

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

Thiago Ardana Chaim

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2023

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

Thiago Ardana Chaim

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de
composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

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

Rio Claro - SP

2023

C434s

Chaim, Thiago Ardana

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição
SrAl₁₂O₁₉:Mn. / Thiago Ardana Chaim. -- Rio Claro, 2023
49 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Síntese e caracterização. 2. Fotoluminescência. 3. Aluminato
de estrôncio com manganês. 4. Método dos precursores
polimérico. 5. Alta taxa de aquecimento. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada

Thiago Ardana Chaim

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de
composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

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

Comissão Examinadora

Professor Doutor Alexandre Mesquita (orientador)

Professor Doutor Fábio Simões de Vicente

Professor Doutor Florian Steffhen Günther

Rio Claro, 27 de outubro de 2023.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

*Dedico este trabalho aos meus falecidos avós Francisco de
Assis Ardana e Nilson Chaim. Espero que vocês estejam
orgulhosos.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida. Em seguida, aos meus pais e avós por todo o suporte, apoio financeiro e incentivo para chegar até aqui. Ao meu irmão, que apesar de estarmos separados por 616,5 km, sempre me apoiou e me motivou – mesmo com dificuldades para me expressar, sou muito grato por tudo.

Gostaria de agradecer de forma especial ao meu amigo e orientador Alexandre Mesquita, que sempre se disponibilizou, ao longo desses 2 anos, para me orientar e dialogarmos sobre a Física. Também, a todos os meus amigos, em especial a Camila Ferro Junqueira, a Letícia Rocha Casado, a Maria Julia Oliveira, ao Rafael Salandin, a Rep Our, a Roberta Rodrigues de Souza Berdu, a Sarah Sab e a todos os meus colegas que de alguma forma me ajudaram a estar aqui hoje.

Ao professor Dr. Fábio Simões de Vicente, por ter auxiliado nas etapas de preparação da amostra e nas análises de fotoluminescência. Ao professor Dr. Florian Steffhen Günther pela ajuda na preparação e desenvolvimento dos slides. E ao professor Dr. Adriano José Galvani Otuka pela ajuda ao utilizar os softwares gráficos.

Sou muito grato, também, ao Departamento de Física e aos técnicos de laboratório, que sempre se disponibilizaram em me ajudar com o que fosse necessário. Em especial ao Leandro Xavier Moreno pelas medidas das análises térmicas.

Por fim, à Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelos dados da Difração de Raios X usadas neste trabalho.

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

O presente trabalho foi desenvolvido com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - 129222/2023-2.

"O que seria da vida se não tivéssemos a coragem de tentar" - Vincent van Gogh.

RESUMO

Materiais luminescentes estão em grande destaque nos dias atuais possuindo, portanto, uma grande possibilidade de aplicabilidade. Sabe-se que o aluminato de estrôncio é um material muito conhecido por ser uma boa matriz hospedeira para íons ativadores. Também, conhece-se que a presença de defeitos na estrutura cristalina do material apresenta uma influência na intensidade de luminescência do íon ativador. Por isso, a forma de se sintetizar o material, a dopagem e a concentração dos componentes na amostra são motivos de intensas e vastas pesquisas. Neste trabalho, foi analisado o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ na forma pura e dopada com íons de Mn^{4+} , uma vez que é barato e pouco nocivo para a saúde humana e o meio ambiente. Através do método dos precursores poliméricos o material foi sintetizado com êxito podendo, tendo tratamento térmico feito em diferentes condições como atmosfera convencional, N_2 e alta taxa de aquecimento. Em relação à estrutura, a técnica de difração de raios X mostrou que a condição de atmosfera de N_2 associada à alta taxa de aquecimento resulta em redução na temperatura de formação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Foi concluído que os íons de Mn^{4+} foram inseridos com êxito nos sítios de Al^{3+} em todas condições e síntese. Através dos espectros de emissão e excitação fotoluminescentes foram observadas bandas que correspondem às transições eletrônicas que são características do íon Mn^{4+} , com uma alta emissão que varia do rosa-avermelhado. Dessa forma, o material cerâmico $\text{SrAl}_{11,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{19}$ se mostrou eficiente quando é submetido a combinação do método dos precursores poliméricos modificado com a alta taxa de aquecimento, apresentando propriedades luminescentes em uma temperatura de síntese inferior.

Palavras-chave: Aluminato de estrôncio; Manganês; Método dos precursores poliméricos modificado; Alta taxa de aquecimento.

ABSTRACT

Luminescent materials are currently receiving significant attention, holding great potential for various applications. Strontium aluminate is well-known for being an excellent host matrix for activator ions. Additionally, the presence of defects in the material's crystalline structure influences the luminescence intensity of the activator ion. Therefore, the synthesis method, doping, and component concentration in the sample are subjects of extensive and comprehensive research. In this study, pure $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ doped with Mn^{4+} ions were analyzed, as manganese ions are cost-effective and have minimal impact on human health and the environment. The material was successfully synthesized using the polymeric precursor method, followed by thermal treatment under various conditions, including a conventional atmosphere, N_2 , and a high heating rate. Regarding the structure, X-ray diffraction revealed that the N_2 atmosphere condition combined with the high heating rate led to a reduction in the formation temperature of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. It was concluded that Mn^{4+} ions were successfully inserted into the Al^{3+} sites under all synthesis conditions. Emission and excitation photoluminescence spectra showed bands corresponding to electronic transitions characteristic of the Mn^{4+} ion, with a strong emission ranging from pink to reddish. Thus, the ceramic material $\text{SrAl}_{11.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_{19}$ proved to be efficient when subjected to a combination of the modified polymeric precursor method and a high heating rate, exhibiting luminescent properties at a lower synthesis temperature.

Keywords: Strontium Aluminate; Manganese; Modified polymeric precursor method; High heating rate.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
	2.1 - Materiais fotoluminescentes	12
	2.2 - Manganês - Mn	14
	2.3 - Aluminato de Estrôncio - SrAl ₁₂ O ₁₉	16
	2.4 - Método dos precursores poliméricos modificado	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
	3.1 - Materiais	20
	3.2 - Tratamentos térmicos	22
	3.2.1 Rota 1	22
	3.2.2 Rota 2	23
	3.2.3 Rota 3	24
	3.2.4 Alta taxa de aquecimento	25
	3.3 - Técnicas de Caracterização	25
	3.3.1 Difração de Raio-X	26
	3.3.2 Análises térmicas	27
	a) Termogravimetria	27
	b) Calorimetria Diferencial de Varredura	28
	3.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
	4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura	31
	4.2 - Termogravimetria	33
	4.3 - Difratometria de Raio X	35
	4.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência	41
5	CONCLUSÃO	46
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	47

1 INTRODUÇÃO

No mundo atual, materiais luminescentes são de grande interesse para a indústria. Materiais com propriedades luminescentes possuem grande valor para o desenvolvimento de novas tecnologias, visto que na maior parte dos aparelhos utilizados hoje possuem, em algum nível, esses materiais [1]. Algumas possíveis aplicações desses materiais são brake lights, displays, iluminação, LED's [1,2,3], bioimageamento e marcações biológicas para diagnósticos e terapia fotodinâmica [4], entre outras possíveis aplicabilidades.

Dentro dos materiais fotoluminescentes, há uma vasta gama de materiais que atendem a esse tipo de característica, existindo tanto materiais luminescentes orgânicos como inorgânicos. Para a produção de materiais inorgânicos luminescentes, um método eficaz de preparação é baseado a partir de uma rota de síntese que envolve a formação de uma resina polimérica [5,6,7]. Existem luminóforos que possuem a sua emissão na cor vermelha, que, de forma geral, em sua composição, há a presença de íons de terras raras, como o Eu^{2+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} .

O diagrama mostra uma representação simplificada da tabela periódica. No topo, uma barra horizontal contém os elementos das terras raras, rotulados como 'Terras Raras' em vermelho. Os elementos listados são: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Acima da barra, os elementos Sc e Y são mostrados separadamente. Abaixo da barra, os elementos são organizados em uma grade de células. As células correspondentes aos elementos La a Lu são destacadas em uma cor amarelada, e uma seta rotulada 'Lantanídeos' aponta para esta seção. Linhas vermelhas conectam a barra superior à grade de células, indicando a inserção dos elementos das terras raras na tabela.

Figura 1. Ilustração de uma tabela periódica indicando o grupo de Terras Raras com destaque aos Lantanídeos, no qual pertence os íons de Eu^{2+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} . Fonte: Revista Virtual de Química.

Contudo, a maioria dos íons de terras raras são caros e nocivos para a saúde e para o meio ambiente, já que seus precursores possuem uma alta taxa de toxicidade [6]. Para evitar esses riscos e buscando o barateamento na produção, é reportado na literatura que os óxidos são quimicamente estáveis, independentemente do valor de temperatura e menos prejudiciais tanto para o

meio ambiente quanto para à saúde. A utilização específica do metal de transição Mn como íon ativador em materiais inorgânicos luminescentes se dá devido a uma ótima possibilidade de absorção e emissão [8].

Sabe-se que o aluminato de estrôncio dopado com o íon Mn^{2+} , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$, é um fotoemissor que possui uma coloração verde e amplamente utilizado na confecção de *plasma display panel* (PDP) [2,3]. Por outro lado, íons Mn^{4+} podem ser usados no papel de ativador para luminóforos vermelhos com uma transição descrita por ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ [6]. Esse íon, pelo fato da substituição heterovalente, cria vacâncias na estrutura devido à compensação de carga. Essas vacâncias, por sua vez, podem gerar algumas inclinações nos tetraedros de Al, o que resulta no surgimento de defeitos na estrutura cristalina que podem resultar em alterações na emissão [9]. Por essas razões somadas, existe grande interesse tanto acadêmico quanto do ponto de vista tecnológico no estudo do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ [2,4,10]. Ele é caracterizado por ser uma matriz na qual a sua emissão é dependente do íon dopante - neste caso este material é conhecido como um ótimo fotoemissor e tendo a sua coloração um rosa característico do material [2,6].

A temperatura da síntese do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ por metodologia tradicional resulta em altas temperaturas de formação da fase cristalina [2,4,21]. Baseado em trabalhos anteriores, foi demonstrado que a síntese do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, pelo método dos precursores poliméricos permite com sucesso a formação de uma fase pura do composto em uma temperatura de aproximadamente 1300 °C [2,4]. Contudo, essa temperatura necessária para que ocorra a síntese é muito alta. Com isso, existe a possibilidade de aplicarmos uma metodologia diferente na preparação de modo a reduzir a temperatura de formação da fase cristalina de simetria hexagonal relativa ao $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, sendo este o foco principal deste trabalho. Dessa forma, temos como objetivo central a preparação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ pelo método dos precursores poliméricos alterando condições no tratamento térmico de modo a reduzir a temperatura de síntese. Uma vez amostras do material preparadas, foi possível estudar suas características estruturais através da aplicação de difratometria de Raio-X (DRX), espectroscopia de fotoluminescência e, assim, estudar suas características fotoluminescentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Materiais fotoluminescentes

Materiais luminescentes se tornaram muito comuns - e indispensáveis - na rotina das pessoas. Essa espécie de material é encontrado em diversas áreas da nossa vida, como por exemplo na televisão, na tela do computador, iluminação, entre outros [1,2,4]. A luminescência é classicamente descrita como uma emissão do ultravioleta, do visível ou infravermelho proporcionado por uma espécie que tenha sido eletronicamente excitada. Ademais, é importante ressaltar que há diversas formas que se promover a luminescência dos elementos, portanto, a classificação dos materiais luminescentes ocorrerá de acordo com a forma que o material sofre a excitação [1,11]. Na Figura 2 é exibido um esquema de como ocorre a fotoluminescência em um material, em que é gerado uma emissão de luz (no espectro visível ou não) quando esse material é exposto a uma determinada excitação de uma onda eletromagnética de maior energia em geral.

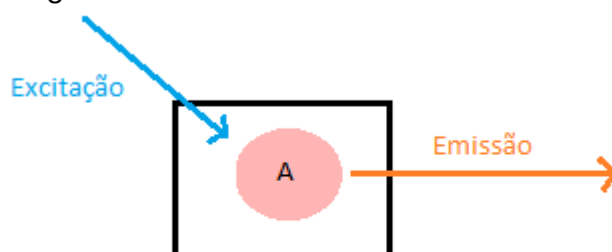


Figura 2. Representação do processo de luminescência de um material. Imagem do próprio autor.

Tendo isso em mente, é possível definir o que é o fenômeno conhecido como fotoluminescência. Quando é afirmado que algo é fotoluminescente, isso implica que há uma interação da luz com a matéria e que a matéria está absorvendo esses fótons. Com isso, possibilitando que ocorra transição eletrônica que absorva essa energia e, em seguida, a emita [4]. Portanto, a fotoluminescência pode ser descrita como a capacidade de um material converter emissão de um fóton que acaba sofrendo uma espécie de

desexcitação resultando, por fim, na fotoluminescência [11]. Um diagrama desse fenômeno está apresentado na Figura 3.

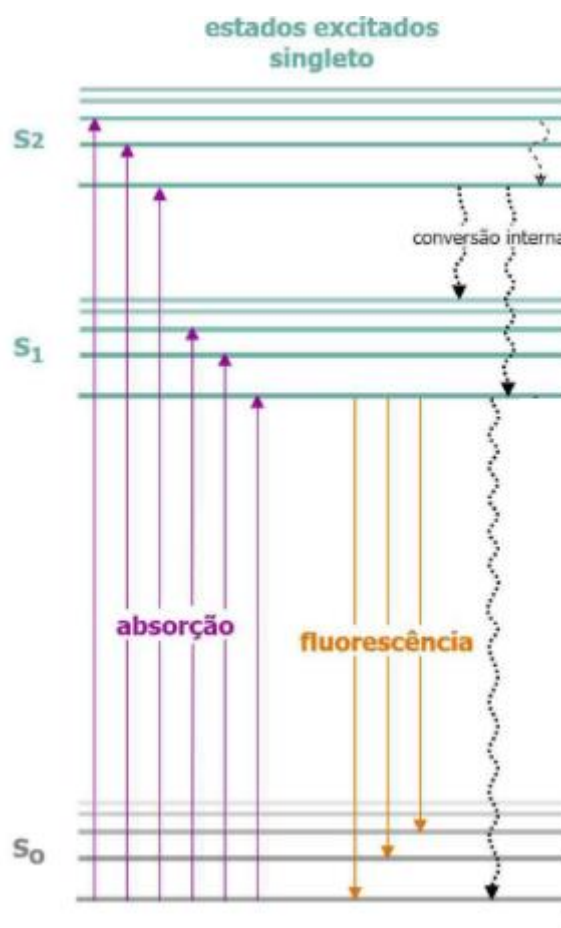


Figura 3. Representação de como ocorrem as transições eletrônicas em materiais fotoluminescentes. Imagem com alteração retirada da referência [4].

Agora, para que esse fenômeno ocorra é necessário que o material seja luminescente. Um material é definido como luminescente quando um sólido possui a capacidade de converter alguns tipos de energia em radiação eletromagnética, sendo majoritariamente na região do espectro visível (370 a 750 nm). Porém, em alguns casos ocorrem na região NIR (near infrared, em inglês) e UV (ultra-violeta) [4].

2.2 - Manganês - Mn

Para este trabalho, foi utilizado um composto $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ e, por se tratar de um material de rede cristalina, estamos utilizando a definição de uma matriz hospedeira, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, na qual necessita de um íon ativador, o Mn^{4+} . Esse último, é conhecido por ser um ótimo íon metálico de transição com uma configuração eletrônica $3d^3$ na qual há uma forte absorção e uma forte emissão [8]. Como já mencionado, o Mn^{4+} é um óxido que não é prejudicial ao meio ambiente ou à saúde humana com excelentes propriedades ópticas.

Um excelente hospedeiro para o Mn é o aluminato de estrôncio. Na substituição de íons Al^{3+} por Mn^{2+} ocorre a formação de vacâncias na estrutura cristalina. Por sua vez, essas vacâncias são geradas por conta da compensação de cargas na estrutura [2]. Sinteticamente, as vacâncias geram inclinações nos tetraedros que compõem os tetraedros do Al^{3+} , que podem gerar defeitos resultando numa maior intensidade na emissão [2,12]. A substituição do íon da estrutura cristalina ocorre no lugar de íons que possuem raios semelhantes. No caso específico do Mn^{4+} , essa substituição ocorrerá com o Al^{3+} .

Como mencionado, pode haver maior intensidade na emissão. Isso se dá por conta de regiões que são formadas nas quais realizam uma apropriação que estão atreladas à uma redução de defeitos que ocorrem por conta de uma compensação de carga que fornece um aumento de transferência de energia da matriz para os íons Mn^{4+} [13]. Por sua vez, o que ocorre é que a estrutura da desordem gerada pela vacância de cátions geram uma simetria menor nas regiões de Mn^{4+} . Ademais, há a possibilidade de ser aumentada as probabilidades de transições do tipo ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ [2,13]. A Figura 4 mostra como ocorre a transição do íon de manganês.

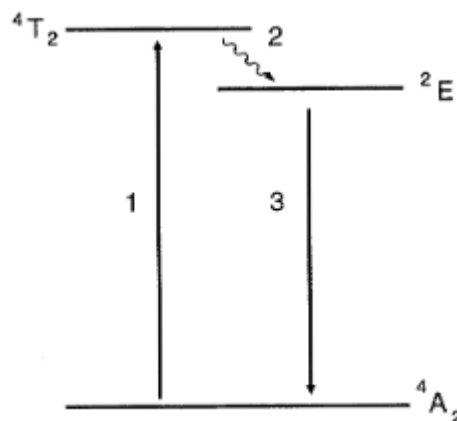


Figura 4. Representação da transição eletrônica do íon de Mns. A etapa 1 representa a absorção; a etapa 2 indica uma conversão interna; por fim, a etapa 3 mostra a fotoluminescência do material. Imagem retirada da referência [1].

Nesse caso, haverá a absorção de energia, representado por 1, e, assim, os íons que estão no estado fundamental de energia, 4A_2 , também conhecido como estado não degenerescente, irão transicionar para um estado de energia maior. Do estado de energia maior, ocorre uma conversão interna de energia, representada por 2, que irá de 4T_2 , um estado de terceira ordem de degenerescência, para um estado 2E , que representa um estado de segunda ordem de degenerescência [1]. Por fim, por se tratar da fotoluminescência, ocorre a emissão total da energia, que foi apresentada pelo processo 3. Assim, demonstra que ocorreu o processo característico do íon do manganês Mn^{4+} , quando há a transição de um estado de degenerescência de segunda ordem para um estado de não degenerescência [1].

2.3 - Aluminato de Estrôncio - $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

O composto aluminato de estrôncio se caracteriza por possuir uma vasta gama de estruturas cristalinas. Um material definido como cristalino é aquele no qual os átomos estão posicionados baseados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas [14]. Assim, materiais definidos dessa maneira podem ser gerados a partir de um sistema S_aA_b , sendo 'a' uma razão molar do SrO e 'b' a razão molar de Al_2O_3 . Nesta família, existe uma grande variedade de cristais que podem ser formados na aplicação do sistema mencionado anteriormente. Algumas dessas estruturas cristalinas são: Algumas dessas estruturas cristalinas são: SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ [2]. Dentro da família mencionada, temos o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, conhecido no sistema como SA_6 , que é amplamente utilizado por ser um ótimo fotoemissor quando este é dopado com algum íon ativador [2,15].

O aluminato de estrôncio, por sua vez, é conhecido por formar uma matriz hospedeira que, por isso, oferece a capacidade de absorver os fótons de uma determinada radiação e, em seguida, facilita a absorção pelo íon de ativação [4]. Como o aluminato de estrôncio utilizado neste trabalho foi o SA_6 , ele é pertencente a um grupo conhecido como "magnetoplumbita", no qual possui uma ampla quantidade de materiais óxidos que são de grande interesse para reforçar compósitos cerâmicos [2,16].

Em materiais cerâmicos a ligação atômica prevalecente é iônica, na qual a estrutura cristalina é estudada por meio de íons que são eletricamente carregados ao invés de átomos. O raio iônico tanto do cátion como o do ânion é referente à região nas quais os átomos estão dispostos. Isso os tornam dependentes da formação do material [4].

A estrutura do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ é classificada como uma simetria hexagonal de grupo espacial $P63/mmc$, mais especificamente uma estrutura hexagonal distorcida [17,18]. É importante notar que a estrutura exata pode variar dependendo das condições de síntese e temperatura. Uma característica notável desta estrutura é a presença de dois tipos de cátions, o estrôncio (Sr^{2+}) e o alumínio (Al^{3+}), que ocupam posições específicas na rede cristalina. O íon estrôncio, de maior tamanho, ocupa os sítios octaédricos, enquanto o íon

alumínio, de menor tamanho, reside nos sítios tetraédricos [17,18]. Essa disposição dos átomos é crucial para a estabilidade da estrutura e sendo importante na origem das propriedades físicas do material [17,18].

A estrutura do aluminato de estrôncio pode ser descrita com base em sua fórmula química, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Isso indica que cada unidade da estrutura contém doze átomos de Al e dezenove átomos de O. Os íons de Sr estão intercalados entre as camadas de átomos de alumínio e oxigênio, contribuindo para a estabilidade da estrutura e criando um arranjo compacto [17,18]. A Figura 5 ilustra uma célula unitária do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, o qual possui uma estrutura hexagonal onde as esferas verdes representam o Sr, as vermelhas o O e as azuis o Al.

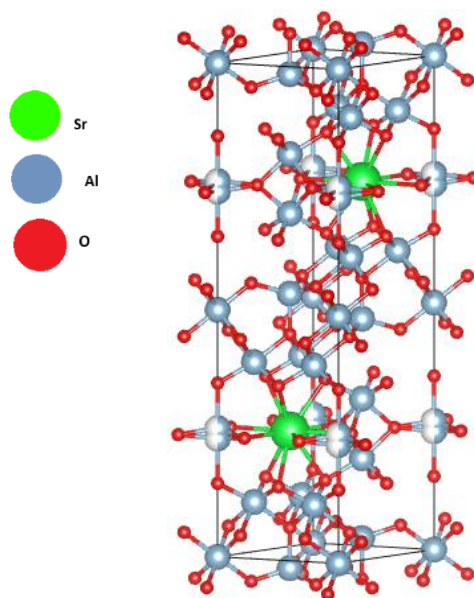


Figura 5. Representação de uma célula unitária de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. As esferas verdes representam o Sr, as vermelhas o O e as azuis o Al.

2.4 - Método dos precursores poliméricos modificado

Através do método criado por Pechini, foi possível realizar a síntese do material. Esse meio ficou conhecido como “Métodos dos precursores poliméricos”. Ele consiste em preparar uma resina que envolve através de cálculos estequiométricos dos elementos químicos [4].

Para isso, o método conta com a com ácidos orgânicos que são capazes se balancear com os íons de metais o que funcionará como uma espécie de solvente e, mais tarde, participará como uma poliesterificação, que consiste em incorporar metais à sua composição em uma escala atômica. Em seguida, juntar sais metálicos diluindo no ácido cítrico (AC) e, em sequência, diluir em etilenoglicol (EG) o que forma uma extensa e complexa rede de metal-citrato. Na Figura 6 há uma representação esquemática do processo de poliesterificação [2,26].

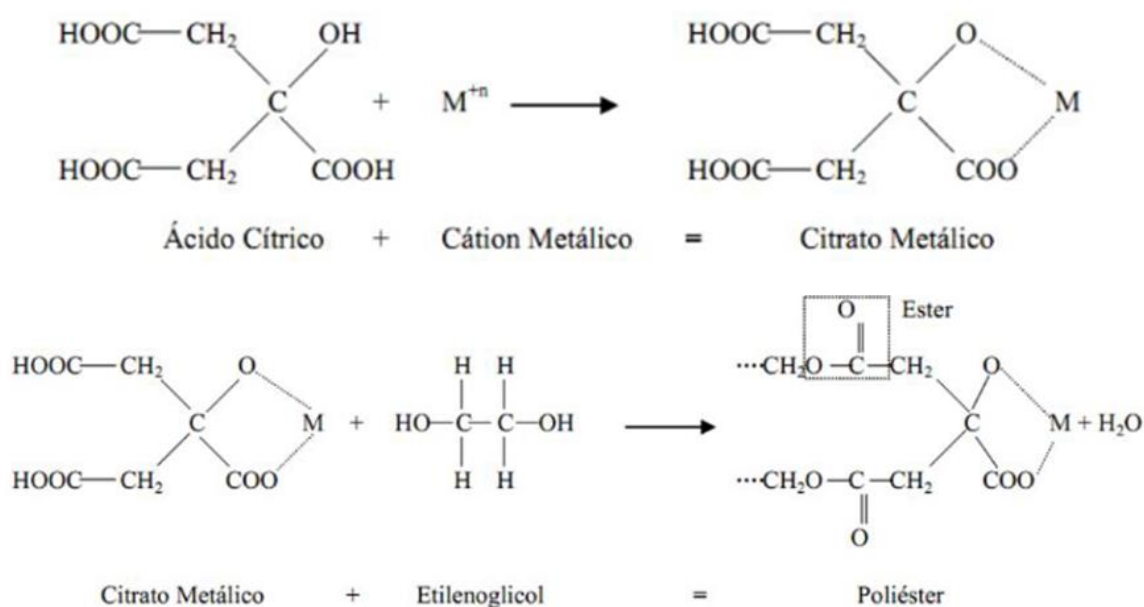


Figura 6. Representação esquemática do processo de poliesterificação. Imagem das referências [2,26].

Assim, ao ser introduzido à uma temperatura de 250 °C há uma aceleração na formação de um poliéster que é resultado da junção do ácido cítrico com o etileno glicol. Após ser a formação do poliéster, a temperatura é aumentada para 700 °C o que resulta em uma nova queima da matéria

orgânica que havia sido formada [19]. Portanto, como resultado desse processo dos elementos químicos há uma compensação onde os íons de metais se juntam à matriz hospedeira, o que resulta na rede cristalina [20].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão abordados os materiais e técnicas utilizadas para a realização deste trabalho. Como foi exposto anteriormente, foi empregado o método dos precursores poliméricos para a preparação dos elementos.

3.1 - Materiais

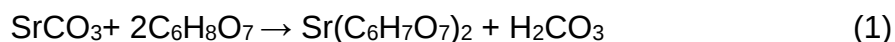
Para que ocorra a síntese do aluminato de estrôncio dopado com manganês (SAM), é necessário prepará-la a partir de cálculos estequiométricos. Para isso, utiliza-se a fórmula química do SAM descrita por $\text{SrAl}_{11,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{19}$. Assim, após realizarmos os cálculos estequiométricos para o balanceamento químico, os precursores, sua procedência e suas respectivas purezas estão expostas na Tabela 1.

Tabela 1. Precursores, suas procedências e pureza para a síntese do SAM.

Precursor	Fórmula Química	Procedência	Pureza (%)
Cloridrato de Estrôncio	Cl_2Sr	Sigma-Aldrich	99,0 – 102
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Vetec	98
Acetato de Manganês	$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	99,5

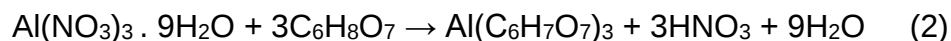
Cada um dos sais presentes, foram diluídos em água destilada e adicionados em uma solução de água com ácido cítrico. É importante frisar que é necessário que haja a diluição completa dos materiais e, para isso, foi inserida água destilada.

Quimicamente, para a complexação do estrôncio, a estequiometria se dá da seguinte forma,



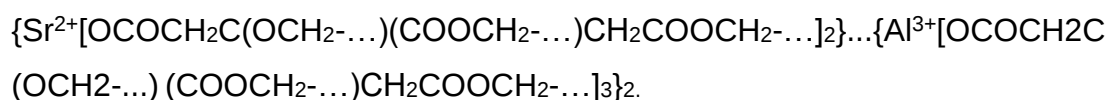
formando, assim, o citrato de estrôncio sendo o produto principal e o subproduto é o ácido carbônico.

A complexação do alumínio se dá da seguinte forma,



no qual o produto disso é o citrato de alumínio, com subprodutos sendo o ácido nítrico e água. A complexação de íons metálicas se dá de forma análoga.

Após a diluição completa de todos os elementos citados anteriormente foi misturado o etilenoglicol (EG) que é o formador da poliesterificação. Todas as amostras foram preparadas em uma proporção de 3 mols de ácido cítrico (AC) para 1 mol de metal. Ademais, a relação de proporção de AC para o EC, respeitou a proporção de 60 g/mol para 40 g/mol, respectivamente. Seguindo as reações expostas nas equações 1 e 2 para a formação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, a poliesterificação forma as unidades



Com toda a amostra diluída, começamos a agitação e evaporação da amostra. A evaporação e a agitação ocorreram a uma temperatura de aproximadamente 210 °C.

Em seguida, transferimos a amostra para duas placas de Petri e a colocamos em uma estufa a uma temperatura de 80 °C por 4 dias, nos fornecendo a resina.

Com isso, iniciamos a síntese da amostra. Para facilitar na identificação, foi utilizado uma tabela de código. A tabela foi criada seguindo os seguintes critérios:

1º lugar: a sigla do elemento, SAM.

2º lugar: temperatura utilizada na queima de 2 horas.

3º lugar: e qual foi o caminho de preparação.

O caminho de preparação foi identificado da forma demonstrada na Tabela 2.

Tabela 2. Formas de preparo das amostras.

Rota 1	Preparação através do método de precursores poliméricos convencional.
Rota 2	Método de precursores poliméricos modificado com uma queima em atmosfera de N ₂ .
Rota 3	Método de precursores poliméricos modificado com todas as queimas em atmosfera de N ₂ .

Dessa forma, a resina produzida foi guardada. Dela, foi retirada quantidades para serem realizados testes e para a produção das amostras através das diferentes rotas de preparação.

3.2 - Tratamentos térmicos

3.2.1 Rota 1

Para a realização desse método de preparação, um cadinho com a resina deve ser inserido em um forno de atmosfera convencional com uma temperatura de 250 °C por 30 minutos a uma taxa de aumento da temperatura de 1 °C por minuto [21]. Para a segunda queima, mantendo em uma atmosfera convencional, o forno foi programado para uma temperatura de 400 °C por um período de 24 horas. Com o resultado da segunda queima, macera-se o que obteve e coloque o material para uma terceira queima. Esta queima ocorreu a uma temperatura de 700 °C por 2 horas [21]. A identificação dessa amostra é de SAM 700/1. Para garantir a obtenção das menores partículas possível, o SAM 700/1 foi colocado em um moinho. Nesse moinho, foram introduzidas esferas com 5 mm de diâmetro. Submeter a amostra em um processo de moagem tem como intuito homogeneizar e facilitar o processo de difusão. O tempo de permanência dessa etapa foi de 72 horas contínuas. Logo em seguida, foi adicionado álcool isopropílico e passou pelo moinho novamente, mas por um período de 24 horas [21].

Após a retirada do moinho, a amostra foi secada em uma estufa, na qual a temperatura era de 80 °C por cerca de 3 horas e foi macerada uma última

vez. Em seguida, o cadinho foi colocado em um forno de fusão a uma temperatura de 1200 °C, ficando exposta a essa temperatura por 2 horas ininterruptas. Ademais, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min com uma atmosfera convencional. A amostra foi identificada como SAM 700/1_1200.

3.2.2 Rota 2

Para essa forma de preparação a diferença ocorre nas duas primeiras queimas. Ambas ocorreram com uma atmosfera de N₂. A amostra foi colocada em um forno programado para atingir uma temperatura de 250 °C por 30 minutos a uma taxa de crescimento de 1 °C por minuto. A segunda queima foi realizada a uma temperatura de 400 °C por 24 horas para remover qualquer material orgânico e para terminar formar a rede amorfa [21].

Agora, com o produto que foi produzido, a amostra foi macerada e levada ao forno de atmosfera convencional para a sua terceira queima. O forno foi programado para uma temperatura de 700 °C com uma permanência de 2 horas [21]. Essa amostra foi colocada em um recipiente plástico e recebeu a identificação de SAM 700/2. Em seguida, a amostra foi colocada em um moinho. Para isso, foi somada à amostra esferas com 5 mm de diâmetro, aproximadamente. A amostra permaneceu lá por 72 horas ininterruptas. Após o término desse período, foi adicionado álcool isopropílico e foram adicionadas mais 24 horas de moagem. Então, a amostra foi transferida para um recipiente de vidro onde deixamos secar totalmente [21]. Para garantir que não havia pedaços grandes, a amostra foi macerada novamente. Por fim, foi submetida a alta taxa de aquecimento. Para isso, a amostra foi separada em duas. A primeira foi colocada em um forno de fusão a uma temperatura de 1000 °C por 2 horas. Já a segunda foi colocada no mesmo forno de fusão, mas com uma temperatura de 1100 °C por 2 horas. Ambas as queimas mencionadas foram realizadas em uma atmosfera convencional com a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Logo, a primeira ficou identificada como SAM 700/2_1000, enquanto a segunda é conhecida como SAM 700/2_1100.

3.2.3 Rota 3

Para essa forma de preparação, a diferença ocorre nas duas primeiras Rotas de preparação consistem em todas as três queimas iniciais ocorrerem em uma atmosfera de N₂. A amostra foi colocada em um forno programado para atingir uma temperatura de 250 °C por 30 minutos a uma taxa de crescimento de 1 °C por minuto. A segunda queima é levada a um forno que foi programado para uma temperatura de 400 °C por um período de 24 horas. Com o que foi obtido, a amostra foi macerada e transferida para outro cadinho. Por fim, a amostra foi colocada em um forno para que ocorresse a queima com uma temperatura de 700 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto [21]. Essa amostra foi nomeada como SAM 700/3. Com término dessa queima, a amostra passou por mais uma etapa de maceração e, em seguida, foi colocada em um moinho, misturando a amostra com esferas com o diâmetro de 5 mm, aproximadamente. O SAM 700/3 permaneceu na moagem seca por 72 horas contínuas. Em seguida, foi adicionado álcool isopropílico e colocado novamente no moinho. Dessa vez, porém, permanecendo por apenas 24 horas [21]. Por fim, o forno de fusão foi utilizado em duas temperaturas. A primeira 1000 °C e a segunda 1100 °C. Ambas as amostras sofreram a alta taxa de aquecimento por 2 horas. A primeira recebeu a identificação de SAM 700/3_1000, enquanto a segunda recebeu o nome SAM 700/3_1100.

Tabela 3. Síntese dos processos e das rotas utilizadas para a formação do material.

Rotas	1ª queima	2ª queima	3ª queima	1ª moagem	2ª moagem
1	250 °C atm comum	400 °C atm comum	700 °C atm comum	72 h	72 h + álcool isopropílico
2	250 °C atm N ₂	400 °C atm N ₂	700 °C atm comum	72 h	72 h + álcool isopropílico
3	250 °C atm N ₂	400 °C atm N ₂	700 °C atm N ₂	72 h	72 h + álcool isopropílico

3.2.4 Alta taxa de aquecimento

Algumas das amostras produzidas foram submetidas a um tratamento de alta taxa de aquecimento. Esse tratamento consiste em tirar uma amostra

que está a uma temperatura ambiente e colocá-la em forno já em altas temperaturas. Fazendo isso, há o impedimento de que a amostra permaneça por um longo período na temperatura de formação de fases secundárias. Ademais, usar a quantidade de carbono que restou na amostra quando for eliminada em altas temperaturas, irá liberar energia. O que faria com que a energia liberada no processo de pirólise do material orgânico remanescente contribuiria também na formação da fase cristalina evitando que haja a formação de fases anteriores ao $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, como por exemplo o Al_2O_3 que necessita menos energia para a sua formação do que o aluminato de estrôncio. Por fim, a Tabela 4 expõe toda a metodologia de preparação do material mostrando quais são as suas principais diferenças.

Tabela 4. Síntese dos processos, rotas, moagem e metodologia do tratamento

Rotas	1 ^a Queima	2 ^a Queima	3 ^a Queima	1 ^a Moagem	2 ^a Moagem	Atm da queima	Método da TT	Temperatur a do último TT
1	250 °C atm comum	400 °C atm comum	700 °C atm comum	72h com esferas de 5 mm	24h + álcool isopropílico	Queima em atm convencional	Queima convenciona l	1200 °C
2	250 °C atm N ₂	400 °C atm N ₂	700 °C atm comum	72h com esferas de 5 mm	24h + álcool isopropílico	Queima em atm convencional	Alta taxa de aquecimento	1000 °C e 1100 °C
3	250 °C atm N ₂	400 °C atm N ₂	700 °C atm N ₂	72h com esferas de 5 mm	24h + álcool isopropílico	Queima em atm convencional	Alta taxa de aquecimento	1000 °C e 1100 °C

térmico (TT) em altas temperaturas utilizadas para a formação do material.

3.3 - Técnicas de Caracterização

A estrutura e suas características foram estudadas através das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. Além disso, foram realizadas análises térmicas que possuem, como intuito, averiguar a quantidade de massa que as amostras perdiam quando submetidas a algumas determinadas temperaturas. Também foram realizadas análises que verificaram quais tipos de transições ocorrem na resina para que fosse identificada qual evento térmico estava ocorrendo.

3.3.1 Difração de Raio-X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para o estudo de estruturas cristalinas. Uma difração é quando uma onda se depara com uma série de obstáculos que estão separados de forma regular sendo capazes de espalhar a onda e possuindo espaçamentos compatíveis em magnitude ao comprimento de onda gerando processos de interferência construtiva ou destrutiva [14].

Pelo fato do DRX ser uma radiação eletromagnética, ela possui altas energias e comprimentos de onda pequenos. No momento em que o feixe de raios X incide sobre um material sólido, temos que uma fração desse feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [14]. Após a colisão dos fótons emitidos pelo raio X com os elétrons presentes na amostra, a sua direção do feixe é alterada, porém mantêm o seu comprimento de onda. Para se calcular esse fenômeno utiliza-se a Lei de Bragg demonstrada na Equação (3)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad , \quad (3)$$

onde n é a ordem de reflexão, $\sin\theta$ é o ângulo do feixe difratado e d é a distância entre os planos dos átomos. A Figura 7 ilustra o fenômeno da Lei de Bragg.

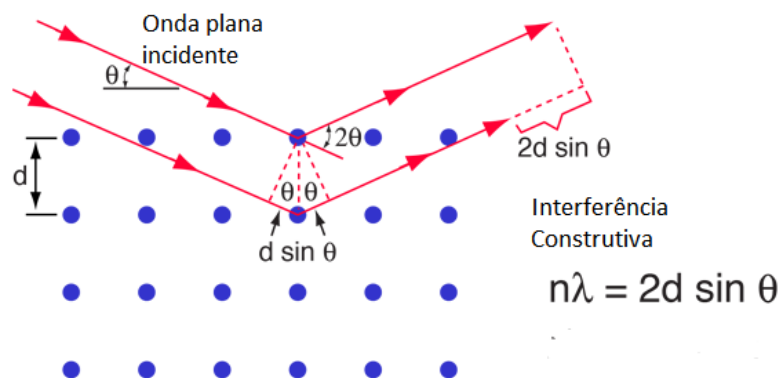


Figura 7. Representação esquemática da Lei de Bragg. Imagem com alteração retirada do Hyperphysics.

A caracterização por raios-X das amostras deste estudo foi realizada com o difratômetro Rigaku Rotaflex RY200B, radiação $K\alpha$ do cobre – 50 KV, 100 mA, 1,5405 Å. Esta caracterização foi realizada em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Ademais, foi-se utilizado o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) “ICSD-114304”, para que houvesse a identificação dos planos cristalográficos.

3.3.2 Análises térmicas

Em síntese, análise térmica consiste em um grupo de técnicas que possuem como objetivo principal monitorar propriedades físicas ou químicas de uma substância, ou de seus produtos de reação. Essas análises ocorrem sob o monitoramento em função do tempo ou da temperatura. Dessa forma, com a amostra sob uma atmosfera específica, ela é submetida a uma programação controlada [22].

a) Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TG) consiste na mudança da massa de uma substância que está sendo medida em função da temperatura enquanto

esta é submetida a uma variação controlada. Em resumo, consiste na mudança de massa ocasionada pela interação com a atmosfera, vaporização e decomposição [22,23]. Neste trabalho, foram realizadas medidas com diferentes fluxos e atmosferas. Foi utilizado o ar sintético e o nitrogênio. A unidade de vazão do gás foi de mililitros por minuto. O equipamento utilizado é o TGA-50 da Shimadzu.

b) Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (em inglês, Differential Scan Calorimetry, DSC) é uma técnica capaz de quantificar a energia envolvida nas reações [23]. Para este trabalho, utilizamos o DSC de fluxo de calor. O equipamento possui um único forno na qual tanto a amostra como a referência sofrem o aquecimento [22,23]. Dentro do forno, os cadinhos são colocados em uma base de metal que é altamente condutor como a platina. Em seguida, tanto a amostra como a referência são aquecidas através do mesmo sistema que fornece a energia. Durante o programa de temperatura, a amostra e o material de referência possuem a mesma temperatura até que haja alguma alteração física ou química na amostra. No caso da amostra sofrer um processo endotérmico, a temperatura da amostra será temporariamente menor do que a linha da referência. Já no caso de um processo exotérmico, a temperatura da amostra será maior do que a referência [23]. Dessa forma, quando há algum evento térmico, a amostra irá reagir e irá estabelecer um fluxo de energia entre os cadinhos devido à base de platina. Ademais, é possível caracterizar qual é o evento térmico que ocorre [23]. Além disso, este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem deste método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase [23]. Em síntese, o DSC possui a capacidade de quantificar a energia que é envolvida nas reações [22,23]. O equipamento utilizado foi o DSC-50 da Shimadzu, com atmosfera de ar sintético e N₂.

3.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência (em inglês, Spectroscopy of Photoluminescence, PL) consiste em um feixe de luz com um

comprimento de onda variável que em certas frequências excitam os elétrons das moléculas que estão sendo analisadas. Isso possibilita uma transição eletrônica que absorve essa energia e, em seguida, a emite [2,12]. Para esse trabalho, foi necessário realizar espectroscopia de fotoluminescência para verificar as características da emissão fotoluminescente. Essas medidas ocorreram em uma temperatura ambiente com a variação do comprimento de onda entre 200 nm e 500 nm, com o espectro de onda de excitação fixado em 360 nm. O equipamento utilizado foi o VarianCary 50. Com todas as medidas realizadas em temperatura ambiente com os a resolução de fenda de excitação de 5 nm e resolução de fenda de excitação de 5 nm (slit 5-5).

Também foi usada a técnica para a determinação das coordenadas colorimétricas que foi criada pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE), no ano de 1931. Para essa determinação, utiliza-se um diagrama de cromaticidade, que consiste em uma representação XY do espaço colorimétrico XYZ que corresponde ao espaço primário RGB (isto é, Red, Green, Blue, em inglês, ou vermelho, verde, azul, em português).

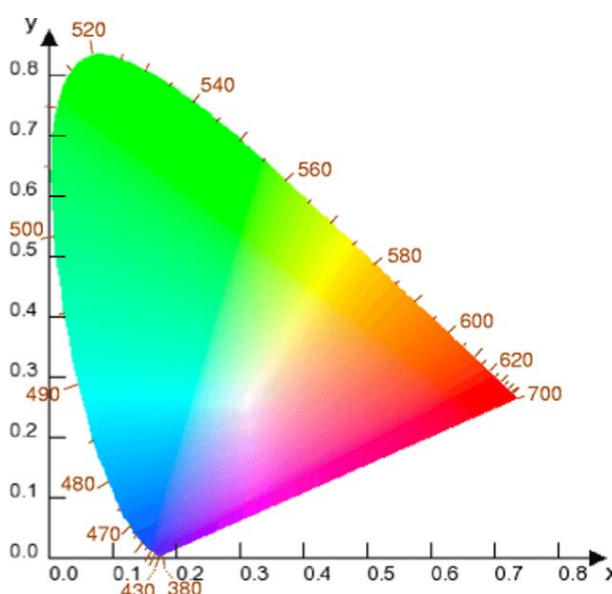


Figura 8. Representação ilustrativa de um diagrama de cromaticidade criado pela CIE.

Dito isso, há duas maneiras de se produzir o estímulo visual com cores. São eles a mistura aditiva de cores ou a subtrativa de cores. No caso da mistura

aditiva de cores, elas são comumente usadas para a colorimetria básica, ou seja, quando as luzes verdes, vermelhas e azuis são misturadas e apresentam pequenas posições próximas que possibilitam a sensação visual de unicidade de cor. Já no caso da mistura subtrativa, adiciona-se um corante que é responsável por retirar a parte do espectro visível e, através da superposição de vários corantes com distintas intensidades, é possível alterar a coloração da luz que é transmitida [4]. Este último é conhecido como sistema CMYK (isto é, Cyan, Magenta, Yellow, Black; em português, ciano, magenta, amarelo e preto). Neste trabalho foi utilizado o método de mistura aditiva de cores. Assim, para a composição das coordenadas colorimétricas é necessário que um cálculo para que se encontre a resultante da mistura aditiva das duas ou mais cores misturadas. Assim, as coordenadas de cromaticidade x e y da cor resultante (x_{mix} e y_{mix}) podem ser encontradas partindo das cromaticidade de suas componentes ao serem misturadas (x_1, y_1 ; x_2, y_2 ; x_n, y_n) e de suas luminâncias ($L_1, L_2, \dots, L_n$). Para isso, utiliza-se as equações 4 e 5.

$$x_{mix} = \frac{\frac{x_1}{y_1}L_1 + \frac{x_2}{y_2}L_2 + \dots + \frac{x_n}{y_n}L_n}{\frac{L_1}{y_1} + \frac{L_2}{y_2} + \dots + \frac{L_n}{y_n}} \quad (4)$$

$$y_{mix} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_n}{\frac{L_1}{y_1} + \frac{L_2}{y_2} + \dots + \frac{L_n}{y_n}} \quad (5)$$

A cor resultante x_{mix} e y_{mix} se encontra no segmento de reta que conecta essas cores no diagrama de cromaticidade CIE. Agora, é possível calcular a proporção de mistura dessas cores pelas componentes x_1, y_1 e x_2, y_2 . Para isso, utilização a equação 6.

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{y_1(x_2 - x_{mix})}{y_2(x_{mix} - x_1)} = \frac{y_1(y_2 - y_{mix})}{y_2(y_{mix} - y_1)} \quad (6)$$

sendo L_1 a luminância da cor x_1, y_1 e L_2 a luminância da cor x_2, y_2 . Assim, como y_{mix} é determinado por x_{mix} e x_{mix} é determinado por y_{mix} , apenas um deles é o suficiente para se calcular a proporção da mistura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do trabalho, serão discutidos os resultados obtidos e comparados com os dados existentes na literatura. Utilizaremos as técnicas de caracterização que foram discutidas nos itens anteriores.

4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

Como mencionado anteriormente, o DSC analisou a variação de energia presente na resina. Na Figura 9 é apresentado o resultado em que são observados os eventos térmicos para a amostra na forma de resina.

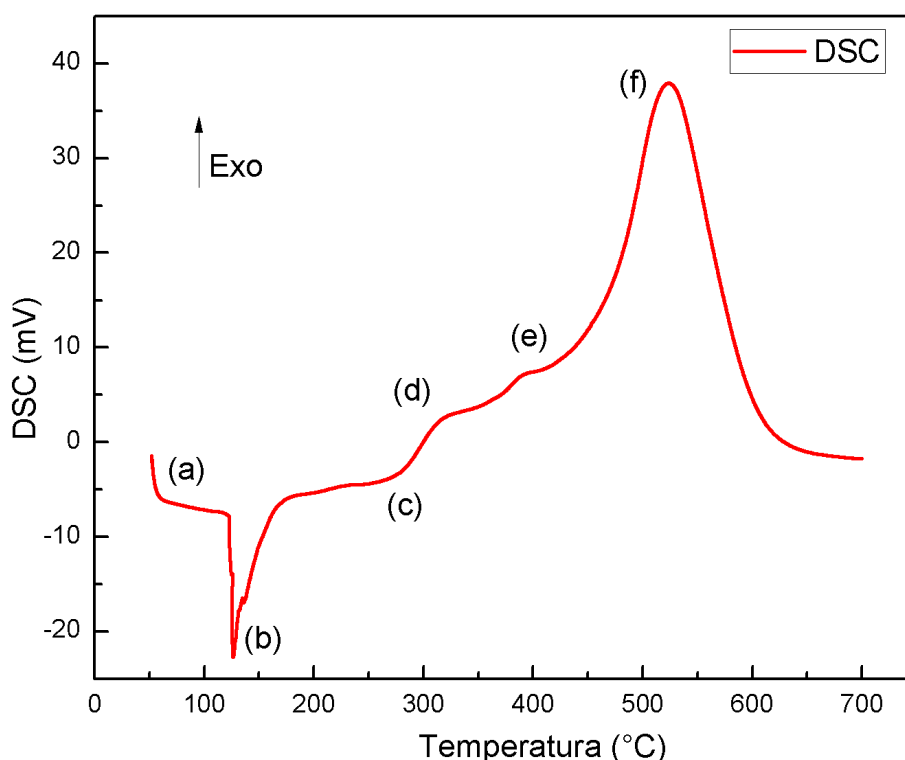


Figura 9. Curvas DSC mostrando eventos térmicos tanto exotérmicos como endotérmicos em função da temperatura que ocorre na resina.

No evento identificado como (a), nota-se o traço característico do que é definido como sendo a variação da capacidade calorífica, o que significa uma variação da quantidade de calor presente na amostra em relação à variação de temperatura na qual a amostra foi exposta. Para o evento (b), temos traços que são característicos de um processo endotérmico que, por estar a uma

temperatura de 126,29 °C, é atribuído à evaporação da H₂O. No evento (c) há uma reação exotérmica sendo um traço característico da degradação polimérica. Para a identificação (d), o evento que ocorreu foi exotérmico sendo, provavelmente, a degradação polimérica dos grupos CH₂ [10]. No evento descrito por (e), temos uma curva também típica de um evento exotérmico que foi interpretado como degradação polimérica, mas para os grupos CO. Por fim, o evento (f) representa um processo exotérmico devido à degradação de grupos COO. De acordo com os dados obtidos a partir de difração de raios X, os quais serão apresentados na seção 4.3, não é observado evento exotérmico associado à cristalização [10].

Os fenômenos apresentados na Figura 8 e descritos anteriormente estão apresentados na Tabela 5.

Item	Temperatura (°C)	Processo	Transição	Evento Térmico
a	26,7	Capacidade calorífica	Alteração linha de base	Alteração linha de base
b	126,3	Desidratação	Endotérmico	Evaporação H ₂ O
c	271,1	Degradação Oxidativa	Exotérmico	Degradação Polimérica
d	326	Degradação Oxidativa	Exotérmico	Degradação Polimérica (grupos CH ₂)
e	392,6	Degradação Oxidativa	Exotérmico	Degradação Polimérica (CO)
f	524,2	Degradação Oxidativa	Exotérmico	Degradação Polimérica (COO)

Tabela 5. Processo, transição e evento térmico do gráfico de DSC.

4.2 - Termogravimetria

Como mencionado na seção de Termogravimetria, a análise termogravimétrica consiste em uma perda de massa em função do aumento controlado da temperatura. Para o estudo, foram feitas análises com a resina em diferentes condições: diferentes atmosferas. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 10.

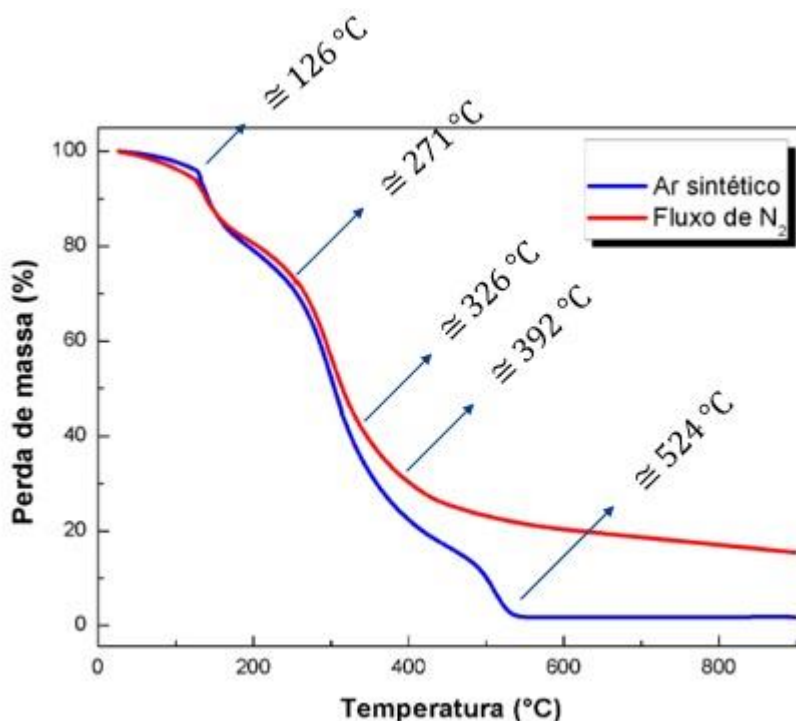


Figura 10. Curvas TG obtido após a análise Termogravimétrica.

Assim, analisando os dados obtidos através do gráfico da termogravimetria, podemos verificar que coincidem com os dados que são fornecidos através do DSC. Para o ar sintético, na temperatura aproximada de 26 °C, é possível verificar o início de um processo denominado como linha de base. Em seguida, na marca de 126 °C, nota-se que há uma perda de massa que atribuímos à evaporação de H₂O. Ao atingir uma temperatura próxima de 270 °C, inicia-se um processo exotérmico que representa uma perda acentuada de massa, que concluímos ser uma degradação polimérica. Por fim, acima de 500 °C, há um processo exotérmico do grupo residual. Todos esses processos estão resumidos na Tabela 6.

Temperatura (°C)	Evento Térmico
$\cong 126$	Evaporação H ₂ O
$\cong 271$	Degradação Polimérica
$\cong 326$	Degradação Polimérica (CH ₂)
$\cong 392$	Degradação Polimérica (CO)
$\cong 524$	Degradação Polimérica (COO)

Tabela 6. Dados obtidos através da análise de TG para a resina.

Esse processo também é verificado para a amostras em fluxo de N₂. Contudo, é notável que, sob a influência de um fluxo de N₂, a resina sofre uma perda menor de sua massa, quando comparada com o fluxo de ar sintético. Os processos citados anteriormente são válidos para o N₂.

Para o caso do fluxo de nitrogênio, é perceptível que os processos térmicos ainda ocorrem, porém acontece de uma forma menos acentuada do que o fluxo de ar sintético. Assim, para o fluxo de ar sintético, a queima do material ocorre de uma forma acentuada quando comparada com a reta vermelha. Por fim, analisando o fluxo de nitrogênio, a reta vermelha, os eventos térmicos ocorrem, mas de uma forma mais suave do que o fluxo mencionado anteriormente. Dessa forma, foi confirmado que quando a amostra fosse tratada sob a influência do N₂, vide Tabela 2, a etapa de alta taxa de aquecimento é bem sucedida uma vez que ainda há uma quantidade de poliéster e, com isso, quando é eliminado em altas temperaturas, fornece energia para o processo de cristalização da fase hexagonal característica do aluminato de estrôncio.

4.3 - Difratometria de Raio X

Como mencionado anteriormente, foram preparadas amostras do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$, por formas de preparo diferentes. A seguir, estão apresentados os difratogramas das amostras em suas respectivas rotas e temperaturas.

Rota 1

Para essa forma de preparo, a metodologia dos métodos dos precursores poliméricos modificados foi realizada de forma tradicional. Em outras palavras, a amostra foi exposta a uma temperatura de 1200 °C e não houve o tratamento de alta taxa de aquecimento. O resultado obtido está exposto na Figura 11.

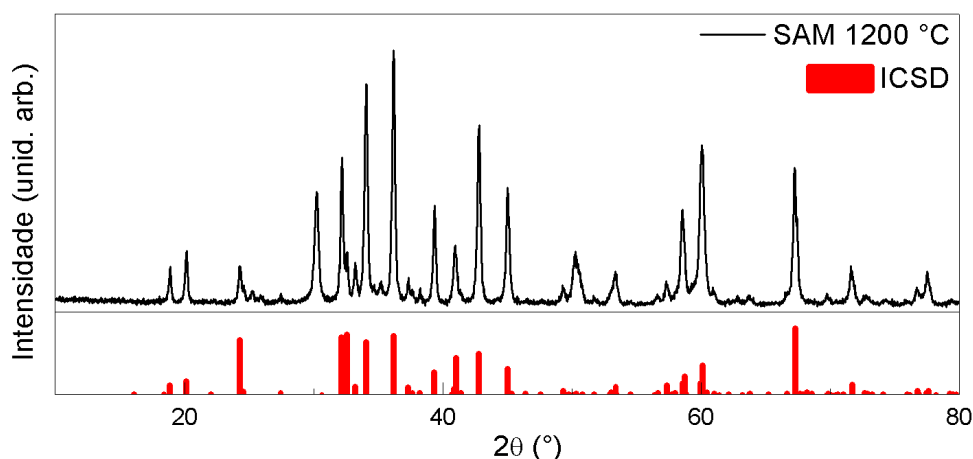


Figura 11. Difratograma da amostra preparada pela Rota 1 na temperatura de 1200 °C. As barras em vermelho são os dados fornecidos pelo ICSD.

Como é possível identificar, a amostra que foi preparada através da primeira rota a uma temperatura de 1200 °C apresentou pouco ruído sem fases amorfas. São observados picos característicos de fase altamente cristalina típicos da fase de simetria hexagonal do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ [4,16,21], como é possível analisar pela comparação com dados da literatura apresentados na Figura 11 advindos da base de dados ICSD. Nesta Figura são mostrados dados referentes à ficha ICSD - 114304, representados pelas barras vermelhas. Realizando uma comparação entre os dados advindos do DRX com os dados fornecidos pelo banco de dados, não são observados picos de fases

secundárias, mostrando que o método dos precursores poliméricos é eficiente na síntese desse material. Agora, selecionando e ajustando o pico de maior intensidade através de uma função lorentziana, encontramos uma largura à meia altura (FWHM, em inglês *full width at half maximum*).

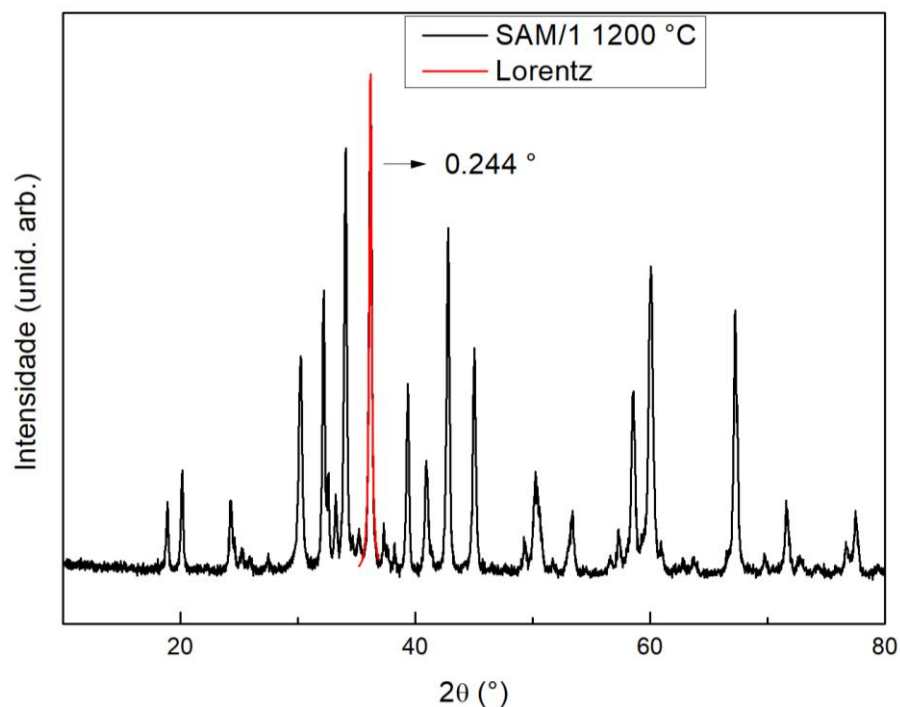


Figura 12. Difratoograma do SAM/1 1200 °C com o ajuste de Lorentz para encontrar o valor de FWHM.

Esses dados serão explorados na seção 4.4. Esse ajuste está sendo mostrado na Figura 12. Com isso, o ajuste do pico de maior intensidade neste difratograma através de uma lorentziana resultou numa largura à meia altura igual a 0,244°.

Rota 2

Para essa forma de preparo, que consiste em uma queima inicial em uma atmosfera de N₂ e as queimas subsequentes na atmosfera convencional, a metodologia dos métodos dos precursores poliméricos com a alta taxa de aquecimento foi preparada tanto para a temperatura de 1000 °C como para a temperatura de 1100 °C. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 13.

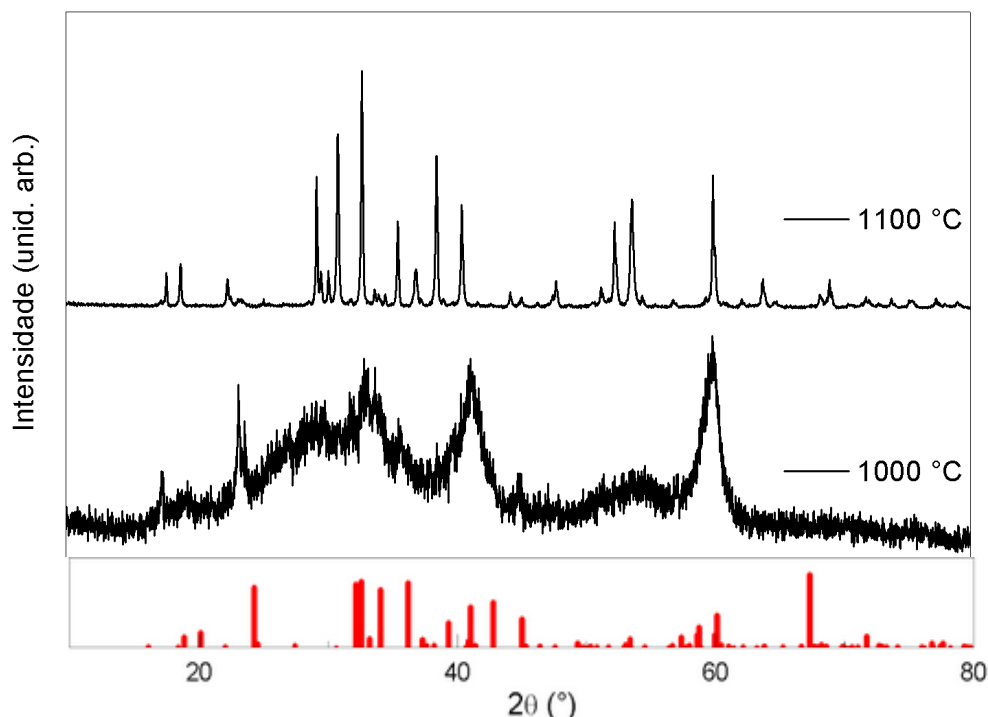


Figura 13. Difratoograma da amostra preparada pela Rota 2 nas temperaturas de 1000 e 1100 °C. As barras em vermelho são os dados fornecidos pelo ICSD.

Como é possível verificar, para a temperatura de 1000 °C, há a formação dos principais picos de difração referentes aos planos cristalográficos da fase cristalina de simetria hexagonal do SrAl₁₂O₁₉. [4]. Também, quando comparado com os dados do ICSD, é possível concluir que a amostra apresenta praticamente nenhuma formação de fases secundárias assim como o material não apresenta fases amorfas. Assim, isso se torna um forte indicador que o método dos precursores poliméricos modificado juntamente com o método de alta taxa de aquecimento possibilitam a diminuição da temperatura necessária para a formação do SrAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺. A Figura 14 mostra o ajuste lorentziano no pico de maior intensidade do DRX da Rota 2.

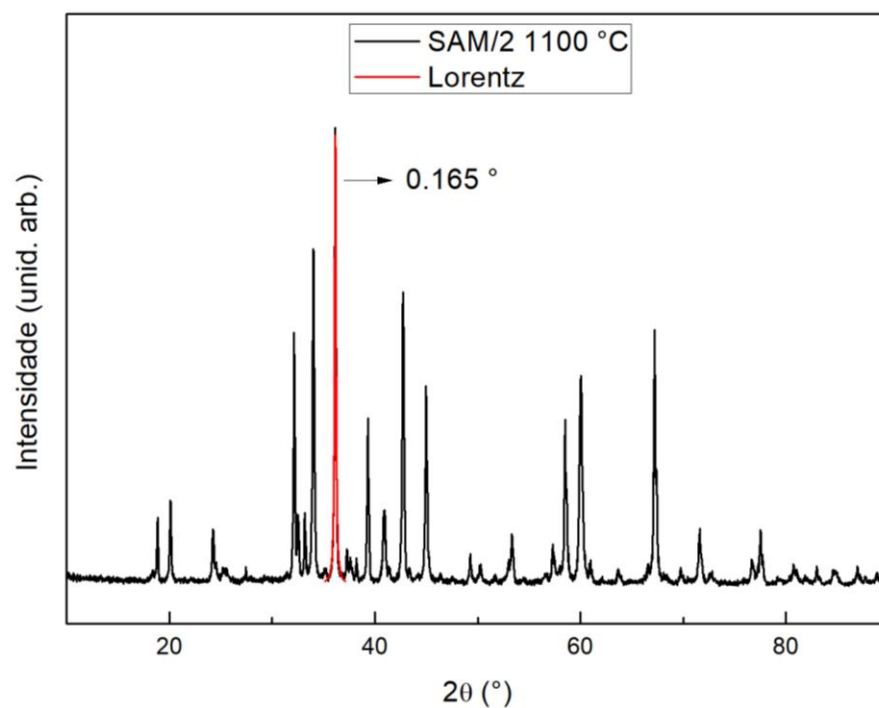


Figura 14. Difratoograma do SAM/2 1100 °C com o ajuste de Lorentz para encontrar o valor de FWHM.

Ademais, através da utilização de ajuste do pico de maior intensidade aplicando uma lorentziana é possível obter que a largura à meia altura d é de 0,165°.

Rota 3

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas referentes às amostras do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ tratadas termicamente completamente em atmosfera de N_2 . No caso da amostra que foi submetida a alta taxa de aquecimento com temperatura máxima de 1000 °C, é possível observar uma quantidade significativa de fase amorfa e formação de fase espúria com baixo grau de cristalinidade.

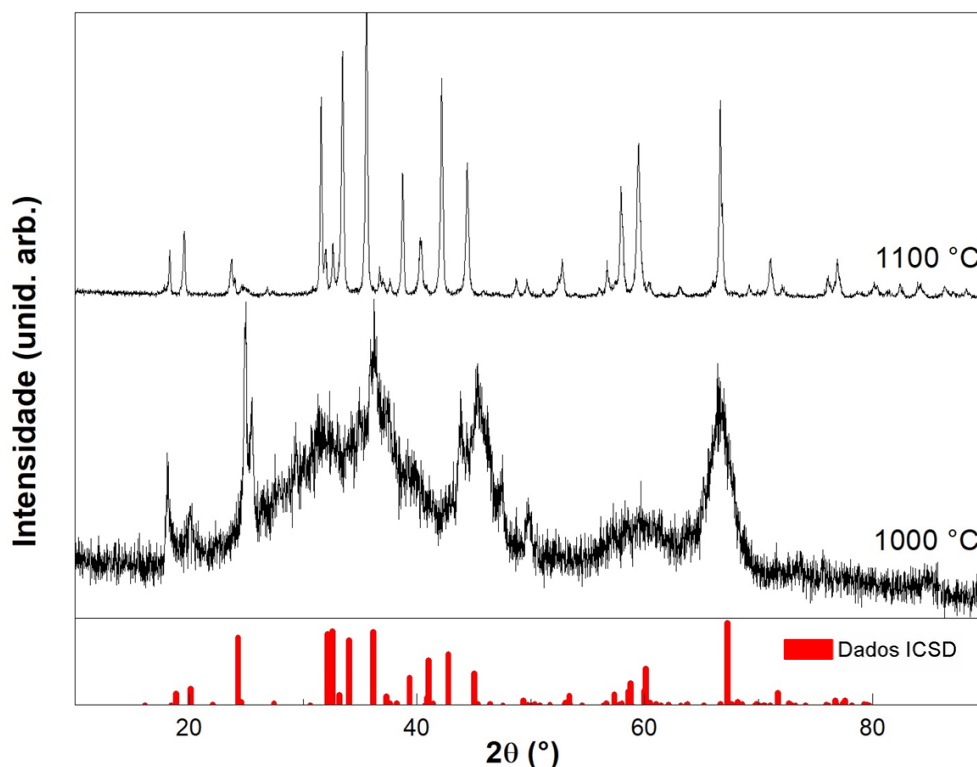


Figura 15. Difratograma da amostra preparada pela Rota 3 nas temperaturas de 1000 e 1100 °C. As barras em vermelho são os dados fornecidos pelo ICSD.

Já no caso da amostra tratada à 1100 °C, o difratograma mostra a formação da fase cristalina e praticamente nenhuma formação de segunda fase. Isso indica que o método dos precursores poliméricos modificado juntamente com o método de alta taxa de aquecimento possibilitam a diminuição da temperatura necessária para a formação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$.

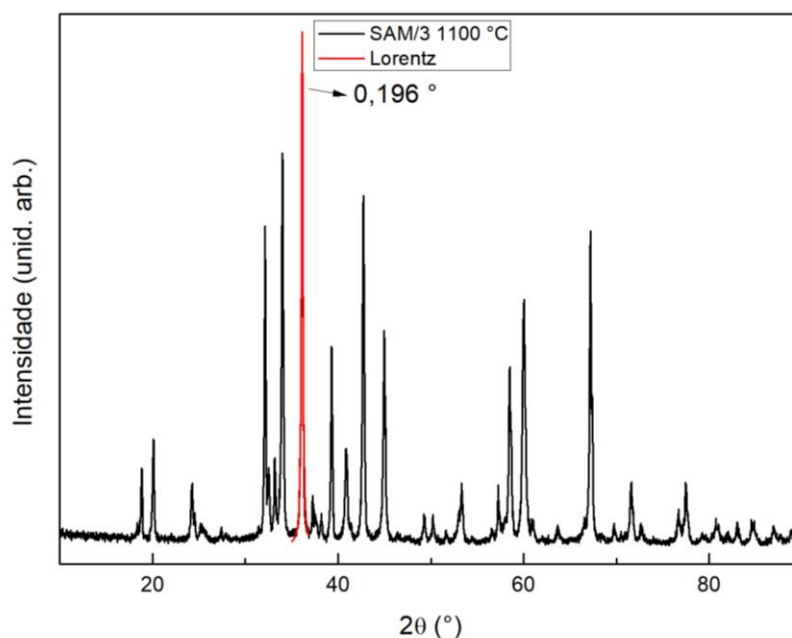


Figura 16. Difratograma do SAM/3 1100 °C com o ajuste de Lorentz para encontrar o valor de FWHM.

O ajuste através da equação de Lorentz para o pico de maior intensidade resultou em largura à meia altura de 0,196°. Por fim, com propósito comparativo, realizamos a comparação dos gráficos das rotas 2 e 3 para a temperatura de 1100 °C. A comparação está presente na Figura 17.

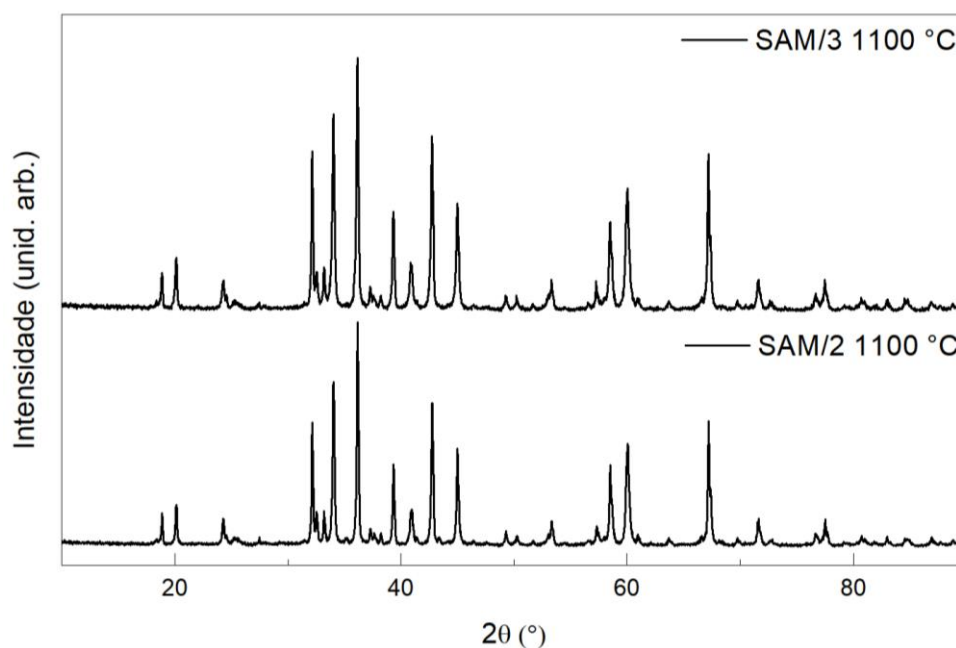


Figura 17. Difratograma das amostras preparadas pelas Rota 2 e 3 nas temperaturas de 1100 °C.

4.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência

Foram obtidos espectros de emissão para as amostras em suas diferentes formas de preparação. Na Figura 18 é exibido o espectro de emissão para a amostra pura, ou seja, sem adição de Mn, preparada com todas as queimas realizadas em atmosferas convencionais (rota 1), sendo a última em 1200 °C.

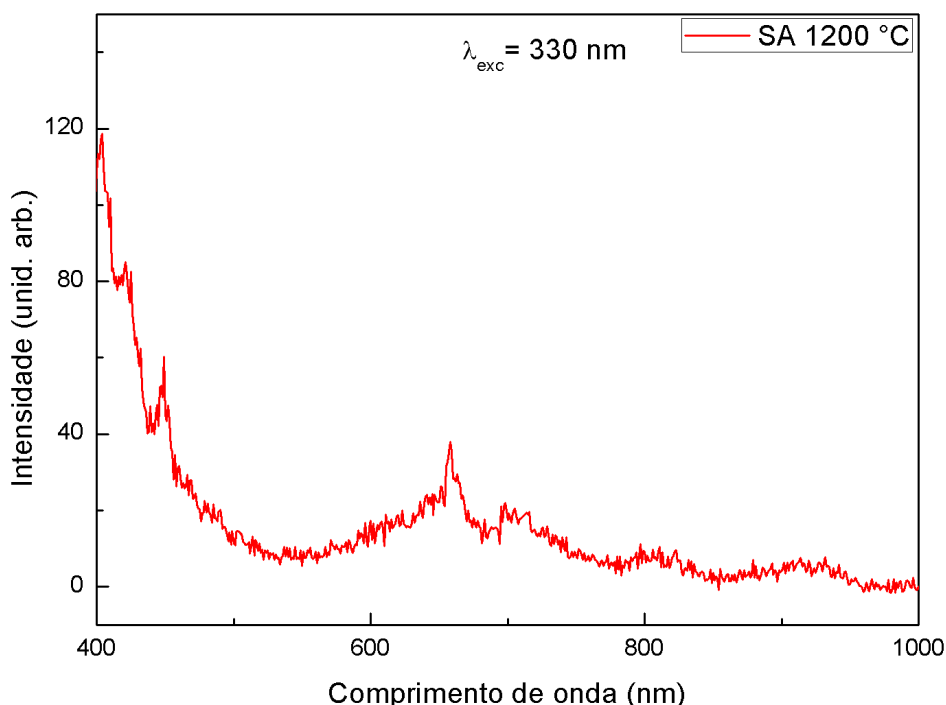


Figura 18. Espectro de emissão para a amostra pura do aluminato de estrôncio preparada através da rota 1 à uma temperatura de 1200 °C.

De acordo com os dados de DRX, essa temperatura e condição de preparação resultam em amostra cristalizada na estrutura de simetria hexagonal. Neste espectro, foi usado um comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) de 330 nm. É possível observar que não há picos de emissão referentes à matriz hospedeira.

Na Figura 19 são apresentados os espectros de emissão para as amostras de aluminato de estrôncio dopadas com Mn e preparadas nas Rotas 1, 2 e 3, sendo a temperatura utilizada na preparação da Rota 1, 1200 °C e, nas Rotas 2 e 3, a temperatura de 1100 °C. Como foi observado na seção 4,3, essas temperaturas e condições de preparação resultaram em amostras com fase cristalina de simetria hexagonal típica do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

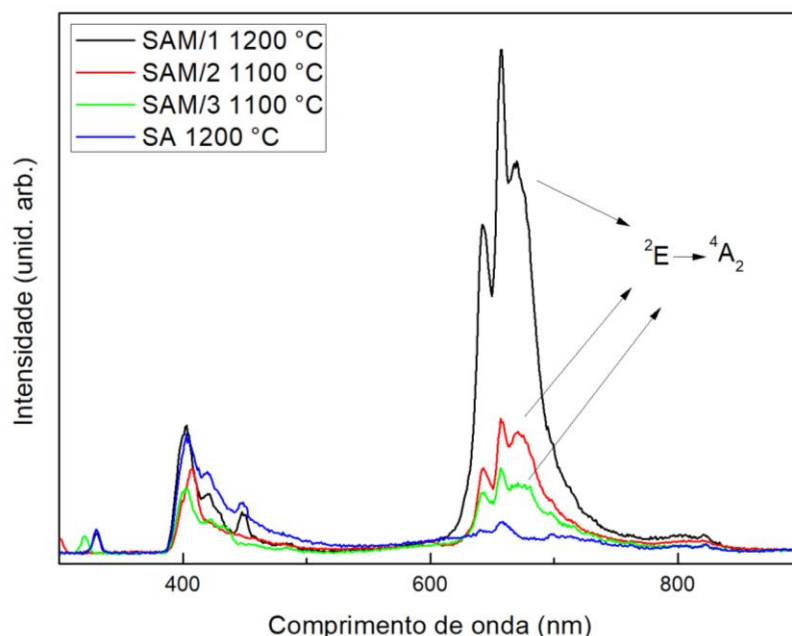


Figura 19. Emissão das amostras sobrepostas para comparação. Nelas, estão sendo comparadas a amostra pura (SA), e as amostras dopadas com manganês para todas as rotas, SAM 1 à 1200 °C e SAM 2 e 3 a 1100 °C. λ_{exc} de 330 nm.

A emissão do material apresenta um pico largo entre os comprimentos de onda de ~600 nm e ~ 750 nm centrado em torno de 660 nm. Essa emissão é característica do Mn^{4+} , sendo as emissões típicas às transições ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ [2,6], um corroborador de que houve uma inserção do manganês na matriz hospedeira.

É possível observar que a intensidade da emissão identificada como transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ para as amostras possuem intensidade diferentes quando comparadas. Para a amostra SAM/2, apresenta um grau de cristalinidade maior do que a amostra SAM/3. Este resultado está relacionado com o fato de que, como observado na seção 4.3, a amostra SAM/2 apresenta uma menor largura à meia altura do pico de difração de raios X de maior intensidade, indicando um maior grau de cristalinidade comparado com a amostra SAM/3.

Na Figura 20 são apresentados os espectros de excitação para a amostra SAM/1, ou seja, a uma temperatura de 1200 °C, com comprimento de onda de emissão fixado em 650 nm. É possível observar que em torno de 330 nm a intensidade de emissão para a transição indicada como sendo do tipo ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ para o Mn^{4+} é maior.

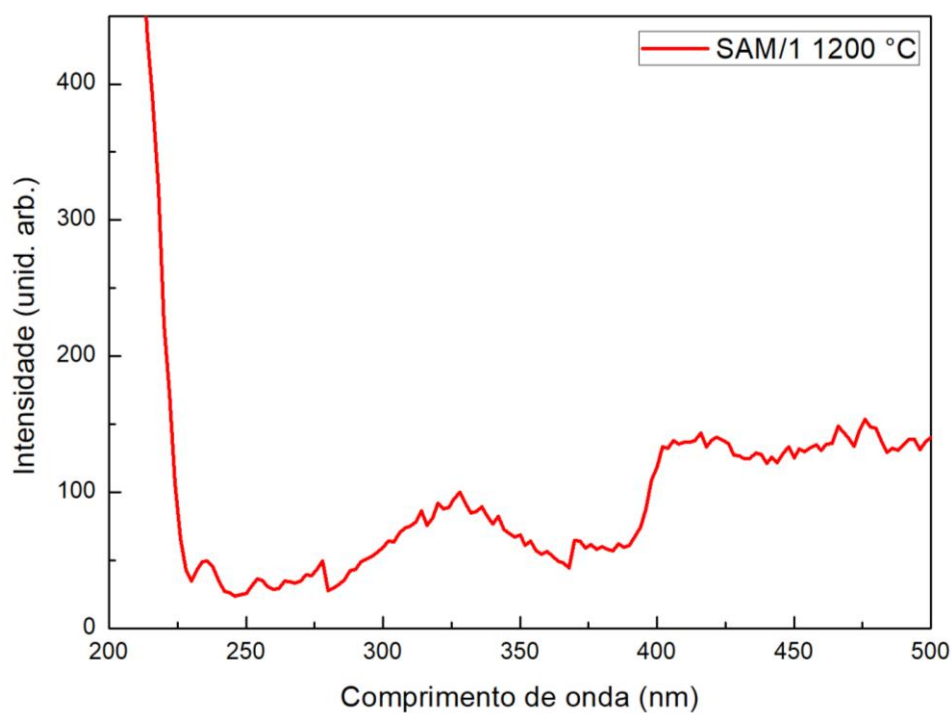


Figura 20. Espectro de excitação para as amostras produzidas pela Rota 1. Gráfico da fotoluminescência (PL).

Na Figura 20, são apresentados os espectros de excitação para a amostra SAM/2 com comprimento de onda de emissão fixado em 650 nm. É possível observar que em torno de 330 nm a intensidade de emissão para a transição indicada como sendo do tipo ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ para o Mn^{4+} é maior.

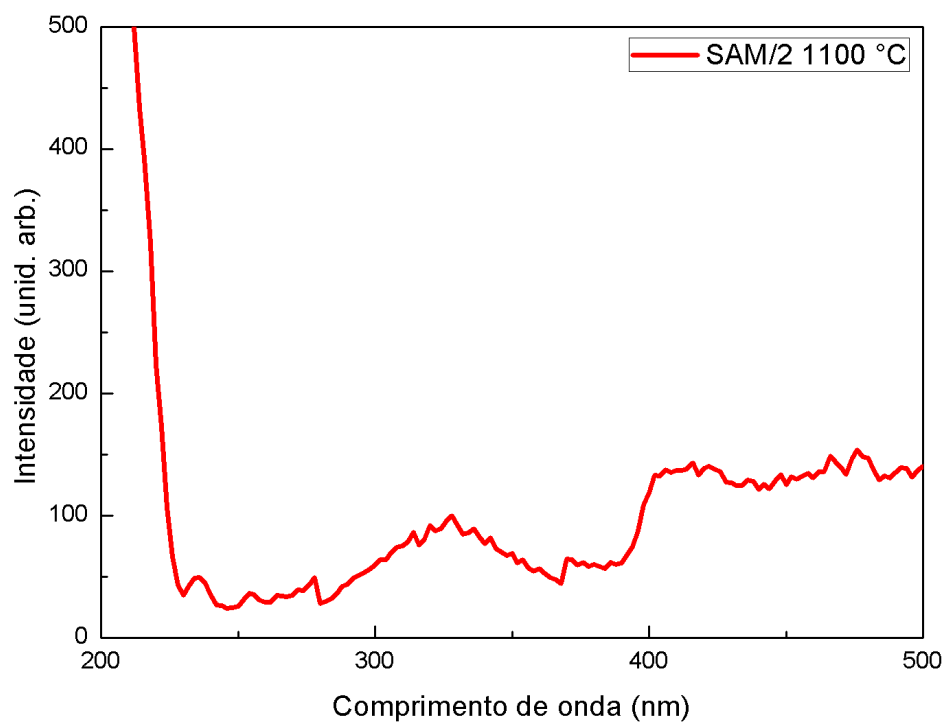


Figura 21. Gráfico de excitação para a amostra SAM/2 1100 °C.

Em razão disso, os espectros de emissão das Figuras 18 a 22 tiveram esse valor para comprimento de onda de excitação.

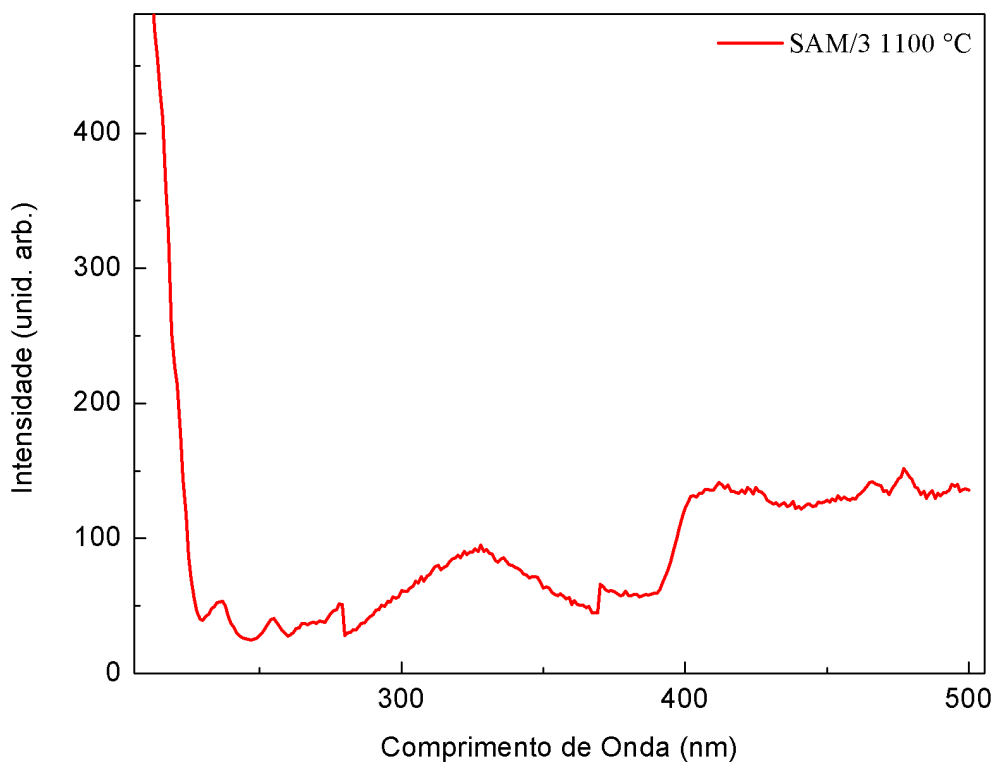


Figura 22. Espectro de excitação para as amostras produzidas pela Rota 3. Gráfico da fotoluminescência (PL).

A partir dos espectros de emissão foram gerados os dados de coordenadas colorimétricas para as amostras SAM1/1200, SAM2/1100 e SAM3/1100. Esses dados são exibidos na Figura 23. É possível observar que a amostra tem emissão com coloração vermelha-roseada. Nesta Figura, à título de comparação, são exibidas imagens da amostra SAM3/1100 sob exposição de luz diurna ambiente e luz ultravioleta ($\lambda \sim 380$ nm), em que é possível observar a emissão fotoluminescente de coloração vermelho-roseada.

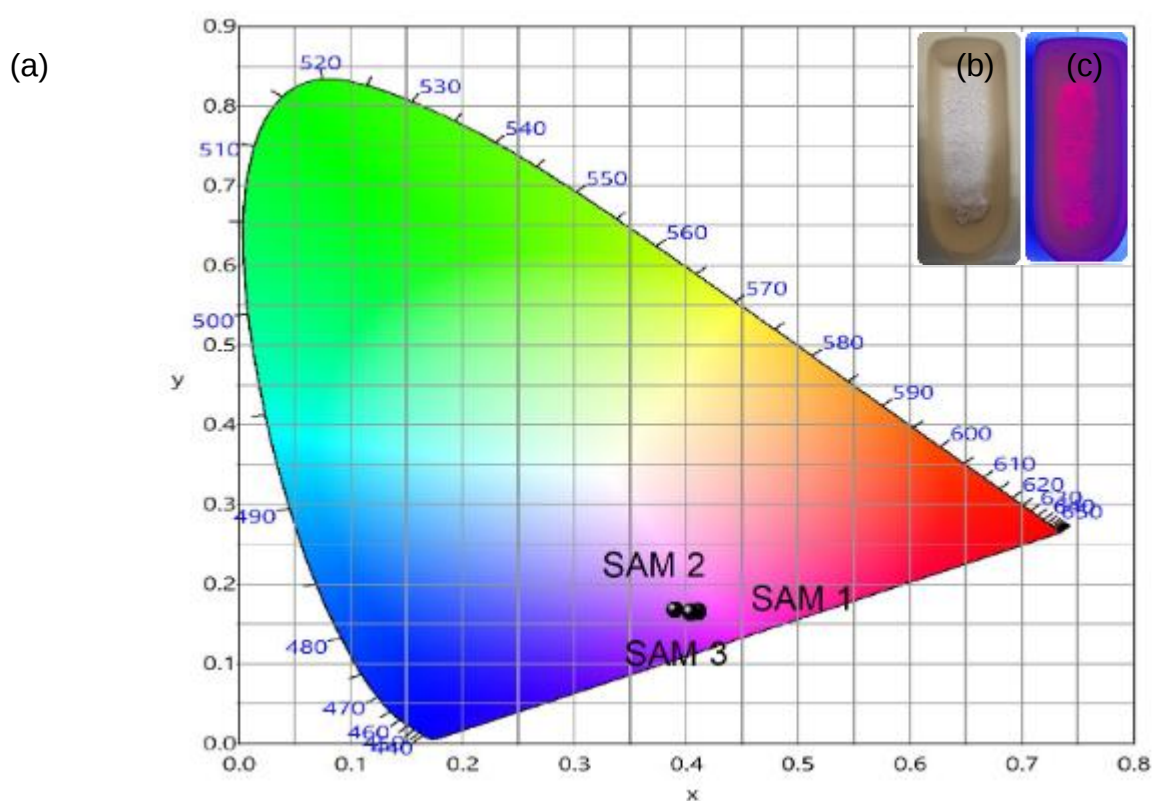


Figura 23. (a) Coordenadas colorimétricas da fotoluminescência (PL); (b) amostra exposta à luz ambiente; (c) a amostra quando exposta à luz UV. Todas para 1100 °C.

5 CONCLUSÃO

Amostras de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ foram preparadas com êxito através do método de precursores poliméricos usando três rotas de tratamento térmico diferentes. Resultados de análise térmica indicaram que quando a resina é submetida a uma atmosfera de N_2 , há a presença de uma quantidade significativa de poliéster na amostra. Assim, ao colocar o material diretamente a uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, força-se o restante do poliéster na amostra a se tornar um catalisador. Esse tratamento térmico possibilitou que a amostra pulasse etapas de na sua formação e atingisse características cristalinas a uma temperatura inferior do que quando realizada pelo método convencional.

Resultado de DRX para as amostras que foram submetidas a alta taxa de aquecimento em uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram a obtenções do aluminato de estrutura hexagonal tanto pura quanto dopada. Ademais, vale ressaltar que, baseado nos dados fornecidos pelo ICSD, as amostras apresentam pouca segunda fase, o que indica que realmente atingiu-se o aluminato de estrôncio a uma temperatura menor do que se obtém através de outras formas de preparação.

Por fim, espectros de emissão permitem identificar que, no SAM, os íons ativadores Mn^{4+} se integraram perfeitamente no lugar do Al^{3+} na estrutura do aluminato de estrôncio. A emissão se inicia próximo a 650 nm se mantendo até próximo de 720 nm . Sem a utilização de equipamentos eletrônicos é possível verificar uma clara fotoluminescência na cor rosa, como é característico do íon manganês.

Em síntese, a preparação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ através do método dos precursores poliméricos somado com a alta taxa de aquecimento se demonstraram eficazes para a diminuição em $100\text{ }^\circ\text{C}$ quando comparada com a forma clássica de preparação do material. Dessa forma, a diminuição da energia necessária para a formação do material indica um possível barateamento na sua produção é uma alternativa para se explorar o desenvolvimento de novas tecnologias e novas pesquisas com o material.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Luminescent Materials. G. Blasse, B. C. Grabmaier □ 1994 Springer. Verlag Berlin Heidelberg]
- [2] Oliveira, Gabriel Francisco Teixeira de.. Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+},\text{Mn}^{4+},\text{Zn}^{2+}$. 2021. trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2021.
- [3] VB Mikhailik, Mater. Lett. “VUV sensitization of Mn^{2+} emission by Tb^{3+} in strontium aluminate phosphor” 63, 803–805 (2009).].
- [4] BRAUNGER, Helena. Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Zn}^{2+}$. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2021.
- [5] O.d.S Santos, Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes, 2008. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2008.
- [6] L. Wang, Y. Xu, D. Wang, R. Zhou, N. Ding, M. Shi, Y. Chen, Y. Jiang, Y. Wang, Physica Status Solidi A 210 (2013) 1433–1437.
- [7] G. Gozzi, D.L. Chinaglia, T.F. Schmidt, L. Walmsley, C.J.L. Constantino, A.E. Job, L.F. Santos, O.N. Oliveira, Jr., Journal of Physics D-Applied Physics 39(17) (2006) 3888-3894.
- [8] Yibing Wu, Yixi Zhuang, Rong-Jun Xie, Kaibin Ruan and Xinhua Ouyang, “Novel Mn^{4+} doped red phosphors composed of MgAl_2O_4 and $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ phases for light-emitting diodes”. Dalton Trans., 2020, 49, 3606.
- [9] R. Fujiwara, H. Sano, M. Shimizu, M. Kuwabara, Journal of Luminescence 129 (2009) 231–237.
- [10] A. Mesquita, “Synthesis and Characterization of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ Nanocrystalline Powders”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 87 (2007) 3, p. 747-751.
- [11] Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Bernard Valeur © 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.

- [12] R.S. Yadava, Monikab, S.B. Raib, S.J. Dhoble; Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. (2020) Progress in Solid State Chemistry 57 100267.
- [13] G.K. Ribeiro, F.S. Vicente, M.I.B. Bernardi, A. Mesquita, Journal of Alloys and Compounds 688 (2016) 497-503.
- [14] Callister Jr., William D. Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- [15] Zurba, N. K., Ferreira J. M. F. solid state reactions and thermodynamics of strontium aluminates via (SrO Al₂O₃). B₂O₃ for luminescent nano phosphors (2016).
- [16] Yebin Xu, Wenyong Peng, Shijie Wang, Xiong Xiang, Peixiang Lu. Synthesis of SrAl₁₂O₁₉ via citric acid precursor, 2005.
- [17] Pekov, I. V., Zubkova, N. V., Yapaskurt, V. O., Chukanov, N. V., Lykova, I. S., Belakovskiy, D. I., & Vigasina, M. F. (2018). Aluminian perovskites, I. S. 05: The Sr-analogue of yimengite, SrAl₁₂O₁₉, from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Mineralogical Magazine, 82(5), 1127-1134.
- [18] Biesuz, M., & Costa, R. (2016). Aluminates: Structure, sintering properties and applications. Ceramic International, 42(3), 3371-3377.
- [19] Sakka, Sumio. Handnook of sol-gel science and technology: processing, characterization and applications. Volume I, Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [20] M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996) 7-55.
- [21] J.F. Carvalho, F.S. De Vicente, S. Pairis, P. Odier, A.C. Hernandez, A. Ibanez, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 2511–2515.
- [22] Thermal Characterization of Polymeric Materials - Editado por Edith A. Turi, Academic Press, segunda edição, volume 1, 1997 Califórnia USA.
- [23] Introduction to TG/DTA/DSC - Illinois Institute of Technology USA.
- [24] M.C.Manaka, M.S. Dhlamini, B.M. Mothudi, Phys. B Condens. Matter 550 (2018) 360-366.
- [25] K.A. Gedekar, S.P. Wankhede, S.V. Moharil, R.M. Belekar, J.Adv. Ceram. 6 (2017) 341 - 350.
- [26] Souza, N. R. D. S. (2015). Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de SrAl₂O₄: Eu, Dy