



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

FÁTIMA MARIA DE SOUZA PEREIRA

**CONTROLE DE COORDENADAS DE COR EM VIDROS LUMINESCENTES RGB
IMPRESSOS POR TECNOLOGIA *DROP-ON-DEMAND*:
*MATERIAIS ATIVOS PARA TERMOMETRIA ÓPTICA IMPRIMÍVEL***

Recife
2020

FÁTIMA MARIA DE SOUZA PEREIRA

**CONTROLE DE COORDENADAS DE COR EM VIDROS LUMINESCENTES RGB
IMPRESSOS POR TECNOLOGIA *DROP-ON-DEMAND*:
*MATERIAIS ATIVOS PARA TERMOMETRIA ÓPTICA IMPRIMÍVEL***

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador (a): Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira

Coorientador (a): Prof. Dr. Antônio Carlos Pavão

Coorientadora externa: Dra. Lizeth Carolina Mojica Sánchez

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

P436c Pereira, Fátima Maria de Souza
Controle de coordenadas de cor em vidros luminescentes RGB impressos por tecnologia Drop-on-Demand: materiais ativos para termometria óptica imprimível / Fátima Maria de Souza Pereira. – 2020.
146 f.: il., fig., tab.

Orientador: Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Inkjet dod. 3. Dispositivos fotônicos. 4. Fluidos imprimíveis. I. Oliveira, Petrus d'Amorim Santa Cruz (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 153

FÁTIMA MARIA DE SOUZA PEREIRA

**CONTROLE DE COORDENADAS DE COR EM VIDROS LUMINESCENTES RGB
IMPRESSOS POR TECNOLOGIA *DROP-ON-DEMAND*:
*MATERIAIS ATIVOS PARA TERMOMETRIA ÓPTICA IMPRIMÍVEL***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos

Aprovada em 30/10/2020

BANCA EXAMINADORA

Participação via videoconferência

Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via videoconferência

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via videoconferência

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via videoconferência

Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Participação via videoconferência

Profa. Dra. Sávia Gavazza dos Santos Pessôa (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UFPE, ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, pela oportunidade, a Ingrid (secretaria da coordenação) e ao professor Dr. Eduardo Falcão pelos conselhos e apoio administrativos.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Petrus por ter me aceito em seu laboratório, pela oportunidade, compreensão nos momentos mais complicados e por todos os ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Karen pelo apoio administrativo e amizade.

Aos técnicos da Central Analítica, em especial ao professor Jorge e a Natalia, ao Sergio do SEM-DF pelas caracterizações realizadas e a Leonis do BSTR pelas análises de luminescência.

A todos do IFMA-Barreirinhas/Caxias por permitir o desenvolvimento da minha qualificação profissional, principalmente aos meus amigos Camila, Chirstiano, Eliilton, Lala, Lilian, Janilson, Pablo, Paula, Rebeca, Suelen, Thays e Welington.

Aos meus amigos: Carol, Rodrigo e Bob, pelo apoio e hospedagem em Recife, a Carol e Felipe, pelas discussões, estudos e pelo café/pizza/ficar até depois das 22h no laboratório, juntamente com Sttef, Sueli e Jeisy. Agradeço a Karolyne, Maysa, Jessica e Amanda pelas aventuras (rsrsrrrs) e estudos das disciplinas, a Elibe, Rosely, Karina, Abissal e Bruna pela companhia durante os trabalhos no laboratório e amizade.

Agradeço a todos por toda ajuda que vocês todos de uma forma ou de outra me deram e por todo apoio, o carinho, as risadas e a amizade que nasceu e cresceu nesses anos de doutorado.

Agradeço especialmente aos meus pais Anísia e Carlos, a minha irmã Cícera e a meu esposo Henrique, pela paciência e compreensão, amo vocês.

E também a meus gatinhos lindos (Hanna, Pedro, Iza, Baguera), companheiros dos estudos nas madrugadas.

A Deusa mãe natureza e a Deus pai que me guiam em todos os momentos da minha vida.

Muito obrigada!

“Se quiser ir apenas rápido, vá sozinho; se quiser ir longe, vá com alguém.”
(Provérbio africano)

RESUMO

A impressão de materiais funcionais vem ganhando relevância como processo para o desenvolvimento de aplicações inovadoras na ciência e engenharia de materiais. Processos tipo *Inkjet Drop-on-Demand*, em que a tinta é substituída por fluido funcional imprimível na forma de gotas, tornou-se uma das técnicas mais promissoras, pela versatilidade e diversidade de tipos de materiais que podem ser utilizados. Esta tese propõe a criação de um material funcional imprimível baseado na utilização de materiais vítreos pulverizados e como prova de conceito (PoC) utilizou-se vidros luminescentes com vistas à impressão de dispositivos fotônicos. Os resultados das caracterizações por DTA, DRX, MEV, AFM, IV e espectroscopia de luminescência mostraram a preservação das propriedades estruturais e de luminescência do material vítreo fotônico após todo o processo de desenvolvimento do material impresso. Considerando o aumento recente de pesquisas em termometria óptica, tomou-se como PoC para aplicações do material proposto na tese, o processo de termometria utilizando variação de coordenadas cromáticas em função da temperatura, por síntese aditiva da luminescência de vidros duplamente dopados com lantanídeos. Este processo foi desenvolvido pioneiramente no grupo Landfoton há 25 anos, pretendendo-se aqui aliar a vantagem da impressão com vistas a mapeamento térmico. Foi utilizada a variação de intensidade relativa das linhas espectrais de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} , e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} , como dopantes em matriz vítrea $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$. Foram realizados estudos iniciais para o desenvolvimento de um termômetro óptico imprimível para mapeamento térmico de superfícies, baseado na razão das intensidades de luminescência das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) / $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}), caracterizado na faixa de temperatura entre 30 °C e 100 °C, podendo chegar até a temperatura de transição vítrea do material (423 °C). A emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do (Eu^{3+}) apresentou-se invariante em função da temperatura. Com o uso do *software SpectraLux 3.0*, foi possível a caracterização do material para uso em termometria visual.

Palavras-chave: *inkjet dod*; dispositivos fotônicos; fluidos imprimíveis; vidros luminescentes; íons lantanídeos; termometria óptica.

ABSTRACT

The printing of functional materials has been gaining relevance as a process for the development of innovative applications in materials science and engineering. Inkjet Drop-on-Demand processes, in which the ink is replaced by printable functional fluid in the form of drops, has become one of the most promising techniques, due to the versatility and diversity of types of materials that can be used. This thesis proposes the creation of a functional printable material based on the use of pulverized glassy materials and as a proof of concept (PoC) luminescent glasses were used with a view to the printing of photonic devices. The results of the characterizations with DTA, DRX, MEV, AFM, IV and luminescence spectroscopy showed the preservation of the structural and luminescence properties of the photonic glassy material after the entire process of development of the printed material. Considering the recent increase in research in optical thermometry, the thermometry process using variation of chromatic coordinates as a function of temperature was taken as PoC for applications of the material, by additive synthesis of the luminescence of glasses double doped with lanthanides. This process was first developed in the Landfoton group 25 years ago, with the intention of combining the advantage of printing with a view to thermal mapping. The relative intensity variation of the emission spectral lines $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ of Eu^{3+} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ of Tb^{3+} and $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ of Tm^{3+} was used, as dopants in vitreous matrix $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$. Initial studies were carried out for the development of a printable optical thermometer for thermal mapping of surfaces, based on the ratio of the luminescence intensities of the transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) / $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}), characterized in the temperature range between 30 °C and 100 °C, reaching the glass transition temperature of the material (423 °C). The $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ emission (Eu^{3+}) was invariant as a function of temperature. Using the SpectraLux 3.0 softwares, it was possible to characterize the material for use in visual thermometry.

Keywords: inkjet dod; photonic devices; printable fluids; luminescent glasses; lanthanide; ions; optical thermometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Processo de detecção das cores: a) química da isomerização cis-trans do retinal, induzida pela luz; b) células transdutoras (cones e bastonetes) e seus espectros de absorção; c) córtex visual e d) conexão do nervo ótico às vias do córtex visual, com destaque para a V8, em verde, responsável pela decodificação das cores	28
Figura 2 –	Funções de cores correspondentes utilizadas para determinar os parâmetros tri estímulos XYZ definidos de acordo com a CIE 1931	30
Figura 3 –	Curvas de resposta fotóptica do olho humano em lumens/Watt, estabelecida de acordo com a CIE 1924, e de resposta do fotodiodo em A/W utilizado na parte experimental	31
Figura 4 –	Diagrama de cromaticidade CIE 1931	32
Figura 5 –	Representação bidimensional a) da rede vítrea formada por tetraedros SiO ₂ , na qual fica caracterizada a ausência de periodicidade, b) de uma vitrocerâmica, contendo cristalitos dispersos na fase vítrea (apenas um cristalito é mostrado) e c) arranjo cristalino periódico de um cristalito formado pelas mesmas unidades estruturais de SiO ₂	33
Figura 6 –	Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais em uma demonstração eletrônica.....	37
Figura 7 –	Diagrama de níveis de energia do íon luminescente, com o estado fundamental (A) e o estado excitado (A*). O elétron excitado pode retornar ao estado fundamental por mecanismo radiativo (R) ou não radiativo (NR).	39
Figura 8 –	Transferência de energia do íon sensibilizador para o ativador: Após a absorção ou excitação S-S*, o sensibilizador volta ao estado fundamental e transfere energia para o nível A1* do ativador, que decai não radiativamente (NR) para o nível A2*, resultando na luminescência ao voltar ao estado fundamental A pela transição A2*- A.	40

Figura 9 –	Diagrama de níveis mostrando mecanismo de Down shifting para a) sistema com única dopagem, e b) sistema codopado. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas e a transferência de energia (TE) e de decaimento multifônon (DM) são indicadas por linhas tracejadas	43
Figura 10 –	Diagrama de níveis mostrando mecanismos de Quantum-cutting. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas e a transferência de energia (TE) e relação cruzada (RC) são indicadas por setas tracejadas	44
Figura 11 –	Diagrama dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} e transições utilizadas para geração das cores-luz primárias RGB nos vidros dopados	45
Figura 12 –	Esquema mostrando os princípios de operação de uma impressora Inkjet com tecnologia CIJ	48
Figura 13 –	Esquema mostrando os princípios de operação de um sistema de impressão DoD (a) com atuador térmico e (b) com atuador piezoelétrico	49
Figura 14 –	Ejeção do fluido e formação da gota, capturada por câmera estroboscópica embarcada na impressora DoD DMP 2831, utilizada neste trabalho	50
Figura 15 –	Coluna líquida do fluido ejetado se rompendo em gotas-satélite antes de produzir a gota final, na extremidade direita	51
Figura 16 –	a) Gráficos dos valores dos coeficientes físicos de Weber (We), Reynolds (Re) e Ohnesorge (Oh) nas regiões que resultam em fluidos imprimíveis em impressoras DoD	53
	b) Gráficos dos valores dos coeficientes físicos de Ohnesorge (Oh) e Weber (We), mostrando a região imprimível por DoD e o comportamento da gota impulsionada após o impacto no substrato.....	53
Figura 17 –	Representação esquemática do mecanismo cinético de evaporação do fluido carreador com automontagem do material jateado	56

Figura 18 –	a) impressora Dimatix Materials Printer 2831 e b) modulo de impressão, com o cartucho descartável preenchível e câmera de controle de qualidade de impressão	58
Figura 19 –	Parâmetros do espectro de luminescência que se modificam com a variação da temperatura. a) posição espectral; b) formato da banda; c) Largura da banda; d) Intensidade; e) Polarização; f) tempo de vida	60
Figura 20 –	Amostras das matrizes BMg-matriz e BAl-matriz na forma bulk...	77
Figura 21 –	Coordenada (Re , We) do fluido FAI-Tb ³⁺ , calculada em aplicativo on-line.....	79
Figura 22 –	Imagem da formação das gotas do FAI-Tb ³⁺ registrada pela câmera estroboscópica.....	81
Figura 23 –	Perda gradativa da luminescência da amostra IAl-Eu ³⁺ em lâmina de vidro de silicato. a) Impressão após evaporação do fluido carreador; b) Impressão após 3 meses; c) Impressão após 7 meses d) Impressão após 12 meses	82
Figura 24 –	Espectros de emissão da amostra IAl-Eu ³⁺ em função a exposição à umidade.....	83
Figura 25 –	Luminescência da amostra IAl-Eu ³⁺ em lâmina de vidro de silicato tratadas com ácido, em a) Impressão após evaporação do fluido carreador; b) Impressão após 5 meses; c) Impressão após 9 meses d) Impressão após 18 meses.....	84
Figura 26 –	Imagens do microscópio óptico: amostra IAl-Eu ³⁺ em lâmina de vidro.....	85
Figura 27 –	Imagens do microscópio óptico: amostra IAl-Eu ³⁺ em lâmina de vidro com tratamento ácido a) 5 meses de impressa e b) 9 meses de impressa.....	85
Figura 28 –	Amostra IAl-Tm ³⁺ a) sob radiação UV; b) sinterizada, com sinais de decomposição; c) segunda amostra, sob radiação UV d) sinterizada, sem luminescência.....	86

Figura 29 –	Fluido impresso em folha de papel alumínio com fixador capilar comercial em a) amostra IAl-Eu ³⁺ em luz comum e em b) amostra IAl-Eu ³⁺ sob radiação UV.....	87
Figura 30 –	Esquema das etapas de desenvolvimento para obter o material fotônico impresso.....	88
Figura 31 –	Curva DTA da amostra BMg-Tb ³⁺ a uma taxa de 10 °C/min.	89
Figura 32 –	Curva de DTA da amostra BAl-Eu ³⁺ a uma taxa de 10 °C/min.....	90
Figura 33 –	Curva de DTA das amostras BAl-Matriz, BAl-Eu ³⁺ ; BAl-Tb ³⁺ ; BAl-Tm ³⁺	91
Figura 34 –	DRX por ATR, para as amostras PAI-Matriz, PAI-Tb ³⁺ e IAl - Tb ³⁺	92
Figura 35 –	Espectros de transmitância no infravermelho das amostras fotônico nas formas bulk (a), Pó (b) e impresso (c)	93
Figura 36 –	Imagens AFM do vidro impresso dopado com Tb ³⁺	96
Figura 37 –	Imagens MEV de micropartículas de vidro em formato esférico(a esquerda) e gráfico da distribuição de tamanho das partículas observadas no MEV(direita).....	96
Figura 38 –	Espectros de excitação (direita) e diagrama (esquerda) dos níveis de energia dos íons Eu ³⁺ (a), Tb ³⁺ (b) e Tm ³⁺ (c) dopantes do vidro estudado	98
Figura 39 –	Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Eu ³⁺) e KLBMg dopadas com (1% Eu ³⁺) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 µm, c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas lbl.....	99
Figura 40 –	Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Tb ³⁺) e KLBMg dopadas com (1% Tb ³⁺) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 µm, c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas lbl.....	102
Figura 41 –	Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Tm ³⁺) e KLBMg dopadas com (1% Tm ³⁺) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 µm, c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas lbl.....	106

Figura 42 –	Diagramas CIE 1931 com as gamas de cores possíveis de serem obtidas a partir das coordenadas cromáticas das amostras BAI-Tb ³⁺ , PAI-Tb ³⁺ , FAI-Tb ³⁺ , IAI-Tb ³⁺ ; BAI-Tb ³⁺ , PAI-Tb ³⁺ , FAI-Tb ³⁺ , IAL-Tb ³⁺ ; BAI-Tb ³⁺ , PAI-Tb ³⁺ , FAI-Tb ³⁺ , IAI-Tb ³⁺ . Os triângulos em preto representam as áreas de cores cobertas pelas amostras excitadas a 365 nm com simples dopagem, tomadas como cores-luz primárias	109
Figura 43 –	Espectros de emissão das amostras IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -a, IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -b e IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -c, obtidas por impressão LbL em três diferentes proporções de camadas e respectivas fotografias das amostras excitadas por UV	111
Figura 44 –	Diagrama CIE 1931 com as coordenadas cromáticas obtidas pelo software SpectraLux, a partir das emissões das amostras IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ variando-se o número de camadas dos fluidos vítreos imprimíveis em IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ a, IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ b e IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ c, conforme tabela 10	112
Figura 45 –	Possíveis transições dos íons Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Tm ³⁺ sob excitação UV (365 nm)	113
Figura 46 –	Espectros de emissão das amostras BAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , PAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , FAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , excitadas a 365 nm nas fases de desenvolvimento do material fotônico.....	114
Figura 47 –	Coordenadas cromáticas da luminescência das amostras BAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , PAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , FAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ , IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ (excitadas em 365 nm)	115
Figura 48 –	Espectros de emissão das amostras BAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , PAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , FAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , IAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ excitadas em 365 nm em suas quatro fases de desenvolvimento do material fotônico...	116
Figura 49 –	Coordenadas cromáticas da luminescência das amostras BAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , PAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , FAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ , IAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ (365 nm)...	117

Figura 50 –	Espectros normalizado de emissões da amostra BAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺ obtido em função da temperatura, com a transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm ³⁺) ampliada e com indicação de cada temperatura.	119
Figura 51 –	Efeito da temperatura na intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu ³⁺), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb ³⁺) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm ³⁺).	120
Figura 52 –	Razão das intensidades de emissão das transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm ³⁺), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb ³⁺) em função da temperatura.....	121
Figura 53 –	Espectros normalizados de emissão da amostra BAI-Tb ³⁺ Tm ³⁺ obtidos em função da temperatura, com a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm ³⁺) ampliada em inserção	122
Figura 54 –	Efeito da temperatura na intensidade das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb ³⁺) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm ³⁺),.....	123
Figura 55 –	Razão das intensidades de emissão das transições	123
Figura 56 –	Curva ajustada de correlação para termometria T= 259 - 151(ITm/ITb).....	124
Figura 57 –	Espectros de Emissão da amostra IAI-Tb ³⁺ -Tm ³⁺ (impressa) obtidos para cada temperatura testada	125
Figura 58 –	Possíveis mecanismos de transferência de energia.	127
Figura 59 –	Curva final de correlação termométrica para dispositivo fotônico imprimível.....	128
Figura 60 –	Demonstração do avanço das coordenadas de cor com a variação da temperatura de 30 °C a 100 °C, para as amostras BAI-Tm ³⁺ Tb ³⁺ Eu ³⁺ (bulk), BAI-Tm ³⁺ Tb ³⁺ (bulk), e IAI-Tm ³⁺ Tb ³⁺ (impressa).....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros físico-químicos dos fluidos imprimíveis.	67
Tabela 2 –	Composição dos fluidos teste.	67
Tabela 3 –	Características luminescente das amostras bulks selecionadas.....	77
Tabela 4 –	Composição dos fluidos complexos imprimíveis.....	78
Tabela 5 –	Parâmetros otimizados para cartuchos e ciclos de limpeza dos sistemas impressos.....	80
Tabela 6 –	Parâmetros otimizados para algoritmos de controle dos Sistemas impressos.....	81
Tabela 7 –	Cálculo simples de estabilidade das matrizes vítreas sintetizada....	90
Tabela 8 –	Temperaturas características T_g e T_c e T_f das amostras vítreas.....	91
Tabela 9 –	Designações das bandas de infravermelho presente nos espectros dos das amostras do material fotônico desenvolvido.....	95
Tabela 10 –	Descrição do material impresso com superposição LbL das camadas.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMg-matriz	Bulk matriz de composição KLBMg
BMg-Tb ³⁺	Bulk de composição KLBMg dopado com íons de térbio
BMg-Eu ³⁺	Bulk de composição KLBMg dopado com íons de európio
BMg-Tm ³⁺	Bulk de composição KLBMg dopado com íons de túlio
BAI-Matriz	Bulk matriz de composição KLBMgAl
BAI -Eu ³⁺	Bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de európio
BAI -Tb ³⁺	Bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio
BAI -Tm ³⁺	Bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de túlio
BAI - Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺	Bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de európio, térbio e túlio
BAI - Tb ³⁺ Tm ³⁺	Bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio e túlio
CAD	<i>Computer-Aided Design</i>
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CYW	<i>Cyan, Yellow, White</i>
DoD	<i>Drop on Demand</i>
DLP	<i>Digital Light Processing</i>
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FMg - Eu ³⁺	Fluido de composição KLBMg dopado com íons de európio
FMg - Tb ³⁺	Fluido de composição KLBMg dopado com íons de térbio
FMg - Tm ³⁺	Fluido de composição KLBMg dopado com íons de túlio
FAI - Eu ³⁺	Fluido de composição KLBMgAl dopado com íons de európio
FAI - Tb ³⁺	Fluido de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio
FAI - Tm ³⁺	Fluido de composição KLBMgAl dopado com íons de túlio
FAI - Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺	Fluido de composição KLBMgAl dopado com íons de európio, térbio e túlio
FAI - Tb ³⁺ Tm ³⁺	Fluido de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio e túlio
IMg - Eu ³⁺	Impressão de composição KLBMg dopado com íons de európio
IMg - Tb ³⁺	Impressão de composição KLBMg dopado com íons de térbio

IMg - Tm ³⁺	Impressão de composição KLBMg dopado com íons de túlio
IAI - Eu ³⁺	Impressão de composição KLBMgAl dopado com íons európio
IAI - Tb ³⁺	Impressão de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio
IAI - Tm ³⁺	Impressão de composição KLBMgAl dopado com íons de túlio
IAI - Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺	Impressão de composição KLBMgAl dopado com íons de európio, térbio e túlio
IAI - Tb ³⁺ Tm ³⁺	Impressão de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio e túlio
PMg - Eu ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMg dopado com íons de európio
PMg - Tb ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMg dopado com íons de térbio
PMg - Tm ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMg dopado com íons de túlio
PAI - Eu ³⁺	Pó do bulk de composição o KLBMgAl dopado com íons európio
PAI - Tb ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMgAl dopado com íons térbio
PAI - Tm ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de túlio
PAI - Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de európio, térbio e túlio
PAI - Tb ³⁺ Tm ³⁺	Pó do bulk de composição KLBMgAl dopado com íons de térbio e túlio
PoC	<i>Proof of Concept</i>
RGB	<i>Red, Green, Blue</i>
SLA	<i>Laser Stereolithography</i>
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
W	<i>White</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVOS GERAIS	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1	RETROSPECTIVA HISTÓRICA	23
3.2	ACOR E SUA DEFINIÇÃO.....	26
3.3	SISTEMA CIE DE CORES.....	29
3.4	MATERIAIS VÍTREOS	32
3.4.1	Características estruturais do vidro.....	33
3.4.2	A matriz de oxifluoreto	35
3.5	ÍONS LANTANÍDEOS	36
3.5.1	Uso de linhas de emissão para geração de cores-luz primárias	38
3.5.2	Transições permitidas e proibidas por regras de seleção	40
3.5.3	Luminescência por processo down-conversion	41
3.5.4	Geração de cores-luz primárias pelos íons Eu^{3+}, Tb^{3+} e Tm^{3+}	44
3.6	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE MATERIAIS.....	46
3.6.1	Impressão via a jato de tinta por tecnologia DoD	47
3.6.2	Mecanismo DoD para geração das gotas	49
3.6.3	Fluidos imprimíveis	51
3.6.4	Algoritmo de controle.....	54
3.6.5	Processo de evaporação do fluido carreador e fixação do material no substrato.....	55
3.7	IMPRESSORA INKJET DMP 2831	57
3.7.1	Parâmetros de operação	57
3.8	SENSORES DE TEMPERATURA	59
3.8.1	Termometria óptica.....	59
3.8.2	Termometria por Luminescência.....	60
3.8.3	Teoria da Razão da Intensidade de Fluorescência	61
3.8.4	Termometria imprimível com vistas a mapeamento de temperatura	62
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63

4.1	MATERIAIS.....	63
4.1.1	Reagentes de alta pureza	63
4.1.2	Dispersantes.....	63
4.1.3	Substrato	63
4.2	DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL VÍTREO FOTÔNICO	64
4.2.1	Síntese das amostras vítreas.....	64
4.2.2	Produção dos pós Vítreos.....	66
4.2.3	Preparação dos fluidos complexos imprimíveis	66
4.2.4	Determinação dos parâmetros de impressão para a DMP 2831 .	68
4.2.5	Impressão dos Fluidos complexos	70
4.3	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	71
4.3.1	Análise térmica diferencial (DTA).....	71
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	71
4.3.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	72
4.3.4	Microscopia de Força Atômica (AFM)	72
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.3.6	Microscopia Óptica	73
4.3.7	Espectroscopia de Luminescência	74
4.3.8	Coordenadas de cor e diagrama de cromaticidade	74
4.3.9	Ensaio de termometria óptica	74
5	RESULTADOS	76
5.1	DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL VÍTREO FOTÔNICO	76
5.1.1	Material Vítreo na forma massiva (bulk).....	76
5.1.2	Fluido vítreo imprimível.....	77
5.1.3	Determinação dos parâmetros de impressão - DMP 2831.....	79
5.1.4	Impressão otimizada dos Fluidos.....	80
5.1.5	Substrato	82
5.2	ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAIS (DTA).....	89
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	92
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	93
5.5	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	95
5.6	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	97
5.6.1	Espectros de emissão dos materiais vítreos dopados com Eu^{3+}	98

5.6.2	Espectros de emissão dos materiais dopados com Tb³⁺	101
5.6.3	Espectros de emissão dos materiais vítreos com Tm³⁺	104
5.7	GERAÇÃO DE COR-LUZ REPRESENTADAS EM DIAGRAMA DE CROMATICIDADE	108
5.8	ESPECTROS DE EMISSÃO DA GERAÇÃO DAS CORES-LUZ SECUNDÁRIAS EM MATERIAL FOTÔNICO IMPRESSO <i>LAYER-BY-LAYER</i> EM IMPRESSORAS <i>INKJET DoD</i>	110
5.9	SÍNTESE DE LUZ BRANCA A PARTIR DA MATRIZ IMPRIMÍVEL KLBMGAI MULTI-DOPADA COM LANTANÍDEOS Eu ³⁺ /Tb ³⁺ /Tm ³⁺	113
5.10	CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO MATERIAL FOTÔNICO DESENVOLVIDO A PARTIR DA MATRIZ IMPRIMÍVEL KLBMgAI DOPADA COM Tm ³⁺ E Tb ³⁺	115
5.11	ENSAIOS DE TERMOMETRIA ÓPTICA NAS AMOSTRAS MULTI-DOPADAS.....	117
5.11.1	Termometria óptica imprimível com inspeção visual	128
6	CONCLUSÕES	130
6.1	PERSPECTIVAS.....	132
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DESENVOLVIDO PARA TESTE DE UMIDADE	142
	APÊNDICE B – DESCRIÇÃO DO APARATO MONTADO PARA OS ENSAIOS DE TERMOMETRIA ÓPTICA	143
	APÊNDICE C – PRODUÇÕES ACADÊMICAS	144
	APÊNDICE D – FORMULÁRIO COM RESUMO DA PATENTE DEPOSITADA BR102020020355-0 (SUBSTITUÍDA POR BR102021015683-0).....	145
	APÊNDICE E – FORMULÁRIO DA RESUBMISSÃO DA PATENTE, SUBSTITUÍDA POR BR102021015683-0 DEVIDO A PROBLEMAS TÉCNICOS DA DINE.....	146

1 INTRODUÇÃO

A ciência e a engenharia de materiais vêm nos últimos anos apontando a impressão de materiais funcionais como um novo paradigma para o desenvolvimento de aplicações inovadoras. Os processos de impressão evoluíram rapidamente, e materiais desenvolvidos para uso como parte ativa de dispositivos puderam se tornar imprimíveis a partir da formulação de compósitos otimizados para cada técnica. Diante deste novo paradigma, as impressões por processo tipo *inkjet*, em que a tinta é substituída pelo material funcional transportado em fluido imprimível, formulado através do ajuste de seus parâmetros de microfluídica, tornou-se uma promissora técnica para o desenvolvimento de dispositivos imprimíveis.

Atualmente a impressora a jato de tinta piezoelétrica *drop-on-demand (DoD Inkjet)* é utilizada para impressão de materiais funcionais para produção, por exemplo, de transistores orgânicos, filmes monocristalinos, diodos, células solares, *scaffolds*, formulações de drogas, sensores e outros dispositivos, tendo como vantagens a variabilidade de materiais e substratos, baixo custo e menor impacto ambiental, não havendo praticamente rejeitos ou desperdício do material depositado por esta tecnologia de impressão (LI; ROSSIGNOL; MACDONALD, 2015).

Nesse sentido, a impressão *DoD Inkjet* possibilita o desenvolvimento e exploração de novas metodologias de processamento e propriedades de novos materiais ou materiais já existentes que resultem em contribuições industriais tecnológicas e sustentáveis. Apesar da grande maioria dos materiais atualmente utilizados como fluidos funcionais imprimíveis por esta tecnologia serem compósitos poliméricos, uma ampla variedade de materiais híbridos tem sido utilizada.

Dentre os possíveis materiais a serem impressos, observou-se nos vidros tecnológicos a possibilidade de uma nova classe de materiais impressos, e em particular, em vidros fotônicos que atuam como hospedeiros de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), devido às transições eletrônicas *4f-4f*, em particular na região visível do espectro.

Essas propriedades ópticas, de um grande número de materiais vítreos dopados com íons lantanídeos são bem conhecidas, e permitem uma ampla gama

de aplicações, como em dispositivos fotônicos para diagnóstico médico, sensores, lasers de estado sólido para a indústria, medicina e monitoramento ambiental, fibras ópticas ativas para telecomunicações e outros (YASAKA; KAEWKHAO, 2015); (GONZALEZ-MACIA; et al, 2010).

Além disso, novos materiais vítreos para o desenvolvimento de emissores que permitem a geração e controle da intensidade relativa das cores-luz primárias (vermelho-verde-azul/RGB) e da cor-luz branca têm atraído muito interesse científico e tecnológico. Este interesse está na exibição em cores de alto brilho para ensaios de compostos biológicos, controle de sensores, armazenamento óptico de dados, impressão óptica e outros (GOUVEIA-NETO *et al.*, 2010).

Dando continuidade aos trabalhos do laboratório LandFoton onde este projeto foi desenvolvido, nas linhas originais de pesquisas do grupo com materiais vítreos, este trabalho propõe desenvolver uma dupla prova de conceito (*PoC*): a primeira refere-se à síntese e otimização da matriz vítrea de oxifluoreto dopada com íons lantanídeos (monovariantes - RGB) e codopadas com combinações binárias (CYM) e ternárias(W) destes íons, com vistas ao desenvolvimento da parte ativa de materiais imprimíveis. A segunda *PoC*, refere-se à avaliação da dependência das coordenadas de cor desses materiais em função da temperatura, impressos em superfícies com vistas à termometria óptica mapeável.

A justificativa de tornar a termometria óptica imprimível está na possibilidade do mapeamento térmico das superfícies impressas. Vários são os processos que podem tirar proveito dessas superfícies, como por exemplo, processos industriais em que a variação da temperatura está associada ao efeito Joule, ou processos biológicos, como nos casos de tumores que induzem aumento local de vascularização e conseqüentemente de temperatura em seu entorno.

O ineditismo do presente trabalho de tese está no desenvolvimento de fluidos transportadores dos vidros fotônicos pulverizados para o uso de novas tecnologias de impressão que permitem a produção dos dispositivos para termometria óptica a partir de templates digitais, resultando na patente “Material Vítreo Imprimível para Termometria Ópticamente Mapeável” de número BR 10 2021 0156830.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

A presente tese pretende utilizar pioneiramente a técnica de impressão *Inkjet Drop-on-Demand* com vidros luminescentes transportados por fluidos imprimíveis, com o objetivo de produzir *layer-by-layer*, novos dispositivos fotônicos imprimíveis, com vistas à termometria óptica mapeável.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver uma matriz vítrea opticamente estável e que preserve as propriedades estruturais e luminescentes após pulverizada e dispersa em fluido imprimível;

2. Controlar as coordenadas de cor dos vidros massivos (bulk) via combinações dos dopantes Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} para gerar as cores-luz primárias vermelho, verde e azul respectivamente (RGB) em vidros monodopados, as cores-luz secundárias ciano, magenta e amarelo (CMY) em vidros com dopantes binários, e a síntese de luz branca (W) em vidros ternários;

3. Desenvolver um protocolo de preparação das amostras vítreas para impressão DoD na impressora de materiais *inkjet Dimatix DMP 2831 (Fujifilm Dimatix Inc., EUA)*;

4. Obter o controle da coordenada de cor por síntese aditiva de cores-luz primárias emitidas por vidros contendo Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} depositados *layer-by-layer* (LbL) como fontes de cores-luz primárias;

5. Monitorar com o *Software SpectraLux 3.0*, as coordenadas cromáticas da síntese aditiva no material impresso LbL por DoD, sob excitação UV.

6. Avaliar as propriedades fotônicas de superfícies vítreas impressas, correlacionando a variação das coordenadas de cor-luz com a temperatura, com vistas a aplicações em termometria óptica imprimível que possibilite mapeamento térmico;

7. Caracterizar a estrutura e composição dos materiais durante as etapas de processamento por meio de várias técnicas analíticas: DRX, DTA, MEV, AFM, FT-IR, bem como as propriedades fotônicas por espectroscopia de luminescência.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RETROSPECTIVA HISTÓRICA

O grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Petrus Santa Cruz, vem se dedicando a pesquisas básicas acopladas ao desenvolvimento de novas tecnologias, com foco em áreas estratégicas como saúde e meio ambiente. No laboratório deste Grupo de Pesquisa (Land-Foton/dQF-UFPE), em 1996, no âmbito do Projeto VEDF - Vidros Especiais para Dispositivos Fotônicos (PADCT QEQ, CNPq), foi desenvolvida uma nova classe de materiais vítreos denominados “*full color glasses*”, com controle das coordenadas de cor-luz usando pioneiramente tríades de lantanídeos para geração e controle de cores primárias (RGB) para aplicações em dispositivos fotônicos, a partir do trabalho de tese de José Expedito Cavalcanti da Silva (SILVA *et al.*, 1997).

Além dos trabalhos de Expedito podemos destacar outros trabalhos do grupo que envolvem vidros especiais para dispositivos fotônicos, como o da tese de Flávia Guinhos (GUINHOS *et al.*, 2001), que otimizou um sistema vítreo conversor de radiação infravermelha (IV) a radiação ultravioleta (UV). Utilizou mecanismo de transferência de energia de quatro fótons na região do infravermelho pelo processo up-conversion por APTE (adição de fótons por transferência de energia), conhecido como Efeito Auzel (AUZEL; PECILE; MORIN, 1975), envolvendo o par $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, visando aplicações em dispositivos fotônicos.

O trabalho de tese de Gilmara Pedrosa (PEDROSA, 2007), também no mesmo grupo, resultou num protocolo para a produção de nanopartículas de prata em vidros oxifluoreto, participando de ensaios em ambientes de microgravidade. O material desenvolvido foi a bordo de dois foguetes lançados no Centro de Lançamento de Alcântara (MA), no âmbito das operações Cumã I e II da Agência Espacial Brasileira (AEB). Essas nanopartículas de prata foram também estudadas por Ricardo Schneider, e em sua tese defendida em 2012 (SCHNEIDER, 2012), no qual foi desenvolvido um dispositivo para detecção de hidrogênio (H_2), utilizando um sistema híbrido resultado da associação de substratos vítreos com nanofilmes, autoformados a partir dessas nanopartículas de prata.

Já em 2017, Lais de Araújo (ARAÚJO, 2017), retorna com os estudos da viabilidade do uso de mecanismos não lineares de conversão ascendente de energia (up-conversion) do tipo APTE. Para isto, estudou as coordenadas de cor da luminescência decorrente da conversão infravermelho-visível, que foram determinadas e investigadas utilizando-se o software SpectraLux 3.0 (patenteado no mesmo Grupo), em função da dose de radiação gama, com vistas ao estudo de novos processos para dosimetria de radiação gama.

Recentemente pesquisas envolvendo termometria óptica utilizando lantanídeos voltaram a ganhar espaço em publicações. No entanto, a proposta pioneira de termometria óptica utilizando vidros RGB dopados com lantanídeos foi fruto de trabalho de tese de Expedito da Silva (SILVA, 2001), em que mudanças de coordenadas de cor resultavam num sensor linear de temperatura com resposta visual, apresentado em comunicação oral no ICL'97 em Paris (SILVA *et al.*, 1997).

Nesta linha de sensores ópticos de temperatura envolvendo lantanídeos, destacam-se atualmente os trabalhos do grupo do Prof. Cid Araújo – UFPE, com Er^{3+} por up-conversion (DE ARAUJO *et al.*, 1996), de nanotermometria (MENEZES; DE ARAÚJO, 2015), e com Eu^{3+} (VIEIRA *et al.*, 2019). Também recentemente, na linha de termômetros moleculares baseados em lantanídeos, destacam-se os trabalhos do grupo do Prof. Dias Carlos (BRITES *et al.*, 2011; BRITES *et al.*, 2018), e a tese de Keyla Mirelly Nunes de Souza, desenvolvida neste programa de Ciência de Materiais da UFPE (SOUZA, 2019).

Atualmente, o grupo em que este projeto foi executado se dedica prioritariamente em linhas de pesquisa integrando nanotecnologias, materiais bioinspirados e manufatura aditiva (MA), aqui denominada Printrônica, como tecnologias sustentáveis de fabricação atualmente integrando a Internet das Coisas (*IoT*) e MA em projetos recentes, como de monitoramento mapeável de produção cutânea de vitamina D (Projeto Sibratec-Nano) a partir de dosímetros de radiação UV desenvolvidos anteriormente no Grupo.

Mais recentemente foram depositadas patentes envolvendo materiais que vão desde nanocompósitos poliméricos contendo metais na forma de nanopartículas (SANTA-CRUZ *et al.*, 2020) até materiais bioinspirados (SILVA; SANTA-CRUZ,

2020). Além disso, dispositivos desenvolvidos no grupo e produzidos anteriormente por outras técnicas, como do dosímetro UV molecular de UV (2003) tiveram suas versões imprimíveis (SOUSA *et al.*,2016), utilizando fluidos à base de complexos luminescentes de lantanídeos para dosimetria UV, através da técnica de impressão *DoD* utilizada no presente trabalho.

O primeiro dispositivo semelhante a jato de tinta foi patenteado na segunda metade do século XIX por Kelvin (1870), que usou forças eletrostáticas para direcionar um jato de tinta em uma engenhoca projetada para gravação automática de mensagens telegráficas. Porém um dispositivo a jato de tinta prático só foi desenvolvido 100 anos depois. Este desenvolvimento do século XX teve suas raízes científicas nas obras de Plateau e Rayleigh no período imediatamente anterior e posterior à descoberta de Kelvin.

Primeiro, Plateau (1873) mostrou claramente que as colunas de fluido cilíndricas são instáveis a perturbações de comprimentos de onda suficientemente longos. E posteriormente, esse insight foi desenvolvido por Rayleigh (1878 a 1892), que realizou uma análise de estabilidade para deduzir que um jato de fluido indefinidamente longo, é linearmente instável a perturbações cujos comprimentos de onda excedem a circunferência do jato e determinou a existência de uma perturbação de crescimento máximo (LI; ROSSIGNOL; MACDONALD, 2015).

Em sua homenagem, essa instabilidade capilar que faz com que os jatos de fluido se desintegram em gotas é conhecida como instabilidade Plateau-Rayleigh. Porém a ideia só foi amplamente adotada em 1951, quando o engenheiro sueco Rune Elmqvist patenteou o primeiro instrumento de gravação a jato de tinta (ELMQVIST, 1951), dando início a grandes avanços na área de impressão.

Na busca de aperfeiçoar a técnica, Richard G. Sweet desenvolveu o primeiro jato de tinta contínua (*CIJ*), que aplicava um padrão de onda de pressão no fluxo de tinta, sendo quebrado em gotas de tamanho e espaçamento uniformes (SWEET, 1971). Depois Zoltan inventou a impressão a jato de tinta piezoelétrica *drop-on-demand* (*DoD Inkjet*), diferenciando-se da impressora de jato de tinta contínua por ejeção de gotículas de tinta quando necessário (ZOLTAN, 1974).

A partir de 1985 a impressão a jato de tinta deixa de ser limitada a produções gráficas e passa a imprimir materiais funcionais, motivando o desenvolvimento de novos fluidos imprimíveis e novas tecnologias para impressoras que atendam a nova demanda de impressões de todos os tipos de materiais com diversas aplicações.

Recentemente, impressoras de materiais tipo *inkjet* utilizadas para impressão 2D de fluidos funcionais passaram a ser utilizadas para impressão 3D de microestruturas biomiméticas *LbL*, graças ao software *TopoSlicer*[®] (SANTA-CRUZ; MELO; QUEIROZ; SOUZA, 2018), criado no laboratório em que esta tese foi desenvolvida – Laboratório de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos e Bioinspirados (LandFoton) e registrado no INPI. O Software gera um conjunto de *templates* digitais a partir de imagens AFM, que impressos camada por camada, reproduzem uma textura micrométrica que as impressoras 3D convencionais ainda não têm resolução para reproduzir.

3.2 ACOR E SUA DEFINIÇÃO

Diferentes campos do conhecimento como das ciências naturais e das artes visuais ao longo do tempo buscaram entender e reproduzir o fenômeno cromático. Essas discussões ficaram mais precisas a partir do século XVII, após Isaac Newton demonstrar a correlação da cor com a radiação eletromagnética, ao decompor a luz branca em diversos comprimentos de onda na região visível do espectro, associando-os às cores (SILVEIRA, 2015).

No século seguinte, Johann Wolfgang von Goethe em sua obra “Teoria das Cores” descrevia que a cor não era apenas um fenômeno físico como descrita por Newton, e apesar de sua interpretação equivocada do fenômeno, acertou quando considerou que a percepção da cor também era afetada pelos aspectos fisiológicos da visão. A discussão sobre o que é cor encerra-se quando se concorda com a integração dos aspectos físicos, químicos e sensoriais como resposta perceptiva da visão humana (SILVEIRA, 2015; WYSZECKI; STILES, 2000).

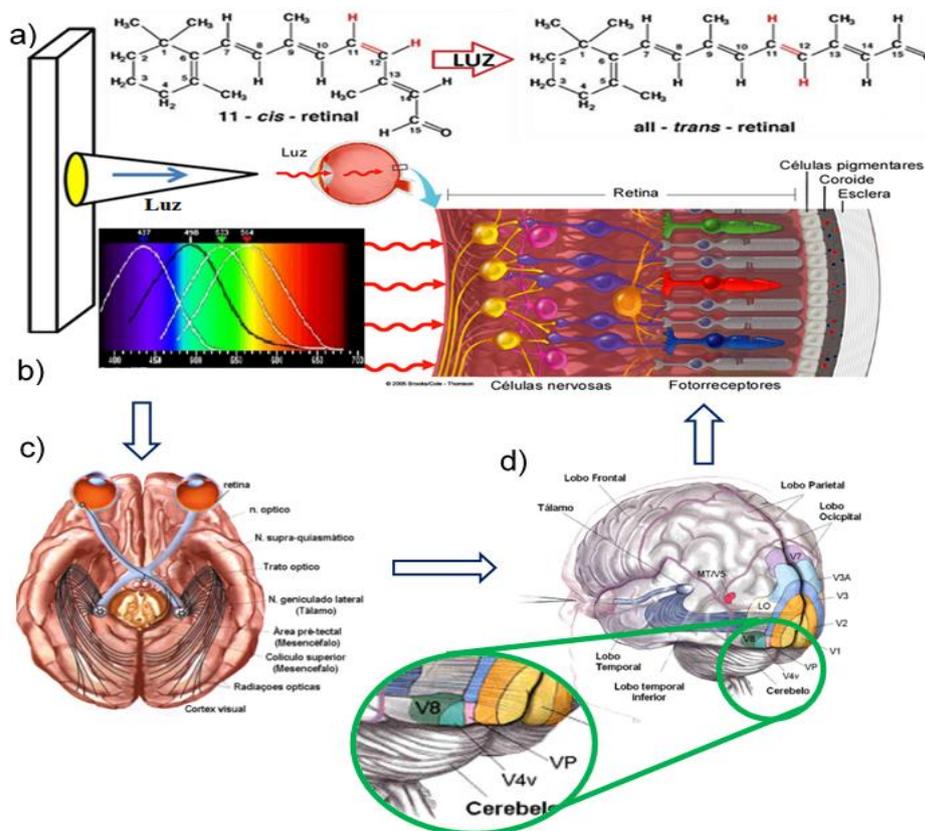
Os primeiros aspectos que se deve considerar nos estudos sobre a cor são os aspectos físicos (SILVEIRA, 2015). A luz vinda de um objeto, por reflexão ou emissão, funciona como estímulo para as células receptoras existentes no olho como órgão receptor, gerando um conjunto de sinais transportados eletricamente por neurônios e decifrados através da cognição feita no córtex visual do cérebro (CHOUDHURY,2014).

Entendemos como visível a faixa de radiação eletromagnética capaz de ser detectada pelo órgão receptor, e essa faixa dependerá dos hábitos da espécie. Para espécie humana, que evoluiu com hábitos principalmente diurnos, o espectro de detecção desse órgão se adaptou ao espectro de emissão solar, com máxima sensibilidade em torno do espectro de emissão de um corpo negro na temperatura do Sol. A cor passa a ser definida como resultado da interação da radiação eletromagnética com cones, células do órgão receptor (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015). No olho humano, por existirem três tipos diferentes dessas células, ocorrem tri-estímulos, um conjunto de sinais, cuja relação resulta na cognição da cor.

Esse conjunto de sinais é resultado de reações químicas envolvendo três tipos de moléculas, uma em cada tipo de cone, capazes de absorver a radiação eletromagnética em três faixas diferentes do espectro visível, associadas às cores denominadas primárias (CHOUDHURY,2014; MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

Uma reação reversível muito rápida induzida pela luz se inicia pela isomerização cis-trans da molécula retinal, constituinte da rodopsina presente nas células diferenciadas. A figura 1.a, destaca em vermelho a ligação π onde se inicia a transdução pela fotoclivagem da componente π da dupla ligação, permitindo a livre rotação em torno dos carbonos 11 e 12 (CHOUDHURY,2014; MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

Figura 1 – Processo de detecção das cores: a) química da isomerização cis-trans do retinal, induzida pela luz; b) células transdutoras (cones e bastonetes) e seus espectros de absorção; c) córtex visual e d) conexão do nervo óptico às vias do córtex visual, com destaque para a V8, em verde, responsável pela decodificação das cores



Fonte: adaptado de Fleury (2019).

Em cerca de 1 picossegundo, para cada fóton absorvido há geração de elétrons, resultado da polarização da membrana celular que produz o impulso elétrico conduzido ao cérebro pelos neurônios do nervo óptico. A quantidade de elétrons gerados por cada tipo de célula diferenciada resulta na matriz de tri-estímulos (Figura 1. b) e cada tríade de intensidades é decodificada no córtex visual (Figura 1.c) como uma cor (CHOUDHURY,2014; MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

No atual mapeamento do cérebro humano, o processamento da cor tem início no córtex visual primário (via V1), responsável também pela decodificação da forma dos objetos, mas a cor só é definida quando o sinal elétrico passa pelo córtex extrastrado ou associativo (via V8), próxima do cerebelo, específico para a decodificação das cores (ZEKI, 2003).

A via V8 está representada na cor verde na Figura 1.d. Neste mesmo esquema, observa-se na Figura 1.b os máximos de absorção associados aos três tipos de cones, em 437 nm, 533 nm e 564 nm, representados pelas cores azul, verde e vermelha. Nota-se que o cone responsável pela detecção da cor vermelha tem máximo de sensibilidade para o amarelo (SILVEIRA, 2015).

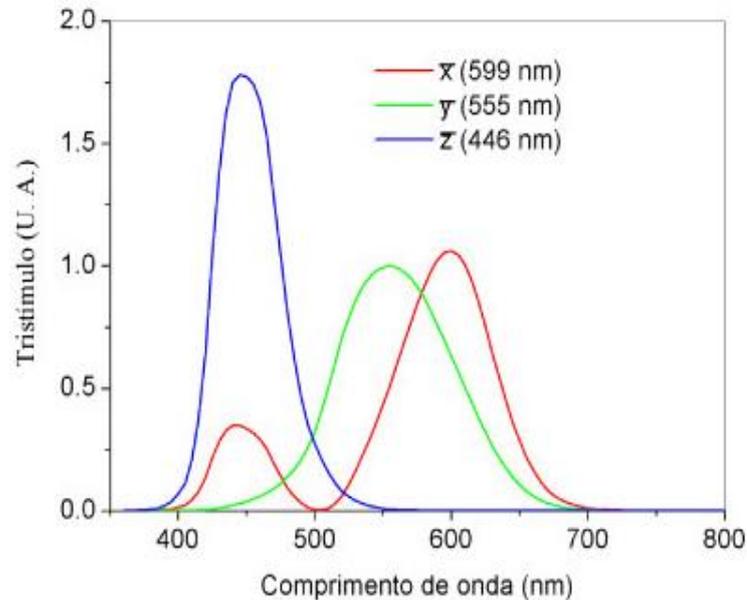
Outro tipo de célula observada, representada em cinza, são os bastonetes, mais numerosos, porém não estão associados à decodificação da cor, por ser composto apenas por um tipo de pigmento, sem diferenciação como as células cones. Por serem mais sensíveis, são responsáveis pela visão noturna (SANTOS; PEREIRA, 2013; MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

3.3 SISTEMA CIE DE CORES

Em 1931, a Comissão Internacional de Iluminação conhecida como CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), a partir de observações feitas de um experimento com um grande número de indivíduos, padronizou o primeiro diagrama de cromaticidade (SANTOS; PEREIRA, 2013), usando o sistema de triestímulo CIE XYZ 1931, uma versão modificada do sistema de triestímulo de cor RGB (Red, Green, Blue).

No sistema adotado pela CIE com o intuito de quantificar os estímulos visuais, um conjunto de três funções de cores correspondentes aos triestímulos das três cores-luz primárias, vermelho (599 nm), verde (555 nm) e azul (446 nm), são combinadas de forma a compor a gama de cores da visão humana, cujas distribuições espectrais \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} são apresentadas na Figura 2 (CHOUDHUR, 2014; SANTOS; PEREIRA, 2013), com os estímulo necessário de cada cor primária para o observador padrão ter a sensação de cor de um determinado comprimento de onda na região visível do espectro.

Figura 2 – Funções de cores correspondentes utilizadas para determinar os parâmetros tri estímulo XYZ definidos de acordo com a CIE 1931



Fonte: Santos; Pereira (2013, p. 2314-3)

Estas três funções permitem definir três valores de tri-estímulo (X, Y e Z) em:

$$X = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda, \text{ Equação 1}$$

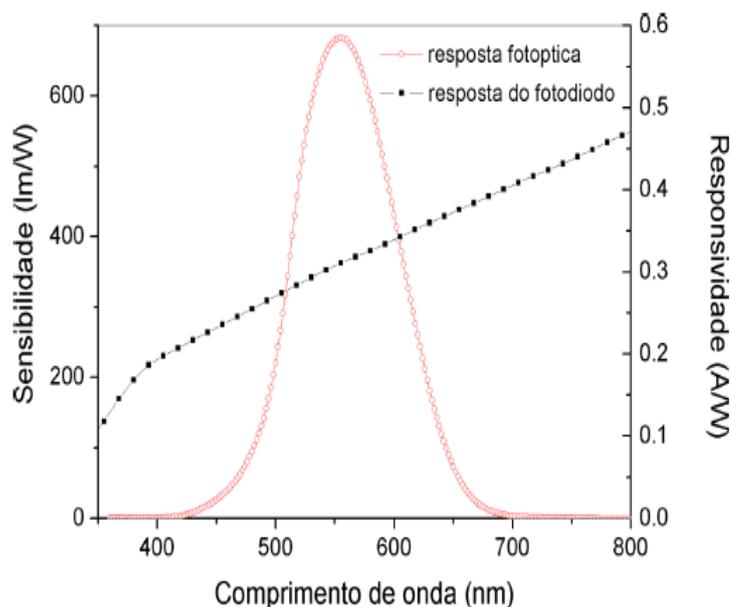
$$Y = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda, \text{ Equação 2}$$

$$Z = \int_0^{\infty} S'(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \text{ Equação 3}$$

onde $S'(\lambda)$ é a distribuição espectral de potência da fonte luz, normalizada de forma que a sua integral seja igual à unidade.

Uma característica interessante deste sistema é que a função \bar{y} possui exatamente a mesma distribuição espectral que a função da resposta fotóptica adaptação do olho humano a intensidade da luz do dia) do olho humano onde se pode obter a relação entre qualquer grandeza radiométrica e sua correspondente grandeza fotométrica, Figura 3 (SANTOS; PEREIRA, 2013).

Figura 3 – Curvas de resposta fotóptica do olho humano em lumens/Watt, estabelecida de acordo com a CIE 1924, e de resposta do fotodiodo em A/W utilizado na parte experimental



Fonte: Santos; Pereira (2013, p. 20314-2).

Desta forma, uma variação no valor de γ não corresponde a nenhuma mudança real na tonalidade da cor, mas somente a uma variação na luminescência ou no brilho associado à fonte de luz, por exemplo, as cores brancas e cinza diferem em seu brilho, mas possuem a mesma cromaticidade (SANTOS; PEREIRA, 2013).

Em função dessa característica, é possível definir a cromaticidade de uma determinada cor a partir de somente duas coordenadas independentes (x e y), derivadas dos valores triestímulo da seguinte forma:

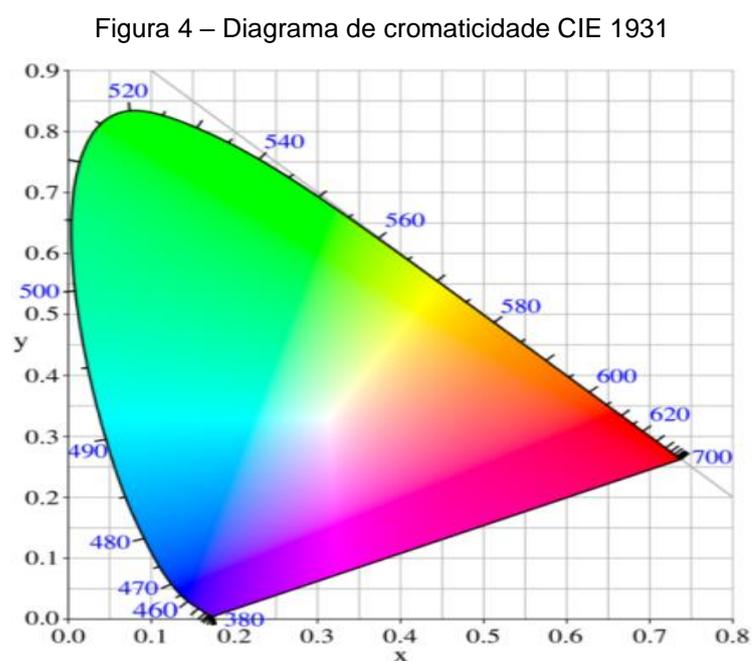
$$x = \frac{X}{(X + Y + Z)}, \text{Equação 4}$$

$$y = \frac{Y}{(X + Y + Z)}, \text{Equação 5}$$

$$z = 1 - (x + y), \text{Equação 6}$$

O diagrama de cores resultante das coordenadas x , y e Y , que representam a cromaticidade (x, y) e o brilho Y , de uma determinada cor é então, denominado coordenadas CIE xyY (SANTOS; PEREIRA, 2013).

A figura 4 mostra o diagrama de cromaticidade CIE (1931), definido pelas coordenadas CIE xy . Os comprimentos de onda associados às cores espectrais são observados percorrendo-se em sentido horário o contorno da figura, representando as cores da radiação monocromática, e no interior do diagrama, encontram-se as cores não espectrais, formadas por síntese aditiva a partir de combinações lineares das cores primárias, não podendo ser representadas por um único comprimento de onda (SILVA, 1997a).



Fonte: Santos; Pereira (2013, p. 2314-4)

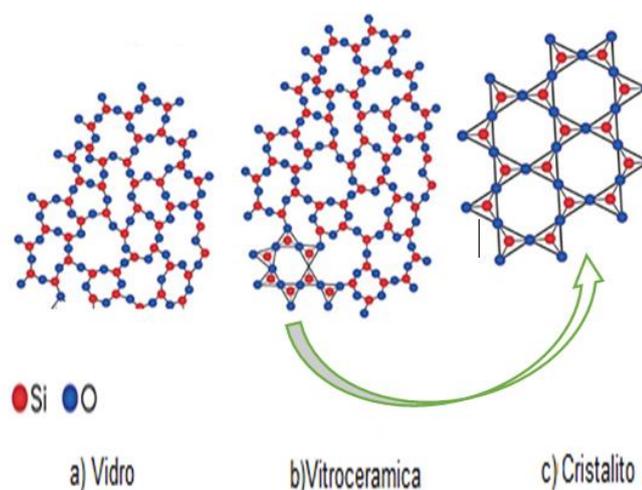
3.4 MATERIAIS VÍTREOS

Numa definição mais atual, Segundo Zanotto e Mauro, “o vidro é um estado de matéria condensada não cristalino em não-equilíbrio e que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à dos líquidos super-resfriados metaestáveis, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado metaestável, sendo seu destino final cristalizar num limite de tempo infinito”. Enfatiza-se que suas propriedades dependem não apenas da sua composição, da temperatura e pressão momentânea, mas também de toda a história térmica e de pressão em que o vidro foi submetido. (ZANOTTO; MAURO, 2017).

3.4.1 Características estruturais do vidro

Os vidros são classificados em geral pelos ânions que definem suas famílias, na maioria óxidos, haletos, fluoretos, brometos e outros, ou misturas desses, como os oxifluoretos. Aproximadamente 400.000 composições estão registradas no banco de dados digital SciGlass (ZANOTTO; MAURO, 2017). Esses ânions associados a cátions de diversas naturezas, formam uma rede aperiódica tridimensional contínua de unidades estruturais que constituem poliedros de coordenação unidos por forças semelhantes às dos cristais, mas apresentando ordem apenas em torno dos primeiros vizinhos, sendo demonstrado na Figura 5a (ZACHARIANSEN, 1932).

Figura 5 – Representação bidimensional a) da rede vítrea formada por tetraedros SiO_2 , na qual fica caracterizada a ausência de periodicidade, b) de uma vitrocerâmica, contendo cristalitos dispersos na fase vítrea (apenas um cristalito é mostrado) e c) arranjo cristalino periódico de um cristalito formado pelas mesmas unidades estruturais de SiO_2



Fonte: adaptada Omotta (2015)

Os vidros apresentam maior energia estrutural do que se espera, e tem a tendência natural para passar ao estado cristalino de menor energia, liberando calor. Esse processo de desvitrificação, quando controlado resulta nas vitrocerâmicas (Figura 5b), que apresenta cristalitos dispersos na fase vítrea (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Pequenos cristais que fazem parte da microestrutura de vitrocerâmicas são denominados cristalitos (Figura 5c), formados pelos mesmos poliedros de coordenação do vidro que deu origem, mas ordenados em seu volume. O arranjo espacial dessas unidades estruturais e sua combinação química e a fração cristalina

que ocupa na fase vítrea são responsáveis pelas características da vitrocerâmicas formadas (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Do ponto de vista de seus constituintes químicos, podemos classificar os cátions de acordo com o parâmetro de força de campo $F = V/r^2$ que define sua função na rede vítrea, através da relação entre carga (V) e raio iônico (r) (GUINHOS, 2002; NAVARRO, 2003). De acordo com o papel desempenhado na rede vítrea, os cátions são divididos como:

Formadores - capazes de formar a rede aperiódica tridimensional através de ligações covalentes. Possuem alto valor de F , e quanto maior esse valor, maior a probabilidade de formarem a rede vítrea sozinhos;

Modificadores - possuem baixa força de campo, interrompendo a continuidade da rede de formadores, garantindo aperiodicidade na rede vítrea através de ânions terminais, principalmente devido a seu grande raio;

Estabilizadores (ou cátions intermediários) - possuem raios próximos aos dos formadores, mais com força de campo intermediária, entre a dos formadores e modificadores (GUINHOS, 2002; NAVARRO, 2003), evitando a desvitrificação e permitindo a estabilidade necessária para o uso do material em aplicações práticas.

Neste trabalho, os vidros são obtidos por choque térmico de um fundido, resfriado numa taxa maior do que uma taxa de resfriamento crítica, que permite a diminuição rápida da viscosidade até se atingir a rigidez sem cristalizar. Vidros apresentam como característica comum uma temperatura de transição vítrea (T_g), transição de segunda ordem identificada como uma mudança na linha de base dos termogramas registrados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). É um ponto isoviscoso (10^{13} poise), abaixo do qual não se observa nenhuma evolução estrutural do material, definindo o limite máximo de temperatura de trabalho nas aplicações de termometria propostas nesta tese.

3.4.2 A matriz de oxifluoreto

Historicamente os vidros comercialmente importantes, em sua maioria, eram da família dos óxidos. Estes vidros possuem uma grande resistência a ataques químicos e uma alta estabilidade frente à cristalização, mas são limitados pelas altas temperaturas de fusão, típicas dos óxidos (Shelby e Bolden, 1991).

Estudos de vidros substituindo o oxigênio por outro ânion, ou contendo mais de um ânion, revelou a possibilidade da criação de materiais com propriedades variadas, ajustadas às aplicações. A viscosidade e a temperatura de transformação dos vidros óxidos podem ser reduzidas pela substituição parcial do oxigênio por haletos, por exemplo (SHELBY; BOLDEN, 1991).

Os vidros fluoretos destacaram-se na comunidade científica devido à boa transparência na região do infravermelho, o que motivou a pesquisa como promissores materiais para aplicações em novos tipos de fibras ópticas para telecomunicações (NAZABAL, 2012).

Além disso, quando dopados com íons lantanídeos, apresentam uma melhor eficiência de emissão quando comparados a vidros óxidos dopados, devido principalmente à baixa energia dos modos vibracionais. No entanto, os vidros fluoretos são particularmente propensos à cristalização, por causa da proximidade da temperatura de transição vítrea à temperatura de cristalização e ao seu ponto de fusão, e baixa viscosidade, ou seja, uma fraca capacidade para formar vidro e uma baixa estabilidade química (XIUSHAN; PEYGHAMBARIAN, 2010).

Para aumentar o domínio vítreo dos fluoretos, foram incorporados óxidos com características de bons formadores como SiO_2 , TeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 etc, formando os vidros oxifluoretos, capazes de aliar no mesmo material algumas das propriedades apresentadas por vidros óxidos e fluoretos separadamente (SHANTALA; JALI; ANAVEKAR, 2008).

Os vidros oxifluoretos despertam interesse nas aplicações tecnológicas ópticas devido suas excelentes propriedades físico-químicas herdadas de seus precursores (POLISHCHUK *et al.*, 2011; GOPI 2017). Neste trabalho serão utilizados vidros oxifluoretos, com condutividade iônica relativamente elevada, menor ponto de

fusão e alta eficiência de emissão quando dopados com íons lantanídeos, propriedades típicas das matrizes de fluoreto e a alta estabilidade química e mecânica, típicas das matrizes de óxidos.

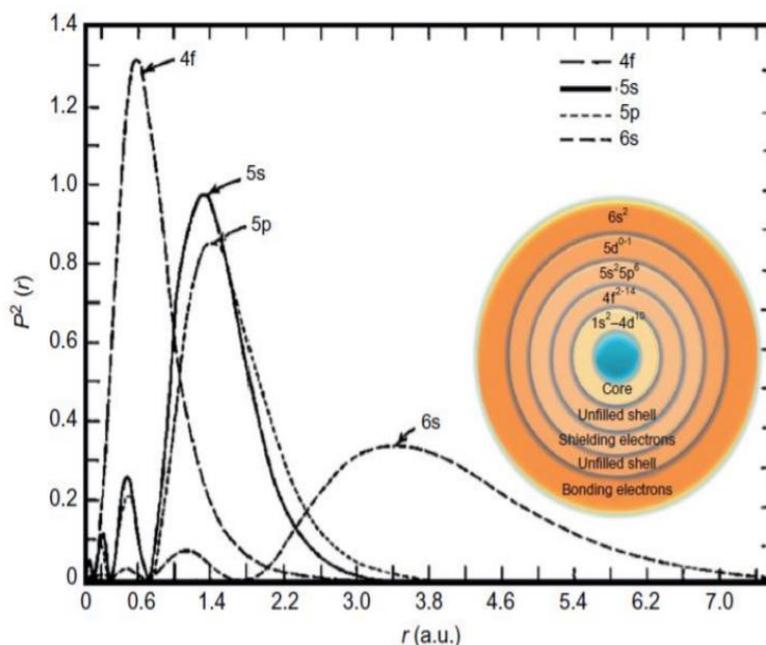
3.5 ÍONS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos (Ln) formam um grupo de 14 elementos químicos da tabela periódica que se sucedem logo após o lantânio (La $4f^0$), sendo caracterizados pelo preenchimento sequencial dos orbitais $4f$ na estrutura eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, com n variando de 1 a 14, no lutécio ($4f^{14}$). Com exceção dos elementos Yb e Lu, todos possuem os orbitais $4f$ incompletos e blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$ (SHRIVER; ATKINS, 2008; LEE, 1999).

A contração lantanídica do raio iônico ao longo do período, devido ao efeito de blindagem que praticamente compensa o aumento da carga nuclear, faz com que os lantanídeos tenham raios iônicos muito próximos, e sejam quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas e principalmente as propriedades espectroscópicas de seus íons (LEE, 1999), que levam à exploração das suas propriedades ópticas em aplicações fotônicas.

Os elementos dessa série apresentam os estados de oxidação $2+$, $3+$ e $4+$, sendo os íons trivalentes (Ln^{3+}) os mais estáveis quando incorporados em hospedeiros cristalinos ou amorfos. Uma ionização geralmente resulta na remoção de dois elétrons $6s$ e um elétron $4f$, deixando a subcamada $4f$ incompleta e blindada pelas subcamadas externas $5s$ e $5p$. A função de distribuição radial é mostrada na Figura 6. A blindagem resulta em transições ópticas $4f-4f$ que não são afetadas, em grande parte, pelo campo cristalino do hospedeiro ou das vizinhanças químicas presentes no material (KENYON, 2002; YASAKA; KAEWKHAO, 2015).

Figura 6 - Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais em uma demonstração eletrônica.



Fonte: Lucas, et al (2015, p.125).

O grande número de níveis de energia eletrônicos associados aos elétrons do subnível f permite vários processos de relaxamento radiativos e não-radiativos em íons lantanídeos excitados, muitos resultando em luminescência na região visível do espectro. As posições dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes surgem devido a interações iônicas, eletrostáticas e acoplamento spin-órbita entre os elétrons, sendo as interações eletrostáticas (elétron-elétron) a maior influenciadora na posição dos níveis de energia (YASAKA; KAEWKHAO, 2015; WERTS, 2005).

Em geral, a ordem das interações em relação à energia envolvida nos desdobramentos que definem a estrutura dos níveis é da ordem de $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para interações eletrostáticas, 100 a 1000 cm^{-1} para acoplamentos spin-órbita e de 1 a 100 cm^{-1} para desdobramentos devido ao campo ligante em torno dos íons, resultando em uma distribuição de níveis de energia associados às configurações $(2S+1)L_J$, em que L é o número quântico do momento angular orbital, J do momento angular total e $(2S+1)$ a multiplicidade de spin.

Além disso, para J inteiro, na presença de campo elétrico devido à vizinhança química em torno do íon, há um desdobramento de até $(2J+1)$ níveis Stark para J inteiro (como no caso do Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} etc.) ou, para J fracionário (como no caso

do Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , etc.), $(2J+1) / 2$ níveis Stark, que se desdobram nos dubletos de Kramer na presença de campo magnético.

Essas características tornaram os íons lantanídeos trivalentes bastante interessantes para serem usados como dopantes no desenvolvimento de materiais luminescentes em vidros, cristais e complexos lantanídeos com ligantes orgânicos, para aplicações na ciência e tecnologia (WERTS, 2005), em dispositivos fotônicos não só como luminóforos, mas também como sondas sensíveis à vizinhança química ou à fatores externos que afetem essa vizinhança.

3.5.1 Uso de linhas de emissão para geração de cores-luz primárias

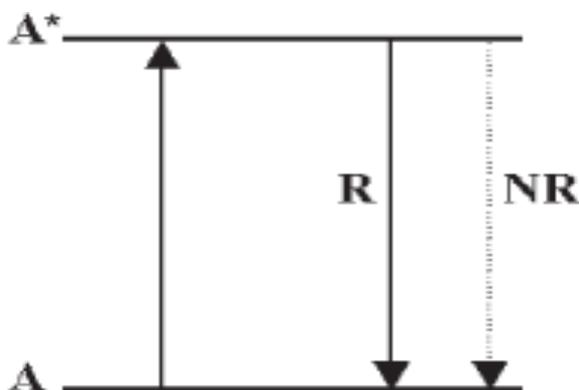
A luminescência é originada de transições radiativas entre dois estados eletrônicos dos átomos, moléculas ou sistemas moleculares. Numa transição radiativa, a energia é liberada na forma de fóton, cuja emissão depende da natureza do estado inicial, do estado final e da rota para o estado excitado e para um estado intermediário ou fundamental (YASAKA; KAEWKHAO, 2015).

A luminescência pode ser estimulada por vários tipos de energia como: radiação eletromagnética, muitas vezes no ultravioleta (fotoluminescência), por feixe de elétrons (catodoluminescência), por tensão elétrica (eletroluminescência) e assim por diante.

A radiação eletromagnética emitida por transições eletrônicas pode apresentar-se na faixa da região espectral do visível, do ultravioleta ou do infravermelho (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Neste trabalho, a faixa espectral de interesse é a do visível, caracterizando-se como materiais luminescentes.

Para exemplificar o mecanismo de luminescência, serão apresentados três sistemas. O primeiro é formado por uma rede hospedeira e um centro luminescente (ativador), que absorve radiação com energia necessária para promover o elétron do estado fundamental (A) para o estado excitado (A^*), que retorna ao estado fundamental por processos radiativos (R) (luminescência) ou pode decair por processos não-radiativos (NR), produzindo calor ou vibrações na rede hospedeira (Figura 7) (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Figura 7 – Diagrama de níveis de energia do íon luminescente, com o estado fundamental (A) e o estado excitado (A*). O elétron excitado pode retornar ao estado fundamental por mecanismo radiativo (R) ou não radiativo (NR).



Fonte: Blass; Grabmaier (1994, p.2).

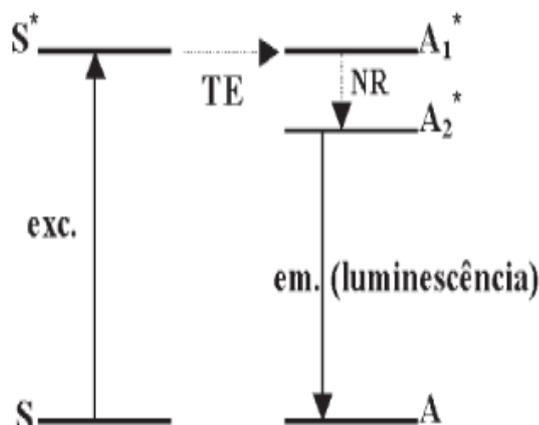
Num segundo sistema, a excitação da radiação é absorvida por um sensibilizador que irá transferi-la para o ativador. Quando a desativação de uma espécie ocorre através da ativação de outra, o processo é denominado transferência de energia (TE).

A transferência de energia do estado excitado do sensibilizador (S^*) para o ativador, que passa do estado fundamental (A) ao estado excitado (A_1^*), só é possível se um dos níveis de energia do ativador tiver energia próxima ou igual (ressonante) à energia do nível do sensibilizador (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Se o nível excitado de energia do ativador for ligeiramente maior, haverá destruição de fônons da rede (vibrações), e se for ligeiramente menor, haverá criação de fônons.

Nesses casos, a frequência máxima de fônons da matriz hospedeira, dada pela composição do material, é muito importante. Antes da emissão da luminescência, poderá haver o decaimento não radiativo (NR) para um nível mais baixo em energia do ativador (A_2^*), que em seguida emite radiativamente a luminescência, conforme esquematizado na Figura 8 (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Figura 8 – Transferência de energia do íon sensibilizador para o ativador: Após a absorção ou excitação $S \rightarrow S^*$, a sensibilizadora volta ao estado fundamental e transfere energia para o nível A_1^* do ativador, que decai não radiativamente (NR) para o nível A_2^* , resultando na luminescência ao voltar ao estado fundamental A pela transição $A_2^* \rightarrow A$.



Fonte: adaptada de Blass; Grabmaier (1994, p.3)

Num terceiro sistema, a excitação pode ser feita através da rede hospedeira (matriz). Neste caso, dependendo da matriz a excitação pode ser feita na região do UV, Raios-X ou por feixes de elétrons. A rede hospedeira atua como sensibilizador, sendo capaz de transferir sua energia de excitação para os íons emissores de luz (dopantes) (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Materiais luminescentes contendo íons lantanídeos exibem espectros de emissão com linhas finas e bem definidas, principalmente em matrizes cristalinas, associada à distribuição eletrônica dos íons. Em materiais vítreos, o alargamento inhomogêneo das linhas está associado ao grau de desordem da matriz, e a intensidade da luminescência pode ser afetada pela energia máxima de fônons da rede (AUZEL, 1991; NAIDU *et al.*, 2014) (JAMALIAH *et al.*, 2009).

Nesta tese, serão selecionadas transições eletrônicas de lantanídeos que correspondam às cores-luz primárias para controle coordenadas cromáticas por síntese aditiva.

3.5.2 Transições permitidas e proibidas por regras de seleção

A representação dos níveis de energia dos íons Ln^{3+} é feita pelos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, que inclui o acoplamento Russell-Saunders, caracterizados

pelo número quântico do momento angular orbital total L (0, 1, 2, 3...), o número quântico de momento angular de spin total S , e o número quântico do momento angular total J ($J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$) (WERTS, 2005).

A regra de seleção de Spin ($\Delta S = 0$), onde não há troca de spin numa transição eletrônica, é relaxada para átomos pesados, devido ao acoplamento Russel-Saunders. Segundo a regra da paridade, conhecida como regra de Laporte, numa transição eletrônica por dipolo elétrico, o momento angular orbital de um elétron deve mudar ($\Delta l = \pm 1$) (SÁ *et al.*, 2000; SILVA, 2001).

Esta regra de seleção é relaxada em sítios não centrossimétricos, devido à mistura de estados. As transições $4f-4f$ aqui estudadas passam a ser vistas como transições $4f-4f'$ (f' resultante da perturbação do meio não centrossimétrico), ocorrendo por dipolo elétrico forçado, obedecendo a seguinte regra de seleção: $|J - J'| \leq \lambda \leq J + J'$ onde: $\lambda = 2, 4$ ou 6 , excluindo $J = J' = 0$ (SÁ *et al.*, 2000; SILVA, 2001). O relaxamento das regras de seleção está associado a muitos processos físicos, entre os quais, acoplamento spin-órbita, acoplamento vibrônico, e termos de campo ligante (SÁ *et al.*, 2000; SILVA, 2001).

Nos espectros, observam-se também desdobramentos Stark, devido ao campo cristalino em torno do íon, podendo resultar em estrutura fina de $2J+1$ componentes no nível $^{2S+1}L_J$ para J inteiro, ou $(2J+1)/2$ componentes Stark, para J fracionário, cada um com dubletos de Kramer degenerados, que se desdobram na presença de campo magnético.

Com o alargamento das linhas em materiais vítreos, no entanto, muitas vezes não se consegue observar a estrutura fina resultante desses desdobramentos Stark nos espectros de luminescência, sendo mais evidentes em matrizes cristalinas (SILVA, 2001).

3.5.3 Luminescência por processo down-conversion

A fotoluminescência em geral ocorre quando se excita um material com fótons de maior energia, em geral na região do ultravioleta, e para cada fóton absorvido,

um ou mais fótons de menor energia são emitidos via processos radiativos, resultando na emissão de luz para fótons com energia na faixa visível do espectro.

Esses processos podem ser chamados de down-conversion, já que fótons de energia maior são convertidos em fótons de energia menor, em contraste com mecanismos muito particulares de soma de fótons, conhecidos por up-conversion, em que fótons de energia menor, geralmente na faixa do infravermelho, são convertidos em fótons de energia maior, geralmente na faixa visível do espectro, por transferência de energia sequencial via adição de fótons por transferência de energia (APTE) ou Efeito Auzel, ou por outros mecanismos menos eficientes.

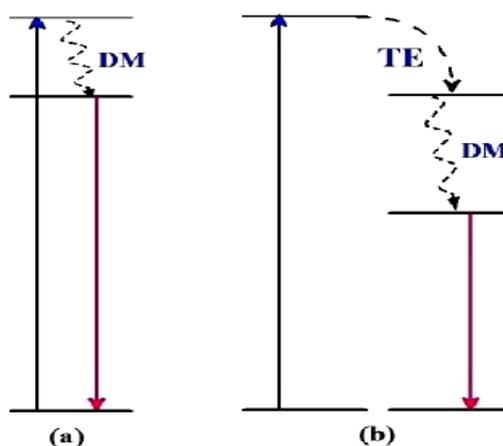
Neste trabalho foram utilizados mecanismos convencionais de luminescência (down-conversion) para geração de cores-luz primárias em vidros transportados na forma pulverizada em fluidos imprimíveis, mas o mesmo processo de impressão aqui proposto pode ser utilizado para impressão de dispositivos fotônicos por processo de up-conversion já estudados no Grupo (GUINHOS, 2001; SILVA, 2002; ARAÚJO, 2016).

Esses mecanismos convencionais de luminescência foram inicialmente estudados em diversos materiais dopados com íons lantanídeos e metais de transição desde a década de 50 por D. L. Dexter (DEXTER, 1957), e podem divididos em *Down shifting* e *Quantum-cutting* (RICHARDS, 2006).

O *Down shifting* é o mecanismo caracterizado por converter um fóton de maior energia em um fóton de menor energia como mostrado na Figura 9, em dois sistemas diferentes: a) um sistema dopado com uma única espécie de íon, que após a excitação em nível de maior energia, sofre decaimento para nível intermediário seguido de emissão de um fóton de energia menor e b) um sistema codopado, em que a conversão de energia ocorre por transferência de energia entre íons ou entre matriz e íon (TRUPKE; GREEN; WURFEL, 2002).

Em ambos os casos há um decaimento multifônon antes da luminescência, sendo importante a escolha de uma matriz que favoreça esse mecanismo (TRUPKE; GREEN; WURFEL, 2002).

Figura 9 – Diagrama de níveis mostrando mecanismo de Down shifting para a) sistema com única dopagem, e b) sistema codopado. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas e a transferência de energia (TE) e de decaimento multifônon (DM) são indicadas por linhas tracejadas

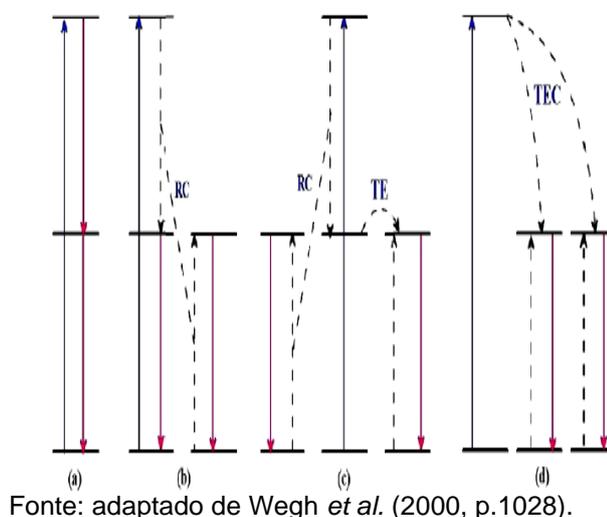


Fonte: Adaptado de Blass; Grabmaier (1994, p. 1 a 9).

O *Quantum-cutting*, é o processo caracterizado pela conversão de um fóton de excitação de energia mais alta em dois ou mais fótons de energia mais baixa, sem necessariamente haver perdas não-radiativas, de forma que a eficiência deste processo pode chegar a 100% (TRUPKE; GREEN; WURFEL, 2002).

Observa-se na figura 10 alguns mecanismos do Down-conversion por *Quantum-cutting*, com um só íon com emissão sequencial (10a) ou com transferência de energia entre íon doador e aceitador: com relaxação cruzada entre os íons(10b), com emissão em duas etapas (10c) ou cooperativa (10d). Atualmente a maioria das pesquisas que envolvem esses mecanismos é voltada para desenvolvimento de dispositivos fotônicos (WEGH, *et al.*, 2000).

Figura 10 – Diagrama de níveis mostrando mecanismos de Quantum-cutting. As setas de excitação e emissão são indicadas por linhas sólidas e a transferência de energia (TE) e relação cruzada (RC) são indicadas por setas tracejadas



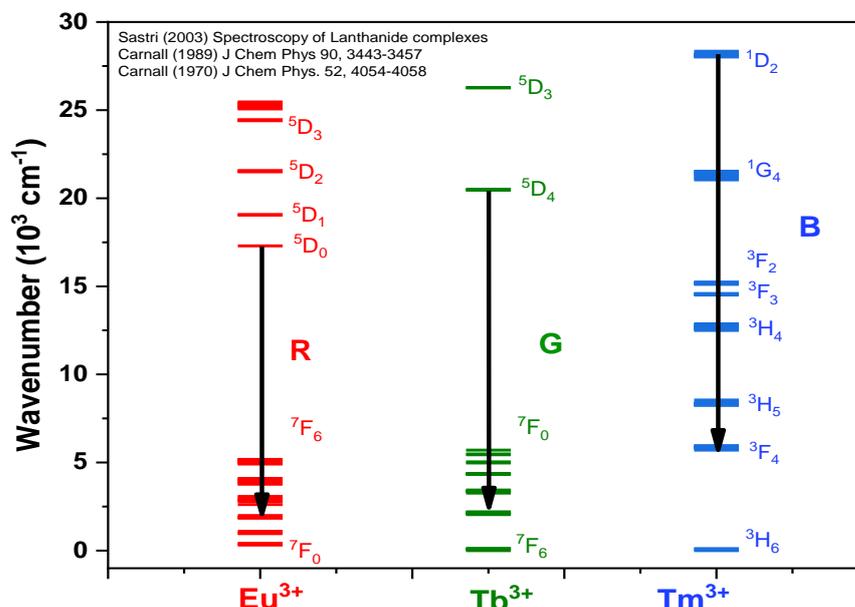
3.5.4 Geração de cores-luz primárias pelos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}

Como vem sendo discutido nos tópicos anteriores, as linhas de emissão dos íons lantanídeos são bastante exploradas em aplicações tecnológicas, indo desde simples fontes luminosas como lâmpadas, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e lasers, passando por monitores de vídeo, cintiladores para detecção de radiação (raios- γ UV e elétrons), marcadores luminescentes para diagnóstico médico, sondas estruturais, dosímetros de radiação UV e muitos outros dispositivos (LAKSHMINARAYANA *et al.*, 2008).

Neste trabalho, a escolha dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} está relacionada com as luminescências mais intensas desses íons como dopantes nos vidros utilizados, em comprimentos de onda próximos aos das cores primárias RGB, mostrados na figura 2. Os trabalhos pioneiros de Expedito Silva neste grupo levaram à escolha desta tríade de íons para geração das cores-luz primárias, havendo também estudos da dependência de suas intensidades de emissão com a temperatura (SILVA *et al.*, 1997).

Os diagramas de níveis de energia dos três íons escolhidos são mostrados na Figura 11, com destaque para as transições utilizadas como cores-luz primárias.

Figura 11 – Diagrama dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} e transições utilizadas para geração das cores-luz primárias RGB nos vidros dopados



Fonte: Adaptada de Carnall *et al.* e Sasstri (1989; 1970;2003, p.569-731).

Para a geração da cor-luz primária vermelha (R) sob excitação UV, utilizou-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , com forte emissão observada em 612 nm. Trata-se de uma transição hipersensitiva dentre as transições do nível excitado 5D_0 para os níveis 7F_J ($J=0,1,2,3,4$), que caem na região visível do espectro. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5-6}$ ocorrem fora da faixa visível. (de SÁ *et al.*, 2000; SILVA, 2001; BINNEMANS, 2015).

O íon Tb^{3+} sob excitação UV apresenta a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ exatamente em 550 nm, ideal para a geração da cor-luz primária Verde (G). Esta é a emissão mais intensa na maioria dos vidros dopados com Tb^{3+} , dentre as principais emissões, atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0,2,3,4,5, 6$). (KUMAR *et al.*, 2011; TONOOKA; NISHIMURA, 200).

Para a geração da cor-luz primária azul (B) sob excitação UV, o íon Tm^{3+} apresenta a transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ perfeitamente posicionada, por resultar luminescência em 450 nm.

Devido às dificuldades de emissões intensas puramente no azul com outros íons de lantanídeos, o íon túlio é bastante estudado para emissão pura nesta região, devido principalmente às suas transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, esta última bem

mais intensa por mecanismo de up-conversion (SILVA *et al.*, 1997b; MOINE; BEAUZAMY; MELTZER, 2009).

A excitação do nível 1G_4 por processo de up-conversion via adição de três fótons no infravermelho por transferência de energia (APTE, Efeito Auzel) resulta na emissão em 480 nm da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, e foi primeiramente estudada por François Auzel, em vitrocerâmicas (AUZEL; PECILE; MORIN, 1975; GUINHOS *et al.*, 2001; GUINHOS, 2002; ANNAPURNA; MAUMITA; BUDDHUDU, 2007), mas neste trabalho, em que para as provas de conceito realizadas a excitação é feita por excitação no UV, a luminescência azul é gerada em 450 nm.

3.6 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE MATERIAIS

Existem várias técnicas de deposição precisa de materiais funcionais, com alto controle e padronização de transferência do material de uma fonte para um substrato, para a fabricação de dispositivos a partir de novos materiais ativos.

Os principais fatores para seleção e adequação dessas técnicas são a versatilidade no uso de diferentes tipos de materiais, a acurácia da manufatura associada à reprodutividade, a capacidade de produção em escala com alto rendimento e baixo custo e a capacidade de manipulação de estruturas menores, otimizando performance (GONZALES-MACIA *et al.*, 2010).

Dentre as técnicas mais simples de deposição física destaca-se a serigrafia, técnica quase artesanal, mas de rápido processamento e baixo custo para produção em massa, podendo ser combinada com outras técnicas, para obter melhores resoluções ou para modelar os novos materiais funcionais em substratos previamente impressos (GONZALES-MACIA *et al.*, 2010).

Sua desvantagem é de ser uma técnica de contato bastante rudimentar, podendo alterar ou contaminar os materiais, além de se exigir uma máscara negativa como molde físico de impressão, que pode se deteriorar com o uso, devido ao contato.

A evaporação térmica por deposição física de vapor (PVD) é uma técnica muito utilizada na indústria, permitindo alto controle da espessura dos materiais

depositados, no entanto, assim como a técnica de serigrafia, apesar de mais precisa, necessita também de máscaras para o design de material a ser depositado, gerando resíduo e desperdício de material, aumentado custo e impacto ambiental (GONZALES-MACIA *et al.*, 2010).

A técnica de impressão *Roll-to-Roll*, é vantajosa na velocidade de impressão em massa, no uso de quantidades menores de materiais e livre de máscara física, porém é um processo agressivo, pois durante o processo de impressão, o fluido é transferido por um rolo para a superfície do substrato usando pressão, geralmente à temperatura elevada, o que pode vir a danificar alguns tipos de fluidos funcionais imprimíveis (GONZALES-MACIA *et al.*, 2010).

A técnica de impressão a jato de tinta destaca-se das outras pela ausência de contato físico com o substrato impresso, podendo-se depositar volumes muito pequenos dos fluidos funcionais em um procedimento rápido, alcançando alta precisão e resolução de padrões com maior reprodutibilidade do que a de outras técnicas, além do fato de não ser necessária nenhuma máscara física para impressão do fluido funcional, superando assim todas as desvantagens das outras técnicas de impressão tradicionais (GONZALES-MACIA *et al.*, 2010).

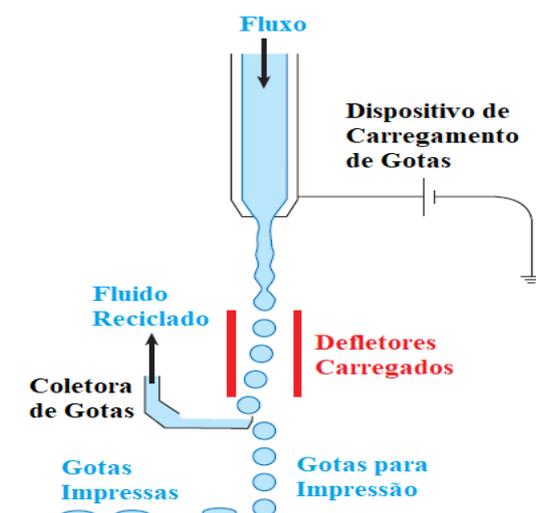
As máscaras físicas são substituídas por moldes digitais, e as gotas impressas chegam atualmente a volumes da ordem do femtolitro, resultando em resolução muito alta, mas com a desvantagem da baixa velocidade de processamento.

3.6.1 Impressão via a jato de tinta por tecnologia DoD

A impressão via a jato de tinta é uma tecnologia sem impacto, sem contato, que recria imagens digitais e baseia-se na ejeção controlada digitalmente de gotas de um fluido por bicos micrométricos com atuadores controlados por computador, e as deposita em substratos. Sendo possível se trabalhar com diversos materiais ajustados como fluidos de impressão que podem transportar soluto funcional dissolvido ou disperso em um fluido imprimível, originando as impressões de materiais funcionais (LI; ROSSIGNOL.; MACDONALD, 2015).

Existem dois sistemas clássicos de impressoras via jato de tinta, distinguidas pela sua forma de ejeção de gotas, a *Continuous Inkjet Printer* (CIJ) e a *Drop-on-demand* (DoD). No processo de impressão CIJ, por jato contínuo, um fluido é forçado sob pressão através de um orifício de pequeno diâmetro, e o jato resultante se divide em um fluxo contínuo de gotas que em seguida são separadas e carregadas eletrostaticamente, para depois serem direcionadas para o substrato ou redirecionada para o coletor de reutilização, tudo isto sobre campo eletrostático (Figura 12). A ejeção por CIJ executam uma impressão em alta velocidade, com gotas ejetadas de diâmetro da ordem de 150 μm (DERBY, 2010; XU, 2014).

Figura 12 – Esquema mostrando os princípios de operação de uma impressora Inkjet com tecnologia CIJ

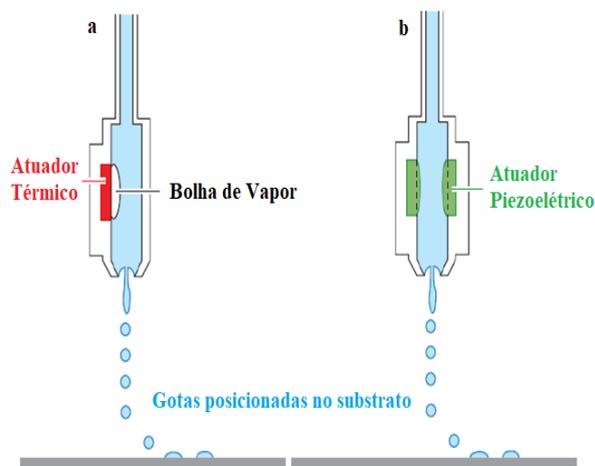


Fonte: Adaptada de Derby, 2010, p.397).

No sistema de impressão *Drop-on-demand* (DoD), as gotas são criadas e ejetadas apenas quando necessário, sendo controladas por um pulso de pressão gerado por um atuador térmico ou piezoelétrico, em uma câmara cheia de fluido (DERBY, 2010; XU, 2014).

Na impressão DoD com o atuador térmico, uma corrente é aplicada a uma resistência elétrica, que aquece o fluido acima de sua temperatura de ebulição para formar uma bolha (Figura 13a.). Após a remoção da corrente, a transferência de calor leva a um rápido colapso e expansão da bolha que geram o pulso de pressão necessário. A desvantagem desta técnica é um possível risco de degradação térmica do fluido (DERBY, 2010; XU, 2014).

Figura 13 – Esquema mostrando os princípios de operação de um sistema de impressão DoD (a) com atuador térmico e (b) com atuador piezoelétrico



Fonte: Adaptada de Derby (2010, p.398).

As impressoras DoD possuem várias vantagens em relação às CIJ, pois não necessitam de um sistema complexo de carga para deflexão e reciclagem de gotículas, não geram resíduos, apresentam muito maior precisão de posicionamento da gota ejetada e maior resolução do material impresso devido ao menor tamanho das gotas, que se aproximam do diâmetro do orifício do bico de impressão (DERBY, 2010; XU, 2014; LI; ROSSIGNOL; MACDONALD, 2015).

Uma outra técnica recém desenvolvida, denominada *Superfine Inkjet* (SIJ), pode controlar gotas da ordem de subfemtolitro, porém com velocidade ainda mais baixa de impressão, já que gotas desta ordem só podem ser impressas por bicos individuais, devido a interações eletrostáticas entre elas induzidas pela alta carga superficial associada ao tamanho, da ordem de 100 nm.

Nesta tese será utilizada a impressora DoD do tipo DMP, com atuadores piezoelétricos Dimatix Materials Printer DMP 2831, com 16 bicos de abertura de 9 μm ou 21 μm para ejeção simultânea de até 16 gotas de 1 pL ou 10 pL em linha.

3.6.2 Mecanismo DoD para geração das gotas

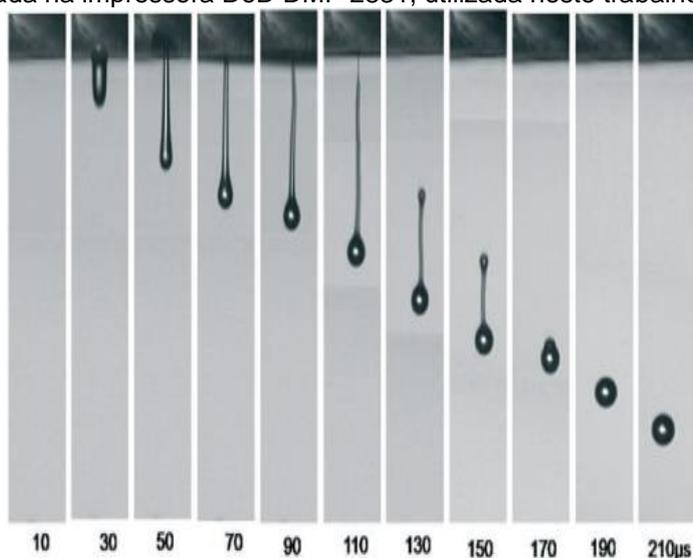
Nas impressoras DoD com cartuchos de impressão contendo bicos acoplados a atuadores piezoelétricos, as gotas são geradas por frequências de 1-40 kHz e as ressonâncias dentro da câmara influenciam fortemente na propagação do pulso de

pressão do fluido e na queda da gota, causados pela oscilação dos cristais submetidos a uma curva de potencial elétrico.

Nas impressoras DoD é possível controlar o tamanho e a velocidade de ejeção da gota pelo gerenciamento do pulso de pressão usado para sua formação dentro de um intervalo definido. Na ausência desse pulso, o líquido é mantido na câmara de fluido por tensão superficial (DERBY, 2010).

Na Figura 14, após a aplicação do pulso nos atuadores piezoelétricos, observa-se inicialmente a formação de uma coluna líquida, que em função de seu comprimento, definirá o ponto final de ruptura e formação da gota por ação de tensão superficial, em um intervalos de 20 μs , na faixa de 10-210 μs (DERBY, 2010; MARTIN; HOATH; HUTCHINGS, 2008).

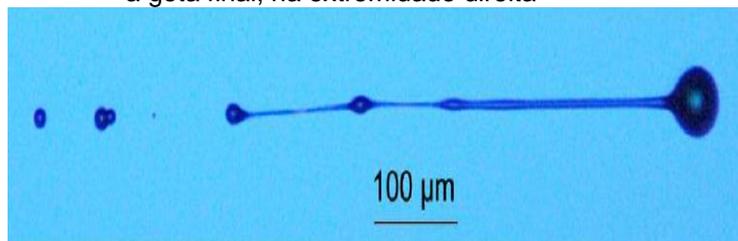
Figura 14 – Ejeção do fluido e formação da gota, capturada por câmera estroboscópica embarcada na impressora DoD DMP 2831, utilizada neste trabalho



Fonte: Li; Rossignol; Macdonald (2015, p.2544).

A ruptura final da coluna líquida pode levar à formação de “gotas satélites”, observadas na Figura 15, que devem se unir a gota principal antes do impacto com o substrato. No entanto, se ainda estiverem presentes antes do impacto, ou seja, não conseguirem se unir a gota principal, estas podem prejudicar a qualidade da impressão (DERBY, 2010; MARTIN; HOATH; HUTCHINGS, 2008).

Figura 15 – Coluna líquida do fluido ejetado se rompendo em gotas-satélite antes de produzir a gota final, na extremidade direita



Fonte: Martin; Hoath; Hutchings (2008, p.2544).

A qualidade do padrão impresso, com boa precisão e reprodutibilidade e formado por gotas esféricas sem a presença de "gotas-satélite", depende de muitos fatores, incluindo os parâmetros físico-químicos do fluido, a composição (materiais e fluido carreador), viscosidade, densidade, ponto de ebulição, tensão superficial e pH, além do controle do volume da gota formada e aderência entre o fluido e o substrato. Tais parâmetros podem ser controlados por seleção de fluido carreador, de aditivos e suas proporções em relação ao material (DERBY, 2010; LI; ROSSIGNOL; MACDONALD, 2015).

3.6.3 Fluidos imprimíveis

A formulação final do fluido imprimível deve atender ao conjunto de componentes teóricos e práticos compatíveis com os parâmetros da impressora, o que leva à formação de gotas estáveis com boa injetabilidade e qualidade final da impressão.

Os fluidos podem ser caracterizados por coeficientes físicos adimensionais, definidos pela dinâmica dos fluidos. Os mais correntes são os números de Reynolds (**Re**), Weber (**We**) e Ohnesorge (**Oh**):

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta}, \text{Equação 7}$$

$$We = \frac{v^2\rho a}{\gamma}, \text{Equação 8}$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \eta/(\gamma\rho a)^{1/2}, \text{Equação 9}$$

Onde ρ , η e γ são respectivamente a densidade, viscosidade dinâmica, e tensão superficial, parâmetros intrínsecos do fluido, enquanto que v é a velocidade média do fluido e a , o comprimento característico associado ao diâmetro da gota ejetada (AMRUTH, C. *et al.*, 2016).

Tentando entender os mecanismos de geração de gotas, Fromm identificou o número Ohnesorge (Oh) como a constante física adequada para caracterizar a formação de gotas estáveis, definindo o parâmetro $Z = 1/Oh$, e propôs $Z > 2$ para uma geração estável de gotas e com uma menor quantidade de gotas-satélite (FROMM, 1984).

A análise numérica foi aprimorada por Reis e Derby, descrevendo que a formação das gotas em impressoras Inkjet DoD será estável para o intervalo de $10 > Z > 1$, pois, para baixos valores de Z , a dissipação viscosa impede a ejeção da gota, enquanto que em valores elevados de Z , a gota primária é acompanhada por uma grande quantidade de gotículas-satélite (REIS; DERBY, 2000; DERBY, 2010).

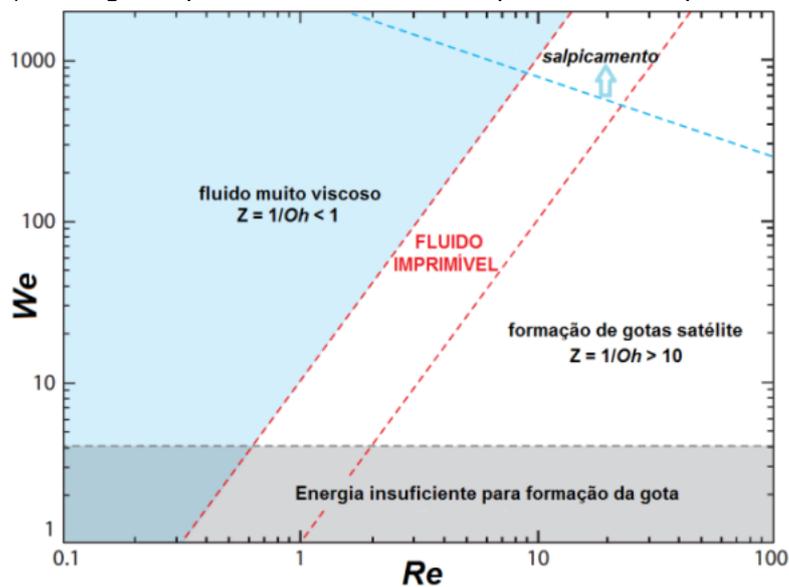
Porém, o modelo utilizado por Reis e Derby ignora a influência da tensão superficial entre o ar e a superfície do fluido nos bicos das impressoras, fator limitante para a formação de uma gota esférica. Diante disso, Duineveld e colaboradores (DUINEVELD *et al.*, 2002) calcularam uma velocidade mínima para ejeção da gota (v_{min}), onde a gota tem energia cinética mínima que supera a tensão superficial fluido/ar no bico da impressão com diâmetro $d_n \cong a$.

$$v_{min} = (4\gamma/\rho d_n)^{1/2}, \text{Equação 10.}$$

Este valor de velocidade mínima (v_{min}), ajustável nos sistemas inkjet DoD através da diferença de potencial elétrico (DDP) aplicada ao atuador, define um valor mínimo de We para o fluido ser imprimível (DUINEVELD *et al.*, 2002). Através do uso das equações 7-10 e dos valores-limite de $Z = 1 / Oh$, é possível construir gráficos com determinados parâmetros, (coordenadas Re e We), que podem ser usados para definir a região de imprimibilidade de uma grande variedade de fluidos com ou sem partículas, que possam ser utilizados em sistemas inkjet DoD. Os gráficos são representados na figura 16.a. e figura 16.b.

Na Figura 16 a região cinza representa a área correspondente ao parâmetro We de valor insuficiente para ejeção da gota; entre as linhas tracejadas em vermelho observa-se a região para os parâmetros We e Re de valores adequados para reprodução dos fluidos imprimíveis e acima da linha tracejada azul, encontra-se a região em que o alto impacto, devido à velocidade da gota, provoca salpicos no substrato (DERBY, 2010).

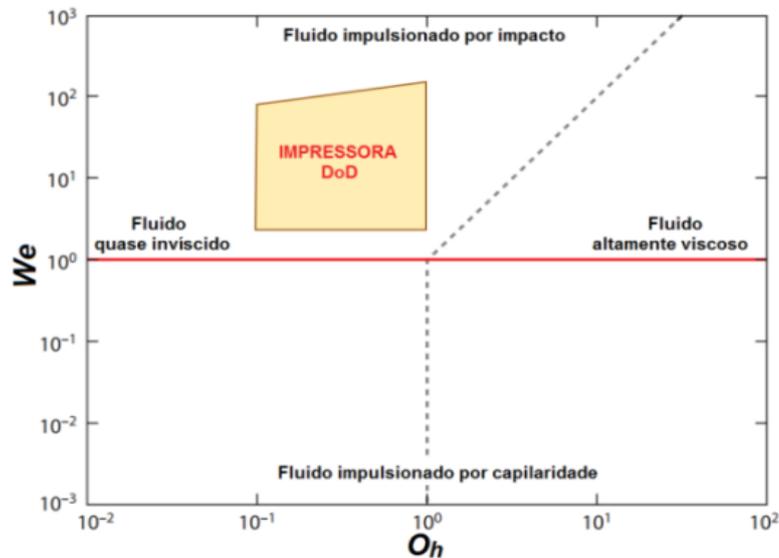
Figura 16 – a) Gráficos dos valores dos coeficientes físicos de Weber (We), Reynolds (Re) e Ohnesorge (Oh) nas regiões que resultam em fluidos imprimíveis em impressoras DoD



Fonte: Adaptada de Derby (2010, p.401).

Na Figura 16 b, observa-se em amarelo a região onde é possível a impressão por inkjet DoD, em função dos parâmetros de Ohnesorge, destacando regiões para alta e baixa viscosidade, dominado por forças inerciais e em função do parâmetro Weber, e os regimes de comportamento da gota impulsionada por impacto ou por capilaridade, em que a velocidade inicial da gota não é importante (DERBY, 2010)

Figura 16 – b - Gráficos dos valores dos coeficientes físicos de Ohnesorge (Oh) e Weber (We), mostrando a região imprimível por DoD e o comportamento da gota impulsionada após o impacto no substrato



Fonte: Adaptada de Derby (2010, p.402).

Para atender aos parâmetros teóricos de impressão, os fluidos devem se comportar a maneira *newtoniana linear*, entretanto, os fluidos desenvolvidos para aplicações em ciência de materiais podem muitas vezes apresentar propriedades reológicas *não-lineares*, pois são formados por dispersões de alta concentração, que resultam em fluidos não-newtonianos, sendo necessário o ajuste fenomenológico dos algoritmos de controle para adequar os fluidos aos os parâmetros We e Re (DERBY, 2010; FUJIFILM DIMATIX, 2010).

3.6.4 Algoritmo de controle

Através da plataforma *Waveform* do software da impressora Dimatix DMP2831, o operador da impressora controla a manipulação dos parâmetros de impressão, como a DDP aplicada em função do tempo, frequência máxima de jateamento do fluido e os ciclos de impressão. Isto permite um total controle da geração de gotas.

Os parâmetros em análise relacionam etapas básicas de:

- i. DDP constante sem fluxo de fluido;
- ii. Diminuição da DDP aplicada para injeção do fluido na antecâmara de jateamento;
- iii. Aumento da DDP aplicada para início da ejeção do fluido;

iv. Diminuição controlada da DDP para garantir a formação da gota com a turbulência mínima.

Também é importante observar a frequência da execução do ciclo de ejeção, que pode ser determinado com base na ferramenta *Drop Watcher* (Visualizador de gotas), que permite através de câmera digital estroboscópica embarcada, visualizar a formação das gotas, a distância percorrida para formação da gota e a frequência máxima do ciclo de jateamento (SOUSA, 2015; FUJIFILM DIMATIX, 2010).

3.6.5 Processo de evaporação do fluido carreador e fixação do material no substrato

A taxa de evaporação de gotículas e as taxas correspondentes de transferência de calor e massa são fundamentais para a eficiência geral do sistema. A taxa de secagem de uma gota é comumente correlacionada com vários fatores, como o ângulo de contato/movimento, estrutura da superfície do substrato, energia e condutividade térmica, concentração de vapor/gás e convecção e propriedades termofluidas durante a evaporação do fluido, na busca da homogeneidade e do autoalinhamento do material jateado na superfície do substrato (GLEASON; VOOTTA; PUTNAM, 2016).

A evaporação de uma gota em um substrato pode ocorrer de quatro diferentes modos: ângulo de contato constante (CCA), raio de contato constante (CCR), modo misto - que inclui uma diminuição no ângulo e no raio de contato e o modo de arraste - que inclui fixação e preenchimento dos perímetros da gota. O tempo de duração da evaporação das gotas depende da hidrofiliabilidade e molhabilidade do substrato, associadas à dimensão da superfície da gota (LI *et al.*, 2009; GLEASON; VOOTTA; PUTNAM, 2016).

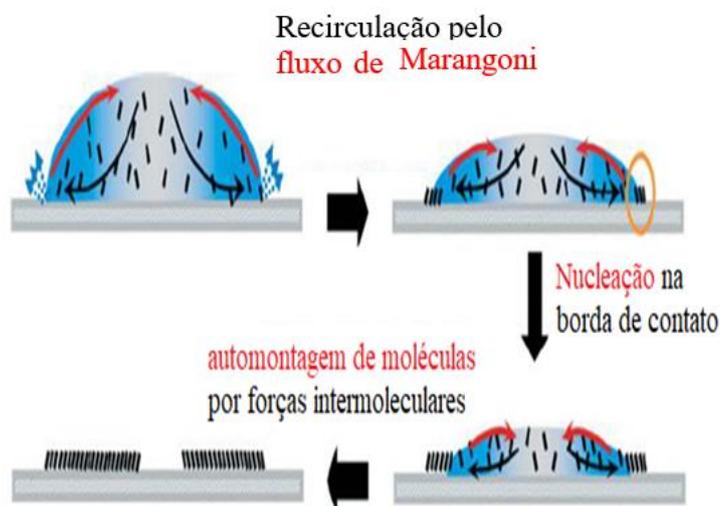
A condutividade térmica do substrato é outro fator significativo para a taxa de evaporação de uma gota. As gotas devem ter uma temperatura mais baixa ao evaporar em substratos com baixa condutividade térmica, em comparação com a evaporação em superfícies de alta condutividade térmica à temperatura ambiente. Isso é explicado pela menor expansão térmica resultante na interface sólido-líquido, de modo que a condução do gás se torna mais influente. Além disso, as

condutividades térmicas líquidas / sólidas relativas têm contribuições para a magnitude e direção da convecção interna.

A física durante a secagem da gota é de grande importância na impressão, com fluxo de fluido e distribuição de solutos fortemente influenciados por fluxos convectivos e de Marangoni (DERBY, 2010). O fluxo convectivo transporta o soluto para a borda de contato da gota e este é contrabalançado pelo fluxo de Marangoni que é induzido pelo gradiente de tensão superficial entre a periferia e o interior da gota, através de regiões com baixas tensão superficial para regiões com alta tensão superficial (LIM,2008).

Na Figura 17 observa-se a representação da automontagem de um material jateado, através de forças intermoleculares, destacando o mecanismo cinético envolvendo evaporação do fluido (em azul), correntes de convecção (em preto) e correntes de Marangoni (em vermelho) (SINGH *et al.*, 2010).

Figura 17 – Representação esquemática do mecanismo cinético de evaporação do fluido carreador com automontagem do material jateado



Fonte: Adaptada de Lim et al (2018, p.232).

As principais propriedades termofluidas acopladas à evaporação de gotículas incluem: viscosidade, densidade, capacidade de calor e condutividade térmica do fluido. Por exemplo, um aumento na viscosidade do fluido desacelerará a convecção interna, aumentará as forças de fixação da linha de contato e reduzirá a eficiência geral da evaporação. Portanto, modificações na estrutura da superfície do substrato

e a energia pode alterar drasticamente a dinâmica de umedecimento e fixação de gotículas (GLEASON; VOOTTA; PUTNAM,2016).

3.7 IMPRESSORA INKJET DMP 2831

A *Dimatix Materials Printer* (DMP) é uma ferramenta de produção configurável que permite aos pesquisadores em ciência de materiais avaliar o uso da tecnologia de impressão via a jato de tinta DoD para novos materiais. Ela é projetada para realizar "provas de conceito" e trabalhos de desenvolvimento de uso tecnológico. Possui ampla capacidade de ajuste de parâmetros além de duas câmeras embarcadas, proporcionando uma maior sofisticação experimental (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

3.7.1 Parâmetros de operação

Para a produção dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho, utilizou-se a impressora *Dimatix Materials Printer* DMP2831 mostrada na Figura 18a, que utiliza cartuchos descartáveis com atuadores piezoelétricos associados a sistemas micro elétrico mecânicos (MEMS) para o jateamento de materiais na forma de fluidos funcionais, sem danos térmicos, em qualquer substrato (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

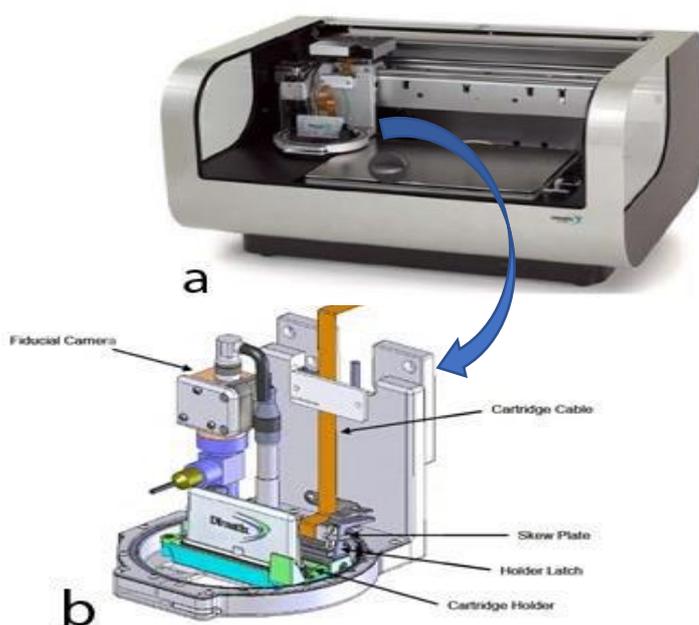
O cartucho do módulo de impressão (Figura 18b), está disponível no laboratório LandFoton em modelos de 1 pL (diâmetro 9 μm) DMC-11601 e 10 pL (diâmetro 21,5 μm), DMC-11610, sendo bastante similares: possuem cabeça de impressão independente com 16 bicos de jateamento com amplitude variada individualmente entre 0 e 40 V; cavidade para formação de gotas espaçada entre 5 e 254 μm ; compartimento para tinta de até 1,5 mL e aquecedores que podem chegar a 70 °C, no caso em que se deseje aquecer o fluido para redução da sua viscosidade (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

O controle do espaçamento dos bicos está associado à resolução em DPI da imagem do padrão a ser impresso: O espaçamento de 5 μm corresponde à resolução máxima de impressão de 5080 DPI, obtida pela inclinação mínima do cartucho em relação à direção de impressão, e o espaçamento máximo, de 254 μm

para 100 DPI, com a linha de bicos no cartucho perpendicular à direção de deslocamento. Entretanto, maiores resoluções não significam necessariamente melhores jateamentos, visto que, com a aproximação das gotas pode ocorrer a sobreposição das mesmas no substrato. Dessa forma, cada conjunto fluido/substrato irá requerer uma determinada resolução de imagem e parâmetros (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

O substrato é fixado à plataforma de impressão por sistema de vácuo, e a temperatura da plataforma, e assim do substrato, podem ser controladas da temperatura ambiente até 60 °C. Há controle do jateamento em três direções e operação controlada por interface computadorizada, incluindo monitoramento visual com duas câmeras digitais embarcadas, uma para monitoramento da formação da gota, *Drop Watcher*, e outra para inspeção da qualidade dos padrões impressos, *Fiducial Camera* (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

Figura 18 – a) impressora Dimatix Materials Printer 2831 e b) módulo de impressão, com o cartucho descartável preenchível e câmera de controle de qualidade de impressão



Fonte: Fujifilm Dimatix (2010, p.4).

3.8 SENSORES DE TEMPERATURA

A temperatura é uma grandeza física que está associada a todos os campos da ciência e tecnologia. Seu monitoramento por um sensor, dispositivo capaz de converter um fenômeno físico em um sinal elétrico (Wilson, 2005), permite mensurar o grau de agitação dos átomos, moléculas ou células, proporcionando um controle em micro e macro escala de sistemas elétricos, fotônicos e biológicos (JAH, 2015).

Segundo Jah (2015), os sensores podem ser classificados como termopares; sensores de silício, termômetros de resistência; de radiação ou termômetros óptico. Um bom sensor deve apresentar boa precisão, sensibilidade e deve trabalhar eficientemente na faixa de temperatura solicitada (JAH, 2015).

3.8.1 Termometria óptica

Os sensores ópticos são uma classe de dispositivos que usam várias formas de interações da matéria com a luz para determinar uma grandeza física (temperatura, pressão, campo magnético, parâmetros químicos e outros) baseado na detecção de algum parâmetro óptico (índice de refração, padrão de interferência, intensidade de absorção ou luminescência, etc.) para múltiplas aplicações (LAW; MARSAL; SANTOS, 2019).

Para os sensores ópticos de temperatura alguns fenômenos físicos como interferometria Fabry-Pérot, medidas de troca no comprimento do caminho óptico, pirometria, espalhamento Raman e absorção/fluorescência de íons lantanídeos, são utilizados para inferir informações a respeito da variação da temperatura usando as propriedades ópticas dos materiais (RAI, 2007).

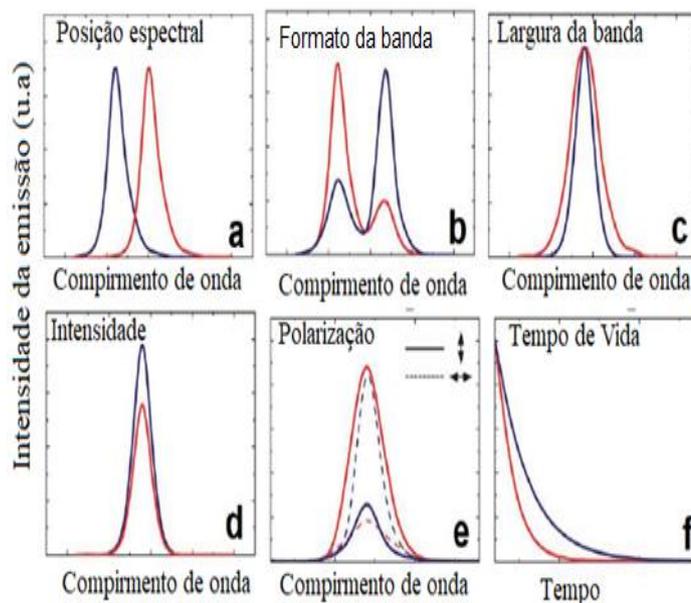
Dentre os fenômenos físicos utilizados para o desenvolvimento dos sensores térmicos, uma tendência recente tem sido a crescente demanda por termômetros luminescentes, que permitem o monitoramento da temperatura da superfície sem contato, com alta resolução, precisão, sensibilidade, passividade ao campo eletromagnético, ampla faixa de trabalho, além de diminuir a necessidade da conversão de sinal produzido (LAPAEV, 2019; RAI, 2007).

3.8.2 Termometria por Luminescência

A termometria óptica por luminescência explora as relações entre as propriedades dos estados eletrônicos envolvidas na emissão da luz, excitada por uma fonte externa (radiação, calor, quimicamente, etc.), com a variação da temperatura, observada através do monitoramento de um comprimento de onda como padrão e um segundo como o possível sensor (JAQUE; VETRONE, 2012; RAI, 2007).

Alguns parâmetros específicos de luminescência trazem informações relevantes à termometria, como a posição espectral, formato da banda de emissão, a largura da banda, a intensidade da fluorescência, a polarização e o tempo de vida. Estes parâmetros quando modificados em função da temperatura, demonstram qualitativamente (figura 19) a sua influência nos espectros de emissão luminescente (JAQUE; VETRONE, 2012).

Figura 19 - Parâmetros do espectro de luminescência que se modificam com a variação da temperatura. a) posição espectral; b) formato da banda; c) Largura da banda; d) Intensidade; e) Polarização; f) tempo de vida



Fonte: Adaptado de Jaque; Vetrone (2012, p.4304)

Geralmente, os mecanismos envolvidos na intensidade de emissão de uma transição sensível a temperatura são: a redistribuição da população sobre os níveis eletrônicos, de acordo com as estatísticas de Boltzmann; os Mecanismos de

têmpera ativados por temperatura (por exemplo, relaxamento cruzado entre níveis eletrônicos); as desativações não-radiativas (os elétrons relaxam dos estados excitados para o estado fundamental, gerando calor, em vez de luz) e os processos de conversão por fônons (BRITES; BALABHADRA, 2018).

3.8.3 Teoria da Razão da Intensidade de Fluorescência

Matrizes ópticas dopadas com íons lantanídeos usam a teoria da razão da intensidade de fluorescência (FIR, *Fluorescence Intensity Ratio*) como meio de detecção térmica. Foi apresentada em 1990 por Berthou e Jorgensen utilizando uma fibra óptica de vidro fluoreto codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (BERTHOU; JORGENSEN, 1990). Essa técnica correlaciona as duas intensidades de fluorescência produzidas pelas transições entre dois níveis de energia termicamente acoplados (TCLs). Os sensores que se utilizam dessa técnica veem atraindo muita atenção para aplicações nas ciências da vida, na produção industrial e em tecnologias aeroespaciais e militares (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003).

As matrizes dopadas com íons lantanídeos para serem usadas como sensores ópticos térmicos devem apresentar como principais características, intensa luminescência monocromática, mediante excitação por uma variedade de fontes de luz, com uma grande mudança de Stokes e um tempo de decaimento de mais de 1 μs , alta sensibilidade à temperatura e alta fotoestabilidade (WADE; COLLINS; BAXTER, 2003; LAPAEV *et al.*, 2019).

Para calcular o FIR em várias temperaturas, são usados os picos de emissão dos níveis de energia termicamente acoplados. A população relativa desses dois multipletos segue a lei de distribuição de Boltzmann e a taxa de intensidade FIR da fluorescência é dada por (KORE *et al.*, 2017):

$$FIR = \frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \omega_1}{g_2 A_2 \omega_2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde, I_1 e I_2 são as intensidades de emissão integradas dos dois níveis termicamente acoplados. g , A e ω são a transição radiativa, degenerescência e frequência angular de transições correspondentes, respectivamente. C , K e T constante de proporcionalidade, constante de Boltzmann ($0,6950 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) e a

temperatura absoluta, respectivamente. ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis termicamente acoplados (KORE *et al.*, 2017).

3.8.4 Termometria imprimível com vistas a mapeamento de temperatura

A primeira prova de conceito vinculada a esta tese refere-se à impressão de material vítreo por tecnologia DoD. A segunda prova de conceito refere-se à produção de um dispositivo fotônico imprimível por jateamento de material vítreo luminescente. Definiu-se como dispositivo um sistema de termometria óptica por luminescência de lantanídeos, com vistas a permitir mapeamento térmico das superfícies impressas.

O mecanismo escolhido para a termometria foi apresentado de forma pioneira como termometria óptica utilizando vidros RGB dopados com lantanídeos em comunicação oral no ICL'97 em Paris (SILVA *et al.*, 1997), fruto de trabalho de tese desenvolvido no Grupo (SILVA, 2001), em que mudanças de coordenadas de cor resultavam num sensor de temperatura com resposta visual semiquantitativa, operando linearmente de forma quantitativa pela medida da razão de intensidades de transições dos íons túlio (Tm^{3+}) e térbio (Tb^{3+}).

A possibilidade de impressão desses vidros fotônicos tem como objetivo final trazer como inovação a possibilidade de mapeamento térmico ponto a ponto na superfície impressa, que pode utilizar como molde digital qualquer forma. Neste trabalho, para a prova de conceito, foram impressos simples retângulos, produzidos por diversas camadas de jateamento do vidro pulverizado, alternando-se eventualmente os dopantes de cada camada impressa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para desenvolver o material vítreo fotônico impresso, foram utilizados:

4.1.1 Reagentes de alta pureza

- Ácido bórico (H_3BO_3 , Sigma-Aldrich, 99,99%)
- Carbonato de Lítio (Li_2CO_3 , Alfa Aesar, 99,999%)
- Carbonato de Potássio (K_2CO_3 , Merck, 99,999%)
- Fluoreto de Magnésio (MgF_2 , Sigma-Aldrich, 99,999%)
- Fluoreto de Alumínio (AlF_3 , Sigma-Aldrich, 99,999%)
- Fluoreto de Térbio (TbF_3 , Sigma-Aldrich, 99,999%)
- Fluoreto de Európio (EuF_3 , Sigma-Aldrich, 99,999%)
- Fluoreto de Túlio (TmF_3 , Sigma-Aldrich, 99,999%)

4.1.2 Dispersantes

Para a produção dos fluidos imprimíveis otimizados para carreamento do material vítreo pulverizado, foram utilizados monoetilenoglicol (MEG, Isofar, 99,0%), dimetilsulfóxido (DMSO, Isofar, 99,0%) e etanol (EtOH, Isofar, 96%).

4.1.3 Substrato

Foram testados três tipos de substrato para impressão do fluido vítreo:

1. Lâminas de vidro silicato (26.0 x 76.0 mm e espessura de 1,2 mm) obtidas da Precision Glass Line, tratadas em solução Dextran e lavadas com água deionizada;
2. Lâminas de vidro silicato (26.0 x 76.0 mm e espessura de 1,2 mm) obtidas da Precision Glass Line, tratadas em solução Dextran e lavadas com água

deionizada e em seguida tratadas com fluoreto de cálcio (CaF_2 , Sigma-Aldrich, 99,999%) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Isofar, 99,0%), para aumento de rugosidade superficial por ataque químico;

3. Papel alumínio (Life Clean 30 cm x 7,5 m) borrifado com fixador capilar (Spary Fix Charming Hair), muito utilizado para fixação de peças em plataformas de impressão 3D por fusão de filamento (FDM).

4.2 DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL VÍTREO FOTÔNICO

4.2.1 Síntese das amostras vítreas

A matriz vítrea de partida utilizada neste trabalho, denominada KLBMg, apresenta boas características ópticas e proporciona alta eficiência quântica das emissões dos lantanídeos, requisitos básicos para o desenvolvimento dos materiais fotônicos imprimíveis, já tendo sido utilizada em outros grupos (MARINI *et al.*, 2014; ALAJERAMI *et al.*, 2013) e por este grupo, do LandFoton (SOUSA, *et al.*, 2013).

A composição escolhida é composta pelo cátion B^{3+} que atua como formador da rede vítrea, (HAGER, 2002) enquanto o cátion Mg^{2+} age como modificador, interrompendo a rede aperiódica tridimensional através da criação de ânions terminais e evitando a desvitrificação, conduzindo à formação de um vidro estável (MARINI *et al.*, 2015). São adicionados metais alcalinos K e Li para baixar o ponto de fusão do vidro a ser produzido (GOPI, 2017).

A composição KLBMg foi otimizada com fluoreto de alumínio (AlF_3), intensificando as qualidades fotônicas da matriz ao diminuir a energia efetiva dos fônons (GUINHOS, 2002), aumentando a intensidade de luminescência do material, o que definiu uma nova composição vítrea do material fotônico desenvolvido, denominada KLBMgAl (JAMALIAH *et al.* 2012).

As amostras de vidro foram preparadas pelo método convencional de fusão/resfriamento rápido, com as seguintes composições (% mol):

KLBMg: $[7,2\text{K}_2\text{CO}_3-13,2\text{Li}_2\text{CO}_3-(67,4-a)\text{H}_3\text{BO}_3-11,2\text{MgF}_2] + 1\text{XF}_3$ (onde X = Eu^{3+} , Tb^{3+} , ou Tm^{3+})

KLBMgAl: $[7,2\text{K}_2\text{CO}_3-13,2\text{Li}_2\text{CO}_3-(67,4-a)\text{H}_3\text{BO}_3-11,2\text{MgF}_2-1\text{AlF}_3] + a\text{XF}_3$
 (onde $a=1\%$ ou 3% e $X = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , ou Tm^{3+})

KLBMgAl-Tb/Tm: $7,2\text{K}_2\text{CO}_3-13,2\text{Li}_2\text{CO}_3-66,8\text{H}_3\text{BO}_3-11,2\text{MgF}_2-1\text{AlF}_3-0,3\text{TbF}_3-0,3\text{TmF}_3$

KLBMgAl-Eu/Tb/Tm: $7,2\text{K}_2\text{CO}_3-13,2\text{Li}_2\text{CO}_3-66,55\text{H}_3\text{BO}_3-11,2\text{MgF}_2-1\text{AlF}_3-0,15\text{EuF}_3-0,4\text{TbF}_3-0,3\text{TmF}_3$.

A preparação iniciou-se pela pesagem das massas dos materiais precursores em uma balança analítica, para amostras de 5 g, nas proporções das composições acima, pré-definidas a partir de trabalhos anteriores do grupo e outras referências (MARINI *et al.*, 2014; SILVA, 2001), principalmente pela eficiência quântica de emissão dos lantanídeos, estabilidade dos materiais e temperaturas características compatíveis com fornos resistivos.

Os componentes foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata, colocados em seguida em cadinho de platina/ouro. A liga Pt:5%Au é utilizada para reduzir a aderência dos resíduos solidificados no cadinho após resfriamento. O cadinho é aquecido a 1000 °C numa taxa de 10 °C/min, por 120 minutos para garantir homogeneização por correntes de convecção após a fusão.

Em seguida, o material fundido foi vertido sobre um molde de grafite em temperatura ambiente, garantindo uma taxa de resfriamento por choque térmico maior do que a taxa de resfriamento crítico do material, o que leva à obtenção do estado vítreo desejado, por atingir a rigidez sem cristalizar.

Para facilitar a identificação ao longo deste texto, as amostras de vidro massivos sintetizadas nesse trabalho foram nomeadas adicionando a letra B para referir-se ao vidro no estado bulk, seguido do último elemento de sua composição (Mg) para os de composição KLBMg e (Al) para os de composição KLBMgAl, mais seu íon dopante (Eu^{3+} - Tb^{3+} - Tm^{3+}) ou a palavra matriz para as amostras sem dopantes.

Foram sintetizadas quatro amostras bulk de composição KLBMg (BMg-matriz, BMg- Eu^{3+} , BMg- Tb^{3+} , BMg- Tm^{3+}) e seis amostras bulk de composição KLBMgAl (BAI-matriz, BAI- Eu^{3+} , BAI- Tb^{3+} , BAI- Tm^{3+} , BAI- $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ e BAI- $\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$). Estes

vidros massivos foram a matéria prima para o desenvolvimento do material vítreo fotônico imprimível na forma pulverizada.

4.2.2 Produção dos pós Vítreos

Para preparação dos pós vítreos, as amostras bulks (BMg-Eu³⁺, BMg-Tb³⁺, BMg-Tm³⁺, BAl-Eu³⁺, BAl-Tb³⁺, BAl-Tm³⁺, BAl- Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺ e BAl-Tb³⁺Tm³⁺) foram moídas, separadamente, em almofariz e pistilo de ágata. Os pós obtidos foram peneirados em peneira de aço inox de 500 mesh (abertura de 25 µm) para seleção de grãos menores que esta dimensão.

Em seguida, estes grãos de tamanho < 25 µm foram britados em *shaker Mini-BeadBeater* (BioSpec) com esferas de ZrO₂ (400 mg, d = 0,1 mm) durante 120 min a 4800 RMP, para obter partículas vítreas < 21 µm, diâmetro correspondente aos bicos do cartucho de impressão.

Os pós vítreos selecionados foram nomeados adicionando a letra P para referir-se ao vidro na forma em pó, seguido do último elemento da composição de seu bulk precursor, (Mg) para os de composição KLBMg e (Al) para os de composição KLBMgAl, mais seu íon dopante (Eu³⁺ - Tb³⁺ - Tm³⁺).

As amostras em pó obtidas (PMg-Eu³⁺, PMg-Tb³⁺, PMg-Tm³⁺, PAI-Eu³⁺, PAI-Tb³⁺, PAI-Tm³⁺, PAI- Eu³⁺- Tb³⁺-Tm³⁺ e PAI-Tb³⁺-Tm³⁺) foram armazenadas em tubos *Eppendorf* para posterior preparação de fluidos imprimíveis.

4.2.3 Preparação dos fluidos complexos imprimíveis

Com objetivo de desenvolver os protocolos para preparação dos fluidos imprimíveis contendo o material vítreo disperso na forma de pó, foram selecionados os fluidos imprimíveis para carregamento do pó vítreo com base em suas propriedades físico-químicas (Tabela 1), que devem atender às especificações recomendadas para a impressora DMP 2831 (Fujifilm Dimatix, 2010) e que não desvitrifique o pó vítreo durante ou após o processo de impressão.

Tabela 1- Parâmetros físico-químicos dos fluidos imprimíveis.

NOME	MEG	DMSO	EtOH
Fórmula molecular	C ₂ H ₆ O ₂	C ₂ H ₆ OS	C ₂ H ₆ O
M (g.mol ⁻¹)	62,07	78,13	46,07
Viscosidade (m.Pa.s) a 25 °C	17,33	2,3	1,11
Pressão de vapor (mmHg) (20 °C)	1	0,417	60
Tensão superficial (m.Nm ⁻¹)	47,7	42,86	22,27
Densidade (g.cm ⁻³ , à 20 °C)	1,115	1,0958	0,79
Ponto de ebulição (°C)	197,6	189,0	78,3

Fonte: *Dados Lange's Handbook of Chem.

Foram utilizados sistemas binários de fluidos imprimíveis para carreamento do pó vítreo fotônico em composição com o monoetilenoglicol (MEG), por apresentar os melhores parâmetros de viscosidade, tensão superficial, densidade e pressão de vapor para utilização da impressora DMP 2831, além de seu potencial uso como estabilizador da dispersão e o dimetilsulfóxido (DMSO) ou o etanol (EtOH), que atuaram na dispersão do pó vítreo fotônico.

Foram preparadas 16 amostras testes baseadas em sistemas binários de composição MEG/EtOH ou MEG/DMSO mais 100 ou 200 mg de pó vítreo das amostras PMg-Tb³⁺ e PAI-Tb³⁺, de partículas < 21 μm, contendo 5 mL total de fluido. Todas as amostras foram levadas a ultrassom de baixa potência (180 W) e 40 kHz de frequência, por 60 min em temperatura de 25°C. O material final deve apresentar números de *Re*, *We* e *Oh* que resultem em fluido imprimível, conforme descrito na página 53. A tabela 2 apresenta as composições típicas das amostras dos fluidos preparados para testes.

Tabela 2- Composição dos fluidos teste.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
PMg-Tb³⁺ (mg)	100	100	200	200	100	100	200	200
EtOH (ml)	3,5	1,5	3,5	1,5				
MEG (ml)	1,5	3,5	1,5	3,5	1,5	3,5	1,5	3,5
DMSO (ml)					3,5	1,5	3,5	1,5
	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16
PAI-Tb³⁺ (mg)	100	100	200	200	100	100	200	200
EtOH (ml)	3,5	1,5	3,5	1,5				
MEG (ml)	1,5	3,5	1,5	3,5	1,5	3,5	1,5	3,5
DMSO (ml)					3,5	1,5	3,5	1,5

Fonte: A autora (2020)

Após os testes para otimização da composição, os fluidos selecionados foram nomeados adicionando a letra F para referir-se ao fluido fotônico imprimível, seguido do último elemento da composição de seu pó disperso, (Mg) para os de composição KLBMg e (Al) para os de composição KLBMgAl, mais seu íon dopante (Eu^{3+} - Tb^{3+} - Tm^{3+}).

Os fluidos selecionados foram nomeados por FMg- Eu^{3+} , FMg- Tb^{3+} , FMg- Tm^{3+} , FAI- Eu^{3+} , FAI- Tb^{3+} , FAI- Tm^{3+} , FAI- $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ e FAI- $\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$.

4.2.4 Determinação dos parâmetros de impressão para a DMP 2831

A aplicação de tecnologia *inkjet* para desenvolvimento de novos materiais requer atenção nas seguintes etapas complementares: características físico-químicas do material fluido conforme os parâmetros recomendados para a impressora específica, interação substrato-fluido, qualidade da geração das gotas e algoritmos de controle para otimização do processo de impressão *inkjet* (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

A formulação final do fluido imprimível deve passar pelo conjunto de componentes teóricos e práticos compatíveis com os parâmetros da impressora. Esta oferece um software com uma variedade de padrões, possibilidade de edição e um editor de formas de onda que permitem a manipulação dos pulsos eletrônicos nos atuadores piezoelétricos para otimizar as características de jateamento das gotas (FUJIFILM DIMATIX, 2010).

A determinação e o controle dos parâmetros de impressão para os sistemas fluidos obtidos foram ajustados partindo-se dos algoritmos de controle para o fluido padrão da DMP 2831, visando se trabalhar no domínio imprimível.

Para os parâmetros do cartucho, determinou-se a frequência máxima de ciclo de jateamento com o suporte das ferramentas *DropWatcher* e *Cartridge Settings* e para a determinação dos algoritmos de controle adequados partiu-se de uma forma de onda padrão, com o auxílio da ferramenta *Waveform Editor* e os parâmetros de DDP (diferenças de potencial elétrico) e F_{max} (frequência máxima de ciclo de jateamento) foram otimizados empiricamente.

A modificação do tempo em patamar e declives influencia na formação e forma das gotas geradas, como também em seu volume, proporcional à DDP aplicada (SOUSA, 2015).

Foram seguidas as recomendações específicas pelo fabricante da impressora DMP2831 (FUJIFILM DIMATIX, 2010). Para determinação da frequência máxima do ciclo de jateamento e dos algoritmos de controle adequados para determinação dos parâmetros:

1. Fez-se a varredura da DDP aplicada aos bicos de impressão entre 10 – 40 V, para determinar a DDP mínima para o jateamento sem provocar obstrução dos bicos e a máxima sem gerar gotas satélites;
2. Em seguida, determinou-se a frequência máxima do ciclo de jateamento (kHz) que não provocasse efeitos de obstrução, geração de gotas satélites ou desvio do jato;
3. Fez-se o ajuste do patamar de DDP constante sem fluxo de fluido;
4. Fez-se o ajuste do patamar e declives de preenchimento da antecâmara de jateamento;
5. Fez-se o ajuste do patamar e declives para o aumento da DDP aplicada para o início da ejeção do fluido;
6. Fez-se o ajuste do patamar e declives para a diminuição controlada da DDP para garantir a formação da gota com a turbulência mínima.

Os fluidos desenvolvidos apresentaram viscosidade e tensão superficial menores do que as do fluido padrão (10-12 cP e 28-33 dy, respectivamente), dessa forma, os tempos em patamar para cada etapa foram aumentados e os declives ajustados individualmente, melhorando a formação, forma, volume e jateamento da gota geradas, as alterações da *waveform* foram acompanhadas na ferramenta *DropWatcher*.

Com a ferramenta *Fiducial Câmera*, observou-se nas imagens dos padrões impressos obtidos os espaçamentos e a largura entre as linhas jateadas do material

após impressão, para avaliação de acurácia e resolução. Tais parâmetros convergiram para bons jateamentos quando os espaçamentos estavam próximos aos definidos na resolução da imagem utilizada como padrão de impressão que define a acurácia.

Todos os fluidos testados foram jateados utilizando-se espaçamentos de 25 µm entre os 16 bicos de jateamento, com padrões de impressão de resolução 1016 dpi.

4.2.5 Impressão dos Fluidos complexos

O protocolo de impressão foi iniciado com o preenchimento do cartucho de impressão de materiais (DMC-11610), com 1,5 mL (volume máximo recomendado) de um dos fluidos imprimíveis desenvolvidos. Para isso, utilizou-se uma seringa de 2 mL, com o cuidado para reduzir a formação de bolhas de ar no fluido e. O cartucho e uma nova almofada de limpeza programada para os bicos do cartucho são instalados na impressora DMP-2831.

Por via do *software* de controle, as temperaturas do cartucho e do substrato foram ajustadas para 30 °C e 60 °C, respectivamente. Aos atuadores piezoelétricos dos injetores do cartucho de impressão é aplicado uma DDP de 26 V com frequência máxima dos ciclos de 5 kHz e *waveform* otimizada.

Foram programados ciclos de limpeza dos bicos de impressão no início e durante o jateamento, purgados por 5 s a cada 3 corridas, para se reduzir o risco de obstrução dos mesmos.

Durante a impressão, quando os ciclos de limpeza não conseguiam desbloquear os bicos, o cartucho de impressão era removido e lavado manualmente com uma mistura binária de DMSO e MEG, e em seguida o cartucho era reinstalado na impressora para continuar o processo de impressão.

Para prova de conceito dos testes de impressão, foi escolhido um padrão ou *template* de forma geométrica quadrada, com 1 cm de lado. Dos fluidos selecionados para impressão foram obtidas as amostras impressas com 20 camadas de fluido vítreo fotônico imprimível.

As amostras impressas foram nomeadas adicionando a letra I para referir-se ao material impresso, seguido do último elemento da composição de seu fluido vítreo fotônico imprimível, (Mg) para os de composição KLBMg e (Al) para os de composição KLBMgAl, mais seu íon dopante (Eu^{3+} - Tb^{3+} - Tm^{3+}). IMg- Eu^{3+} , IMg- Tb^{3+} , IMg- Tm^{3+} , IAl- Eu^{3+} , IAl- Tb^{3+} , IAl- Tm^{3+} , IAl- $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ e IAl- $\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Para as provas de conceito deste trabalho, cada técnica de caracterização de materiais utilizada teve uma função específica, como por exemplo, para identificação de alteração nas estruturas vítreas das amostras durante todas as etapas de desenvolvimento do material, desde a forma bulk passando pela etapa pó e fluido até o produto final impresso.

As amostras foram caracterizadas pelos seguintes métodos:

4.3.1 Análise térmica diferencial (DTA)

O comportamento térmico do material na forma de pó, foi estudado utilizando-se análise térmica diferencial. Foram utilizadas 5 mg de amostra na forma de pó em cada medida, com granulometria controlada ($< 75 \mu\text{m}$), sob fluxo constante de nitrogênio (vazão de 20 mL/min) e com razão de aquecimento de 10 °C/min, numa faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C.

As medidas foram realizadas em equipamento DTA - 50 SHIMADZU, usando cadinhos de platina (Pt), tanto contendo a amostra, como contendo alumina como referência. As análises foram realizadas no laboratório do grupo de pesquisa LandFoton, do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises para confirmação da natureza vítrea do material, e o monitoramento de eventual aparecimento de fase cristalina durante todo o processo, até a etapa de impressão, foi feito através da difração de raios-X das amostras em

pó dos vidros fotônicos com granulometria ($< 75 \mu\text{m}$), e dos materiais impressos em substrato de lâmina de vidro.

As medidas foram realizadas em equipamento de difratômetro de raios-X ADVANCE D8 modelo Bruker, utilizando-se a linha $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Foram realizados os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para as etapas de processamento do material desenvolvido, sendo usado no modo de refletância total atenuada (ATR) para os vidros fotônicos impressos.

Todos os espectros foram obtidos em um equipamento PerkinElmer Precisely, modelo Spectrum 400, com um cristal de ZnSe. Os espectros foram registrados na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} após processamento de 64 varreduras, com uma resolução espectral de 5 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

Para verificar a distribuição de tamanho dos grãos depositados pela impressora no substrato e o estudo da fixação do material impresso sob o substrato, foram necessárias as seguintes caracterizações:

4.3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi utilizada para obter imagens da distribuição dos grãos vítreos nas camadas de material vítreo impresso no substrato pela DMP 2831.

As imagens de AFM foram obtidas com o microscópio EasyScan-55 (Nanosurf), indicado para a análise de áreas de até $10 \times 10 \mu\text{m}$ e estruturas de até $1.8 \mu\text{m}$ de altura, com resolução nominal de até $1,5 \text{ \AA}$ no plano (x-y), e $0,3 \text{ \AA}$ em altura (z). Para análise de grandes áreas (até $110 \times 110 \mu\text{m}$), utilizou-se o Nanosurf EasyScan-57. Ambos possuem cabeça tipo “stand alone”, permitindo análise de

amostras inteiras, sem limite de tamanho, podendo operar no modo estático ou dinâmico (DFM), contraste de fase e espectroscopia de força.

As análises foram realizadas no laboratório do grupo de pesquisa LandFoton, do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter imagens da distribuição e do tamanho dos grãos vítreos impressos no substrato pela DMP 2831. O material impresso foi fixado em porta amostras com fita de carbono e secos em dessecador por 24 h, em seguida as superfícies impressas foram metalizadas com ouro de modo a se obter um filme de 10 nm de espessura, utilizando o SC 701 Quick Coater.

Na aquisição das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o MIRA3 LMH Schottky FE-SEM (Tescan), do Laboratório de Microscopia Eletrônica – Departamento de Física – UFPE. Utilizando aceleração de 10 kV sob diferentes magnificações.

4.3.6 Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi utilizada para obter imagens ampliadas das camadas de material vítreo depositadas no substrato, para avaliação da fixação do material impresso após tempo de deposição. As imagens foram obtidas com o microscópio óptico portátil KKmoon com ampliação de 100x, no laboratório LandFoton, do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE).

Para identificar alguma alteração na propriedade de luminescência das amostras vítreas durante todas as etapas de desenvolvimento do material e durante os testes de termometria óptica foram utilizadas as seguintes técnicas descritas a seguir.

4.3.7 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão das amostras vítreas dopadas com íons de térbio, európio e túlio, foram obtidos em um espectrômetro Fluorolog FL1039/40 (Horiba Jobin-Yvon), equipado com lâmpada de xenônio, no laboratório BSTR, do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE).

Para determinação dos melhores comprimentos de onda de excitação de cada amostra, os espectros de excitação foram realizados de forma padrão, fixando-se o comprimento de onda de observação da emissão de interesse, e fazendo-se variar o comprimento de onda da radiação de excitação incidente na amostra.

Para o espectro de emissão, fixou-se o comprimento de onda de excitação previamente determinado pelo espectro de excitação para a transição de interesse em função do dopante da matriz analisada e faz-se varrer o comprimento de onda de observação da emissão.

Para as amostras analisadas em solução, utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, com paredes transparentes na região espectral do visível e UV de excitação. Essa foi posicionada no equipamento a 90° da luz incidente. As amostras sólidas em pó e bulk foram fixadas em fitas de carbono e posicionadas em porta-amostra a 45° do feixe de luz incidente.

4.3.8 Coordenadas de cor e diagrama de cromaticidade

As coordenadas de cor das luminescências obtidas dos materiais vítreos sob excitação UV foram determinadas com o *software SpectraLux 3.0*, desenvolvido no grupo de pesquisa landfoton (SANTA CRUZ; TELES, 2004-2017). Foi utilizada a faixa de comprimentos de onda de 400 a 720 nm dos espectros de emissão adquiridos no espectrômetro fluorolog FL1039/40 (Horiba Jobin-Yvon).

4.3.9 Ensaios de termometria óptica

Foi realizado um estudo da relação entre a variação da temperatura e a intensidade das transições dos íons dopantes do material desenvolvido na forma

bulk e impressa, através dos espectros de emissão registrados sob excitação de 365 nm, variando-se a temperatura.

Apesar do material funcional poder ser utilizado até a temperatura de transição vítrea (T_g), para a prova de conceito, variou-se a temperatura de 30 °C a 100 °C. As medidas foram realizadas em um aparato, desenvolvido pela autora, composto por um espectrômetro Maya 2000 acoplado a uma fibra óptica, a um monocromador com uma lâmpada de xenônio (365 nm) e um termostato digital.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos com equipamento de maior resolução, a mesma investigação foi realizada no espectrômetro Fluorolog FL1039/40 (Horiba Jobin-Yvon) conectado a uma chapa de aquecimento e um controlador de temperatura, no laboratório BSTR, do Departamento de Química Fundamental (DQF-UFPE).

5 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as duas provas de conceito (PoC). A primeira parte apresenta a obtenção e caracterização dos materiais vítreos fotônicos na sua forma bulk, fluido e impressos *layer by layer*, em impressora DoD Inkjet, capazes de emitir com eficiências as cores-luz primárias e secundárias pelo material codopado, com caracterização termoanalítica, difração de raios-X e espectroscópica.

Na segunda parte do trabalho serão apresentados os ensaios de termometria óptica, a partir da avaliação da correlação da temperatura com as intensidades relativas das transições de emissão dos íons lantanídeos das amostras dos materiais vítreos fotônicos multidopados, na forma de bulk e impressos.

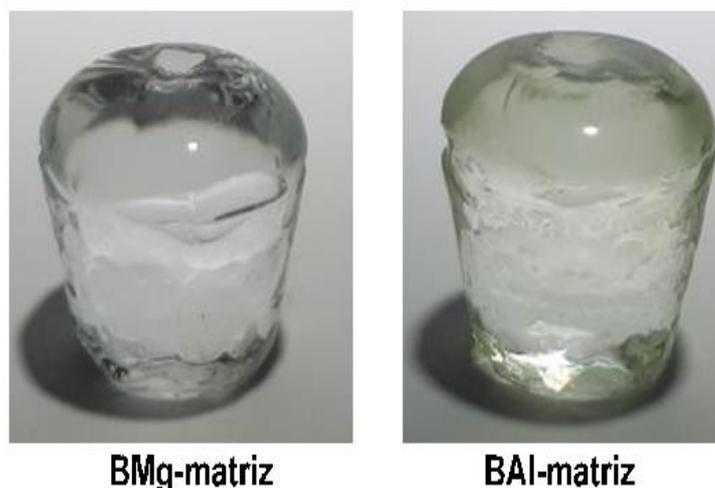
Cada técnica de caracterização utilizada teve uma função muito específica associada às Provas de Conceito avaliadas, e essas funções serão descritas no decorrer deste capítulo.

5.1 DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL VÍTREO FOTÔNICO

5.1.1 Material Vítreo na forma massiva (bulk)

As amostras vítreas obtidas na forma bulk a partir das matrizes sintetizadas (BMg-matriz e BAl-matriz, figura 20), de composições KLBMg: [7,2K₂CO₃–13,2Li₂CO₃–68,4H₃BO₃–11,2MgF₂] e KLBMgAl: [7,2K₂CO₃–13,2Li₂CO₃–68,4H₃BO₃–11,2MgF₂–1AlF₃] respectivamente, apresentaram alta transparência, homogeneidade e são visivelmente isentas de bolhas ou cristalização, importantes características para o desenvolvimento de materiais fotônicos.

Figura 20. Amostras das matrizes BMg-matriz e BAl-matriz na forma bulk



Fonte: A autora (2020)

Sob excitação ultravioleta (365 nm), As amostras vítreas na forma bulk quando monodopadas com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Tm^{3+} , apresentaram luminescências características de seu íon dopante, obtendo as cores luz primárias RGB e quando dopadas com combinações binárias ou ternárias destes íons apresentaram luminescência característica das combinações, obtendo cores luz secundárias. Todas as amostras foram descritas na tabela 3.

Tabela 3- Características luminescente das amostras bulks selecionadas.

Composição	Dopagem (mol%)			Cor luz/sob UV (365 nm)
	EuF_3	TbF_3	TmF_3	
BMg-Matriz	----	---	---	Incolor
BMg- Eu^{3+}	1%			Vermelho
BMg- Tb^{3+}		1%		Verde
BMg- Tm^{3+}			1%	Azul
BAl-Matriz	----	---	---	Incolor
BAl- Eu^{3+}	3%			Vermelho
BAl- Tb^{3+}		3%		Verde
BAl- Tm^{3+}			3%	Azul
BAl- Eu^{3+} Tb^{3+} Tm^{3+}	0,15%	0,3%	0,4%	Branco
BAl- Tb^{3+} Tm^{3+}		0,3%	0,3%	Ciano

Fonte: A autora (2020)

5.1.2 Fluido vítreo imprimível

Todos os “fluidos vítreos” testados e selecionados (tabela 2) são dispersões das partículas vítreas na forma de pó com tamanhos menores que 21 μm . Esses

fluidos apresentaram-se incolores e sob excitação UV de 365 nm emitem luminescência igual ao do seu vidro precursor, indicando não haver perdas não radiativas da luminescência via osciladores O-H e C-H dos fluidos.

Observou-se que as amostras vítreas impressas a partir dos fluidos testes com 100 mg de pó vítreo disperso não apresentaram luminescência detectável, após os testes de impressão. Provavelmente este resultado se deve à pouca quantidade de pó vítreo disperso nos fluidos testes, o que sugere uma menor quantidade de grãos jateados pelos bicos de impressão.

As amostras vítreas impressas dos fluidos testes com 200 mg de pó vítreo e de combinação binária EtOH + MEG, também não apresentaram luminescência após os testes de impressão. Este resultado se deve à má imprimibilidade do fluido, apesar da combinação binária EtOH + MEG atender aos parâmetros físico-químicos exigidos pela impressora. No entanto, as amostras vítreas impressas a partir dos fluidos testes (tabela 2.T7 e T15), com 200 mg de pó vítreo disperso no sistema binário de 3,5 mL de DMSO + 1,5 mL de MEG, apresentaram excelente luminescência nos testes de impressão.

Na composição do sistema binário selecionado, o Monoetilenoglicol (MEG) atua na regulação dos parâmetros físico-químicos do fluido, por possuir os melhores parâmetros de viscosidade, tensão superficial, densidade e pressão de vapor para a utilização na impressora DMP 2831, além de seu potencial uso como estabilizador da dispersão e o dimetilsulfóxido (DMSO) atua na dispersão do material vítreo. A Tabela 4 apresenta a composição dos fluidos imprimíveis finais desenvolvidos neste trabalho.

Tabela 4- Composição dos fluidos complexos imprimíveis

Amostra (Fluido)	*Pó Vítreo (mg)	DMSO (mL)	MEG (mL)	Emissão (sob UV- 365 nm)
FMg-Tb ³⁺	200	3,5	1,5	Verde
FMg-Eu ³⁺	200	3,5	1,5	Vermelho
FMg-Tm ³⁺	200	3,5	1,5	Azul
FAI- Tm ³⁺	200	3,5	1,5	Azul
FAI- Tb ³⁺	200	3,5	1,5	Verde
FAI- Eu ³⁺	200	3,5	1,5	Vermelho
FAI- Eu ³⁺ Tb ³⁺ Tm ³⁺	200	3,5	1,5	Branco
FAI- Tm ³⁺ Tb ³⁺	200	3,5	1,5	Ciano

*partículas < 21 μ m

Fonte: A autora (2020)

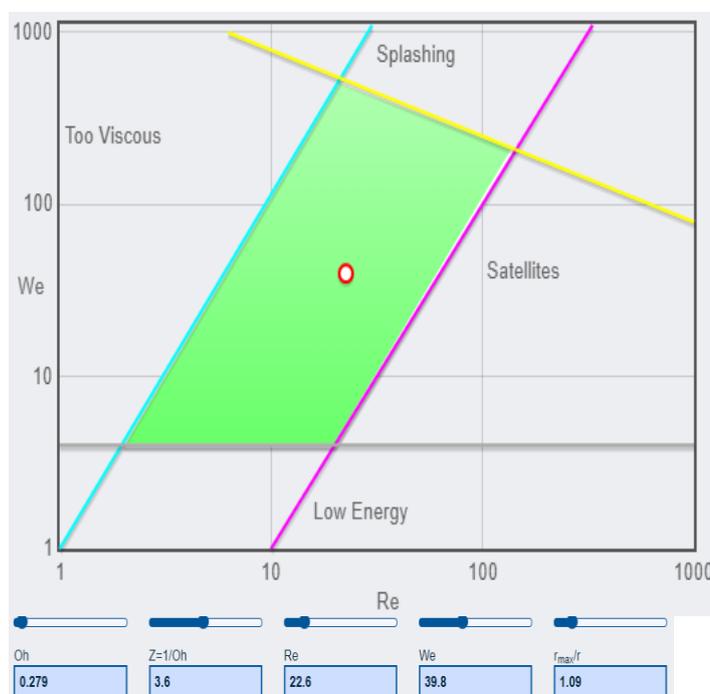
5.1.3 Determinação dos parâmetros de impressão - DMP 2831

Os coeficientes físicos adimensionais (números de Reynolds (Re), Weber (We) e Ohnesorge (Oh) que permitem ajustar o fluido para a impressão, foram calculados em função dos parâmetros físico-químicos (viscosidade, tensão superficial, densidade e pressão de vapor) do sistema binário MEG/DMSO e traçados no gráfico *on line* via Web (ABBOTT, 2018).

A coordenada final do fluido FAI-Tb³⁺, otimizado e preparado para a impressão DoD dos vidros pulverizados, foi indicada no gráfico pelo círculo vermelho quase ao centro da região em verde, definida como a região de imprimibilidade, na Figura 21.

Conforme constatado, as coordenadas do fluido FAI-Tb³⁺ otimizado situa-se numa região privilegiada de imprimibilidade, que permite a formação de gotas estáveis e com boa ejetabilidade. Os parâmetros utilizados foram obtidos de acordo com Naidu, Rao e Subha (2002) e o valor da velocidade foi calculado pela equação 10 ($v_{min} = (4\gamma/\rho d_n)^{1/2}$).

Figura 21 - Coordenada (Re , We) do fluido FAI-Tb³⁺, calculada em aplicativo on-line.



Fonte: A autora, calculado a partir de Abbot (2018)

Após otimizar os parâmetros de microfluídica do material, foram feitos testes de impressão para determinação dos parâmetros práticos adequados para impressão dos sistemas vítreos desenvolvidos na DMP2031.

5.1.4 Impressão otimizada dos Fluidos

Iniciou-se a forma de onda de tensão nos atuadores piezoelétricos com base nos padrões do fluido-modelo da Dimatix, ajustando-a para o novo fluido otimizado. Os algoritmos de controle (tabela 5) são responsáveis pela qualidade de impressão, pela ejeção do fluido e pelo tempo de vida útil dos cartuchos.

Para obtenção de uma boa deposição do fluido de baixa viscosidade, a Fujifilm (FUJIFILM DIMATIX, 2010) recomenda declives pequenos e patamares longos, pois com a diminuição da velocidade de ejeção do fluido evitam-se processos de turbulência.

Tabela 5- Parâmetros otimizados para cartuchos e ciclos de limpeza dos sistemas impressos

Parâmetros	Impressão
DDP [V]	26
Fmax [kHz]	5
Temperatura do cartucho [°C]	30
Ciclos de limpeza (início e durante o jato)	2; 1, correr a cada 5 s
Temperatura da placa [°C]	60
Tempo de espera entre camadas [min]	15

Fonte: A autora (2020)

O mecanismo piezoelétrico para os parâmetros de cartucho (Tabela 6) envolve as seguintes etapas:

A – DDP constante sem fluxo de fluido;

B - Diminuição da DDP aplicada para injeção do fluido na antecâmara de jateamento, caracterizado como um pulso trapezoidal de tensão negativa. Aqui, o nível de injeção do fluido máximo deve ter alta velocidade;

C - Aumento da DDP aplicada para início da ejeção do fluido - com um pulso trapezoidal de tensão positiva, fez-se a diminuição do nível para ter menores declives, isto é, menor velocidade para injeção da gota;

D - Diminuição controlada da DDP para garantir a formação da gota com mínima turbulência, ou seja, diminuição do tempo do patamar para evitar a entrada do fluxo de ar nos bicos de jateamento, evitando processos de cavitação.

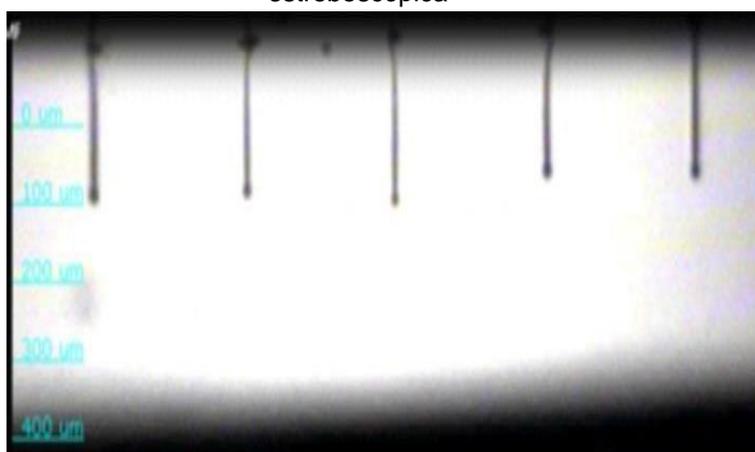
Tabela 6- Parâmetros otimizados para algoritmos de controle dos Sistemas impressos

	Nível (%)	Declive	Duração (μ s)
A – DDP constante	7	0,55	4,224
B – Injeção do fluido	33	1,00	0,96
C – Ejeção do fluido	73	1,00	1,088
D – Diminuição da DDP	100	0,85	2,048

Fonte: autora.

Os pulsos aplicados nos atuadores piezoelétricos para ejeção da gota foram definidos e otimizados de forma empírica a partir dos ajustes dos parâmetros de cartucho e algoritmos de controle, guiando-se pela observação da formação das gotas na câmera estroboscópica (*DropWatcher*) (Figura 22) para monitoramento e controle da qualidade da ejeção.

Figura 22 -Imagem da formação das gotas do FAI-Tb³⁺ registrada pela câmera estroboscópica



Fonte: A autora (2020)

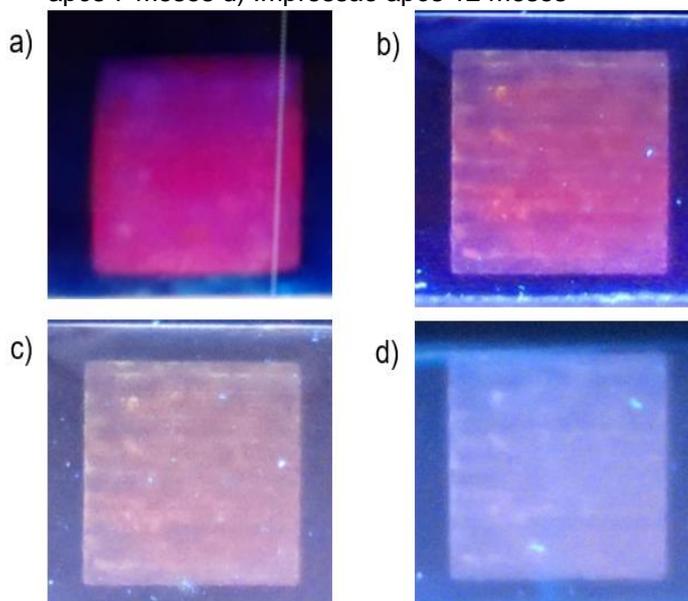
5.1.5 Substrato

Três tipos de substratos foram testados com o objetivo de se avaliar qual deles apresentaria uma melhor interação com o fluido de impressão, além de manter as propriedades luminescentes específicas do fluido após impresso.

Entre os substratos testados, a lâmina de vidro de silicato teve uma interação razoável com a amostra FAI-Eu³⁺. Foram impressas 20 camadas desta amostra, na forma de um quadrado de 1 cm de lado, como molde digital, e a luminescência manteve-se mesmo após a evaporação do fluido carreador.

No entanto, o material impresso apresentou perda gradativa da luminescência com o passar do tempo, chegando à perda total da luminescência após 12 meses de impresso (teste de gaveta), conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Perda gradativa da luminescência da amostra IAI-Eu³⁺ em lâmina de vidro de silicato. a) Impressão após evaporação do fluido carreador; b) Impressão após 3 meses; c) Impressão após 7 meses d) Impressão após 12 meses



Fonte: A autora (2020)

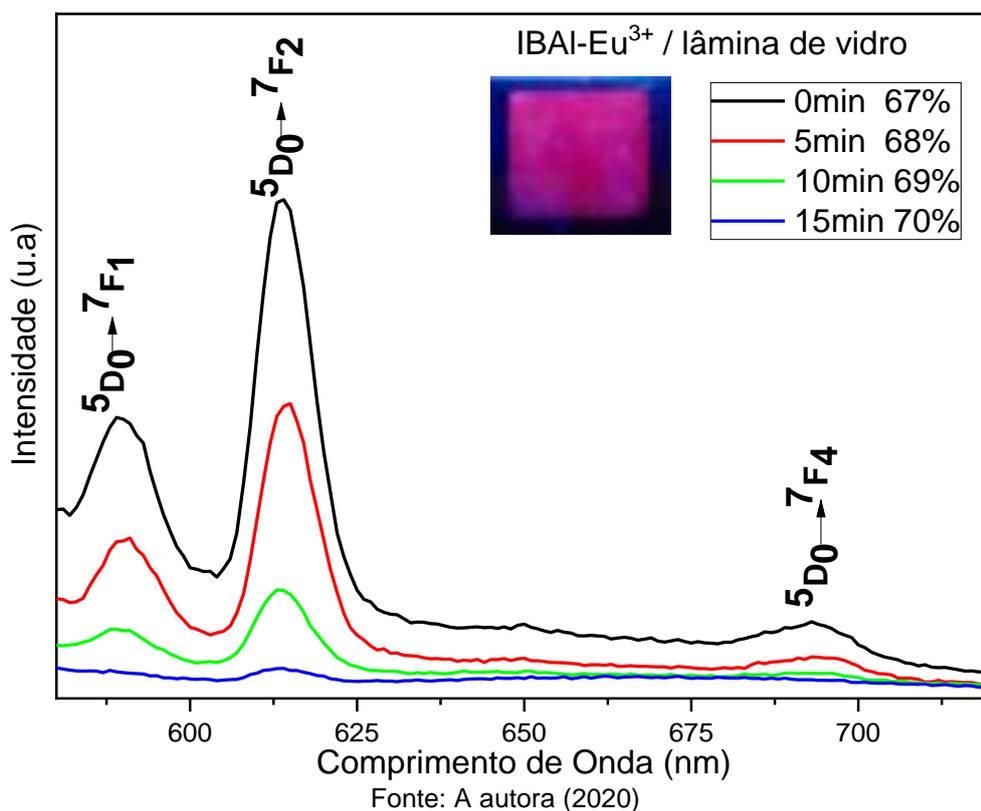
Após a perda de luminescência do material impresso nas lâminas de vidro silicato, foram feitas duas suposições para causa do problema. Na primeira, é sugerido que devido à amostra impressa ser constituída por micropartículas de vidro, com uma maior superfície de contato, osciladores O-H da umidade do ar estariam suprimindo a luminescência dos íons dopantes opticamente ativos do material impresso.

Para investigar a primeira hipótese foi desenvolvido um sistema para testar a relação da umidade com a intensidade de emissão do material impresso, descrito e demonstrado no apêndice A.

Simulando a aceleração do efeito, a amostra impressa foi exposta à alta umidade por um tempo de 5 min, e após exposição a amostra é levada ao espectrômetro (Horiba Jobin-Yvon) para medir seus espectros de emissão, sendo o processo repetido por 4 vezes, aumentando o tempo de exposição a cada 5 min e com isso a porcentagem de umidade do sistema.

Na figura 24, foi observada a diminuição da intensidade de emissão dos espectros de luminescência da amostra IAI-Eu³⁺ em função do aumento do tempo de exposição à umidade, a uma temperatura de 23 °C.

Figura 24 - Espectros de emissão da amostra IAI-Eu³⁺ em função a exposição à umidade.

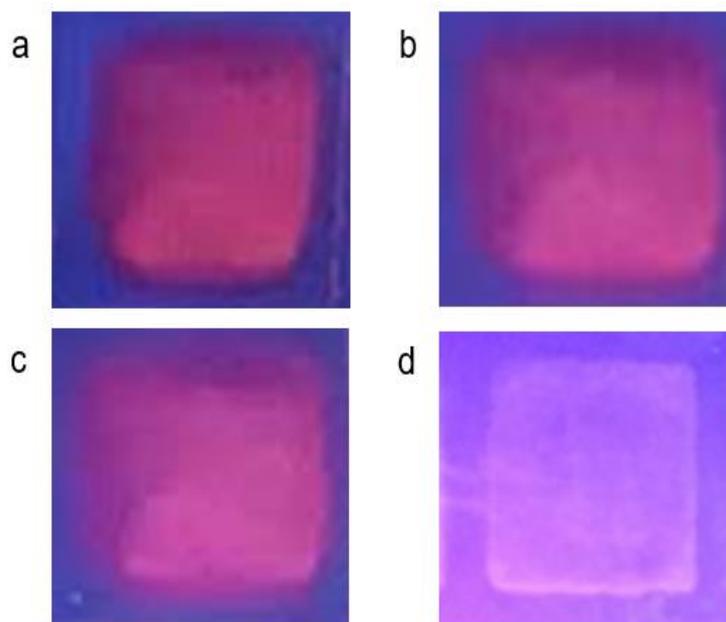


A amostra foi levada a uma estufa a 100 °C por 60 min. porém, não recuperando sua luminescência. Este fato talvez implique em outros fatores que tenham influenciado na perda irreversível de luminescência do material impresso, submetido à alta umidade.

A segunda hipótese sugere uma má aderência das micropartículas de vidro ao substrato após evaporação do fluido carreador, diminuindo a luminescência da amostra com eventual perda de material por erosão. Para testar essa hipótese, a lâmina de vidro de silicato foi submetida a um tratamento ácido para aumento de rugosidade superficial, com vistas a uma melhor fixação do material fotônico.

No novo substrato foram impressas 20 camadas do fluido FAI-Eu³⁺. O substrato testado apresentou uma boa interação com o fluido, mantendo a luminescência por 9 meses após impressão, que persistiu por 18 meses, como mostrado na figura 25.

Figura 25 - Luminescência da amostra IAI-Eu³⁺ em lâmina de vidro de silicato tratadas com ácido, em a) Impressão após evaporação do fluido carreador; b) Impressão após 5 meses; c) Impressão após 9 meses d) Impressão após 18 meses.

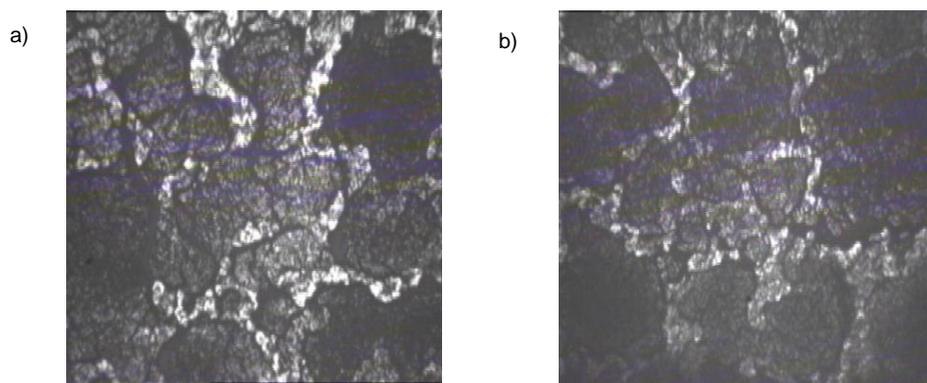


Fonte: A autora (2020)

As amostras impressas em substratos de lâminas de vidro com e sem tratamento ácido foram observadas em um microscópio óptico com aumento de 100 vezes. Através das imagens, foi identificado nas duas amostras uma redução gradativa do volume de micropartículas vítreas impressas, em função do tempo.

Essas observações indicam uma má aderência das partículas vítreas a esses substratos. Esse desprendimento foi observado ao comparar as imagens 26a e 26b da amostra IAI-Eu³⁺ em lâmina de vidro sem tratamento ácido, fotografadas com um intervalo de tempo de 3 meses.

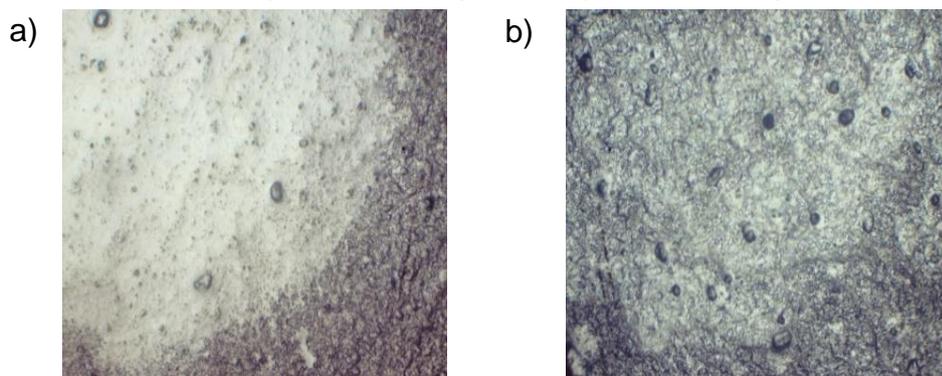
Figura 26 - Imagens do microscópio óptico: amostra IAl-Eu³⁺ em lâmina de vidro



Fonte: A autora (2020)

Este desprendimento também foi observado ao comparar as imagens 27a e 27b da amostra IAl-Eu³⁺ em lâmina de vidro com tratamento ácido. Porém essa amostra apresentou maior tempo de fixação dos grãos vítreos ao substrato rugoso. As fotografias tiveram um intervalo de tempo de 9 meses.

Figura 27 - Imagens do microscópio óptico: amostra IAl-Eu³⁺ em lâmina de vidro com tratamento ácido a) 5 meses de impressa e b) 9 meses de impressa.



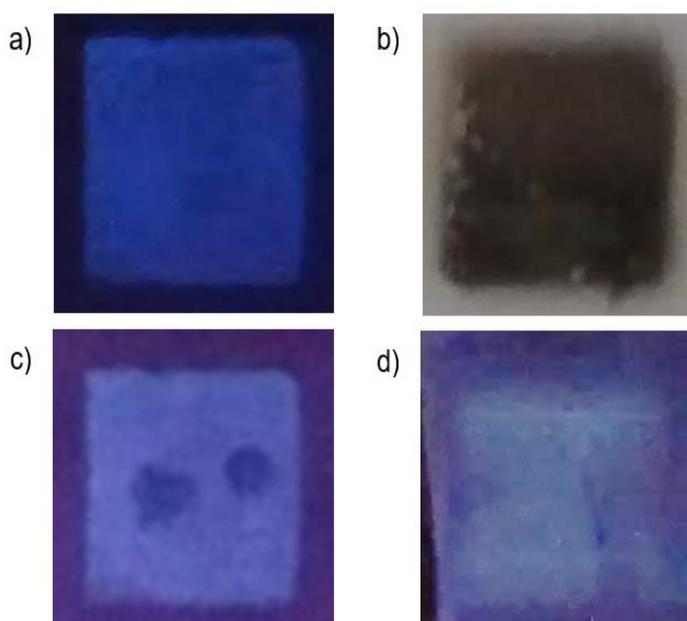
Fonte: autora

Na busca de melhorar a aderência do material impresso ao substrato de lâminas de vidro, foram realizados testes de sinterização. Os testes pretendiam promover a união das micropartículas vítreas através da sua temperatura de sinterização, sem chegar à fusão do material.

Foram realizados testes de sinterização nas amostras IAl-Tm³⁺. Essas foram levadas a mufla e aquecidas até a temperatura de sinterização do vidro, entre 550 °C a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-a por aproximadamente 30 min nesta temperatura. Após serem sinterizadas, as amostras foram resfriadas no próprio forno até temperatura ambiente.

A amostra IAl-Tm³⁺ apresenta intensa luminescência na região do azul (Figura 28a) antes da sinterização. Após a tentativa de sinterização foram observados sinais de decomposição (Figura 28b), provavelmente porque o fluido carreador não havia evaporado por completo. Na segunda tentativa (Figura 28c e 28d), a amostra IAl-Tm³⁺ apresentou moderada luminescência no azul antes da sinterização. Após o teste a amostra foi observada sem luminescência.

Figura 28 - Amostra IAl-Tm³⁺ a) sob radiação UV; b) sinterizada, com sinais de decomposição; c) segunda amostra, sob radiação UV d) sinterizada, sem luminescência

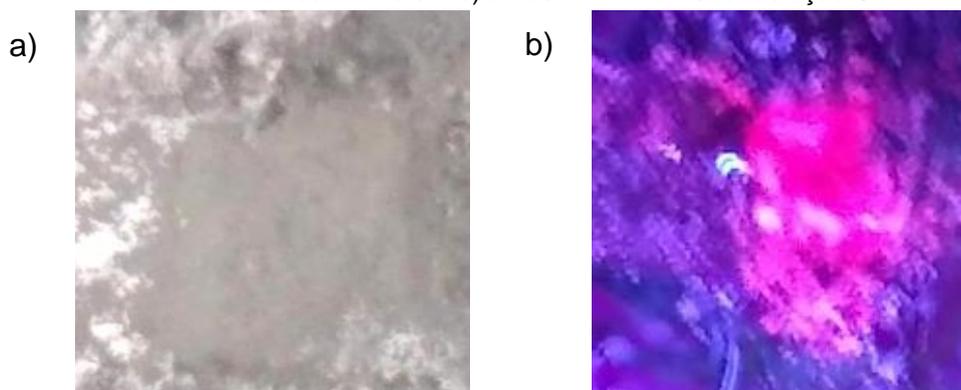


Fonte: A autora (2020)

A terceira opção de substrato testado foi utilizada uma folha de papel alumínio borrifada com fixador capilar comercial, comumente utilizado para fixação de impressões 3D por fusão de filamento (FDM). Esse processo resultou em uma boa fixação das micropartículas após evaporação dos fluidos, mantendo a luminescência da amostra impressa.

A impressão pode ser visualizada na Figura 29, e a perda da forma geométrica quadrada do molde digital impresso se deve ao entupimento de alguns bicos de impressão, comprometendo a reprodução do molde digital.

Figura 29 - Fluido impresso em folha de papel alumínio com fixador capilar comercial em a) amostra IAl-Eu³⁺ em luz comum e em b) amostra IAl-Eu³⁺ sob radiação UV



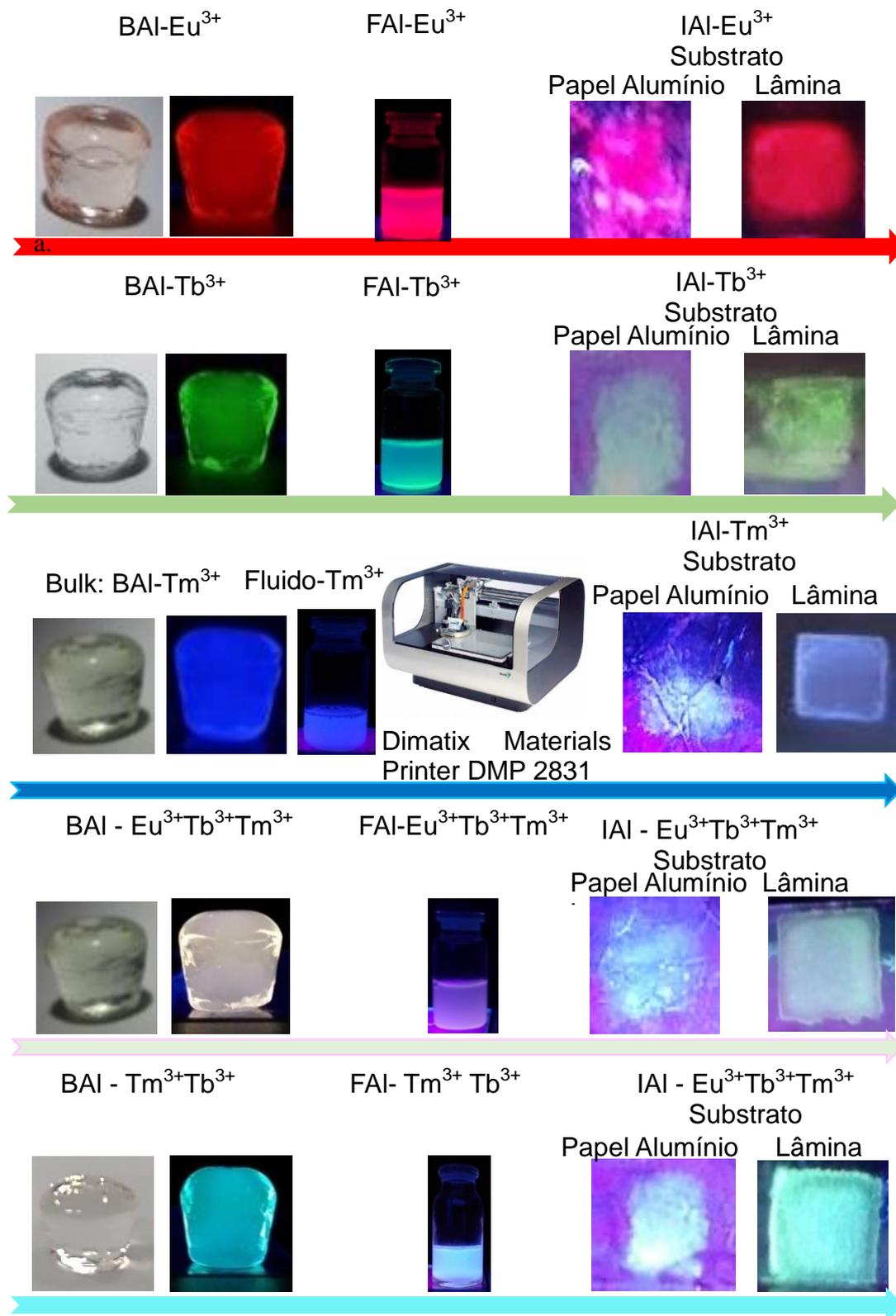
Fonte: A autora (2020)

Apesar das dificuldades encontradas nesta primeira parte do trabalho, foram obtidos os parâmetros de impressão necessários para otimização dos fluidos (Tabelas 5 e 6). Todos os fluidos desenvolvidos foram impressos pela impressora DoD Inkjet.

As melhores impressões foram dos fluidos otimizados por 200 mg de pó vítreo (partículas < 21 μ) dispersos em 3,5 ml de DMSO mais 1,5 ml de MEG, depositados em substratos de vidro tratados com ácido ou papel alumínio recoberto com fixador capilar. Esses substratos apresentaram melhor e maior tempo de fixação das partículas vítreas.

Na Figura 30, observa-se o esquema dos materiais vítreos fotônico: dopados (a,b,c) ou multi-dopados (d,e) com os íons Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺, em suas três etapas de produção - Vidro "bulk", fluido fotônico imprimível e material impresso - emitindo a cor-luz característica de seus íons dopantes sob excitação UV de 365 nm, independente da etapa de produção.

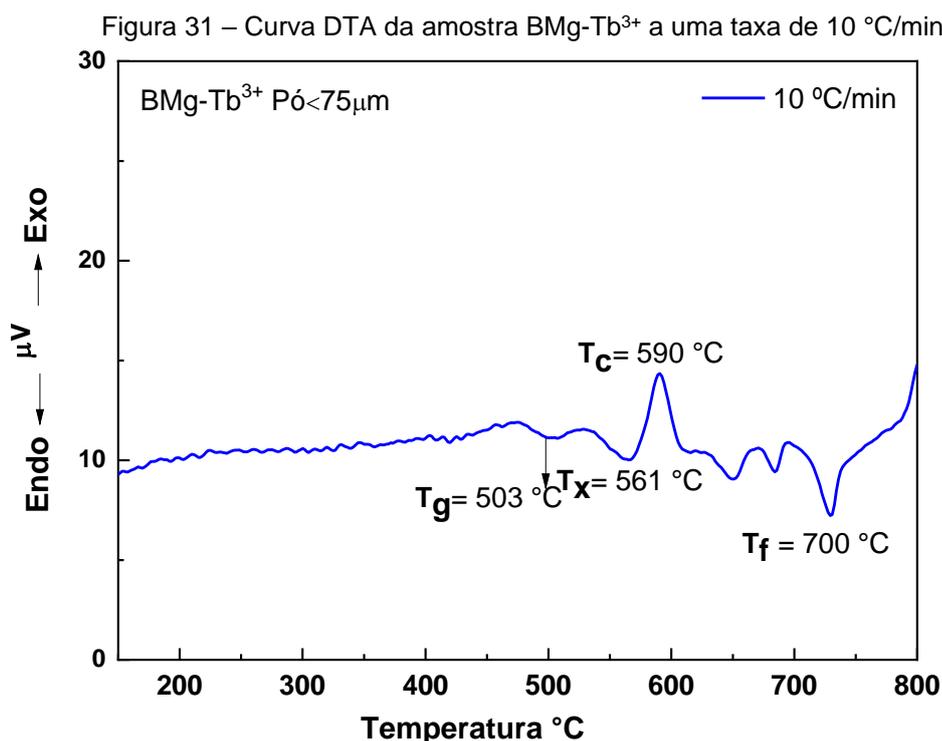
Figura 30 - Esquema das etapas de desenvolvimento para obter o material fotônico impresso.



Fonte: A autora (2020)

5.2 ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAIS (DTA)

Na Figura 31 pode-se observar a curva de DTA da amostra BMg-Tb³⁺ na forma de pó com granulometria menor que 75µm. A análise foi feita com a taxa de aquecimento de 10 °C/min, destacando-se as temperaturas características do material.

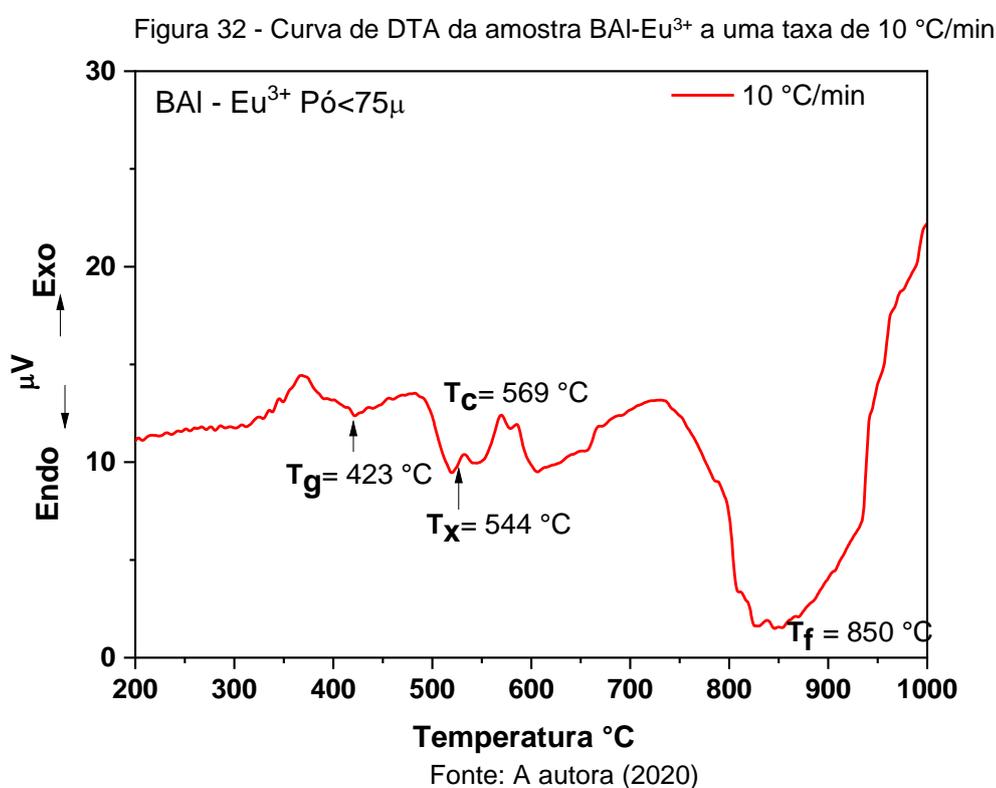


Fonte: A autora (2020)

Nesta composição, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi registrada em 503 °C, a temperatura de início da cristalização (T_x) em 561 °C e a de cristalização (T_c) em 590 °C. A fusão do material é incongruente, não sendo possível se estabelecer um ponto de fusão único e o mínimo do vale endotérmico (T_m) associado à fusão foi registrado em 732 °C, tomando-se o início do vale como uma temperatura de fusão (T_f) em 700 °C.

Essa fusão incongruente indica que toda a matriz vítrea não fundir simultaneamente, sendo os três vales associados a três fases que fundem separadamente. Um desses vales poderia ser referente ao lantanídeo, se este estivesse em uma concentração maior, no entanto, o mesmo está em baixa concentração, atuando apenas como dopante no vidro.

A curva de DTA da amostra BAI-Eu³⁺ na forma de pó com granulometria menor que 75 µm é apresentada na Figura 32. A análise foi feita com e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi observado uma diminuição nas temperaturas características T_g (423 °C), T_x (544 °C) e T_c (569 °C), atribuída a uma maior quantidade de fluoreto na composição da matriz, que resulta na diminuição do grau de *cross linking* de sua rede vítrea (CHENG; WAN; LIANG,1999; GUINHOS, 2002). O ponto de fusão (T_f), por outro lado, mantém-se incongruente, apresetando alargamento do vale endotérmico, não se estabelecendo valor único, mas com o mínimo do vale endotérmico (T_m) deslocado para 850 °C.



Foi feita uma comparação da estabilidade térmica das duas matrizes vítreas desenvolvidas, sendo observado que a amostra BAI-matriz é a melhor hospedeira vítrea para aplicações ópticas, por ser mais estável quanto à desvitrificação espontânea. O valor de $\Delta T = (T_x - T_g)$, mostrado na Tabela 7, pode ser tomado como um parâmetro simples de estabilidade térmica do vidro.

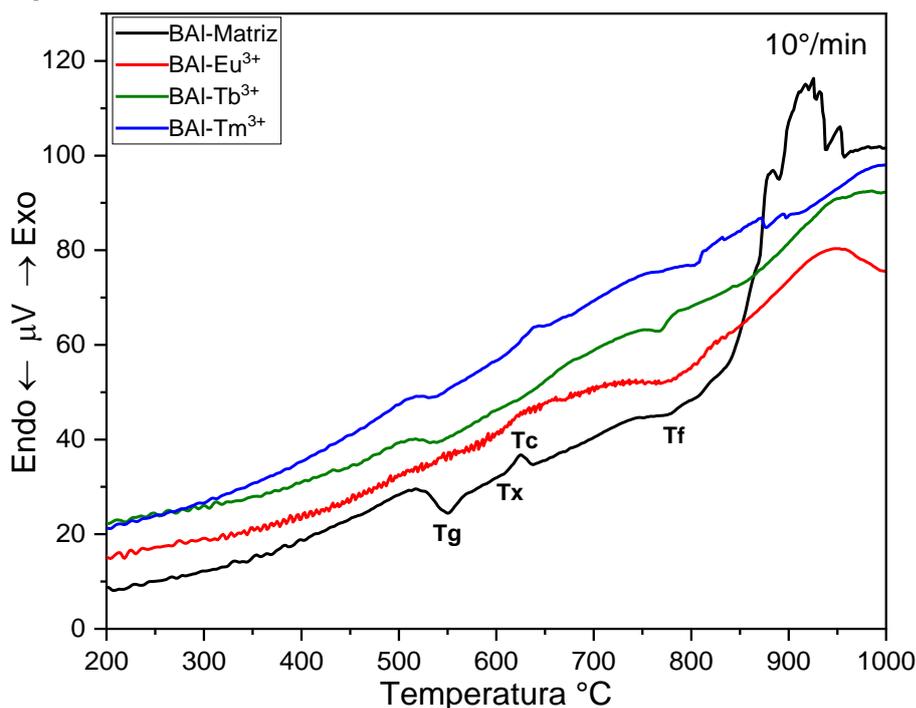
Tabela 7- Cálculo simples de estabilidade das matrizes vítreas sintetizadas.

MATRIZ	T _g °C	T _x °C	ΔT
BMg-Tb ³⁺	503	561	58
BAI-Eu ³⁺	423	544	121

Fonte: A autora (2020)

Foram registradas as curvas de DTA da amostra BAI-Matriz e das amostras BAI-Eu³⁺; BAI-Tb³⁺; BAI-Tm³⁺, na forma de pó com granulometria menor que 75 µm e registradas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As temperaturas características T_g; T_x; T_c e T_f, são indicadas nas curvas de DTA da Figura 33 e listadas na Tabela 8.

Figura 33 - Curva de DTA das amostras BAI-Matriz, BAI-Eu³⁺; BAI-Tb³⁺; BAI-Tm³⁺



Fonte: A autora (2020)

Tabela 8- Temperaturas características T_g e T_c e T_f das amostras vítreas.

Amostra	T _g °C	T _c °C	T _x °C	T _f °C
BAI-matriz	549	624	612	772
BAI-Eu ³⁺	546	661	611	775
BAI-Tb ³⁺	535	672	652	766
BAI-Tm ³⁺	533	643	621	804

Fonte: A autora (2020)

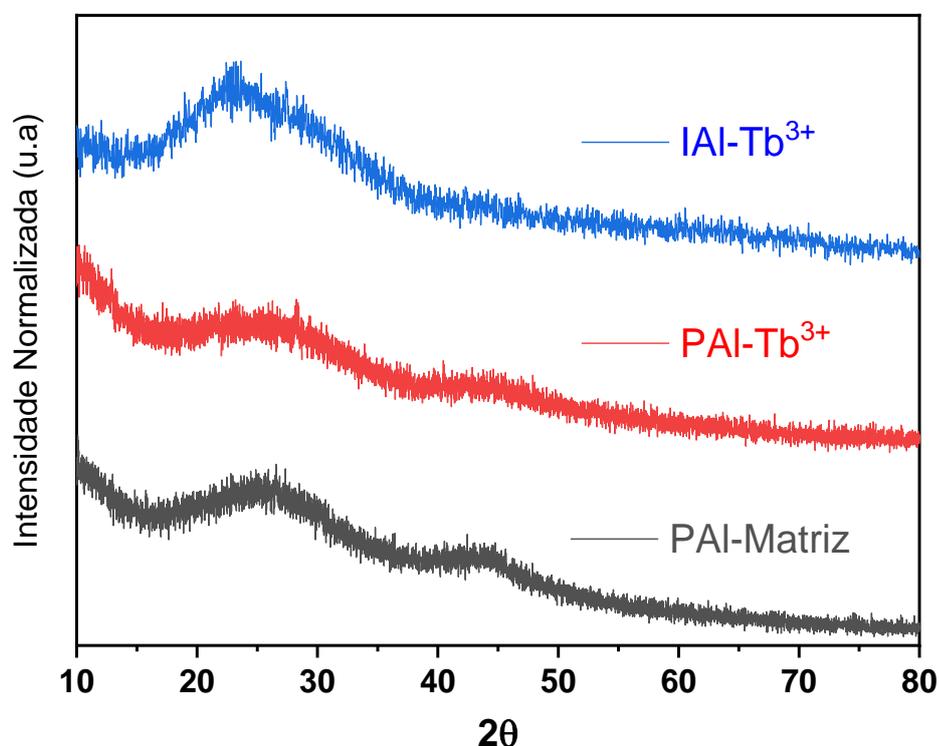
Não foram observadas diferenças significativas nas temperaturas características entre a matriz e as amostras dopadas com íons lantanídeos. Para aplicações como a termometria, o limite máximo de temperatura de operação do dispositivo deve ser estabelecido pela temperatura de transição vítrea do material, já que abaixo desta temperatura não haverá nenhum evento térmico que altere a morfologia do material vítreo utilizado.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Sabe-se que o material vítreo pode se desvitrificar quando submetido a simples pressões. Com isso, fez-se necessário a caracterização de DRX nas amostras vítreas após o processo de trituração, ou seja, nas amostras na forma pó, e também das amostras impressas, para verificar se quando o pó entra em contato com o fluido ocorre alguma desvitrificação do material.

As amostras apresentaram igual comportamento, independente do íon lantanídeo dopante, como observado na Figura 34 nos difratogramas de raios-X das amostras PAI-Tb³⁺ e PAI-Matriz com (granulometria de 25 µm) e IAI -Tb³⁺. Destaca-se que o difratograma do material impresso foi obtido em geometria de ângulo rasante. A ausência de picos de Bragg e a presença de bandas largas em torno de $2\theta=30^\circ$, associadas ao espalhamento de raios-X pelos poliedros de coordenação da rede vítrea em todas as amostras, confirmam a natureza amorfa do material.

Figura 34 - DRX por ATR, para as amostras PAI-Matriz, PAI-Tb³⁺ e IAI -Tb³⁺



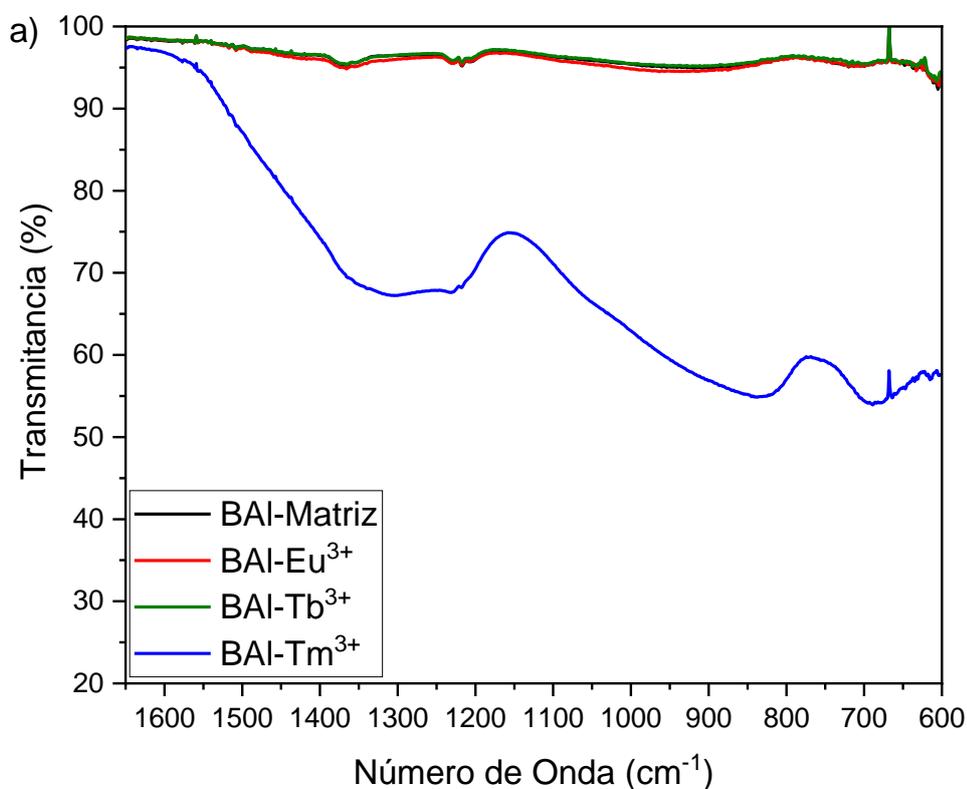
Fonte: A autora (2020)

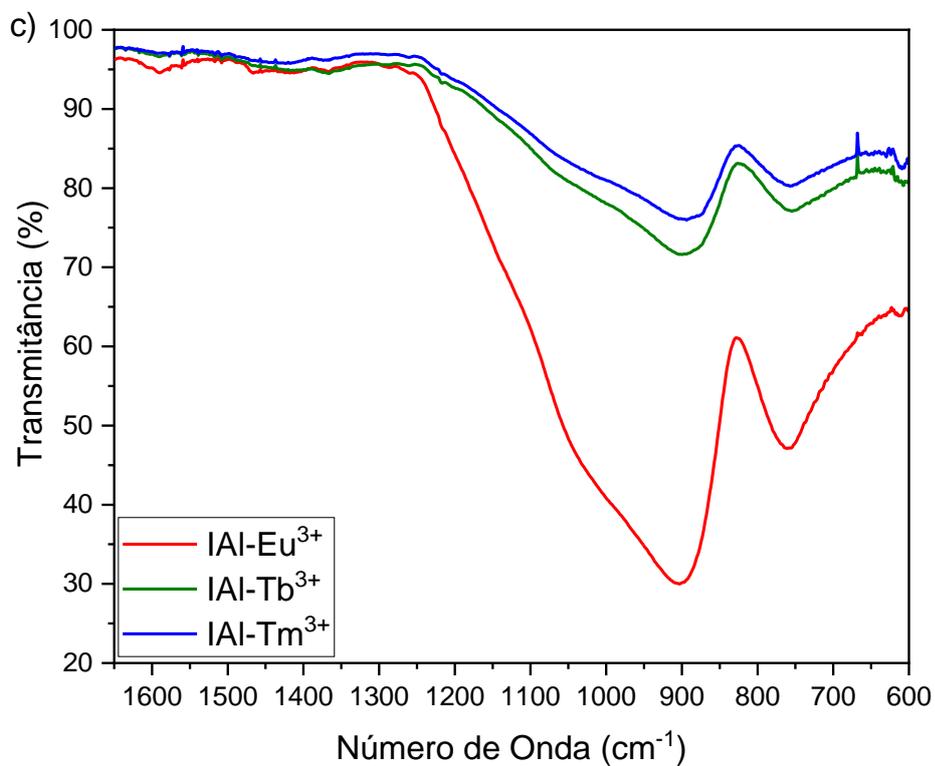
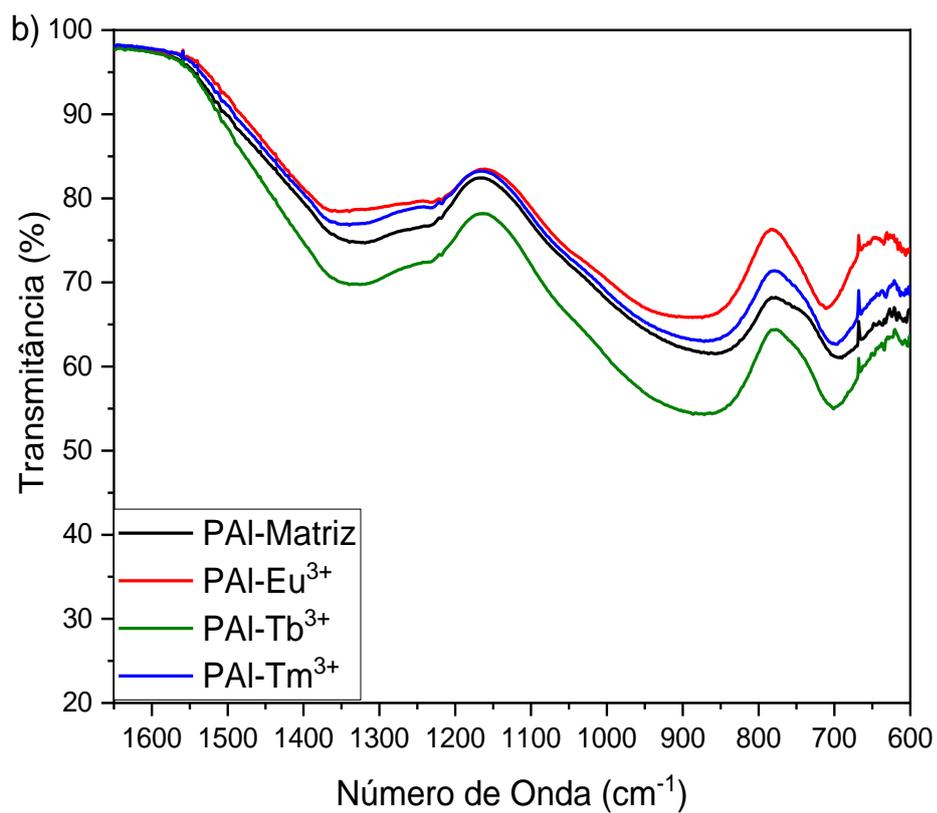
5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras vítreas comparadas em seus três estados de produção (bulk, pó e impressa), são apresentados na Figura 35. São identificadas três bandas características para as amostras vítreas de oxifluoretos, já observadas em vários trabalhos da literatura (KAMITSOS; KARAKASSIDES; CHRYSIKOST, 1987; MOTKE; YAWALE; YAWALE, 2002; JAMALIAH; RAMA MOORTHY; HYO JIN SEO; 2012; ALAJERAMI *et al.*, 2013).

A primeira banda larga está associada ao alongamento assimétrico da ligação B-O das unidades trigonais BO_3 ($1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$). A segunda banda está relacionada ao alongamento da ligação B-O das unidades tetraédricas BO_4 ($800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) e a última banda é atribuída à flexão das ligações B-O-B da rede boro-oxigênio ($600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) (Alajerami, Y. S. M. *et al.*, 2014).

Figura 35 - Espectros de transmitância no infravermelho das amostras fotônico nas formas bulk (a), Pó (b) e impresso (c)





Fonte: A autora 92020)

Como observado nos espectros acima referentes às amostras do material fotônico desenvolvido, independentemente de sua etapa de produção, apresentam

bandas de vibração molecular semelhantes, deduzindo-se que após a impressão do material vítreo em substrato há preservação da sua estrutura e não existe mudança composicional nem evolução microestrutural durante as etapas de processamento.

Não há indicação de nenhuma evolução ou dano tanto no fluido como no material impresso, sendo uma das vantagens de uso da impressora DoD Inkjet por atuadores piezoelétricos, que não necessita de aquecimento do material no processo de jateamento. Na Tabela 9 são resumidas as bandas de vibração observadas e os grupos atribuídos a cada vibração.

Tabela 9- Designações das bandas de infravermelho presente nos espectros dos das amostras do material fotônico desenvolvido

Amostras	Banda de vibração (cm ⁻¹)		
	Alongamento assimétrico B – O (BO ₃)	Alongamento B – O (BO ₄)	Vibração de flexão B – O – B
BAI-Matriz	1375-1229	932	705
BAI-Eu³⁺	1375-1229	932	705
BAI-Tb³⁺	1375-1229	932	705
BAI-Tm³⁺	1315-1233	831	689
PAI-Matriz	1328-1234	860	696
PAI-Eu³⁺	1360-1231	864	710
PAI-Tb³⁺	1339-1233	876	700
PAI-Tm³⁺	1345-1224	870	700
IAI-Eu³⁺	1590-1366	904	706
IAI-Tb³⁺	1590-1366	901	757
IAI-Tm³⁺	1592-1366	901	757

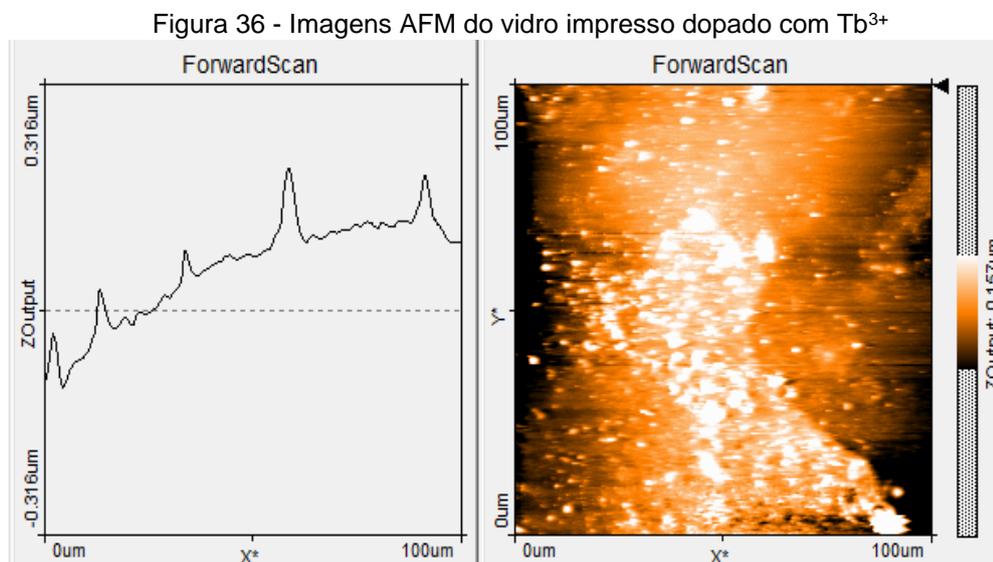
Fonte: A autora (2020)

5.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As caracterizações de AFM e MEV foram realizadas para confirmar que os vidros pulverizados atenderam as recomendações do fabricante da impressora DoD de materiais utilizada, Dimatix DMP2831, quanto ao tamanho dos grãos do pó impresso. Os grãos devem ser um centésimo menor que o tamanho do bico de impressão para evitar aglomeração do pó, e por consequência, obstrução.

A Figura 36 mostra a imagem de microscopia de força atômica (AFM) da amostra IAI-Eu³⁺, impressa com 20 camadas, depositadas em substrato de vidro, mostrando a uniformidade da deposição: à esquerda, o perfil X-Z na posição Y da seta da imagem à direita, mostrando a pequena dimensão dos grãos representados

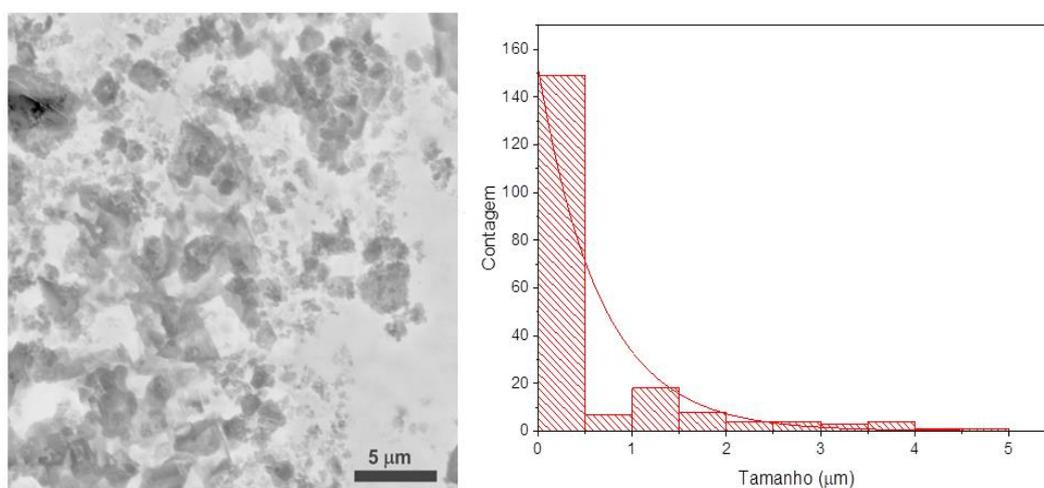
pelos picos em X-Z, e à direita a imagem traçada no plano X-Y, em que a altura Z é dada pelo nível de cor âmbar (mais claro para maior altura em Z, conforme escala de cor ao lado).



Fonte: A autora (2020)

A disposição das micropartículas depositadas por impressora DoD Inkjet em lâminas de vidro foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), indicando partículas de morfologia esférica para a amostra IAI-Eu³⁺, na micrografia da Figura 37 e tamanhos concentrados de forma quase monodispersa, a maioria abaixo de 0.5 μm (gráfico da Figura 37), satisfazendo a ordem de grandeza recomendada pela fabricante da impressora.

Figura 37 - Imagens MEV de micropartículas de vidro em formato esférico(a esquerda) e gráfico da distribuição de tamanho das partículas observadas no MEV(direita)



Fonte: A autora (2020)

5.6 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

As luminescências nas cores primárias vermelha, verde e azul, emitidas respectivamente pelos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , dopantes dos materiais vítreos desenvolvidos nas formas de bulk, pó, fluido e impresso, foram analisadas a partir dos espectros de excitação dos vidros dopados.

Foram monitoradas emissões para geração de luz vermelha em 612 nm, da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ nas amostras contendo Eu^{3+} , para geração de luz verde em 542 nm, da transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ nas amostras dopadas com Tb^{3+} e para geração de luz azul em 453 nm, da transição ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ nas amostras dopadas com Tm^{3+} , mostradas respectivamente na Figura 38 a, b e c.

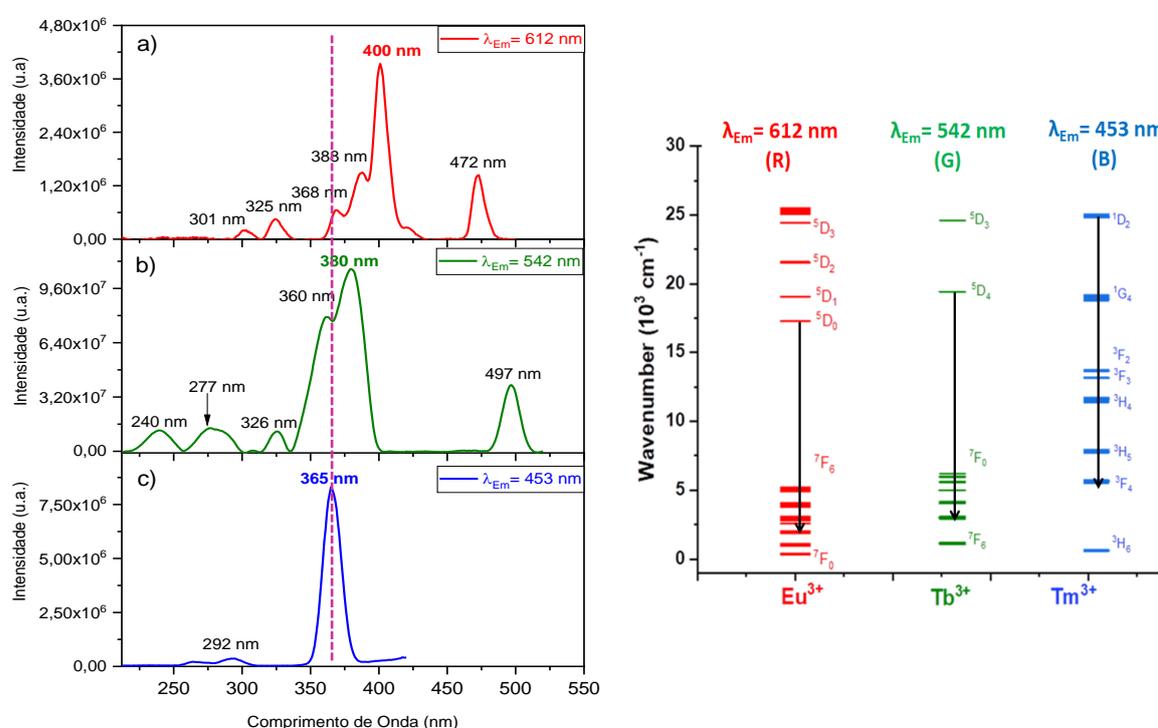
Para emissão em 612 nm, a amostra BAI- Eu^{3+} tem excitação máxima em 400 nm. Neste comprimento de onda, íons Eu^{3+} são levados ao estado excitado ${}^5\text{D}_1$, e a partir deste estado o sistema relaxa não-radiativamente, para o nível ${}^5\text{D}_0$, de onde decai de forma radiativa para os níveis ${}^7\text{F}_J$ gerando luminescência com a transição mais intensa correspondente à ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, utilizada neste trabalho para geração da cor-luz primária vermelha. Outras excitações menos intensas ocorrem para outros estados excitados, como observadas no espectro de excitação apresentado na Figura 38 a.

Para emissão em 542 nm, a amostra BAI- Tb^{3+} tem excitação máxima em 380 nm. Neste comprimento de onda, íons Tb^{3+} são levados ao estado excitado ${}^5\text{D}_3$, e a partir deste estado o sistema relaxa não-radiativamente, para o nível ${}^5\text{D}_4$, de onde decai de forma radiativa para os níveis ${}^7\text{F}_J$ gerando luminescência com a transição mais intensa correspondente à ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, utilizada neste trabalho para geração da cor-luz primária verde. Outras excitações menos intensas ocorrem para outros estados excitados, como observadas no espectro de excitação na Figura 38 b.

Para emissão em 453 nm, a amostra BAI- Tm^{3+} tem excitação máxima em 365 nm. Neste comprimento de onda, íons Tm^{3+} são levados diretamente ao estado excitado emissor ${}^5\text{D}_2$, que decai radiativamente ao estado excitado ${}^3\text{F}_4$, que volta ao estado fundamental ${}^3\text{H}_6$ não-radiativamente, emitindo fóton no infravermelho, ou por relaxação cruzada, populando o nível ${}^1\text{I}_6$ a partir do ${}^1\text{D}_2$.

A luminescência no azul, utilizada neste trabalho como cor-luz primária, é devido à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$. Observa-se no espectro Figura 38 c, outra excitação menos intensa para gerar luz azul, relativa à excitação do nível 1I_6 , em torno de 292 nm, portanto acima do 1D_2 , populando este por decaimento radiativo com emissão no infravermelho ou por relaxação cruzada, já que a transição $^1I_6 \rightarrow ^1D_2$ tem energia próxima à transição $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$ do mesmo íon. Outros mecanismos de transferência de energia competem entre si, envolvendo os níveis 1D_2 e 1G_4 (SILVA, 2001).

Figura 38 - Espectros de excitação (direita) e diagrama (esquerda) dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} (a), Tb^{3+} (b) e Tm^{3+} (c) dopantes do vidro estudado



Fonte: A autora (2020)

5.6.1 Espectros de emissão dos materiais vítreos dopados com Eu^{3+}

Na Figura 39 são mostrados os espectros de emissão das amostras de composição KLBMg dopada com 1% Eu^{3+} e das amostras de composição KLBMgAl dopada 3% Eu^{3+} nas formas de Bulk (a), Pó < 25 μm (b), Fluido (c) e impresso (d), sob excitação em 400 nm. São observadas todas as transições esperadas na região visível para o íon európio (III) nas duas composições de amostras e nas três formas,

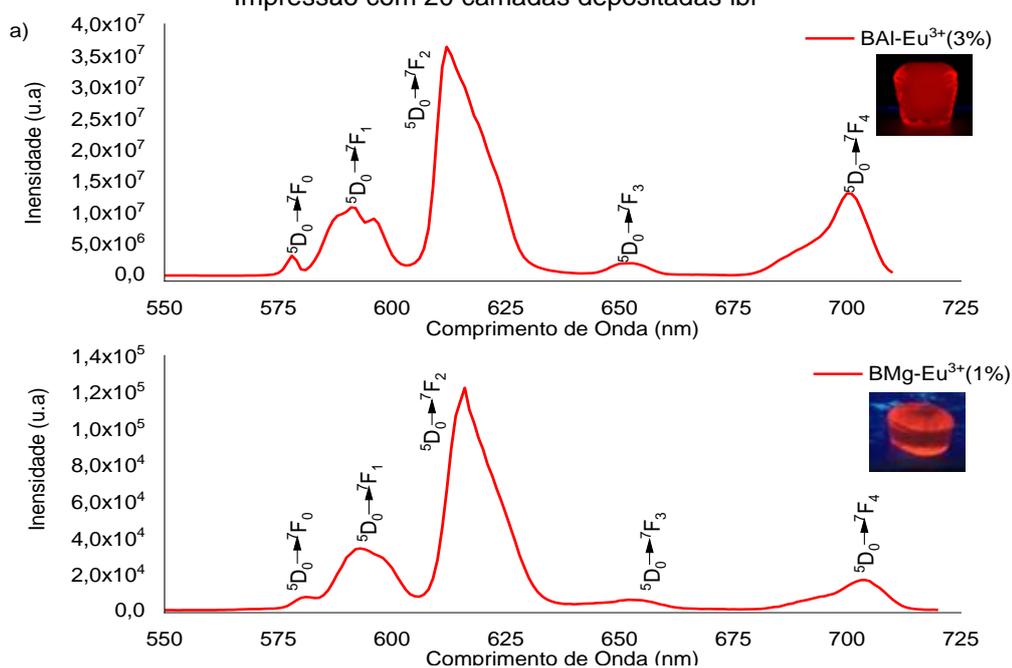
correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em 592 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 612 nm, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ em 652 nm e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ em 700 nm.

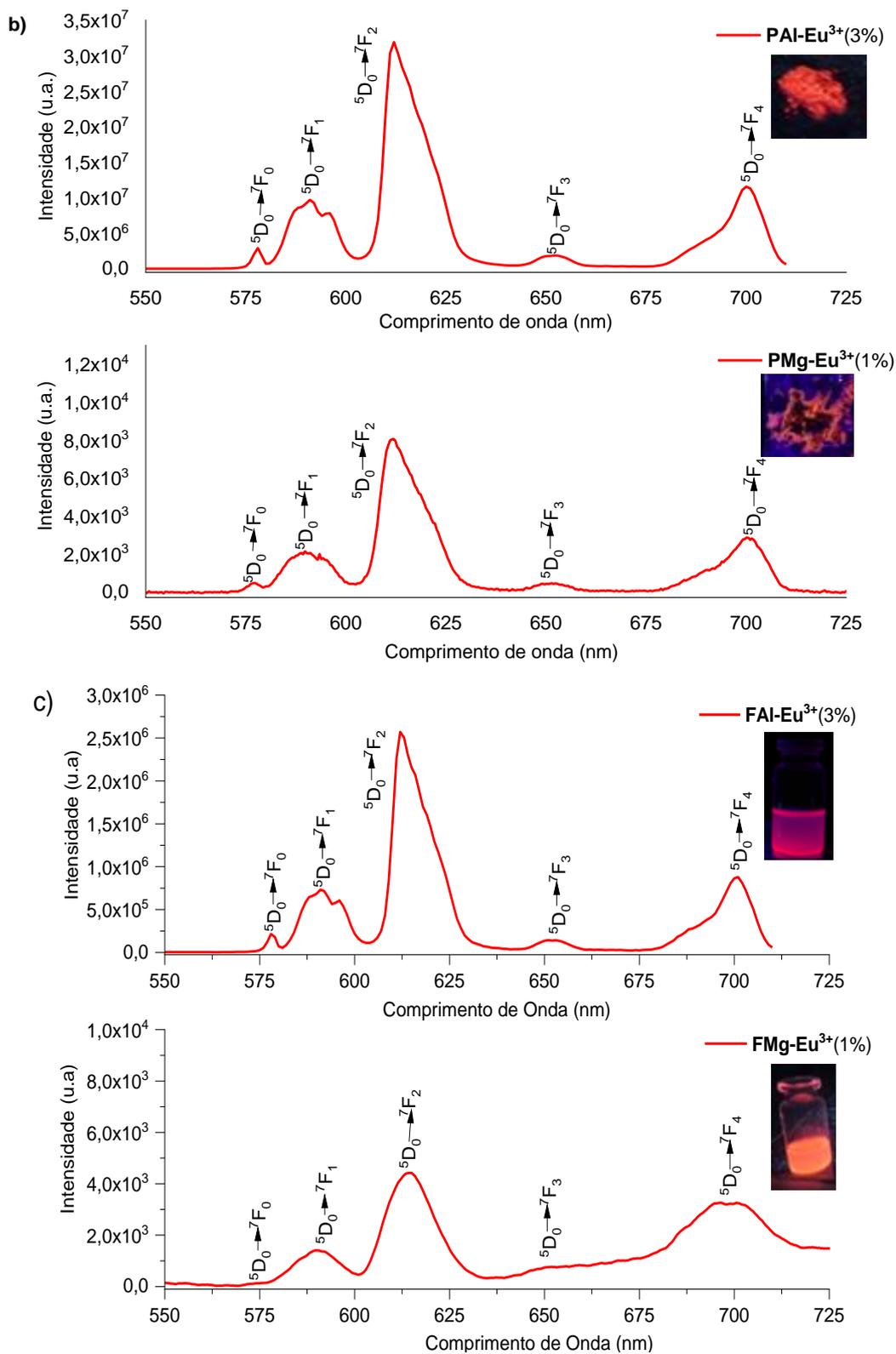
A transição hipersensível do Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ observada em 612 nm, é a responsável pela luminescência na região do vermelho, a ser usada aqui como cor primária. É a transição que apresenta a maior intensidade, e assim como para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, ocorre por mecanismo de dipolo elétrico forçado, sendo ambas muito dependentes do ambiente químico ao redor do íon (BINNEMANS, 2015).

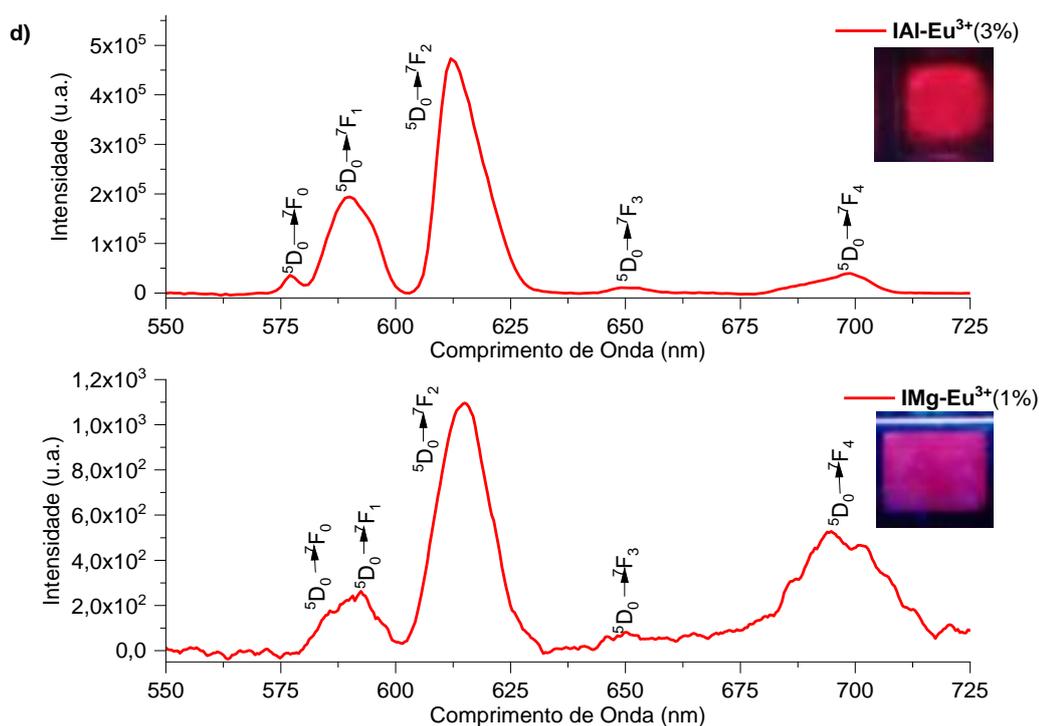
A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que ocorre por mecanismo de dipolo magnético, não sendo, portanto, proibida pela Regra de Laporte, não é sensível ao ambiente químico nem à simetria ao redor do íon, sendo independente da matriz hospedeira utilizada (BINNEMANS, 2015), e muitas vezes é usada como padrão interno de referência, para uso em sondas espectroscópicas.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em um único pico é um indicativo da homogeneidade do material, apesar de seu uso como sonda local ser mais confiável em ambiente cristalino, onde não há o alargamento típico de ambientes desordenados como o vidro.

Figura 39 - Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Eu^{3+}) e KLBMg dopadas com (1% Eu^{3+}) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 μm , c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas lbl







Fonte: autora

Como observado na Figura 39 d, a luminescência do material vítreo impresso não é alterada de forma significativa pelos processos de moagem ou pela vizinhança química do fluido ou pelo processo de impressão, indicando a compatibilidade da ferramenta de impressão, Inkjet DoD e a preservação do material após a deposição *layer by layer*.

Observa-se nos espectros, uma maior intensidade dos picos de emissão de todas as amostras com maior concentração de íons Eu³⁺, neste caso, as amostras dopadas com 3,0% de íons Eu³⁺ (BAI-Eu³⁺, PAI-Eu³⁺, FAI-Eu³⁺ e IAI-Eu³⁺). Essas amostras produzem intensa luminescência, que favorece a etapa final do processo, um material vítreo fotônico na forma impressa, parte da primeira prova de conceito proposta nesse trabalho.

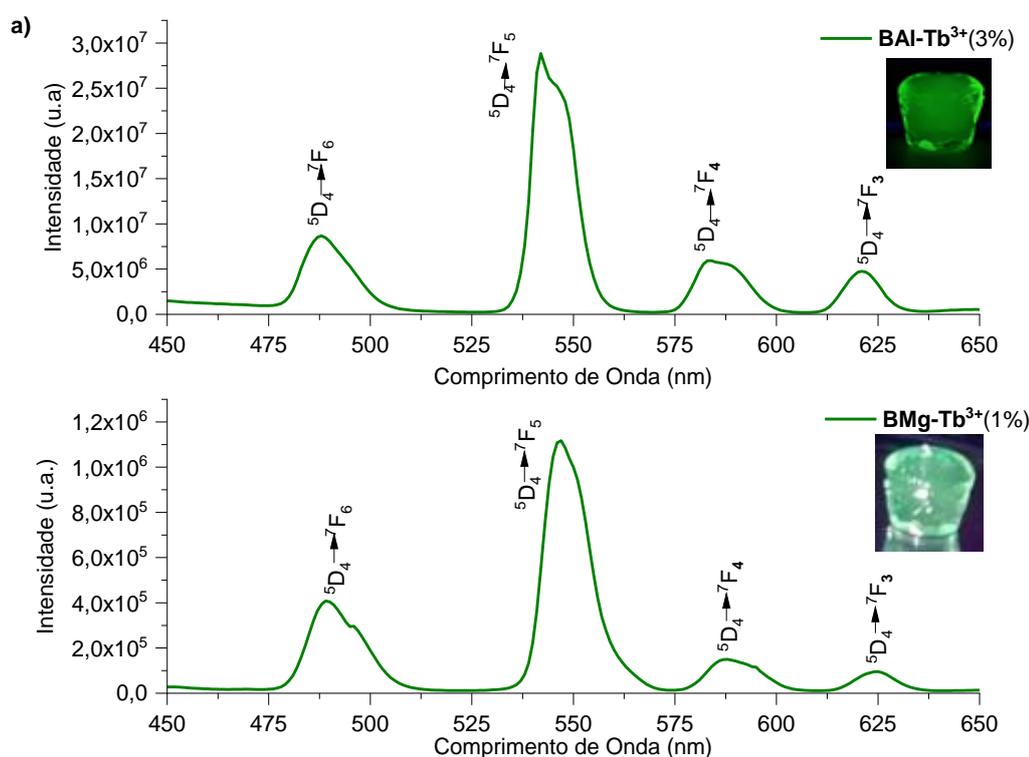
5.6.2 Espectros de emissão dos materiais dopados com Tb³⁺

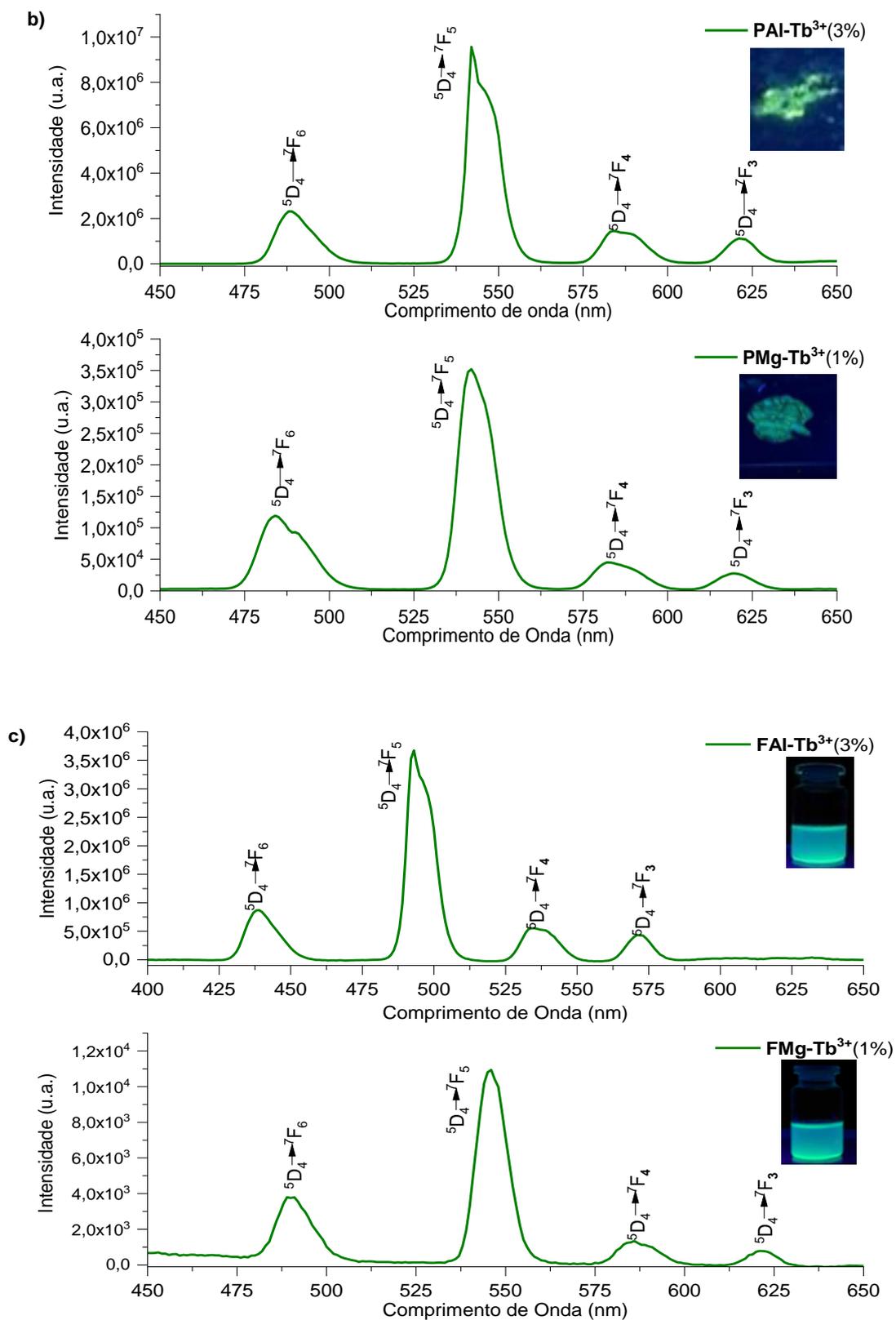
Na Figura 40 são mostrados os espectros de emissão das amostras dopadas com íons Tb³⁺, sob excitação em 380 nm, sendo as amostras de composição KLBMg dopadas com (1% Tb³⁺) e as amostras de composição KLBMgAl dopadas com (3% Tb³⁺). Nas quatro formas apresentadas, de Bulk, pó, fluido e impressa, sempre a

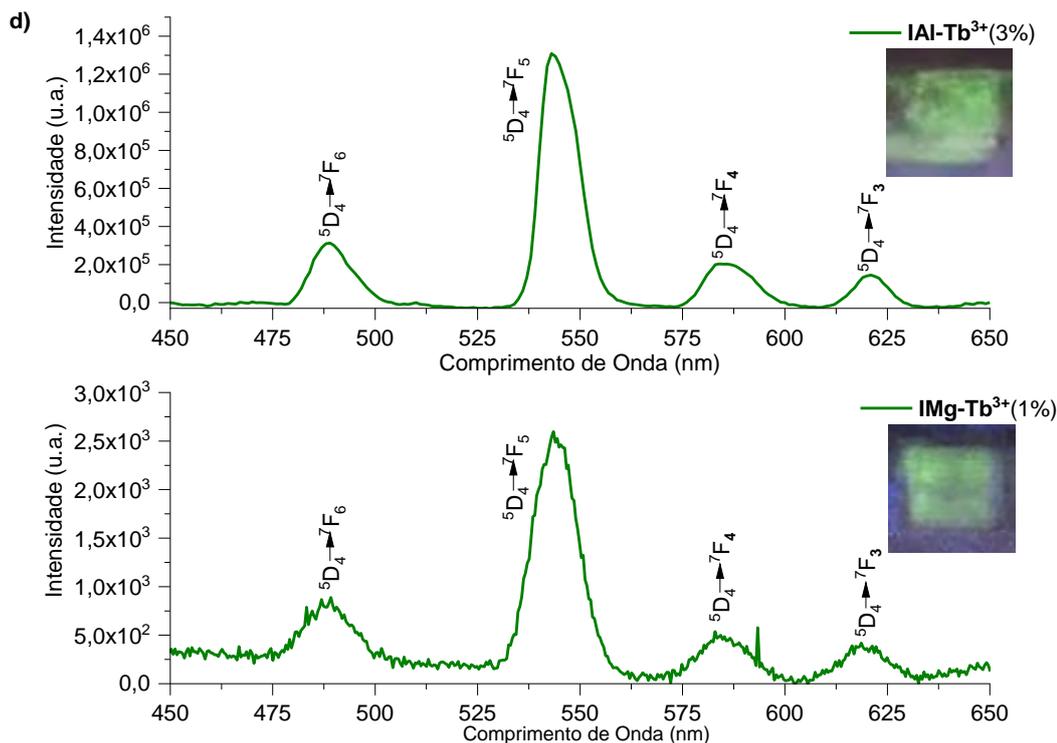
mais forte das transições $4f-4f$, é a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, em 542 nm, que ocorre por mecanismo de dipolo magnético, e é responsável pela luminescência na cor verde do material, usada aqui como cor-luz primária. As outras transições no visível, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (488 nm) ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (585 nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (621 nm), ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico, e são mais fracas quando comparadas a primeira (GOPI *et al.*, 2017).

Todas as transições do espectro de emissão no visível são observadas nas duas composições de amostras nas formas de Bulk (a), Pó <25 μm (b), Fluido (c) e impresso (d). A intensa luminescência verde é preservada em todas as formas do material, percebendo-se uma redução da relação sinal/ruído na amostra impressa (I3), atribuído ao fato deste espectro ter sido registrado no espectrofotômetro Maya, no lugar do Horiba Jobin-Yvon, devido a problemas operacionais.

Figura 40 - Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Tb^{3+}) e KLBMg dopadas com (1% Tb^{3+}) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 μm , c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas |b|







Fonte: A autora (2020)

Todas as amostras KLBMgAl (3% Tb³⁺) apresentam maior intensidade dos picos de emissão em função devida à maior concentração de íons Tb³⁺, o que favorece a etapa final do material vítreo fotônico desenvolvido na forma impressa. Assim como observado na Figura 40, o material não sofre nenhuma alteração após os processos de moagem e impressão utilizando a impressora DoD.

5.6.3 Espectros de emissão dos materiais vítreos com Tm³⁺

O íon Tm³⁺ (configuração eletrônica $4f^{12}$) possui, em sua distribuição de níveis de energia, três níveis excitáveis (1D_2 e 1G_4 e 1I_6), capazes de resultar na emissão de fótons na região do azul, portanto, excelente candidato à geração desta cor-luz primária (ANNAPURNA; MAUMITA; BUDDHUDU, 2007).

Os espectros de emissão do íon Tm³⁺ nestas matrizes foram registrados numa faixa espectral de 400 nm a 600 nm, sob excitação em 365 nm, escolhida pelo espectro de excitação mostrado na Figura 38. A emissão mais intensa no azul, utilizada como cor-luz primária neste trabalho, ocorre a partir do nível 1D_2 , enquanto que a emissão que parte do 1G_4 apresenta baixa intensidade sob esta excitação,

apesar de ser a mais intensa quando o íon Tm^{3+} é excitado no infravermelho, por up-conversion (GUINHOS *et al.*, 2001). A emissão no azul a partir do nível 1I_6 , situado acima do 1D_2 , só ocorre sob excitação em torno de 290 nm, conforme mostrado no espectro de excitação da Figura 38, não aparecendo nesses espectros de emissão, sob excitação de 365 nm.

Nos espectros de emissão do bulk apresentados na Figura 41a para as amostras de composição KLBMgAl dopadas com (3%) de Tm^{3+} e de composição KLBMg dopadas com (1%) de Tm^{3+} , são observadas duas bandas de emissão no azul, referentes às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, mais intensa, em 452 nm e usada como cor-luz primária, e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, mais fraca, em 480 nm.

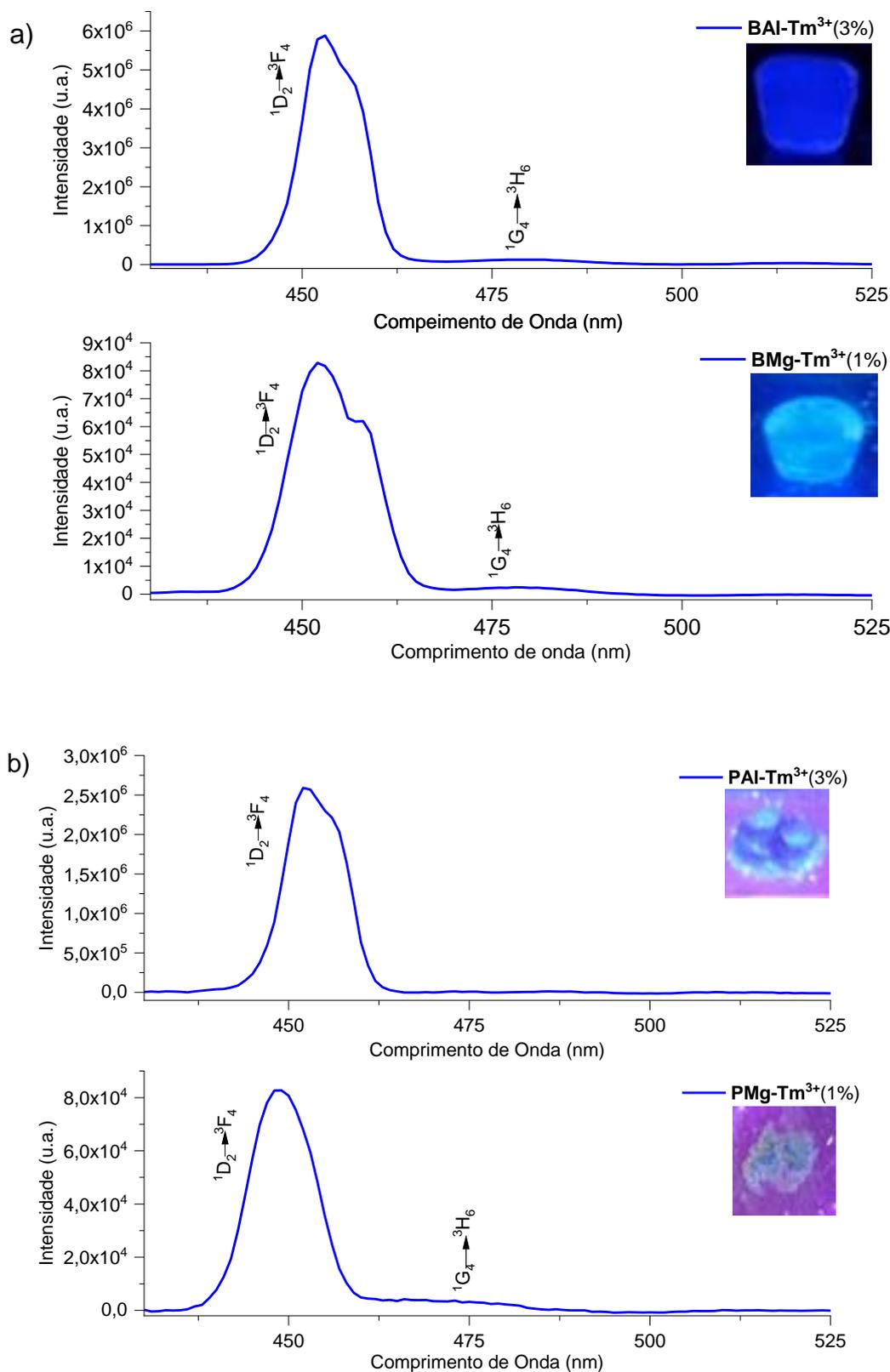
Nos espectros de emissão das amostras em pó apresentadas na Figura 41b, a emissão no azul continua intensa em torno de 450 nm, da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, mas a emissão da transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, desaparece para a amostra PAI- Tm^{3+} (3%) e aparece na amostra PMg- Tm^{3+} (1%) mais fraca, em 480 nm.

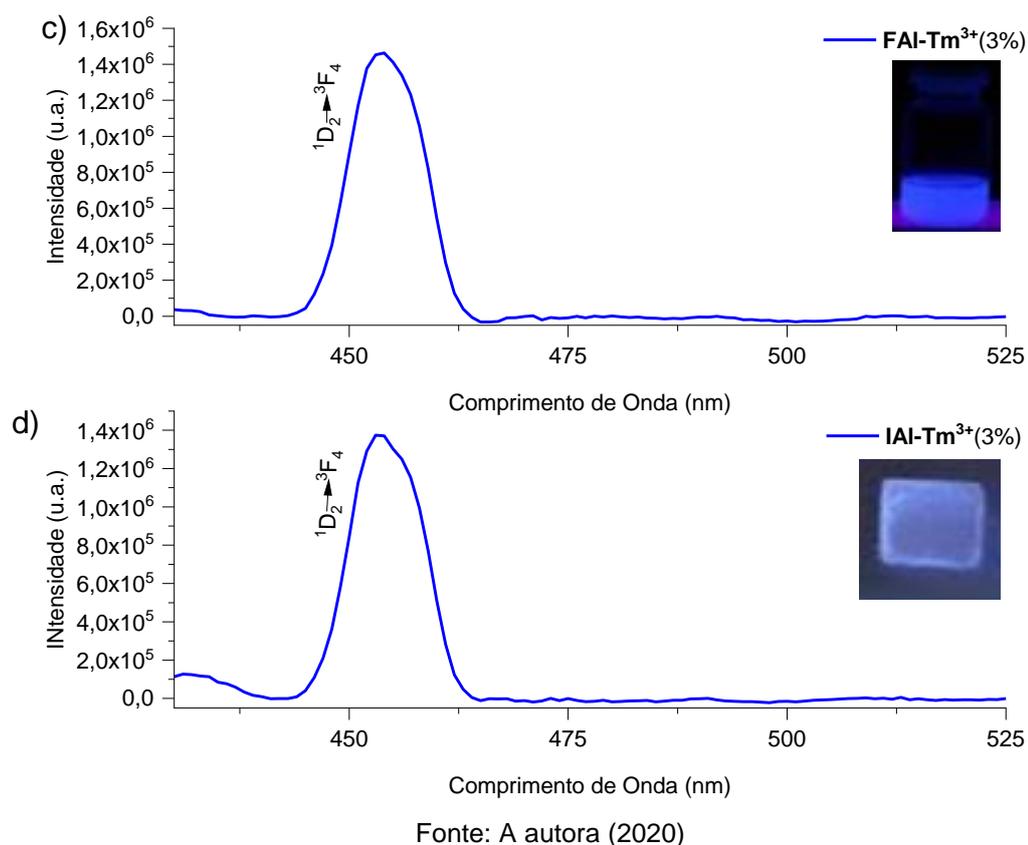
Nas figuras 41c e 41d foram observados os espectros de emissão da amostra KLBMgAl na forma de fluido (FAI- Tm^{3+} (3%)) e na forma impresso (IAI- Tm^{3+} (3%)) respectivamente. Apenas uma emissão no azul em 452 nm, associada transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ é observada, sendo a utilizada para geração da cor-luz primária.

Devido à baixa luminescência da amostra KLBMg dopada com 1% de Tm^{3+} nas formas de fluido (FMg- Tm^{3+} (1%)) e impresso (IMg- Tm^{3+} (3%)), não foi possível obter os espectros de emissão nessas formas com essa concentração, de forma que, para a geração da cor-luz primária azul a partir do material fotônico impresso, faz-se necessário o uso da concentração de 3% de Tm^{3+} .

A discreta emissão azul em torno de 480 nm sob excitação ultravioleta de 365 nm, referente à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, passa a ter forte intensidade quando a excitação é feita no infravermelho, por absorção de três fótons via up-conversion por APTE (Efeito Auzel), passando a ser a melhor opção para geração da cor primária azul sob excitação no infravermelho (Silva, 2001).

Figura 41 - Espectros de emissão das amostras KLBMgAl dopadas com (3% Tm^{3+}) e KLBMg dopadas com (1% Tm^{3+}) nas formas de a) Bulk, b) pó com partículas < 25 μm , c) Fluido e d) Impressão com 20 camadas depositadas lbl





Fonte: A autora (2020)

O estudo dos espectros de emissão da matriz vítrea de composição KLBMg dopada com 1% de íon Eu^{3+} ou Tb^{3+} apresentou resultados razoáveis de emissão de luminescência, após os processos de desenvolvimento do material fotônico impresso, já o material dopado com 1% do íon Tm^{3+} , não apresentou luminescência após o processo de impressão.

Conclui-se que matrizes vítreas de composição KLBMgAl dopadas com 3% de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} apresentam resultados favoráveis para geração de cores-luz primárias em material fotônico imprimível, e todo o processo de desenvolvimento do material fotônico impresso foi caracterizado, concluindo-se a primeira prova de conceito, sendo esta matriz escolhida como matéria prima para o desenvolvimento da segunda prova de conceito deste trabalho.

5.7 GERAÇÃO DE COR-LUZ REPRESENTADAS EM DIAGRAMA DE CROMATICIDADE

Através do software *SpectraLux* 3.0 desenvolvido no nosso grupo (SANTA CRUZ; TELES, 2004-2017), foi feita a caracterização cromática dos materiais vítreos fotônicos desenvolvidos, dopados com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . As coordenadas cromáticas da luminescência obtida em cada material exposto à excitação UV foi registrada no diagrama de cromaticidade CIE 1931, com cálculos feitos a partir do espectro de emissão das amostras nas formas de bulk, pó, fluido e impressão DoD Inkjet.

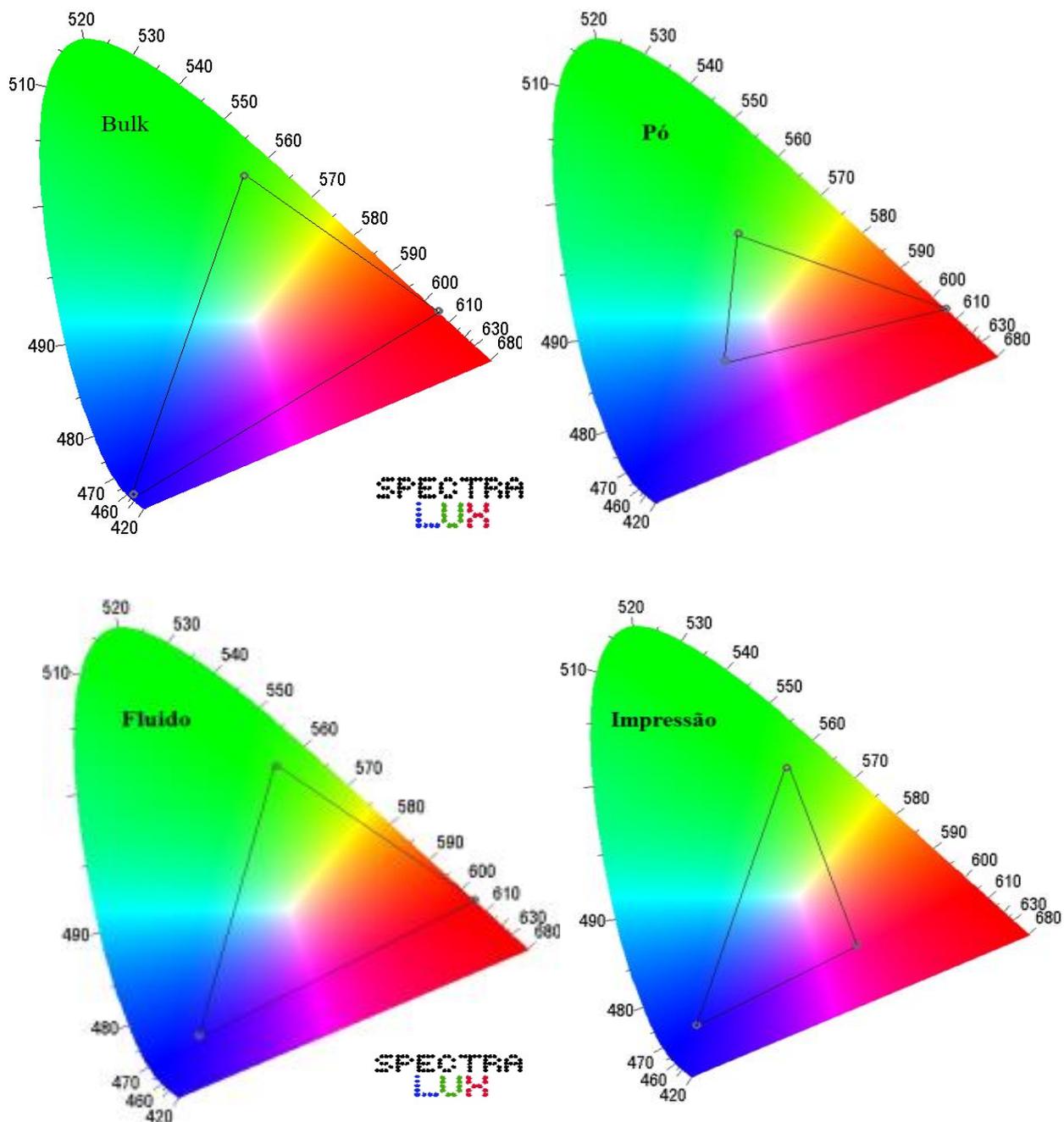
As cores-luz obtidas são resultado de síntese aditiva das transições observadas, pois todos os espectros apresentam mais de uma banda de emissão, portanto, mesmo as emissões de amostras monodopadas, utilizadas como cores-luz primárias, não poderão ser representadas por um único comprimento de onda, e sim por uma coordenada cromática (x,y,z) , ou (x,y) , sendo $x+y+z=1$.

Assim, as coordenadas de cor resultante da luminescência de cada amostra são o resultado da síntese aditiva das emissões associadas a todas as transições na região visível da amostra excitada, e se encontrarão no interior do diagrama CIE, e não no seu contorno, não podendo ser representadas por um único comprimento de onda.

A gama de cores-luz possíveis de serem sintetizadas serão delimitadas por um triângulo formado no interior do diagrama CIE, tendo as coordenadas das cores tomadas como primárias os vértices deste triângulo. Portanto, quanto mais afastadas as primárias, maior a possibilidade de cores possíveis de serem obtidas.

A figura 42 apresenta a variação dos triângulos das possíveis cores que podem ser sintetizadas tomando como primárias as transições dos íons európio, térbio e túlio das amostras, nas formas de bulk (B), pó (P), fluida (F) e impressa (I). Observa-se uma variação da gama de cores possíveis de serem obtidas nessas quatro formas, conforme observado pelos triângulos em preto.

Figura 42 - Diagramas CIE 1931 com as gamas de cores possíveis de serem obtidas a partir das coordenadas cromáticas das amostras BAI-Tb³⁺, PAI-Tb³⁺, FAI-Tb³⁺, IAI-Tb³⁺; BAI-Tb³⁺, PAI-Tb³⁺, FAI-Tb³⁺, IAL-Tb³⁺; BAI-Tb³⁺, PAI-Tb³⁺, FAI-Tb³⁺, IAI-Tb³⁺. Os triângulos em preto representam as áreas de cores cobertas pelas amostras excitadas a 365 nm com simples dopagem, tomadas como cores-luz primárias



Fonte: A autora (2020)

5.8 ESPECTROS DE EMISSÃO DA GERAÇÃO DAS CORES-LUZ SECUNDÁRIAS EM MATERIAL FOTÔNICO IMPRESSO *LAYER-BY-LAYER* EM IMPRESSORAS *INKJET DOD*

A geração direta de cores luz-secundárias pode ser obtida pelo processo de multidopagem, variando-se as concentrações dos íons lantanídeos dopantes na preparação de cada matriz vítrea (SILVA, 2001). Nessa tese, como forma inovadora de flexibilização da síntese de cor-luz, propõe-se testes de sobreposições por impressão *Drop-on-Demand* (DoD) *layer by layer* (LbL) dos fluidos vítreos imprimíveis desenvolvidos para obtenção das cores-luz primárias. Idealmente, as cores secundárias ciano, magenta e amarelo precisariam ser sintetizadas pela sobreposição LbL de duas primárias.

Como prova de conceito da geração de cor secundária por impressão DoD LbL, foram utilizados fluidos imprimíveis fotônicos das cores primárias vermelha (FAI-Eu³⁺) e verde (FAI-Tb³⁺) com vistas à síntese da cor secundária amarela para avaliação da viabilidade do processo proposto.

Os testes de impressão mista LbL dos dois fluidos em três diferentes proporções, definidas pelo número de camadas, são mostrados na Figura 43, através de três espectros de emissão das amostras impressas IAI- Eu³⁺Tb³⁺- a,b,c, com números de camadas 20:5, 30:5 e 40:5 respectivamente para os fluidos FAI-Tb³⁺: FAI-Eu³⁺.

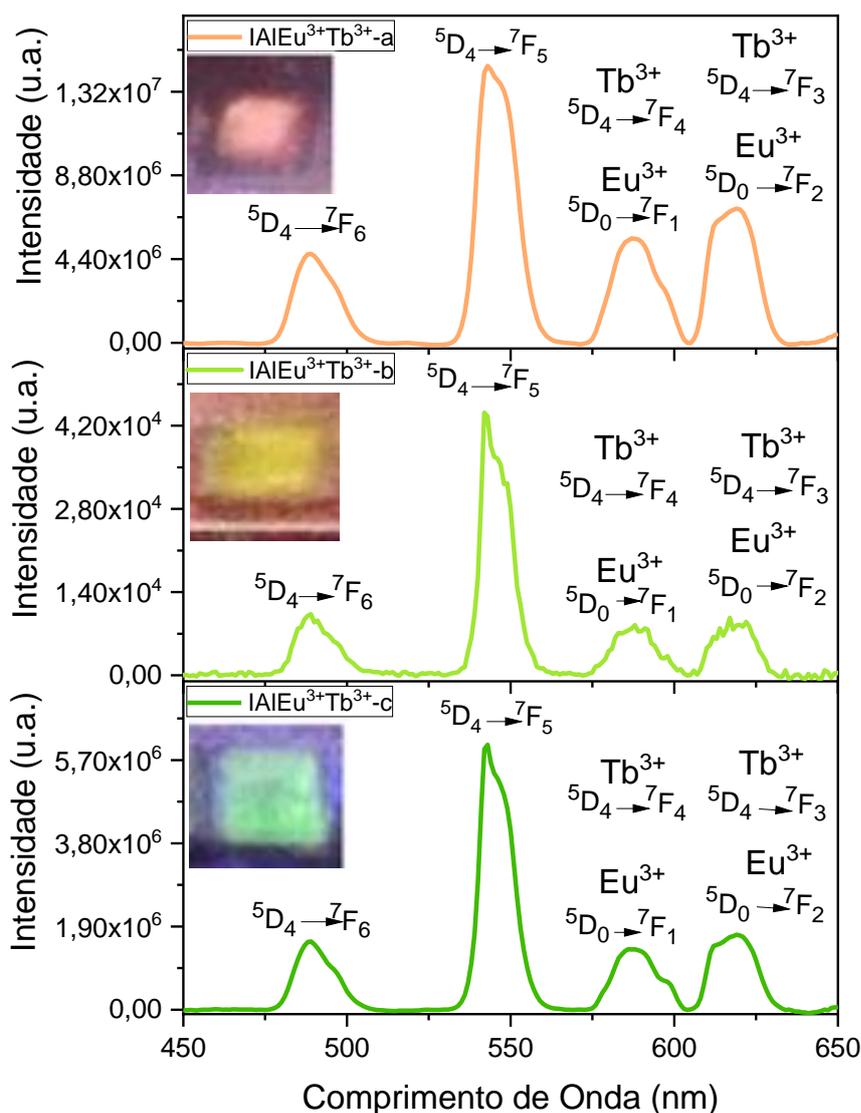
Todos os espectros apresentaram quatro bandas de emissão, duas atribuídas às transições: (⁵D₄ → ⁷F₆ a 489 nm) e (⁵D₄ → ⁷F₅ a 543 nm) do Tb³⁺ e duas bandas atribuídas às sobreposições das transições (⁵D₄ → ⁷F₄) do Tb³⁺ com a (⁵D₀ → ⁷F₁) do Eu³⁺ em 587 nm, e (⁵D₄ → ⁷F₃) do Tb³⁺ com a (⁵D₀ → ⁷F₂) do Eu³⁺ em torno de 619 nm.

Conforme observado nas fotografias das luminescências das amostras excitadas, inseridas na figura 43, foi obtida a síntese próxima da cor-luz laranja na amostra IAI-Eu³⁺Tb³⁺- a, obtida pela impressão LbL de 20 camadas do fluido FAI-Tb³⁺ e 5 camadas do fluido FAI-Eu³⁺.

Obteve-se a síntese próxima da cor-luz secundária amarela na amostra IAI-Eu³⁺Tb³⁺-b, obtida pela impressão LbL de 30 camadas do fluido FAI-Tb³⁺ e 5

camadas do fluido FAI-Eu³⁺, conforme listado na tabela 10. Já na amostra IAI-Eu³⁺Tb³⁺-c, obtida pela impressão LbL de 40 camadas do fluido FAI-Tb³⁺ e 5 camadas do fluido FAI-Eu³⁺ observa-se apenas a cor-luz verde.

Figura 43 - Espectros de emissão das amostras IAI-Eu³⁺Tb³⁺-a, IAI-Eu³⁺Tb³⁺-b e IAI-Eu³⁺Tb³⁺-c, obtidas por impressão LbL em três diferentes proporções de camadas e respectivas fotografias das amostras excitadas por UV



Fonte: A autora (2020)

Tabela 10- Descrição do material impresso com superposição LbL das camadas.

Amostra	Fluido Impresso FAI-Tb ³⁺	Fluido Impresso FAI-Eu ³⁺	Cor-luz sintetizada
IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -a	20 camadas	5 camadas	alaranja
IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -b	30 camadas	5 camadas	Amarelo
IAI-Eu ³⁺ Tb ³⁺ -c	40 camadas	5 camadas	Verde

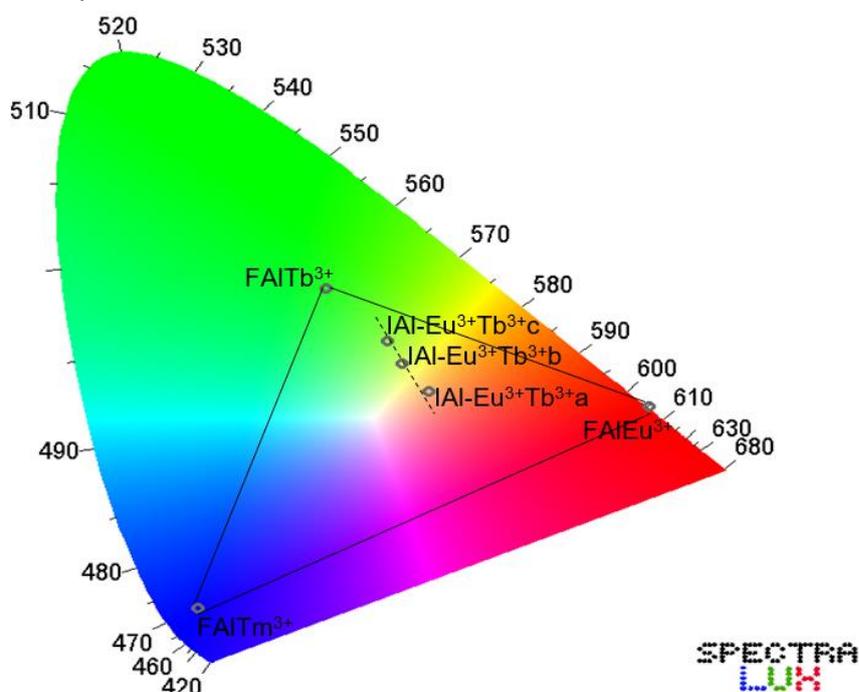
Fonte: A autora (2020)

Na Figura 44, observam-se as coordenadas cromáticas das amostras IAI-Eu³⁺Tb³⁺ (a, b, c), em que se variou a proporção do número de camadas impressas LbL conforme descrito na Tabela 10, sendo possível se acompanhar a linha de deslocamento das cores-luz sintetizadas passando pela cor secundária amarela, pelo ajuste LbL das primárias vermelha e verde.

O triângulo em preto mostrado na mesma figura, com os vértices correspondentes às coordenadas cromáticas das amostras FAI-Eu³⁺, FAI-Tb³⁺, e FAI-Tm³⁺, tomadas respectivamente para gerar as cores-luz primárias vermelha, verde e azul (RGB), delimita a área em que cores-luz podem ser sintetizadas em impressões LbL com alternância das proporções dos três fluidos.

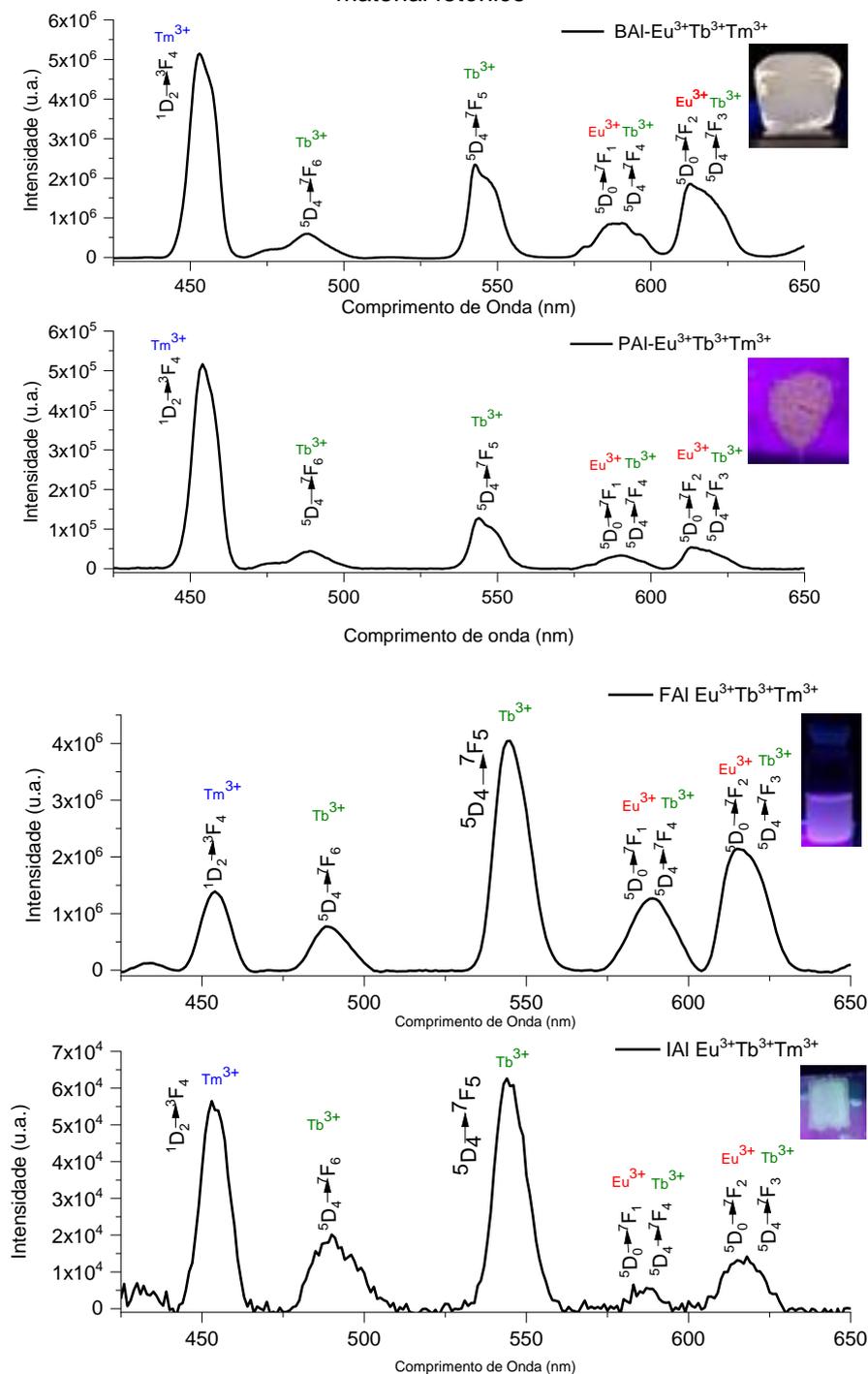
As cores-luz secundárias ciano, magenta e amarela podem ser sintetizadas pela impressão LbL de pares dos fluidos: FAI-Tb³⁺:FAI-Tm³⁺ para o ciano, FAI-Tm³⁺:FAI-Eu³⁺ para o magenta, e FAI-Tb³⁺:FAI-Eu³⁺ para o amarelo. Na prova de conceito aqui apresentada, confirmada com a amostra IAI-Eu³⁺Tb³⁺(30:5), a coordenada de cor ainda ficou ligeiramente deslocada para o verde, indicando a necessidade de pequeno ajuste por redução do número de camadas do fluido FAI-Tb³⁺.

Figura 44 - Diagrama CIE 1931 com as coordenadas cromáticas obtidas pelo software SpectraLux, a partir das emissões das amostras IAI-Eu³⁺Tb³⁺ variando-se o número de camadas dos fluidos vítreos imprimíveis em IAI-Eu³⁺Tb³⁺a, IAI-Eu³⁺Tb³⁺b e IAI-Eu³⁺Tb³⁺c, conforme tabela 10



Fonte: A autora (2020)

Figura 46 - Espectros de emissão das amostras BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, PAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, FAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, IAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, excitadas a 365 nm em suas quatro fases de desenvolvimento do material fotônico

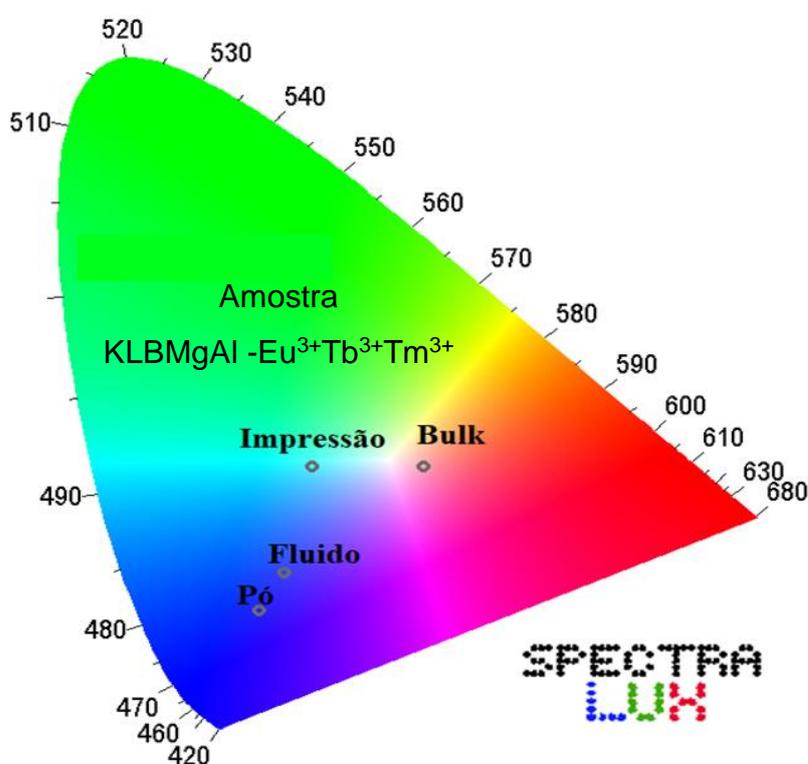


Fonte: A autora (2020)

O diagrama de cromaticidade mostrado na Figura 47 indica as coordenadas de cor da luminescência emitida pelas amostras BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, PAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, FAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, IAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, podendo-se observar o deslocamento das coordenadas de cor em função da etapa de processamento.

O vidro massivo na forma de bulk (BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺) apresenta luminescência com coordenadas de cor mais próximas ao centro do diagrama, resultando na sensação de cor-luz branca para o olho humano. Após impressão DoD, a amostra (IAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺) apresenta luminescência com coordenadas de cor mais deslocadas para a cor-luz ciano, mas a olho nu ainda proporciona a sensação de cor-luz branca, conforme observado na imagem inserida no espectro IAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺ da figura 46.

Figura 47 -Coordenadas cromáticas da luminescência das amostras BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, PAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, FAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, IAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺ (excitadas em 365 nm)



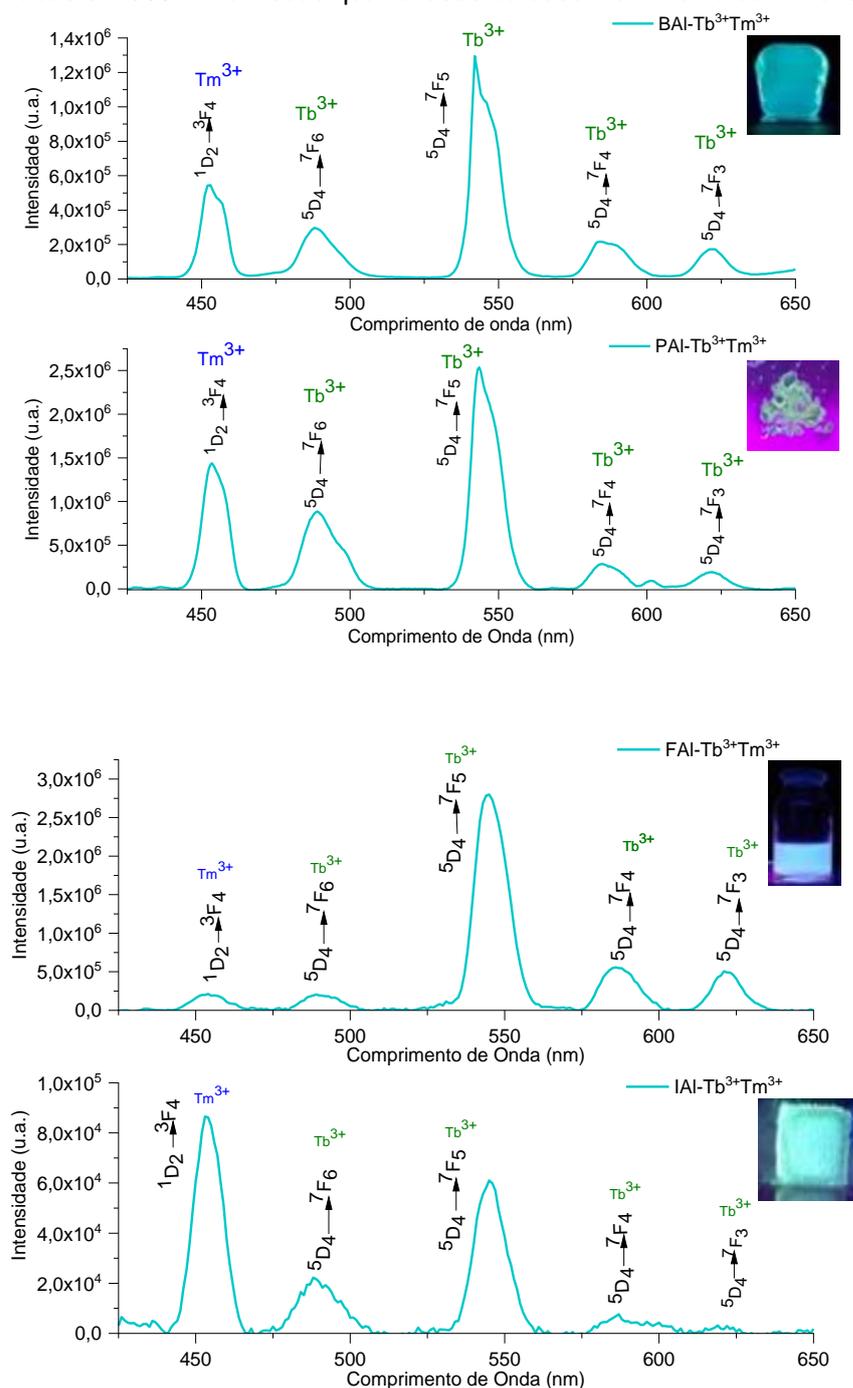
Fonte: A autora (2020)

5.10 CARACTERÍSTICAS ESPECTRAIS DO MATERIAL FOTÔNICO DESENVOLVIDO A PARTIR DA MATRIZ IMPRIMÍVEL KLBMgAl DOPADA COM Tm³⁺ E Tb³⁺

Os espectros de emissão sob excitação UV (365 nm) das amostras de composição KLBMgAl-Tb³⁺Tm³⁺ são mostrados na Figura 48, para o Bulk (BAI-Tb³⁺Tm³⁺), Pó (PAI-Tb³⁺Tm³⁺), Fluido (FAI-Tb³⁺Tm³⁺) e para a forma impressa LbL (IAI-Tb³⁺Tm³⁺). Cinco bandas de emissão no visível são observadas, independente

da forma com que a amostra foi processada, uma emissão no azul (453 nm) é referente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} , e as demais, em 488 nm, 542 nm, 583 nm e 621 nm são referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, e $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ do Tb^{3+} . As fotografias da luminescência das amostras são mostradas ao lado de cada espectro, observando-se a síntese da cor-luz secundária ciano no bulk, pela síntese aditiva das luminescências apresentadas nos espectros.

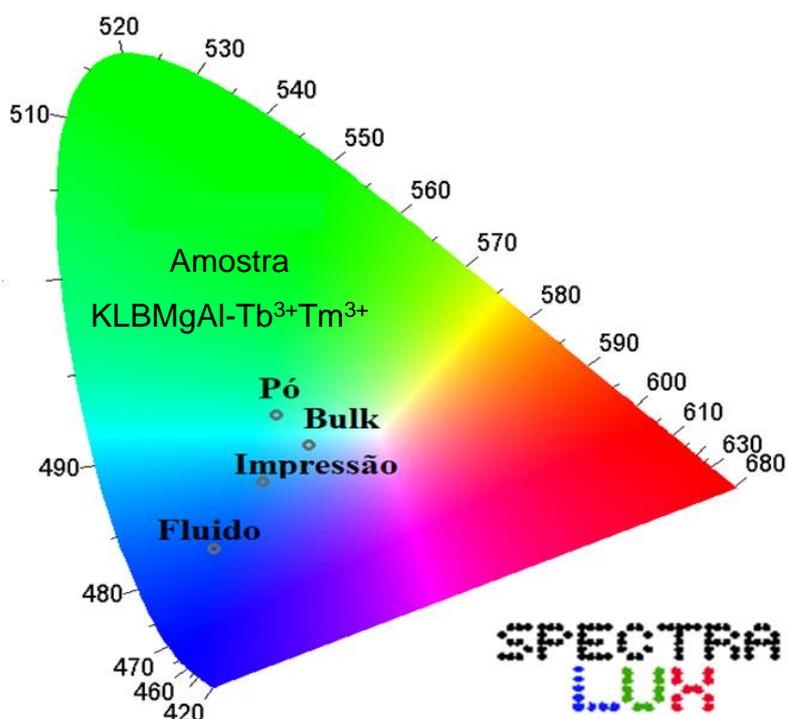
Figura 48 - Espectros de emissão das amostras BAI- $Tb^{3+}Tm^{3+}$, PAI- $Tb^{3+}Tm^{3+}$, FAI- $Tb^{3+}Tm^{3+}$, IAI- $Tb^{3+}Tm^{3+}$ excitadas em 365 nm em suas quatro fases de desenvolvimento do material fotônico



Fonte: A autora (2020)

No diagrama de cromaticidade da Figura 49 é possível se observar deslocamento das coordenadas de cor resultante da síntese aditiva das luminescências do $Tm^{3+}Tb^{3+}$ nos diversos estágios de preparação da amostra, mantendo-se a cor-luz ciano emitida pelo bulk mesmo depois da impressão.

Figura 49 - Coordenadas cromáticas da luminescência das amostras BAl-Tb³⁺Tm³⁺, PAl-Tb³⁺Tm³⁺, FAl-Tb³⁺Tm³⁺, IAl-Tb³⁺Tm³⁺ (365 nm)



Fonte: A autora (2020)

5.11 ENSAIOS DE TERMOMETRIA ÓPTICA NAS AMOSTRAS MULTI-DOPADAS

A Termometria óptica baseada em medidas de razão das intensidades de fluorescência (FIR) garante maior sensibilidade e precisão na determinação da temperatura, sendo necessário se considerar níveis de energia termicamente acoplados (TCLs) para maior eficiência do sistema na sua faixa operacional (KORE *et al.*, 2018; LU *et al.*, 2016, CHEN *et al.*, 2018 e FENG *et al.*, 2010).

A particularidade do mecanismo proposto para termometria no presente trabalho está no fato de explorar o acoplamento térmico dependente de transferência de energia entre dois tipos de lantanídeos diferentes, como proposto em trabalho de tese anterior desenvolvido no Grupo (SILVA, 2001; SILVA *et al.*,

1997), com a inovação de se imprimir superfícies com vistas a mapeamento de temperatura, por processo LbL utilizando impressoras inkjet DoD.

Foram realizados ensaios para se avaliar em função da temperatura, a evolução dos espectros de emissão das amostras vítreas multidopadas BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, BAI- Tb³⁺Tm³⁺ e a amostra IAI- Tb³⁺Tm³⁺, sob excitação UV (365 nm). Apesar do limite máximo de temperatura operacional do sistema estar limitado apenas à transição vítrea (T_g) do material vítreo utilizado, já que não há evolução estrutural do material abaixo dela, como prova de conceito as análises foram limitadas à faixa de 30 °C a 100 °C.

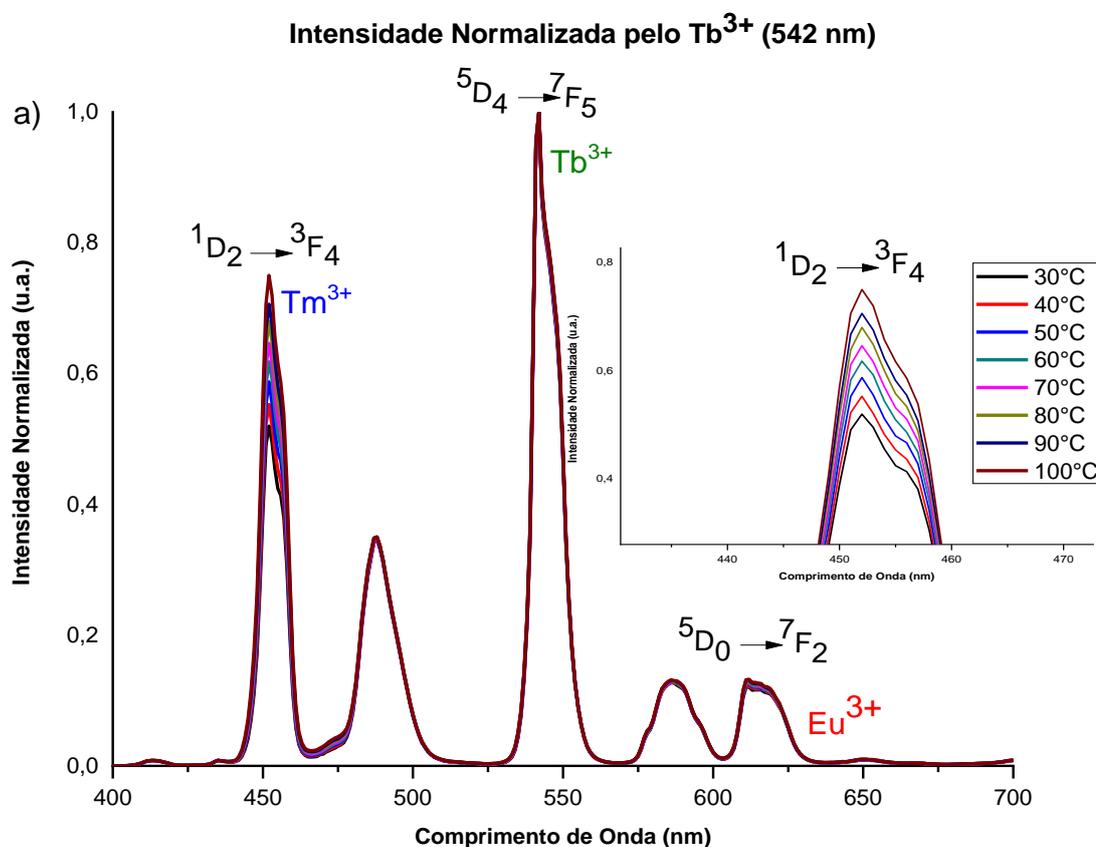
As medidas iniciais foram realizadas em um aparato desenvolvido pela autora especialmente para a tese, descrito no apêndice B, mas o espectrômetro utilizado apresentou pouca sensibilidade para a continuidade dos ensaios, resultando em baixa relação sinal/ruído (ver último espectro da figura 40), e os ensaios passaram a ser executados utilizando-se o espectrômetro (Horiba Jobin-Yvon) do laboratório BSTR do DQF/UFPE, conectado a uma chapa de aquecimento com um termostato digital.

Na Figura 50, observa-se o espectro de emissão da amostra BAI-Eu³⁺Tb³⁺Tm³⁺, em função do aumento de temperatura na faixa de 30 °C a 100 °C. O espectro de emissão mostrado encontra-se com intensidade normalizada para o pico de emissão mais intenso $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb³⁺).

Percebe-se uma evolução térmica bem comportada, caracterizada pelo aumento gradativo da intensidade da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm³⁺ (452 nm) em relação à intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb³⁺ (542 nm), em função do aumento da temperatura.

O bom comportamento da correlação da luminescência relativa com a temperatura é evidenciado na inserção da imagem ampliada da emissão azul do túlio na figura, com o espectro normalizado pela intensidade de emissão do térbio. Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu³⁺ (612 nm) não apresentou uma variação significativa em função da temperatura, o que indica que íon Eu³⁺ não tem níveis termicamente acoplados com os de outros íons, não estando envolvido em mecanismos de transferência de energia entre eles.

Figura 50 - Espectros normalizado de emissões da amostra BAI- $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ obtido em função da temperatura, com a transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) ampliada e com indicação de cada temperatura.

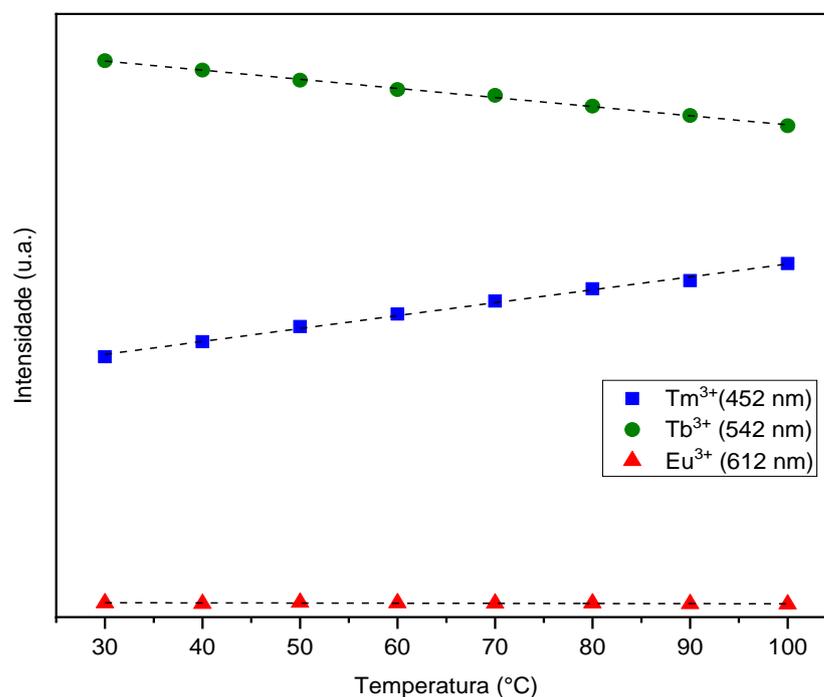


Fonte: A autora (2020)

Conforme também pode-se observar na mesma figura, as posições das bandas de emissão dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} não sofreram nenhum deslocamento em função da temperatura. Os espectros da Figura 50 foram normalizados para uma maior facilidade na análise correlacional da variação de intensidade relativa da transição tomada como parâmetro.

No entanto na Figura 51 foi registrado o comportamento absoluto das emissões dos íons lantanídeos em função da temperatura na amostra BAI- $\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$, para as principais transições observadas na Figura 50. Com o aumento da temperatura, o aumento da luminescência do Tm^{3+} acoplado à diminuição da luminescência do Tb^{3+} fica evidente, enquanto que a luminescência do Eu^{3+} não se mostra dependente do evento térmico.

Figura 51 - Efeito da temperatura na intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}).

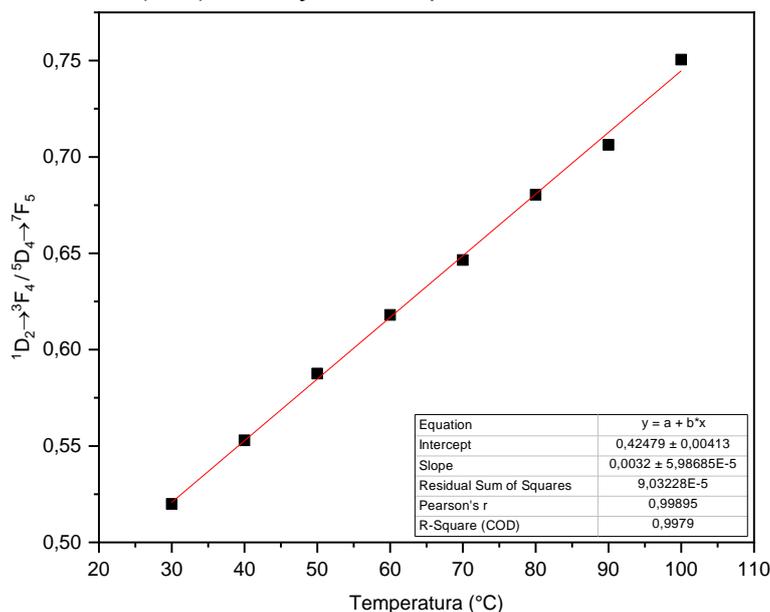


Fonte: A autora (2020)

A variação das intensidades de emissão associadas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} em função da temperatura está associada a mecanismos envolvendo decaimentos não radiativos e transferências de energia entre os íons que se encontram na amostra $\text{BAI-Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$, envolvendo fônons gerados e dissipados por vibrações da rede, que participam de processos não-ressonantes (Silva, 2001).

A razão das intensidades de emissão entre as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}) apresenta uma dependência linear com a temperatura, conforme observado na Figura 52, no intervalo analisado, de 30 °C a 100 °C, em que a amostra $\text{BAI-Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$ foi submetida.

Figura 52 - Razão das intensidades de emissão das transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) em função da temperatura



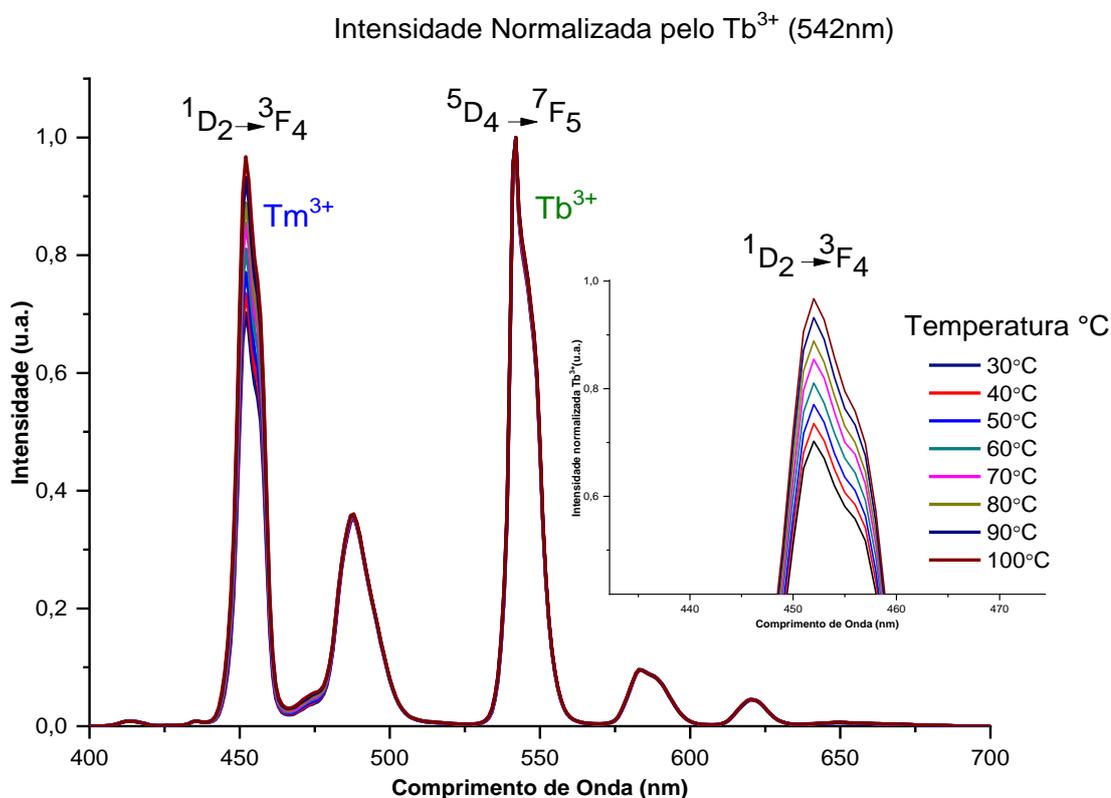
Fonte: A autora (2020)

Além de diversos possíveis mecanismos de relaxação cruzada envolvendo o íon Tm^{3+} e avaliados por Silva, (2001), os níveis 5D_4 (Tb^{3+}) e 1D_2 (Tm^{3+}) podem ser individualmente afetados termicamente (ISHIWADA *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2018). A probabilidade de relaxação cruzada envolvendo transferências de energia $Tb^{3+} - Tm^{3+}$ é governada por dipolo-quadrupolo elétrico (ZHANG; BAI, 1988), e, portanto, função da temperatura (ZHANG; BAI, 1988).

Com base na invariância do espectro de emissão do íon Eu^{3+} em função da temperatura, foram feitos ensaios com o material bulk e impresso da amostra com dupla dopagem $KLBMgAl-Tb^{3+}Tm^{3+}$. A Figura 53 apresenta o espectro de emissão da amostra bulk $BAI-Tb^{3+}Tm^{3+}$, codopada com íons térbio (Tb^{3+}) e túlio (Tm^{3+}). A dependência com a temperatura foi analisada nas transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} (542 nm) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} (452 nm), sob excitação UV (365 nm).

O espectro foi normalizado na transição do Tb^{3+} , ficando evidente o aumento na intensidade de emissão da transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ do Tm^{3+} (inserida ampliada), em relação à intensidade de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} , com o aumento da temperatura. Este processo, proposto pioneiramente no Grupo (SILVA, 2001; SILVA *et al.*, 1997), será utilizado na presente proposta, que introduz o processo de impressão DoD de superfícies para termometria óptica mapeável como componente de inovação.

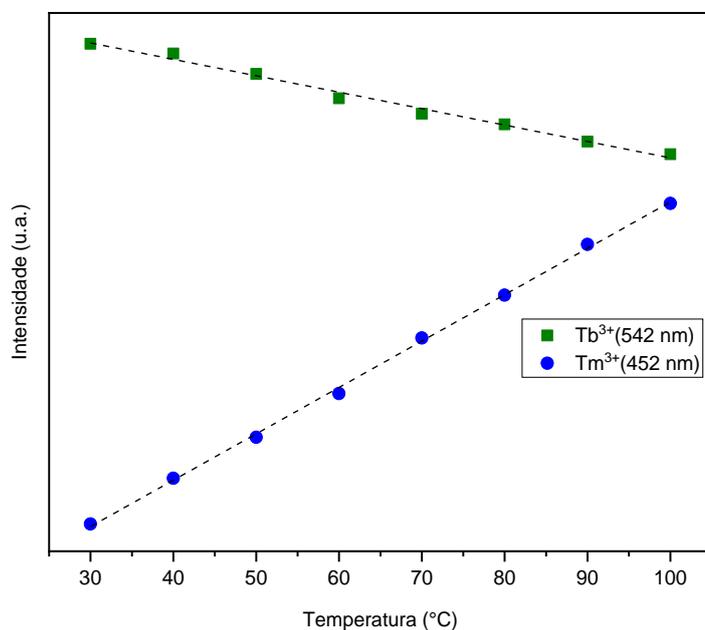
Figura 53 - Espectros normalizados de emissão da amostra BAl-Tb³⁺Tm³⁺ obtidos em função da temperatura, com a transição ¹D₂ → ³F₄ (Tm³⁺) ampliada em inserção



Fonte: A autora (2020)

Os espectros da figura 53 foram normalizados para uma análise do comportamento relativo entre as transições, mas a Figura 54 mostra o efeito absoluto da temperatura na intensidade máxima de emissão dos íons Tb³⁺ e Tm³⁺ na amostra BAl-Tb³⁺Tm³⁺. Observa-se uma variação linear da intensidade de emissão com a temperatura tanto para a transição ¹D₂ → ³F₄ do Tm³⁺, que aumenta linearmente com a temperatura, quanto para a ⁵D₄ → ⁷F₅ do Tb³⁺, que diminui de intensidade linearmente com a temperatura, a uma taxa um pouco menor do que o aumento da emissão do túlio, conforme pode-se observar pela inclinação das duas retas.

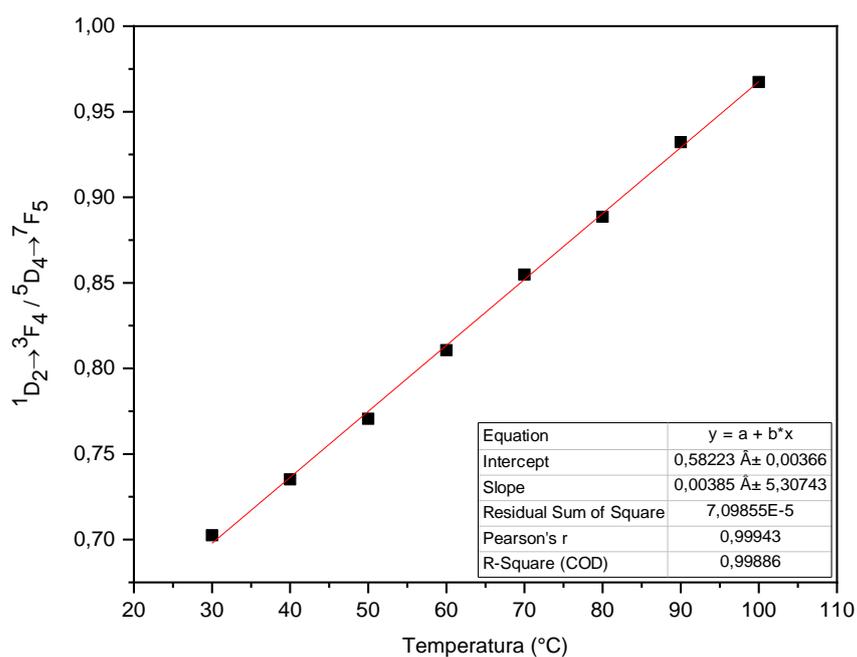
Figura 54 - Efeito da temperatura na intensidade das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}),



Fonte: A autora (2020)

Dividindo-se as intensidades das transições mostradas na Figura 54 obtém-se a reta mostrada na Figura 54, que representa a dependência da razão das intensidades $I(452 \text{ nm})/I(543 \text{ nm})$ com a temperatura.

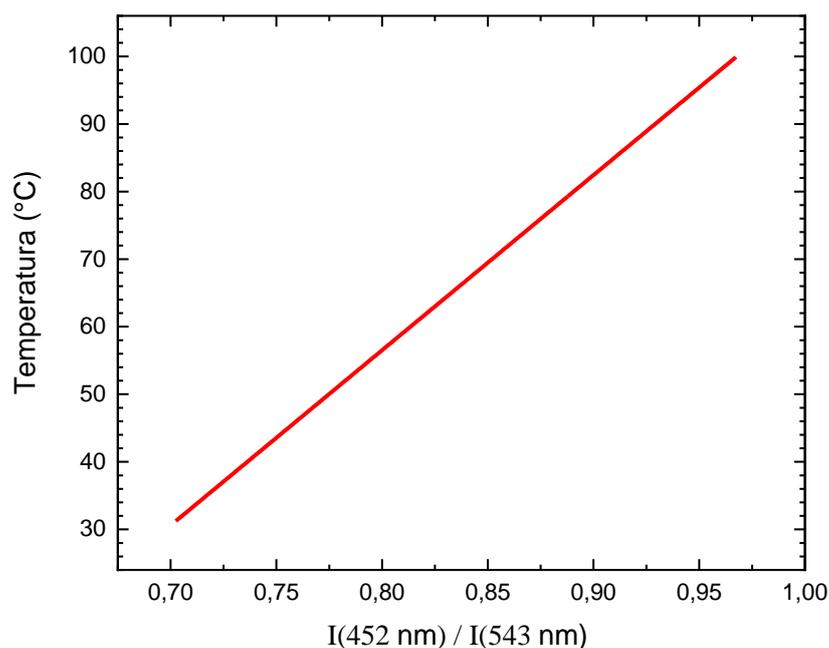
Figura 55 - Razão das intensidades de emissão das transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (Tm^{3+}) / $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) em função da temperatura



Fonte: A autora (2020)

O comportamento linear em função da temperatura permitiu o ajuste de uma reta de $I(452 \text{ nm})/ I(543 \text{ nm}) = f(T)$ com valor de $R^2=0.994$. Colocando-se a temperatura em função da relação de intensidades (I_{Tm}/I_{Tb}) medida no espectro, obteve-se a curva ajustada de correlação para termometria, mostrada na figura 56.

Figura 56 - Curva ajustada de correlação para termometria $T= 259 -151(I_{Tm}/I_{Tb})$



Fonte: autora

A curva de correlação foi medida entre 30 °C e 100 °C, mas pode partir de baixas temperaturas e ser extensiva até próximo da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz, em torno de 423 °C, sem limite inferior de temperatura, definindo assim uma larga faixa de operação do dispositivo. A limitação da temperatura máxima mensurável em T_g garante que não haverá evolução estrutural do material vítreo, assegurando reprodutibilidade.

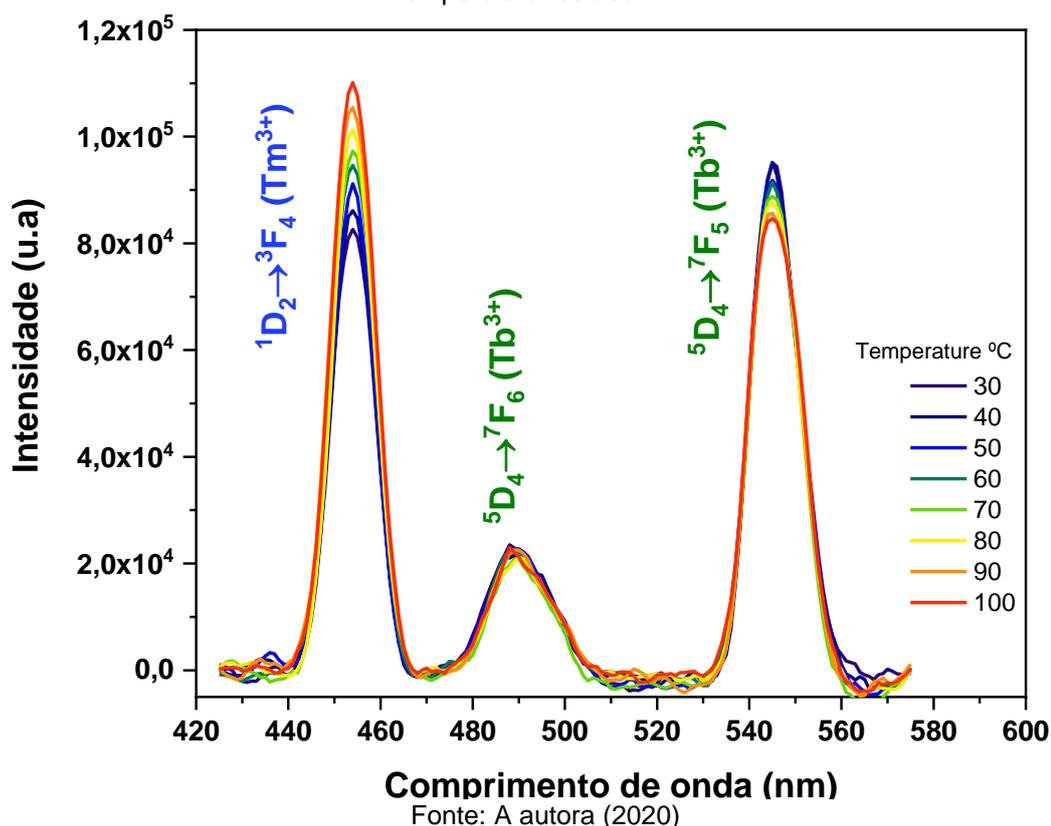
A impressão de superfícies fotônicas utilizando os fluidos imprimíveis por DoD permitirá o mapeamento da temperatura tanto com medidas quantitativas, pela análise da relação $I(452 \text{ nm})/ I(543 \text{ nm})$ ponto a ponto, quanto para medidas semiquantitativas, pela inspeção visual de variação de cor.

A Figura 57 apresenta os espectros na faixa de temperatura de 30 °C a 100 °C da amostra IAl-Tb³⁺-Tm³⁺ impressa por tecnologia inkjet DoD na impressora

DMP283. Neste caso o espectro não foi normalizado, sendo observado com o aumento da temperatura, um aumento bem comportado da intensidade de emissão da luminescência azul (452 nm) do íon túlio, acompanhado da diminuição da intensidade de emissão da luminescência verde (543 nm) do íon térbio. Não se detecta variação considerável da emissão em torno de 490 nm com a temperatura, que corresponde à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ do Tb^{3+} .

Mesmo após impressão, o material vítreo manteve as características semelhantes da amostra na forma de bulk, permitindo seu uso como parte ativa para termometria óptica, com possibilidade de mapeamento térmico, já que o material fornece informações de temperatura ao longo de toda a extensão da superfície impressa.

Figura 57 - Espectros de Emissão da amostra IAI- Tb^{3+} - Tm^{3+} (impressa) obtidos para cada temperatura testada



A figura 58 mostra o diagrama de níveis de energia dos dois íons envolvidos no processo de termometria, explicitando a excitação (seta roxa), as duas transições envolvidas no processo e os mecanismos mais simples de transferência de energia entre os íons.

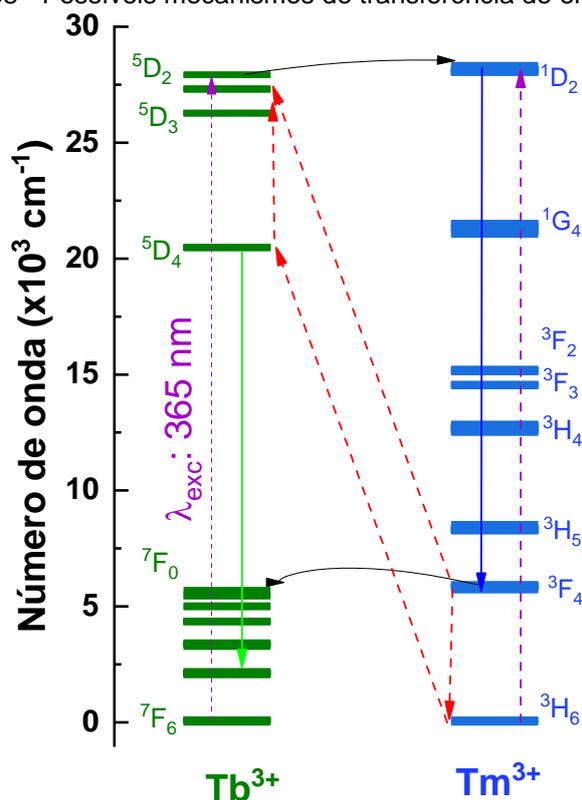
Outros mecanismos não explicitados de transferência de energia podem ser afetados pela temperatura, envolvendo relaxações cruzadas partindo do Tb^{3+} , que podem popular inclusive níveis de energia do Tm^{3+} acima do 1D_0 , não mostrados no diagrama. A emissão azul do Tm^{3+} parte diretamente do nível de excitação (1D_2), e pode ter sua população aumentada com a transferência de energia dos níveis mais altos do Tb^{3+} populados termicamente neste conjunto de multipletos na região do UV (Silva, 2001).

O aumento de transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ com o aumento da temperatura é afetado pela diminuição da probabilidade de relaxação do 5D_2 para o 5D_4 do Tb^{3+} , que deixaria de emitir o fóton em 543 nm (verde). Em vez disso, o 5D_2 transfere energia para o 1D_2 do Tm^{3+} , que emite o fóton em 452 nm (azul), passando para o estado 3F_4 .

Num novo mecanismo complexo de relaxação cruzada representado por setas vermelhas na Figura 58, o Tm^{3+} pode passar agora para o estado fundamental, mas promovendo um elétron do Tb^{3+} do 5D_4 para o 5D_2 , realimentando o nível 1D_2 do Tm^{3+} fechando o ciclo para aumento da emissão no azul, com um elétron que deveria ter resultado na emissão verde do 5D_4 do térbio, sendo esta, apenas uma das hipóteses dependentes da temperatura, já que os processos não são ressonantes.

Numa descrição mais simplificada omitindo a relaxação cruzada final, a desexcitação do nível 5D_2 (Tb^{3+}) pode ocorrer com a excitação do 1D_2 (Tm^{3+}), quase ressonantes: $^5D_2 (Tb^{3+}) \rightarrow ^1D_2 (Tm^{3+}) + ^7F_6 (Tb^{3+})$. Assim, o íon túlio emitiria o fóton no azul com maior probabilidade, passando para o estado 3F_4 , e o íon térbio deixaria de emitir o fóton no verde, voltando ao estado fundamental: $^1D_2 (Tm^{3+} \text{ excitação direta UV}) + ^1D_2 (Tm^{3+} \text{ por transferência de energia do } Tb^{3+}) \rightarrow ^3F_4 (Tm^{3+}) + ^7F_6 (Tb^{3+}) + \text{fóton } 452 \text{ nm (azul)}$.

Figura 58 - Possíveis mecanismos de transferência de energia.



Fonte: Da autora, utilizando como base, diagrama de níveis de Carnall (1970).

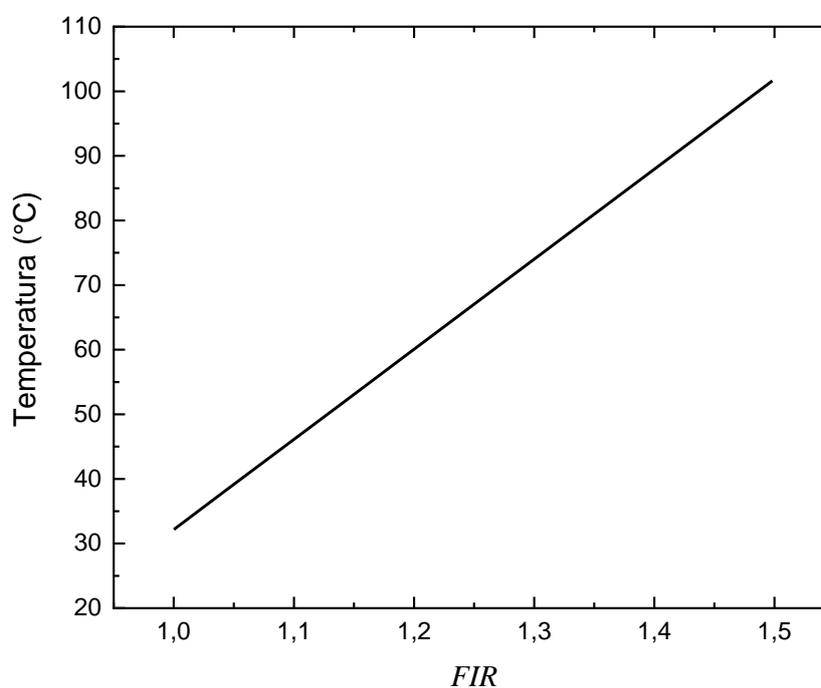
Descrevendo-se agora um terceiro processo, representado pela seta preta inferior na figura 58, a desexcitação do 3F_4 do Tm^{3+} via 7F_0 (Tb^{3+}) pode justificar também o aumento da intensidade da emissão azul do Tm^{3+} , e maior redução da emissão verde do Tb^{3+} : ${}^3F_4 (Tm^{3+}) + {}^7F_6 (Tb^{3+}) \rightarrow {}^3H_6 (Tm^{3+}) + {}^7F_0 (Tb^{3+})$, pois nesta situação, o túlio voltaria ao estado fundamental, pronto para receber um outro fóton de excitação UV (365 nm) para posterior emissão no azul, enquanto que este íon do térbio estaria no estado excitado, sem possibilidade de absorver o fóton de excitação neste comprimento de onda, reduzindo a emissão no verde, em função do aumento da temperatura, já que os processos não são totalmente ressoantes. (SILVA; SÁ; SANTA-CRUZ, 2002).

A curva final de correlação termométrica construída a partir da relação de intensidades de fluorescência das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) em 543 nm e ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ (Tm^{3+}) em 452 nm foi normalizada, dividindo-se por uma constante k a relação $I(452 \text{ nm})/I(543 \text{ nm})$, onde k é a razão de intensidades na menor temperatura (T), e desta forma a curva parte da relação = 1, facilitando a avaliação da variação da medida em

relação à temperatura próxima da ambiente. A curva fenomenológica é calculada pela equação 12, e mostrada na Figura 59, resultando em dispositivo patenteado, que envolve mecanismos inovadores de transferência de energia para termometria (PEREIRA; SANTA-CRUZ, 2020).

$$FIR = \frac{I_{Tm^{3+}}(T)}{I_{Tb^{3+}}(T)} \cdot K \text{ Equação 12.}$$

Figura 59 - Curva final de correlação termométrica para dispositivo fotônico imprimível.

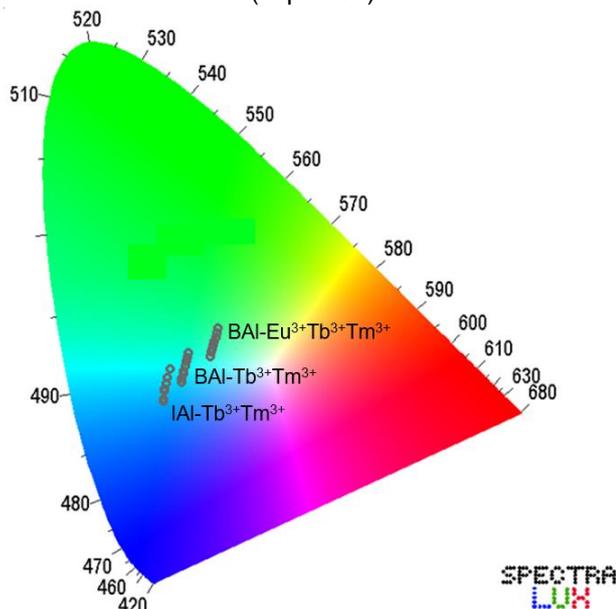


Fonte: A autora, com base no dispositivo patenteado (PEREIRA; SANTA-CRUZ, 2020).

5.11.1 Termometria óptica imprimível com inspeção visual

As coordenadas cromáticas CIE registradas no *SpectraLux 3.0* para os espectros luminescentes das amostras BAI-Tm³⁺Tb³⁺Eu³⁺ (bulk), e BAI-Tm³⁺Tb³⁺ e IAI-Tm³⁺Tb³⁺ (bulk e impresso), sob excitação de 365 nm, estão localizadas na região entre verde e azul do diagrama de cromaticidade mostrado na Figura 59. O avanço da variação das cores é ajustado de verde para azul (BAI) e de ciano para azul (BAI e IAI) à medida que aumenta a temperatura do sistema.

Figura 60 - Demonstração do avanço das coordenadas de cor com a variação da temperatura de 30 °C a 100 °C, para as amostras BAl-Tm³⁺ Tb³⁺ Eu³⁺ (bulk), BAl-Tm³⁺Tb³⁺ (bulk), e IAl-Tm³⁺Tb³⁺ (impressa)



Fonte: A autora (2020)

Estes resultados mostram que é possível mensurar a temperatura por duas formas, sendo a primeira pela análise da razão das intensidades de luminescência e a segunda por avanço das coordenadas de cor, permitindo uma observação visual comparada, ponto a ponto.

O vidro impresso codopado Tb³⁺-Tm³⁺ resulta num dispositivo fotônico imprimível em formatos e áreas determinadas por moldes desenhados digitalmente, e apresenta potencial performance para aplicação em termometria, inclusive para mapeamento visual de temperatura.

6 CONCLUSÕES

As duas provas de conceito (PoC) propostas neste trabalho foram concluídas com sucesso. Na primeira PoC, utilizando-se pioneiramente a técnica de impressão *inkjet Drop-on-Demand (DoD)*, foi obtida a impressão *layer-by-layer (LbL)* do fluido transportador das matrizes vítreas pulverizadas.

A segunda PoC, com base em trabalhos anteriores do grupo envolvendo termometria óptica, foi concluída com a impressão e caracterização do sistema de termometria óptica impressa, tendo inicialmente como material ativo o vidro RGB desenvolvido na primeira PoC.

Para a arquitetura do dispositivo fotônico, sintetizou-se a matriz vítrea de oxifluoreto KLBMg, otimizada para melhorar a luminescência do material impresso com a adição de AlF_3 , resultando na matriz KLBMgAl. Essa manteve a luminescência de seus íons dopantes (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) durante todo o processo de criação do material, desde o vidro bulk ao material impresso.

Para os parâmetros de impressão, o fluido DMSO/MEG apresentou melhor número de Ohnesorge, igual a 3,6, indicando uma região de estabilidade fluídica para impressão dos dispositivos. Dos substratos testados, a lâmina de vidro despolida apresentou melhor fixação do impresso mantendo a luminescência por 13 meses, conforme os “testes de gaveta” executados.

A partir da variação do número de camadas dos fluidos funcionais impressos *LbL*, foi possível obter o controle das coordenadas de core por síntese aditiva, a partir das cores primárias geradas por cada lantanídeo. Conseguiu-se gerar a cor-luz secundária amarela pela síntese aditiva de luz verde (Tb^{3+}) e vermelha (Eu^{3+}), como prova da viabilidade do processo.

Também foi possível obter a emissão de luz branca pelo material impresso, através de síntese aditiva *LbL* do vidro multidopado ($\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$), além do monitoramento das coordenadas de cor do vidro codopado com $\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$, gerando a cor-luz ciano pela síntese aditiva de luz verde e azul. As coordenadas CIEM 1931 foram calculadas pelo software *SpectraLux*, na versão beta 3.0, em todas as etapas do processo de desenvolvimento do dispositivo.

As amostras Multidopadas ($\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$) e codopada ($\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$) foram caracterizadas como superfícies a serem usadas como dispositivo de termometria, mantendo-se suas características em testes, em função da temperatura na faixa de 30 °C a 100 °C. O íon Eu^{3+} não apresentou variação na emissão em função da temperatura, diferentes dos íons $\text{Tb}^{3+}\text{Tm}^{3+}$.

Para o dispositivo, monitorou-se em função da temperatura, as coordenadas de cor do vidro codopado $\text{Tb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, resultando no deslocamento da cor-luz ciano em torno do eixo G-B (verde-azul), preservado após impressão. Uma curva correlacional foi traçada, para determinação da temperatura a partir da relação entre as intensidades de luminescência azul e verde do dispositivo impresso, cuja patente foi depositada no INPI.

A vantagem do dispositivo imprimível consiste no fato do termômetro óptico passar a ser uma superfície, cuja extensão e forma pode ser determinada digitalmente para impressão, com vistas a se explorar o mapeamento térmico de superfícies. Sendo constatada a possibilidade de medidas quantitativas com auxílio da curva correlacional traçada e inspeção visual semiquantitativas com a tabela de cores-luz e análise comparada de cromaticidade ponto a ponto da superfície inspecionada, com potencial aplicação na indústria e medicina.

Os processos envolvendo mais de um mecanismo de transferência de energia e relaxação cruzada entre os íons $\text{Tm}^{3+}\leftrightarrow\text{Tb}^{3+}$ foram apresentados como mecanismo explorável de forma inovadora, responsável pela correlação fotônica com a temperatura que permite a aplicação em termometria.

As provas de conceito são pragmáticas, dando a cada técnica de caracterização uma função específica na avaliação dessas provas. Através do MEV e AFM foi observado o tamanho e distribuição adequado dos grãos (< 25 μm) para a impressão, sendo este o gargalo do trabalho. As análises de DTA, IV e DRX comprovaram a preservação das propriedades estruturais do material, como a não desvitrificação do mesmo após todas as etapas de desenvolvimento do dispositivo impresso. Por fim, as análises espectroscópicas de luminescência demonstraram a eficiência do material para aplicação sugerida.

6.1 PERSPECTIVAS

Com vistas no aprimoramento do uso da printrônica como processo inovador de produção de dispositivos vítreos e para viabilizar o mapeamento térmico com o uso do dispositivo desenvolvido na tese, propõe-se:

- Realizar Medidas para mitigação do processo de obstrução dos bicos de impressão, por avaliação da viabilidade de redução dos diâmetros dos grãos utilizados, ou por aumento do diâmetro dos bicos de impressão dos cartuchos da impressora de materiais. Isto poderia ser feito encomendando cartuchos com diâmetros de bicos maiores dos que são oferecidos atualmente, ou pela modificação dos comercialmente disponíveis para impressoras DoD;
- Desenvolver compósitos poliméricos para impressão 3D dos dispositivos fotônicos, ou por extrusão FDM (ensaios já realizados durante a Tese, com PLA), ou com fluidos fotopolimerizáveis, para impressão 3D por técnica DLP, priorizada atualmente nos atuais projetos do Grupo no LandFoton, conforme previsto na patente depositada;
- Otimizar fluidos imprimíveis que preservem a eficiência de processos up-conversion para excitação no infravermelho por adição de fótons por transferência de energia (efeito Auzel), conforme previsto na patente, com ensaios iniciados na tese, ainda sem eficiência que permita aplicações em dispositivos;
- Imprimir templates digitais com geometrias definidas em função da aplicação – para as provas de conceito da tese, todas as impressões foram feitas na forma de um quadrado, para facilitar as caracterizações;
- Realizar testes de mapeamento térmico, pela avaliação ponto a ponto das informações de temperatura fornecidas com resolução espacial, através dos fótons emitidos na extensão das superfícies recobertas, tanto para varredura por fibra óptica, quanto para mapeamento visual, conforme previsto na patente depositada, com avaliação da resolução espacial pelo tamanho dos grãos impressos. Para mapeamento visual, testar a acuidade utilizando tabelas de cor, e registro fotográfico para análise comparada com câmeras termográficas utilizadas no Grupo.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, S. Software on line. <<https://www.stevenabbott.co.uk/practical-coatings/ohnesorge.php>> acessado em: 04/04/2018.

ALAJERAMI, Y.S.M. *et al.* Thermo luminescence characteristics of the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ glass system co-doped with CuO and MgO. **Journal of Luminescence**, v.143, p.1-4, 2013.

ALAJERAMI, Y.S.M. *et al.* Luminescence characteristics of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ glasses co-doped with TiO_2/MgO . **Applied Radiation and Isotopes** vol. 82, p.12-19, 2013.

AUZEL, F. Rare Earths in Fluoride Glasses. **Materials Science Forum**, vol. 67-68, p.489-502, 1991.

AUZEL, F.; PECILE, D.; MORIN, D. Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion. **Journal of the Electrochemical Society**. vol.122, p.101-107, 1975.

AMRUTH, C. *et al.* Inkjet Printing Technique and Its Application in Organic Light Emitting Diodes. **Display and Imaging**, vol. 2, p.339-358, out, 2016.

ANNAPURNA, K.; MAUMITA, D.; BUDDHUDU, S. Spectral analysis of thulium doped zinc-boro-silicate glass. **Physica B**, vol.388, p.174-179, 2007.

ARAÚJO, L. **Obtenção de luz branca a partir de excitação por radiação ultravioleta em matriz vítrea BKML multidopada com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}** . 2014. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em química)–Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

ARAÚJO, L. **Processos de conversão ascendente de energia entre íons de terras-raras em vidros como parte ativa de dispositivos: correlação entre coordenadas de cor e dose de radiação gama**. 2016. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

BERTHOU, H.; JORGENSEN, C.K. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. **Optical Society of America/Optics Letters**, vol. 15, n 19, p.1100-1102, 1990.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, vol.295, p.1-45, 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. Luminescent materials. 2.ed. Springer: New York. p.1-9, 1994.

BRITES, C.D.S.; Balabhadra,S.; Carlos,L.D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, vol.1801239, p.1-30, 2018.

BRITES, C. D. S. *et al.* Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. **New Journal of Chemistry**, vol. 35, p. 1177-1183, 2011.

CARNALL, W. T. *et al.*, Absorption Spectrum of Tm^{3+} :LaF₃. **The Journal of Chemical Physics**, vol.52, n^o8, p. 4054-4058, 1970.

CARNALL, W. T. *et al.*, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃, **The Journal of Chemical Physics**, vol.90, p.3443-3457, 1989.

CHENG, K.; WAN, J.; LIANG, K. Crystallization of R₂O–MgO–Al₂O₃–B₂O₃ –SiO₂-F (R=K+, Na+) glasses with different fluorine source. **Materials Letters**, vol. 47, p. 1-6, 2001.

CHENG,Y. *et al.*,. Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, p. 7462-7478, 2018.

CHENG, K.; WAN, J.; LIANG, K. Effect of fluorine source on crystallization of R₂O-MgO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-F (R_K_, Na_) glasses. **Materials Science and Engineering**. vol. A 271, p. 167-171,1999.

CHEN, Y. *et al.* Down-conversion luminescence and optical thermometric performance of Tb³⁺/Eu³⁺ doped phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**. vol.484, p.1111-11715, 2018.

CHOUDHURY, A.K.R. Principles of colour perception. In: Principles of Colour and Appearance Measurement: Object Appearance, Colour Perception and Instrumental Measurement. p.144-184, cap 4, 2014.

DE ARAUJO, C. B.; GOMES, A. S. L.; MENEZES, L. S.; MACIEL, G. S.; ACIOLI, L. H.; MESSADDEQ, Y.; FLOREZ, A.; AEGERTER, M. A. CW Pumped Infrared-to-Visible Up-conversion in Er³⁺ Doped FluoroindateGlasses: Spectroscopic Characterization and Application to Optical Temperature Sensing. *In: Conference on Lasers and Electro-Optics*, 1996.; Anaheim. **Proceedings**. Anaheim, 1996.

DERBY, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. **Annual Review Materials Further**, vol.40, p. 395-414, 2010.

DEXTER, D.L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. **Physical Review journals Archive**, vol.108, p.630-633,1957.

DUINEVELD, P.C.; *et al.* Ink-jet printing of polymer light-emitting devices, **Organic Light-Emitting Materials and Devices**, vol.4464, p.59-60, 2002.

ELMQVIST, R. **Measuring instrumento of the recording type**. Depositante: Rune Elmqvist. US nº 2,566,443. Depósito: 21 de setembro de 1949. Concessão: 04 de setembro de 1951.

FENG, L. *et al.*; Spectroscopic properties of Er³⁺ in a oxyfluoride glass and upconversion and temperature sensor behaviour of Er³⁺/Yb³⁺-codoped oxyfluoride glass. **Journal of Luminescence**, vol.130, p.2418-2423, 2010.

FLEURY, D. Revista online. Neurociências em Debate. <<http://cienciasecognicao.org/neuroemdebate/?p=4592>> acessado em: 22/09/2018.

FROMM, J.E. Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets. **IBM Journal of Research and Developmet**. vol.28, nº 3, 1984.

FUJIFILM DIMATIX MATERIALS PRINTER. **DMP-2800 Séries**: User Manual. 2010

GLEASON, K.; VOOTTA, H.; PUTNAM, S.A. Steady-state droplet evaporation: Contact angle influence on the evaporation efficiency. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol.101, p.418-426,2016.

GONZALEZ-MACIA, L. *et al.* Advanced printing and deposition methodologies for the fabrication of biosensors and biodevices. **The Royal Society of Chemistry**, vol.135, p. 845-867, 2010.

GOPI, S. Tunable green to red emission via Tb sensitized energy transfer in Tb/Eu codoped alkali fluoroborate glass. **Journal of Luminescence**. vol.192, p.1288-1294, 2017.

GOUVEIA-NETO, A.S. *et al.* Generation of wide color gamut visible light in NIR-excited thulium-holmium-ytterbium codoped tantalum oxide nanopowders. **Journal of Applied Physics**, vol.107, p. 103539-1 - 103539-1, 2010.

GUINHOS, F.C.; NÓBREGA, P.C.; SANTA-CRUZ, P.A. Compositional dependence of up-conversion process in Tm³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glasses and glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**. vol.323-324, p. 358-361, 2001.

GUINHOS, F.C. **Preparação e caracterização de materiais vítreos dopados com lantanídeos otimizados para conversão infravermelho-ultravioleta**, 90f, Tese de doutorado-Universidade Federal de Pernambuco, Recife – Brasil, 2002.

HAGER I. Z. Elastic moduli of boron oxyfluoride glasses: experimental determinations and application of Makishima and Mackenzie's theory. **Journal of Materials Science**, vol. 37, p.1309-1313, 2002.

ISHIWADA,N. *et al.*, Co-doped Y2O3:Tb³⁺/Tm³⁺ multicolor emitting phosphors for thermometry, **Optics Letters**, vol. 36,p. 760, 2011.

JAMALIAH, B.C.; *et al.* Optical absorption, fluorescence and decay properties of Pr³⁺-doped PbO–H₃BO₃–TiO₂–AlF₃ glasses. **Journal of Luminescence**, vol.129, p.1023-1028,2009.

JAMALIAH, B.C. *et al.* Effect of lead oxide on optical properties of Dy³⁺ ions in PbO–H₃BO₃–TiO₂–AlF₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. vol.358, p.204-209,2012.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **The Royal Society of Chemistry/Nanoscale**, vol.4, p.4301-4326, 2012.

JHA, C.H. Thermal Sensors: Principles and Applications for Semiconductor Industries. Springer; New York, 2015.

KAMITSOS, E. I.; KARAKASSIDE, M.A.; CHRYSIKOST, G.D. Vibrational Spectra of Magnesium-Sodium-Borate Glasses. 2. Raman and Mid-Infrared Investigation of the Network Structure. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 91, n 5, 1987.

KENYON, A.J. Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**; vol.26, p.225-284, 2002.

KUMAR, J.S. *et al.* Concentration dependent luminescence characteristics of ⁵D₄ and ⁵D₃ excited states of Tb³⁺ ions in CFB glasses. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, vol.7940, p.79401H-1, 2011.

KORE, B.P. *et al.* Energy Transfer Mechanisms and Optical Thermometry of BaMgF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Phosphor, **Inorganic Chemistry**. 57 288-299, 2018.

LAKSHMINARAYANA, G.; *et al.* I.V. Photoluminescence of Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ and Tm³⁺ doped transparente GeO₂–TiO₂–K₂O glass ceramics. **Journal of physics: Condensed matter**, vol. 20, p.1-11, 2008.

LAPAEV, D.V. *et al.* New Highly Sensitive Film Sensors Based on Mesogenic Lanthanide (III) Beta-Diketonate Complexes for Reusable Luminescent Thermometers. **Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics**, vol. 83, n^o 12, p. 1475-1479,2019.

LAW, C.S.; Marsal, L.F.; Santos, A. Electrochemically engineered nanoporous photonic Crystal structures for optical sensing and biosensing. Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry. Editora Elsevier, Amsterdam, p.201-226, cap 9, 2019.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5.ed. inglesa. São Paulo-SP: Editora Edgard Blücher Ltda, p. 437-446,1999.

LI, J.; ROSSIGNOL, F.; MACDONALD, J. Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing. **Royal Society of Chemistry**, vol.15, p. 25-38, 2015.

LI, G. *et al.* Evaporation Dynamics of Microdroplets on Self-Assembled Monolayers of Dialkyl Disulfides. **Langmuir**, vol. 25, p.13438-13447, 2009.

LIDE, D.R. ed., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, "Constantes Físicas de Compostos Orgânicos", 2005 <<http://www.hbcnetbase.com>>. Acesso em: 18/02/2018.

LIM, J.A. *et al.* Self-Organization of Ink-jet-Printed Triisopropylsilylethynyl Pentacene via Evaporation-Induced Flows in a Drying Droplet. **Advanced Functional Materials**. vol18, p. 229-234, 2008.

LU, H. *et al.* Optical temperature sensing in b-NaLuF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ based on thermal, quasi-thermal and non-thermal coupling levels. **The Royal Society of Chemistry**, vol.6, p.55307-55311, 2016.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; Le MERCIER, T.; ROLLAT, A.; e DAVENPORT, W. "Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties," **Rare Earths**, pp. 123–139, 2015.

MARINI, A. *et al.* Production and Characterization of H₃BO₃–Li₂CO₃–K₂CO₃- MgO for Dosimetry. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**. vol.3, n.2, p.2-9, 2014.

MARTIN, G.D.; HOATH, D.S.; HUTCHINGS, M.I. Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops. **Journal of Physics: Conference Series** 105/012001, p.1-15, 2008.

MARTINS, G.B.C.; SUCUPIRA, R.R.; SUAREZ, P.A.Z. A Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**. V. 7, nº 4, p. 1508-1534, mai. 2015. <<http://www.uff.br/rvq>> acessado em 15/02/18.

MENEZES, L. S.; DE ARAÚJO, C. B. Optically Detected Thermal Effects in Rare-Earth Doped Materials for Host Characterization, Thermometric Devices, Nanothermometry and Biothermometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 26, p. 2405-2417, 2015.

MOINE, B; BEAUZAMY, L.; MELTZER, R.S. Thulium doped phosphors under VUV excitation. **Materials Research Society**, vol. 1111, D08-04, 2009.

MOTKE, S.G.; YAWALE, S.P; YAWALE, S.S. Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses. **Bulletin of Materials Science**, vol. 25, nº 1, p. 75-78, 2002.

NAIDU, M.D. *et al.* Kinetics of fluorescence properties of Eu³⁺ ion in strontium aluminium bismuth-borate glasses. **Journal of Rare Earths**, vol.32, n.12, p.1140-1147,2014.

NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio*. 3º edição. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid, 2003.

NAZABAL, V. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. **Journal of Fluorine Chemistry**; vol.134, p.18-23, 2012.

OMOTTA, O. Blog sobre ciências físicas. Vidro, líquido ou sólido? <https://omottablog.wordpress.com/2016/11/05/vidro-liquido-ou-solido-por-fisicool/comment-page-1/#comment-208> acessado em: 07/04/2019

PATARAWAGEE, Y.; KAEWKHAO, J., Luminescence from Lanthanides-Doped Glasses and Applications: A Review. In: International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME), Bandung, vol.4, p. 2-3, 2015.

PEDROSA, G.G. **Filmes nanoestruturados de prata autoformados por difusão térmica de nanopartículas em substratos vítreos ativos**. 142f, Tese de doutorado-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

PEREIRA, F.M.S.; SANTA-CRUZ, P.A. **Material Vítreo Imprimível para Termometria Ópticamente Mapeável**. Depositante: Universidade Federal de Pernambuco. BR102021015683-0. Depósito: 09 agosto 2021.

POLISHCHUK, S.A. *et al.* Oxyfluoride Glasses (A Review). **Glass Physics and Chemistry**, vol. 37, Nº. 1, pp. 1-2, 2011.

PROVÉRBIOS AFRICANO. Pensador, 2018. Disponível em: <https://www.pensador.com/autor/proverbio_africano/>. Acesso em: 30 de julho de 2018.

RAI, V.K. Temperature sensors and optical sensors. **Applied Physics B, Lasers and Optics**, v.88, p.297–303, 2007.

REIS, N; DERBY, B. Ink Jet Deposition of Ceramic suspensions: Modelling and of Droplet Formation. **Materials Research Society**. vol.624, p. 64-70, 2000.

RICHARDS, B.S.; Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. vol. 90, p. 1189-1207, 2006.

SA, G.F.; *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, vol.196, p.165-195, 2000.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F.S. Software: **SpectraLux**. Software vol.1.0-3.0 Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI, 2004, 00061673, Depósito INPI: 29/06/2004, INCT INAMI, 2013, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

SANTA-CRUZ, P. A.; MELO, S. B; QUEIROZ, R. S.; SOUZA, E. S. Software: **TopoSlicer**. Depositante: Universidade Federal de Pernambuco. BR n. 512018001308-2. Depósito: 30 de jul. 2018.

SANTA-CRUZ, P.A.; BARRERA, N.; GUERRERO, L.; SOUZA, E. S.; QUEIROZ, R. S., **Recobrimento Imprimível Híbrido de material bioativo com inibição estrutural de formação de placa bacteriana** Depositante: Universidade Federal de Pernambuco. BR10201901483. Depósito: 18 julho 2019.

SANTOS, L.F.; PEREIRA, C.J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 35, nº. 2, p. 2314-1-2314-8, mai. 2013.

SASTRI, VS; *et al.* Spectroscopy Of Lanthanide Complexes. In: SASTRI, VS Modern Aspects of Rare Earths and their complexes. 569-731. Cap.8, 2003.

SCHNEIDER, R. **Desenvolvimento de materiais para nanodispositivos híbridos baseados em filmes nanoestruturados obtidos por processo bottom-up**. 164f, Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.

SHANTALA, D.P.; JALI, V.M.; ANAVEKAR, R.V. Synthesis and structural studies of Na₂O–ZnO–ZnF₂–B₂O₃ oxyfluoride glasses. **Bulletin of Materials Science**; vol. 31, nº 4, p. 631–634, 2008.

SHELBY, J.E.; BOLDEN, E.A. Formation and properties of lead fluorogermanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**; vol.142, p.269-277, 1992.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. Inorganic Chemistry. Tradução da 3.ed. inglesa. Porto Alegre - RS: Artmed Editora S.A., p. 350-354, 2008.

SILVA, J. E. C.; SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; SANTA-CRUZ, P.A., Temperature Effect in Lanthanide Multi-Doped Full-Color Glass: A Linear Response Detector. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE, ICL'97, 1997, Paris. **Proceedings [...]** Paris: 1997.

SILVA, J. E. C.; SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; SANTA-CRUZ, P.A., Full-color simulation in a multi-doped glass and controlled quenching of luminescence using Er(III) as a supressor for a tunable device. **Journal of Luminescence**. vol.72-74, p.270-272, 1997a.

SILVA, J.E.C.; SANTA-CRUZ, P.A., Narrow Blue Emission of Thulium(III) Ions in a Multi-Doped Glass: A Full-Color PL Material for High Resolution Devices. *In*: International Conference on Display Phosphors, 1997, Huntington Beach, Califórnia. **Journal of the SID - ICSTDP** E.A Issue. Huntington Beach, Califórnia: SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, p. 163-166, 1997b.

SILVA, J.E.C., **Vidros especiais para dispositivos fotônicos baseadas em controle de coordenadas cromáticas – percursores para sensores visuais**, 118f, Tese de Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife-Brasil, 2001.

SILVA, J.E.C.; SA, G.F.; SANTA-CRUZ, P.A. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host, **J. Alloys Compd**. vol.344, p.260-263, 2002.

SILVA, K. M. S.; SANTA-CRUZ, P. A. **Recobrimento iridescente imprimível contendo guanina cristalizada e respectivo processo de preparação**. Depositante: Universidade Federal de Pernambuco. BR1020200036033. Depósito: 20 fev. 2020.

SILVEIRA, L.M. Introdução à teoria da cor, 2ª edição – Curitiba: Ed. UTFPR, 2015.

SINGH, M. *et al.* Inkjet Printing Process and Its Applications. **Advanced Materials**. vol. 22, p. 673-685, 2010.

SOUSA, F.L.N.; MOJICA-SÁNCHEZ, L. C.; GAVAZZA, S.; FLORENCIO, L.; VAZ, E. C. R.; SANTA-CRUZ, P.A. Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. **Materials Research Express**, vol. 3, p. 1-10, 2016.

SOUSA, F.L.N., Dispositivos Imprimíveis Por Tecnologia Drop-On-Demand de Materiais Fluidos Funcionais: de Nanotubos de Carbono a Complexos para Dosímetros UV Pessoais, 98f, monografia de conclusão de curso-Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife – Brasil, 2015.

SOUSA, F.L.N. XIII Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão - JEPEX - UFRPE. Análise da Higrscopicidade do Vidro $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ para aplicações Fotônicas, vol.13, p.1-3,2013.

SOUZA, K. M. N. **Termometria em Escala Nanométrica com Novos Materiais Lantanídicos**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2019.

SWEET, R.G. **Continuation-in-part of application**. Depositante: Richard G. Sweet. US Nº 35465964A. Depósito: 25 de março de 1964. Concessão: 27 de julho de 1971.

TONOOKA, K.; NISHIMURA, O. Spectral changes of Tb^{3+} fluorescence in borosilicate glasses. **Journal of Luminescence**, vol. 87-89, p.679-681, 2000.

TRUPKE, T.; GREEN, M.A.; WURFEL, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. **Journal of Applied Physics**. v.92, nº 3, p.1668-1674, 2002.

VIEIRA, S. A.; PINCHEIRA, P. I. R.; RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; FALCÃO FILHO, E. Optical thermometry using Eu^{3+} doped Y_2O_3 and Y_2SiO_5 powders excited by broadband light sources. *In: Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física*, 42., 2019.; Aracaju. **Anais** [...]. Aracaju: Universidade Federal de Sergipe, 2019.

WADE, S.A; COLLINS, S.F.; BAXTER, G.W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of applied Physics**, vol.94, nº8, p. 4743-4756, 2003.

WANG, X.; Wolfbeis,O.S.; Meier,R.J.. Luminescent probes and sensors for temperature. **The Royal Society of Chemistry**, vol. 42, p.7834-7869, 2013.

WEGH, R.T. *et al.* Quantum cutting through downconversion in rare-earth compounds. **Journal of Luminescence**. vol.87-89, p.1017-1019,2000.

WERTS, M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. **Science Progress**. V. 88 (2), p.101-131, 2005.

WYSZECKI, G.; STILES, W.S. Color Science. 2^o edição, New York, editora Wiley Classics Library Edition published, 2000.

XIUSHAN, Z.; PEYGHAMBARIAN, N. High-Power ZBLAN glass fiber lasers: review and prospect. **Hindawi /Advances in Opto Electronics**; vol. 2010, ID 501956, p.1-23, 2010.

XU, C. *et al.* Study of Droplet Formation Process during Drop-on-Demand Inkjetting of Living Cell-Laden Bioink. **Langmuir**, vol. 30, p. 9130–9138,2014.

YASAKA, P.; KAEWKHAO, J. Luminescence from Lanthanides-Doped Glasses and Applications: A Review. **International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME)**, 4, 2015, Bandung-ID.

ZACHARIASBN, W.H. The Atomic arrangement in glass. **Ryerson Physical Laboratory**, University of Chicago vol.75, p.196, 1932.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C.; The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**; vol. 471, p. 490-495, jun. 2017.

ZHANG,S.; BAI, Y. Energy transfer between Tb³⁺ and Tm³⁺ ions in Tb_xTm_yY_{1-x-y}P₅O₁₄ crystals, **Journal of Luminescence** 40–41 (1988) 655-656.

ZEKI, S.; Improbable areas in the visual brain. **Trends in Neurosciences**. Elsevier vol.26, n^o 1, 2003.

ZOLTAN, S.I. **Pulsed droplet ejection system**. Depositante: Steven I. Zoltan. US N^o 3857049A. Depósito: 05 de junho de 1972. Concessão: 24 de dezembro de 1974.

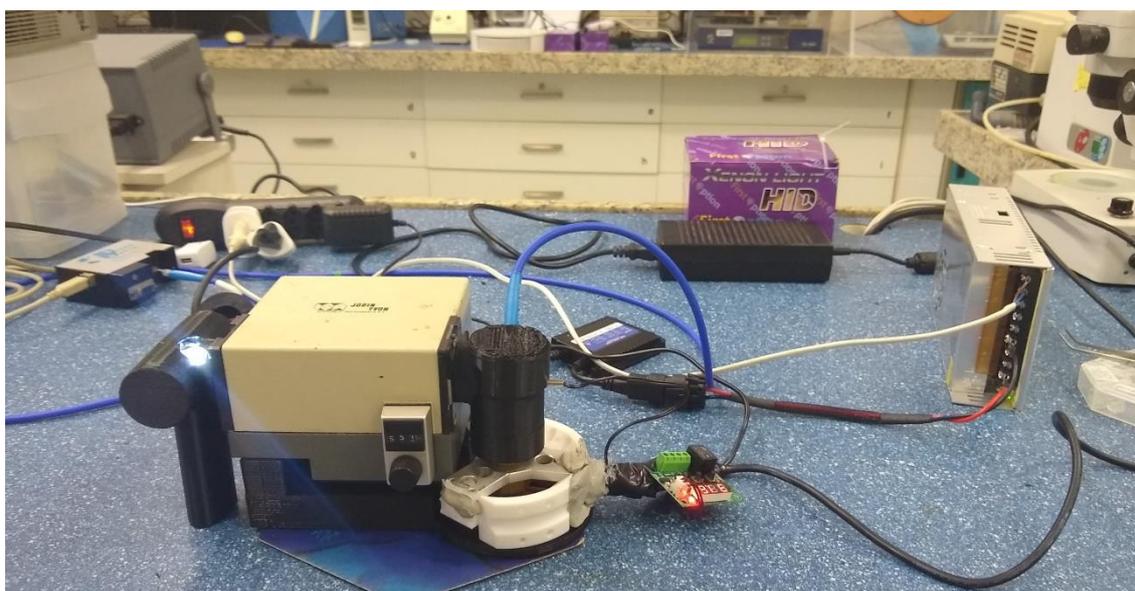
APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DO SISTEMA DESENVOLVIDO PARA TESTE DE UMIDADE

Foi preparado um sistema composto por um nebulizador compressor, um sensor de umidade e temperatura de ambientes, um suporte universal e um sistema de fixação de substrato com amostra impressa, conforme registro fotográfico.



APÊNDICE B – DESCRIÇÃO DO APARATO MONTADO PARA OS ENSAIOS DE TERMOMETRIA ÓPTICA

Foram desenhados suportes e porta-amostras personalizados no software Autodesk Meshmixer 2017 e impressos em ABS e PLA em impressora 3D Flashforge inventor, utilizados em torno de 14 m de filamento de 1,75 mm de cor preta para impressão das peças proporcionando bloqueio de interferência da luz externa. O aparato foi montado com oito peças: um monocromador, uma fibra óptica ligada a um espectrômetro USB, um termostato com controle de temperatura digital, uma resistência aquecedora acoplada a uma placa de bronze, uma lâmpada de xenônio automotiva alimentada por fonte de 12V, um suporte para a lâmpada, um suporte com tampa para a amostra, com entrada para o termostato e outra para a fibra óptica.



APÊNDICE C – PRODUÇÕES ACADÊMICAS

TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. 18th International Conference on Luminescence – ICL, agosto de 2017, João Pessoa, BR. **R-Y-G control on luminescent glass printed by Drop on Demand Material Printer – A Proof of Concept**, F. M. S. Pereira*, F. L. N. Sousa, L. C. Mojica-Sanchez, P. A. Santa-Cruz
2. XI Brazglass – Brazilian Symposion on Glass and Related Materials, julho de 2017, Curitiba-BR. **“DoD inkjet printing of photonic glasses”** F. M. S. Pereira, F. L. N. Sousa, P. A. Santa-Cruz.
3. XIX Brazil MRS Meeting – Symposium E, 30 de Agosto a 3 de setembro de 2021, On-line. **“Printable optical thermometry based on energy transfer”** F. M. S. Pereira, F. L. N. Sousa, L. C. Mojica-Sanchez, P. A. Santa-Cruz.

PATENTE e ARTIGO

1. **Patente de Invenção:**
INPI BR102021015683-0, MATERIAL VÍTREO IMPRIMÍVEL PARA TERMOMETRIA OPTICAMENTE MAPEÁVEL, Fátima Maria de Souza Pereira, Petrus d’Amorim Santa Cruz Oliveira (2020).
2. **Artigo (em fase de submissão):**
Printable optical thermometry based on photonic glasses.

APÊNDICE D – FORMULÁRIO COM RESUMO DA PATENTE DEPOSITADA BR102020020355-0 (SUBSTITUÍDA POR BR102021015683-0)



02/10/2020 870200125015
21:10
29409161916340390

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 020355 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica
CPF/CNPJ: 24134488000108
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa
Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária
Cidade: Recife
Estado: PE
CEP: 50670-901
País: Brasil
Telefone: (81)2126 8959
Fax: (81)2126 8959
Email: patentes_dine.propesq@ufpe.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Comprovante de pagamento de GRU 200	GRU e comprovante.pdf
Relatório Descritivo	Relatório descritivo.pdf
Reivindicação	Reivindicações.pdf
Desenho	Figuras.pdf
Resumo	Resumo.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 2

Nome: FÁTIMA MARIA DE SOUZA PEREIRA
CPF: 91333415320
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Física: Doutorando
Endereço: Av Santos Dumont Q18, nº 10, Siriema
Cidade: Caxias
Estado: MA
CEP:
País: BRASIL
Telefone: (98) 981 395931
Fax:
Email: fatima.msperreira@ufpe.br

Inventor 2 de 2

Nome: PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA
CPF: 68403364415
Nacionalidade: Brasileira
Qualificação Física: Professor do ensino superior
Endereço: Rua Nestor Silva, 70, apto 1204, Casa Forte
Cidade: Recife
Estado: PE
CEP: 52060-410
País: BRASIL
Telefone: (81) 997 839853
Fax:
Email: petrus.santacruz@ufpe.br

PETICIONAMENTO ELETRÔNICO Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 02/10/2020 às 21:10, Petição 870200125015

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): MATERIAL VÍTREO IMPRIMÍVEL PARA TERMOMETRIA OPTICAMENTE MAPEÁVEL

Resumo: Refere-se a presente invenção a um dispositivo fotônico na forma de um material que fornece sinal luminescente com informações correlacionadas à temperatura em cada ponto, para termometria mapeável de superfície recoberta por ele ou com ele formada, caracterizado por ser imprimível e utilizar relações de intensidade de luminescência de pares de íons de lantanídeos imobilizados em fase vítrea, utilizável em ambientes hostis com resposta linear em ampla faixa de temperatura. Para medidas quantitativas, o mapeamento térmico é feito através de processamento de luminescência por fibra ótica sem contato, e para medidas semiquantitativas, por inspeção visual comparada da cor-luz gerada por síntese aditiva dependente da temperatura. Em ambos os casos, sob exposição da superfície à radiação UV o sinal é gerado com resolução espacial determinada pela granulometria da parte ativa. O sinal fotônico gerado pelas transições $1D_2 \rightarrow 3F_4$ do Tm^{3+} e $5D_4 \rightarrow 7F_5$ do Tb^{3+} ou transições de outros lantanídeos envolvendo mecanismos de transferência de energia dependentes da temperatura é usado tanto para medidas quantitativas pela razão das intensidade, quanto para avaliações visuais, pela mudança da coordenada cromática da síntese aditiva em proporções que variam com a temperatura, produzindo sensação de cor correlacionada ponto a ponto com temperatura, ou sinal processável quantitativamente.

Figura a publicar: 4

APÊNDICE E – FORMULÁRIO DA RESUBMISSÃO DA PATENTE, SUBSTITUÍDA POR BR102021015683-0 DEVIDO A PROBLEMAS TÉCNICOS DA DINE

A PATENTE INICIALMENTE DEPOSITADA COM O NÚMERO BR102020020355-0 FOI SUBSTITUÍDA PELA BR102021015683-0 DEVIDO A ATRASO NO CUMPRIMENTOS DE EXIGÊNCIA PELO NIT DA UFPE (DINE), PASSANDO A VALER O DEPÓSITO ABAIXO, SEM ALTERAÇÃO DE CONTEÚDO:



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 015683 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 24134488000108

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária

Cidade: Recife

Estado: PE

CEP: 50670-901

País: Brasil

Telefone: (81)2126 8959

Fax: (81)2126 8959

Email: patentes_dine.propesq@ufpe.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de MATERIAL VÍTRIO IMPRIMÍVEL PARA TERMOMETRIA

Utilidade (54): OPTICAMENTE MAPEÁVEL

Resumo: Refere-se a presente invenção a um dispositivo fotônico na forma de um material que fornece sinal luminescente com informações correlacionadas à temperatura em cada ponto, para termometria mapeável de superfície recoberta por ele ou com ele formada, caracterizado por ser imprimível e utilizar relações de intensidade de luminescência de pares de íons de lantanídeos imobilizados em fase vítrea, utilizável em ambientes hostis com resposta linear em ampla faixa de temperatura. Para medidas quantitativas, o mapeamento térmico é feito através de processamento de luminescência por fibra ótica sem contato, e para medidas semiquantitativas, por inspeção visual comparada da cor-luz gerada por síntese aditiva dependente da temperatura. Em ambos os casos, sob exposição da superfície à radiação UV o sinal é gerado com resolução espacial determinada pela granulometria da parte ativa. O sinal fotônico gerado pelas transições $1D_2, 3F_4$ do Tm^{3+} e $5D_4, 7F_5$ do Tb^{3+} ou transições de outros lantanídeos envolvendo mecanismos de transferência de energia dependentes da temperatura é usado tanto para medidas quantitativas pela razão das intensidade, quanto para avaliações visuais, pela mudança da coordenada cromática da síntese aditiva em proporções que variam com a temperatura, produzindo sensação de cor correlacionada ponto a ponto com temperatura, ou sinal processável quantitativamente.

Figura a publicar: 4

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 2

Nome: PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA

CPF: 68403384415

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Nestor Silva, 70, apartamento 1204, Casa Forte

Cidade: Recife

Estado: PE

CEP: 52060-410

País: BRASIL

Telefone: (81) 997 839853

Fax:

Email: petrus.santaacruz@ufpe.br

Inventor 2 de 2

Nome: FÁTIMA MARIA DE SOUZA PEREIRA

CPF: 91333415320

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Doutorando

Endereço: Avenida Santos Dumont, Q18, nº 10, Siriema

Cidade: Caxias

Estado: MA

CEP: 65802-310

País: BRASIL

Telefone: (98) 981 395831

Fax:

Email: fatima.msperreira@ufpe.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	Relatório descritivo.pdf
Reivindicação	Reivindicações.pdf
Desenho	Desenhos.pdf
Resumo	Resumo.pdf

PETICIONAMENTO ELETRÔNICO Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 09/08/2021 às 22:55, Petição 870210072727

Acesso ao Patrimônio Genético

Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.