

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

Thiago Ardana Chaim

Luminóforo de composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ preparado pelo método de co-precipitação e tratamento hidrotermal: síntese, caracterização estrutural e óptica.

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Thiago Ardana Chaim

Luminóforo de composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ preparado pelo método de co-precipitação e tratamento hidrotermal: síntese, caracterização estrutural e óptica.

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita
Co-orientador: Prof. Dr. Florian Steffen Günther

Rio Claro - SP
2025

C4341 Chaim, Thiago Ardana
Luminóforo de composição SrAl12O19:Mn preparado pelo método de co-precipitação e tratamento hidrotermal: síntese, caracterização estrutural e óptica. / Thiago Ardana Chaim. -- Rio Claro, 2025
133 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Alexandre Mesquita
Coorientador: Florian Steffen Günther

1. Aluminato de estrôncio. 2. Manganês. 3. Co-precipitação. 4. Hidrotermal. 5. Termometria óptica. I. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas
Câmpus de Rio Claro

Thiago Ardana Chaim

Luminóforo de composição $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ preparado pelo método de co-precipitação e tratamento hidrotermal: síntese, caracterização estrutural e óptica.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Alexandre Mesquita
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Vinicius Tadeu Santana
Brno University of Technology / República Tcheca

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 05 de _____ Dezembro _____ de _____ 2025 _____.

*Dedico este trabalho aos meus falecidos avós
Francisco de Assis Ardana e Nilson Chaim.
Espero que 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, cunhada, sobrinhas que sempre me apoiam e me motivam. A minha madrinha Dra. Viviane Faccio Zaqueu e seu esposo Olavo Bet, pela motivação e todos os diálogos de encorajamento – mesmo com dificuldades para me expressar, sou muito grato por tudo. Gostaria de agradecer de forma especial ao meu orientador e amigo Alexandre Mesquita, que sempre se disponibilizou, ao longo desses últimos 4 anos, para me orientar e me corrigir quando necessário – sem a sua ajuda, ensinamentos, empenho e amizade esse trabalho e conquista não teria se realizado. Também, ao meu co-orientador Prof. Dr. Florian Steffen Günter, por se disponibilizar para tirar minhas dúvidas. A todos os meus amigos, em especial ao Enzo Giovanetti, Mateus Calil, Paulo Henrique Colli Marques, Rafael Salandin Moraes, Thabata Ismail Escobar e a todos os meus colegas que de alguma forma me ajudaram a estar aqui hoje. Em especial, um grande agradecimento a Julia de Almeida Poker, por todas as conversas, almoços, cafés, caronas, leituras, ajudas e incentivos para continuar que você tem me oferecido nesses últimos meses. Ao grupo MMA, aos professores Dr. Adriano José Galvani Otuka pela ajuda nas medidas de MEV, por me fornecer referências confiáveis e por todas as conversas e orientações que tem me dado para trilhar o caminho da ciência; e ao Dr. Fábio Simões de Vicente, por ter auxiliado nas etapas de preparação da amostra, nas análises de fotoluminescência e nas medidas de luminescência em função de temperatura. A todos os membros do grupo também, Melina, Naomi e Sophia, pelos diálogos, conversas e motivação para chegar aqui. 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 Dr. Daniel Angeli de Moraes pelas medidas das análises térmicas, conselhos, conversas e incentivo. Por fim, ao Dr. Iata Anderson de Souza, ao Prof. Dr. Sérgio Caetano e a UNESPetro, 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) - 130660/2025-6.

“O que seria da vida se não tivéssemos a coragem de tentar” – Vincent van Gogh.

RESUMO

Materiais luminescentes são estudados extensivamente devido à grande possibilidade de aplicações tecnológicas em dispositivos emissores de luz tais como LED's, laser de diodo, painéis de iluminação, mostradores etc. O aluminato de estrôncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) tem sido reportado como matriz hospedeira para íons Mn^{4+} ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$), resultando em um eficiente material luminóforo com emissão na região do vermelho. Entre as vantagens do uso desse material, destacam-se a baixa toxicidade, estabilidade química pela fato de ser óxido e custo relativamente baixo, embora sejam necessárias altas temperaturas para formação da fase magnetoplumbita característica do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ e a possibilidade de formação de outros aluminatos de estrôncio com variação na proporção Sr/Al com relação estequiométrica do tipo $\text{Sr}_x\text{Al}_{2y}\text{O}_{x+3y}$. Várias rotas de preparação desse material são relatadas, sendo o método de co-precipitação (CP) assistido ou não por tratamento hidrotermal (HT) como bastante promissor na preparação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ com alta cristalinidade e eficiente emissão luminescente. Assim, neste trabalho serão preparadas amostras de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ dopadas com Mn pelos métodos de CP com e sem tratamento HT variando a taxa de aquecimento durante os processos de síntese e calcinação com o objetivo de redução de temperatura na formação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ e mitigação da formação de fases espúrias como outros aluminatos de estrôncio ou alumina. Uma vez preparadas, as amostras de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ suas propriedades estruturais caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto as propriedades luminescentes foram caracterizadas pela espectroscopia de emissão fotoluminescência (PL) e termometria óptica (TO) e as propriedades térmicas foram caracterizadas por técnicas de análise térmica como termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As amostras de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ foram sintetizadas com sucesso por co-precipitação e hidrotermal, formando a fase desejada por volta de 1300 °C. A alta taxa de aquecimento não foi eficiente, enquanto maiores tempos e temperaturas favoreceram a cristalinidade. As propriedades luminescentes são diretamente relacionadas aos resultados estruturais, com maior emissão para amostras convencionais feitas pelo tratamento HT para aquelas submetidas em temperaturas mais altas (entre 1200 e 1300 °C) por maiores tempos de exposição (9 horas), além de correlação direta com a energia de ativação por volta de 0,531 eV e a sensibilidade relativa (S_R) por volta de 3,8 %K⁻¹, com informações fornecidas pela TO. A morfologia

típica do material foi confirmada por MEV com centenas de nanômetros e formatos hexagonais, e sua aplicação em filmes de amido mostrou potencial como sensor de umidade, uma vez que a emissão do SAM foi intensificada. No geral, ambos os métodos são viáveis, com vantagem para o hidrotermal na redução de fases secundárias e na resposta da termometria óptica.

Palavras-chave: Aluminato de estrôncio; Manganês; Co-precipitação; Hidrotermal; Termometria óptica.

ABSTRACT

Luminescent materials have been extensively studied due to the wide range of potential technological applications in light-emitting devices such as LEDs, diode lasers, lighting panels, displays, and others. Strontium aluminate ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) has been reported as a host matrix for Mn^{4+} ions ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$), resulting in an efficient phosphor material with emission in the red region. Among the advantages of using this material are its low toxicity, chemical stability due to its oxide nature, and relatively low cost, although high temperatures are required to form the magnetoplumbite phase characteristic of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, as well as the possibility of forming other strontium aluminates with variations in the Sr/Al ratio relative to the stoichiometric composition of the type $\text{Sr}_x\text{Al}_{2y}\text{O}_{x+3y}$. Several preparation routes for this material have been reported, with the co-precipitation (CP) method, assisted or not by hydrothermal treatment (HT), being particularly promising for the preparation of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ with high crystallinity and efficient luminescent emission. Thus, in this work, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ samples doped with Mn were prepared by CP methods with and without HT, varying the heating rate during the synthesis and calcination processes, aiming to reduce the temperature required for $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ formation and to mitigate the formation of spurious phases such as other strontium aluminates or alumina. Once prepared, the structural properties of the $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), while the luminescent properties were characterized by photoluminescence (PL) emission spectroscopy and optical thermometry (OT). The thermal properties were characterized by thermal analysis techniques such as thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ samples were successfully synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods, forming the desired phase at around 1300 °C. A high heating rate was not efficient, whereas longer times and higher temperatures favored crystallinity. The luminescent properties are directly related to the structural results, with higher emission observed for conventionally synthesized samples produced via HT treatment and for those subjected to higher temperatures (between 1200 and 1300 °C) for longer exposure times (9 h), in addition to a direct correlation with the activation energy of approximately 0.531 eV and a relative sensitivity (SR) of about 3.8 % K^{-1} , as provided by optical thermometry. The typical morphology of the material was confirmed by SEM, revealing hexagonal-shaped particles with sizes on the order of hundreds of nanometers, and its

application in starch-based films showed potential as a humidity sensor, since the emission of SAM was enhanced. Overall, both methods are viable, with the hydrothermal route offering advantages in reducing secondary phases and improving the optical thermometry response.

Keywords: Strontium Aluminate; Manganese; Co-precipitation; Hydrothermal; Thermometry optics

LISTAS DE FIGURAS E/OU ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de Perrin-Jablonski. A seta em roxo indica o processo de absorção, as setas em verde processo de relaxação não-radiativos. Em vermelho, processos de fluorescência; em azul claro, conversões internas; em marrom cruzamento intersistema; em amarelo o processo de fosforescência; em azul marinho relaxação vibracional.....	21
Figura 2 – A esquerda, ilustração da célula unitária do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. A direita, ilustração dos sítios onde o manganês substitui o alumínio.	23
Figura 3 – Diagrama de níveis de energia do íon de Mn^{4+}	24
Figura 4 - Diferentes formas de verificar a termometria óptica: (a) Intensidade absoluta da emissão, (b) deslocamento do comprimento de onda, (c) alargamento da banda de emissão, (d) variação da polarização, (e) razão entre duas intensidades, (f) tempo de decaimento.....	29
Figura 5– Ilustração de como é realizada a síntese do SAMCP.....	31
Figura 6 – Ilustração da síntese através do método de hidrotermal.....	32
Figura 7 – Autoclave utilizada para o método de hidrotermal.....	33
Figura 8 – Ilustração do processo de confecção do revestimento de SiO_2	43
Figura 9 – Ilustração do processo de confecção dos filmes de amido.	45
Figura 10 – Fluxograma das etapas necessárias para a síntese pelo método de co-precipitação.....	36
Figura 11 – Fluxograma das etapas necessárias para a síntese pelo tratamento de hidrotermal.	39
Figura 12 – Ilustração sobre como é realizado o tratamento térmico convencional (CF).....	40
Figura 13 - Ilustração sobre como é realizada o tratamento térmico de alta taxa de aquecimento (HR).	41
Figura 14 – Ilustração detalhada do equipamento de TG.....	46
Figura 15 – Esquema de um compartimento de amostras para a análise de DTA....	48
Figura 16 – Ilustração de um gráfico de coordenadas colorimétricas CIE 1931.	51
Figura 17 – Medida de TG feita para a amostra SAMCP sem tratamento térmico....	55
Figura 18 – Medida de TG feita para a amostra de SAMHT sem tratamento térmico.	56
Figura 19 – Medida de DTA tirada para os materiais precursores de SAMCP e SAMHT.	57
Figura 20 – Medida de DRX do precursor SAMCP.....	59
Figura 21 - Medida de DRX da amostra precursora SAMHT.....	60
Figura 22 – Medidas de DRX das amostras de SAMCP pelo método de HR nas temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300 °C.....	61
Figura 23 - Medidas de DRX das amostras de SAMHT pelo método de CF na temperatura de 1300 °C variando entre os tempos de 3 e 9 horas.....	63
Figura 24 - Medidas de DRX das amostras de SAMCP variando entre taxas de aquecimento (HR e CF) na temperatura de 1300 °C com o tempo fixo em 3 horas.	66
Figura 25 - Medidas comparativas de DRX dos materiais sintetizados pelo HT e CP a 1300 °C por 9 horas.	67
Figura 26 - (a) Medidas comparativas dos espectros de emissão e de excitação das amostras SAMHT1000HR – 5h, SAMHT1100HR – 5h, SAMHT1200HR e	

SAMHT1300HR – 5h (b) Imagem térmica mostrando as regiões nas quais as emissões são mais intensas quando excitadas com os comprimentos de onda.....	69
Figura 27 - Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300HR (5h) no comprimento de emissão de 657 nm.	72
Figura 28 - Medidas comparativas dos espectros de emissão das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.	73
Figura 29 - Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300HR (3h) no comprimento de emissão de 657 nm.	74
Figura 30 - a) Imagem comparativa das emissões das amostras SAMCP1300CF - 9h e SAMHT1300CF – 9h. b) imagem da amostra SAMCP1300CF – 9h sob luz UV. c) Imagem da amostra SAMHT1300CF – 9h sob luz UV.	75
Figura 31 - (a) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300CF (9h) no comprimento de emissão de 657 nm. (b) Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300CF (9h) no comprimento de emissão de 657 nm.	77
Figura 32 - Medidas comparativas dos espectros de emissão e de excitação das amostras SAMCP1300HR – 5h e SAMCP1300HR – 5h.	78
Figura 33 - (a) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300CF (5h) no comprimento de emissão de 657 nm. (b) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300HR (5h) no comprimento de emissão de 657 nm.	79
Figura 34 - a) Espectro de emissão comparativo entre as amostras SAMCP1300HR - 5h@SiO ₂ e SAMCP1300HR - 5h. b) imagem da amostra SAMCP1300HR – 5h@SiO ₂ sob luz UV. c) Imagem da amostra SAMCP1300HR – 5h sob luz UV.	80
Figura 35 – Espectro de emissão comparativo entre o filme de amido puro e os filmes dopados com 50 mg e 100 mg de SAM@SiO ₂	82
Figura 36 – (a) Espectro de emissão do filme dopado com 50 mg SAM@SiO ₂ após receber as as quantidades de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 gotas de água. O inset na figura indica a relação da intensidade relativa do pico de 657 nm em função da quantidade de gotas (b) Espectro de emissão do filme dopado com 100 mg SAM@SiO ₂ após receber as as quantidades de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12. O inset na figura indica a relação da intensidade relativa do pico de 657 nm em função da quantidade de gotas.	83
Figura 37 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1300HR – 5h.	86
Figura 38 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1100HR – 5h.....	89
Figura 39 - Sensibilidade relativa para as amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMCP1300HR – 5h.	91
Figura 40 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1300HR – 3h.	92
Figura 41 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMHT1300HR – 3h e SAMHT1300HR – 5h.....	94
Figura 42 - (a) FIR em função da temperatura para a amostra SAMHT1300CF – 9h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMHT1300CF - 9h.....	96

Figura 43 - (a) FIR em função da temperatura para a amostra SAMCP1300CF – 9h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300CF - 9h.	97
Figura 44 – Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMHT1300CF – 9h e SAMCP1300CF – 9h.	98
Figura 45 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300HR – 5h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300HR – 5h.	100
Figura 46 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300CF – 5h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300CF – 5h.	101
Figura 47 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMCP1300CF – 5h e SAMCP1300HR – 5h.	103
Figura 48 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300HR – 5h@SiO ₂ . (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300HR – 5h@SiO ₂	104
Figura 49 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMCP1300HR – 5h e SAMCP1300HR – 5h@SiO ₂	105
Figura 50 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão do filme conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão do filme de 100 mg. (c) Ajuste Mott-Seitz para a amostra do filme de 100 mg.	106
Figura 51 - Sensibilidade relativa do Filme: SAM (100 mg).	108
Figura 52 – (a) emissão filme de 50 mg mudando conforme há o aumento da temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão do filme de 100 mg.	109
Figura 53 - Imagem do MEV para as amostras do SAMCP. a) ilustra a amostras SAMCP1300CF. b) Ilustra a amostra SAMCP1100HR.	110
Figura 54 - Imagem do MEV para as amostras do SAMHT. A) ilustra a amostras SAMHT1300CF – 5h. B) Ilustra a amostra SAMHT1100HR – 5h.	112
Figura 55 - a) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionado. b) Imagem do filme de 0,050 g sendo exposta para ilustrar a luminescência do material. c) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionada sobre a luz ambiente. Imagens dos filmes de amido dopados com o SAMCP1300CF – 5h@SiO ₂	114
Figura 56 - a) Imagem do filme de 0,100 g sendo flexionado. b) Imagem do filme de 0,100 g sendo exposta para ilustrar a luminescência do material. c) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionada sobre a luz ambiente. Imagens dos filmes de amido dopados com o SAMCP1300CF – 5h@SiO ₂	115

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Luminóforos, temperatura (K) e suas respectivas sensibilidades relativas (Sr).....	30
Tabela 2 - Precursores, fórmulas químicas, procedências, purezas e quantidades utilizadas para a síntese do SAM.	34
Tabela 3 - Tabela contendo as informações das amostras, rotas de preparo, tratamento térmico, tempo de exposição (h) e revestimento com SiO ₂	41
Tabela 4 - Materiais utilizados para a confecção do revestimento de SiO ₂	43
Tabela 5 - Materiais utilizados na confecção dos filmes de amido.	44
Tabela 6 - Eventos térmicos registrados na análise de termogravimetria para o material precursor SAMCP.	55
Tabela 7 - Eventos térmicos registrados na análise de termogravimetria para o material precursor SAMHT.	56
Tabela 8 - Eventos térmicos registrado na análise térmica diferencial para o material precursor SAMCP.	58
Tabela 9 - Eventos térmicos registrado na análise térmica diferencial para o material precursor SAMHT.	58
Tabela 10 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMCP1300CF – 5h, SAMCP1200CF – 5h, SAMCP1100CF – 5h e SAMCP1000HR – 5h.	63
Tabela 11 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300HR – 9h e SAMHT1300HR – 3h.	65
Tabela 12 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.	66
Tabela 13 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300CF – 9h e SAMCP1300CF – 9h.	68
Tabela 14 - Valores das emissões, τ_1 , τ_2 e τ das amostras SAMHT1300HR – 5h, SAMHT1200HR – 5h, SAMHT1100HR – 5h e SAMHT1000HR – 5h.	72
Tabela 15 - Valores das emissões, τ_1 , τ_2 e τ das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.	74
Tabela 16 - Amostras sintetizadas e resumo dos dados apresentados nos DRX.	116
Tabela 17 - Amostra, informações sobre o PL e o tempo de decaimento das amostras.	116
Tabela 18 - Amostras, variação de energia, energia de ativação e sensibilidade relativa.	117

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Materiais cerâmicos	18
2.2	Aluminato de estrôncio – SrAl₁₂O₁₉	19
2.3	Materiais luminescentes	20
2.3.1	<i>Materiais fotoluminescentes</i>	21
2.4	Materiais luminescentes dopados de manganês – Mn	22
2.5	Temperatura e luminescência – Termometria óptica	25
2.6	Síntese pelo método de co-precipitação (CP)	31
2.7	Síntese pelo método de hidrotermal (HT)	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais	34
3.2	Métodos	35
3.2.1	<i>Síntese por co-precipitação (CP)</i>	35
3.2.2	<i>Síntese por hidrotermal (HT)</i>	37
3.3	Tipos de tratamento térmico	40
3.3.1	<i>Tratamento térmico convencional (CF)</i>	40
3.3.2	<i>Alta taxa de aquecimento (HR)</i>	41
3.4	Revestimento de SiO₂	42
3.5	Preparação dos filmes de amido	43
3.6	Técnicas de caracterização	45
3.6.1	<i>Análises térmicas</i>	45
3.6.2	<i>Difratometria de raio X (DRX)</i>	49
3.6.3	<i>Espectroscopia de fotoluminescência (PL)</i>	49
3.6.4	<i>Termometria óptica</i>	52
3.6.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	Análises térmicas	54
4.1.1	<i>Termogravimetria (TG)</i>	54
4.1.2	<i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	57
4.2	Difratometria de raio X (DRX)	59
4.2.1	<i>Análise de DRX dos precursores</i>	59
4.2.2	<i>Análise de DRX variando a temperatura</i>	60
4.2.3	<i>Análise de DRX variando o tempo de tratamento térmico</i>	63
4.2.4	<i>Análise de DRX variando a taxa de aquecimento</i>	65
4.2.5	<i>Análise de DRX entre os métodos de co-precipitação e hidrotermal</i> ...	67
4.3	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	69

4.3.1	<i>Variação da temperatura na síntese dos materiais</i>	69
4.3.2	<i>PL das amostras variando o tempo de tratamento térmico</i>	73
4.3.3	<i>Análise comparativa de PL entre os métodos de co-precipitação (CP) e de hidrotermal (HT)</i>	75
4.3.4	<i>Análise comparativa de PL entre as taxas de aquecimento</i>	77
4.3.5	<i>Análise comparativa de PL com e sem o revestimento de SiO₂</i>	80
4.3.6	<i>Análise comparativa de PL entre os filmes de amido</i>	81
4.3.7	<i>Análise PL dos filmes de amido como sensores de umidade</i>	82
4.4	Análise de termometria óptica dos materiais	85
4.4.1	<i>Variação da temperatura de síntese das amostras</i>	85
4.4.2	<i>Análise de termometria óptica dos materiais variando o tempo de síntese</i>	92
4.4.3	<i>Análise de termometria óptica dos materiais variando o método entre CP e HT</i>	95
4.4.4	<i>Análise de termometria óptica dos materiais variando a taxa de aquecimento</i>	99
4.4.5	<i>Análise comparativa de termometria óptica entre o revestimento de SiO₂ e sem o revestimento</i>	103
4.4.6	<i>Análise comparativa de termometria óptica entre os filmes de amido</i>	106
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	110
4.5.1	<i>MEV do SAMCP</i>	110
4.5.2	<i>MEV do SAMHT</i>	111
4.6	Filmes de amido	113
5	RESULTADOS PRINCIPAIS	116
	REFERÊNCIAS	120
	APÊNDICE A – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)	127
	APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINECÊNCIA (PL)	129

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia, materiais inorgânicos com propriedades luminescentes que, quando expostos a energias externas, apresentam a característica de emitir luz no espectro visível passaram a ser amplamente estudados e aplicados no desenvolvimento tecnológico (1). Para compreender melhor esse tipo de fenômeno, iniciaram-se os estudos sobre a manipulação de moléculas e átomos para aplicação em dispositivos utilizados cotidianamente (2), uma vez que esses equipamentos apresentam, em algum nível, materiais com essas propriedades luminescentes (1,2,3).

Para exemplificar equipamentos que se beneficiam com esse tipo de tecnologia, pode-se separá-los em áreas de aplicação, como por exemplo a biológica e a eletrônica. Levando em consideração a primeira área, verifica-se que nanomateriais luminescentes com emissão na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*), apresentaram-se como uma alternativa viável para a confecção de equipamentos médicos radiológicos, realizar a terapia fotodinâmica, diagnósticos e bioimageamento (1,4). No que diz respeito à eletrônica, esses materiais estão presentes na confecção de LED's (light-emitting diode), break lights, amplificadores ópticos, dispositivos eletroluminescentes, entre outros (1,2,3).

Analisando mais profundamente a classe de materiais luminescentes, do ponto de vista físico-químico, a luminescência consiste na emissão de fótons de um material que foi eletronicamente excitado por uma fonte externa. Essa emissão poderá ocorrer na região do ultravioleta, ou no espectro do visível, ou do infravermelho (5,6). Também, é importante ressaltar que a luminescência de um material é classificada como sendo uma luz fria (*cold light*), diferentemente do caso de uma luz incandescente, que se classifica como sendo uma luz quente (*hot light*) (5).

Ademais, dispositivos luminescentes é uma vasta área de estudo, onde há uma série de dispositivos que entram nessa categoria. Um exemplo disso é que podem existir dispositivos orgânicos, como é o caso da fluoresceína, rodamina e dos aminoácidos (5). Também, temos os dispositivos organometálicos, que são o caso de complexos com íons de lantanídeos e o de complexos de rutênio (como o $\text{Ru}(\text{biPy})_3$) (5). Por fim, os casos dos materiais emissores inorgânicos, que entram nessa classificação os íons de lantanídeos, matriz hospedeiras e dopantes (isto é, Ce, Mn e

Ag, por exemplo) sintetizados (5). Dessa última classificação será analisada com mais detalhes o Mn quando inserido em uma matriz hospedeira.

A obtenção de materiais inorgânicos luminescentes pode-se dar através de diferentes formas de síntese. Para este trabalho, serão empregados dois métodos, o método de co-precipitação, que se baseia na dissolução dos materiais em um meio aquoso seguida da precipitação com a adição de uma base na solução (7); e o tratamento de hidrotermal, uma metodologia que se baseia no processo de co-precipitação, porém com a incorporação dos parâmetros de síntese temperatura e pressão para a obtenção do material (2). Esses métodos foram escolhidos pois é notório que há uma lacuna sobre elas na literatura, uma vez que, em sua grande maioria, a forma de síntese selecionada é a de reação de estado sólido. Independentemente do método, podendo ser co-precipitação ou reação de estado sólido, a luminescência depende da presença de íons dopantes incorporados à estrutura do material.

A cor que o luminóforo emite pode ser muito variada sendo dependente do elemento químico que foi introduzido na estrutura do material como dopante. Considerando os luminóforos que possuem a sua emissão na cor vermelha, isto é, entre 610 e 760 nm, de maneira geral, há materiais inorgânicos dopados com íons de terras raras, como o Eu^{2+} , o Pr^{3+} ou o Tb^{3+} . Todavia, grande parte dos íons de terras raras são nocivos para o meio ambiente e para a saúde humana devido a certo grau de toxicidade, e, também, são caros e raros (8). Por esses fatores, começou uma busca para alternativas a esses materiais.

Dentre as possibilidades estudadas, os óxidos são uma boa alternativa para os íons de terras raras, uma vez que são quimicamente estáveis, em diversas temperaturas, menos prejudiciais para o meio ambiente e são mais baratos e de fácil acesso. A escolha específica do metal de transição ser o manganês (Mn) como íon de ativação em materiais inorgânicos luminescentes foi feita devido ao seu vasto uso e por possuir uma ótima emissão e absorção (9). Outro fator relevante é a matriz na qual o dopante será incorporado.

Com a utilização do Mn^{4+} , iniciou-se a utilização de fluoretos e nitretos uma vez que são abundantes e são facilmente sintetizados (9). Contudo, nos processos de síntese, há presença de materiais que são poluentes e tóxicos (9). Diante disso, as investigações voltaram-se a analisar a família dos aluminatos. Os aluminatos de estrôncio são uma família de compostos utilizado como matriz para foto emissores.

Mais especificamente, o aluminato de estrôncio dopado com o íon Mn^{2+} , isto é, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$, é um fotoemissor que tem uma coloração verde, sendo este muito utilizado para a confecção de *plasma display panel* (PDP) (3). Por outro lado, quando dopado com Mn^{4+} , o material apresenta emissão vermelha, associada à transição eletrônica ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (8). Ademais, a escolha da matriz hospedeira ser um aluminato se justifica pelo fato de ter um baixo grau de toxicidade em relação a nitretos e fluoretos, onde ambos os mencionados também são nocivos para a saúde humana (9), além de sua estabilidade e compatibilidade com o Mn^{4+} . Diante dessas características, o interesse acadêmico pelo material $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ (SAM) tem aumentado significativamente (10). Isso se dá, pois, a sua emissão é dependente do íon dopante, sendo muito conhecido pela sua coloração vermelha, muito característica do material (8).

Neste trabalho, portanto, será explorada a síntese para diferentes temperaturas, tempos e métodos do $\text{SrAl}_{11,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{19}$. Essa composição foi escolhida uma vez que é mais otimizada em relação ao *quenching* composicional (8). O objetivo principal desse trabalho é a mitigação da formação de fases espúrias como outros aluminatos de estrôncio ou alumina. Somado a isso, estudar a termometria óptica do material e inseri-la em uma base sustentável, como é o caso dos filmes de amido, sugerindo uma aplicação ambientalmente segura. As análises térmicas, voltadas à compreensão das etapas de formação das fases, serão conduzidas por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A caracterização estrutural será realizada por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fotoluminescência será investigada para identificar as principais emissões e avaliar o desempenho do material em termometria óptica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para o desenvolvimento deste trabalho, é necessário a abordagem de alguns tópicos que são fundamentais para a compreensão da síntese e caracterização de materiais cerâmicos que apresentam propriedades ópticas. Aqui, serão discutidos, de forma breve, os tópicos fundamentais para a confecção do trabalho, partindo desde explicações teóricas até alguns exemplos.

2.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos, de forma geral, são compostos por elementos metálicos e não metálicos, de modo que as ligações são ou totalmente iônicas ou majoritariamente iônicas com sendo completamente ou com alguma parcela covalente, permitindo concluir que, em sua maioria, possuem estruturas cristalinas mais complexas do que os metais, como é o caso de óxidos metálicos ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$) (6). O termo “cerâmica” tem origem do grego *keramikos*, que possui a tradução de algo como “matéria prima queimada”, o que demonstra que as propriedades desejadas, como composição química, estruturas, propriedades químicas e propriedades ópticas, que são obtidas através de processos térmicos que envolvem altas temperaturas para a sua formação (6,11,12).

Um fato interessante é que, em muitos casos, os materiais cerâmicos podem ser facilmente manipulados conforme há necessidade para o estudo e obtenção de novas aplicações, por exemplo, basta modificar algum dos pontos levantados anteriormente (12,13). Ademais, as formas com qual os átomos se ligam é algo de grande importância para o material que se deseja obter.

No caso deste trabalho, a ligação atômica é predominantemente iônica, possibilitando, então, que sejam compostas por íons eletricamente carregados (6). Dessa maneira, os cátions estão carregados positivamente uma vez que cederam os seus elétrons de valência para os ânions, que estão negativamente carregados (6). É importante levar em consideração que os tamanhos relativos dos cátions e dos ânions são uma das principais características que influenciam na estrutura do cristal.

Esse tamanho relativo é muito importante pois, além de gerar a estabilidade para a estrutura cristalina, possibilitam que haja a substituição de átomos com tamanhos parecidos, como ocorre no caso do manganês com o raio iônico em torno de 0.53 Å e o alumínio com o raio em torno de 0.535 Å (6). Essa substituição acaba

gerando leves defeitos na estrutura cristalina, possibilitando que, em alguns casos, quando é inserido um íon dopante na matriz, ocorra um material com propriedades luminescentes.

2.2 Aluminato de estrôncio – $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

A família de aluminatos é conhecida por possuir uma vasta gama de cristais. Por definição, um material para ser definido como cristalino, seus átomos devem estar organizados em um arranjo periódico, distribuído ao longo de grandes distâncias atômicas (6). Adentrando especificamente a família de aluminatos, define-se aluminato como um composto que contém, em sua estrutura, um ânion formado por pelo menos um átomo de oxigênio ligado a outro elemento, como o alumínio, da mesma forma que no aluminato de cálcio. (14). Na química, em nomeação de compostos inorgânicos, quando o sufixo “aluminato” aparece indica que há um ânion com o alumínio na posição central, rodeado por um número variado de átomos de oxigênios (14). Algumas possíveis configurações desses ânions incluem AlO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_7 , entre outros (14).

Existem diversas classificações para os aluminatos (14,15). As mais comuns são as Orto-aluminatos, como SrAl_2O_4 , as Di-aluminato, como o SrAl_4O_7 , e a Hexa-aluminato (SA6) (14), como o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, é de grande interesse como condutor iônico e pode ser aplicado como sensor de temperatura de gás (16). Porém, também é possível que haja outras formas e sua nomenclatura será baseada na estrutura desses materiais (14). Para este trabalho, foi estudado o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (SA), um material de simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $P63/mmc$ (14,8), sendo essa uma classificação do tipo magnetoplumbita (8,14,17), que abrange um vasto conjunto de materiais óxidos que exibem um grande interesse no reforço de compósitos cerâmicos (17).

Uma característica importante de se considerar é que esse elemento é amplamente conhecido por ser uma ótima matriz hospedeira (6,8,14). Como será mostrada na figura 2, a sua célula unitária possui a presença de dois cátions, o estrôncio (Sr^{2+}) e o alumínio (Al^{3+}), os quais ocupam posições específicas na rede cristalina, o que a torna estável. Os íons de Al^{3+} , por exemplo, possuem a tendência de ocupar os sítios tetraédricos (8). Como matriz hospedeira, o aluminato permite que haja a absorção de fótons provenientes de uma radiação externa, que, ao serem

absorvido pelo íon ativador, funciona como um centro luminescente (18). Contudo, é importante destacar que o tamanho dos raios iônicos interfere diretamente na tendência de qual sítio cristalino um dopante entra (8,3), ou seja, é necessário que, para o caso do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (SA), o dopante possua um raio iônico próximo ao do alumínio, como é o caso do manganês. Para finalizar, como o SA possui um *bandgap* largo, por volta de 6 eV. Ademais, como reportado em pesquisas anteriores, trata-se de um material que tem demonstrado excelente desempenho como emissor de luz, com alta eficiência quântica (16).

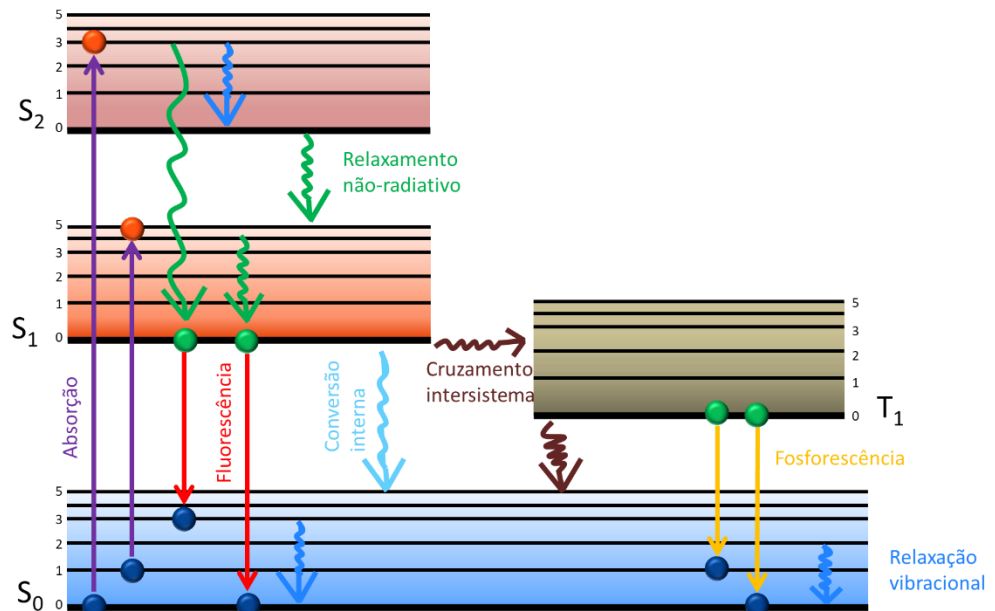
2.3 Materiais luminescentes

Os materiais luminescentes começaram a ser estudados em 1888 pelo físico Eilhard Ernst Gustav Wiedemann (5). Desde então, esses materiais tornaram-se parte da rotina diária das pessoas. Nos dias de hoje, é possível encontrá-los em diversos dispositivos, como em telas de computadores, smartphones, televisões, LEDs (*light emitting diodes*), ou em lasers que possuem emissão na faixa de luz visível (1,2,3,4,5). Uma definição clássica de um material luminescente descreve-o como um sólido capaz de converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética, além da radiação térmica (3). Em outras palavras, trata-se de um material que é capaz de absorver energia e reemitir na luz visível, no ultravioleta ou no infravermelho (6). Esse processo, o de emissão, se inicia quando o material é excitado por um comprimento de onda específico, que ele consegue absorver e, em seguida, devolver como radiação emitindo, onde é possível ser no espectro do visível ou não. De forma mais direta, uma das formas de se ocasionar a luminescência em um luminóforo é através da adição intencional de uma impureza (como o íon de transição Mn^{4+}) a um material que não possua fluorescência, como é o caso do aluminato de estrôncio (19).

Assim, quando um cristal luminescente é atingido por essa radiação (como partículas carregadas ou fótons) a energia absorvida pode ser reemitida como radiação eletromagnética de maior energia. Esse processo envolve transições eletrônicas, resultando em emissão associada à radiação eletromagnética. Fisicamente, ocorre que quando o íon absorve essa radiação, o elétron presente na amostra é promovido para estados mais excitados. Para retornar ao estado fundamental, esse elétron pode emitir radiação quando ocasiona transições

eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do sólido (6), como ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de Perrin-Jablonski. A seta em roxo indica o processo de absorção, as setas em verde processo de relaxação não-radiativos. Em vermelho, processos de fluorescência; em azul claro, conversões internas; em marrom cruzamento intersistema; em amarelo o processo de fosforescência; em azul marinho relaxação vibracional.



Fonte: imagem adaptada das referências (20,21).

Quando isso ocorre, o processo de luminescência se assemelha com o que está exposto na Figura 3. Nos casos em que há um íon ativador, quando o material é excitado por uma radiação, essa radiação acaba sendo absorvida pelo íon ativador inserido na matriz e acaba sendo levado para um estado excitado, gerando o fenômeno descrito como luminescência (3). Contudo, como mostrado na Figura 1, existem outras formas de luminescência que devem ser levadas em consideração, como é o caso da fotoluminescência.

2.3.1 Materiais fotoluminescentes

A fotoluminescência de um material, de forma simples, é a emissão espontânea de uma onda eletromagnética por um corpo submetido à excitação óptica (12). Como mencionado anteriormente, quando uma fonte de luz incide sobre o material, os fótons são absorvidos e os seus elétrons sofrem transições eletrônicas. Porém, quando essa excitação é cessada, os elétrons tendem a voltar para o estado fundamental (5,3,12).

Durante esse processo, a luz emitida por ele recebe a denominação de fotoluminescência (3,12,22). A partir dessa emissão, quando analisada, uma série de informações podem ser obtidas sobre o material que foi excitado (12,22).

Outra questão importante a ser mencionada é que, na maioria dos casos, o sólido possui a capacidade de converter a energia de radiação na região do espectro visível, isto é, entre 370 e 750 nm. Todavia, há casos em que essa conversão ocorre na região do NIR (em inglês, *near infrared*) e no UV (ultra-violeta).

Considerando a relevância da fotoluminescência para aplicações tecnológicas e científicas, torna-se essencial selecionar materiais que apresentem essa propriedade de forma eficiente e estável. Nesse contexto, escolhe-se um material que possua a propriedade de fotoluminescência para se estudar possíveis aplicações. Existe uma vasta gama de materiais que podem ser utilizados para tal finalidade. Os mais comuns são conhecidos como íons de terras raras, também conhecidos como lantanídeos (2), como é o caso do Eu^{2+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} , que são muito conhecidos e muito utilizados por possuírem uma coloração vermelha durante a sua emissão (23,24,25,26).

Contudo, devido à grande parte dos íons de terras raras serem prejudiciais para a saúde humana, nocivos para o meio ambiente e de alto custo, iniciou-se uma busca para encontrar substitutos. Entre essas alternativas, encontram-se os óxidos (8). Os óxidos são uma excelente alternativa para os íons de terras raras uma vez que não é prejudicial ao meio ambiente, nem à saúde humana, é barata e possui excelentes propriedades ópticas (8). Por essas razões, iniciaram-se os estudos com o íon metálico manganês (Mn).

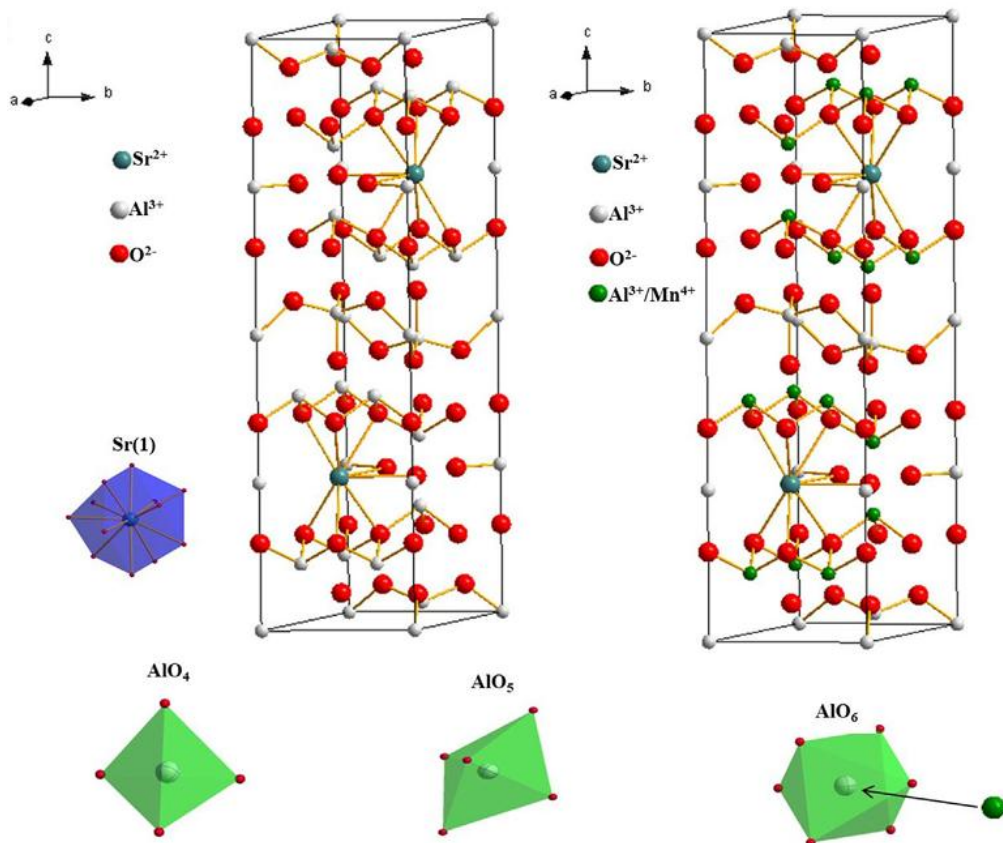
2.4 Materiais luminescentes dopados de manganês – Mn

Conhecido por ser um bom íon ativador, o Mn^{4+} é também famoso por ser um íon metálico de transição, possuindo uma configuração eletrônica $3d^3$, na qual há forte emissão e absorção (9). Contudo, para se aproveitar essas características do manganês, é necessário que haja uma matriz hospedeira, como é o caso do aluminato de estrôncio ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$).

Para que o Mn, especificamente na configuração $4+$, entre na matriz hospedeira, é necessário que ocorra uma substituição dos íons metálicos. Para esse trabalho, a substituição será de Al^{3+} por Mn^{4+} , gerando, assim, uma vacância na

estrutura cristalina (26). Essas vacâncias são ocasionadas devido à compensação de cargas, gerando uma inclinação nos tetraedros de Al^{3+} , que podem resultar em maior intensidade de emissão (26). Outro ponto importante a destacar é que essa substituição ocorre especificamente entre esses dois íons porque ambos possuem raios iônicos semelhantes (6,14), sendo ambos de 0,39 Å (27). A Figura 2, a esquerda, ilustra a célula unitária do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, enquanto, a direita, ilustra os sítios onde o manganês costuma substituir o alumínio, podendo ser os sítios tetraédricos e octaédricos. Porém, como uma principal tendência aos sítios octaédricos (28).

Figura 2 – A esquerda, ilustração da célula unitária do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. A direita, ilustração dos sítios onde o manganês substitui o alumínio.

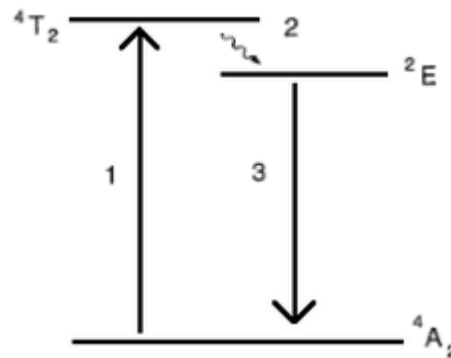


Fonte: imagem retirada da referência (28).

Como citado anteriormente, pode haver uma melhora na intensidade da emissão do material. Essa melhora ocorre devido à compensação de cargas, que irá possibilitar um aumento na transferência de energia da matriz para os íons Mn^{4+} (7), já que as regiões formadas favorecem a redução de defeitos (7). Tudo isso ocorre porque a estrutura da desordem gerada pela vacância de cátions forma uma simetria menor nas regiões ocupadas pelo Mn^{4+} (7).

Essa estrutura da desordem, em princípio, é ocasionada pelas vacâncias de cátions e pode originar menor simetria nos sítios de Mn^{4+} , o que possibilita a ampliação das probabilidades de transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, responsável pela emissão de luminescência no íon Mn^{4+} (7), sendo essa transição a responsável pela emissão na região do vermelho no espectro do visível, característica que torna o Mn^{4+} possibilidade em aplicações em óptica e nos sensores luminescentes. Esse comportamento é intensificado pelo fato do íon de Mn^{4+} , como mencionado anteriormente, possui um raio iônico próximo ao do Al^{3+} quando este se encontra do AlO_6 , facilitando a substituição na estrutura cristalina, conforme ilustrado na Figura 2 (28). A Figura 3, por sua vez, exemplifica como ocorre a transição do íon de manganês.

Figura 3 – Diagrama de níveis de energia do íon de Mn^{4+} .



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Analisando a Figura 3, no primeiro momento, representado por 1, há absorção de energia, nesse caso em torno de 330 nm, que leva os elétrons do estado fundamental ${}^4\text{A}_2$ (conhecido como estado não degenerado), para um estado de maior energia ${}^4\text{T}_2$. Desse estado de maior energia, ocorre uma conversão interna, representada por 2, que leva o elétron ao estado ${}^2\text{E}$, que é descrito como sendo um estado de segunda ordem de degenerescência. Para concluir, quando a excitação é cessada, o elétron retorna para o estado de fundamental ${}^4\text{A}_2$, representado por 3, ilustrando o processo de fosforescência. Porém, é necessário destacar que a configuração eletrônica do Mn^{4+} é de $3d^3$, relativamente incomum. De acordo com a regra de seleção de spin, o spin total do elétron deve permanecer o mesmo ($\Delta S = 0$) durante toda a transição, fato que ocorre quando a transição ocorre entre estados de mesma multiplicidade, como de dubleto para dubleto, por exemplo, sendo consideradas transições permitidas (3). No caso do Mn^{4+} , isso não ocorre. A transição é de um dubleto para um quarteto, ou seja, há mudança de spin total, logo $\Delta S \neq 0$,

tornando-se uma transição proibida (3). Contudo, ela ainda ocorre devido a uma interação entre o spin e a órbita, permitindo que haja uma luminescência, mesmo que fraca. Porém, mesmo com uma baixa intensidade de luminescência, ela é termicamente estável e sensível a temperatura, tornando-a ideal para aplicações na termometria óptica, como será mais detalhada em breve (9). Além disso, esse metal de transição quebra uma segunda regra, conhecida como regra de paridade, que estabelece que a paridade deve mudar (3). No entanto, para o Mn^{4+} , isso não acontece, uma vez que a transição se inicia e termina em orbitais do tipo *d*. Esse fato é possível também devido a interação spin-órbita (3).

2.5 Temperatura e luminescência – Termometria óptica

É de conhecimento comum entre os pesquisadores da área a relação entre a temperatura e a luminescência de um material. Informações precisas sobre a temperatura são um dos parâmetros fundamentais na termodinâmica, possibilitando diagnósticos de condições médicas, uma vez que a temperatura é um dos principais sintomas associados a doenças (29). Além disso, na indústria, por exemplo, a temperatura é um regulador de ritmo de processo de produção (29). Assim, existe uma área que se dedica ao estudo desses fenômenos denominada como termometria óptica. Atualmente, materiais utilizados como termômetros ópticos vêm sendo amplamente aplicados na área de sensores inteligentes, biossensores aplicados em biomedicina, sensores baseados em detecção de transferência de calor, entre outros (19). Porém, existem diversos apelos na indústria para o uso de termômetros que não necessitem de contato, seja para em casos de doenças (19), seja para medir materiais em temperaturas extremas ou estudos meteorológicos (30) passaram a ser vastamente estudados e procurados. A temperatura se faz presente no cotidiano e na rotina das pessoas. No desenvolvimento industrial, o controle da temperatura é uma parte indispensável (28).

Atualmente, a termometria sem contato inclui principalmente a termometria infravermelha, a laser, ultrassônica e óptica. Como método de detecção sem contato, a termometria óptica apresenta vantagens de ser não invasiva, de alta resolução e de resposta em tempo real, preenchendo uma lacuna importante (28). Com base nos fenômenos ópticos, a termometria óptica pode ser dividida em termometria por acoplamento térmico (TCL) e termometria por supressão térmica (thermal quenching)

(28). A primeira utiliza a distribuição de equilíbrio dos níveis de energia acoplados termicamente, analisando mudanças espectrais em diferentes temperaturas, mas sua sensibilidade relativa é limitada (28). Já a segunda explora a variação da intensidade de transições não radiativas em função da temperatura, aumentando a sensibilidade da medida (28), sendo essa última a que será empregada neste trabalho.

Para compreender essa relação, é necessário compreender os princípios por trás da termometria óptica. Esse princípio se refere ao processo de fluorescência que, como foi mencionado na seção 2.3 *Materiais luminescentes*, os elétrons se encontram no estado fundamental e, quando são excitados por uma radiação eletromagnética, os elétrons são transicionados para um nível de energia maior. Depois de um tempo, esses elétrons retornam para um estado intermediário ou para o próprio estado fundamental. Durante esse processo, a energia dissipada pela desexcitação dos níveis de energia eletrônica produz energia em forma de fótons (19). Durante um estudo, Kusuma *et al.*, descobriram que a distribuição dos elétrons nos diferentes níveis vibracionais presentes nos estados fundamental, excitado e de emissão obedece a distribuição de Boltzmann (19,31). Além disso, uma vez que o princípio de Franck-Condon, isto é, a descrição da intensidade das transições de vibração, emissão ou absorção do fóton, e as regras de seleção mencionadas na seção 2.3 *Materiais luminescentes*, faz com que as intensidades individuais dos osciladores sofram flutuações, ocasionando uma mudança na distribuição da intensidade e na largura e/ou posição das linhas do espectro (19). Com isso, é possível concluir que as propriedades dos espectros de luminescência dos materiais variam conforme a temperatura aumenta ou diminui (19). Além disso, a distribuição de Boltzmann contribuiu para o desenvolvimento do mecanismo de Mott-Seitz, no qual os cientistas propuseram um modelo para explicar a extinção térmica (32). É postulado que as transições de recombinação acontecem dentro do centro de recombinação, o que contrasta com modelos deslocados onde as transições de carga envolvem as bandas de condução e de valência (32). Com isso, os elétrons que estão no estado excitado podem passar por duas transições que são opostas, uma recombinação radiativa direta emitindo luz ou uma transição não radiativa termicamente assistida para o estado fundamental, que libera energia no formato de calor (32). Considere, então, a cinética química de decaimento do estado excitado, onde a população $N(t)$ do estado excitado é descrita por (33,32)

$$\frac{dN}{dt} = -(\Gamma_r + \Gamma_{nr})N, \quad (1)$$

onde, Γ_r representa a taxa radiativa e Γ_{nr} é a taxa não-radiativa. Resolvendo a diferencial apresentada na equação (1), temos que

$$N(t) = N_0 e^{-(\Gamma_r + \Gamma_{nr})t}, \quad (2)$$

A intensidade de luminescência é proporcional à taxa radiativa multiplicada pela população, ou seja, $I(T) \propto \Gamma_r N$. Uma vez que a análise está sendo realizada em um modelo no qual a intensidade não varia, pode-se afirmar que:

$$I(T) \propto \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}(T)}, \quad (3)$$

Durante esse segundo processo, pelo modelo proposto por Mott-Seitz, a probabilidade desse processo tem uma dependência com a temperatura que também é descrita pelo fator de Boltzmann, $e^{\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right)}$, onde ΔE é a variação da energia de ativação, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (32). A dependência térmica dos íons está intimamente relacionada à energia de ativação térmica (ΔE) (28). Dessa forma, assumindo que o processo não-radiativo é ativado termicamente pela Lei de Arrhenius, pode-se escrever a equação como:

$$\Gamma_{nr}(T) = \Gamma_0 e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}}. \quad (4)$$

Com isso, se torna viável reescrever a intensidade relativa, mas em função da temperatura. Assim, temos a relação de proporcionalidade apresentada na equação 5.

$$I(T) \propto \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_0 e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}}}, \quad (5)$$

Definindo a intensidade na temperatura mais baixa I_0 , onde $\Gamma_{nr} \approx 0$, então tem-se que $I(T) \propto \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r} \rightarrow I_0 \propto 1$. Logo, podemos reescrever a equação (5) como sendo

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_0}{\Gamma_r} e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}}}, \quad (6)$$

definindo a razão $\frac{\Gamma_0}{\Gamma_r}$ como uma constante C , podemos escrever a equação (6) como

$$\frac{I_0}{I(T)} = 1 + C e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}}, \quad (7)$$

Com isso, reorganizado a equação (7) é possível se determinar o valor da variação da energia de ativação, através da equação do tipo Arrhenius, conforme o modelo de Mott-Seitz, como mostra a expressão (8) (9,34,35,28,36,32).

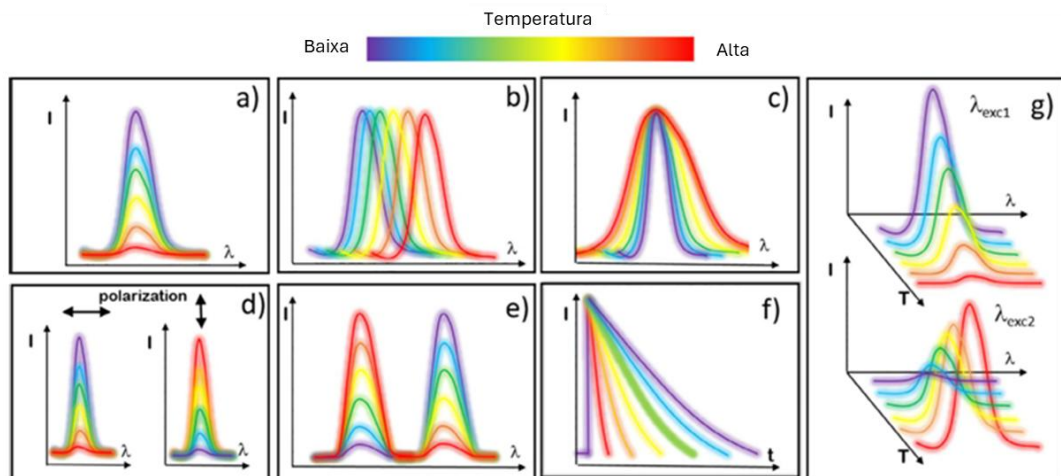
$$I_T = \frac{I_0}{1+c \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_b T}\right)}, \quad (8)$$

onde I_T é a intensidade de fluorescência em diferentes temperaturas, I_0 é o valor da intensidade de emissão inicial do luminóforo em temperatura ambiente (expressa em Kelvin) e c é uma constante (32).

Outra característica importante a se mencionar é a chamada '*zero phonon line*' (ZPL), uma região específica em que ocorre a transição eletrônica sem acoplamento com vibrações da rede cristalina (37). A partir dela, é possível determinar os valores da razão de intensidade entre ela e o pico de maior emissão do material analisado, o que constitui uma forma confiável de medir a termometria óptica do material em questão (37,29), chamada de FIR (fluorescence intensity ratio, que ao ser traduzida para o português pode ser interpretada como razão da intensidade de fluorescência). A escolha do ZPL como o pico de referência foi feita pelo fato de ela ser a intensidade que apresenta a menor variação com o aumento da temperatura. Porém, é possível realizar a FIR com outros picos e até mesmo vales de emissão, a depender das características de emissão do material em análise (19,29).

Com o aumento da temperatura, mais elétrons são retirados do estado excitado através do processo não radiativo, o que gera a diminuição da intensidade da luminescência e a deterioração da sua vida útil (32). Para verificar esse tipo de comportamento há uma série de formas de se investigar. A Figura 4 ilustra os principais métodos para isso.

Figura 4 - Diferentes formas de verificar a termometria óptica: (a) Intensidade absoluta da emissão, (b) deslocamento do comprimento de onda, (c) alargamento da banda de emissão, (d) variação da polarização, (e) razão entre duas intensidades, (f) tempo de decaimento



Fonte: Imagem adaptada das referências (19,29).

Como é mostrado, existem diversas maneiras de se verificar a termometria óptica de luminóforos. É possível fazer através da intensidade absoluta de emissão (a), através do deslocamento do comprimento de onda (b), através do alargamento da banda de emissão (c), por variação da polarização (d), por razão entre duas intensidades (e) ou pelo tempo de decaimento (f). Para o desenvolvimento deste trabalho, será empregada a medida ilustrada na Figura 4 (e), correspondente a técnica FIR. Essa forma de análise, além de ser amplamente usada na área, apresenta a vantagem de minimizar os efeitos de variações na intensidade da fonte de excitação, uma vez que eventuais oscilações afetam ambos os picos de forma proporcional, não interferindo significativamente na razão entre eles (38,19,29,35). A partir da FIR, é possível obter uma série de outras informações, como a eficiência, sensibilidade do termômetro e, também, o tempo de vida (19). No quesito de termometria, uma medida muito importante de se realizar fazendo uso da FIR é a sensibilidade relativa (S_R) do material em análise. De forma geral, a S_R normaliza a mudança pela magnitude do próprio parâmetro, o que a torna eficiente em comparações de diferentes materiais (29). Cada material, apresenta um comportamento térmico diferente, que será baseado em propriedades únicas do material. Dessa forma, analisando a FIR entre os dois picos novamente, se torna possível verificar, compreender e avaliar qual é a sensibilidade do material (29). Para isso, utiliza-se a equação 9.

$$S_R = \left| \frac{1}{Q(T)} \frac{dQ(T)}{dT} \right| \times 100\%, \quad (9)$$

onde S_R é a sensibilidade relativa, Q , nesse caso, é a intensidade de emissão e T é a temperatura (29). A sensibilidade relativa quantifica as variações da fluorescência em função do incremento de temperatura, normalizadas pela própria intensidade de emissão (35). A Tabela 1 expõe uma série de luminóforos e seus respectivos valores de sensibilidade relativa máxima e a faixa de temperatura analisada.

Tabela 1 – Luminóforos, temperatura (K) e suas respectivas sensibilidades relativas (S_r).

Luminóforo	T (K)	Sensibilidade relativa S_r	
Íon de terra rara	YPO ₄ : ³⁺ /Tm ³⁺ /Ho ³⁺	303-563	2,86%K ⁻¹ a 563 K
	LaOBr:Ce ³⁺ /Tb ³⁺	293-433	0,42 %K ⁻¹
	Ca ₉ Mg _{1,5} (PO ₄) ₇ :Eu ²⁺ /Eu ³⁺	293-433	0,989 %K ⁻¹
	LaMg _{0,402} Nb _{0,598} O ₃ :Pr ³⁺	298-523	0,83 %K ⁻¹
	NaLa(MoO ₄) ₂ :Sm ³⁺ /Tb ³⁺	303-603	1,9 %K ⁻¹
	YAlO ₃ :Nd ³⁺	290-370	3,3 %K ⁻¹
	SrBaMg ₂ (PO ₄) ₂ :Ce ³⁺ , Eu ²⁺ , Na ⁺	298–573	1,57% K ⁻¹
	KLuWO ₄ :Tm ³⁺ /Ho ³⁺	300-333	2,8 %K ⁻¹
	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Nd ³⁺	300–510	2,58% K ⁻¹ a 380 K
	Na ₂ La _{1,96} Pr _{0,4} Ti ₃ O ₁₀	303–543	1,96% K ⁻¹
	β-NaYF ₄ :Ce ³⁺ /Tb ³⁺ Eu ³⁺	303–563	1,17% K ⁻¹
	LuF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Tm ³⁺	303–543	0,95% K ⁻¹ a 363 K
	β-NaLuF ₄ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺	300–500	1,53% K ⁻¹ a 300 K
	Metal de transição	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Mn ⁴⁺	307–383
Bi ₂ Ga ₂ Al ₂ O ₉ :Cr ³⁺		300–563	3,26% K ⁻¹ a 345 K
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Al _{11,93} O ₁₉ :0,07Mn		293-406	4,37 %K ⁻¹
LiLaP ₄ O ₁₂ :Cr ³⁺ /Yb ³⁺		100–500	0,32% K ⁻¹
Y ₂ Mg ₂ TiO ₆ :Mn ⁴⁺		10-513	0,14 %K ⁻¹
YAB:Cr ³⁺		273–473	0,19% K ⁻¹ a 473 K
LuAG:Mn ⁴⁺		307–383	3,75% K ⁻¹ a 311 K
ZnGa ₂ O ₄ :Cr ³⁺		225–500	1,15% K ⁻¹ a 400 K
SrAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ⁴⁺		273–393	0,27%K ⁻¹ a 393 K

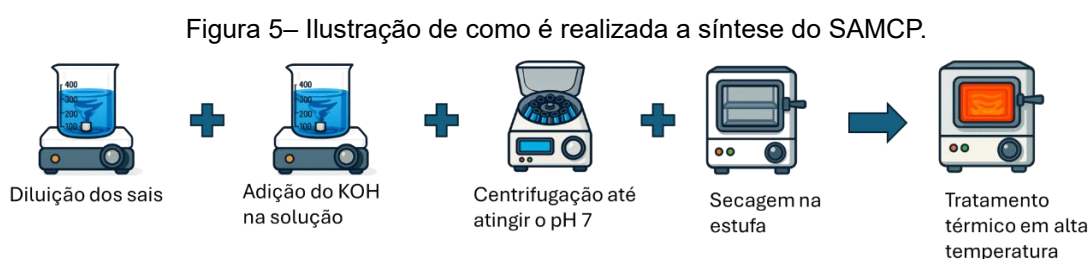
Fonte: Tabela adaptada das referências (39,28).

Para se compreender a eficiência de um material no quesito de termometria, sua qualidade é classificada com base nos valores do material como um sensor. Para valores inferiores a 1 %K⁻¹ é descrito que o material é padrão; superiores a 1 %K⁻¹ é descrito que o material é promissor; entre 2 e 3 %K⁻¹ é dito que o material é excelente; e, ultrapassando 5 %K⁻¹ o material é definido como ultrasensível. Analisando a tabela, o trabalho, Su-Hua Yang, *et al.*, apresentam uma série de luminóforos, tanto de terras

raras quanto de metais de transição, e suas respectivas sensibilidades relativas, onde é possível observar valores que vão desde materiais definidos como “padrão”, como o caso do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$, até materiais definidos como “ultrassensível, caso do $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ (39). É interessante destacar que os valores mais elevados de sensibilidade são atribuídos aos metais de transição como o Mn^{4+} , sendo essa outra justificativa para o uso do manganês ao invés de európio, por exemplo. Focando na sensibilidade do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ apresentada no trabalho desenvolvido por Kakihana *et al.*, a síntese do aluminato foi realizada por co-precipitação com um fluxo de ácido bórico, obtendo-se a sensibilidade relativa do aluminato em $0,27\% \text{K}^{-1}$, como mostrada na Tabela 1 (39). Porém, neste trabalho em questão, também será realizada, além da síntese pelo tratamento hidrotermal, a síntese de SAM por co-precipitação, porém sem a presença do fluxo de ácido, e será analisada a sensibilidade relativa. Com isso, deu-se início ao estudo dos métodos de sínteses que foram empregados neste trabalho.

2.6 Síntese pelo método de co-precipitação (CP)

O método conhecido como co-precipitação é considerado tradicional associado com tratamentos térmicos em altas temperaturas, para a obtenção de materiais óxidos supercondutores (40). O método baseia-se na dissolução dos materiais em um meio aquoso, seguida da precipitação induzida com a adição de uma base à solução (7)(40)(41)(42) e no ajuste de pH, conforme mostra a Figura 5. Adicionalmente, essa forma de síntese tem como objetivo obter um material precursor mais homogêneo, com os elementos bem distribuídos e intercalados antes da etapa de tratamento térmico em alta temperatura (40)(42).



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Para a obtenção dos óxidos, é essencial que haja a co-precipitação controlada dos cátions após a adição da base. Ou seja, o processo envolve a separação dos sólidos contendo várias soluções iônicas devido a uma fase de solução (40). Outra característica relevante é que a realização da precipitação em temperatura ambiente

é descrita como um fator importante. Estudos anteriores mostram que a precipitação quando feita em temperaturas além do ambiente resultaram em alterações significativas das propriedades dos hexa-aluminatos (42). Também, é interessante ressaltar que esse método foi desenvolvido pela necessidade de se facilitar a síntese do material, não necessitando de tanto investimento, tantas etapas ou tanto tempo, como é o caso dos processos sol-gel e de reação de estado sólido, respectivamente (42). Além disso, por se tratar de um método tradicional para a obtenção dos materiais, também é considerado fácil e confiável, uma vez que todo o processo de co-precipitação e centrifugação são realizados em temperatura ambiente, facilitando o controle e obtenção final dos materiais desejados. Ademais, os detalhes da síntese serão descritos detalhadamente na seção 3.2.1 *Síntese por Co-precipitação (CP)* deste trabalho.

2.7 Síntese pelo método de hidrotermal (HT)

O método de hidrotermal (*hidro* = água, *termal* = calor) se assemelha muito com o método de co-precipitação. Trata-se de uma rota química que se destaca por sua vantagem na obtenção materiais com tamanhos nanométricos (43). O processo resumido se encontra na Figura 6.



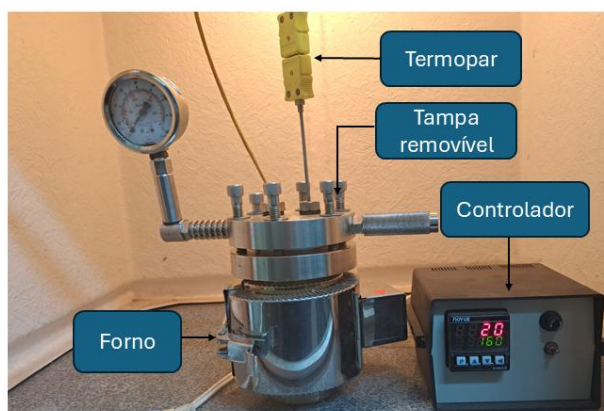
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Para se realizar esse método, é necessário que ocorra a co-precipitação controlada de uma base diluída em um solvente. Com isso, é desencadeada uma série

de reações químicas que são favoráveis para a síntese de materiais com alto grau de cristalinidade, possibilitando um controle rigoroso de fatores como pressão, temperatura e pH (43,12,14).

Os reagentes, ao serem misturados de forma homogênea, favorecem a precipitação do material em forma de *bulk* (43,44). O método consiste na transferência de energia para a solução através da condução térmica enquanto a promove o aquecimento uniforme de toda a superfície do material, uma vez que o aquecimento é realizado por meio de uma resistência elétrica. Em seguida, o material é transferido para uma autoclave de aço inoxidável que possui três partições: o forno de resistência elétrica, a tampa móvel e a entrada do termopar, como exposto na Figura 7. Os detalhes da síntese serão descritos detalhadamente na seção 3.2.2 *Síntese por Hidrotermal (HT)* deste trabalho.

Figura 7 – Autoclave utilizada para o método de hidrotermal.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, será descrito quais foram os materiais e as técnicas utilizadas para a realização deste trabalho. Como foi mencionado, foram utilizados os métodos de co-precipitação e de hidrotermal na preparação das amostras, então eles serão descritos e comparados, para se detalhar a diferença entre eles. Também, será descrito quais são as técnicas de caracterização e seus princípios de funcionamento, relacionando-os entre eles.

3.1 Materiais

Para a síntese do aluminato de estrôncio dopado com manganês (SAM), o primeiro passo consiste na realização dos cálculos estequiométricos. Utiliza-se, para isso, a fórmula química do SAM apresentada como $\text{SrAl}_{11,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{19}$. A quantidade do manganês foi definida através de uma vasta procura na literatura, onde constatou que a quantidade mais efetiva para se ter uma emissão uma emissão acentuada é de 0,5% (8). Concluídos os cálculos estequiométricos para o balanceamento químico, inicia-se a pesagem dos materiais. Para se obter as quantidades, foram utilizadas relações molares. Os precursores, a fórmula química, a procedência, suas respectivas purezas e quantidades usadas estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Precursores, fórmulas químicas, procedências, purezas e quantidades utilizadas para a síntese do SAM.

Precursor	Fórmula Química	Procedência	Pureza (%)	Quantidades (g)
Cloreto de estrôncio	$\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,0 - 102	0,7456
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98	12,586
Cloreto de manganês	$\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$	0,0019
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	50	8,400

Com a medida das massas, iniciou-se o processo de síntese. É importante ressaltar que os mesmos reagentes foram utilizados para sintetizar o SAM pelos dois

métodos diferentes. A seguir, serão descritos os métodos utilizados e destacadas suas diferenças. No entanto, vale ressaltar que ambos compartilham etapas comuns, como a precipitação dos cátions.

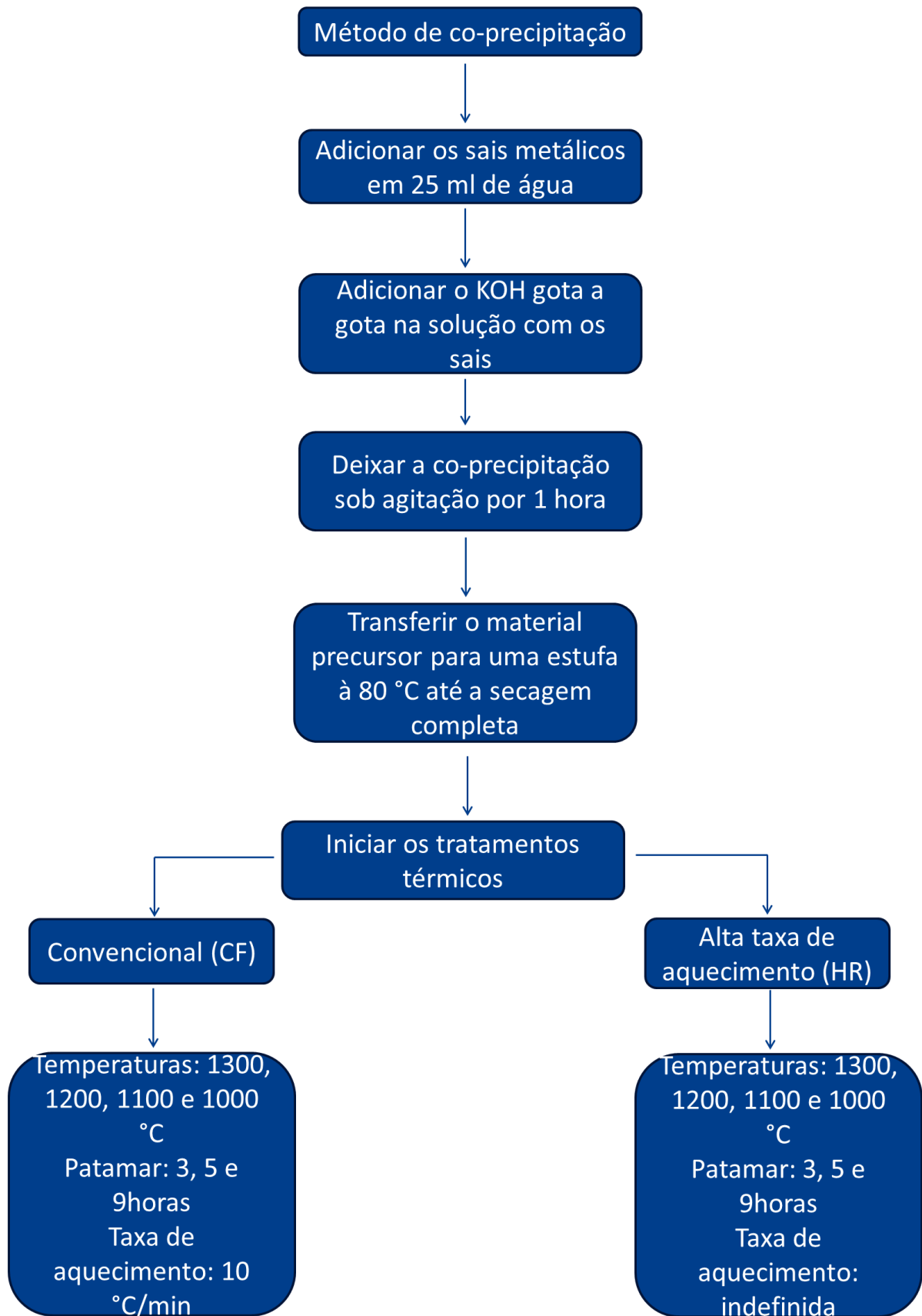
3.2 Métodos

Aqui, serão descritos os métodos de síntese, suas características e formas de realização para que se obtenha o SAM. Porém, é importante ressaltar que o método de hidrotermal é uma continuação do método de co-precipitação, apenas adicionando uma etapa a mais ao final do processo de precipitar os materiais.

3.2.1 Síntese por co-precipitação (CP)

Neste método, como indica o fluxograma presente na Figura 8, após as etapas de estequiometria e de pesagem dos reagentes, é necessário realizar a diluição individual de todos os sais em 25 ml de água deionizada. O mesmo processo repetido para a base. À fim de se iniciar o processo de co-precipitação e ajustar o pH para um valor neutro, adiciona-se, através de gotejamento, o KOH à solução. É importante ressaltar que é necessário que haja a diluição completa dos sais antes que seja adicionada a base. Posteriormente, com a diluição total dos sais, inicia-se o gotejamento da concentração de 6 molar da base. Após essa mistura, a solução é mantida sob agitação constante por 1 hora sem que tenha a adição de temperatura no processo, e verifica-se que o pH inicial está em torno de 14. De agora em diante, todas as amostras que foram sintetizadas através do método de co-precipitação apresentaram a sigla "SAMCP" no nome, seguida das informações de temperatura, o tipo de tratamento térmico empregado para a confecção do material e de tempo.

Figura 8 – Fluxograma das etapas necessárias para a síntese pelo método de co-precipitação.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Após o período, a solução foi transferida para 4 tubos Falcon, mantendo-se a massa em cada um, e os tubos foram colocados em uma centrífuga. Nela, o processo de centrifugação foi de 3000 rpm por 5 minutos cada ciclo, sendo necessário seis lavagens com água deionizada para ajustar o pH próximo à 7. Para facilitar a recuperação e a secagem do material, foi realizada uma última centrifugação, mas com álcool isopropanol no lugar da água (45). Em seguida, o material foi transferido para um recipiente e colocado em uma estufa pré-aquecida à 80 °C, com o objetivo de promover a evaporação do isopropanol e, em seguida, armazenar o SAMCP em eppendorfs. Outro importante fator para se levar em consideração é que a síntese do material, além de ser fácil, gera uma quantidade significativa de material.

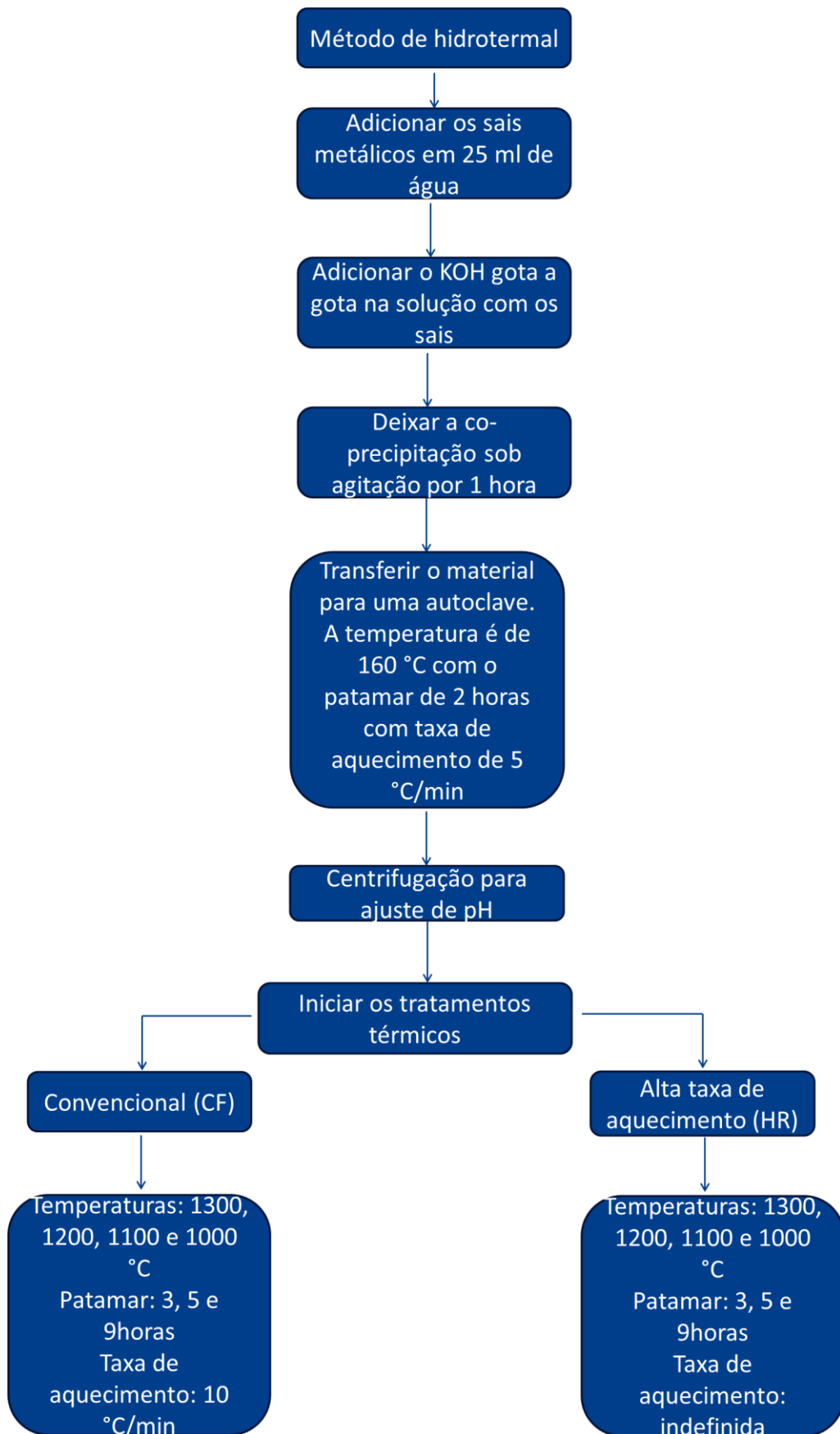
3.2.2 Síntese por hidrotermal (HT)

Como mencionado anteriormente, os reagentes utilizados para essa síntese do material através do método de hidrotermal (SAMHT) foram descritos na seção 3.1 *Materiais*, Tabela 2. Para se chegar às quantidades apresentadas, foram feitos cálculos estequiométricos visando a substituição do íon de manganês no sítio do alumínio, como previamente mencionado. Assim, a dopagem do material seguiu a composição química de $\text{SrAl}_{11,995}\text{Mn}_{0,005}\text{O}_{19}$. Com isso, foi iniciada a pesagem dos respectivos reagentes. Os metais foram dissolvidos em um mesmo béquer com a adição de 25 ml de água deionizada sob agitação constante. O KOH, por sua vez, também foi dissolvido em agitação constante em outros 25 ml de água deionizada. É importante ressaltar que a concentração do KOH era de 6 molar. Em seguida, o KOH foi adicionado gota a gota no béquer contendo os metais dissolvidos, para que ocorresse o processo de co-precipitação. Após a adição total do KOH, a solução foi mantida em agitação constante por 1 hora, a fim de garantir a co-precipitação total dos materiais.

Com o material co-precipitado, os 50 ml do precursor foram transferidos para um recipiente de teflon, que foi então colocado na autoclave descrita na seção 2.7 *Síntese pelo método de hidrotermal (HT)*. Na autoclave, o material foi submetido a uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto até atingir a temperatura de 160 °C, onde permaneceu por 2 horas ininterruptas. Finalizado o processo, o recipiente foi aberto quando a temperatura atingiu 60 °C, permitindo a remoção o copo de teflon dando início ao processo de lavagem com centrifugação.

A lavagem com centrifugação é uma etapa muito importante para que haja o ajuste de pH, já que o material sai do processo hidrotérmico com um pH próximo ao 14. Para isso, o líquido obtido foi transferido para 4 tubos Falcon, mantendo-se a massa para cada um. Para esse material, foram necessárias 6 lavagens, com água deionizada, a 3000 rpm por 5 minutos cada, até que o pH fosse ajustado para aproximadamente 7. Por fim, mais uma lavagem com centrifugação foi feita, nas mesmas condições, utilizando álcool isopropanol ao invés da água. Essa centrifugação final é importante para se recuperar o material e facilitar o processo final de secagem (45). Para finalizar a preparação do precursor, o material foi removido dos tubos Falcon e transferido para um recipiente de vidro tipo Marinex, que foi colocado em uma estufa à 80 °C por duas horas até a secagem completa. Na Figura 9, um fluxograma expõe as etapas necessárias para a síntese do material.

Figura 9 – Fluxograma das etapas necessárias para a síntese pelo tratamento de hidrotermal.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Esse material foi armazenado em eppendorfs e denominado de SAMHT, sendo ele o precursor dos outros materiais sintetizados através do método de hidrotermal. Por fim, assim como no caso da co-precipitação, uma única síntese do material gera uma grande quantidade de material, sendo este um outro fator relevante na decisão de escolha por esse método.

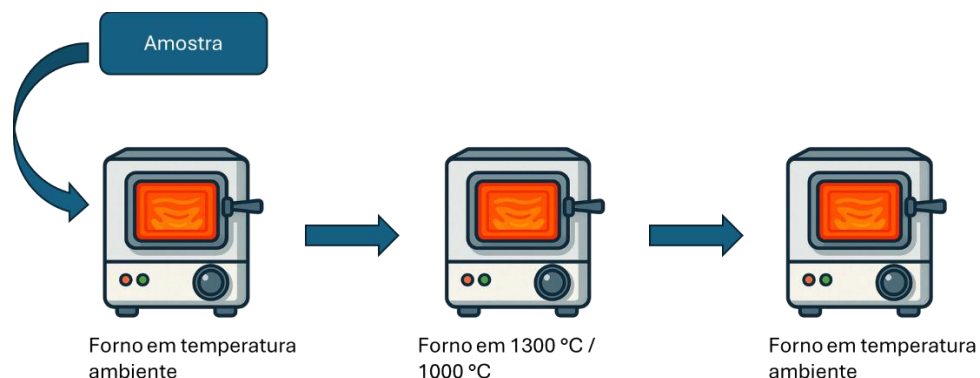
3.3 Tipos de tratamento térmico

Nessa etapa, será discutida como são realizadas as sínteses dos materiais. Para isso, será realizado um método comparativo entre o que é chamado de tratamento térmico convencional (CF) e o tratamento de alta taxa de aquecimento (HR).

3.3.1 *Tratamento térmico convencional (CF)*

Esse tratamento térmico consiste em submeter a amostra a um aquecimento convencional, ou seja, o material é colocado dentro do forno ainda em temperatura ambiente e, em seguida, percorre toda a rampa de aquecimento até atingir a temperatura desejada para a síntese. Dessa forma, a cristalização do material ocorre de forma gradual, permitindo que o material passe por todas as faixas de temperatura necessárias para a formação das fases secundárias. A Figura 10 exemplifica o processo do tratamento térmico. Ademais, as amostras preparadas por esse método serão indicadas pela sigla 'CF' ao final de seus respectivos nomes.

Figura 10 – Ilustração sobre como é realizado o tratamento térmico convencional (CF).

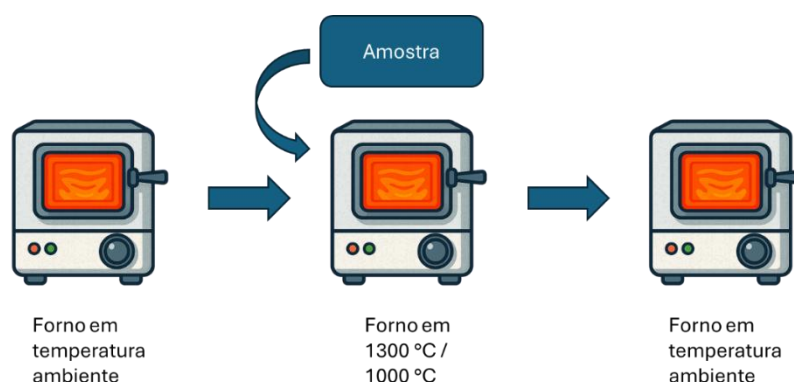


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

3.3.2 Alta taxa de aquecimento (HR)

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 aquecido na temperatura final desejada. Fazendo isso, acredita-se que estaria impedindo que a amostra permaneça por um longo período nas temperaturas de formação de fases secundárias. A Figura 11 ilustra o processo. As amostras preparadas por esse método serão indicadas pela sigla 'HR' ao final de seus respectivos nomes.

Figura 11 - Ilustração sobre como é realizada o tratamento térmico de alta taxa de aquecimento (HR).



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Com o intuito de se facilitar a compreensão das amostras que serão apresentadas nesse trabalho, a Tabela 3 mostra as siglas e seus significados. É importante ressaltar que alguma das amostras apresentadas nessa tabela estão indicadas no Apêndice A deste trabalho.

Tabela 3 - Tabela contendo as informações das amostras, rotas de preparo, tratamento térmico, tempo de exposição (h) e revestimento com SiO₂.

Nome da amostra	Rota de preparo	Tratamento Térmico	Tempo de Exposição (h)	Revestimento com SiO ₂
SAMCP	Co-precipitação	Sem tratamento	0	Não
SAMCP1300CF-9h	Co-precipitação	CF	9	Não
SAMCP1300HR-5h	Co-precipitação	HR	5	Não
SAMCP1300HR-5h@SiO ₂	Co-precipitação	HR	5	Sim
SAMCP1200HR-5h	Co-precipitação	HR	5	Não
SAMCP1100HR-5h	Co-precipitação	HR	5	Não
SAMCP1000HR-5h	Co-precipitação	HR	5	Não

SAMCP1300CF-3h	Co-precipitação	CF	3	Não
SAMCP1300HR-3h	Co-precipitação	HR	3	Não
SAMHT	Hidrotermal	Sem tratamento	0	Não
SAMHT1300CF-9h	Hidrotermal	Convencional	9	Não
SAMHT1300CF-3h	Hidrotermal	Alta taxa de aquecimento	3	Não
SAMHT1300HR-5h	Hidrotermal	Alta taxa de aquecimento	5	Não
SAMHT1200HR-5h	Hidrotermal	Alta taxa de aquecimento	5	Não
SAMHT1100HR-5h	Hidrotermal	Alta taxa de aquecimento	5	Não
SAMHT1000HR-5h	Hidrotermal	Alta taxa de aquecimento	5	Não

3.4 Revestimento de SiO₂

Um processo comumente usado em filmes e vidros é o revestimento com casca de sílica (SiO₂). Consiste em um método de síntese de materiais que funciona pela transição de um sistema coloidal líquido (sol), que é constituído por partículas dispersas, para um sistema sólido (gel), formado por uma rede rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que aprisionam a fase líquida em seu interior (46). Essa técnica consiste em etapas de hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos em solução coloidal. Durante esse processo, as espécies moleculares reativas sofrem reorganização, originando uma rede tridimensional que promove a gelificação e resulta em uma estrutura viscosa(47).

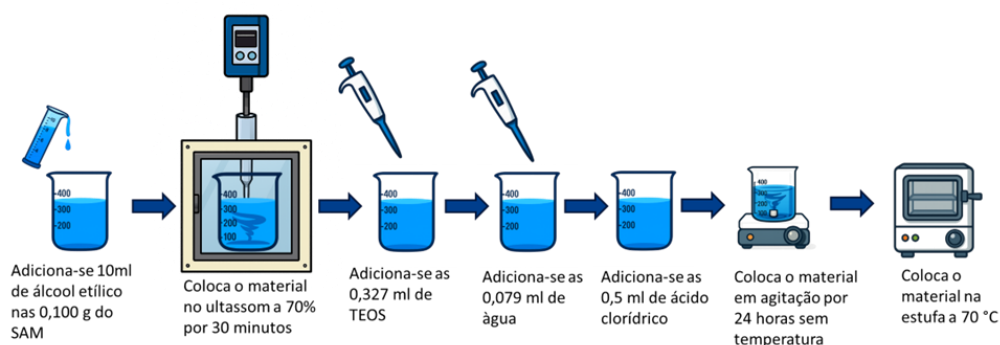
Para que ocorra a incorporação do SAM ao amido presente no filme, é necessário a aplicação de uma casca protetora sobre o aluminato, para que as suas propriedades luminescentes sejam preservadas. Para isso, utiliza-se um processo bem consolidado na área de materiais: o processo de sol-gel. Esse método consiste em um processo químico de hidrólise de alcóxidos de silício, já que, como no caso do tetraetil-ortosilicato (TEOS), é um composto reativo no meio aquoso possuindo ligações tipo metal-oxigênio-carbono (48).

Os materiais utilizados, suas quantidades, purezas e procedências para a confecção o revestimento de SiO₂ no SAM estão expostos na Tabela 4. Essa parte é realizada através de um processo sol-gel que será descrito a seguir.

Tabela 4 - Materiais utilizados para a confecção do revestimento de SiO₂.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza (%)	Quantidade
Álcool Etilíco	C ₂ H ₅ OH	Tedia	90	10 ml
Ácido Clorídrico	HCl	Qhemis	37	0,5 ml
Tetraetilortosilicato (TEOS)	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	Sigma-Aldrich	98	0,327 ml
Água deionizada	H ₂ O	Filtro	--	0,079 ml
SAM	SrAl _{11,995} Mn _{0,005} O ₁₉	Sintetizado	--	0,100 g

Após a síntese do SAM, utilizou-se 0,100 g do material que foi disperso em 10 ml do álcool etílico, utilizando uma ponteira de ultrassom com uma potência de 70%. A sonicação foi realizada em ciclos com duração de 9 minutos até atingirmos 30 minutos realizando essa etapa, minimizamos ao máximo os aglomerados. Em seguida, foi dosado o 0,5 ml de ácido clorídrico para que houvesse o ajuste de pH. A etapa seguinte consistiu em adicionar as 0,327 ml de TEOS, mantendo a proporção de 1:2 mol% em relação ao SAM. Por fim, adicionou-se 0,079 ml de água deionizada, mantendo a proporção de 1:3mol% (48). Em seguida, manteve-se essa mistura em agitação por 24 horas e, finalizado esse período, foi levada à estufa a 70 °C até a secagem completa. O método resumido se encontra na Figura 12.

Figura 12 – Ilustração do processo de confecção do revestimento de SiO₂.

Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

3.5 Preparação dos filmes de amido

Nas últimas décadas, os polímeros sintéticos se consolidaram como materiais predominantes para embalagens alimentícias, devido à sua versatilidade, baixo custo e grandes aplicabilidades (49). Contudo, o uso de plásticos derivados do petróleo em aplicações de curta duração, tem se mostrado ambientalmente prejudicial, já que grande parte desses resíduos não é biodegradável e pode persistir no meio ambiente

por centenas de anos (49). Esse cenário impulsionou a busca por alternativas sustentáveis, entre elas os filmes biodegradáveis (49).

O amido surge como um dos candidatos mais promissores para a produção desses filmes, por conta de seu baixo custo e origem renovável (49). Derivado de diferentes fontes vegetais, como milho, batata e mandioca, o amido permite a elaboração de filmes isotrópicos, inodoros, insípidos, transparentes, não tóxicos e biodegradáveis, sendo o foco deste trabalho o amido de mandioca (49).

Para a realização deste trabalho, uma das propostas foi aplicar os materiais SAM produzidos em filmes de amido. Esses filmes vêm sendo estudados devido à sua praticidade, baixo custo, biocompatibilidade e ser de caráter biodegradável (50). Ademais, tais filmes ganharam notoriedade devido a possibilidade em se produzir embalagens naturais para alimentos, uma vez que não possuem odor, não são tóxicos, são moldáveis e flexíveis (49,50). Assim, o objetivo é criar um filme de amido que incorpore as propriedades luminescentes do SAM, sem comprometer as características e vantagens originais do filme.

A preparação do filme de amido dopado com o SAM foi uma aplicação para os materiais produzidos, conforme mencionado anteriormente. Para isso, a solução do filme foi preparada usando 75 mg de glicerol, 7 ml de água deionizada, 470 mg de amido e 100 mg do SAM. Todos os reagentes foram colocados em um béquer em banho maria à 75 °C sob agitação manual constante, até que houvesse a gelatinização (50)(49). A Tabela 5 elenca os materiais, quantidades e procedências dos elementos necessários para a confecção dos filmes de amido.

Tabela 5 - Materiais utilizados na confecção dos filmes de amido.

Materiais	Quantidades	Procedências
Glicerol	75 mg	--
Água deionizada	7 ml	Filtro do laboratório
Amido	470 mg	Polvilho Doce Yoki
SAMCP	50/100 mg	Síntese realizada em laboratório

Em seguida, a solução foi despejada em uma placa de acrílico com aproximadamente 28 cm². Após o despejo completo do material, o recipiente foi levado para uma estufa à 40 °C com um béquer de água, onde permaneceu por 24 horas ininterruptas (50,49). O método resumido se encontra na Figura 13.

Figura 13 – Ilustração do processo de confecção dos filmes de amido.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

3.6 Técnicas de caracterização

Para se compreender os estágios de formação das amostras, foram realizadas análises térmicas, como a termogravimetria, a calorimetria diferencial de varredura e a análise térmica diferencial. Além disso, o estudo estrutural e suas características foram estudadas através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoluminescência e optometria térmica.

3.6.1 Análises térmicas

As análises térmicas consistem em uma série de técnicas com o objetivo de monitorar e de investigar as propriedades químicas e físicas de substâncias ou de produtos de reações que ocorrem com o aumento da temperatura (51)(52,53). Para essas investigações, as amostras são submetidas a variações em função da temperatura ou do tempo, dependendo de qual tipo de análise é desejada. Ademais, outro fator importante é que é possível realizar o experimento em atmosferas distintas, o que permite a investigação em diferentes condições (51)(53).

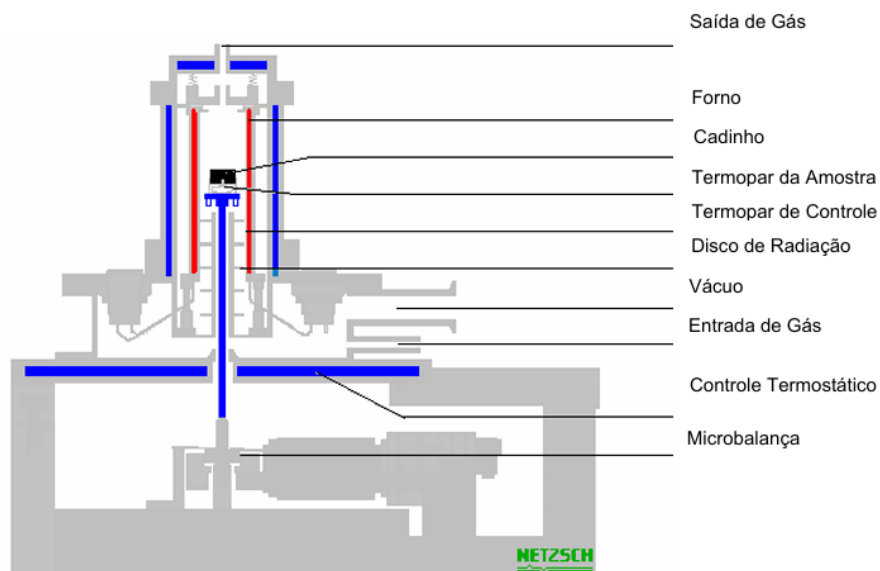
a) Termogravimetria (TG)

Os componentes básicos utilizado na análise termogravimétrica, isto é, a balança e o fogo, são conhecidos desde o Egito antigo (2500 A.C.) (51). Porém, foi somente no século XIV que ambas as ferramentas foram ligadas em um único processo, sendo esse processo o de refinamento de ouro (51). O desenvolvimento da TG moderna aconteceu devido a necessidade de se determinar qual é o raio de estabilidade de diferentes precipitados que eram/são utilizados em análise química

gravimétrica, sendo o responsável por esse avanço Duval (1963), quem analisou e estudou mais de 1000 desses precipitados, desenvolvendo um método analítico automatizado baseado na TG (51).

De maneira geral, a análise termogravimétrica pode ser definida como sendo a técnica na qual avalia a variação de massa de uma substância em função da temperatura (51). Em outras palavras, a técnica possui a função de analisar o comportamento da amostra enquanto ela é submetida a um aumento de temperatura controlado. Com isso, é possível verificar processos de degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos e inorgânicos, além de estudos de desidratação, entre outras várias aplicações (51).

Figura 14 – Ilustração detalhada do equipamento de TG.



Fonte: Imagem retirada da referência (51).

A Figura 14 ilustra o equipamento por dentro. Contudo, de forma resumida, o equipamento consiste em duas balanças, uma com um recipiente (cadinho) de referência e outro no qual será colocada a amostra. O cadinho com a amostra é colocado em uma balança que será ajustada com o cadinho de referência, permitindo a detecção da variação de massa durante o experimento. Em seguida, o equipamento é fechado, e a amostra fica em contato com um forno de resistência, cuja temperatura máxima é de 1000 °C. Antes do início da análise, é realizada uma calibração para se alinhar as massas adequadamente e garantir precisão na medição dos efeitos da temperatura, da massa e da atmosfera na qual a amostra foi submetida. Por fim, inserido o gás no qual será realizada a medida, podendo ser ar sintético ou nitrogênio.

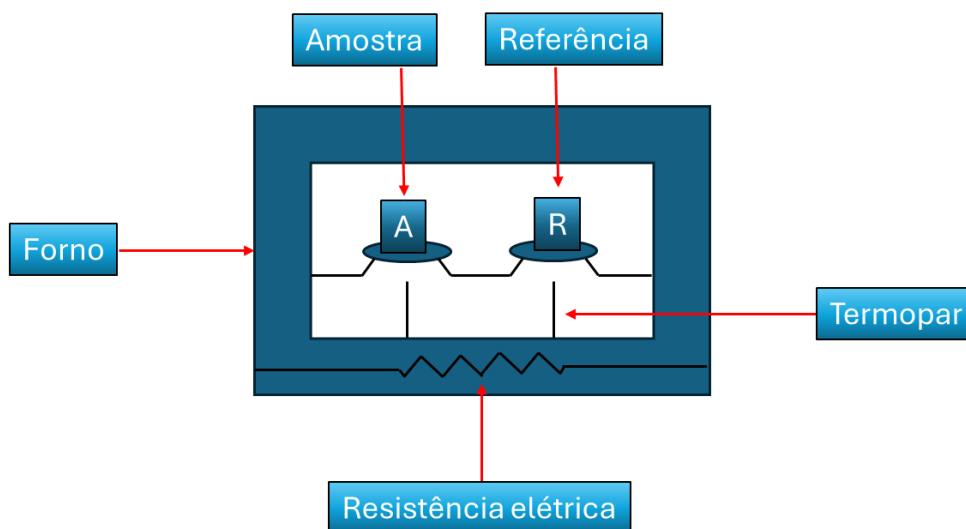
Neste trabalho, foram realizadas medidas termogravimétricas para as amostras SAMCP e SAMHT, logo após a síntese, antes do tratamento térmico CF ou HR, a fim de se verificar quais eventos térmicos ocorrem e como o material se comporta com o aumento da temperatura. As medidas foram feitas utilizando o gás de nitrogênio, com um fluxo de 30 Psi, possuindo uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto até atingir a temperatura final de 950 °C. O equipamento utilizado foi o TGA-50 da Shimadzu.

b) Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Europa do século XIX, foram estabelecidos dispositivos de medição de temperatura muito precisos (51). LeChatelier (1887), um famoso estudioso da pirometria e da mineralogia introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo dt_s/dt versus t , com o intuito de identificar argilas (51). No ano de 1889, o metalurgista da Inglaterra chamado Roberts Austin criou o método diferencial de temperatura, sendo que a temperatura de amostra é comparada com uma amostra inerte (51). Esse avanço é importante pois ele elimina os efeitos causados pela taxa de aquecimento e outros distúrbios externos ao equipamento (51). A adição de um segundo termopar na amostra que fica inerte possibilita a observação de uma diferença de temperatura, ΔT , diretamente no equipamento de medida, enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura da amostra (51). Esse equipamento foi aprimorado novamente por Kurnakov (1904), quando ele acoplou um gravador fotográfico no equipamento, chegando próximo aos equipamentos existentes hoje (51).

De uma forma objetiva, a técnica de análise térmica diferencial (DTA) consiste em medidas que consideram a diferença de temperatura entre uma substância que se deseja compreender e uma amostra de referência, ambas submetidas a uma atmosfera e uma temperatura controladas (51,52,53). O uso mais proeminente dessa técnica é para averiguar as temperaturas iniciais dos processos térmicos qualitativamente, caracterizando-os como endotérmico e exotérmico, irreversível ou reversível (51). A Figura 15 ilustra como é o compartimento de amostras em um DTA.

Figura 15 – Esquema de um compartimento de amostras para a análise de DTA.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Para a análise, uma amostra que se deseja conhecer (ilustrada como 'A' na Figura 16) é posicionada ao lado de uma amostra de referência (R), onde ambas são monitoradas com temperaturas e atmosfera controladas. Em seguida, o forno é fechado e uma resistência elétrica começa a ser aquecida até uma temperatura previamente determinada e com uma taxa de aquecimento também estabelecida. Inicialmente, tanto a amostra como a referência ficam com a mesma temperatura até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra (A) (51,52,53). Essas mudanças na amostra (A), podendo ser a cristalização, a fusão ou a solidificação, são registradas em formato de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha de base (51). No caso de eventos endotérmicos, a temperatura da amostra (A) será ligeiramente menor do que a de referência (R), sendo identificada no computador como um vale (51). Porém, já no caso de um evento exotérmico, a amostra apresentará uma temperatura ligeiramente maior do que a referência, gerando, então, um pico no gráfico (51).

Para a realização dessa pesquisa, foram realizadas medidas para as amostras SAMCP e SAMHT, logo após a síntese, antes do tratamento térmico CF ou HR, a fim de se verificar quais eventos ocorrem e como o material se comporta com o aumento da temperatura em uma atmosfera controlada. As medidas foram feitas utilizando o gás de nitrogênio, com um fluxo de 30 Psi, possuindo uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até atingir a temperatura final de 1300 °C. O equipamento utilizado foi o DTA-50 da Shimadzu.

3.6.2 Difratometria de raio X (DRX)

Considerada uma das técnicas principais para o estudo de estruturas cristalinas, a difratometria de raios X (DRX) consiste em princípios fundamentais da física (6). Como o próprio nome da técnica diz, o funcionamento dela se dá por meio de difração, ou seja, quando um feixe se depara com uma série de obstáculos que estão separados de forma periódica e são capazes de realizar o espalhamento da onda, o que acarreta a formação de interferências construtivas ou destrutivas (6)(54,55).

Uma vez que a característica da técnica de difração de raio X é que utiliza uma radiação eletromagnética, então, essa radiação, ela tem altas energias com comprimentos de onda pequenos. Com isso, no instante em que o feixe de raios X (os fótons) atinge o material sólido, ocorre que uma parte desse feixe acaba sendo espalhado em todas as direções. Esse espalhamento se dá por conta dos elétrons associados a cada íon ou átomo presente na trajetória do feixe (6)(54,55). Então, após o espalhamento dos fótons providos do feixe com os elétrons presentes na amostra a ser analisada, o feixe sofre uma alteração na direção, mas mantém o seu comprimento de onda. Esse fenômeno é descrito em estado sólido pela Lei de Bragg, apresentada na equação 10.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta, \quad (10)$$

onde, $\text{sen } \theta$ é o ângulo do feixe difratado, d é a distância entre os planos dos átomos e n é a ordem de reflexão.

A caracterização por raios-X das amostras deste estudo foi realizada com o difratômetro D2 Phaser da Bruker, radiação $K\alpha$ do cobre – 50 KV, 100 mA, 1,5405 Å. Esta caracterização foi realizada em colaboração com a Dr. Iata Anderson de Sousa e ao Dr. Sérgio do Centro de Ciências Naturais Aplicadas - UNESPetro. Ademais, foi-se utilizado o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), para que houvesse a identificação dos planos cristalográficos.

3.6.3 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Espectroscopia de fotoluminescência (do inglês, *photoluminescence*, PL) é uma técnica eficaz para se verificar qual é a emissão do material a ser analisado. A técnica em si consiste em um feixe de luz que possui um comprimento de onda com ampla faixa de comprimentos de onda, nesse caso uma lâmpada de xenônio por exemplo foi usada como fonte de excitação. Essa variação do comprimento de onda

possibilita que haja a seleção para que se exponha a amostra em diferentes valores e, quando algumas frequências excitam os elétrons presentes nas moléculas absorvem essa energia há uma transição eletrônica que emite uma luminescência (5,26,9,56,7,6).

A investigação óptica realizada para este trabalho utilizou-se dois tipos diferentes de equipamentos com o intuito de se analisar e compreender os efeitos fotoluminescentes das amostras. O primeiro equipamento consiste no Varian Cary Eclipse 50; um equipamento no qual todas as medidas foram realizadas estando em temperatura ambiente. Para se obter os espectros de excitação das amostras que são apresentadas neste trabalho, foram realizadas medidas que utilizaram o valor do comprimento de onda de emissão de 657 nm, sendo esse um valor de emissão característico do íon de Mn^{4+} , enquanto se investigava um comprimento de onda que ia de 250 nm até 400 nm, resultando que, o valor de melhor excitação era de 330 nm. Por sua vez, para os espectros de emissões, foi utilizado o comprimento de onda de excitação de 330 nm, como mostrada na análise anterior, com o comprimento de onda de análise indo de 380 até 1000 nm. As fendas dos equipamentos foram adequadas para cada material e serão indicadas quando for oportuno. Contudo, quando forem apresentados materiais diferentes sendo comparados, as fendas de excitação serão de 10 nm de resolução e as de emissão de 10 nm de resolução.

a) Coordenadas colorimétricas (CIE)

As informações referentes à emissão do material nos fornecem o comprimento de onda no qual ela emite. No ano de 1931, a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) desenvolveu uma técnica para que houvesse a determinação das cores exatas. Essa técnica ficou conhecida como Coordenadas Colorimétricas. Para realizar essa medição utiliza-se um diagrama de cromaticidade, no qual é formado por uma representação XY do espaço colorimétrico XYZ que é correspondente ao espaço primário RGB (Red, Green e Blue, do inglês).

Uma maneira de se gerar o estímulo visual com cores é através da mistura aditiva de cores. Esse processo consiste em um cálculo onde se encontra a resultante da mistura de cores das duas ou mais cores envolvidas no processo de mistura. Com isso, será encontrada as coordenadas de cromaticidade X e Y da nova cor formada, descritas por x_{mix} e y_{mix} , é encontrada devido à contribuição das componentes que foram misturadas para a sua origem, descritas como x_1y_1 ; x_2y_2 ; x_ny_n e da contribuição

de suas luminâncias, L_1, L_2, \dots, L_n . Para encontrar esses valores, utiliza-se as equações 11 e 12.

$$x_{mix} = \frac{\frac{x_1}{y_1} L_1 + \frac{x_2}{y_2} L_2 + \dots + \frac{x_n}{y_n} L_n}{\frac{L_1}{y_1} + \frac{L_2}{y_2} + \dots + \frac{L_n}{y_n}} \quad (11)$$

$$y_{mix} = \frac{L_1 + L_2 + \dots + L_n}{\frac{L_1}{y_1} + \frac{L_2}{y_2} + \dots + \frac{L_n}{y_n}} \quad (12)$$

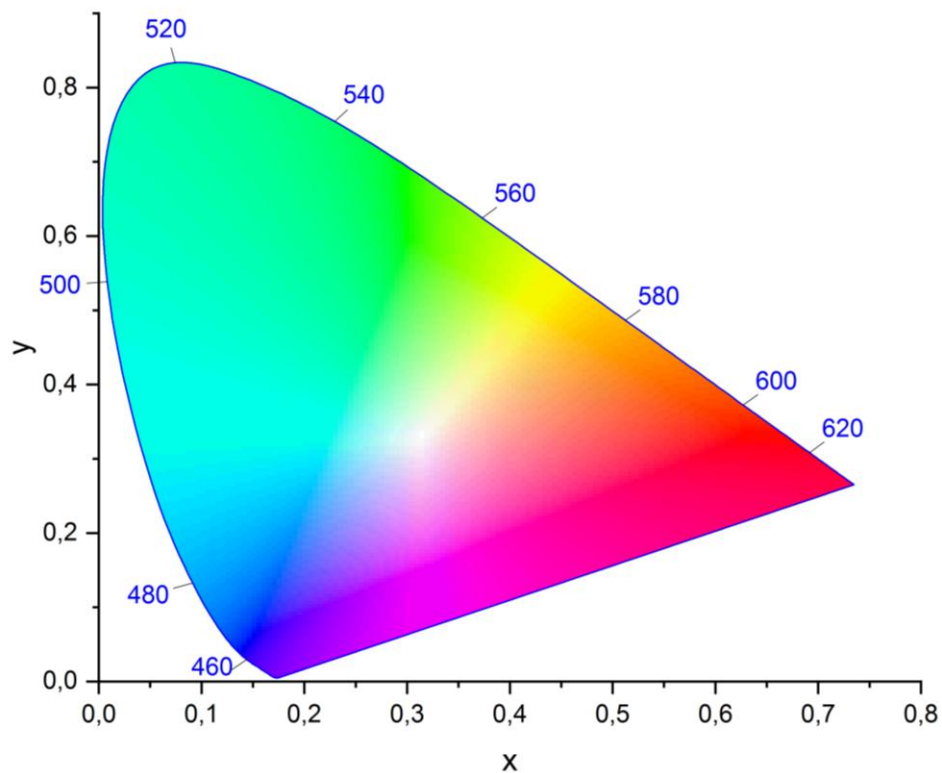
A cor formada x_{mix} e y_{mix} se encontra no segmento de reta que conecta as cores no diagrama de cromaticidade CIE. Assim, através da equação 13, se torna viável calcular a proporção de mistura dessas cores através das componentes $x_1 y_1$ e $x_2 y_2$.

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{y_1(x_2 - x_{mix})}{y_2(x_{mix} - x_1)} = \frac{y_1(y_2 - y_{mix})}{y_2(y_{mix} - y_1)}, \quad (13)$$

onde L_1 é a luminância da cor x_1 e y_1 , enquanto L_2 é a luminância da cor x_2 e y_2 . Assim, o resultado encontrado através desses cálculos é colocado no gráfico de coordenadas colorimétricas, exposto na Figura 16.

Figura 16 – Ilustração de um gráfico de coordenadas colorimétricas CIE 1931.

CIE 1931



Fonte: Imagem feita com o software Origin 2025.

b) Tempo de decaimento (Lifetime)

Outra medida importante e útil para confirmar a fluorescência do material é o tempo de decaimento também conhecido como tempo de vida (*lifetime*, do inglês). Essa medida consiste em determinar por quanto tempo o material permanece emitindo luz após cessar a fonte que excita o material. Para isso, utiliza-se a equação 14, fornecendo o tempo que o material permanece emitindo.

$$I(t) = A + A_1 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (14)$$

onde o $I(t)$ é a intensidade de emissão da fluorescência no tempo t , A , A_1 e A_2 são constantes, t é o tempo, τ_1 e τ_2 são as componentes de emissão do tempo de vida (36,9,28,57,58). Além disso, para se encontrar o tempo de vida do material, aplica-se a equação 15 (59).

$$\tau = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}, \quad (15)$$

onde o A_1 e A_2 são as intensidades relativas de cada componente, fornecendo, dessa forma, as proporções de íons em cada sítio, os τ_1 e τ_2 são os tempos de decaimento característicos de cada população de Mn^{4+} . A equação do decaimento consiste em um decaimento duplo, uma vez que o íon de manganês analisado neste trabalho pode ocupar diferentes sítios, onde cada um dos ambientes possuirá a própria taxa de decaimento (60,61). No final, a emissão total resultará da soma desses decaimentos parciais (60,61). O decaimento duplo sugere que há emissão do íon de transição em sítios octaédricos e em outros sítios próximos de defeitos ou que estão distorcidos (60,61). Essa é uma condição comum uma vez que a configuração $3d^3$ é sensível ao campo cristalino e, quando pequenas alterações estruturais ocorrem, há alteração nas energias de transições e nas taxas de decaimento não-radiativas (61).

3.6.4 Termometria óptica

Para a realização dessas medidas, foi usado um ocean optics USB 2000. Para ele, foi usada um laser de 405 nm da OXLasers que incidia diretamente na amostra, fazendo que ela apresentasse a emissão característica dela. Em seguida, uma fibra óptica captava essa emissão e a mostrava no computador. Porém, esse equipamento permite com que a análise seja feita enquanto há uma variação de temperatura da amostra, sendo isso fundamental para que haja as análises de termometria óptica do SAM, um dos objetivos principais desse trabalho, como foi mencionado. As medidas aqui foram feitas durante o aumento de temperatura, com a taxa de aquecimento de

5 °C por minuto. A temperatura inicial da medida foi em 18 °C chegando até em torno de 140 °C.

3.6.5 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Para se realizar uma investigação estrutural mais efetiva, uma técnica muito comumente utilizada na área de materiais é a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A técnica consiste em um feixe de elétron que irá percorrer a superfície da amostra varrendo-a e, com isso, o feixe que é retroespalhado é coletado e é exibido com a mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos (62,6). Ademais, é importante ressaltar que, no caso de amostras que não apresentam características de serem condutoras eletricidade, a técnica possibilita que a amostra seja revestida com uma camada fina de algum material que conduza (6,62). As medidas apresentadas neste trabalho foram revestidas com ouro. O equipamento utilizado foi um Tescan da marca Bruker, localizado no DEMa da UFSCar. Para essas medidas, a amostra foi revestida com ouro. A magnificação foi de 30,0 kx, com o campo de visão (FoV) de 9,31 μm e o *working distance* (WD) de 14,96 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa do trabalho, serão discutidos os resultados obtidos na realização deste trabalho, com o foco em comparar as diferentes amostras sintetizadas e os dados já estabelecidos na literatura. Como mencionada, a comparação entre os métodos de co-precipitação e hidrotermal, assim como os diferentes tratamentos térmicos aplicados, será feita com base na difração de raio X (DRX), espectroscopia de fotoluminescência (PL), termometria óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para finalizar, os filmes serão aplicados em filmes de amido e suas características ópticas também serão analisadas.

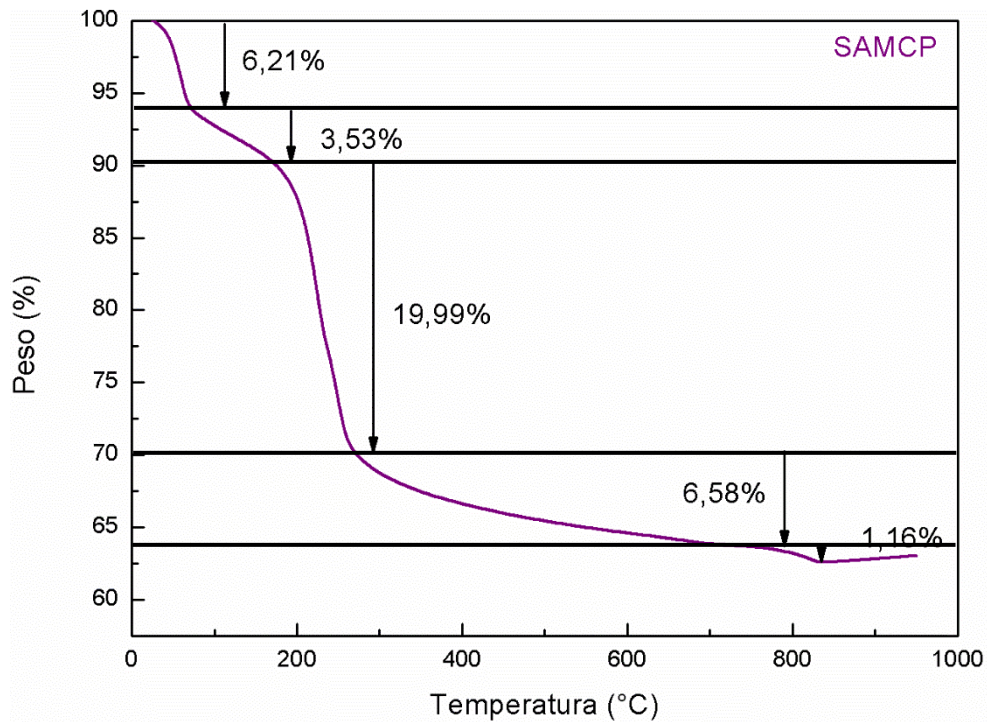
4.1 Análises térmicas

Como mencionado na parte sobre as análises térmicas, essas medidas de caracterizações são fundamentais para se compreender quais são os eventos físicos e químicos que ocorrem nas amostras quando elas são submetidas aos tratamentos térmicos. É importante ressaltar que os materiais aqui utilizados estavam sem tratamento térmico, logo foram apenas submetidos aos processos necessários para a formação e obtenção do precursor.

4.1.1 Termogravimetria (TG)

As análises de termogravimetria foram analisadas separadamente, uma vez que os processos apresentados são diferentes. Analisando a Figura 17, onde está exposta a medida para a análise de SAMCP, é possível verificar uma primeira queda de aproximadamente 6,21% próximo a 100 °C. Essa variação na massa pode ser atribuída a evaporação da água presente na amostra.

Figura 17 – Medida de TG feita para a amostra SAMCP sem tratamento térmico.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

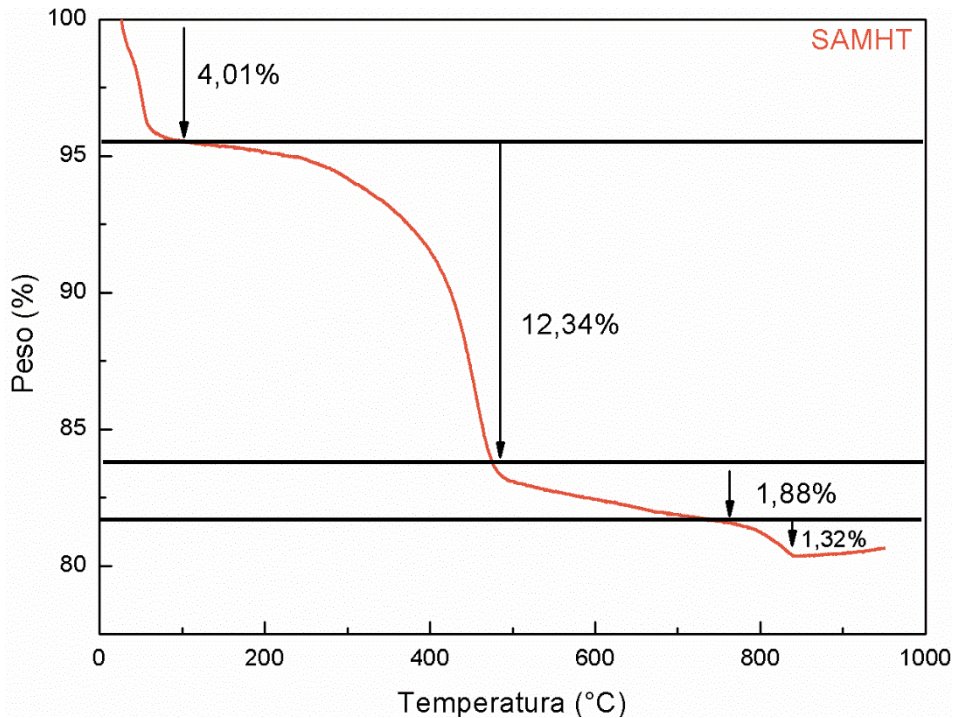
Ademais, os eventos subsequentes de 3,53%, que ocorre até aproximadamente 200 °C pode ser atribuída a eliminação de água fisiossorvida (63). Agora, o evento com 19,99%, que ocorre de 200 °C até 270 °C, podem ser atribuídos a decomposição de nitratos, sendo esse muito presente na síntese dos materiais precursores (64). Por sua vez, o evento responsável por 6,58% da perda de massa indo até a temperatura de 800 °C pode ser a decomposição do SrCO_3 (64). Por fim, o evento final que representa cerca de 1,16% da variação do TG pode ser atribuída a formação da alumina (65), evento que será corroborado pelo DTA mais adiante. Para facilitar a análise, a Tabela 6 expõem os eventos de forma resumida.

Tabela 6 - Eventos térmicos registrados na análise de termogravimetria para o material precursor SAMCP.

Temperatura (°C)	Perda (%)	Evento Térmico
100	6,21	Eliminação de água
100 - 200	3,53	Eliminação de água fisiossorvido
200 - 270	19,99	Decomposição de nitratos
270 - 800	6,58	Decomposição de SrCO_3
800 - 850	1,16	Formação do Al_2O_3

Por sua vez, a Figura 18 mostra o espectro de TG para a amostra de SAMHT. Para a perda de 1,4%, pode ser atribuída aos resquícios de água que permaneceram na amostra. Já a perda de 2,61% pode ser atribuída a eliminação de compostos voláteis (64).

Figura 18 – Medida de TG feita para a amostra de SAMHT sem tratamento térmico.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Já para a variação mais significativa desse gráfico, que representa cerca de 12,34% da perda de massa, pode-se atribuí-la a degradação de nitratos que foram utilizados para a confecção do SAM (65). O evento subsequente, indo de 470 °C até 760 °C é atribuída à decomposição do SrCO_3 (64). Por fim, o último evento é atribuído a fase de cristalização do Al_2O_3 (65), que também será descrita adiante. A Tabela 7 expõem resumidamente os dados.

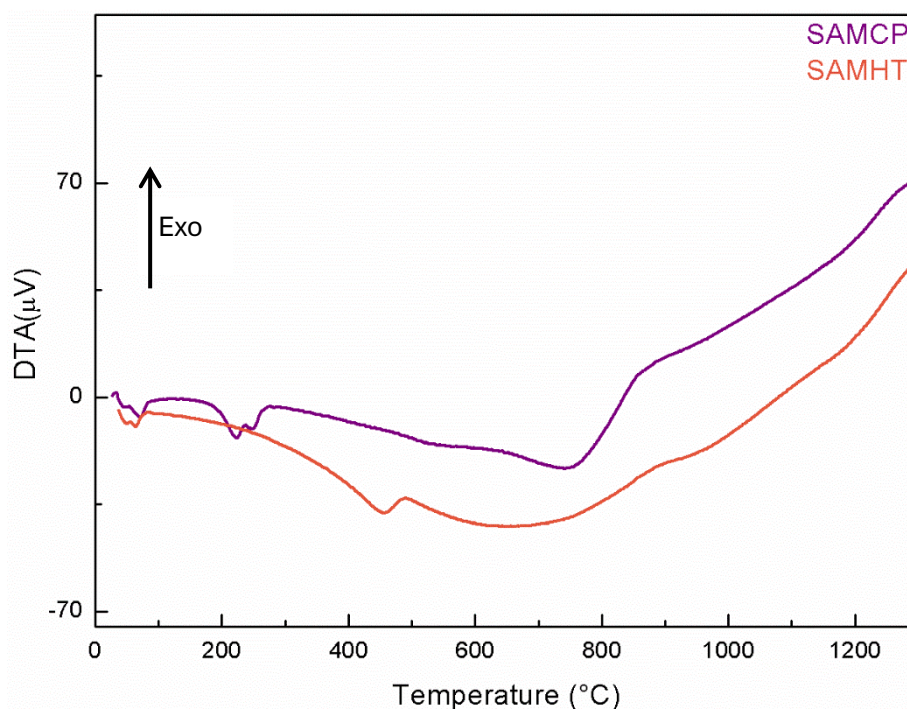
Tabela 7 - Eventos térmicos registrados na análise de termogravimetria para o material precursor SAMHT.

Temperatura (°C)	Perda (%)	Evento Térmico
100	4,01	Eliminação de água
100 – 470	12,34	Decomposição de nitratos
470 – 762	1,88	Decomposição de SrCO_3
762 - 840	1,32	Formação do Al_2O_3

4.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Como mencionado anteriormente, a técnica de análise térmica diferencial verifica a diferença de temperaturas entre uma substância e uma referência, onde ambas são submetidas a temperaturas e atmosferas controladas (51,52,53). Na Figura 19, está exposta o gráfico de DTA para ambas as amostras. Analisando em primeiro lugar o caso da amostra de SAMCP, tem algo similar com o que foi apresentado no TG. O primeiro pico endotérmico, é atribuído para a eliminação da água que restou na amostra (65). O segundo evento endotérmico, que ocorre por volta de 270 °C também é atribuída a degradação de nitratos, que também inclui moléculas do solvente que foram aprisionadas dentro das partículas (64).

Figura 19 – Medida de DTA tirada para os materiais precursores de SAMCP e SAMHT.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Por volta dos 800 °C, há a formação da alumina (Al_2O_3) (65). Já em 900 °C temos a formação do SrAl_2O_4 , que é representado pelo evento exotérmico apresentado no gráfico. Esse comportamento é repetido em torno de 1300 °C, onde há a formação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. A Tabela 8 expõem os resultados dos eventos térmicos e as suas temperaturas para a amostra SAMCP.

Tabela 8 - Eventos térmicos registrado na análise térmica diferencial para o material precursor SAMCP.

Temperatura (°C)	Evento Térmico SAMCP
≅ 90	Evaporação H ₂ O
≅ 270	Degradação de nitratos
≅ 800 - 900	Formação da Al ₂ O ₃
≅ 1000	Formação do SrAl ₂ O ₄
≅ 1300	Formação do SrAl ₁₂ O ₁₉

Para a amostra SAMHT, assim como na anterior, o primeiro evento também pode ser atribuído a eliminação da água. Por sua vez, o evento exotérmico apresentado entre 480 e 500 °C podem ser, assim como no TG, atribuídos à degradação dos nitratos presentes para a confecção do SAM (65). O evento presente em 800 °C é atribuído a degradação do SrCO₃ (64), como sugerido pelo TG. O evento que ocorre por volta de 900 °C pode ser definido como sendo a formação da alumina e, por volta de 1000 °C, a cristalização do SrAl₂O₄ (65), enquanto o último evento presente em 1300 °C se refere ao aluminato de estrôncio na fase SrAl₁₂O₁₉. Os resultados estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Eventos térmicos registrado na análise térmica diferencial para o material precursor SAMHT.

Temperatura (°C)	Evento Térmico SAMHT
≅ 90	Evaporação H ₂ O
≅ 480 - 500	Degradação de nitratos
≅ 800 - 900	Formação da Al ₂ O ₃
≅ 1000	Formação do SrAl ₂ O ₄
≅ 1300	Formação do SrAl ₁₂ O ₁₉

Com as análises térmicas finalizadas, a próxima etapa consistiu em verificar a formação do material através da difração de raio X.

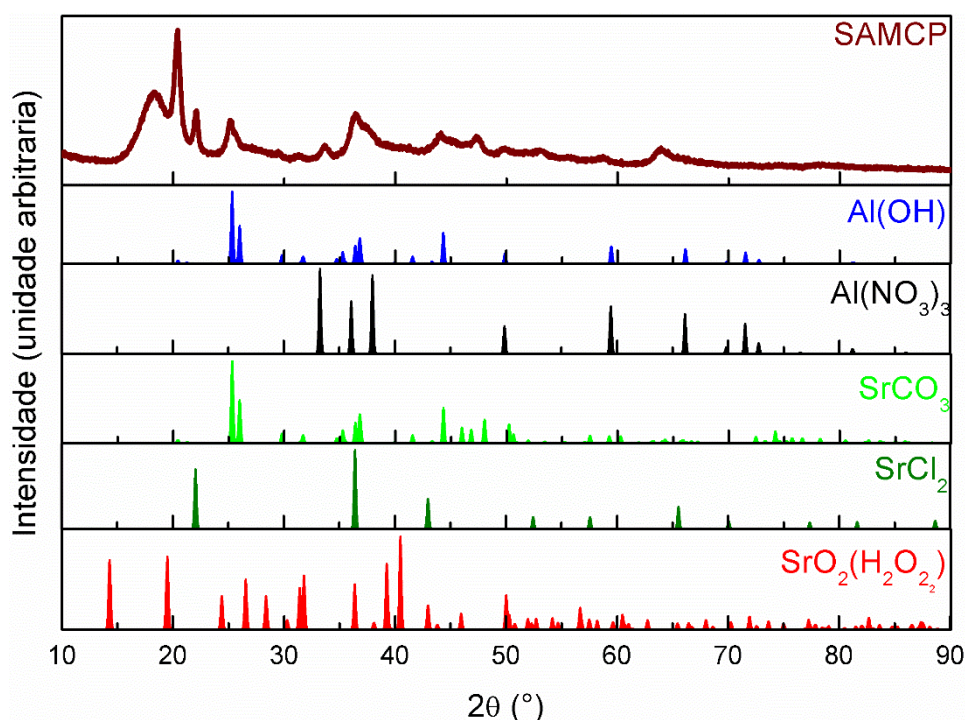
4.2 Difractometria de raio X (DRX)

Como mencionado, a técnica de DRX é fundamental para se analisar e conhecer a estrutura cristalina do material. Nessa sessão, será explorada essa relação da cristalinidade do material com o tipo de síntese, tempo e temperatura nas quais as amostras foram expostas. Ademais, as referências foram retiradas do ICSD e estão identificadas nos difratogramas. Por fim, no Apêndice A, se encontram os difratogramas para as amostras que foram sintetizadas em temperaturas ou tempos intermediários.

4.2.1 Análise de DRX dos precursores

Para iniciar as análises de caracterização estrutural por difração de raio X foram feitas as medidas para os dois precursores, isto é, SAMCP e SAMHT sem sofrerem tratamentos térmicos em altas temperaturas. Para se iniciar, o difratograma referente ao SAMCP se encontra na Figura 20.

Figura 20 – Medida de DRX do precursor SAMCP

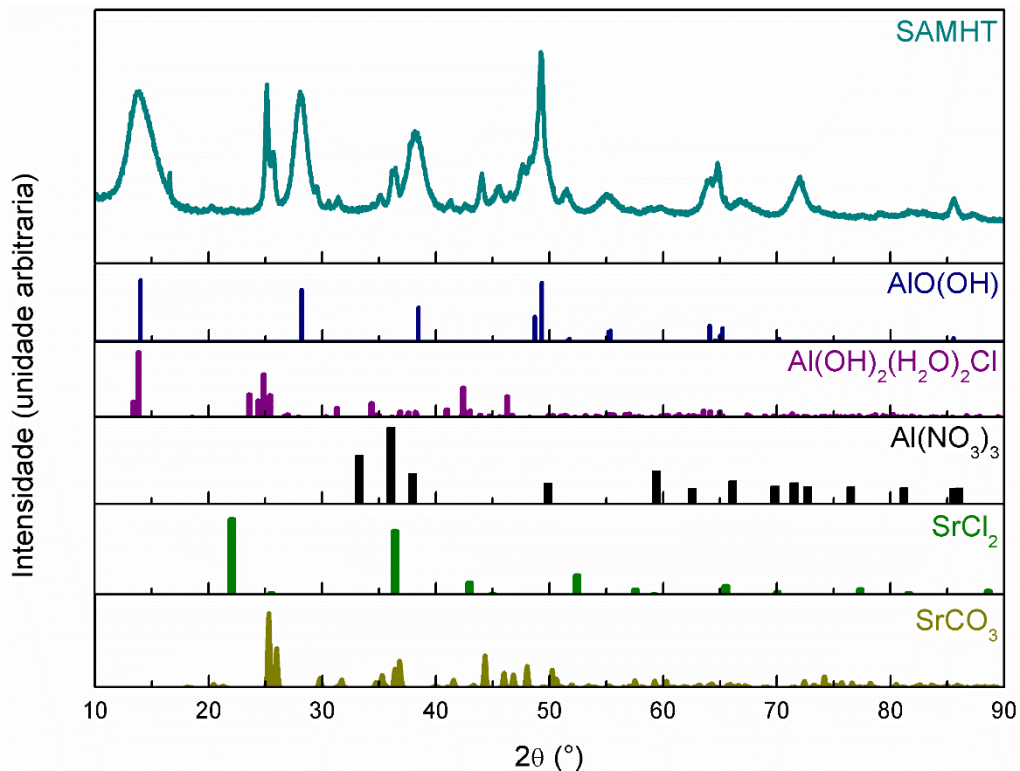


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

É possível ver que há a presença de $\text{Al(NO}_3)_3$, hidróxido de estrôncio e, o mais interessante, a de carbonato de estrôncio. A presença desse último indica, portanto, que o método de síntese por co-precipitação é uma forma de se captar o carbono presente na atmosfera, uma vez que nenhum dos reagentes possuem o carbono em

sua composição, como é evidenciado na Tabela 2. Por sua vez, o DRX do SAMHT se encontra na Figura 21.

Figura 21 - Medida de DRX da amostra precursora SAMHT



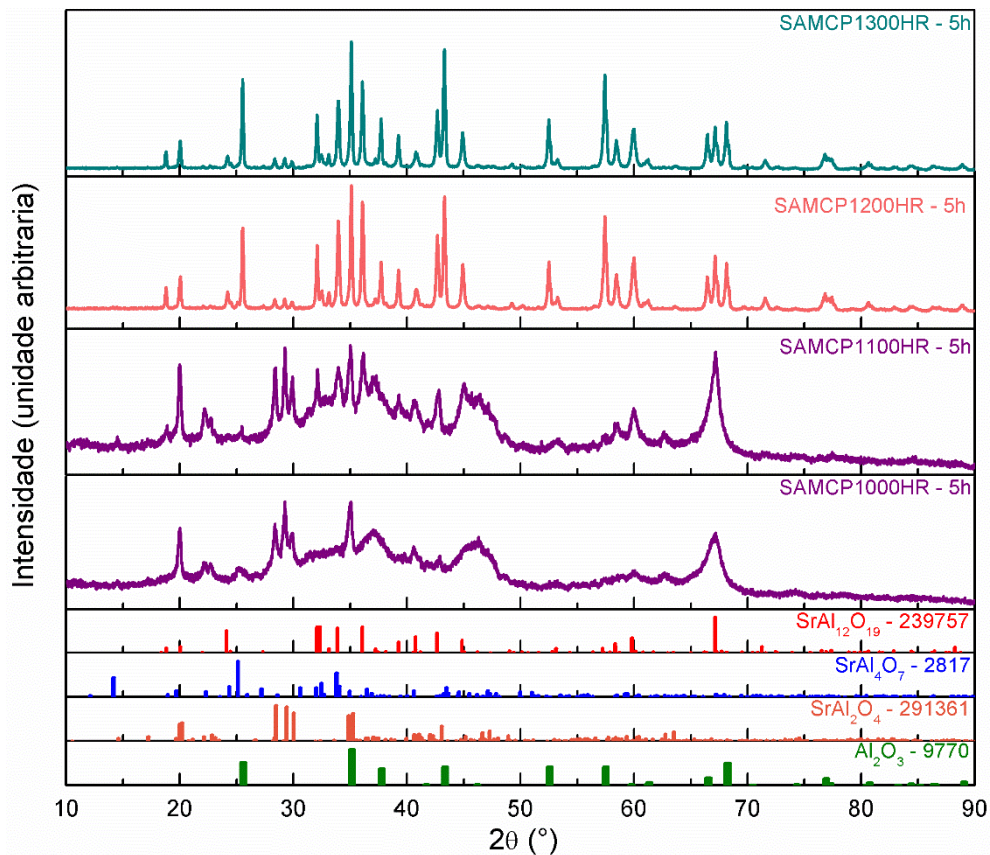
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Assim como no precursor do SAMCP, são observadas fases amorfas e formação de materiais semelhantes, como o Al(NO₃)₃ e o SrCO₃, o que indica que o método também funciona para captar o carbono na atmosfera. Porém, devido ao tratamento na autoclave, já é observável a presença de Al(OH)₃, elemento esse que necessita de uma temperatura um pouco mais elevada. Assim, ambos os materiais corroboram com as análises térmica apresentadas na seção 4.1 *Análises térmicas*.

4.2.2 *Análise de DRX variando a temperatura*

Aqui, conforme mencionado, o tempo de síntese (5 horas) e o método utilizado foram mantidos os mesmos para que, dessa forma, houvesse a possibilidade de se comparar a efetividade do método. A Figura 22 mostra os difratogramas obtidos, que foram comparados de forma direta.

Figura 22 – Medidas de DRX das amostras de SAMCP pelo método de HR nas temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300 °C.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Analisando o difratograma do SAMCP1300HR – 5h, é perceptível que há uma contribuição significativa da Al₂O₃ nas regiões de 26° e de 35°, 43°, 52°, 66° e 68°. Por sua vez, para a amostra SAMCP1200HR-5h as mesmas fases secundárias foram encontradas. É interessante ressaltar, porém, que houve um aumento significativo da contribuição da Al₂O₃ quando comparada ao material sintetizado pelo mesmo período, mas com temperatura final de 1300 °C. Um destaque importante é a região de 35°, uma vez que ela apresenta intensidade superior aos picos mais acentuados do SrAl₁₂O₁₉. Contudo, mesmo com esses fatos apresentados, o material ainda possui alto grau de cristalinidade.

Por sua vez, ao analisar a amostra SAMCP1100HR-5h, a eficiência da síntese em uma temperatura inferior à tradicional começa a ser questionada. Além disso, entre as regiões de 25° e 55°, houve o surgimento de fases não tão bem definidas (2). Também, observou-se um aumento significativo da presença do SrAl₂O₄ – superando a fase buscada nesse trabalho. Ademais, foi identificada a introdução de uma nova fase secundária, o SrAl₄O₇, presente em 14°, 20°, 25°, 35° e 41°. Sendo que, também,

o material começou a apresentar muita sobreposição de picos, como fica visível na Figura 21.

Para finalizar esse comparativo, o difratograma da amostra SAMCP1000HR-5h apresentou menor grau de pureza do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ entre as quatro sínteses analisadas – visto que o SrAl_2O_4 foi o mais formado. Apenas para ilustrar, os poucos picos identificados pertencentes ao $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ aparecem em, aproximadamente, 40° , 42° , 44° e 67° . Dessa forma, é possível concluir que, para o método de co-precipitação, o método de alta taxa de aquecimento não foi efetivo para reduzir a temperatura de síntese do material, uma vez que o material com maior cristalinidade foi aquele sintetizado a 1300°C por 5 horas e que, mesmo assim, apresentou uma quantidade de fases secundárias significativas. Por fim, a Tabela 10 mostra as contribuições aproximadas das fases secundárias nos difratogramas das amostras. Para isso, foi realizada uma normalização entre os picos principais das fases identificadas, permitindo verificar a presença aproximada de cada fase. Para as amostras sintetizadas via hidrotermal, a tabela A1, no Apêndice A, apresenta os resultados em comparação.

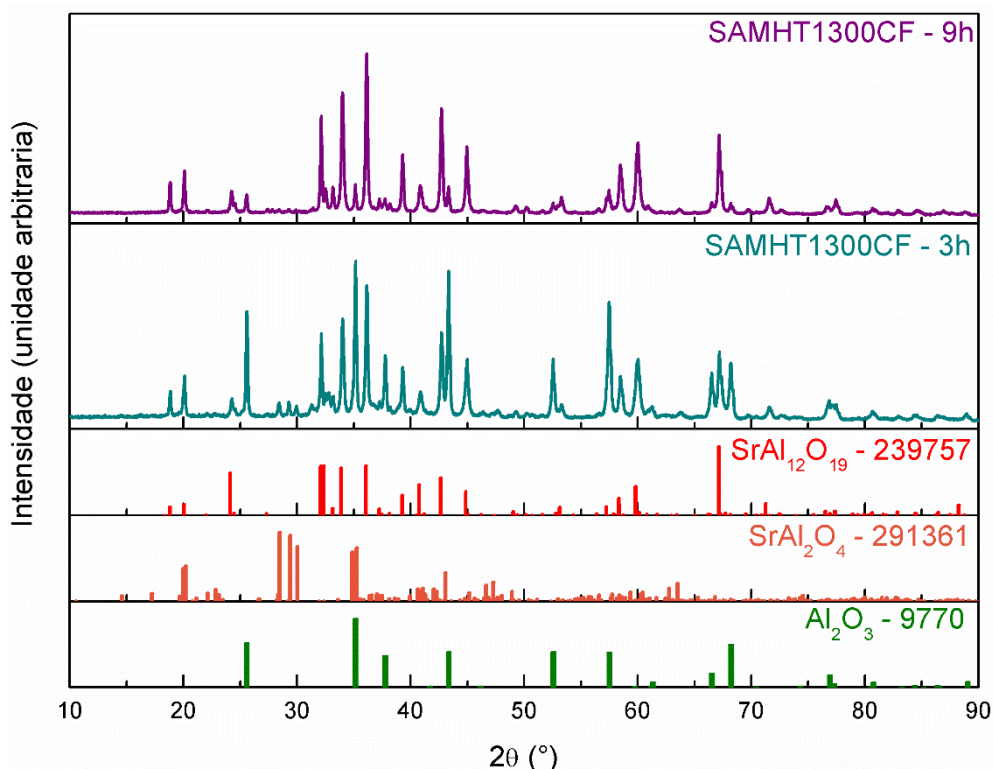
Tabela 10 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMCP1300CF – 5h, SAMCP1200CF – 5h, SAMCP1100CF – 5h e SAMCP1000HR – 5h.

Amostra	Região (°)	Fase	Presença (%)
SAMCP1300CF – 9h	35	Al ₂ O ₃	15
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	81
	28	SrAl ₂ O ₄	3
SAMCP1300HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	56
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	39
	28	SrAl ₂ O ₄	5
SAMCP1200HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	51
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	44
	28	SrAl ₂ O ₄	5
SAMCP1100HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	34
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	32
	28	SrAl ₂ O ₄	33
SAMCP1000HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	49
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	1
	28	SrAl ₂ O ₄	50
SAMCP1300HR – 3h	35	Al ₂ O ₃	50
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	42
	28	SrAl ₂ O ₄	8
SAMCP1300CF – 3h	35	Al ₂ O ₃	35
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	56
	28	SrAl ₂ O ₄	9

4.2.3 Análise de DRX variando o tempo de tratamento térmico

Por sua vez, analisando a influência que o tempo possui na formação e no grau de cristalinidade dos materiais, a amostra SAMHT1300CF foi sintetizada para dois tempos diferentes, 3 e 9 horas. Com isso, tornou-se possível verificar se o tempo de exposição da amostra influencia na cristalinidade. A Figura 23 mostra os resultados obtidos.

Figura 23 - Medidas de DRX das amostras de SAMHT pelo método de CF na temperatura de 1300 °C variando entre os tempos de 3 e 9 horas.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A amostra SAMHT1300HR – 9h apresenta um grau de pureza superior do que àquela que permaneceu por 3 horas. Nela, é observado pequenas contribuições da fase SrAl_2O_4 na região de 28° , aproximadamente. Porém, a grande discrepância acontece ao se analisar a região de 35° , associada a alumina. Nota-se uma contribuição muito pequena nessa região, mostrando que o tratamento por 9 horas ininterruptas no forno foi eficaz para a diminuição significativa das fases espúrias. Por sua vez, para amostra de menor tempo, é possível verificar a presença de fases secundárias, como SrAl_2O_4 e a Al_2O_3 . Para facilitar a visualização, destaca-se a região próxima de 35° , onde é comumente atribuída a contribuição da alumina. Na amostra de maior tempo de tratamento, é perceptível que a contribuição nessa região diminuiu em relação à amostra de 3 horas. Outro ponto relevante está em torno de 67° , onde o pico referente a fase do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ficou muito mais intensa do que era na amostra de menor tempo. Esses resultados indicam que o tempo de exposição da amostra influencia diretamente o grau de cristalinidade do material.

Para estimar a quantidade aproximada de fases secundárias nos difratogramas, foram realizadas as intensidades dos picos principais. Os dados de intensidade dos picos analisados baseados com o ICSD. Por fim, a Tabela 11 mostra as contribuições aproximadas das fases secundárias nos difratogramas das amostras.

Tabela 11 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300HR – 9h e SAMHT1300HR – 3h.

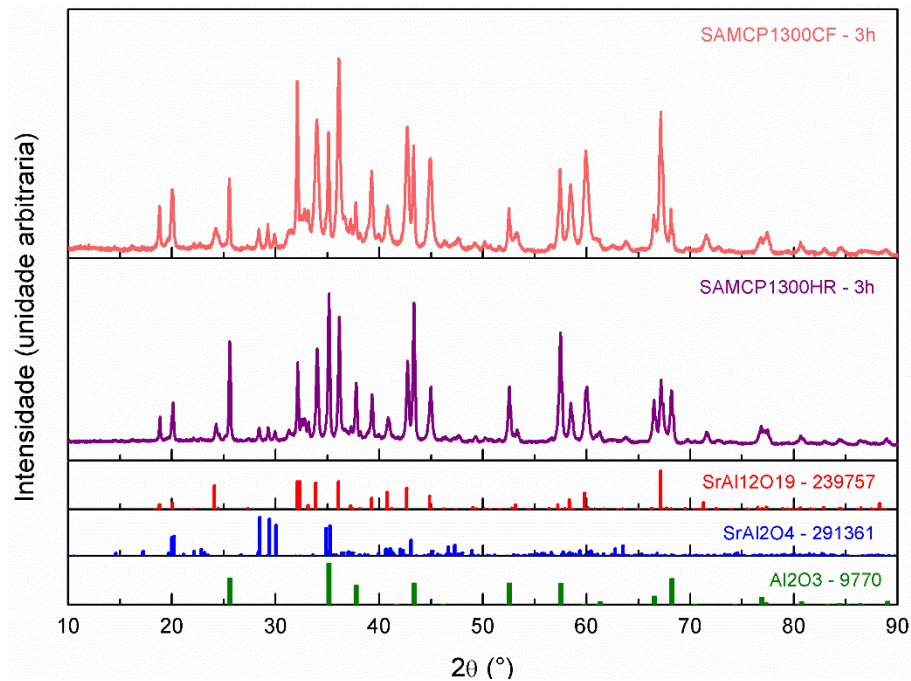
Amostra	Região (°)	Fase	Presença (%)
SAMHT1300CF – 9h	35	Al ₂ O ₃	16
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	83
	28	SrAl ₂ O ₄	1
SAMHT1300CF – 3h	35	Al ₂ O ₃	51
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	43
	28	SrAl ₂ O ₄	6

Dessa forma, é possível concluir que o tempo de permanência do material em altas temperaturas possui uma influência direta na eliminação de fases secundárias. Em seguida, fixamos o tempo de 5 horas de permanência da amostra e alteramos a temperatura de síntese, como mostra a próxima seção.

4.2.4 Análise de DRX variando a taxa de aquecimento

Para analisar a eficiência do método de síntese, foram realizadas as duas formas de tratamento térmico para a mesma amostra, mas mantendo o tempo fixo de 3h de patamar sob a temperatura fixa de 1300 °C. Na Figura 24, apresenta-se quais são as fases secundárias presentes na amostra quando preparadas de formas diferentes.

Figura 24 - Medidas de DRX das amostras de SAMCP variando entre taxas de aquecimento (HR e CF) na temperatura de 1300 °C com o tempo fixo em 3 horas.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Como está exposto, é possível afirmar que há a formação da fase cristalina do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ para as duas abordagens. Porém, observa-se também a presença de fases secundárias, como no caso da SrAl_2O_4 e Al_2O_3 , em ambos os materiais. Dessa forma, o difratograma do SAMCP1300CF - 3h apresentado na Figura 23, verifica-se que a maior contribuição para a formação desse difratograma é da fase que o trabalho se propôs a sintetizar, mesmo que ainda haja muitas contribuições de ambas as fases secundárias. Destaca-se que alguns dos picos principais são compostos pela contribuição de fases secundárias, como no caso dos picos presentes em 35°, 40°, 43° e 57°. Ainda assim, é interessante ressaltar que, em ambos os casos, os materiais apresentaram estrutura cristalina pertencente ao grupo $P63/mmc$, característico da magnetoplumbita (17,14). Por fim, a Tabela 12 mostra as contribuições aproximadas de cada fase apresentada no difratograma.

Tabela 12 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.

Amostra	Região (°)	Fase	Presença (%)
SAMCP1300CF – 3h	35	Al_2O_3	37
	36	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	57
	28	SrAl_2O_4	5

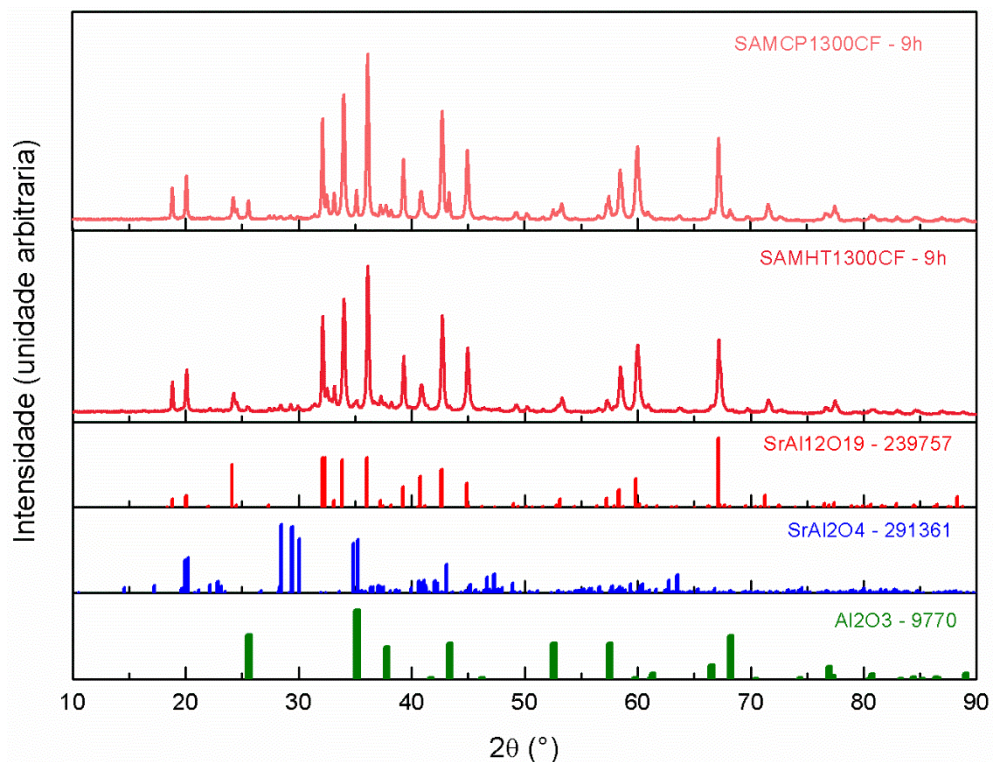
SAMCP1300HR – 3h	35	Al ₂ O ₃	51
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	43
	28	SrAl ₂ O ₄	6

Ao analisar o difratograma da amostra SAMCP1300HR – 3h, observa-se que, na região próxima de 32°, houve definição clara dos picos, indicando que os elementos deixaram de se sobrepor, resultado do tratamento térmico com alta taxa de aquecimento. Esse comportamento também é perceptível para outras posições, como em 35°, 37° e 42°. Ademais, outro comportamento importante foi a definição de picos relativos ao SrAl₁₂O₁₉, como em 42° e 67°, por exemplo. Por fim, apesar de em ambos os métodos ainda terem fases espúrias, os difratogramas revelam elevado grau de cristalinidade, compatível com a estrutura tipo magnetoplumbita e grupo espacial *P63/mmc* (17).

4.2.5 Análise de DRX entre os métodos de co-precipitação e hidrotermal

Nessa etapa do trabalho serão analisados apenas os métodos de síntese empregados. Nesse caso, ambos os materiais foram sintetizados a 1300 °C pelo tempo de 9 horas, de forma convencional (CF), comparadas na Figura 25.

Figura 25 - Medidas comparativas de DRX dos materiais sintetizados pelo HT e CP a 1300 °C por 9 horas.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Analisando o espectro de SAMHT1300CF – 9h, foi identificada a formação de fases secundárias como SrAl_2O_4 e o Al_2O_3 . Iniciando pela identificação do SrAl_2O_4 , observa-se que sua influência na estrutura do material sintetizado é reduzida, com contribuições localizadas nas regiões aproximadas de 28° , 29° , 30° e 35° , sendo que, nessa última região, há também a contribuição da fase do Al_2O_3 . O Al_2O_3 , por sua vez, além da contribuição mencionada, possui contribuições nas regiões de 25° , 38° , 43° , 52° , 57° , 61° , 66° , 68° , 76° , 81° e 88° . Entretanto, assim como no caso anterior, alguns picos também contribuem com a fase do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, como no caso das regiões de 68° , 76° e 81° . Para finalizar, os outros picos são característicos da fase hexagonal cristalina do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, o qual pertence ao grupo $P63/mmc$ (17,14).

Por sua vez, em análise minuciosa do difratograma da amostra SAMCP1300CF - 9h, é perceptível que há pouca influência da fase SrAl_2O_4 na estrutura do material, aproximadamente nas regiões 28° , 29° e 30° , e, também, onde ele se mistura com a fase da Al_2O_3 , na região de 35° . Além disso, temos a contribuição da Al_2O_3 na região de 26° , 35° , 37° , 43° , 52° , 61° , 66° , 68° e 88° , e em algumas outras regiões, onde ela se mistura com a fase do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, 57° , 67° , 76° e 81° . Por fim, os outros picos são característicos da fase hexagonal cristalina do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ pertencente ao grupo $P63/mmc$ (17,14). A Tabela 13 mostra as contribuições aproximadas das fases secundárias nos difratogramas das amostras.

Tabela 13 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras SAMHT1300CF – 9h e SAMCP1300CF – 9h.

Amostra	Região ($^\circ$)	Fase	Presença (%)
SAMHT1300CF – 9h	35	Al_2O_3	8
	36	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	86
	28	SrAl_2O_4	3
SAMCP1300CF – 9h	35	Al_2O_3	15
	36	$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	81
	28	SrAl_2O_4	3

Com base nas contribuições apresentadas na tabela, é possível afirmar que o material sintetizado pelo método hidrotermal, a 1300°C por 9 horas, apresenta menor quantidade de fases espúrias em comparação ao material obtido pelo método CP. Dessa forma, conclui-se que o método HT é mais eficiente na redução de fases secundárias do que o método CP.

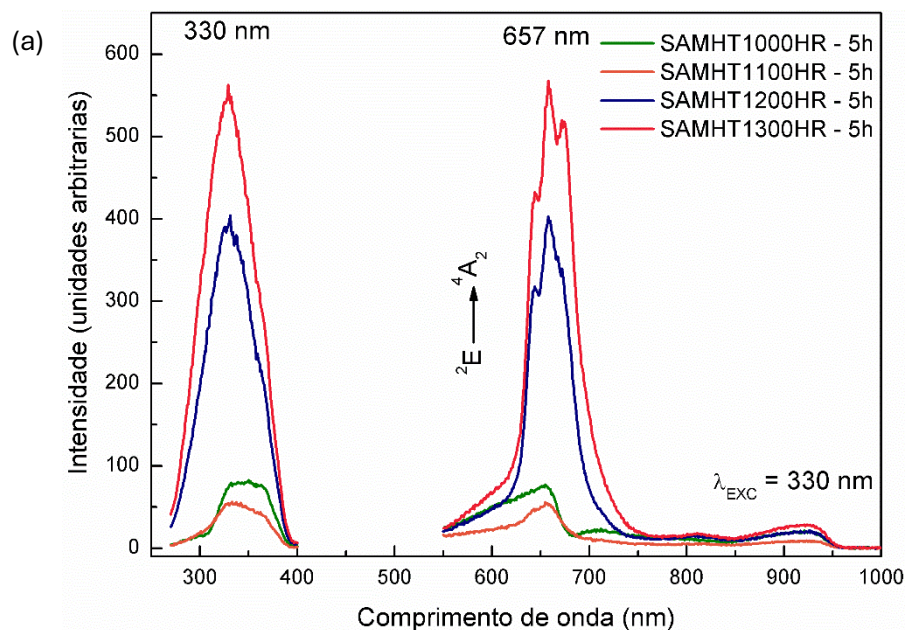
4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

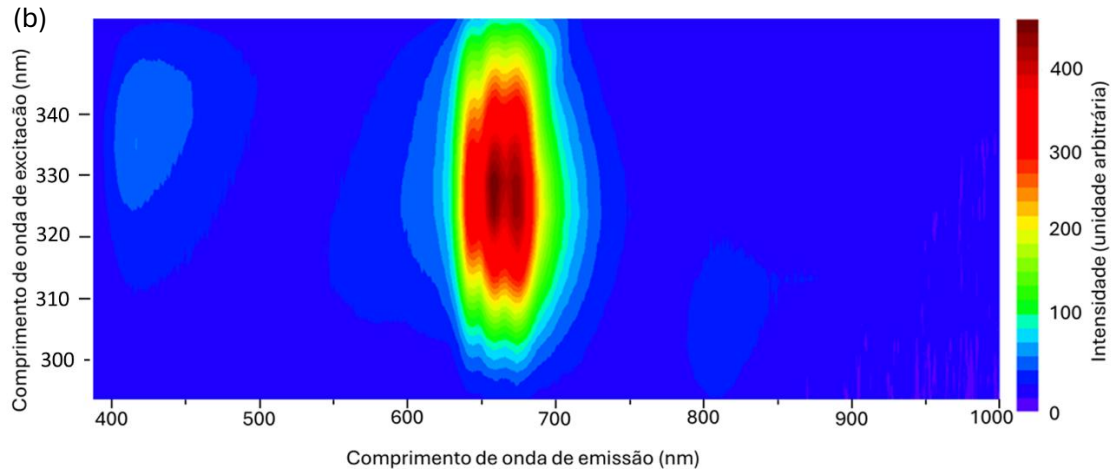
Foram obtidos espectros de emissão para as amostras seguindo a mesma forma de apresentar os dados que nas análises de DRX. Assim, serão apresentadas a luminescência variando a temperatura de síntese, o tempo, o método e a taxa de aquecimento. Ademais, é importante dizer que os espectros de emissão foram feitos utilizando as mesmas fendas, de excitação sendo 10 e de emissão sendo 10, com filtro de UV na frente do detector e um último filtro de 275 nm até 375 nm. Para os espectros de tempo de decaimento, utilizou-se o comprimento de excitação de 330 nm, com as fendas de emissão e excitação sendo de 10 nm de resolução, o tempo de *delay* sendo de 0,1 ms, o tempo de porta de 0,2 ms e 1 *flash*. Também, o tempo de coleta utilizou um total de tempo de decaimento de 20 ms com um ciclo de 20.

4.3.1 Variação da temperatura na síntese dos materiais

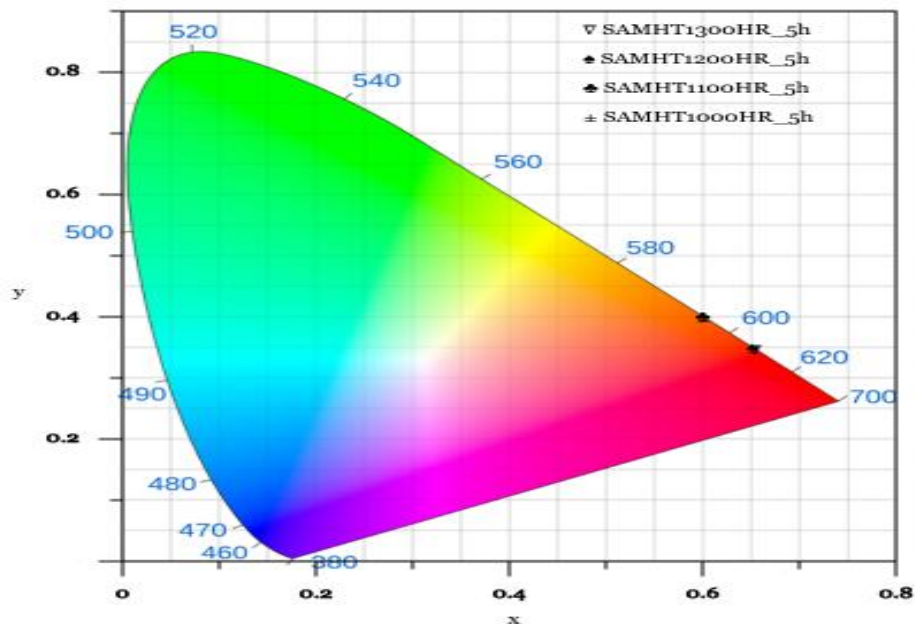
A Figura 26 (a), ilustra a variação das emissões para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas, sendo elas 1000 °C, 1100 °C, 1200 ° e 1300 °C, com o intuito de se verificar a luminescência.

Figura 26 - (a) Medidas comparativas dos espectros de emissão e de excitação das amostras SAMHT1000HR – 5h, SAMHT1100HR – 5h, SAMHT1200HR e SAMHT1300HR – 5h (b) Imagem térmica mostrando as regiões nas quais as emissões são mais intensas quando excitadas com os comprimentos de onda.





(c) CIE chromaticiy diagram 1931



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Iniciando pela amostra SMHT1300HR – 5h (vermelho), é possível observar as três emissões características do Mn^{4+} na estrutura (66). A banda mais proeminente, centrada aproximadamente em 657 nm, possui à transição do tipo ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, quando o íon se encontra em coordenadas octaédricas (66,67). Porém, essa transição é considerada proibida por spin e por paridade, de acordo com as regras de seleção. Quando essas quebras ocorrem, pode ocasionar nessa emissão (67). Ademais, essas transições proibidas são significativas ao se considerar a intensidade da emissão, pois tendem a ser ligeiramente menos intensas (67) e a apresentar um tempo de vida da ordem de milissegundos, como mostrada na Figura 27. Além disso, o espectro apresenta outros dois picos bem definidos em 644 nm, aproximadamente, que também obedece a mesma transição eletrônica (66) e um ombro em torno de 677 nm,

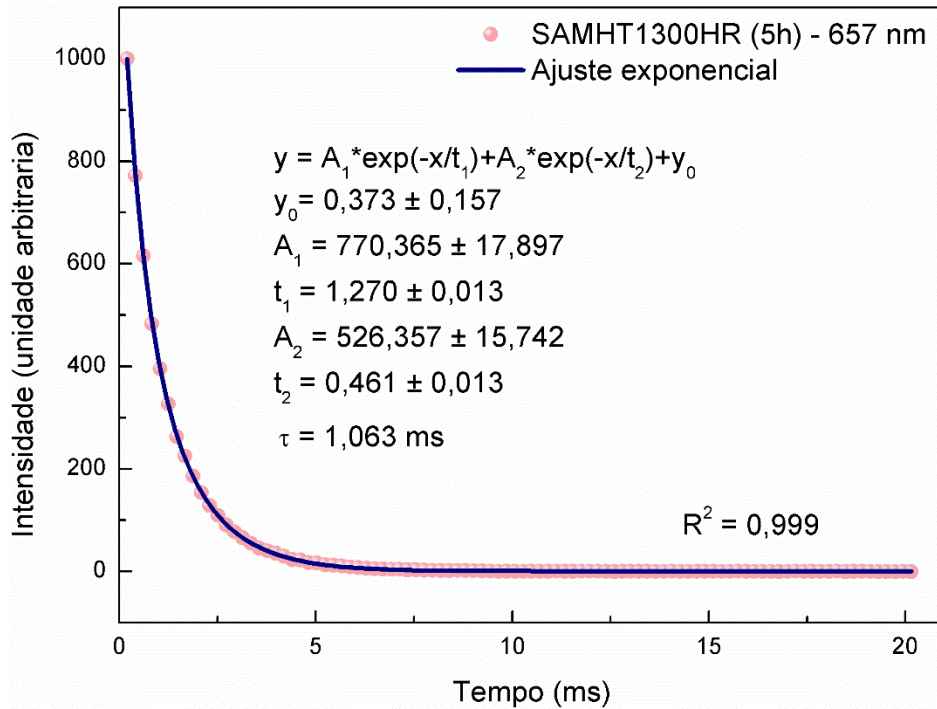
que indicam que o Mn^{4+} ocupa sítios octaédricos levemente distorcidos (67,66). Essa estrutura tripla apresentada no espectro ocorre devido ao acoplamento vibrônico entre os estados eletrônicos do íon e os modos vibracionais na estrutura. Entretanto, é necessário destacar que, em nenhum dos espectros apresentados, a linha zero fônion (ZPL) aparece.

Essa mesma análise se repete para as amostras SAMHT1200HR – 5h (azul) e SAMHT1100HR – 5h (laranja) sem muitas alterações. A principal alteração a ser mencionada é a intensidade de emissão que os materiais apresentam quando são excitados a 330 nm. É perceptível que, conforme a temperatura de síntese do material diminui, há uma redução significativa na intensidade das emissões, o que pode ser atribuído à contribuição de fases espúrias, conforme os difratogramas de raio X mostram, na Figura A1, no Apêndice A. Contudo, para a amostra SAMHT1000HR – 5h (verde) a análise se torna um pouco diferente. Nessa amostra, as três emissões características do Mn^{4+} não se fazem presentes de forma nítida, sendo apenas observada a emissão central em 657 nm. Além disso, é perceptível um ombro na parte de 644 nm, sendo essa uma característica atribuída ao $SrAl_2O_4$ (65), o maior contribuinte desse material segundo o DRX.

A Figura 26 (b) apresenta valores de intensidade de emissão em função do comprimento de onda de excitação e emissão para a amostra SAMHT1300HR. Essa análise consiste em alterar o comprimento de onda de excitação de 260 até 380 nm, o que possibilita verificar as regiões que mais se sobressaem. De acordo com o DRX da amostra, essas condições de preparo resultaram em uma estrutura cristalina de simetria hexagonal, mas ainda com algumas fases secundárias.

Por fim, a Figura 26 (c) mostra as coordenadas colorimétricas das amostras apresentadas. É evidente que, para as amostras SAMCP1300HR – 5h e SAMCP1200HR – 5h, as emissões estão bem definidas na região do vermelho. Por outro lado, para as amostras SAMCP1100HR – 5h e SAMCP1000HR – 5h as emissões estão mais deslocadas para a região do laranja. Isso ocorre devido à contribuição de fases secundárias como a $SrAl_2O_4$, que possui emissão centrada em 644 nm. Pelo gráfico de emissão mostrado anteriormente, é possível observar a contribuição de picos em uma região próxima de 625 nm, o que justifica a emissão do material ter se deslocado para uma cor mais alaranjada do que as amostras anteriores.

Figura 27 - Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300HR (5h) no comprimento de emissão de 657 nm.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Como mencionado, o tempo de vida da amostra é relativamente longo, da ordem dos milissegundos. Esse tempo maior de luminescência é causado, como já mencionado, pela transição proibida que ocorre na estrutura (67), sendo esse um fator que corrobora a classificação do material como fotoluminescente (3). A Tabela 14 apresenta os resultados dos tempos de vida para as quatro emissões discutidas, usando a equação 15 enquanto os espectros correspondentes se encontram no Apêndice B.

Tabela 14 - Valores das emissões, τ_1 , τ_2 e τ das amostras SAMHT1300HR – 5h, SAMHT1200HR – 5h, SAMHT1100HR – 5h e SAMHT1000HR – 5h.

Amostra	Emissão (nm)	Tau 1(ms)	Tau 2 (ms)	Tau (ms)
SAMHT1300HR – 5h	657	1,270	0,461	1,063
SAMHT1200HR – 5h	657	1,216	0,0348	1,188
SAMHT1100HR – 5h	657	1,103	0,282	1,496
SAMHT1000HR – 5h	657	1,994	0,458	0,895

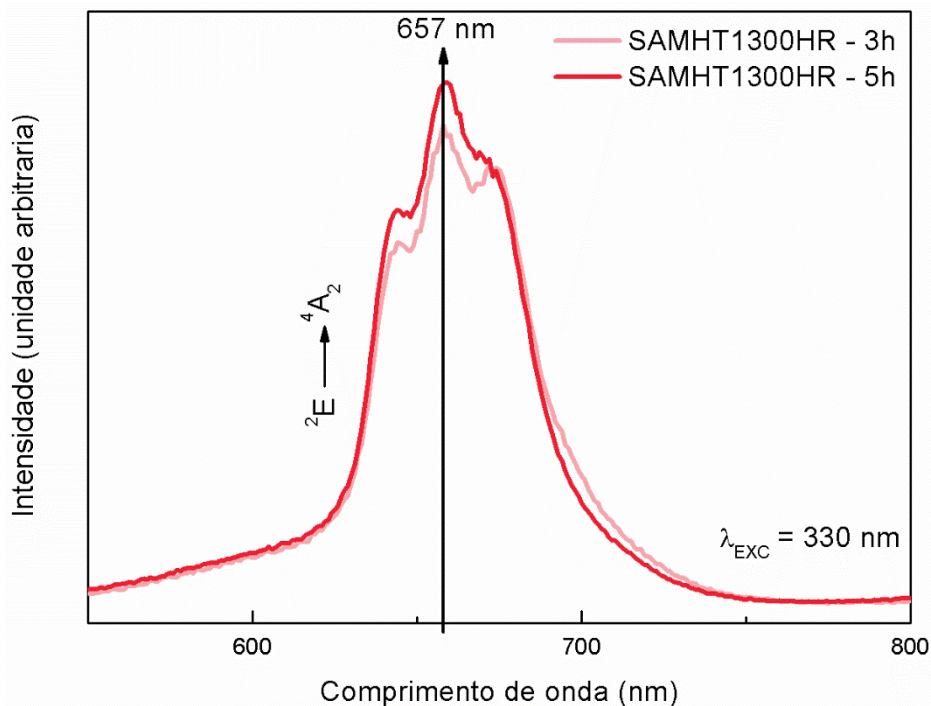
Com isso, é possível averiguar que, para todos os materiais apresentados, o tempo de decaimento é condizente com o comportamento de um material fosforescente, já que, ao analisar trabalhos presentes na literatura, o τ médio deles é

de 1,023 ms (28), sugerindo, então, que as amostras apresentadas aqui possuem um tempo de decaimento maior. Essa diferença entre os tempos apresentados entre as amostras e o que está presente na literatura mostram diferentes intensidades do acoplamento elétron-fônon nos sítios onde o íon se localiza, uma vez que esse acoplamento é o responsável pelo controle na taxa de relaxamento não radiativo, o que gera múltiplos canais de decaimento detectados como decaimento bi-exponencial. Para finalizar, a amostra SAMHT1000HR – 5h apresenta um tempo de decaimento muito pequeno, o que é condizente com muitos acoplamentos fonônicos. As medidas em 1200 °C, 1100 °C e em 1000 °C se encontram no Apêndice B. No entanto, é necessário mencionar que, para essa última amostra, o espectro ficou muito ruidoso, sem a definição dos picos e com muita contribuição na região do infravermelho, o que dificultou as análises.

4.3.2 PL das amostras variando o tempo de tratamento térmico

Para analisar a influência do tempo sobre a luminescência da amostra, os materiais utilizados foram a SAMHT1300HR – 5h e a SAMHT1300HR – 3h. A Figura 28 mostra, em comparação, os espectros de emissão dos materiais mencionados.

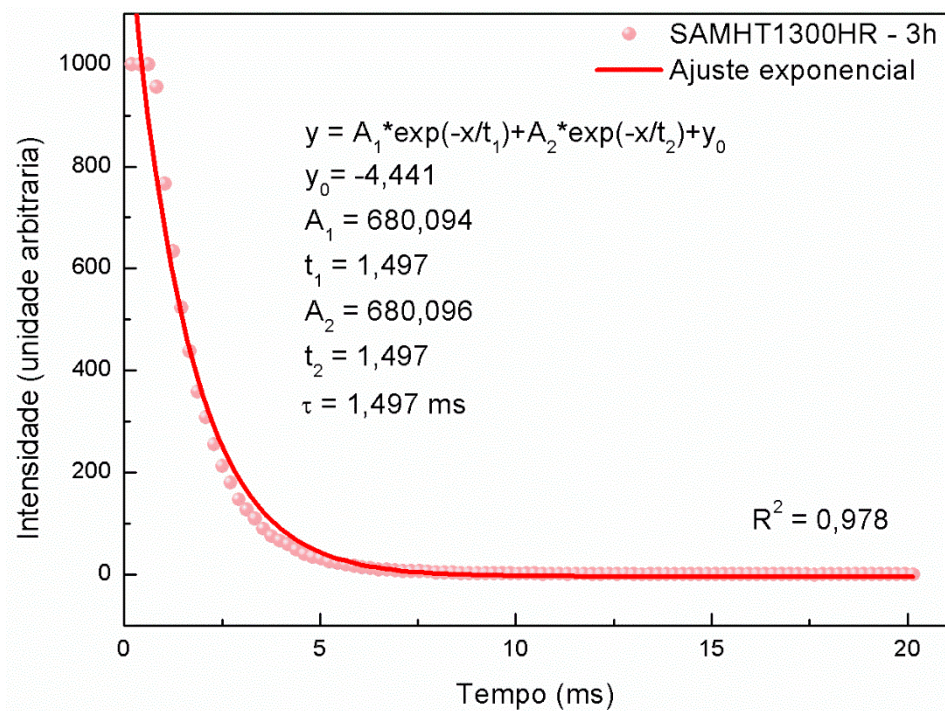
Figura 28 - Medidas comparativas dos espectros de emissão das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Assim como no caso anterior, os espectros de emissão mostram três picos característicos do Mn^{4+} , o que torna plausível a afirmação de que ele entrou na matriz hospedeira. Além disso, as transições eletrônicas observadas são típicas desse íon, reforçando a conclusão anterior. A emissão da amostra SAMHT1300HR-5h possui uma intensidade maior, o que corrobora a informação mencionada anteriormente, de que conforme há o aumento da temperatura na síntese do material, observa-se um aumento na intensidade de emissão. Isso corrobora os difratogramas de raio X apresentados anteriormente, que indicam que há uma menor quantidade de fases espúrias, o que contribui diretamente para a emissão do material.

Figura 29 - Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300HR (3h) no comprimento de emissão de 657 nm.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Como foi discutida anteriormente, a medida de tempo de vida ajuda a compreender também um pouco do comportamento de emissão do luminóforo. A Figura 29 expõem os resultados de decaimento para a amostra SAMHT1300HR – 3h e a Tabela 15 expõem, em comparação, os tempos para as amostras de 5 horas (exposta anteriormente) e a de 3 horas.

Tabela 15 - Valores das emissões, τ_1 , τ_2 e τ das amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMHT1300HR – 3h.

Amostra	Emissão (nm)	Tau 1(ms)	Tau 2 (ms)	Tau (ms)
SAMHT1300HR – 5h	657	1,270	0,461	1,063

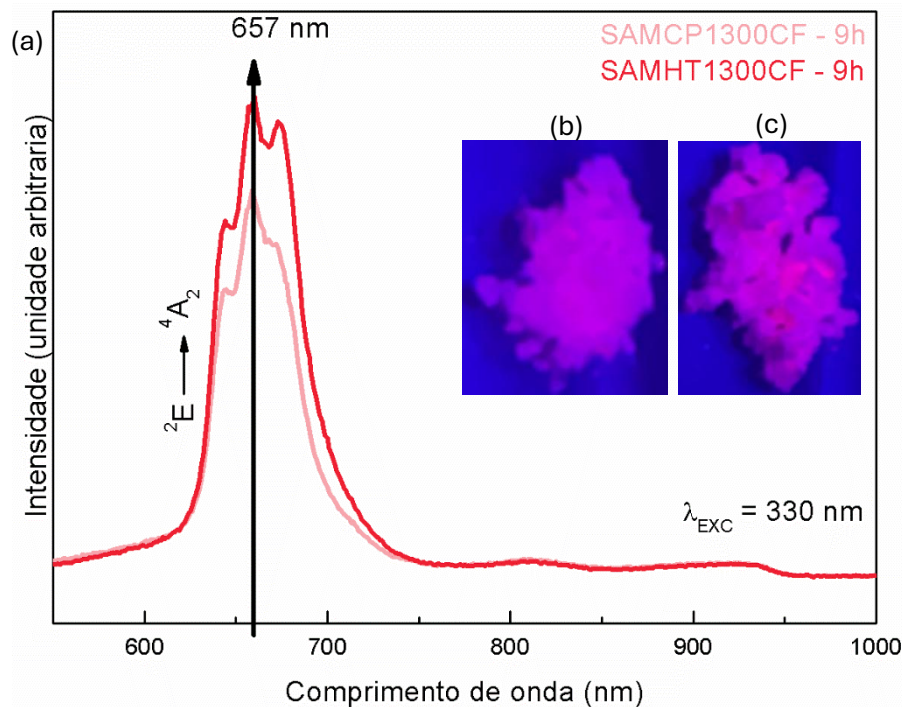
SAMHT1300HR – 3h	657	1,497	1,497	1,497
------------------	-----	-------	-------	-------

Com isso, é possível averiguar que, para todos os materiais apresentados, a o tempo de decaimento é condizente com o comportamento de um material fosforescente. É observado uma diferença grande entre os valores apresentados para os materiais em análises. Essa diferença entre eles sugere a presença de fases secundárias na estrutura do material, fato esse que foi apresentado e discutido na análise de DRX para esses materiais.

4.3.3 Análise comparativa de PL entre os métodos de co-precipitação (CP) e de hidrotermal (HT)

Nessa etapa do trabalho, realiza-se uma comparação entre a eficiência do método de síntese no que diz respeito à intensidade de emissão dos materiais. Para isso, as amostras SAMCP1300CF – 9h e SAMHT1300CF – 9h foram colocadas no mesmo gráfico, conforme apresenta a Figura 30. Essas amostras foram selecionadas pois foram as que apresentaram o maior grau de pureza, segundo as análises de DRX.

Figura 30 - a) Imagem comparativa das emissões das amostras SAMCP1300CF - 9h e SAMHT1300CF – 9h. b) imagem da amostra SAMCP1300CF – 9h sob luz UV. c) Imagem da amostra SAMHT1300CF – 9h sob luz UV.

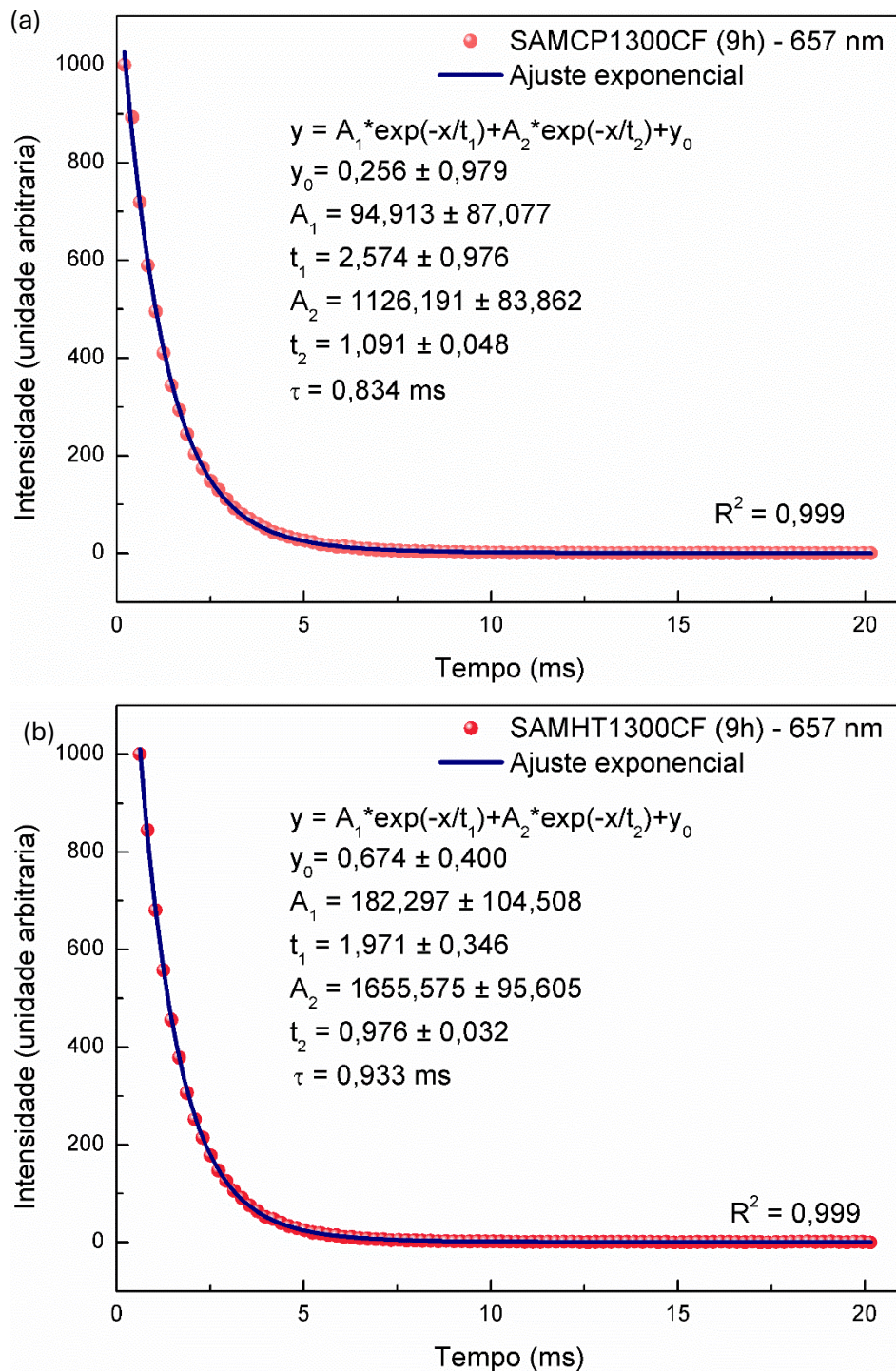


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Observa-se que ambos os espectros possuem as características do íon Mn^{4+} : uma curva levemente alargada com três picos bem definidos, sendo a emissão principal centrada em 657 nm, correspondente à transição eletrônica característica do íon, além de emissões secundárias na região do infravermelho. Ademais, é perceptível que a amostra preparada através do hidrotermal possui uma maior intensidade de emissão, sendo isso atribuído ao grau maior de pureza apresentada no DRX. O próximo passo é analisar, em comparação, os tempos de vida, como mostra a Figura 31.

Para a Figura 32 (a), o material SAMCP1300CF (9h) demonstrou um decaimento de 0,834 ms. Por sua vez, como mostra a Figura 32 (b), a amostra preparada pelo método hidrotermal apresenta um tempo de decaimento ligeiramente mais longo, 0,933 ms. Esses resultados indicam que, para ambos os materiais, o tempo de decaimento é compatível com o comportamento de um material luminescente. Ademais, o método de hidrotermal proporciona um tempo de decaimento é um pouco mais longo do que quando comparado com o método de co-precipitação, o que pode estar relacionado a menor quantidade de fases secundárias. Ademais, esse tempo menor de decaimento indica que houve muitos acoplamentos fonônicos. Porém, mesmo com esses valores menores, ainda é perceptível que os valores apresentados por essas duas amostras são condizentes com o material em questão.

Figura 31 - (a) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300CF (9h) no comprimento de emissão de 657 nm. (b) Medida de tempo de vida da amostra SAMHT1300CF (9h) no comprimento de emissão de 657 nm.



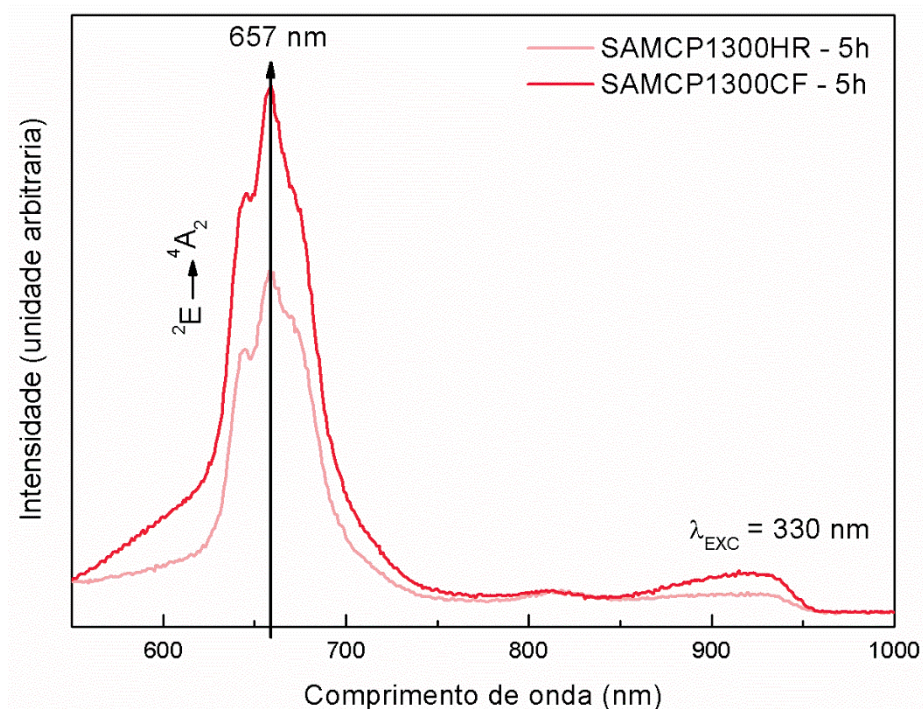
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

4.3.4 Análise comparativa de PL entre as taxas de aquecimento

Por fim, será analisada agora a influência que as taxas de aquecimento possuem sobre a síntese das amostras. Porém, como já foi citado na seção de DRX, o método de HR não foi efetivo durante a síntese dos materiais apresentados ao longo

deste estudo. Como mostra a Figura 32, essa conclusão se mantém. Apesar de ambas emissões apresentem os espectros com características do manganês incorporado à estrutura do aluminato de estrôncio, observa-se um nítida diferença na intensidade entre os espectros. Essa diferença pode ser atribuída à quantidade de fases secundárias presentes nas amostras. Essa fases, já identificadas anteriormente, podem ser em decorrência ao tempo efetivo que o material sintetizado pela alta taxa de aquecimento permaneceu exposto a 1300 °C. Como o material é inserido diretamente na temperatura desejada, ele não sofre a rampa de aquecimento gradual, há um intervalo até que todo o material atinja a mesma temperatura do forno. Essa diferença de tempo diz que o material não ficou às 9 horas programadas no forno, mas um período menor. Essa redução no tempo efetivo de síntese favorece a formação de fases espúrias e, em consequência disso, diminui a intensidade de emissão do material, conforme já foi mostrada em outras discussões.

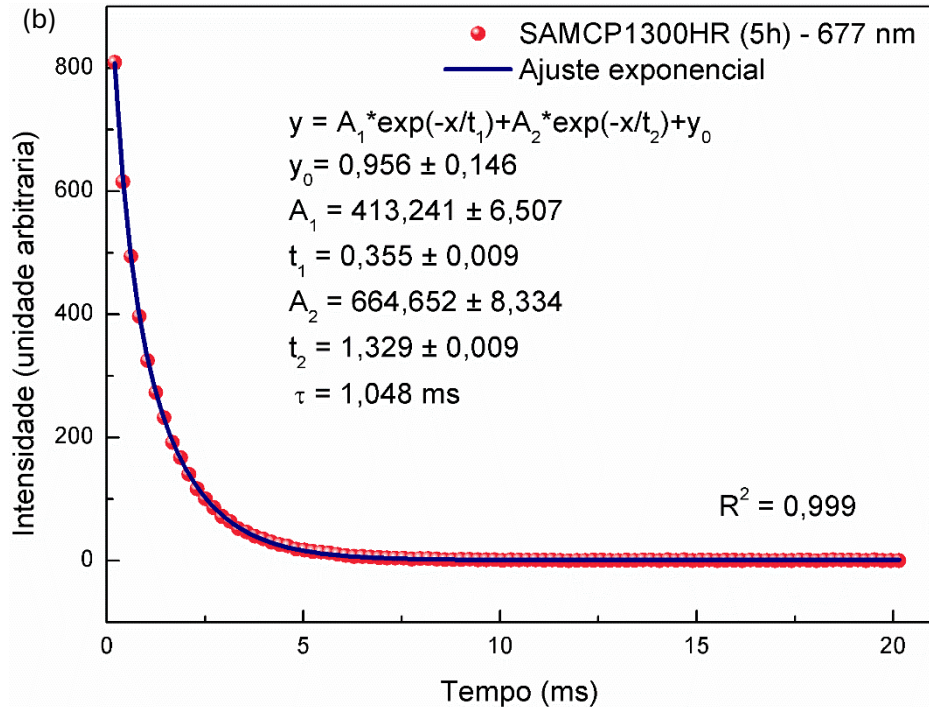
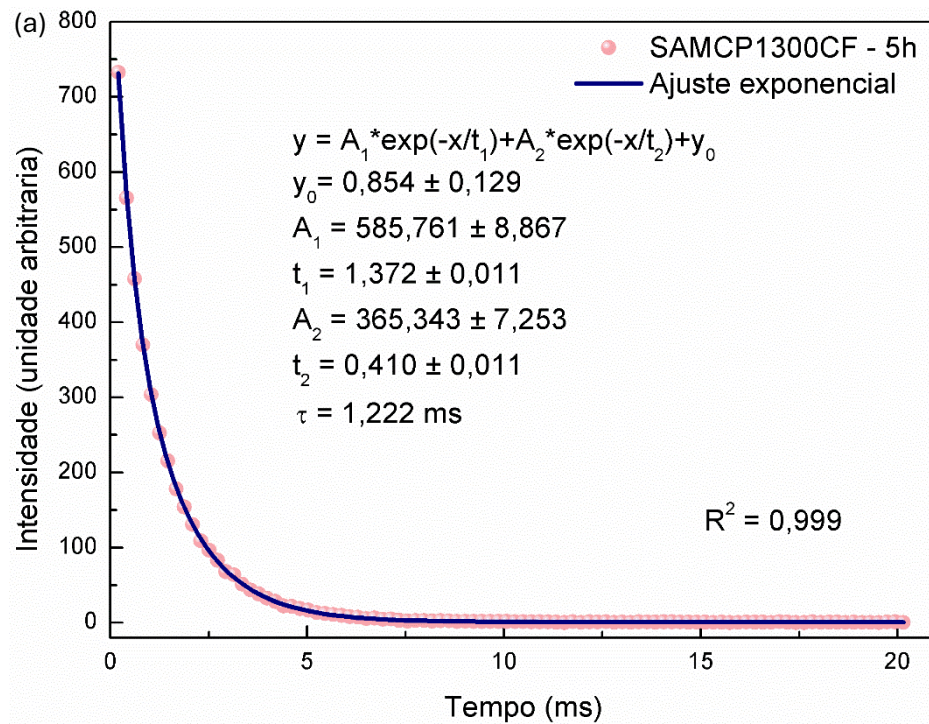
Figura 32 - Medidas comparativas dos espectros de emissão e de excitação das amostras SAMCP1300HR – 5h e SAMCP1300CF – 5h.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Dando continuidade, foram comparadas as medidas de tempo de decaimento. A Figura 33 (a) exibe a medida de tempo de decaimento da amostra SAMCP1300CF – 5h. Nessa amostra, observa-se um tempo característico de materiais fosforescentes, com duração de alguns milissegundos, conforme discutido anteriormente.

Figura 33 - (a) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300CF (5h) no comprimento de emissão de 657 nm. (b) Medida de tempo de vida da amostra SAMCP1300HR (5h) no comprimento de emissão de 657 nm.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

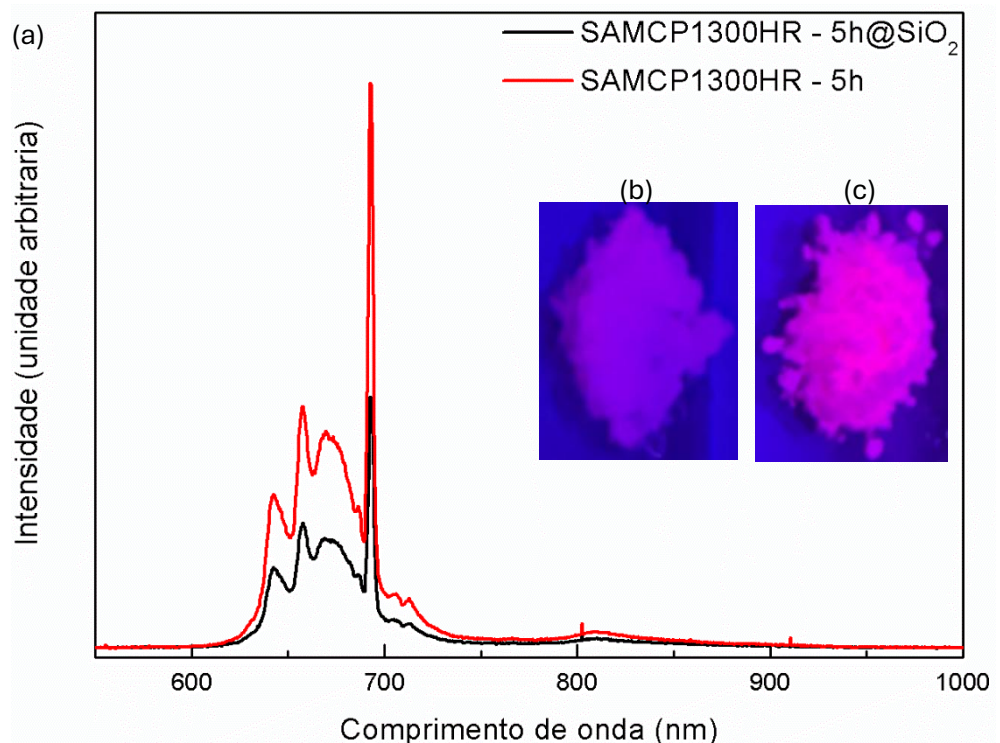
Por sua vez, a Figura 33 (b) mostra o tempo de decaimento da amostra SAMCP1300HR – 5h. Ambas as amostras apresentam as mesmas características

relacionadas ao íon manganês e ao significado físico do tempo de decaimento. No entanto, é importante destacar que os tempos de decaimento são distintos, onde a amostra CF apresenta um tempo de decaimento maior. Esse fato também está diretamente relacionado a quantidade de fases secundárias presente na estrutura da amostra, onde o tratamento CF apresentou menor quantidade de fases secundárias do que o tratamento HR.

4.3.5 Análise comparativa de PL com e sem o revestimento de SiO_2

Como mencionado anteriormente, é reportado na literatura que a inserção das amostras, normalmente perovskitas, em um revestimento de SiO_2 intensifica a luminescência do material (68). Com o intuito de se integrar o material em um filme de amido sem que se comprometa a luminescência de SAM, o hexaluminato foi inserido em um revestimento nas proporções mencionadas na seção 3.4 *Revestimento de SiO_2* . O resultado obtido está na Figura 34.

Figura 34 - a) Espectro de emissão comparativo entre as amostras SAMCP1300HR - 5h@ SiO_2 e SAMCP1300HR - 5h. b) imagem da amostra SAMCP1300HR - 5h@ SiO_2 sob luz UV. c) Imagem da amostra SAMCP1300HR - 5h sob luz UV.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

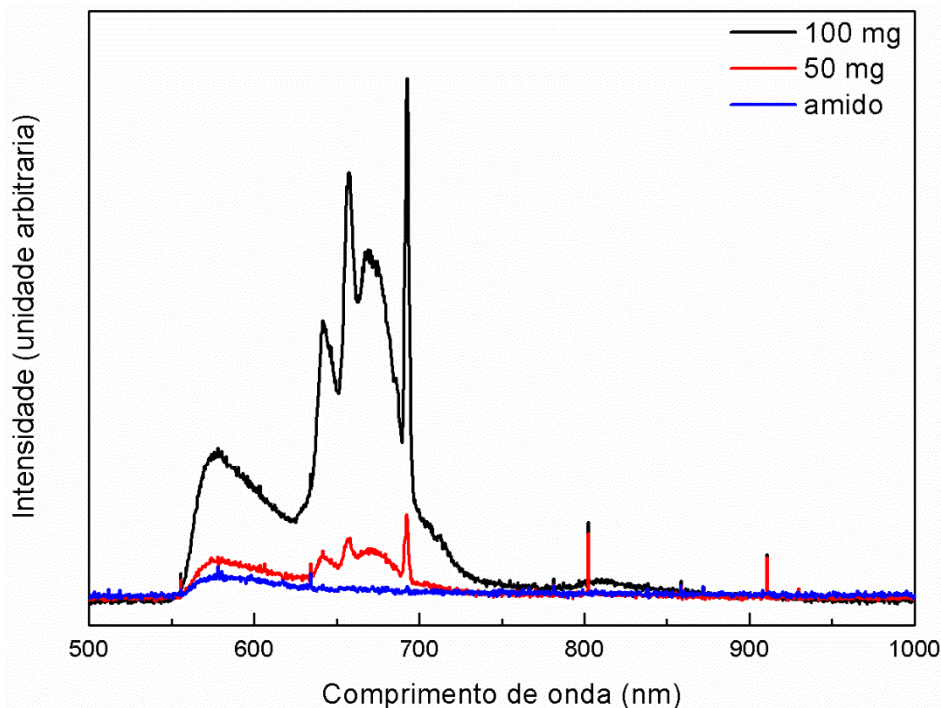
Para a análise, foi utilizado uma excitação de 405 nm, na qual foi observado que, ao inserir a amostra em um revestimento de SiO_2 , houve uma redução na intensidade da emissão do material. Entretanto, mesmo assim, a presença das

emissões características do Mn^{4+} e do ZPL se destacam. Uma das possíveis causas da redução na intensidade da emissão pode ser relacionada ao fato de que foram mantidas mesmas quantidade em massa do material luminóforo sem e com o revestimento de sílica. Isso significa uma quantidade menor de aluminato de estrôncio no filme $SAM@SiO_2$ do que no filme SAM exatamente pela massa de TEOS adicionado na síntese para formar SiO_2 . Válido ressaltar que na literatura é reportada que emissão fotoluminescente apresenta aumento na intensidade com revestimento em razão de transferência de energia de armadilhas na superfície de partículas de $SrAl_{12}O_{19}$ para os íons Mn^{4+} , localizados próximos na região entre o SA e a sílica de gel. Mas, outra possibilidade é a transferência de energia entre níveis excitados do SA após excitação envolvendo pares elétrons-buracos, porém não seguidos de relaxação radiativa (69). No entanto, pelo fato do SAM apresentar um bandgap de aproximadamente 6 eV faz com que a técnica não seja eficaz, já que é necessária uma energia maior do que a que está sendo oferecida ao material durante essas análises.

4.3.6 *Análise comparativa de PL entre os filmes de amido*

Como mencionado na seção 3.3.4 *Preparação dos filmes de amido*, foram preparados dois filmes de amido com quantidades diferentes de SAM e um filme sem nenhum dopante, sendo uma amostra de controle. As medidas de PL se encontram na Figura 35. Os filmes preparados fizeram uso das amostras com o revestimento de sílica. Isso ocorreu pois, quando o SAM entra em contato com o amido presente no filme, o material perde as propriedades de emissão. Então, para contornar essa questão, o aluminato de estrôncio inserido no filme possuía o revestimento com SiO_2 . Assim, os filmes foram excitados com um laser de 405 nm, onde o espectro foi coletado por uma fibra óptica conectada ao Ocean Óptics. É importante ressaltar que, antes do espectro ser coletado, há um filtro que elimina as emissões abaixo de 500 nm, com o intuito de impedir a coleta do laser. Iniciando a análise pelo filme sem a dopagem (espectro com a cor azul), observa-se uma emissão em torno de 580 nm, quando o material é excitado por um comprimento de onda de excitação de 405 nm. Ademais, na região onde se esperada para a emissão do SAM, isto é, em torno de 600 à 700 nm, não se verifica nenhuma luminescência.

Figura 35 – Espectro de emissão comparativo entre o filme de amido puro e os filmes dopados com 50 mg e 100 mg de SAM@SiO₂.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Analisando o espectro de cor vermelha, referente a emissão do material quando este é dopado com 50 mg do SAM@SiO₂, observa-se, além da emissão do próprio filme de amido, a presença dos picos característicos do Mn⁴⁺, levando a transição eletrônica típica do íon inserido no material, conforme já foi discutida em análises anteriores. Também, no espectro em preto, temos a emissão correspondente ao filme com 100 mg de SAM@SiO₂, também se verifica a emissão do filme de amido e a contribuição do manganês. A diferença entre as intensidades do espectro é atribuída a quantidade diferente de material luminóforo nos filmes.

4.3.7 Análise PL dos filmes de amido como sensores de umidade

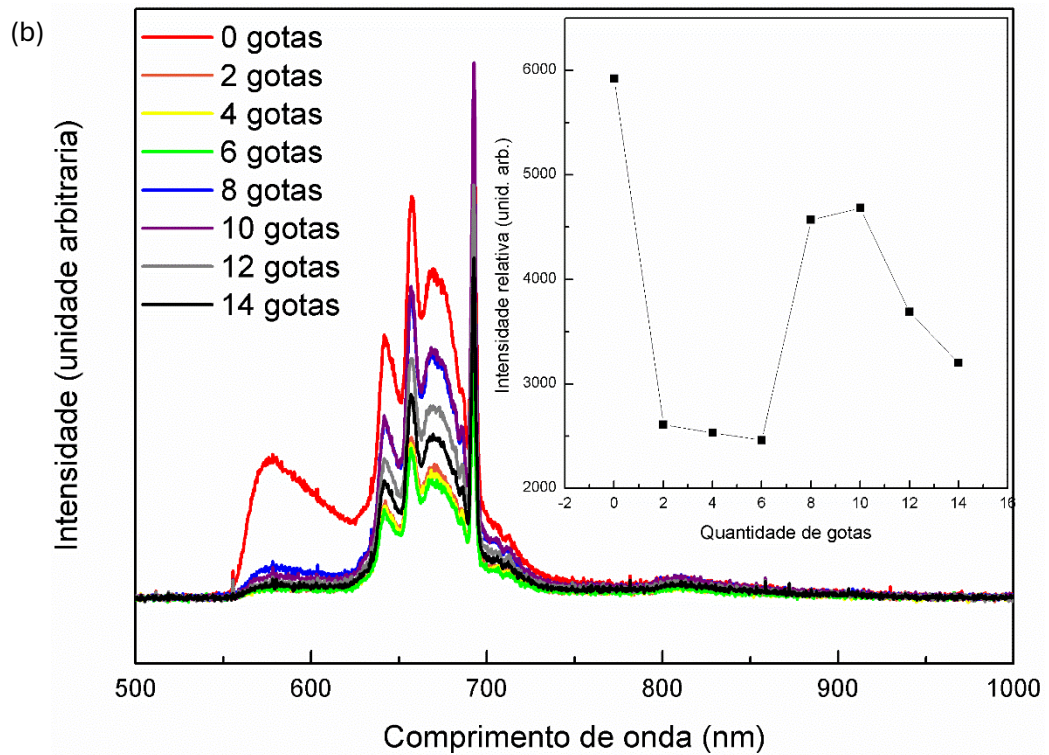
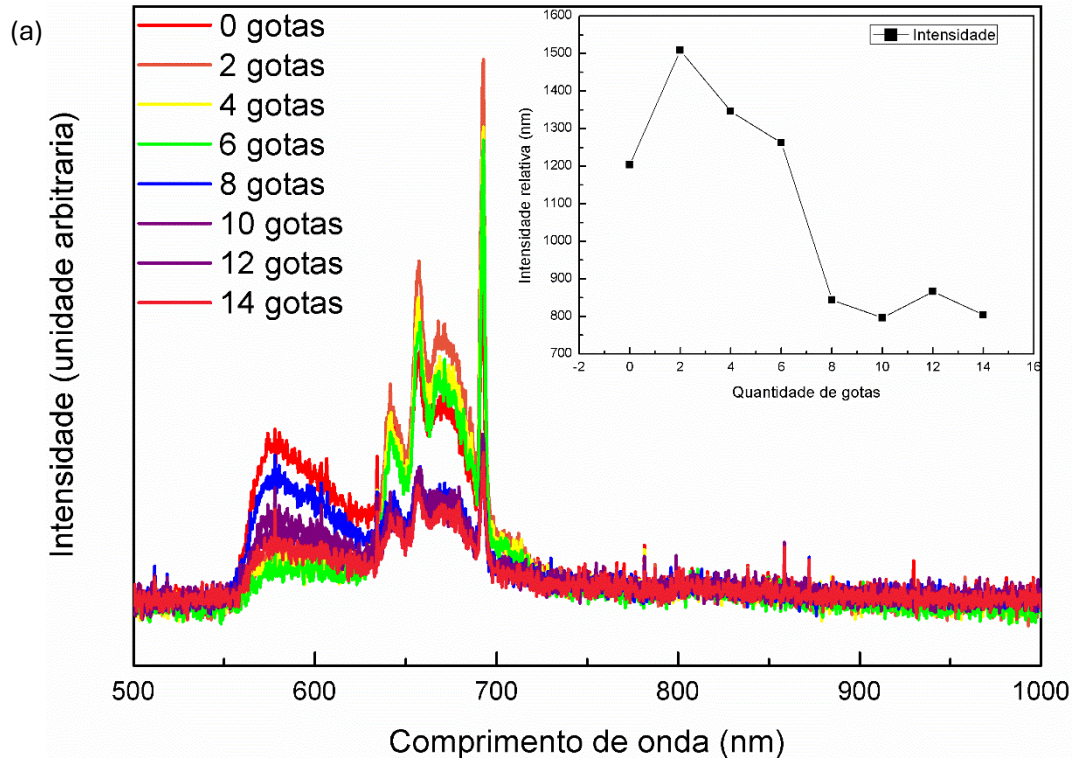
Como foi mencionado, a preparação dos filmes de amido foi realizada com foco em aplicá-los como um sensor de umidade. Para isso, os filmes foram colocados sob o foco do laser de 405 nm e seus espectros de emissão foram sendo coletados a cada gota de água que o material recebia. Cada gota possuía uma massa aproximada de 0,015 g, onde foi medida com uma micropipeta de 1 ml. Para essas medidas, foram utilizados um fragmento do filme de aproximadamente 2 cm² com uma massa aproximada de 0,02 g.

Foram feitas medidas tanto no filme de 50 mg de SAM@SiO₂ (Figura 36 (a)) como no filme de 100 mg (Figura 36 (b)). Iniciando a análise pelo filme de 50 mg do dopante, é observado que, na medida onde não foi inserida a água, o material possui a emissão característica do filme de amido, isto é, em torno de 580 nm, além de apresentar os três picos característicos do Mn⁴⁺, na região de 657 nm. Porém, um comportamento interessante a se destacar é que, conforme as gotas de água começaram a ser inseridas na região em que o laser estava excitando, a emissão da região do 580 nm começa a diminuir, enquanto a emissão na região do vermelho ainda permanece um pouco mais proeminente. É importante discutir também sobre o quenching em materiais orgânicos. No trabalho de Nelson Júnior, é perceptível que materiais orgânicos apresentam um quenching baseado na concentração desses materiais, fato esse que também se faz presente nos filmes de amido (70).

Por sua vez, o espectro apresentado na Figura 36 (b) apresenta um raciocínio similar, mas com uma conclusão um pouco diferente. A medida sem a presença da gota também indica a emissão do filme na mesma região, com a emissão do SAM@SiO₂ ainda presente. Contudo, à medida que a quantidade de água aumenta, a emissão do filme de amido é praticamente suprimida, restando apenas a emissão do aluminato de estrôncio. Esse resultado indica que a água atua como agente responsável pela supressão da emissão do filme, permitindo que apenas o dopante permaneça ativo na resposta óptica da amostra. Por fim, outro fator importante é que, a emissão Mn⁴⁺ também diminuiu com a adição da água. Esse fato é descrito mais claramente ao se analisar os gráficos inseridos, onde mostram a intensidade relativa em função da quantidade de gotas. Uma possível e convincente explicação para esse fato é que a água vai inibir a emissão do amido.

Figura 36 – (a) Espectro de emissão do filme dopado com 50 mg SAM@SiO₂ após receber as as quantidades de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 gotas de água. O inset na figura indica a relação da intensidade relativa do pico de 657 nm em função da quantidade de gotas (b) Espectro de emissão do filme dopado com 100 mg SAM@SiO₂ após receber as as quantidades de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12. O

inset na figura indica a relação da intensidade relativa do pico de 657 nm em função da quantidade de gotas.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

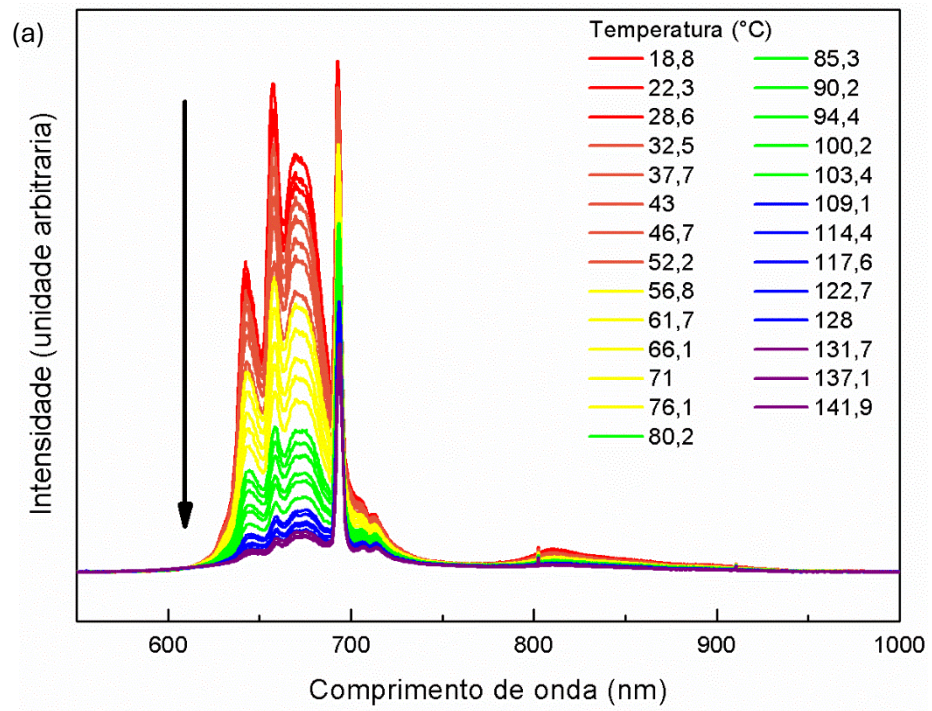
4.4 Análise de termometria óptica dos materiais

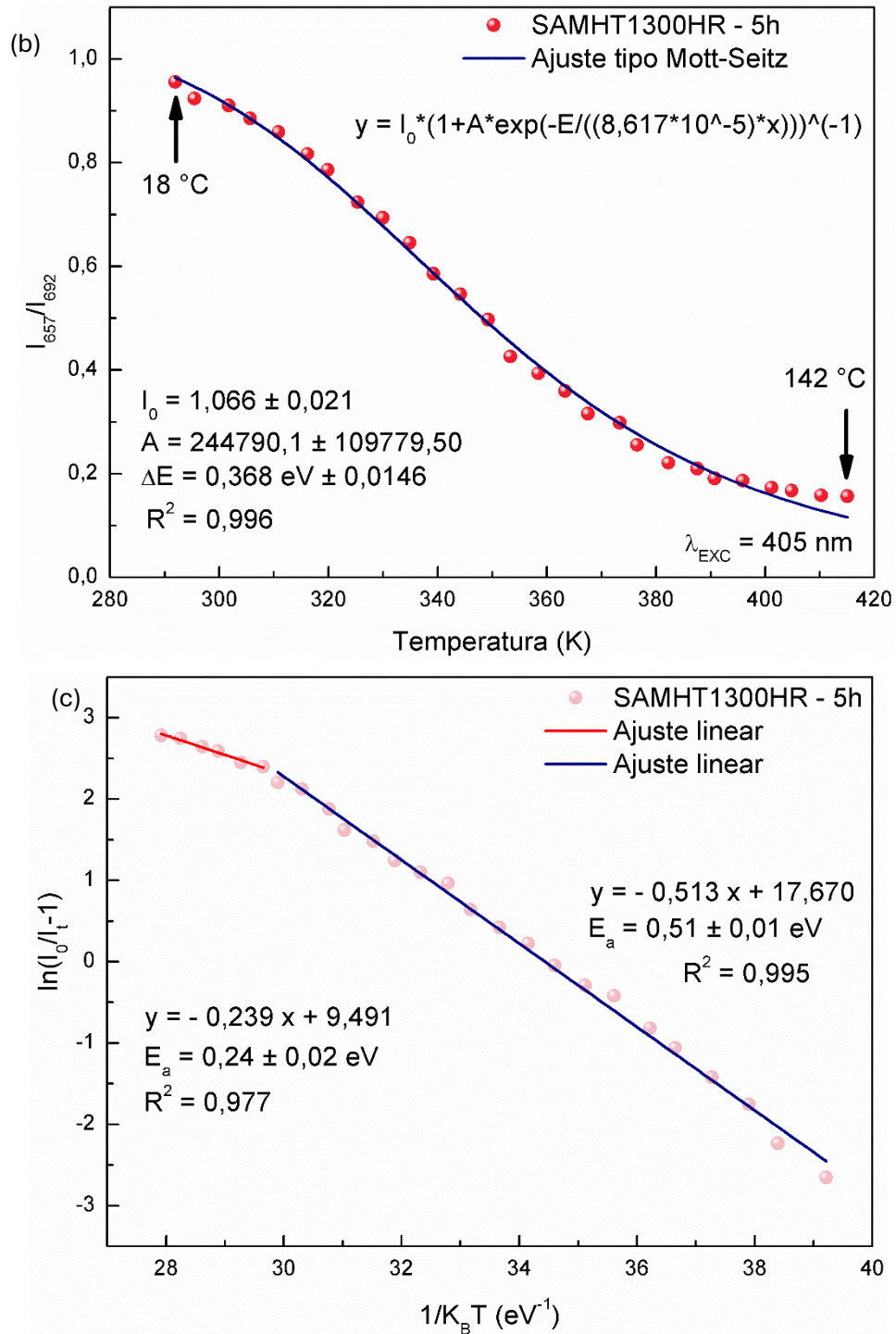
É amplamente conhecido que o aumento de temperatura provoca a diminuição na fluorescência do material. (5) Isso se dá devido a um fenômeno conhecido como processos não-radiativos, que estão relacionados a agitação térmica, como as colisões com moléculas, vibrações intramoleculares, rotações, entre outros, são mais eficientes em altas temperaturas (5). Esse fenômeno se dá pelo fato de que, conforme há o aumento da temperatura, as interações entre o elétron e o fônon mais interações não radiativas ocorrem, o que ocasiona na queda de fenômenos que geram a luminescência do material. Os resultados a seguir expressam o comportamento do material ao ser aplicado como um termômetro óptico.

4.4.1 *Variação da temperatura de síntese das amostras*

As medidas de termometria óptica permitiram verificar qual é a temperatura limite até a qual a emissão do material se mantém estável durante o aumento da temperatura, demonstrando, então, que o material é um termômetro óptico (38). O resultado da medida se encontra na Figura 37 (a). Para essa medida, foi utilizado o Ocean Óptics UBS 2000, como descrito na seção 3.6.4 *Termometria óptica*. Assim, a porta amostra do equipamento foi resfriada até 18 °C e, em seguida, sofreu um aquecimento de 5 °C por minuto até se atingir a temperatura de 140 °C. Enquanto esse aquecimento acontecia, um laser de 405 nm excitava a amostra que, por sua vez, emitia e era captado por uma fibra óptica que registrava o comportamento do espectro de emissão do material e registrava ao longo do tempo.

Figura 37 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1300HR – 5h.





Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

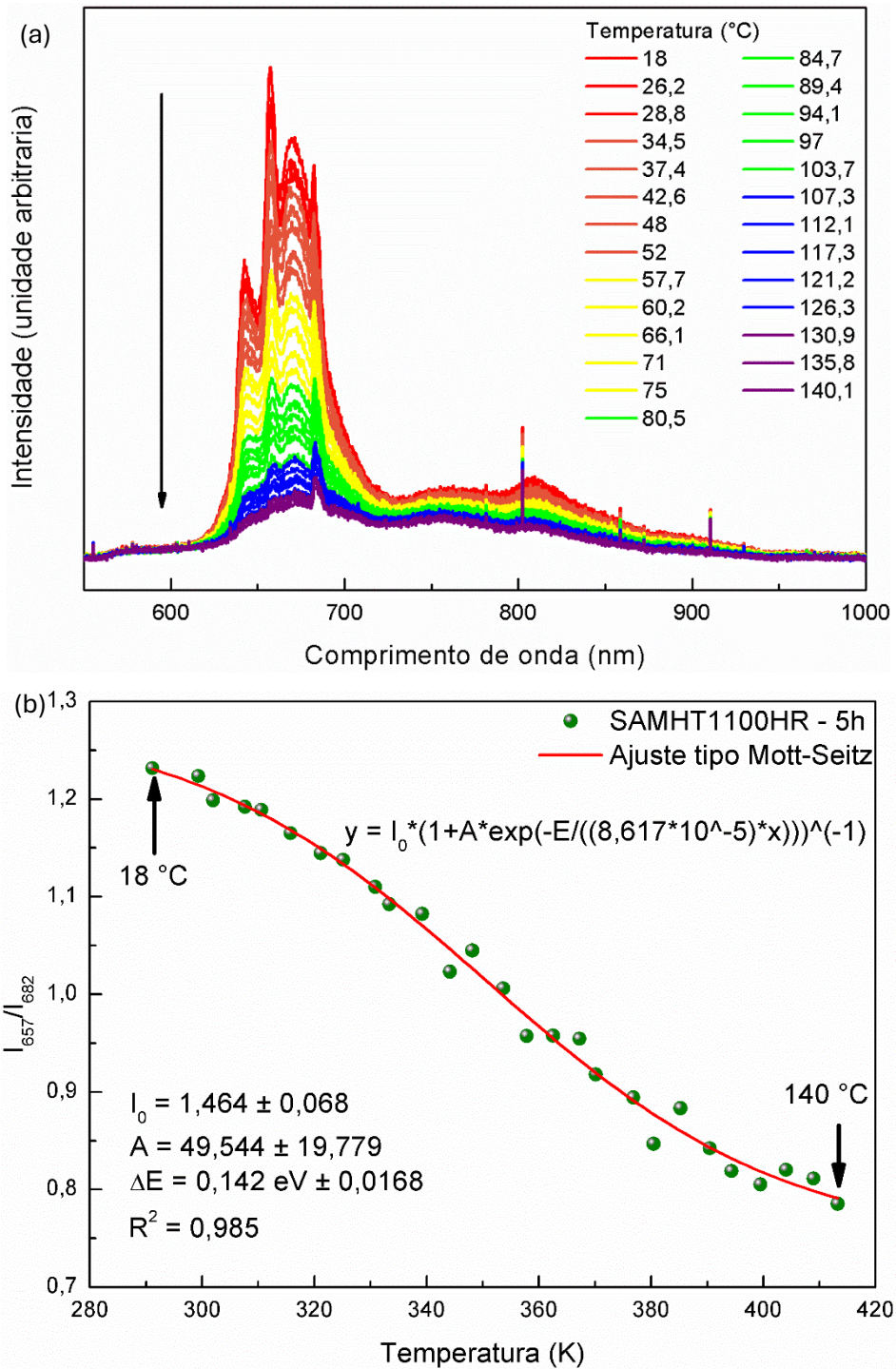
Nesse espectro, assim como no de PL apresentado anteriormente, é possível observar as mesmas emissões atribuídas ao íon Mn^{4+} , com o surgimento de um novo pico centrado em 692 nm, aproximadamente. Esse pico é conhecido como *zero phonon line* (ZPL). É uma transição eletrônica entre dois estados excitados eletronicamente sem que tenha a participação de fônons, ou seja, sem que haja o acoplamento vibracional com a rede cristalina (29). Assim, levou-se em conta a

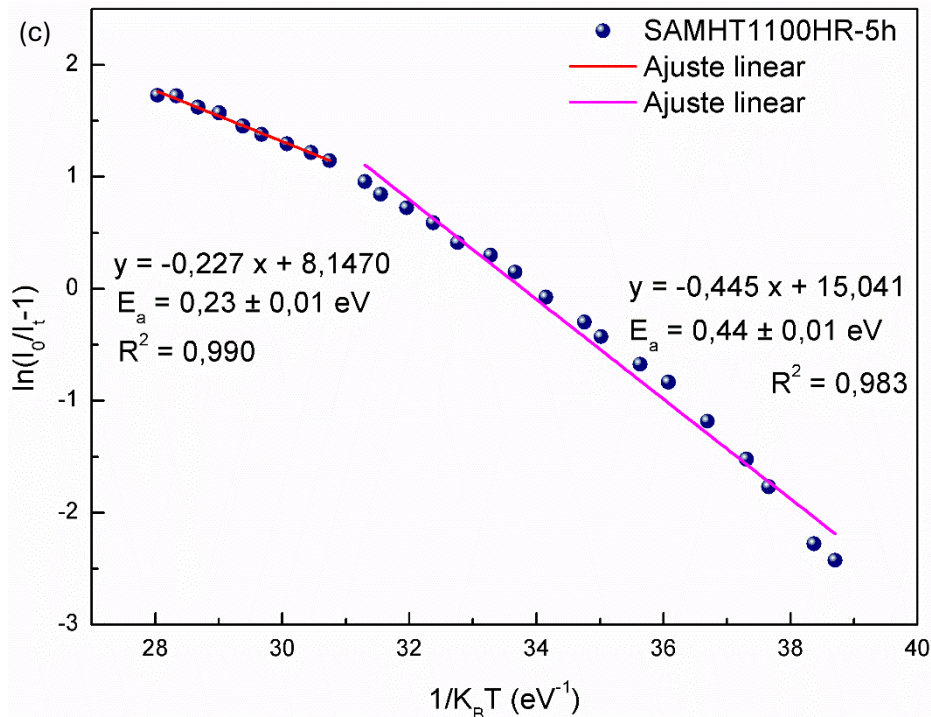
emissão em 657 nm (I_{657}) e a ZPL em 691 nm (I_{691}). Com isso, fez-se a razão de I_{657} por I_{691} , possibilitando, assim, encontra-se o valor do FIR. Com esse valor encontrado, foram plotadas essa razão em função da temperatura, em Kelvin, dos pontos correspondentes resultando na Figura 37 (b). Essa razão foi feita pois, como as mudanças na relação de intensidade com a temperatura são independentes da potência da fonte e, se acontece para um dos picos acontecerá para o outro igualmente e isso gera um aumento da sensibilidade da medição e a estabilidade do sensor (35). Com isso, como é mostrado pela Figura 37 (b), é registrado o comportamento do FIR durante o aumento da temperatura. É notório que, perto da temperatura ambiente, o material não possui um comportamento linear. Comportamento quase linear irá surgir, como é indicado no gráfico, por volta de 320 K, isto é, por volta de 46 °C. Esse comportamento linear se mantém até, aproximadamente, 370 K, onde o material volta a apresentar um comportamento não linear. Partindo do FIR, ao aplicar um ajuste do tipo Arrhenius devido ao modelo de Mott-Seitz, encontramos um gráfico que nos permite encontrar o valor da variação da energia de ativação. Esse gráfico está exposto na Figura 37 (c). Analisando o gráfico, é notório a presença de duas retas, uma para as temperaturas mais baixas e outra para as temperaturas mais elevadas. Essas separações em duas retas é um indicativo de que, na verdade, o material possui duas estruturas diferentes que estão emitindo. Iniciando pelas temperaturas mais baixas indicada pelo ajuste na cor azul, tem-se que a energia de ativação encontrada é de 0,513 eV, enquanto, para as temperaturas mais elevadas (vermelho), o valor da variação para a energia de ativação é em torno de 0,239 eV. A existência desses dois valores sugere que há a emissão de dois materiais diferentes. Isso corrobora o que foi apresentado nas análises de DRX, uma vez que existe uma quantidade significativa de $SrAl_2O_4$ na estrutura do material, que também é responsável pela emissão. Esses valores sugerem o quão rápida a razão entre as duas emissões varia conforme há o aumento da temperatura.

Por sua vez, para a amostra SMHT1100HR – 5h o comportamento já é um pouco diferente. Como mostra a Figura 38 (a), o espectro também diminui a intensidade conforme há o aumento da temperatura, porém, o que é importante ressaltar, é que ele possui uma grande influência na região do infravermelho. Fato esse que não é observado na análise de PL e não é visto para a amostra SAMHT1300HR – 5h. Esse aumento na região do infravermelho está associado a formação de fases secundárias e, também, pelo grau de cristalinidade inferior quando

comparada com a outra amostra. A Figura 38 (b) mostra também o FIR, ilustrando que o comportamento do material conforme aumenta a temperatura segue o modelo de Mott-Seitz,

Figura 38 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1100HR – 5h.



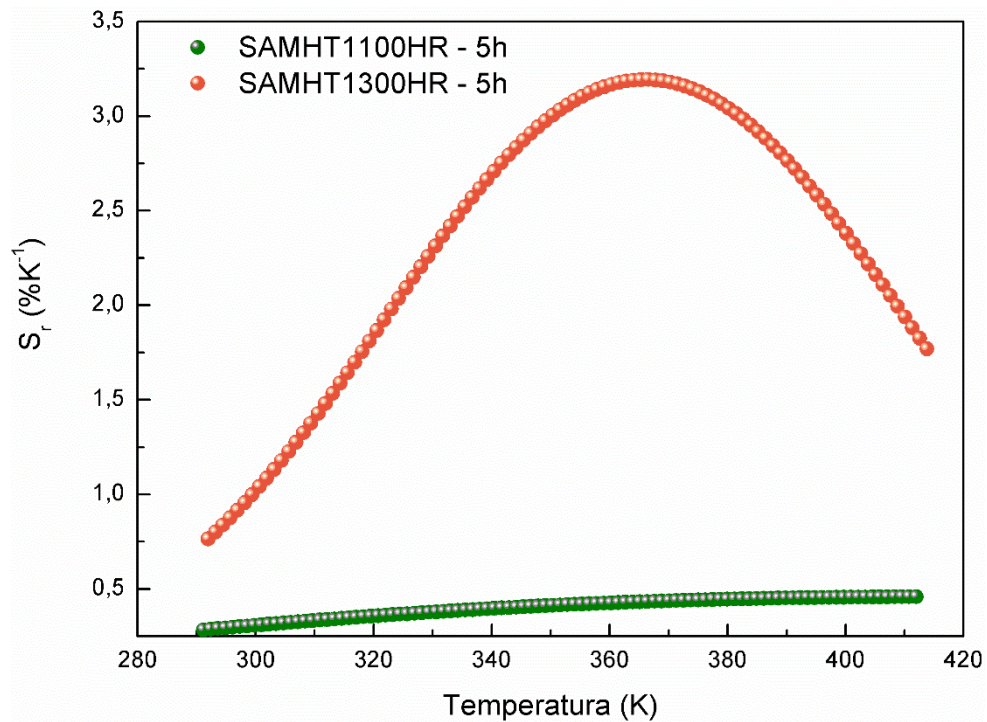


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Por sua vez, a Figura 38 (c) mostra o ajuste linear em escala logarítmica para as razões dos picos de emissão 657 e 692 nm. Com a aplicação da equação 1, fica perceptível que há, na verdade, duas curvas associadas. A curva do ajuste linear na cor magenta, indica a emissão do material na estrutura cristalina do $SrAl_2O_4$, muito presente na estrutura conforme foi indicado pelo DRX, Figura A1 localizada no Apêndice. Já o ajuste em vermelho indica a emissão do material já na fase cristalina do $SrAl_{12}O_{19}$.

Dessa forma, comparando as medidas apresentadas aqui, é verificável que conforme houve a diminuição da temperatura na síntese, a energia de ativação, sendo essa a energia necessária para que o elétron se acople com fônons e perca energia de forma não radiativa, isso porque quanto maior a energia, mais difícil diminuir a intensidade de emissão em função da temperatura. Isso está associada com o grau de cristalinidade da amostra que interfere diretamente na intensidade de emissão que o material apresentará. Além disso, no quesito de estabilidade térmica do material, entre esses dois que foram analisados, o que possui a maior estabilidade é o SAMHT1300HR – 5h, uma vez que possui as energias de ativação maiores, o que mostra uma estabilidade térmica melhor. Com esses dados, foi-se possível encontrar os valores da sensibilidade relativa para as amostras, como mostra a Figura 39.

Figura 39 - Sensibilidade relativa para as amostras SAMHT1300HR – 5h e SAMCP1300HR – 5h.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

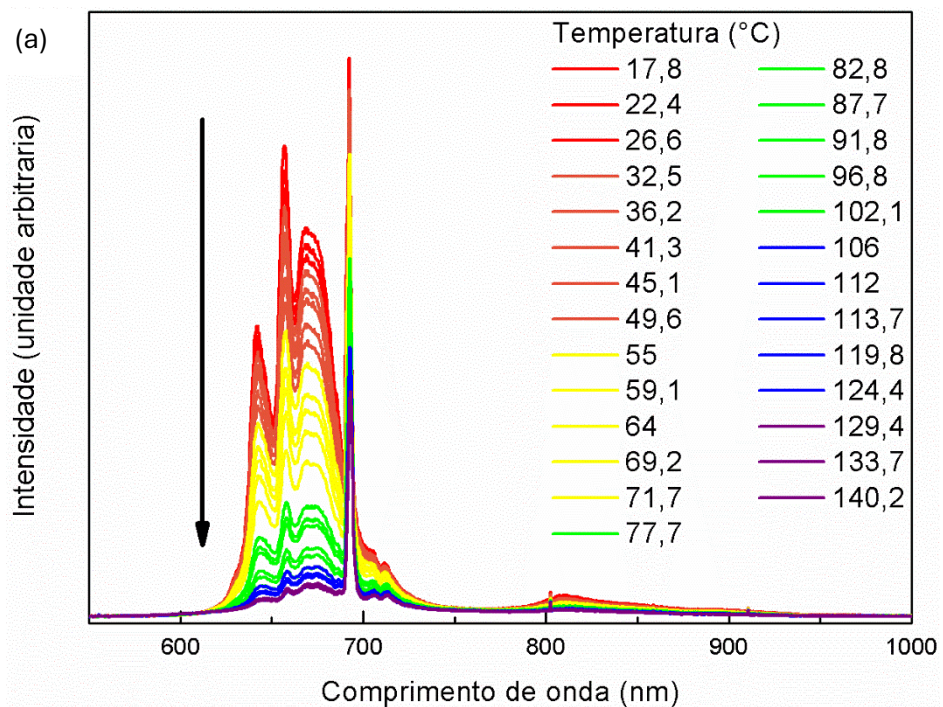
Na Figura 39, analisando a curva da amostra SAMHT1300HR – 5h, é possível verificar que a sensibilidade relativa do material em torno de $3,2 \text{ \%K}^{-1}$ quando a amostra se encontra em uma temperatura aproximada de 366 K, sendo, então, que é essa temperatura na qual a fluorescência do material é mais sensível à temperatura (35). Por sua vez, analisando a curva para a amostra SAMHR1100HR – 5h, é notório que a sensibilidade relativa do material está por volta de $0,5 \text{ \%K}^{-1}$ ao atingir a temperatura aproximada de 405 K. Assim, conclui-se que, embora ambas as amostras apresentem sensibilidade relativa em faixas de temperatura próximas, os valores obtidos são bastante discrepantes. Isso indica que a amostra preparada pelo método hidrotermal apresenta sensibilidade relativa superior quanto maior for a sua temperatura de síntese. Assim, analisando a Tabela 1 presente na seção 2.5 *Temperatura e luminescência – Termometria óptica*, observa-se que a luminóforos de terra rara como no caso do $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ é a única terra rara que possuiu uma sensibilidade relativa maior do que o SAMHT1300HR – 5h. Por sua vez, na parte de metais de transição, já é notável que o material apresentado nesse trabalho apresenta um valor de S_R mais eficiente do que foi apresentado em outros trabalhos, uma vez que o $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ apresentados por eles possuiu uma sensibilidade de apenas $0,27 \text{ \%K}^{-1}$, enquanto neste trabalho o SAM a temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ já apresentou

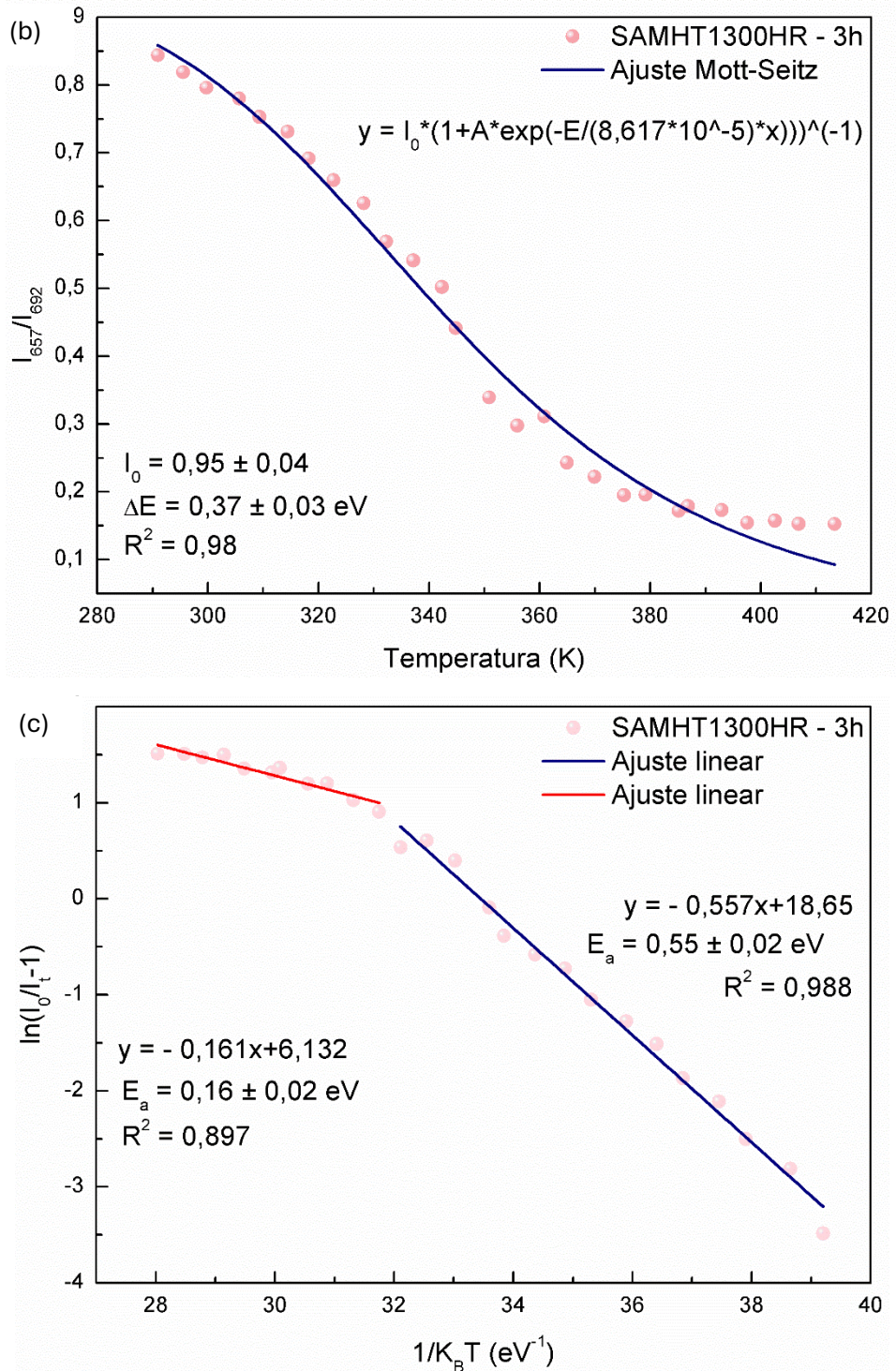
uma S_R de $0,5 \%K^{-1}$. Assim, mostra-se que os métodos de síntese são eficientes para a formação de materiais sensíveis em temperaturas elevadas. Com isso, a próxima etapa do trabalho foi realizar a comparação da termometria óptica variando-se o tempo de exposição da amostra ao tratamento térmico.

4.4.2 Análise de termometria óptica dos materiais variando o tempo de síntese

Assim como apresentado na análise anterior, foi realizada uma comparação entre a termometria óptica das amostras. Como a amostra SAMHT1300HR – 9h já foi apresentada, serão mencionadas apenas as informações necessárias para que se possa ter a compreensão ao longo da discussão.

Figura 40 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão da amostra SAMHT1300HR – 3h.





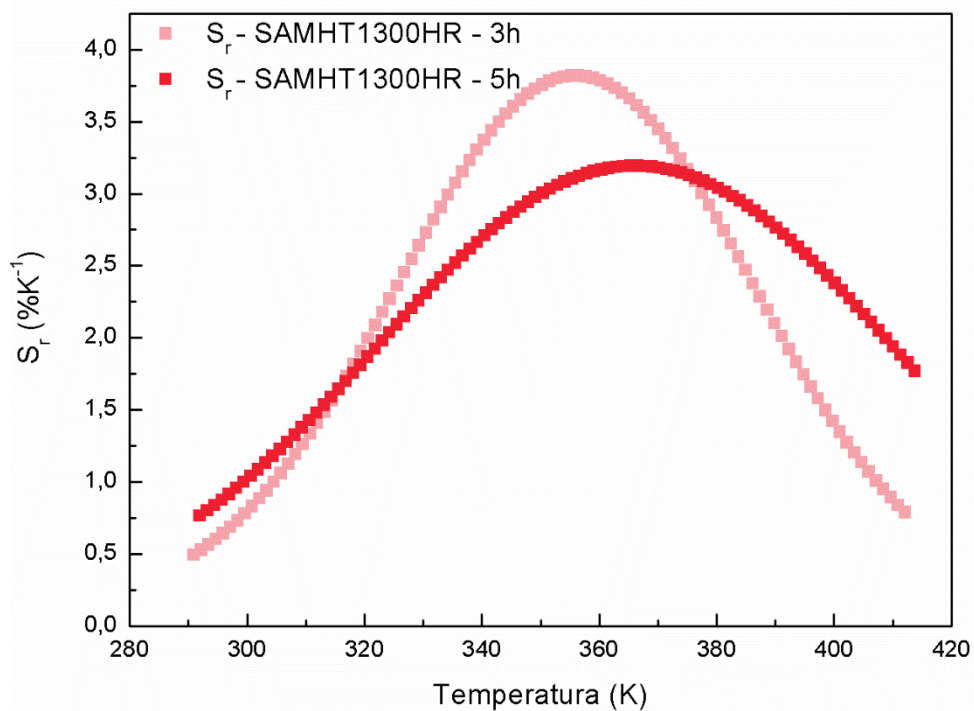
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A Figura 40 (a) expõem a queda da luminescência com o aumento da temperatura mostrando um comportamento semelhante ao apresentado antes tendo apenas uma queda mais linear. A Figura 40 (b) apresenta a diminuição da luminescência conforme há o aumento de temperatura. Porém, a Figura 40 (c) permite visualizar um comportamento diferente dos materiais. Enquanto para a amostra com maior tempo mostra um comportamento linear, para a amostra de 3 horas isso não se

repete totalmente. É nítida que há duas contribuições que, como já foi mencionada, será contribuição tanto da fase desejada como de fases secundárias. O ajuste em azul, para temperaturas mais baixas, é perceptível que há uma contribuição da fase SrAl_2O_4 , que está presente no material de acordo ao DRX. Já, para temperatura maiores, o ajuste linear em vermelho, existe a contribuição da fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Assim como nas amostras anteriores, foram realizadas as medidas de sensibilidade relativa, com seus resultados expostos na Figura 41. Iniciando pela sensibilidade relativa da amostra SAMHT1300HR – 5h, o seu valor de S_r é de $3\ \%K^{-1}$ ao atingir a temperatura de 366 K.

Figura 41 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMHT1300HR – 3h e SAMHT1300HR – 5h.



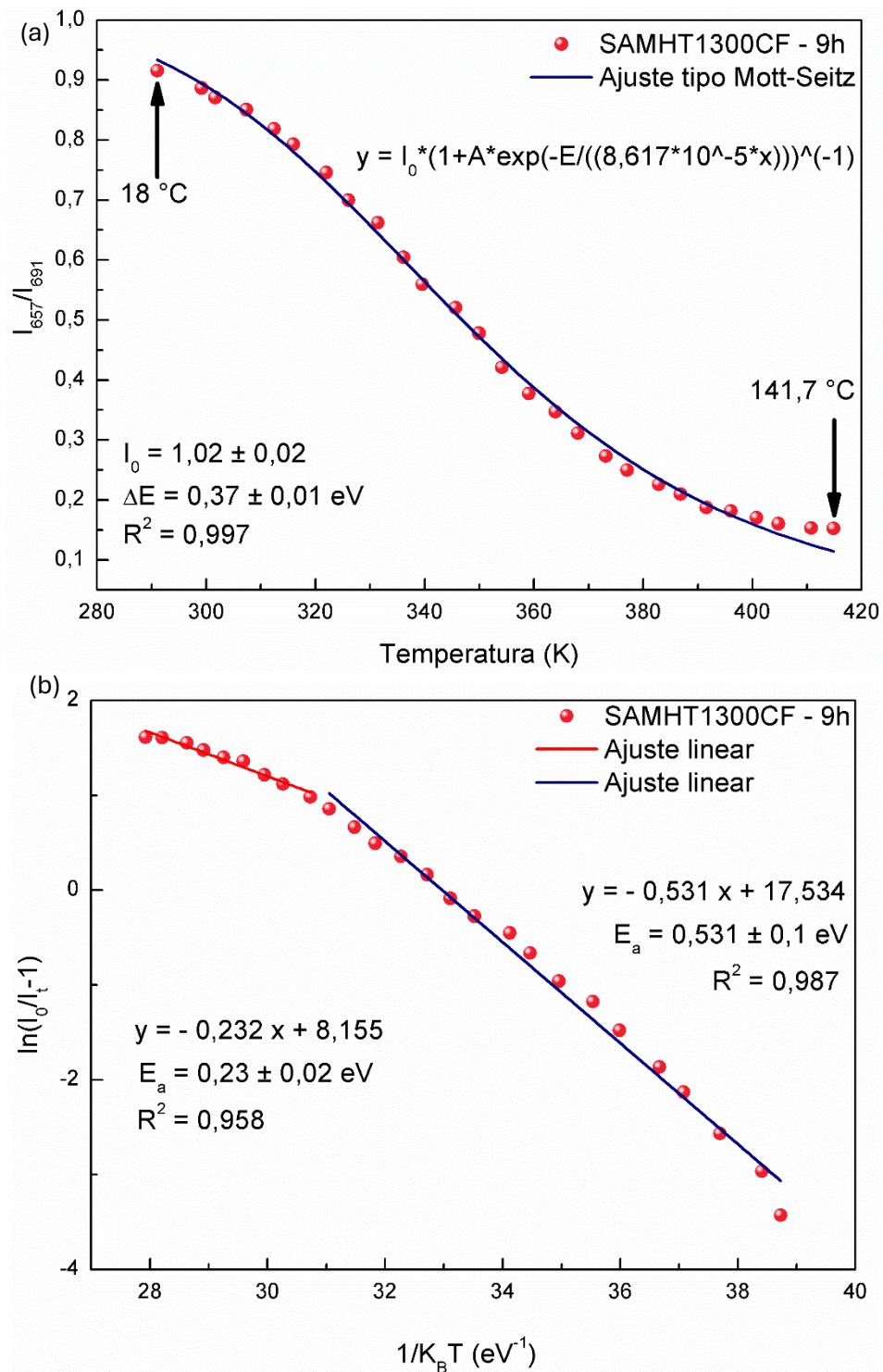
Agora, para a amostra SAMHT1300HR – 3h, é observado que o valor da sensibilidade relativa é maior do que a amostra mencionada anteriormente, atingindo um valor de $3,8\ \%K^{-1}$ quando está na temperatura aproximada de 355 K. Porém a amostra com menor tempo de síntese demonstra maior sensibilidade. Esse comportamento pode estar relacionado à presença mais significativa de fases secundárias ou à maior heterogeneidade estrutural, que favorecem a resposta óptica do material. Da mesma forma que foi discutida na análise anterior, os dois materiais sintetizados mostraram uma sensibilidade relativa maior do que a que está presente na Tabela 1, sugerindo assim um método de síntese mais eficiente na formação de

termômetros ópticos. Com isso, o próximo passo é analisar a termometria óptica comparativa entre os métodos de síntese.

4.4.3 *Análise de termometria óptica dos materiais variando o método entre CP e HT*

Assim como para as amostras anteriores, a amostra SAMHT1300CF – 9h mostra um comportamento característico quando é realizada a medida de termometria óptica, como mostra a Figura 42 (a). Inicialmente, em temperaturas próximas à ambiente, o comportamento da emissão não é linear. No entanto, a partir de aproximadamente 35 °C (310 K), o material passa a exibir um comportamento linear, que se mantém até cerca de 106 °C (380 K), sugerindo uma resposta linear em faixas de temperatura intermediárias. Em temperaturas acima de 107 °C, o material volta a ter o comportamento que apresentou no início. Com isso, foi aplicada a propriedade logarítmica na curva onde resulta em uma curva próxima de linear, como mostra a Figura 42 (b). Esse comportamento reforça a presença de duas fases emissoras distintas, como discutido anteriormente. Com isso, para as temperaturas mais baixas, o ajuste linear em azul mostra a contribuição da fase referente ao SrAl_4O_7 , enquanto nas temperaturas mais elevadas (curva vermelha), predomina a emissão da fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Analisando o espectro da curva do SrAl_4O_7 , é notável que o ajuste de 0,987 é condizente, já que o material não possui uma linearidade muito boa no começo da análise – como mencionada na análise da figura (a). A energia de ativação retirada foi de 0,531 eV, indicando a barreira energética que precisa superar. Para a fase desejada, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, a energia de ativação foi de 0,232 eV, valor compatível com os dados apresentados anteriormente. Esse valor mais elevado pode ser atribuído à maior intensidade de emissão do material, uma vez que emissões mais intensas requerem maior energia para superar os processos não radiativos.

Figura 42 - (a) FIR em função da temperatura para a amostra SAMHT1300CF – 9h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMHT1300CF - 9h.

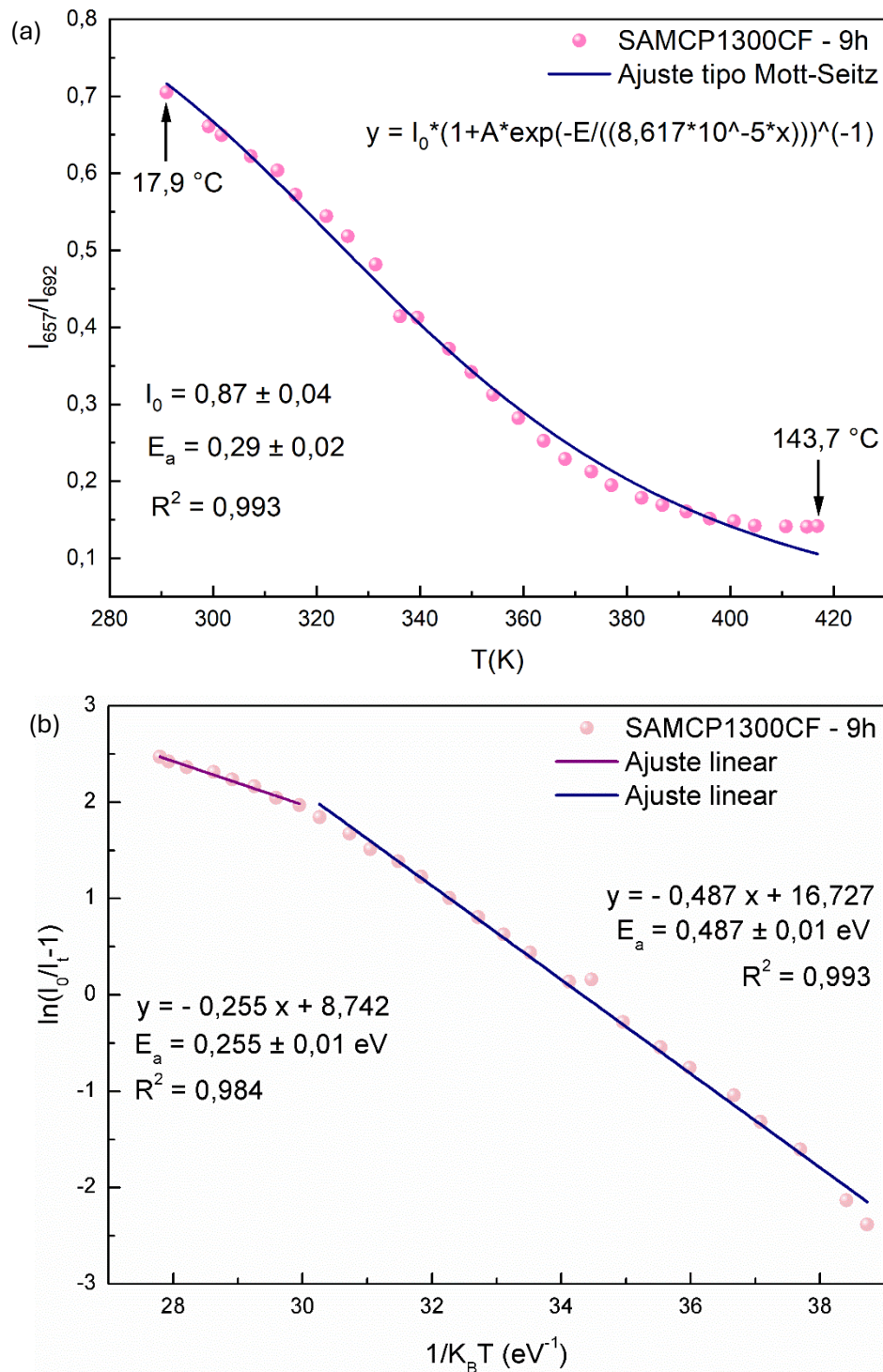


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Por sua vez, a Figura 43 (a) expõem as análises do material sintetizado pelo método de co-precipitação também para 9 horas de duração. Analisando o FIR, as conclusões que se chega são um pouco diferentes às apresentadas para a amostra de hidrotermal. Nela, um comportamento mais linear é apresentado quando o material

se inicia próximo da temperatura ambiente, preservando este comportamento até temperaturas mais elevadas, em torno de 101 °C (375 K).

Figura 43 - (a) FIR em função da temperatura para a amostra SAMCP1300CF – 9h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300CF - 9h.

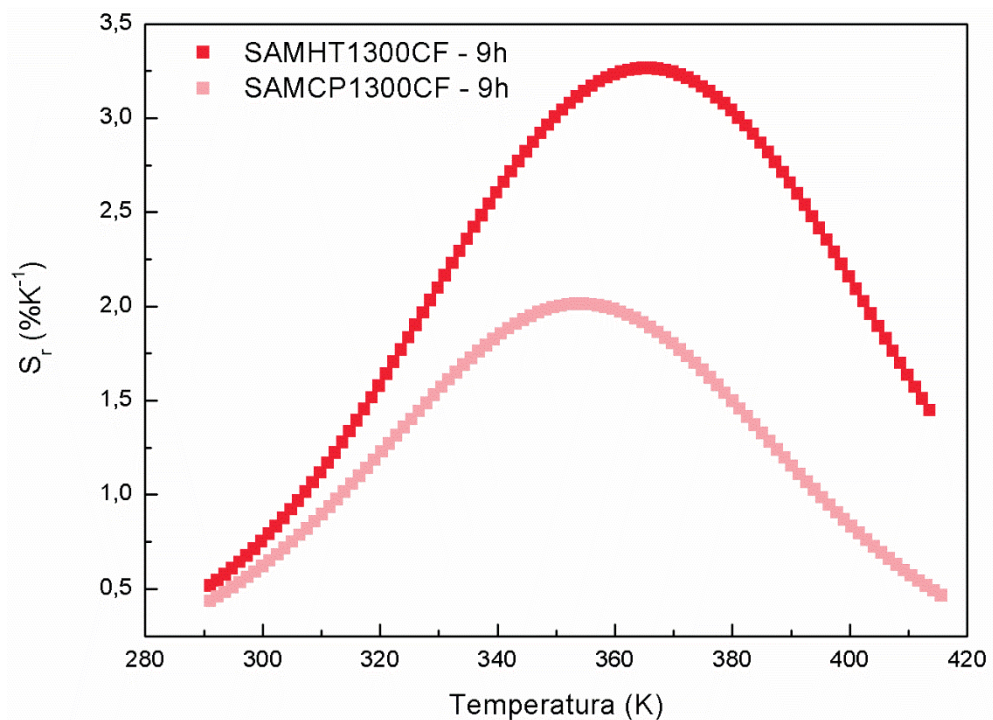


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Porém, analisando agora o a Figura 43 (b), é notável que o \ln do FIR apresenta também dois comportamentos. Esses comportamentos são atribuídos as duas fases

dos materiais que estão emitindo. Para a curva azul, a emissão é atribuída a fase SrAl_4O_7 , com a energia de ativação ocorrendo em torno de 0,487 eV, enquanto, para a curva em vermelho, referente a fase do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, a energia de ativação é próxima de 0,255 eV. Com isso, comparando as amostras SAMHT1300CF – 9h e SAMCP1300CF – 9h, é possível concluir que as energias de ativação são próximas, mas ainda com o valor da amostra preparada pelo tratamento de hidrotermal um pouco superior. Além disso, a presença de fases secundárias, mais abundantes na amostra obtida por co-precipitação, pode contribuir para a menor variação de PL x T. Agora, a próxima etapa consistiu em analisar a sensibilidade relativa (S_r) do material.

Figura 44 – Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMHT1300CF – 9h e SAMCP1300CF – 9h.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

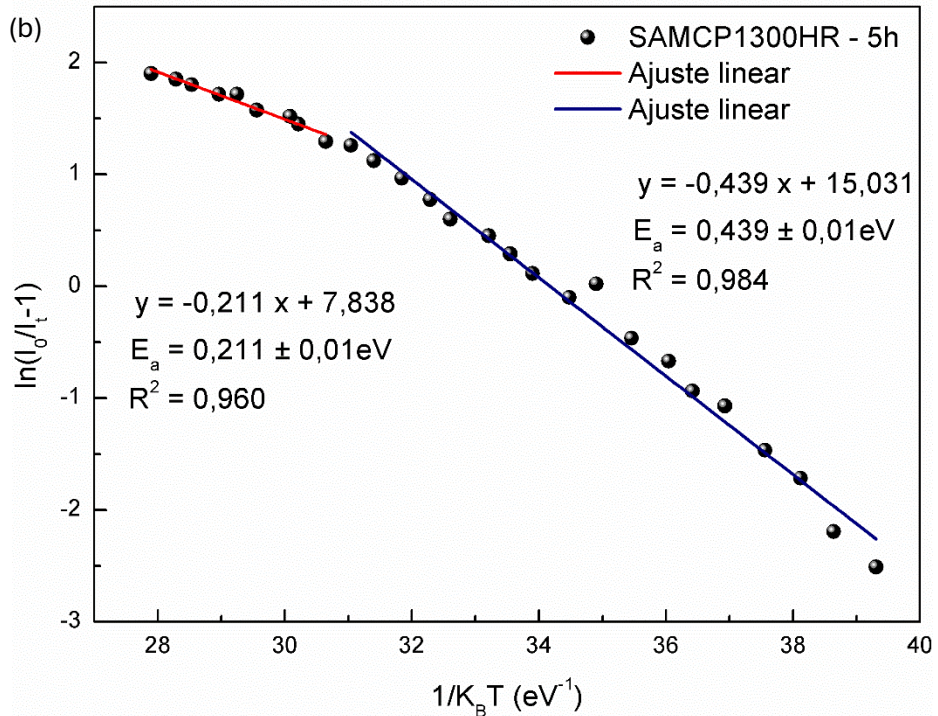
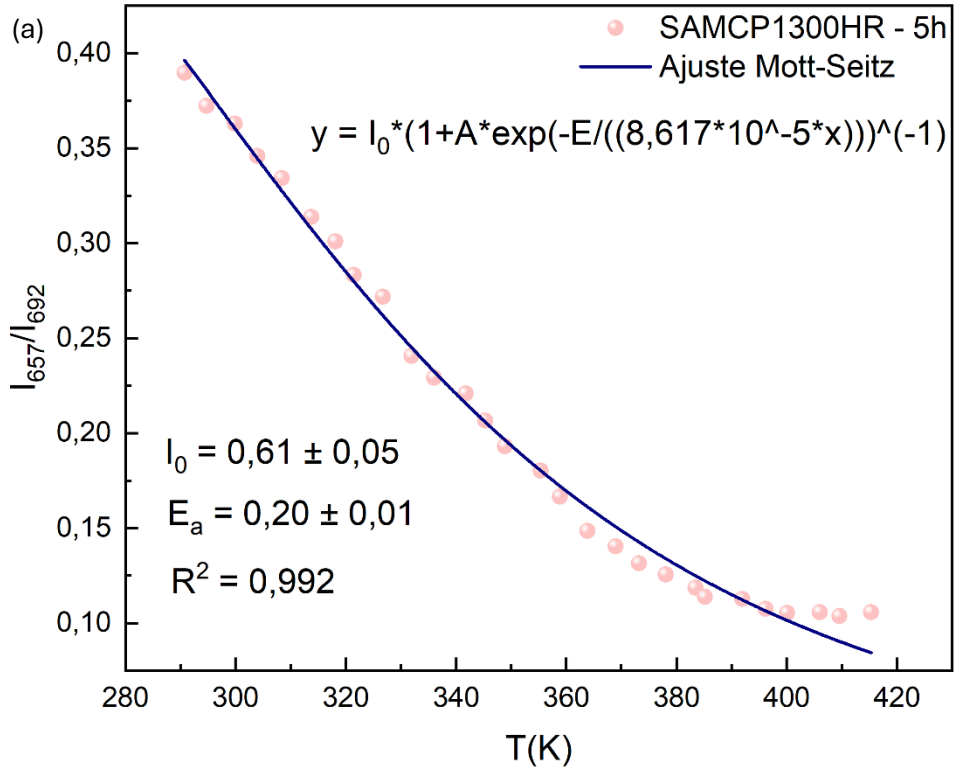
Assim, analisando a Figura 44, é possível verificar que a sensibilidade relativa dos materiais em questão. Para a curva do SAMHT1300CF – 9h, identificada por uma cor mais intensa no gráfico, a sensibilidade relativa se dá em torno de 365 K com o pico em torno de 3,25 %K⁻¹. Por sua vez, a sensibilidade do material SAMCP1300CF – 9h tem o seu máximo em torno de 353 K, com sensibilidade relativa em torno de 2 %K⁻¹, mostrando, então, que é por volta dessa temperatura que haverá a maior mudança da fluorescência do material. Esses resultados indicam que, embora ambas as amostras apresentem energias de ativação próximas, a sensibilidade relativa difere

de forma significativa. Dessa forma, conclui-se que a amostra SAMHT1300CF – 9h apresenta desempenho superior em termos de termometria óptica e sensibilidade, sendo, portanto, mais eficiente para aplicações nessa área.

4.4.4 Análise de termometria óptica dos materiais variando a taxa de aquecimento

Para a amostra SAMCP1300HR – 5h, exposto na Figura 45 (a), é visível que o comportamento do FIR em função da temperatura se inicia de forma linear próximo à temperatura ambiente, mantendo-se assim até perto de 365 K (91 °C). Esse comportamento é diferente dos materiais apresentados até o momento. Uma possível justificativa dessa linearidade inicial está na presença de maiores quantidades de fases secundárias, especificamente o SrAl_4O_7 , conhecida por emitir em faixas de temperatura mais baixas. Com isso, analisando o gráfico do logaritmo do FIR, na Figura 45 (b), é perceptível que há a presença de duas fases responsáveis pela emissão – sendo esse outro fator que confirma tanto o DRX como a análise anterior. As energias de ativação para a curva ajustada com a cor azul, exibe um valor de 0,439 eV, valor próximo de materiais que foram expostos anteriormente neste trabalho. Por sua vez, para a curva ajustada na cor vermelha, a energia de ativação é de 0,211 eV, sendo ele também próximo de outros materiais apresentados. Essas semelhanças indicam que os materiais analisados possuem características estruturais semelhantes, com pequenas variações atribuídas à presença de fases espúrias.

Figura 45 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300HR – 5h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300HR – 5h.



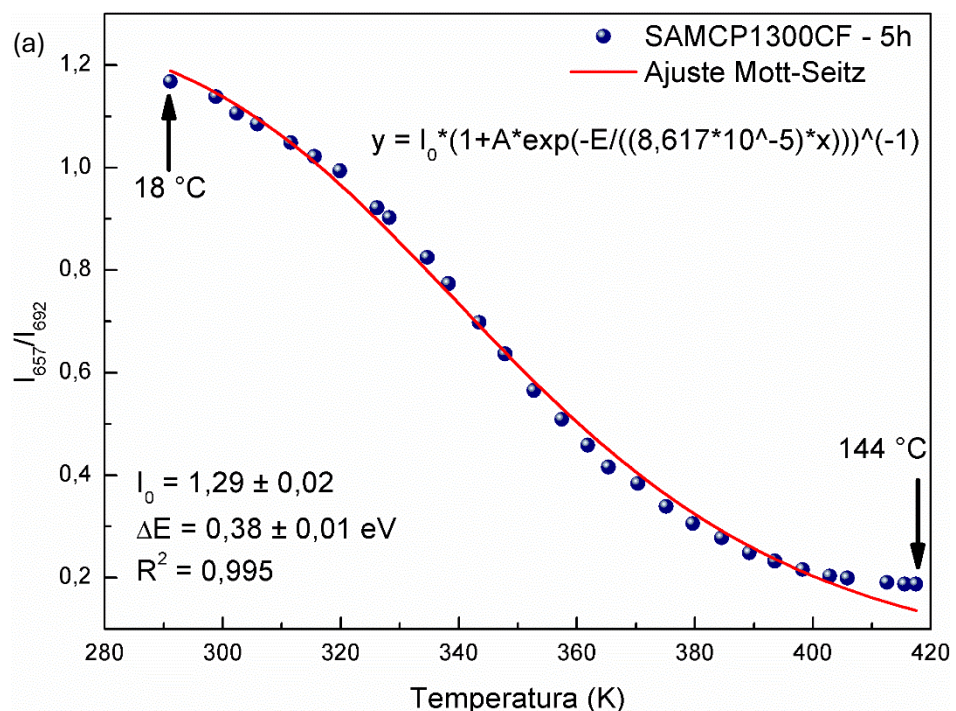
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

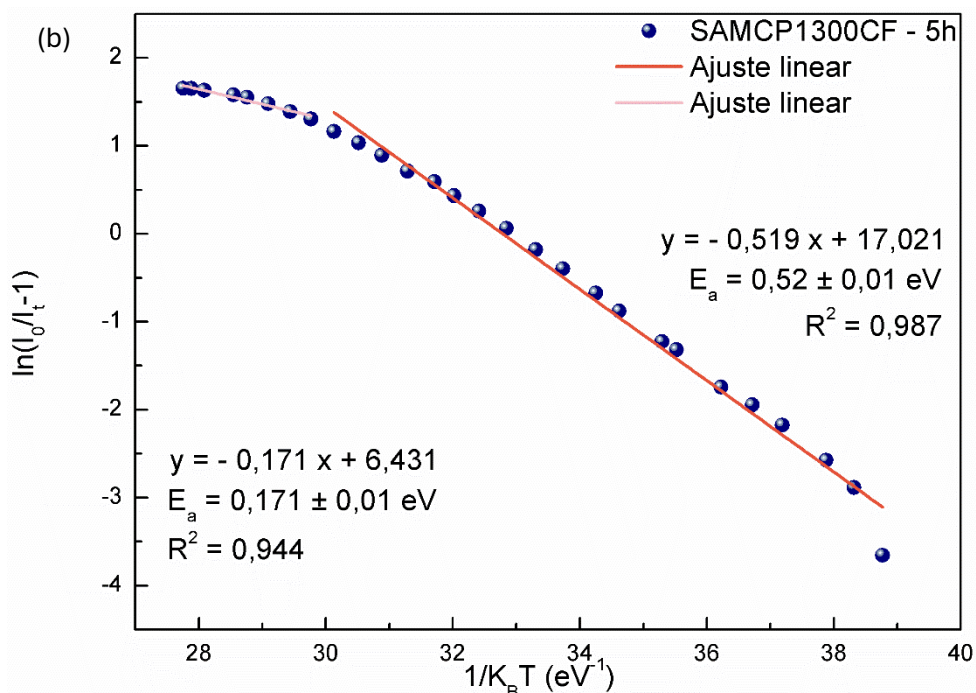
Para comparar os efeitos das taxas de aquecimento na termometria óptica, foi analisada a amostra SAMCP1300CF – 5h, com os seus resultados apresentados na

Figura 46. Iniciando pela Figura 46 (a), é perceptível que a curva é ligeiramente diferente daquela apresentada para o método de alta taxa de aquecimento. Neste caso, já é distinguível que o comportamento do material não começa de forma linear, mas se torna assim quando o material atinge uma temperatura aproximada de 46 °C (320 K), perdendo esse comportamento próximo de 86 °C (360 K).

Agora, a Figura 46 (b) mostra um comportamento semelhante ao material anterior. A curva ajustada em vermelho mostra a energia de ativação por volta de 0,519 eV, enquanto a curva em rosa clara mostra a energia de ativação próxima de 0,171 eV. Essa discrepância entre os valores apresentados pode ser atribuída ao tipo de síntese. Como evidenciado nas análises de DRX, o método convencional (CF) demonstrou maior eficiência na obtenção de materiais com menor quantidade de fases secundárias em comparação ao método HR, reforçando sua superioridade na síntese. Ou seja, esse é outro corroborador no fato de que o método convencional é mais eficiente na obtenção do material.

Figura 46 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300CF – 5h. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300CF – 5h.

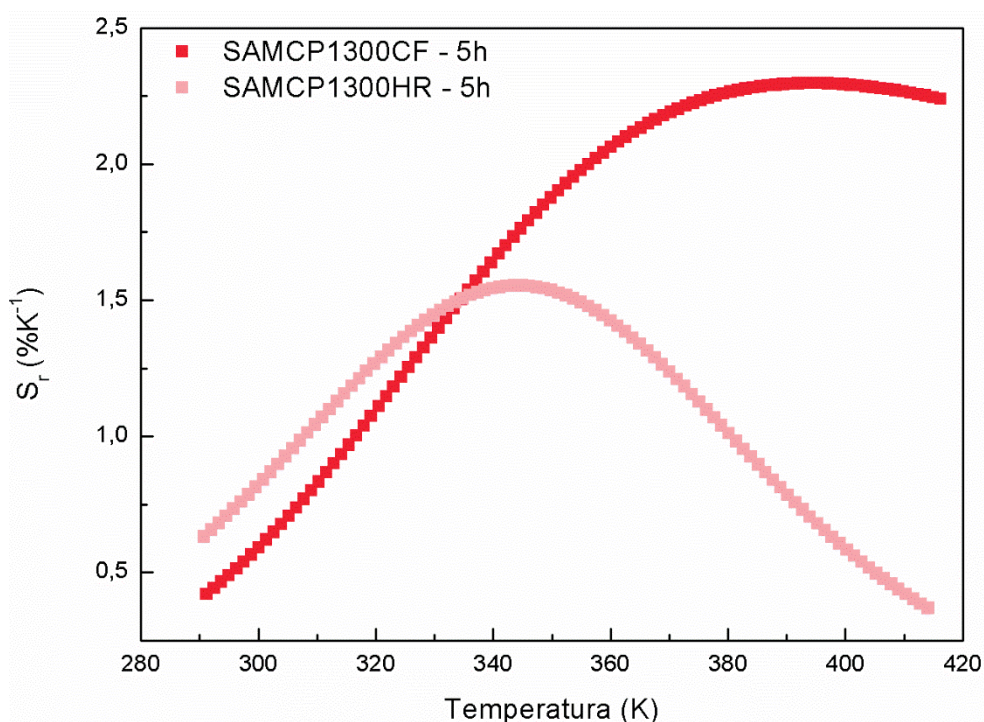




Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Com bases nesses resultados, foi realizada a análise de sensibilidade relativa dos materiais, conforme apresenta a Figura 47. A sensibilidade relativa para a amostra CF é um pouco diferente do que foram apresentadas até o momento. A curva do material possui o seu ponto mais acentuado na região do 121 °C (395 K), com o valor da sensibilidade em torno de 2,3 %K⁻¹. Esse resultado sugere que o material apresenta maior sensibilidade em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a amostra sintetizada pelo método HR apresenta um comportamento distinto. Seu ponto de sensibilidade máxima ocorre em torno de 71 °C (345 K), com valor de aproximadamente 1,5 %K⁻¹. Esses dados indicam que, embora ambos os materiais sejam sensíveis à temperatura, o método CF proporciona maior sensibilidade em faixas térmicas mais elevadas, reforçando sua possibilidade na aplicação em termometria óptica. Assim, como já foi mencionado em outras discussões, essa diferença nos valores das sensibilidades relativas estão associadas com o método de síntese. Isso ocorre, pois, as amostras feitas com o tratamento térmico convencional fazem com que o material sofra a rampa de aquecimento característica e permaneça na temperatura pelas 5 horas inteiras. Já as amostras sintetizadas pela alta taxa de aquecimento, o material terá um tempo diferente na temperatura desejada – que influência nas quantidades de segundas fases, luminescência e sensibilidade relativa do material

Figura 47 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMCP1300CF – 5h e SAMCP1300HR – 5h.

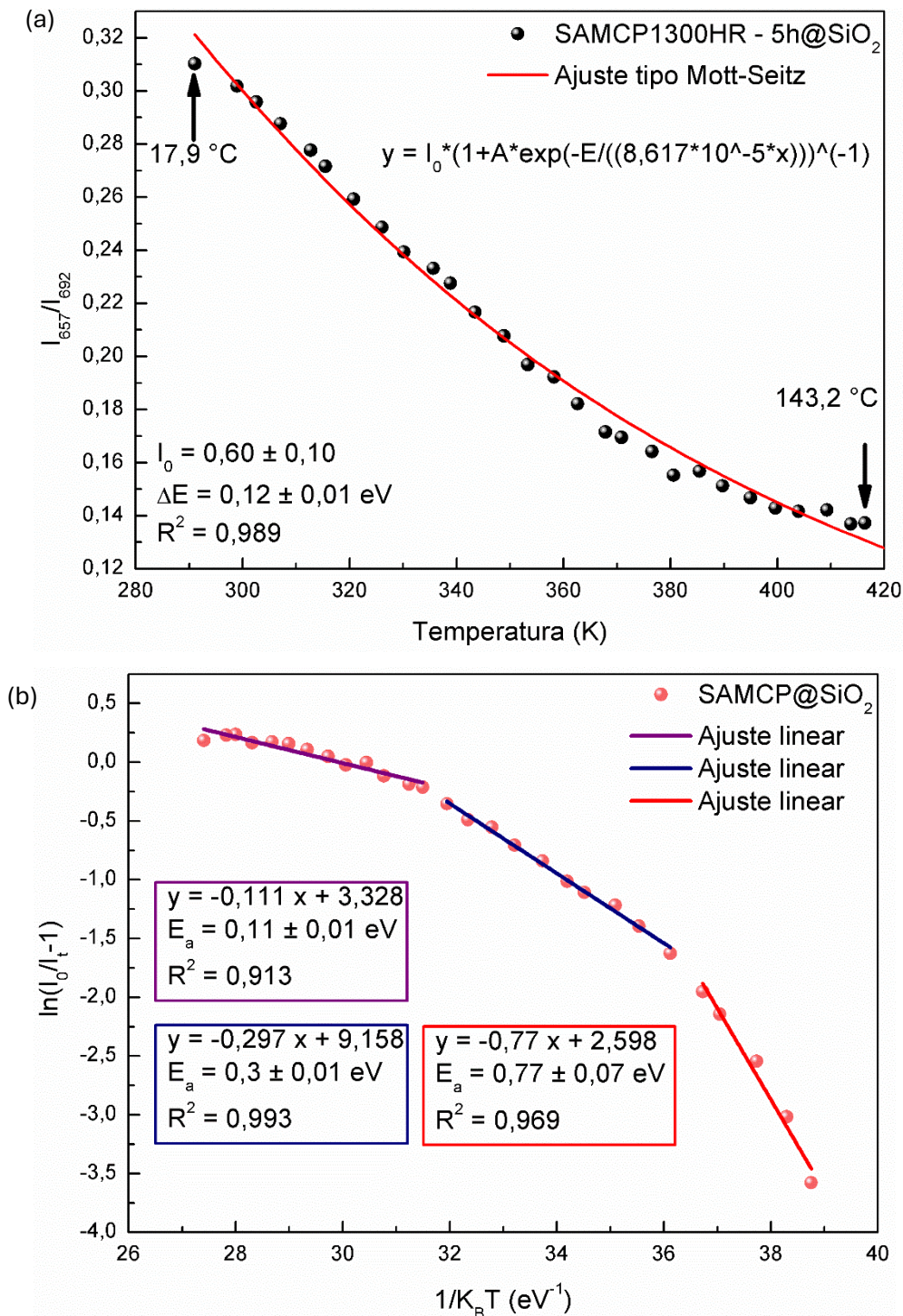


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

4.4.5 Análise comparativa de termometria óptica entre o revestimento de SiO_2 e sem o revestimento

Como a amostra SAMCP1300HR – 5h foi apresentada na seção 4.3.11, esta seção traz apenas as informações necessárias para relacioná-la à amostra revestida, no contexto da discussão. Ao analisar a amostra SAMCP1300HR – 5h@ SiO_2 , é observável que, pela Figura 48 (a), quando se investiga a razão da intensidade entre 657 nm e 692 nm, o comportamento do material inicia-se de forma linear a partir da temperatura ambiente, em 17,9 °C (291 K), mantendo esse comportamento até próximo de 97 °C (380 K), onde ele começa a apresentar um comportamento inclinado. Esse comportamento é um indicador que o material é termicamente sensível até a temperatura próxima de 100 °C.

Figura 48 - a) Sensibilidade absoluta e relativa para a amostra SAMCP1300HR – 5h@SiO₂. (b) Ajuste Mott-Seitz para a amostra SAMCP1300HR – 5h@SiO₂.

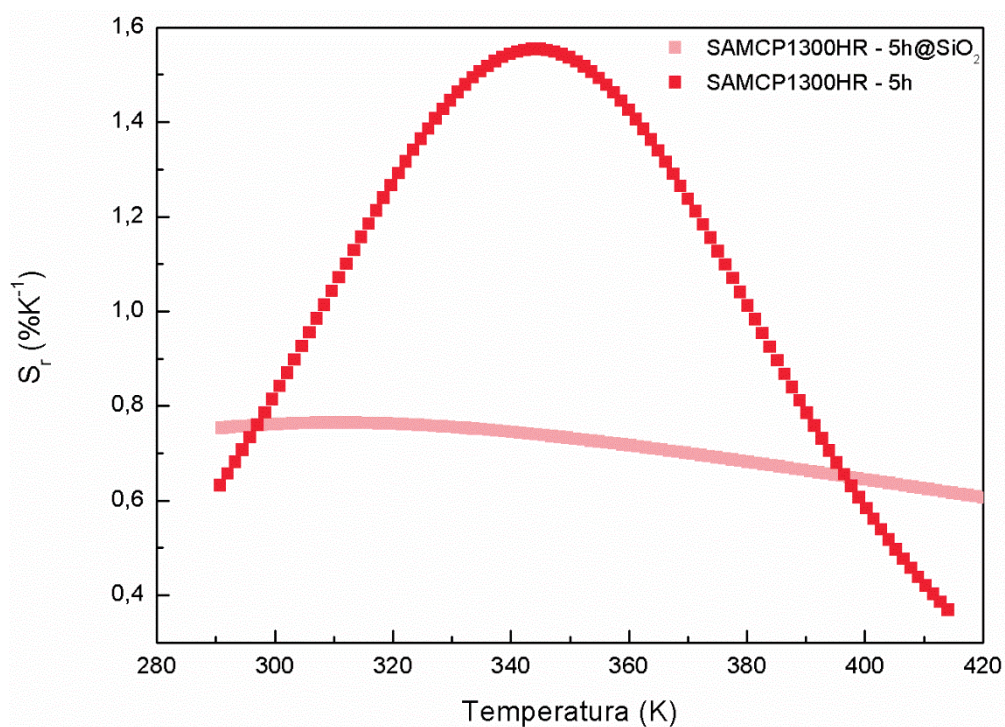


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A Figura 48 (b) expõem o comportamento do material ao se analisar o logaritmo da razão de intensidades em função do inverso do $K_B T$. Comparando com a amostra SAMCP1300HR – 5h (Figura 46), nota-se uma diferença significativa: para ajustar a curva da amostra revestida, foi necessário aplicar três ajustes lineares — comportamento não observado anteriormente. Essa peculiaridade pode ser atribuída

ao revestimento de sílica, que está sendo apresentado pela curva em vermelho. Em seguida, o ajuste apresentado pela curva azul é referente ao SrAl_2O_4 , que, conforme mostrado pela análise de DRX na seção 4.2.1 ainda está presente no material. Por fim, em temperaturas mais elevadas, há o ajuste de curva na cor roxa que representa a emissão da fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. A Figura 49 mostra a sensibilidade relativa para os materiais em questão.

Figura 49 - Sensibilidade relativa comparando as amostras SAMCP1300HR – 5h e SAMCP1300HR – 5h@SiO₂.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

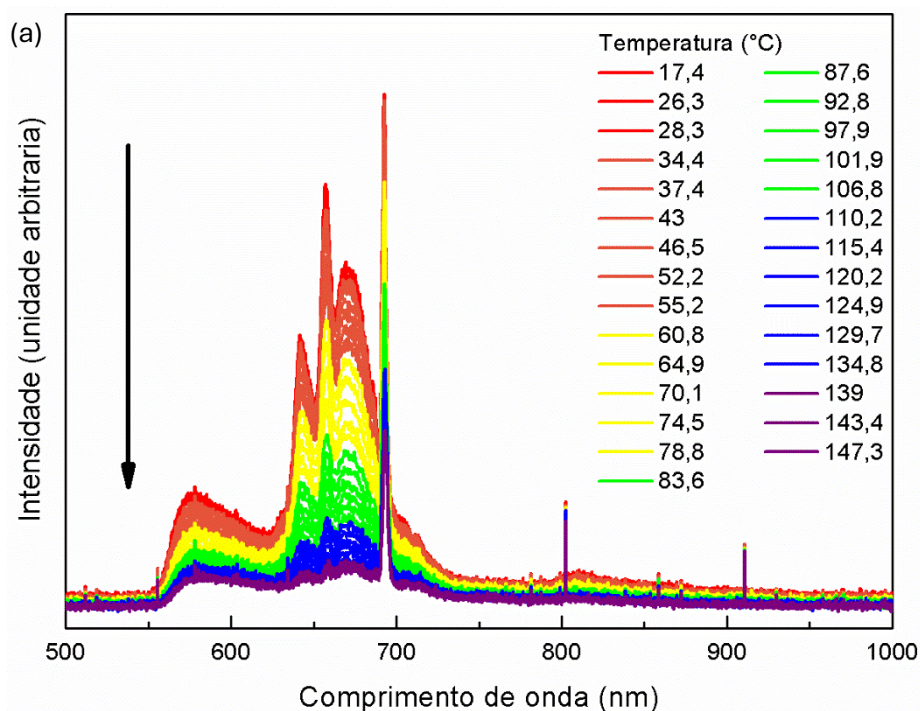
Como foi mencionado, a sensibilidade relativa do SAMCP1300HR – 5h ocorre em torno de 71 °C (345 K), com a sensibilidade máxima em torno de 1,5 %K⁻¹. Esse comportamento é nitidamente diferente para a amostra com o revestimento, uma vez que a S_r ocorre na faixa de 35°C (309 K) com o máximo da curva em torno de 0,76 %K⁻¹. Esse resultado sugere que o material sem o revestimento de sílica é mais eficiente do que o revestido. Apesar do material com revestimento ainda apresentar uma emissão, sua intensidade é inferior à das demais amostras (como visto na Seção 4.3.5), e sua termometria óptica e sensibilidade relativa também são menores. A soma desses fatores reforça a conclusão de que, neste caso, o revestimento com sílica não contribui na intensificação da luminescência do material. Como mencionado anteriormente, esses fatores podem estar relacionados a uma menor concentração

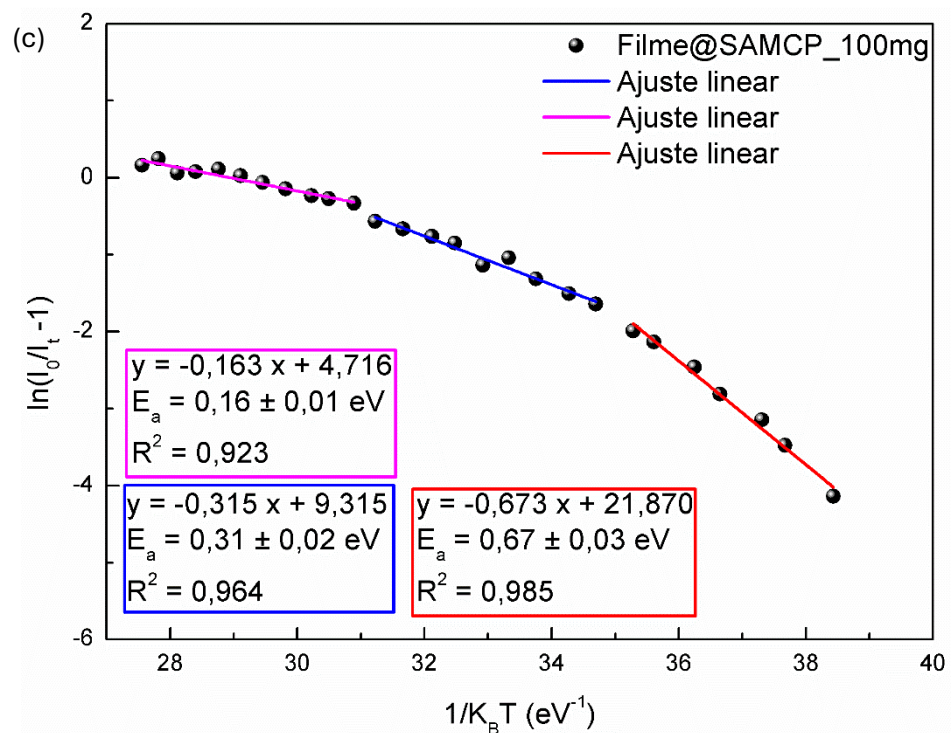
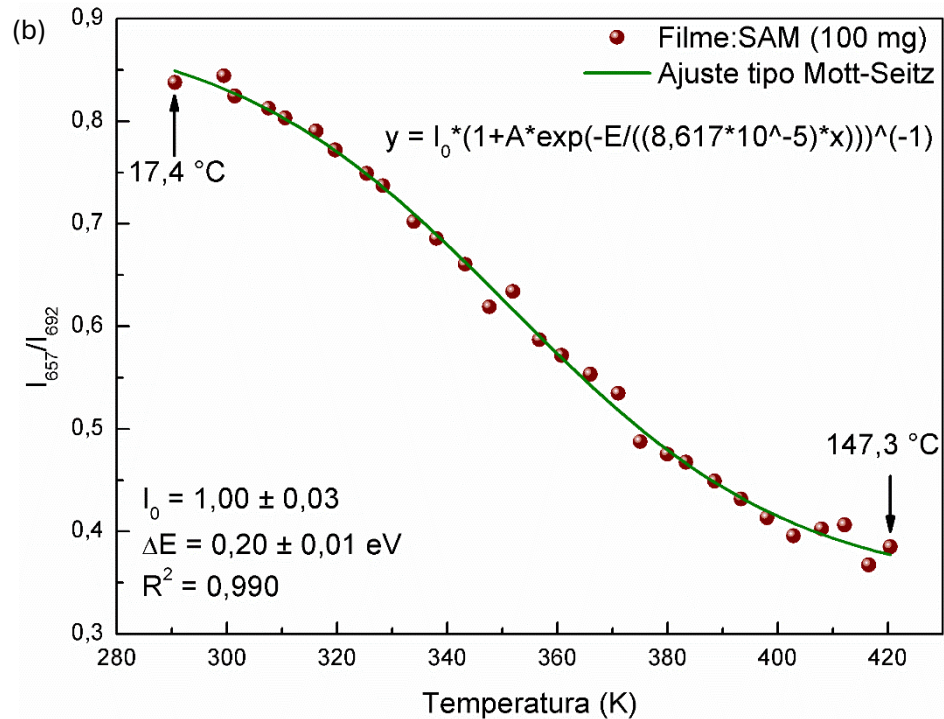
de defeitos na superfície ou por defeitos que acabam culminando no *quenching* de emissão (71,72).

4.4.6 Análise comparativa de termometria óptica entre os filmes de amido

Para o filme preparado com 100 mg do dopante, foi realizada a curva de termometria óptica, cujo resultado está exposto na Figura 50 (a). Analisando o espectro da emissão, é observável que a intensidade diminui conforme há o aumento da temperatura, sendo esse comportamento semelhante ao apresentado quando se analisa o material isolado. Assim como a emissão do dopante diminui, a emissão do filme, na região de 580 nm, também apresenta redução proporcional. Para analisar de forma precisa a termometria do material, foi realizada o FIR entre os picos 657 nm e o ZPL em 692 nm, resultando na Figura 50 (b). Nessa figura, observa-se que a um comportamento linear a partir de aproximadamente 35 °C (308 K), mantendo esse comportamento até perto de 127 °C (400 K), o que sugere que o material tem um comportamento bom em temperaturas medianas.

Figura 50 - (a) Curva de termometria óptica mostra a diminuição na intensidade de emissão do filme conforme há o aumento na temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão do filme de 100 mg. (c) Ajuste Mott-Seitz para a amostra do filme de 100 mg.



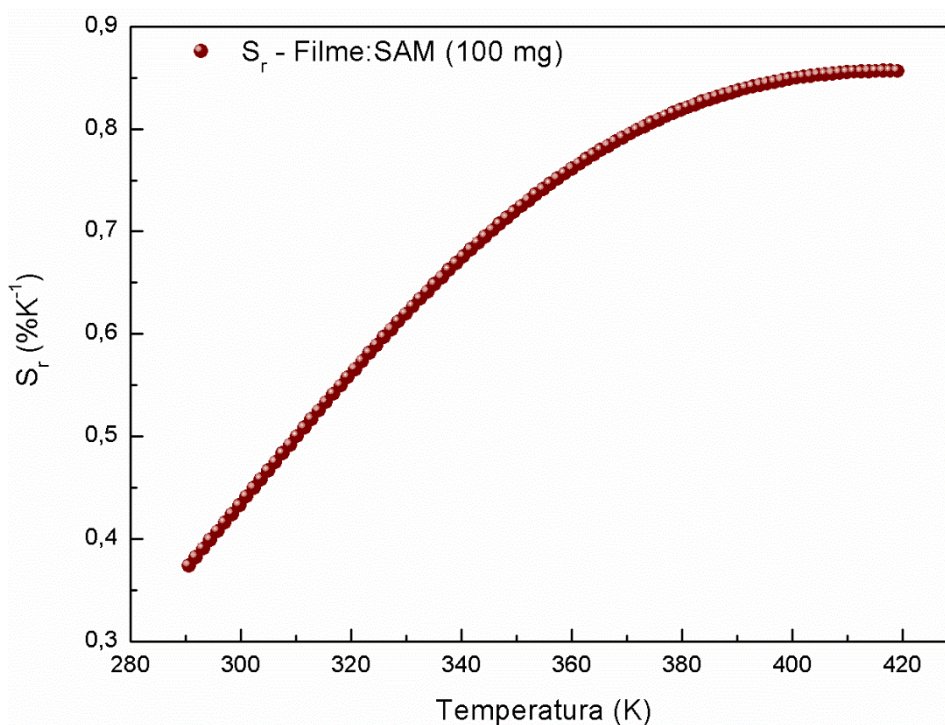


Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

Em seguida, foi aplicada a transformação logarítmica à curva, gerando a Figura 50 (c). Nela, é perceptível a contribuição de três etapas distintas. A primeira, indicada pela curva vermelha, mostra a energia de ativação em torno de 0,67 eV em temperaturas próximas à ambiente, sendo ela atribuída ao filme. Logo em seguida, a curva azul representa a contribuição da fase SrAl_4O_7 , com a energia de ativação em torno de 0,31 eV. Finalizando, então, com a contribuição em altas temperaturas, em

cor roxa, da fase do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, com uma energia de ativação de 0,16 eV. Em seguida, com base nas informações apresentadas, os dados do *FIR* foram analisado para verificar a sensibilidade relativa do material.

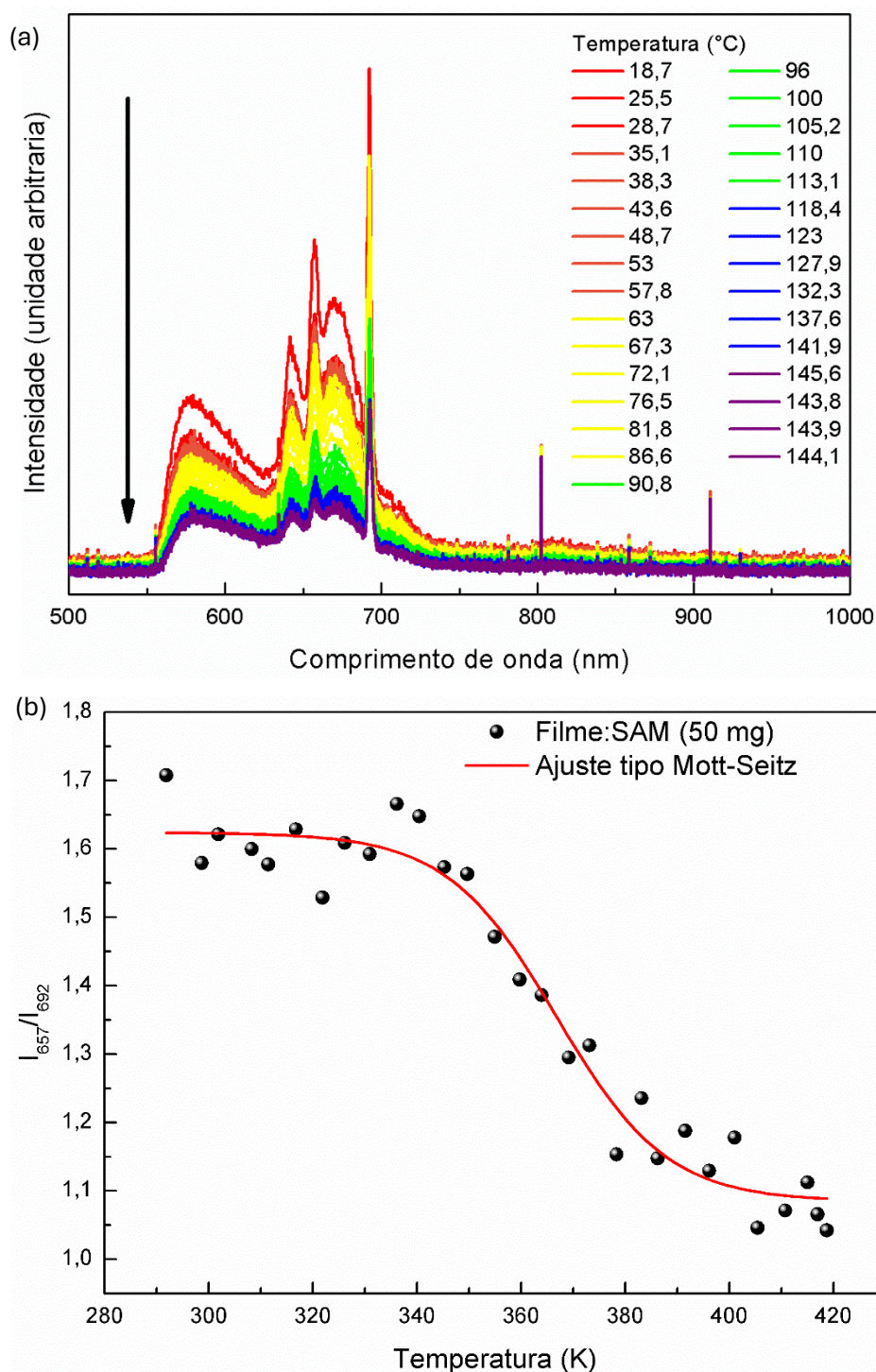
Figura 51 - Sensibilidade relativa do Filme: SAM (100 mg).



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A Figura 51 apresenta a sensibilidade relativa do filme preparado com 100 mg do SAM@SiO_2 . Nela, observa-se que a sensibilidade é mais eficiente em temperaturas elevadas, em torno de 140 °C (415 K), mas com o valor da sensibilidade sendo relativamente baixa, próxima de 0,86 $\%K^{-1}$. Mesmo com os espectros de emissão fracos apresentados na seção 4.3.6 *Análise comparativa de PL entre os filmes de amido*, foi realizada a termometria óptica do filme que levou 50 mg do SAM. A Figura 52 (a) mostra a curva de diminuição da intensidade em função da temperatura.

Figura 52 – (a) emissão filme de 50 mg mudando conforme há o aumento da temperatura. (b) Ajuste Mott-Seitz para as duas curvas presentes na emissão do filme de 100 mg.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A Figura 52 (a) mostra a diminuição da intensidade em função de temperatura para o filme feito com 50 mg de SAM. Nele, é observável o decaimento tanto da intensidade de emissão do filme (580 nm) e do aluminato (657 nm) acontecendo ao mesmo tempo. Não há uma discrepância clara entre a diferença deles, o que é diferente da amostra de 100 mg. Por sua vez, a imagem (b) ilustra o comportamento

conforme há a variação. O comportamento é levemente linear entre as temperaturas de 340 K e 380 K, o que também é bem discrepante da outra amostra.

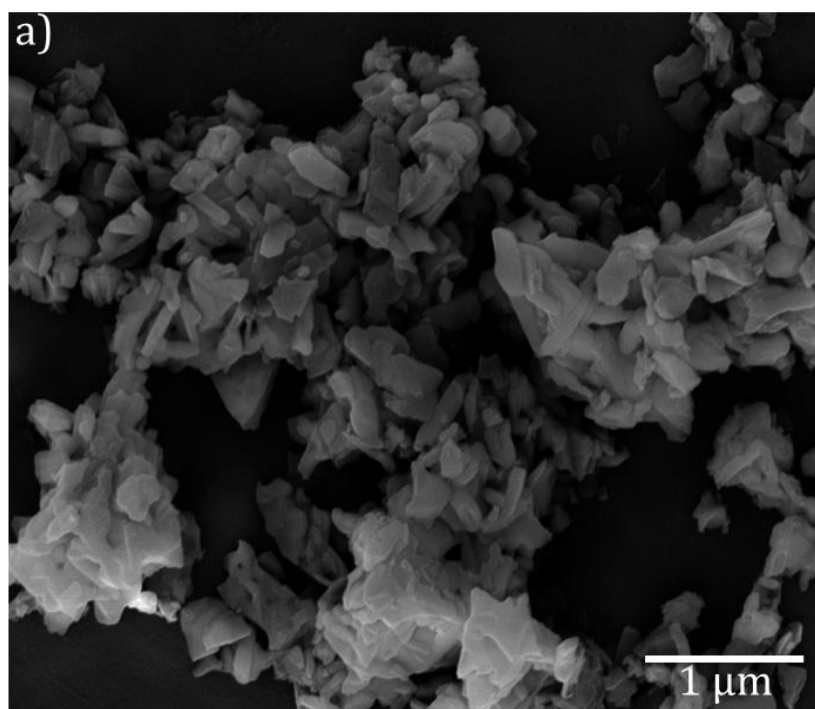
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

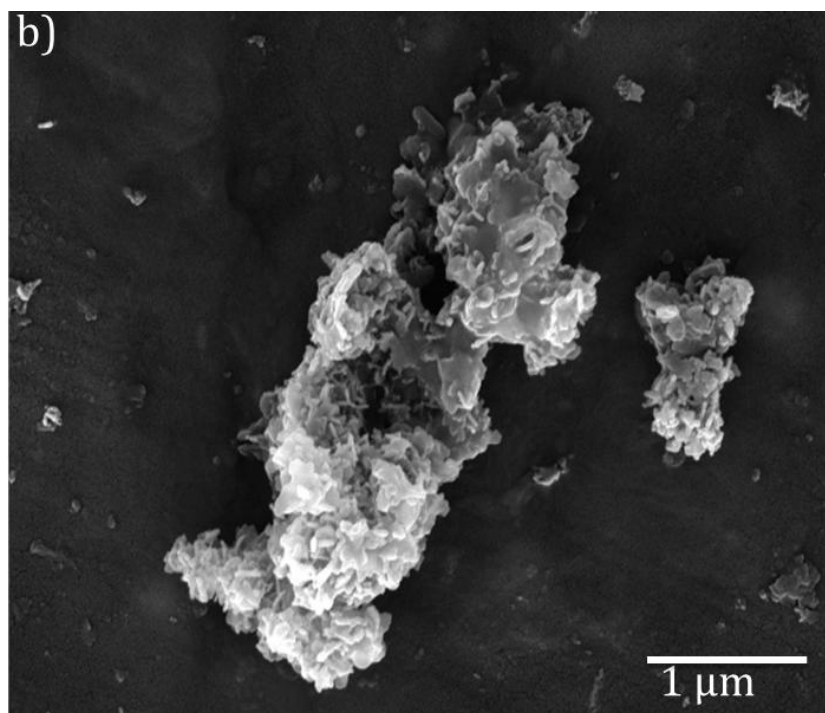
Para se averiguar a morfologia dos materiais sintetizados, foram realizadas MEV's. As imagens obtidas mostram que as morfologias apresentadas pelo material nas duas formas de síntese abordadas neste trabalho. Para ambos os casos, acabaram sendo verificadas que as morfologias eram esperadas, sendo elas compostas por placas, como as imagens que estão expostas logo em seguida sugerem.

4.5.1 MEV do SAMCP

Para as amostras SAMCP, foram realizadas duas imagens de MEV. A Figura 53 a) ilustra a imagem da amostra SAMCP1300CF – 5h, apresentando uma morfologia com formato de placas, com dimensões da ordem de centenas de nanômetros, conforme o esperado para o SAM. Porém, não é possível identificar claramente os formatos geométricos dessas placas, uma vez que é bem estabelecido na literatura que o SAM possui um formato hexagonal (64).

Figura 53 - Imagem do MEV para as amostras do SAMCP. a) ilustra a amostras SAMCP1300CF. b) ilustra a amostra SAMCP1100HR.





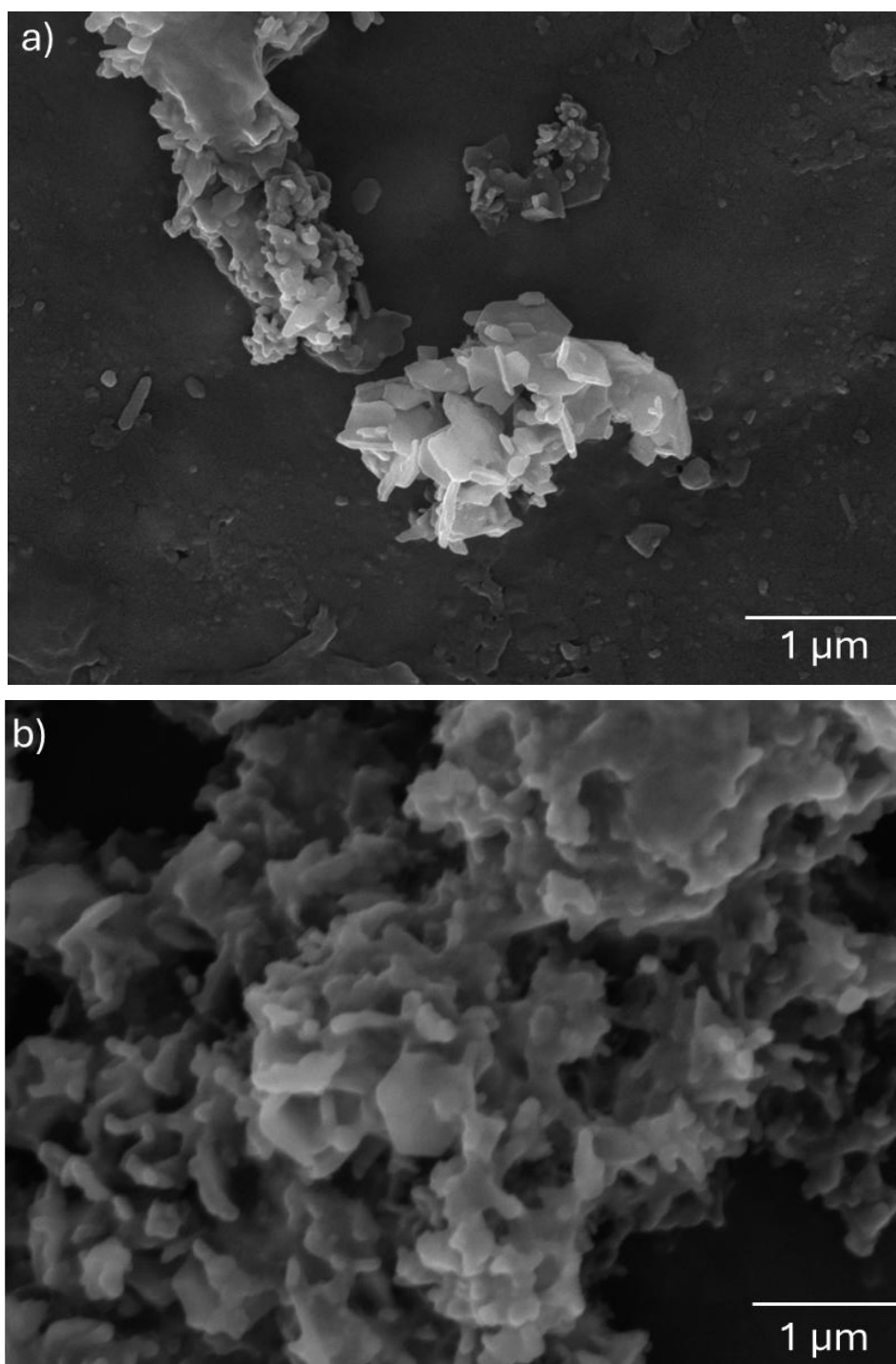
Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

A Figura 53 (b) mostra a morfologia da amostra SAMCP1100HR - 5h. Apesar de também possuir formatos de placas, não estão bem definidas e seu formato e contornos não são distinguíveis.

4.5.2 MEV do SAMHT

Para as amostras SAMHT, foram realizadas duas imagens de MEV. A Figura 54 (a) ilustra a imagem da amostra SAMHT1300CF – 5h, apresentando uma morfologia com formato de placas com o tamanho de centenas de nanômetros. Ademais, os formatos das placas apresentadas já começam a se assemelharem com hexágonos, ou seja, possuem um formato mais bem definido, conforme o esperado para o SAM (64).

Figura 54 - Imagem do MEV para as amostras do SAMHT. A) ilustra a amostras SAMHT1300CF – 5h. B) ilustra a amostra SAMHT1100HR – 5h.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

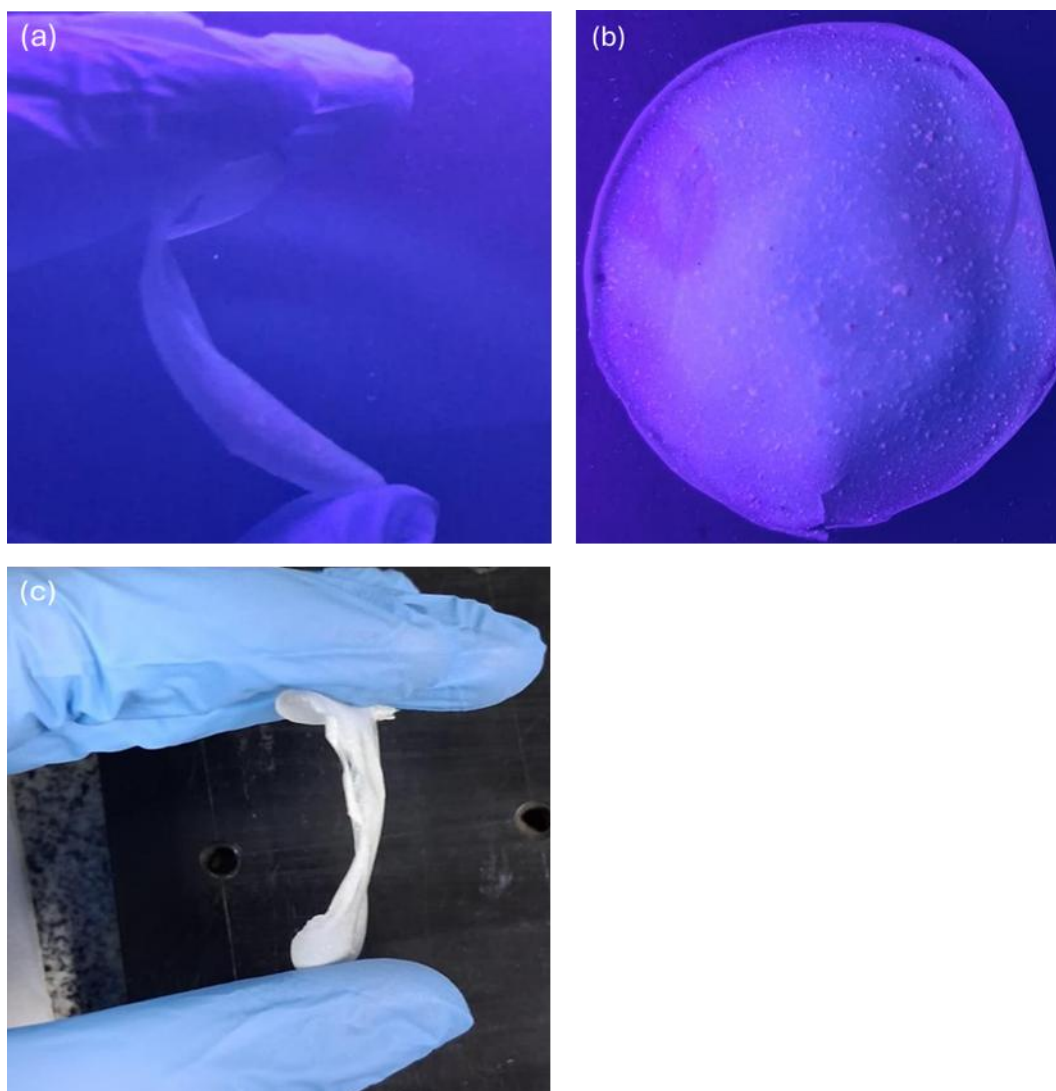
Por sua vez, para Figura 54 (b) referente à amostra SAMHT1100HR – 5h, também apresenta formatos de placas, mas está mais agrupada do que a anterior. Porém, é importante ressaltar que já é possível distinguir os formatos de algumas dessas partículas. Analisando as imagens é possível verificar a formação de um material com o formato hexagonal, algo distinto do que foi apresentado para o SAMCP.

Assim, as imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas também mostram que, até mesmo para temperaturas mais amenas, o método de hidrotermal se provou mais eficaz na formação do SAM, fato esse discutido na difratometria de raio X e na espectroscopia de fotoluminescência.

4.6 Filmes de amido

Como uma possível aplicação sustentável (49,50) para o SAM, os materiais foram utilizados como dopante nos filmes de amido para que, dessa forma, o material fosse aplicado como um possível sensor de umidade. Assim, foram confeccionados dois filmes seguiu de forma fiel o que está descrito na seção 3.5 *Preparação dos filmes de amido*. A Figura 55 expõem o resultado obtido.

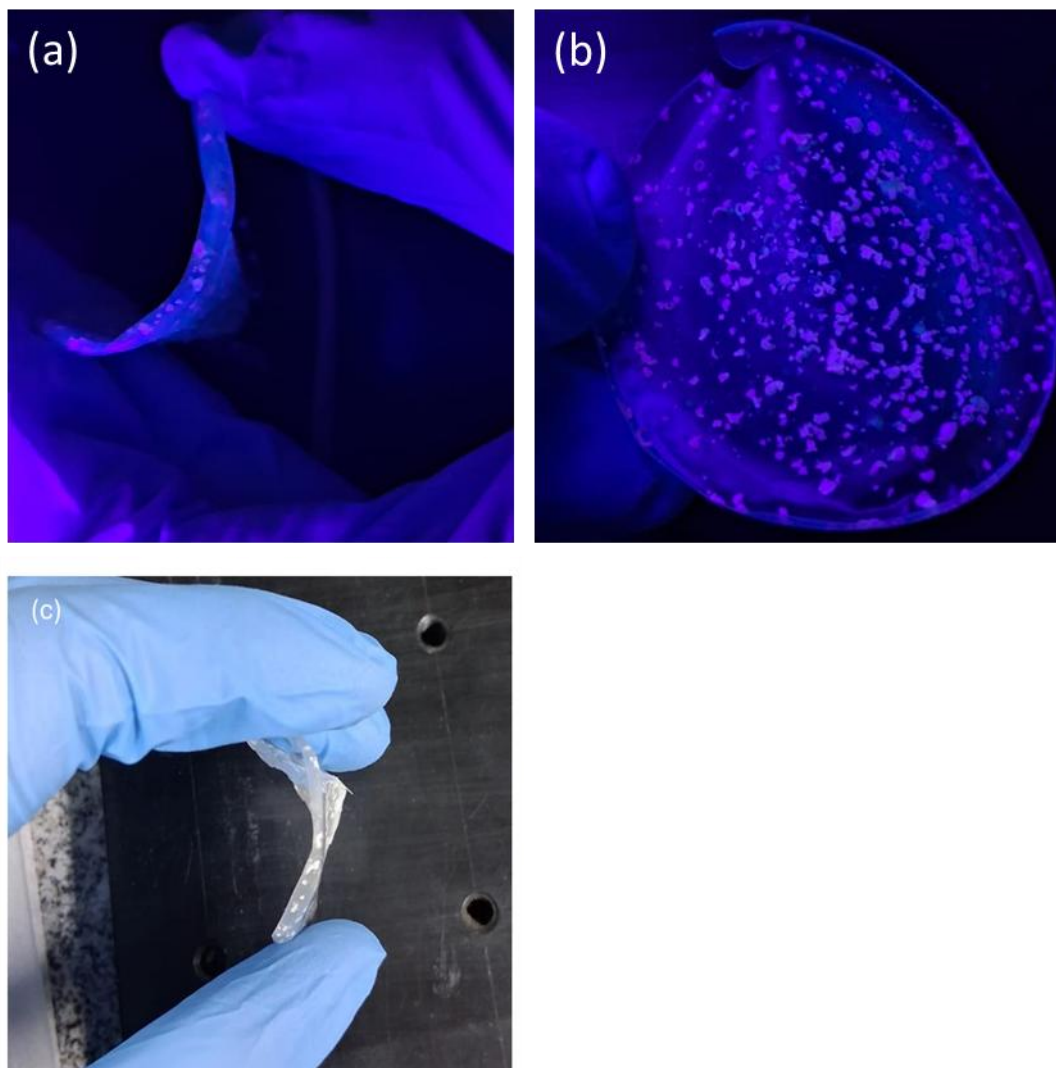
Figura 55 - a) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionado. b) Imagem do filme de 0,050 g sendo exposta para ilustrar a luminescência do material. c) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionada sobre a luz ambiente. Imagens dos filmes de amido dopados com o SAMCP1300CF – 5h@SiO₂.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

É possível verificar que, após o material ter secado, a luminescência por parte do SAMCP@SiO₂ se mantém quando este é excitado por uma lâmpada de UV ou de xenônio, mesmo com a questão de a luminescência ter se deteriorado um pouco, como mencionado anteriormente. Outra característica importante do filme que se mantém é flexibilidade do filme (49,50), sendo ele, portanto flexível quando se faz necessário. Porém, é importante ressaltar que o material ficou distribuída de forma desigual, tendo uma vasta região do filme que não possui material. Visando contornar essa questão, foi sintetizado o segundo filme que fez uso das mesmas quantidades de materiais que o primeiro, modificando apenas a quantidade de material luminescente, onde se colocou 0,100 g do SAMCP@SiO₂, conforme mostra a Figura 56.

Figura 56 - a) Imagem do filme de 0,100 g sendo flexionado. b) Imagem do filme de 0,100 g sendo exposta para ilustrar a luminescência do material. c) Imagem do filme de 0,050 g sendo flexionada sobre a luz ambiente. Imagens dos filmes de amido dopados com o SAMCP1300CF – 5h@SiO₂.



Fonte: Imagem fornecida pelo próprio autor.

5 RESULTADOS PRINCIPAIS

Para resumir os principais resultados obtidos ao longo desse trabalho, as Tabelas 16, 17 e 18 foram inseridas. Nelas, serão expostas as amostras, rota de preparo, tratamento térmico, tempo de exposição, fases do DRX, a intensidade de emissão, o tempo de decaimento, a variação da energia, a energia de ativação e a sensibilidade relativa.

Tabela 16 - Amostras sintetizadas e resumo dos dados apresentados nos DRX.

Amostra	DRX
SAMCP1300CF-9h	Majoritariamente $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
SAMCP1300HR-5h	Majoritariamente Al_2O_3
SAMCP1200HR-5h	Majoritariamente Al_2O_3
SAMCP1100HR-5h	Fases balanceadas
SAMCP1000HR-5h	Majoritariamente Al_2O_3 e SrAl_2O_4
SAMCP1300HR-3h	Majoritariamente Al_2O_3
SAMCP1300CF-3h	Majoritariamente $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
SAMHT1300CF-9h	Majoritariamente $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$
SAMHT1300CF-3h	Majoritariamente Al_2O_3

Tabela 17 - Amostra, informações sobre o PL e o tempo de decaimento das amostras.

Amostra	PL	Decaimento (ms)
SAMHT1300HR-5h	Alta emissão	1,063
SAMHT1200HR-5h	Alta emissão	1,188
SAMHT1100HR-5h	Baixa emissão	1,496
SAMHT1000HR-5h	Baixa emissão	0,895
SAMHT1300HR-3h	Alta emissão	1,497
SAMCP1300CF-9h	Média emissão	0,834
SAMHT1300CF-9h	Alta emissão	0,933
SAMCP1300CF-5h	Alta emissão	1,222
SAMCP1300HR-5h	Média emissão	1,019

Tabela 18 - Amostras, variação de energia, energia de ativação e sensibilidade relativa.

Amostra	ΔE (eV)	E_a (eV)	S_R (%K ⁻¹)
SAMHT1300HR-5h	0,67	0,513	3,2
SAMHT1100HR-5h	0,14	0,445	0,5
SAMHT1300HR-3h	0,37	0,557	3,8
SAMCP1300CF-9h	0,29	0,487	2
SAMHT1300CF-9h	0,37	0,531	3,25
SAMCP1300CF-5h	0,38	0,519	2,3
SAMCP1300HR-5h	0,20	0,439	1,5

Porém, é importante ressaltar que os detalhes deles estarão descritas em suas respectivas seções desse trabalho, juntamente com discussões e interpretações. De uma maneira direta, pode-se concluir que:

- Medidas variando a temperatura:
 - O DRX mostra presença de fases secundárias, sendo elas majoritariamente de Al_2O_3 e $SrAl_2O_4$.
 - Para esses materiais, as medidas que apresentam a maior intensidade de emissão foram os materiais sintetizados em 1300 °C e em 1200 °C.
 - A medida de decaimento mostra que a presença de outros sítios contribuindo com a emissão.
 - A termometria óptica dos materiais confirma a emissão estar vindo de duas fases diferentes do aluminato, como indica o DRX.
- Medidas variando o tempo de tratamento térmico:
 - O DRX mostrou pouca presença de fases secundárias, deixando evidente que o método de hidrotermal foi mais efetivo na diminuição dessas fases quando exposta por 9 h.
 - Ambas apresentam alta intensidade de emissão, mas a amostra HT apresentou uma intensidade um pouco maior.
 - As medidas de decaimento são próximas, mas sugerem a emissão vindo de dois sítios.
 - A termometria óptica expõem a contribuição de duas regiões apresentando luminescência. A amostra CP apresentou uma contribuição maior. Fato esse que corrobora o DRX.

- Medidas variando a taxa de aquecimento:
 - O DRX mostrou que há presença das fases secundárias, Al_2O_3 e SrAl_2O_4 , para ambas as amostras, mas a amostra HR apresenta elas em maior quantidade.
 - Ambas apresentam a emissão característica do Mn^{4+} , mas a amostra CF apresenta uma intensidade maior do que a sintetizada por HR.
 - A medida de decaimento delas são próximas, com ambas mostrando a contribuição de outros sítios.
 - A termometria óptica de ambas sugerem a contribuição de duas regiões, contribuindo para a conclusão do DRX.
- Medidas do revestimento de sílica:
 - As medidas de PL indicaram que o SiO_2 diminuiu a intensidade de emissão do SAM.
 - A termometria óptica foi possível, mas é notável o comportamento para o revestimento de sílica.
- Medidas dos filmes de amido:
 - A medida PL mostra a emissão característica do manganês na estrutura, mesmo com a contribuição do filme.
 - O material mostrou um comportamento promissor como sensor, uma vez que o filme com 100 mg apresenta ainda uma quantidade significativa de luminescência.
 - A termometria para o filme de 100 mg mostrou resultados similares aos que possuem apenas o material com revestimento.

Ou seja, as amostras de $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ foram sintetizadas com êxito tanto pelo método de co-precipitação quanto pelo método de hidrotermal. As análises térmicas indicaram a formação da fase $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ocorre por volta de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto as fases secundárias se formam em temperaturas imediatamente inferiores.

Os resultados de difração de raio X mostraram que o método de alta taxa de aquecimento não foi eficiente para nenhuma das rotas de preparação apresentadas neste trabalho. Porém, o tempo e o aumento de temperatura na qual a amostra é submetida estão diretamente relacionadas com o grau de cristalinidade da estrutura hexagonal do material, uma vez que os difratogramas tinham uma boa relação quando comparada com os dados do ICSD, conforme indica a Tabela 16.

As medidas de luminescência corroboraram os resultados de DRX. As amostras sintetizadas pelo método convencional apresentaram uma intensidade de emissão maior do que as outras. O mesmo comportamento pode ser afirmado para as amostras que sofreram maiores patamares ou para as amostras que sofreram maior temperatura de síntese, conforme exposto na Tabela 17. Além disso, outra informação diretamente relacionada foi a de termometria óptica, indicaram que os materiais com maior intensidade de emissão também requerem maior energia de ativação, evidenciando uma correlação direta entre esses parâmetros, conforme presente na Tabela 18.

A microscopia eletrônica mostrou a morfologia convencional do SAM, ou seja, com partículas pequenas de estrutura hexagonal bem definida. Também, a aplicação deles em filmes de amido se mostrou uma aplicação viável e promissora como sensor de umidade.

Em síntese, a preparação do $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ é viável tanto pelos métodos de co-precipitação quanto pelo hidrotermal, sendo eles bons materiais para dispositivos de termometria óptica. Contudo, o método de hidrotermal se mostrou mais eficiente do que o de co-precipitação para se obter uma fase com menor quantidade de fases secundárias quando essa é preparada pelo método convencional. Por fim, o método de alta taxa de aquecimento não se mostrou eficiente para nenhuma das formas de síntese, tratamentos ou temperaturas estudadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] RIBEIRO, G. K. et al. Unraveling the effect of Al-doping on the local structure and the photoluminescence of CaTiO₃:Pr nanophosphor. *Materials Science and Engineering: B*, v. 316, p. 118125, jun. 2025.
- [2] GUILHERME KUBO RIBEIRO. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO CaTiO₃:Pr, La, Al. Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Unesp, 2019.
- [3] BLASSE, G. .; GRABMAIER, B. C. . Luminescent Materials. [s.l.] Springer Nature : Springer, 2012.
- [4] LIANG, X. et al. Activatable near infrared dye conjugated hyaluronic acid based nanoparticles as a targeted theranostic agent for enhanced fluorescence/CT/photoacoustic imaging guided photothermal therapy. *Biomaterials*, v. 132, p. 72–84, 1 jul. 2017.
- [5] VALEUR, BERNARD. Molecular fluorescence : principles and applications. [s.l.] Wiley-VCH, 2002.
- [6] CALLISTER, W. R. D. G. Materials Science and Engineering an introduction. 10. ed. [s.l.] Wiley, 2020.
- [7] RIBEIRO, G. K. et al. Short-range structure and photoluminescent properties of the CaTiO₃:Pr,La phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 497–503, 2016.
- [8] WANG, L. et al. Deep red phosphors SrAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺,M (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺) for high colour rendering white LEDs. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, v. 210, n. 7, p. 1433–1437, jul. 2013.
- [9] WU, Y. et al. Novel Mn⁴⁺ doped red phosphors composed of MgAl₂O₄ and CaAl₁₂O₁₉ phases for light-emitting diodes. *Dalton Transactions*, v. 49, n. 11, p. 3606–3614, 21 mar. 2020.
- [10] MESQUITA, A. et al. Synthesis and characterization of Pb_{1-x}La_xTiO₃ nanocrystalline powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87, n. 3, p. 747–751, 7 mar. 2007.
- [11] SETTER, N.; WASER, R. ELECTROCERAMIC MATERIALS p. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/actamat>.

- [12] ANTONIO ANDRIOTTI JUNIOR, M. Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrTiO₃:Pr,Al em diferentes morfologias. Rio Claro: [s.n.].
- [13] EBBINGHAUS, S. G. et al. Co-operative and frustration effects in novel perovskite-related phases. *European Physical Journal: Special Topics*, v. 180, n. 1, p. 91–116, 2009.
- [14] REVANKAR, S. G.; GEDEKAR, K. A.; MOHARIL, S. V. Luminescent Materials Based on Aluminates: A Review. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* John Wiley and Sons Inc, , 1 dez. 2022.
- [15] KOZLOVA, L. O. et al. Low-Temperature Synthesis of Highly Dispersed Strontium Aluminate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 68, n. 12, p. 1744–1751, 1 dez. 2023.
- [16] BURŠÍK, J. et al. SrAl₁₂O₁₉ thin films by chemical solution deposition and their use as buffer layers for oriented growth of hexagonal ferrites. *Thin Solid Films*, v. 616, p. 228–237, 1 out. 2016.
- [17] XU, Y. et al. Synthesis of SrAl₁₂O₁₉ via citric acid precursor. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 123, n. 2, 2005.
- [18] LEONNAM GOTARDO MERÍZIO. Design de materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,TR³⁺ com luminescência persistente eficiente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese. São Paulo: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 14 maio 2019.
- [19] TEJAS CHENNAPPA; KAMATH, S. D. Review—Structural and Optical Interpretations on Phosphor-Based Optical Thermometry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 13, n. 7, p. 077002, 1 jul. 2024.
- [20] ISLER, E. et al. Trapeamento de LNAPL observado por meio da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF). *Águas Subterrâneas*, v. 32, n. 3, p. 315–324, 18 set. 2018.
- [21] MARTINS, V.; RONCONI, C. M. Coordination networks: Design, synthesis, topology and photophysical properties. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 3, p. 1318–1341, 1 maio 2017.
- [22] COSTA, M. DAS G. S. Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário. Araraquara: Unesp, 2009.

- [23] ZHONG, R. et al. Red photoluminescence due to energy transfer from Eu^{2+} to Cr^{3+} in $\text{Sr}_3\text{Al}_{10}\text{SiO}_{20}\text{-SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ mixed phases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, n. 6, 21 mar. 2008.
- [24] MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H. Feasibility study of VUV sensitization effect of Tb^{3+} . *Spectroscopy Letters*, v. 43, n. 5, p. 350–356, 2010.
- [25] NIE, Z. et al. Energy transfer in Pr^{3+} - and Cr^{3+} -codoped $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ system. *Journal of Luminescence. Anais...* jul. 2006.
- [26] YADAV, R. S. et al. Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. *Progress in Solid State Chemistry Elsevier Ltd.*, , 1 mar. 2020.
- [27] AHITENS, L. H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic rrrdii of the elements Pw PmuUd. [s.l: s.n.].
- [28] ZHU, Y. et al. A high-sensitivity dual-mode optical thermometry based on one-step synthesis of $\text{Mn}^{2+}:\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Mn}^{4+}:\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ solid solution phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 853, 5 fev. 2021.
- [29] MARCINIAK, L. et al. Luminescence thermometry with transition metal ions. A review. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 469, p. 214671, 15 out. 2022.
- [30] DING, Y. et al. None-rare-earth activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ phosphor involving dual luminescent centers for temperature sensing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, n. 12, p. 7436–7447, 1 dez. 2019.
- [31] KUSAMA, H.; SOVERS, O. J.; YOSHIOKA, T. Line Shift Method for Phosphor Temperature Measurements. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 15, n. 12, p. 2349–2358, dez. 1976.
- [32] PAGONIS, V. et al. Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-resolved optically stimulated luminescence. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 5, p. 902–909, maio 2010.
- [33] ALIAS, A. N. et al. General description of configurational coordinate model and kinetic of luminescence. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, v. 9, n. 5S, p. 568, 19 jan. 2018.
- [34] WANG, W. et al. Red emitting $\text{Ba}_2\text{LaNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for the lifetime-based optical thermometry. *Journal of Luminescence*, v. 257, 1 maio 2023.

- [35] VASCONCELOS, H. C. Fundamental Concerns of Optical Fluorescence Intensity Ratio-Based Thermometry. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.intechopen.com>.
- [36] WEI, Q. et al. New strategy of designing a novel yellow-emitting phosphor $\text{Na}_4\text{Hf}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ for multifunctional applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 817, 15 mar. 2020.
- [37] CHEN, D.; ZHOU, Y.; ZHONG, J. A review on Mn^{4+} activators in solids for warm white light-emitting diodes. *RSC Advances* Royal Society of Chemistry, , 2016.
- [38] Luminescence thermometry with transition metal ions A review. [s.d.].
- [39] YANG, S. H.; LEE, Y. C.; HUNG, Y. C. Thermometry of red nanoflaked $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ synthesized with boric acid flux. *Ceramics International*, v. 44, n. 10, p. 11665–11673, 1 jul. 2018.
- [40] KAKIHANA, M. Invited Review “Sol-Gel” Preparation of High Temperature Superconducting Oxides**Journal of Sol-Gel Science and Technology*. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [41] YU-LING, Y. et al. Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ln}_y)\text{MoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd}$) red phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 505, n. 1, p. 239–242, 27 ago. 2010.
- [42] TIAN, M.; WANG, X. D.; ZHANG, T. Hexaaluminates: A review of the structure, synthesis and catalytic performance. *Catalysis Science and Technology* Royal Society of Chemistry, , 7 abr. 2016.
- [43] CURCIO, A. L. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS LUMINESCENTES À BASE DE ZNS. Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Unesp, 2016.
- [44] INGERT, D. et al. CdTe quantum dots obtained by using colloidal self-assemblies as templates. *Advanced Materials*, v. 11, n. 3, p. 220–223, 1999.
- [45] CARVALHO, J. F. et al. Synthesis of YAP nanopowder by a soft chemistry route. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 12, p. 2511–2515, set. 2009.
- [46] ALENCAR, L. D. S. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE MATERIAIS HÍBRIDOS DE SÍLICA DOPADOS COM NANOCRISTAIS DE CdSe/ZnS . Rio Claro - SP: Universidade Estadual Paulista, 2014.

- [47] MARTINS, P. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES HÍBRIDOS DE COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3\text{:Pr-SiO}_2$. Rio Claro - SP: Universidade Estadual Paulista, 2023.
- [48] MONTEIRO, D. A. Propriedades elétricas de materiais híbridos de Sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel. Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, 2015.
- [49] SOUZA, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT*, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.
- [50] ROVEDA, A. C. et al. Light-triggered and cysteine-mediated nitric oxide release from a biodegradable starch-based film. *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, n. 41, p. 7232–7242, 7 nov. 2014.
- [51] WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V; MARCHETTO, O. Análises Térmicas. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, [s.d.].
- [52] Introduction to TG/DTA/DSC. Illinois, USA Illinois Institute of Technology USA., , [s.d.].
- [53] TURI, E. A. . Thermal characterization of polymeric materials. 2a edition ed. California, USA: Academic Press, 1981. v. 1
- [54] ASHCROFT, N.; NERMIN, N. D. Física do estado sólido. 1a Edição ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.
- [55] KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. 5a edição ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Dois S.A., 1978.
- [56] ALTUNAL, V.; YEGINGIL, Z. Luminescence properties and optically stimulated luminescence characteristics of $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Tm,Be}$ phosphor for dosimetry applications. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 233, 1 ago. 2025.
- [57] TREJGIS, K.; MARCINIAK, L. The influence of manganese concentration on the sensitivity of bandshape and lifetime luminescent thermometers based on $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Mn}^{3+},\text{Mn}^{4+},\text{Nd}^{3+}$ nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 14, p. 9574–9581, 2018.
- [58] XU, C. et al. A Dual-Mode Optical Thermometer with High Sensitivity Based on $\text{BaAl}_2\text{O}_9\text{:Sm}^{2+}/\text{SrAl}_2\text{O}_9\text{:Sm}^{3+}$ Solid Solution Phosphors. *Inorganic Chemistry*, v. 61, n. 20, p. 7989–7999, 23 maio 2022.

- [59] WANG, C. Y. et al. Synthesis and photoluminescence properties of a phase pure green-emitting Eu doped JEM sialon ($\text{LaSi}_6\text{-zAl}_1\text{+zN}_{10}\text{-zO}_z$, $z \sim 1$) phosphor with a large red-shift of emission and unusual thermal quenching behavior. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 43, p. 10358–10366, 2016.
- [60] QU, Q.; ZHANG, H.; JI, H. Non-equivalent Mn^{4+} doping in mixed-anion host of $\text{K}_3\text{Na}(\text{MoO}_2\text{F}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ achieving short fluorescence lifetime and intense zero phonon line. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 12, n. 15, p. 5488–5495, 11 mar. 2024.
- [61] LI, X. et al. Effects of impurity doping on the luminescence performance of Mn^{4+} -doped aluminates with the magnetoplumbite-type structure for plant cultivation. *Materials*, v. 12, n. 1, 27 dez. 2018.
- [62] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação d amostras*. 1. ed. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.
- [63] HUANG, P.; CUI, C. E.; HAO, H. Eu, Dy co-doped SrAl_2O_4 phosphors prepared by sol-gel-combustion processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 50, n. 3, p. 308–313, jun. 2009.
- [64] AFSHANI, J. et al. Crystallization of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ Nanocrystals from Amorphous Submicrometer Particles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 126, n. 45, p. 19336–19345, 17 nov. 2022.
- [65] XU, Y. et al. Synthesis of SrAl_2O_4 and $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ via ethylenediaminetetraacetic acid precursor. *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, n. 1, p. 51–54, 1 jul. 2006.
- [66] WANG, L. et al. Deep red phosphors $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+},\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}$) for high colour rendering white LEDs. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, v. 210, n. 7, p. 1433–1437, jul. 2013.
- [67] LESNIEWSKI, T. et al. Temperature effect on the emission spectra of narrow band Mn^{4+} phosphors for application in LEDs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 48, p. 32505–32513, 2017.
- [68] LOPES, K. P. et al. NiTiO_3 nanoparticles encapsulated with SiO_2 prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 45, n. 2, p. 151–155, 16 fev. 2008.

- [69] HUMMEL, D. A. et al. Influence of Cd content and Se doping on the formation of CdSe nanocrystals in silica xerogels: A SAXS study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, n. 1–3, p. 285–291, fev. 1997.
- [70] MOREIRA DE ANDRADE JUNIOR, N. PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO SINTETIZADOS A PARTIR DA PIRÓLISE DO ÁCIDO CITRICO. Rio CLaro - SP: Universidade Estadual Paulista, 14 jul. 2020.
- [71] HAHM, E. et al. Silica Shell Thickness-Dependent Fluorescence Properties of SiO₂@Ag@SiO₂@QDs Nanocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 17, 1 set. 2022.
- [72] D'AMATO, R. et al. Role of Surface Defects on Photoinduced Reactivity in SiO₂ Nanoparticles. *Inorganics*, v. 11, n. 11, 1 nov. 2023.

APÊNDICE A – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Figura A1. Medidas de DRX das amostras de SAMHT pelo método de HR nas temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300 °C.

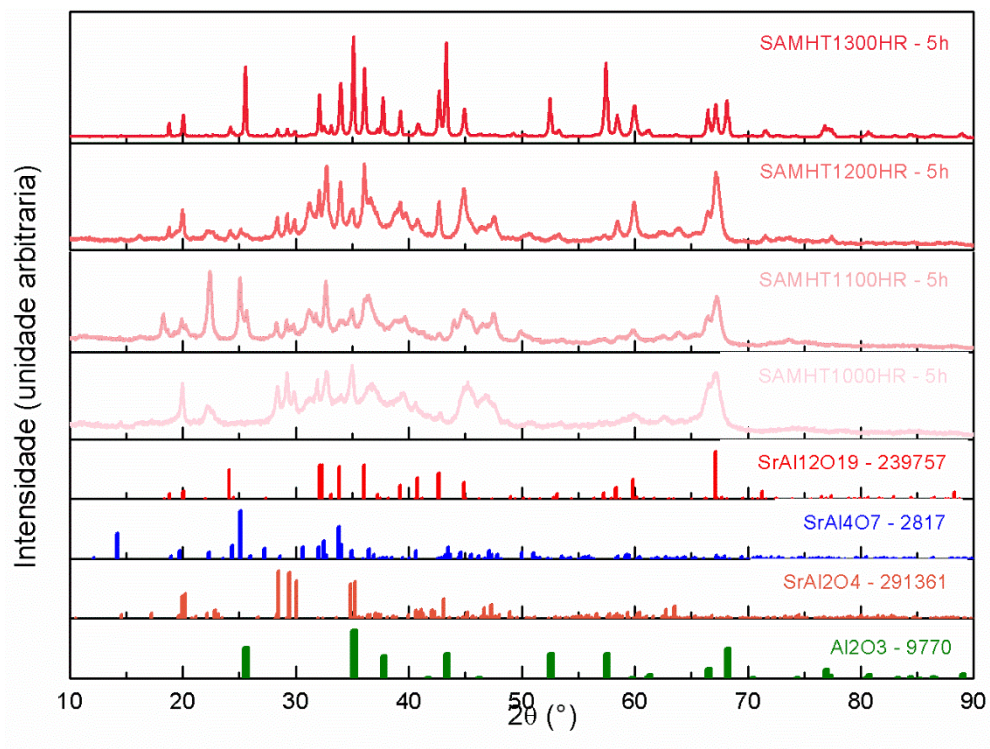


Figura A2. Medidas de DRX das amostras de SAMHT variando entre os métodos de HR e CF na temperatura de 1300 °C com o tempo fixo em 3 horas.

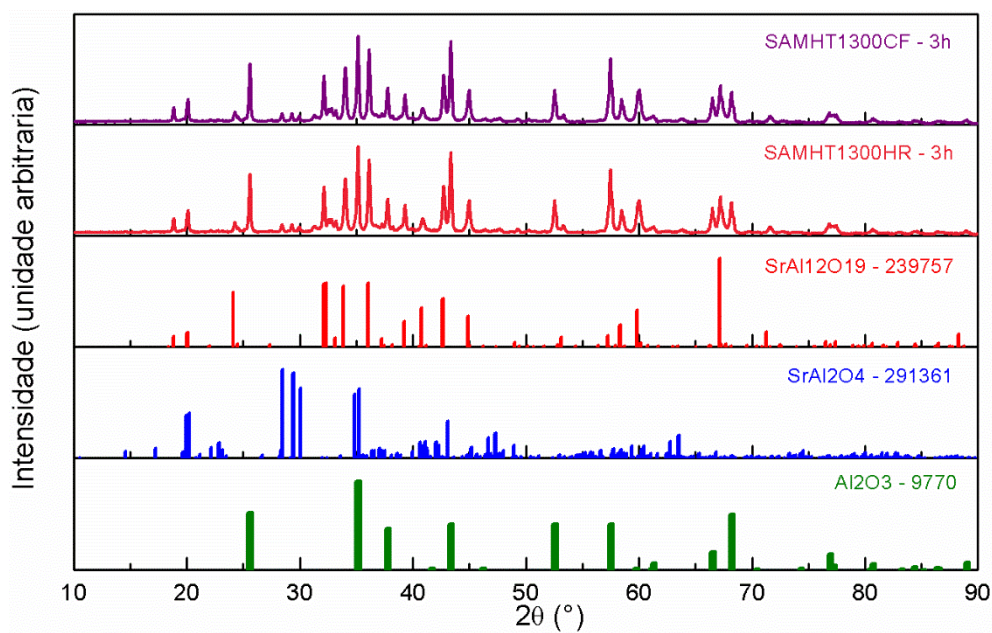


Tabela A1 - Valores aproximados de contribuição das fases secundárias nos difratogramas das amostras preparadas via hidrotermal.

Amostra	Região (°)	Fase	Presença (%)
SAMHT1300CF – 9h	35	Al ₂ O ₃	8
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	86
	28	SrAl ₂ O ₄	3
SAMHT1300HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	56
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	39
	28	SrAl ₂ O ₄	5
SAMHT1200HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	25
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	54
	28	SrAl ₂ O ₄	21
SAMHT1100HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	33
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	43
	28	SrAl ₂ O ₄	24
SAMHT1000HR – 5h	35	Al ₂ O ₃	52
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	1
	28	SrAl ₂ O ₄	47
SAMHT1300HR – 3h	35	Al ₂ O ₃	51
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	43
	28	SrAl ₂ O ₄	6
SAMHT1300CF – 3h	35	Al ₂ O ₃	51
	36	SrAl ₁₂ O ₁₉	43
	28	SrAl ₂ O ₄	6

APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINECÊNCIA (PL)

Figura B1. Medida de tempo de vida das amostras SAMHT1200HR (5h) no comprimento onda de emissão de 657 nm.

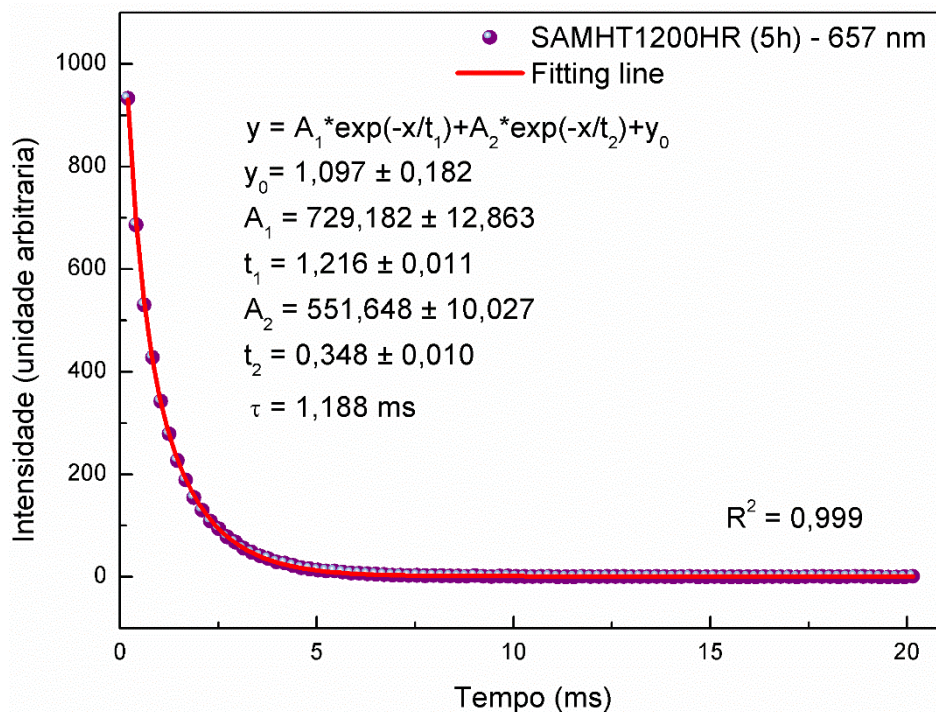


Figura B2. Medida de tempo de vida das amostras SAMHT1100HR (5h) no comprimento onda de emissão de 657 nm.

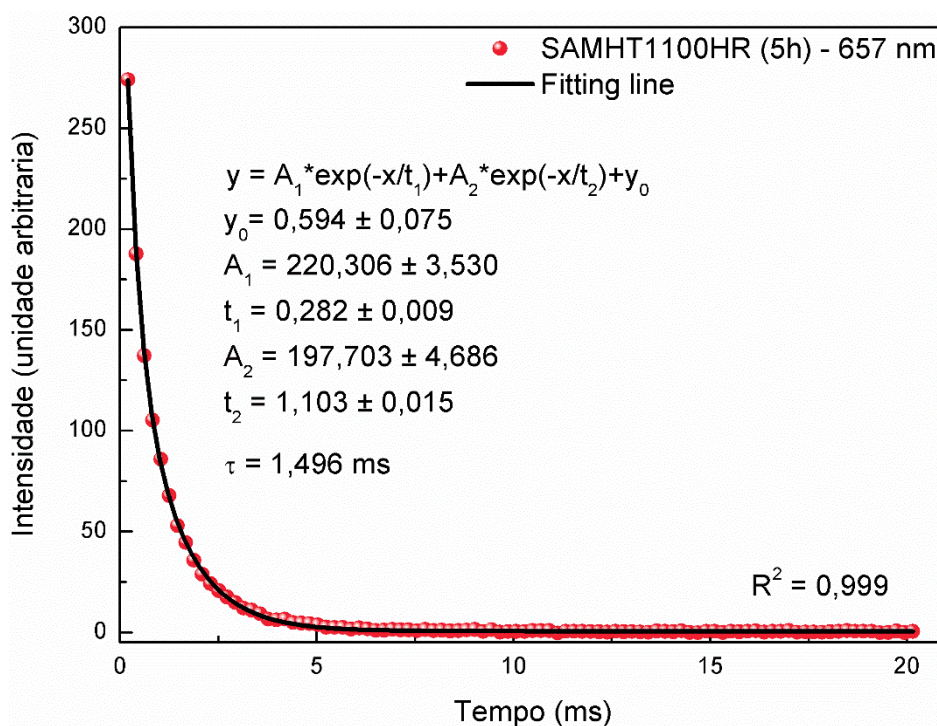


Figura B3. Medida de tempo de vida das amostras SAMHT1000HR (5h) no comprimento onda de emissão de 657 nm.

