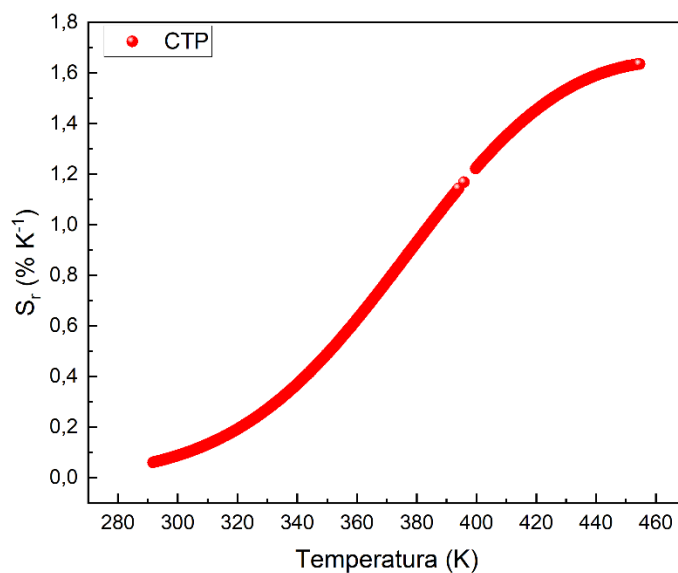


Figura 29 - Sensibilidade relativa da amostra CTP@.

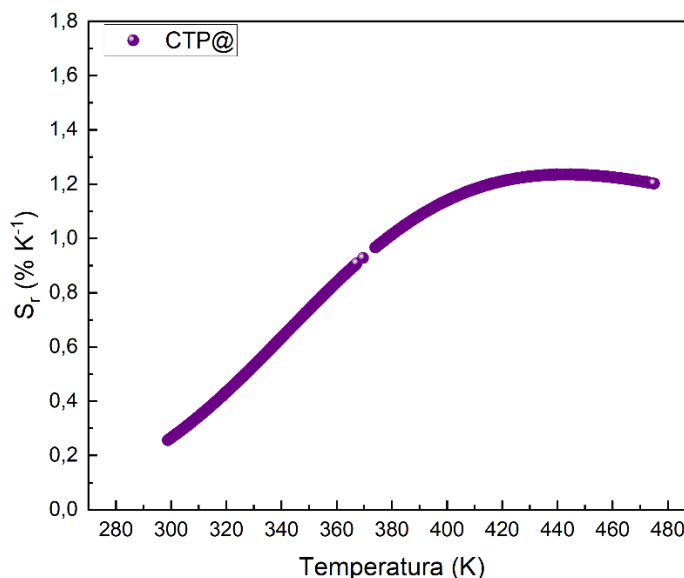


Figura 30 - Sensibilidade relativa da amostra CTP@SiO₂.

Finalizando os resultados obtidos, foi realizado o gráfico da sensibilidade térmica relativa de ambas as amostras, figuras 29 e 30, as quais traduzem que se observa que a sensibilidade é mais eficiente em altas temperaturas, em torno de 126,85 °C (400 K), com o valor da sensibilidade sendo relativamente altas, CTP com aproximadamente 1,6 $\%K^{-1}$ e CTP@SiO₂ 1,4 $\%K^{-1}$. Consequentemente, é possível afirmar que os materiais possuem um grande potencial como sensores térmicos em altas temperaturas e que a amostra CTP é consideravelmente mais sensível termicamente do que seu compósito CTP@SiO₂.

5 CONCLUSÃO

Este Trabalho de Conclusão de Curso atingiu seu objetivo principal ao desenvolver e caracterizar com sucesso filmes maleáveis e luminescentes incorporando o CaTiO₃:Pr (CTP) e seu análogo revestido com sílica, o CTP@SiO₂.

A caracterização óptica validou o potencial do material como emissor de luz vermelha, confirmando a transição eletrônica $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ em 611 nm. O avanço mais significativo reside na constatação de que o compósito CTP@SiO₂ apresentou uma intensidade de fotoluminescência aprimorada em relação ao CTP não revestido. Esse resultado é uma poderosa validação da estratégia de ocupação dos defeitos com sílica, que otimiza as propriedades ópticas do fósforo.

A pesquisa também abordou a estabilidade térmica, um fator crítico para a aplicação em dispositivos. Embora as limitações do polímero tenham exigido que a termometria óptica e

o cálculo da energia de ativação (E_a) fossem conduzidos nas amostras em pó, os resultados foram satisfatórios, pois mostraram que a presença da casca de sílica diminui a energia de ativação do titanato de cálcio dopado com praseodímio.

Em suma, este estudo demonstra a viabilidade da produção de filmes luminescentes flexíveis, com potencial biodegradável e desempenho óptico superior por meio da otimização superficial com sílica. O desenvolvimento de um luminóforo vermelho com essas características estabelece uma base sólida para a continuidade da pesquisa e para o futuro da tecnologia em dispositivos flexíveis.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] M. K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, e D. H. Kim, “Flexible quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays”, 1º de dezembro de 2018, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41528-018-0023-3.
- [2] K. Sue, S. Kawasaki, T. Sato, D. Nishio-Hamane, Y. Hakuta, e T. Furuya, “Continuous Hydrothermal Synthesis of Pr-Doped CaTiO₃ Nanoparticles from a TiO₂ Sol”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, nº 28, p. 7628–7634, jul. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b00833.
- [3] J.-F. He, W.-W. Yang, W.-X. Quan, Y.-C. Yang, Z. Zhang, e Q.-Y. Luo, “Application of rare earth elements in dual-modality molecular probes”, *RSC Adv.*, vol. 14, nº 52, p. 38480–38490, 2024, doi: 10.1039/D4RA04987J.
- [4] X.-F. Li *et al.*, “Spectral Analysis for Photon Emission of Rare-Earth Ions in Single Plasmonic Hot Spot”, *Anal Chem*, vol. 97, nº 12, p. 6753–6761, abr. 2025, doi: 10.1021/acs.analchem.4c07105.
- [5] S. K. Sharma, “Exploring the Possibility of Using Stark Lines of Pr³⁺ in CaTiO₃ Perovskite for Low Temperature Luminescence Thermometry”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, nº 47, p. 22934–22942, nov. 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.3c06338.
- [6] Y. Inaguma *et al.*, “Temperature dependence of luminescence properties of praseodymium-doped perovskite CaTiO₃:Pr³⁺”, em *Thermochimica Acta*, mar. 2012, p. 168–171. doi: 10.1016/j.tca.2011.02.036.
- [7] P. Martins, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES HÍBRIDOS DE COMPOSIÇÃO CaTiO₃:Pr-SiO₂”, 2023.
- [8] GUILHERME KUBO RIBEIRO, “GUILHERME KUBO RIBEIRO SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO CaTiO₃”, 2019.
- [9] G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. doi: 10.1007/978-3-642-79017-1.
- [10] Bernard. Valeur, *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [11] L. Carvalho e V. Rodrigues, “Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras”. Acessado: 10 de

- agosto de 2025. [Online]. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-26042013-093515/en.php>
- [12] A. Luiza, A. Esteves, e A. Mesquita, “Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}$.”, 2024.
- [13] Tereza S. Martins e Paulo Celso Isolani, “TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS”, 2005, Acessado: 10 de agosto de 2025. [Online]. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/xh6SRfJ68HwKGvgQYTy8cnf/>
- [14] X. Tian *et al.*, “Enhanced photoluminescence and ultrahigh temperature sensitivity from NaF flux assisted $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ red emitting phosphor”, *J Alloys Compd*, vol. 784, p. 628–640, maio 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.087.
- [15] W. Tang *et al.*, “Ultrahigh-sensitive optical temperature sensing based on ferroelectric Pr^{3+} -doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ”, *Appl Phys Lett*, vol. 108, nº 6, p. 061902, fev. 2016, doi: 10.1063/1.4941669.
- [16] Y. Gao, F. Huang, H. Lin, J. Xu, e Y. Wang, “Intervalence charge transfer state interfered Pr^{3+} luminescence: A novel strategy for high sensitive optical thermometry”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 243, p. 137–143, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.143>.
- [17] R. Shi, L. Lin, P. Dorenbos, e H. Liang, “Development of a potential optical thermometric material through photoluminescence of Pr^{3+} in $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ ”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 5, nº 41, p. 10737–10745, 2017, doi: 10.1039/C7TC02661G.
- [18] Y. Wu, H. Suo, X. Zhao, Z. Zhou, e C. Guo, “Self-calibrated optical thermometer $\text{LuNbO}_4\text{:Pr}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ based on intervalence charge transfer transitions”, *Inorg Chem Front*, vol. 5, nº 10, p. 2456–2461, 2018, doi: 10.1039/C8QI00755A.
- [19] Y. Gao *et al.*, “Broadening the valid temperature range of optical thermometry through dual-mode design”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, nº 41, p. 11178–11183, 2018, doi: 10.1039/C8TC03851A.
- [20] Y. Cheng, Y. Gao, H. Lin, F. Huang, e Y. Wang, “Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, nº 28, p. 7462–7478, 2018, doi: 10.1039/C8TC02401D.
- [21] R. Lei *et al.*, “Ultrahigh-sensitive optical temperature sensing in $\text{Pr}^{3+}\text{:Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ based on diverse thermal response from trap emission and Pr^{3+} red luminescence”, *J Lumin*, vol. 205, p. 440–445, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.029>.

- [22] Tejas Chennappa e S. D. Kamath, “Review—Structural and Optical Interpretations on Phosphor-Based Optical Thermometry”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 13, nº 7, p. 077002, jul. 2024, doi: 10.1149/2162-8777/ad5bff.
- [23] G. K. Ribeiro *et al.*, “Unraveling the effect of Al-doping on the local structure and the photoluminescence of CaTiO₃:Pr nanophosphor”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 316, jun. 2025, doi: 10.1016/j.mseb.2025.118125.
- [24] Thiago Ardana Chaim e Alexandre Mesquita, “Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrAl₁₂O₁₉:Mn.”, 2023.
- [25] Lorena Dariane da Silva Alencar, “PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA DOPADOS COM NANOCRISTAIS DE CdSe/ZnS”, 2014, Acessado: 13 de agosto de 2025. [Online]. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/b73ed772-35f1-4fb2-b527-c76ddfc69bcc/content>
- [26] H. D. F. Aguiar *et al.*, “Compatibility of cassava starch films as nitric oxide carrier for potential medical device”, *J Appl Polym Sci*, vol. 132, nº 2, jan. 2015, doi: 10.1002/app.41382.
- [27] A. C. Roveda, H. De Fazio Aguiar, K. M. Miranda, C. C. Tadini, e D. W. Franco, “Light-triggered and cysteine-mediated nitric oxide release from a biodegradable starch-based film”, *J Mater Chem B*, vol. 2, nº 41, p. 7232–7242, nov. 2014, doi: 10.1039/c4tb00996g.
- [28] Cláudia Martelli e Teresa D. Z. Atvars, “Espectroscopia eletrônica de emissão”, *Revista Chemkeys*, nº 2, p. 1–7, doi: 10.20396/chemkeys.v0i2.9611.
- [29] “American Laboratory Trading”.
- [30] T. Ardana. Chaim, “Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrAl₁₂O₁₉:Mn”, 2023, *Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, Rio Claro.*
- [31] X. Zhang, J. Zhang, Z. Nie, M. Wang, X. Ren, e X. Wang, “Enhanced Red Phosphorescence in Nanosized CaTiO₃:Pr³⁺ Phosphors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 151911, 2007.
- [32] V. Pagonis *et al.*, “Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-resolved optically stimulated luminescence”, *J Lumin*, vol. 130, nº 5, p. 902–909, maio 2010, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2009.12.032.

- [33] D. A. Hummel, I. L. Torriani, A. F. Craievich, N. De La Rosa Fox, A. Y. Ramos, e O. Lyon, “Influence of Cd content and Se doping on the formation of CdSe nanocrystals in silica xerogels: A SAXS study”, *J Solgel Sci Technol*, vol. 8, nº 1, p. 285–291, 1997, doi: 10.1007/BF02436853.
- [34] B. R. Judd, “OPTICAL ABSORPTION INTENSITIES OF RARE-EARTH IONS”, 1962. [Online]. Disponível em: <https://escholarship.org/uc/item/0hd516pd>
- [35] T. Miyakawa e D. L. Dexter, “Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids”, *Phys Rev B*, vol. 1, nº 7, p. 2961–2969, abr. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.1.2961.
- [36] J. Ferreira e D. A. Silva, “UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS INSTITUTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura: sintonização de cor e nanotermometria óptica”, 2019.