

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de compósito vidro-cerâmica pela
incorporação direta de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} em vidro
fosfato de nióbio**

Mestrando: Victor Murilo Poltronieri da Silva

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos

2024

Victor Murilo Poltronieri da Silva

**Desenvolvimento de compósito vidro-cerâmica pela
incorporação direta de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} em vidro
fosfato de nióbio**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos
para a obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de concentração: Química
Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Victor Murilo P. da Silva
Data: 11/04/2024

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Silva, Victor Murilo Poltronieri da
Desenvolvimento de compósito vidro-cerâmica pela incorporação direta de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} em vidro fosfato de nióbio / Victor Murilo Poltronieri da Silva. — São Carlos, 2024.

88 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

1. Incorporação direta. 2. Vidro. 3. Luminescência persistente. 4. Fosfato. 5. Nióbio. I. Título.



Dedicatória

Dedico este trabalho os meus familiares, pelo incentivo e compreensão nos momentos difíceis, mas sempre me apoiando enquanto me dedicava à realização deste trabalho. E à minha companheira, que também sempre esteve ao meu lado.

Agradecimentos

A área acadêmica está cada vez mais densa em conteúdo, mas diversa em área, tornando o pesquisador um especialista na era de generalistas. E é por isso que a pesquisa necessita enormemente de colaborações, tanto internas, com os colegas de laboratório e curso, como externas, entre instituições. E é por isso que agradeço aos seguintes.

Ao meu prof.^o orientador, pela sua amizade e compreensão do que é ser um aluno de pós-graduação, pela manifestação incondicional de apoio e disponibilidade, pela compreensão por algumas dilações, pelo aconselhamento assertivo, pelo estímulo permanente, pela visão de mundo que muito contribuíram para aumentar o desafio e melhorar a profundidade e a clareza da investigação.

Aos meus colegas de laboratório e amigos, os quais doe e recebi apoio durante os dias fatigantes da pesquisa experimental. Sem suas companhias, conselhos e reprimendas, eu não seria o pesquisador que sou hoje, muito menos este trabalho teria o valor que tem.

A todos os pesquisadores e instituições parceiras que impulsionarem e apoiaram esta pesquisa com conhecimento da área, equipamento e medidas de caracterizações. Ao Dr. Roger Gomes Fernandes, quem encarecidamente realizou algumas medidas, e ao Prof.^o Dr. Eduardo Bellini Ferreira, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP, pela concessão do uso de suas instalações.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos, sem eles, não haveria a pesquisa ou mesmo um pesquisador, já que fui formado químico nestas mesmas instituições.

Às agências de fomento, muito importantes para o desenvolvimento da pesquisa nacional, que seguem.

Ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Edital Universal 2021, processo 405048/2021-1.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pela Bolsa de Mestrado concedida, processo 88887.653733/2021-00, financial code 0001, que possibilitaram a permanência no programa de pós-graduação e realização deste projeto de investigação.

E à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPES, processo 2021/05603-1 - FWO - Research Foundation - Flanders / FWO - Projeto de Pesquisa - Regular - Chamada de Propostas (2021), por todo o apoio financeiro.

Epígrafe

“Elimine todos os outros fatores, e o que resta deve ser a verdade.” - Sherlock Holmes

Arthur Conan Doyle

"É o meu desejo mais sério que alguns de vocês continuem a fazer o trabalho científico e mantenham a ambição e a determinação de fazer uma contribuição permanente para a ciência."

Marie Curie

RESUMO

Materiais com Luminescência Persistente (PeL) são definidos como aqueles que apresentam luminescência prolongada após a retirada da fonte de excitação. Tais materiais são comumente obtidos em formato de pó, o que limita sua aplicação. Assim, materiais com PeL podem ser aplicados de maneira mais ampla quando contidos em uma matriz hospedeira, como o vidro, o que proporciona propriedades mecânicas e melhor resistência química. Um vidro com luminescência persistente pode ser obtido pela incorporação dos materiais persistentes cristalinos durante a síntese do vidro, adicionando micropartículas de PeL em temperaturas acima da temperatura de amolecimento/fusão do vidro. O desafio desta rota é a corrosão das micropartículas pelo vidro quando na viscosidade da sua temperatura líquidas, o que deve ser evitado ou mesmo minimizado. Neste sentido, o material comercial com persistência no azul, o $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (MP-SMSOc), foi incorporado em uma matriz vítrea de composição $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ em uma temperatura próxima à temperatura de fusão determinado pelo perfil térmico da curva de DSC. O material compósito obtido apresenta transparência do UV (325 nm) ao visível (800 nm) e por microtomografia foi possível comprovar a dispersão homogênea das partículas no volume da matriz vítrea homogeneizado em misturador planetário. A interface partícula-matriz foi avaliada. As micrografias de MEV, o mapeamento por espectroscopia raman e os espectros elementares de energia dispersiva de raios x (EDX) indicam que dentro de uma escala microscópica (60x60 μm), a dissolução das MP-SMSOc não foi observada. O efeito da incorporação nas propriedades ópticas também foi avaliado. Excitando em 360 nm, apenas a banda larga característica de Eu^{2+} está presente. A mesma banda é observada nos espectros de excitação, assim como as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^7\text{H}_{13/2}(\text{Dy}^{3+})$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(\text{Eu}^{3+})$. A luminescência persistente absoluta das MP-SMSOc não foi alterada quando embebidas na matriz vítrea, confirmada pela curva de luminância. A banda da termoluminescência das MP-SMSOc dentro do vidro foi deslocada em 20 $^\circ\text{C}$ quando comparada com as MP-SMSOc fora do vidro. Estudos adicionais ainda são necessários para avaliar a corrosão em diferentes temperaturas de incorporação partindo da temperatura líquidas.

ABSTRACT

Materials with Persistent Luminescence (PeL) are defined as those that exhibit prolonged luminescence after removal of the excitation source. Such materials are commonly obtained in powder format, which limits their application. Thus, PeL materials can be applied more widely when contained in a host matrix, such as glass, which provides mechanical properties and better chemical resistance. A glass with persistent luminescence can be obtained by incorporating persistent crystalline materials during glass synthesis, adding PeL microparticles at temperatures above the softening/melting temperature of the glass. The challenge of this route is the corrosion of microparticles by the glass when at the viscosity of its liquid temperature, which must be avoided or even minimized. In this sense, the commercial material with blue persistence, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (MP-SMSOc), was incorporated into a glass matrix with the composition $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ at a temperature close to the melting temperature determined by the thermal profile of the DSC curve. The composite material obtained presents transparency from UV (325 nm) to visible (800 nm) and by microtomography it was possible to prove the homogeneous dispersion of the particles in the volume of the glass matrix homogenized in a planetary mixer. The particle-matrix interface was evaluated. SEM micrographs, Raman spectroscopy mapping and elementary energy dispersive x-ray (EDX) spectra indicate that within a microscopic scale (60x60 μm), dissolution of MP-SMSOc was not observed. The effect of incorporation on optical properties was also evaluated. Exciting at 360 nm, only the characteristic broad band of Eu^{2+} is present. The same band is observed in the excitation spectra, as well as the transitions $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^7\text{H}_{13/2}(\text{Dy}^{3+})$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2(\text{Eu}^{3+})$. The absolute persistent luminescence of MP-SMSOc was not changed when embedded in the glass matrix, confirmed by the luminance curve. The thermoluminescence band of MP-SMSOc inside the glass was shifted by 20 °C when compared to pure MP-SMSOc. Additional studies are still needed to evaluate corrosion at different incorporation temperatures starting from the liquid temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A-Obsidiana, B- Cálice de Lotiform, reinado de Thutmose III, 18ª dinastia, por volta de 1479–1425 antes de Cristo. Fonte: https://www.metmuseum.org/art/collection/search/544859	17
Figura 2. Compilado das respostas de 91 cientistas especialistas em ciência e tecnologia em vidros quando perguntados sobre os 10 produtos e processos mais importantes relacionados a vidros. Retirado de (Pfaender, 1996).....	18
Figura 3. Diagrama V-T da formação de vidro. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura ambiente (T_{amb}). Fonte: autoria própria com base em (Zanotto e Mauro, 2017) e (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019).	19
Figura 4. Difrátogramas e esquemas 2D da estrutura cristalina, A, e da estrutura não-cristalina, B. Esquemas adaptados de (Zachariassen, 1932) e difratogramas de $Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$ vítreo e cerâmico, de autoria própria.	21
Figura 5. Curva de DSC, com o fluxo de calor (Heat flow) em W/g e a temperatura (Temperature) em °C. T_g : Temperatura de transição vítrea; T_{x1} : início da cristalização; T_{x2} : final da cristalização; e T_m : temperatura de fusão. Retirado de (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019).....	22
Figura 6. A) Janela de transparência dos vidros da Schott, protegidos por segredo industrial: cada linha representa um vidro com um formador diferente. Retirado da ref. (Bach e Neuroth, 2012); B) Bordas vibracionais variando o formador de rede, como indicado nas curvas. Retirado da ref.(Cui et al., 2013)	23
Figura 7. Representações das unidades tetraédricas de fosfato Q^n , $n=0, 1, 2, 3$	26
Figura 8. Representação esquemática das cadeias de fosfato dentro do vidro, ressaltando A) ligações cruzadas de intermediários como o Al^{3+} , B) estabilização de oxigênios não ponteantes (ONP) terminais e C) estabilização de ONP na cadeia. Adaptado da referência (Filho et al., 2020).....	27
Figura 9. Esquema do mecanismo 'avançado' de luminescência persistente. Retirado da ref. (Brito et al., 2012).....	29
Figura 10. Fotografias e micrografias de compósitos vidro-persistentes encontrados na literatura das referências A) (Massera et al., 2015) ,B) (Szczodra et al., 2019) e C) (Lahti et al., 2021),.....	32
Figura 11. Esquema da metodologia de incorporação direta modificada, MID modificada. MP-SMSOc = $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ comercial. Fonte: autoria própria.....	34
Figura 12. Esquema da medida de absorção na região do Ultravioleta-visível para amostras sólidas. Fonte: autoria própria.	35
Figura 13. Espectro de absorção da amostra KLPNb ($40K_2O-15Li_2O-30P_2O_5-15Nb_2O_5$). Inset: fotografia da amostra KLPNb.	39
Figura 14. Curva DSC da amostra KLPNb em pedaço após recozimento em 320 °C por 4h.	40
Figura 15. Espectro Raman da amostra KLPNb, do precursor Nb_2O_5 , da referência $P_2O_5-Nb_2O_5$ obtida por fosfatação e do padrão $NbOPO_4$ comercial dal CBMM.	41
Figura 16. Espectro Raman do precursor Nb_2O_5 , da referência $P_2O_5-Nb_2O_5$ obtida por fosfatação em escala normalizada.	43
Figura 17. Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD, em inglês), do material persistente $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ comercial (SMSOc).	44
Figura 18. Curva DSC da amostra $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ comercial.....	45
Figura 19. Padrão de difração de raios-x da amostra MP-SMSOc comparada com o da literatura para a Melilita ($Sr_2MgSi_2O_7$).O inserto representa a estrutura da melilita, graficado pelo software livre VESTA.....	46
Figura 20. Espectro Raman do pó de micropartículas de $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (MP-SMSOc).	47

Figura 21. Mapeamento elemental por EDX do Dy e da sobreposição Dy (laranja) e Si (azul) na MP-SMSOc.	48
Figura 22. Mapeamento elemental da MP-SMSOc por EDX dos elementos: Si, Mg, Sr, Dy, Eu e O.	49
Figura 23. Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD, em inglês), da mistura KLPNb:1wt%MP-SMSOc.	50
Figura 24. Curva de DSC da amostra KLPNb em pó (curva vermelha) e a mistura KLPNb+MP-SMSOc (curva azul).	51
Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras KLPNb, KLPNb dopados com 0, 1 e 2% em massa de MP-SMSOc. Inset: fotografias das amostras indicadas.	53
Figura 26. Espectro de transmitância das amostras KLPNb dopadas com 1 e 2% em massa de MP-SMSOc.	54
Figura 27. Curvas de reflectância difusa para as amostras KLPNb dopadas com 1 e 2% em massa de MP-SMSOc.	55
Figura 28. Espectros de Deslocamento Raman comparativos entre a partícula pura (MP-SMSOc), a matriz do processo com 0%-MP-SMSOc, A) vidro (curva 1%MP-SMSOc) e partícula (curva Partícula) da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B) vidro (curva 2%MP-SMSOc) e partícula (curva Partícula) da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc. A direita da figura, imagens de microscopia óptica das regiões onde os espectros Raman foram coletados.	56
Figura 29. A) Imagem da partícula de SMSO na superfície do compósito KLPNb-2%MP-SMSOc. B) Mapeamento monitorando a banda em 871 nm (verde) e 897 nm (azul). Espetros de espalhamento Raman dos pontos C) Y1X11, D) Y7X05 e E) Y5X12.	57
Figura 30. A: imagem MEV-FEG 1 conjunto de partículas na superfície da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.	58
Figura 31. Mapeamento 1 da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P (rosa), K (amarelo), Nb (laranja) e O (verde); e da partícula SMSO: Sr (roxo), Mg (azul), Si (ciano) e Dy (vermelho).	59
Figura 32. A: imagem MEV-FEG 2 de partícula na superfície da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.	59
Figura 33. Mapeamento da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P (rosa), K (amarelo) e Nb (laranja); e da partícula SMSO: Sr (roxo), Mg (azul), Si (ciano), Eu (verde) e Dy (vermelho).	59
Figura 34. Espectro EDX em linha da partícula na amostra KLPNb:1%MP-SMSOc.	60
Figura 35. Imagem MEV-FEG de partícula na superfície da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.	60
Figura 36. Mapeamento da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P, K, Nb e O; e da partícula SMSO: Sr, Mg, Si e Dy.	61
Figura 37. Imagens de transmissão de raios-X dos compósitos com 1 e 2% de MP-SMSOc.	61
Figura 38. Cortes transversais topo, centro e base e reconstrução 3D dos compósitos KLPNb dopados com 1% e 2% de MP-SMSOc.	62
Figura 39. Sobreposição da imagem de micro tomografia da matriz (em transparência menor) com a distribuição de partículas mais densa (em branco, com maior brilho) dos compósitos KLPNb com 1% e 2% de MP-SMSOc.	63
Figura 40. Distribuição de poros por micro tomografia dos compósitos. A escala vai de vermelho ($d \leq 6 \mu\text{m}$) até azul ($d \geq 199 \mu\text{m}$).	64

Figura 41. Distribuição de partículas mais densas que a matriz por micro tomografia dos compósitos. A escala vai de vermelho ($d \leq 6 \mu\text{m}$) até azul ($d \geq 70 \mu\text{m}$).	65
Figura 42. Espectros de excitação dos compósitos com 1 e 2% de MP-SMSOc monitorando emissões referentes ao A) Eu^{3+} , B) Dy^{3+} e C) Eu^{2+}	67
Figura 43. Espectros de emissão dos compósitos com 1 e 2% de MP-SMSOc excitandos em A) 360 nm, B) 394 nm e C) 464 nm.	68
Figura 44. Termoluminescência dos compósitos KLPNb:1%MP-SMSOc, KLPNb:2%MP-SMSOc e MP-SMSOc puro. Taxa de aquecimento $15 \text{ }^\circ\text{C} /\text{min}$ com excitação em 405 nm	70
Figura 45. Esquema de interação da radiação com o compósito em suas respectivas medidas de A) reflectância difusa e B) transmitância.	72
Figura 46. Espectro de luminescência dos compósitos de KLPNb dopados com 1% e 2% de MP-SMSOc e a referência de MP-SMSOc puro. As intensidades de luminâncias foram corrigidas.	73
Figura 47. Curva de DSC da amostra KLPNb-F2 em bulk (curva preta), em pó (curva vermelha) e a mistura KLPNb-F2+MP-SMSOc (curva azul).....	84
Figura 48. Padrão de difração de raios-x da amostra $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ comparada com os padrões da literatura para a $\text{NbP}_{2,02}\text{O}_7$ e $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$. Os inserts representam as respectivas estruturas, graficado pelo software livre VESTA.....	85
Figura 49. Espectro de Deslocamento Raman comparativo entre a amostra pura KLPNb e o mesmo vidro sintetizado pelo processo de incorporação.	86
Figura 50. Análise referente a toda área mapeada (foto de 330x), amostra KLPNb:1%MP-SMSOc.	86
Figura 51. Quantificação do mapeamento da Figura 50.....	87
Figura 52. Espectro EDX da partícula na amostra KLPNb:1%MP-SMSOc, com destaque para os sinais do Eu (rosa) e Dy (ciano).	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclaturas e composições das amostras utilizadas no trabalho.....	33
Tabela 2. Compilado dos modos vibracionais relativos a vibrações de vidros fosfato e nióbio fosfatos.	42
Tabela 3. Compilado dos modos vibracionais de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	47
Tabela 4. Temperaturas características retiradas das curvas de DSC do vidro base (monolito), vidro em pó e a mistura com PeL.	52
Tabela 5. Valores da análise quantitativa dos poros dos compósitos, sendo ρ_t a porosidade total, ρ_a , poro aberto, ρ_f , poro fechado, $TM\rho$ tamanho médio de poro, $V\rho - a$, volume de poro aberto, $V\rho - f$, V o volume do que não é poro e Vt , volume total da matriz, partículas e poro.	64
Tabela 6. Valores da análise quantitativa das partículas dentro dos compósitos, sendo VT o volume total da amostra, V , o volume da massa analisada, ρv , o volume das partículas, $\rho v\%$, a fração do volume das partículas, PMS, o tamanho médio das partículas e $N\rho$ o número de partículas analisadas.	66
Tabela 7. Valores de massa, concentração e dimensões das amostras dos compósitos de KLPNb incorporados com 1% e 2% de MP-SMSOc.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

TR ³⁺	Terra rara
PeL	Luminescente Persistente
MP	Micropartícula
SMSO	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺
SMSOc	Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ comercial
MP-SMSO	Micropartícula de Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺
MP-SMSO	Micropartícula de Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺ comercial

Sumário

MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	15
INTRODUÇÃO.....	17
A matriz hospedeira: O vidro	17
Definição e características estruturais.....	19
Características térmicas.....	21
Janela de transparência de vidros óxidos.....	23
A família dos fosfatos	24
Incorporação de Materiais Luminescentes Persistentes em vidros fosfatos	28
Luminescência persistente.....	28
Estratégias <i>ex-situ</i> para incorporação de materiais luminescentes persistentes..	31
METODOLOGIA.....	33
Síntese do Vidro $K_2O-Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$	33
Incorporação de $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ em $K_2O-Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$: Compósito vidro-cerâmica	34
Técnicas de Caracterização	35
Calorimetria Exploratória Diferencial.....	35
Espectroscopia de Absorção Eletrônica	35
Espectroscopia de reflexão difusa	35
Espectroscopia de Fluorescência	36
Termoluminescência	36
Luminescência persistente.....	36
Distribuição de tamanho de partícula (DTP).....	37
Difratometria de Raios-X	37
Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	37
Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.....	38
Micro-Tomografia	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
Síntese e caracterizações do vidro $K_2O-Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$ (KLPNb)	39
Transparência na região do UV-Vis: KLPNb.....	39
Calorimetria Exploratória Diferencial: KLPNb	40
Espectroscopia Raman: KLPNb.....	41
Caracterização das micropartículas de $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ comerciais (MP-SMSOc)	44

Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP): SMSOc	44
Calorimetria Exploratória Diferencial: SMSOc	45
Difratometria de Raios-X: SMSOc	46
Espectroscopia Raman: SMSOc	47
Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva	48
Obtenção e caracterização dos compósitos KLPNb:MP-SMSOc.....	49
Distribuição de Tamanho de Partícula: KLPNb:MP-SMSOc	49
Calorimetria Exploratória Diferencial: KLPNb:MP-SMSOc	51
Transparência na região do UV-Vis: KLPNb:MP-SMSOc	52
Espectroscopia e mapeamento Raman: KLPNb:MP-SMSOc	55
Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva	57
Micro Tomografia Computadorizada (do inglês, μ -CT)	61
Avaliação das propriedades do PeL	67
Espectrometria de Fluorescência	67
Termoluminescência	69
Luminescência Persistente	71
CONCLUSÕES	75
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXOS	83
A - Detalhes da síntese dos vidros	83
Etapas e rampas de temperatura	83
KLPNb com diferentes taxas de resfriamento.....	83
B - Síntese do padrão para Raman: $P_2O_5-Nb_2O_5$	84
C - Avaliação da estrutura por Raman do vidro KLPNb após protocolo de incorporação	85
D - Informações adicionais da análise por EDX	86

MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Materiais com luminescência persistente apresentam o fenômeno de emissão de luz continuada após a retirada da fonte de excitação (Brito *et al.*, 2012). Com tal propriedade, esses materiais têm o potencial de serem aplicados em iluminações noturnas, sinalizadores e brinquedos (Poelman *et al.*, 2020), onde a luz solar ambiente carrega as partículas do material e, quando a radiação solar é 'retirada', no período noturno, por exemplo, o material emite luz por um certo período. No entanto, devido a síntese dos luminescentes persistentes resultar em um material em pó, a implementação dessas aplicações necessita da incorporação deles em matriz hospedeira.

Pragmaticamente, o vidro pode ser uma matriz adequada, visto que materiais vítreos podem conceder ao compósito propriedades mecânicas adequadas e resistência térmica e química a intempéries do ambiente, conservando a propriedade luminescente persistente. Adicionalmente, a transparência do material final é amplamente buscada neste tipo de incorporação, onde as partículas no volume do compósito podem absorver energia, contribuindo para a luminescência persistente total do material, como também ao fator intrínseco de serem moldáveis. O vidro é moldável tanto pelo método clássico de fusão e resfriamento, no qual o fundido pode ser vertido em moldes de diferentes formas e tamanhos, quanto pela existência da região viscoelástica acima de T_g (viscosidade $\sim 10^{12}$ Pa.s) onde o vidro tem fluidez quando próximo da sua temperatura de amolecimento (viscosidade $\sim 10^7$ - 10^4 Pa.s).

Se tratando de vidros e conhecendo seus métodos de síntese e propriedades físico-químicas, duas abordagens principais podem ser consideradas para a produção de uma vitrocerâmica com luminescência persistente e compósito vidro-persistente, respectivamente: (i) cristalizar controladamente no volume do vidro uma fase cristalina do material persistente a partir dos seus próprios componentes; e (ii) incorporar o pó do material persistente em altas temperaturas próximas a temperatura de trabalho (viscosidade $\sim 10^1$ Pa.s) ou fusão do vidro precursor e suas fases cristalizadas (viscosidade $\sim 10^3$ Pa.s). A primeira abordagem, também chamada de *bottom-up* ou método *in-situ*, é de difícil obtenção, considerando que o crescimento controlado de fase cristalina dentro de material vítreo não apresenta uma correlação previsível entre composição e fase específica a ser precipitada, levando a estratégias de tentativa e

erro, como a síntese da composição, registro do comportamento térmico do material e tratamento térmico na região viscoelástica. Por sua vez, a segunda abordagem, também chamada de *top-down* ou metodologia *ex-sito*, explora o procedimento de introdução da partícula de materiais com luminescência persistente sintetizados previamente durante o processo de síntese da matriz vítrea. Por este método, os desafios são mais tangíveis e passíveis de teorização e estudos como o efeito de corrosão das partículas de PeL pelo vidro em altas temperaturas e o efeito da temperatura de síntese, que são parâmetros importantes para serem controlados a fim de preservar as partículas suas propriedades luminescentes.

Nesse sentido, a imobilização de materiais com luminescência persistente em matrizes rígidas, transparentes e moldáveis, sem que haja degradação ou prejuízos às propriedades físico-químicas e luminescentes das partículas com PeL, tem se mostrado uma estratégia importante para o desenvolvimento de dispositivos para armazenamento de energia, iluminação, construções inteligentes, entre outras (Li, Gecevicius e Qiu, 2016; Poelman *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2022). Assim, esta dissertação traz o estudo da incorporação de micropartículas (MP) do material persistente $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ comercial (SMSOc) em matriz vítrea à base de $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (fosfato de nióbio), as quais apresentam, além de transparência no UV-Visível, menores temperaturas características comparadas as da sílica ($T_g \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) e silicatos ($T_g \sim 500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$), bem como as temperaturas de fusão (viscosidade $\sim 10^1 \text{ Pa.s}$) e trabalho (viscosidade $\sim 10^3 \text{ Pa.s}$). Ainda é apresentado o estudo da incorporação de SMSOc nessas matrizes do ponto de vista da conservação da luminescência persistente, da ausência de corrosão das micropartículas pela composição vítrea, a distribuição das MP no volume do vidro e a manutenção da transparência no UV-Vis.

INTRODUÇÃO

A matriz hospedeira: O vidro

De acordo com Morse e Everson (2016)(Morse e Evenson, 2016), estamos vivendo a Era do Vidro. Para celebrar as contribuições deste material à humanidade, a Organização das Nações Unidas (ONU) instituiu, para 2022, como o Ano Internacional do Vidro (IYoG, sigla em inglês) (“International Commission on Glass. (n.d.). 2022: The UN International year of glass. Home | International Year Of Glass 2022. ”, 2022). De fato, este material está presente na história da humanidade desde a pré-história, já que obsidianas, utilizadas na fabricação de pontas de flechas, são vidros naturais (**Figura 1-A**). As obsidianas são produzidas quando o magma é rapidamente resfriado, resultando em um vidro escuro devido as altas concentrações de enxofre, ferro e matéria orgânica.

Os vidros sintéticos também são antigos e passam a impressão de sempre terem feito parte da civilização humana. Um exemplo é o Cálice de Lotiform, do reinado de Thutmose III, 18ª dinastia, por volta de 1479 –1425 antes de cristo. (**Figura 1-B**). Nota-se que, como muitos exemplos da antiguidade (Pfaender, 1996), esses vidros são opacos, com a mesma sensação visual das cerâmicas (não transparentes no visível). Durante muito tempo os vidros foram aplicados somente como ornamentos e recipientes para conservação e armazenamento de alimentos e grãos. Entretanto, como será tratado em seguida, o vidro, atualmente, é muito mais do que somente recipientes de armazenamento.

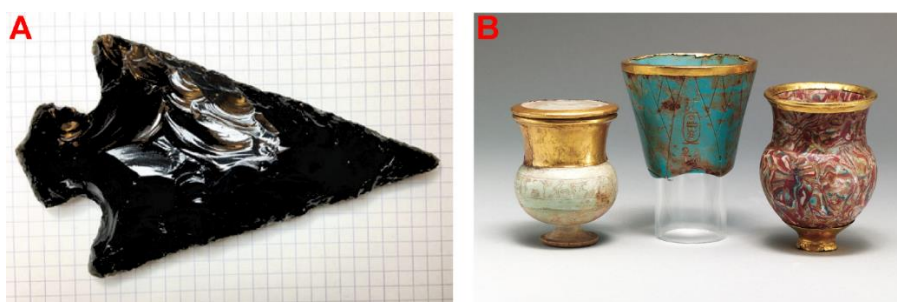


Figura 1. A-Obsidiana, B- Cálice de Lotiform, reinado de Thutmose III, 18ª dinastia, por volta de 1479–1425 antes de Cristo. Fonte: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/544859>.

O vidro é um material com um grande potencial tecnológico e infinitamente reciclável, considerado um material transformativo (Morse e Evenson, 2016). Para dimensionar o tamanho da aplicabilidade deste material, foi perguntado para 91 especialistas na área quais são os 10 processos e/ou produtos vítreos que mais

tiveram impacto na humanidade. O resultado é apresentado na **Figura 2**. Fica evidente que os processos/ produtos mais impactantes são relacionados a aplicações ópticas, como lentes (telescópios, microscópios, oftálmicos) e fibra óptica, estando em primeiro e segundo lugares, respectivamente. Em terceiro, encontram-se as janelas, o produto mais conhecido e o que normalmente vem à mente da população em geral quando falamos de 'vidro'.

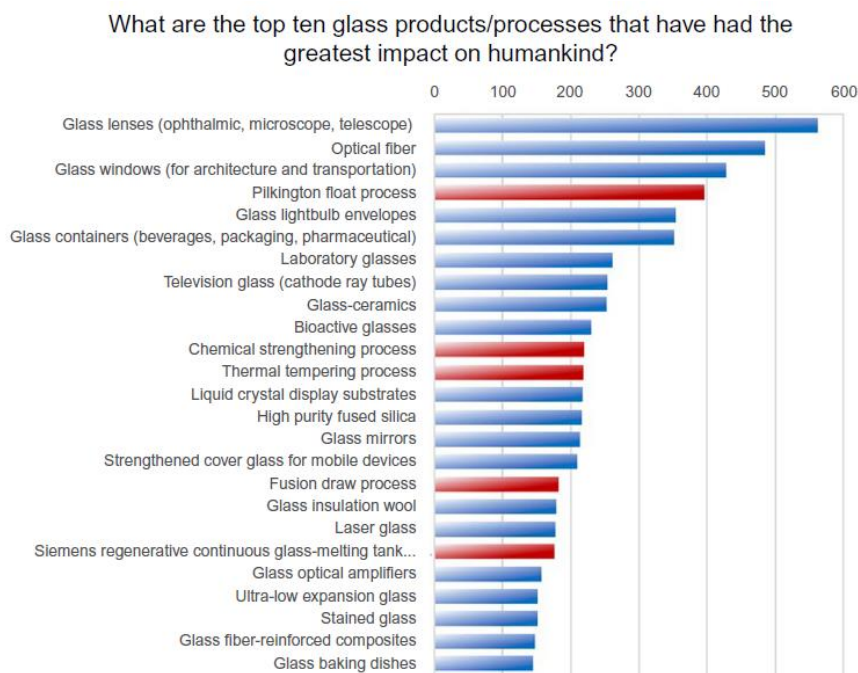


Figura 2. Compilado das respostas de 91 cientistas especialistas em ciência e tecnologia em vidros quando perguntados sobre os 10 produtos e processos mais importantes relacionados a vidros. Retirado de (Pfaender, 1996).

Em resumo, o vidro é um material que surgiu naturalmente, que se entrelaça com a história da humanidade e foi moldada por tal. O vidro é um material tanto prático como ornamental, que transforma o mundo com suas inúmeras aplicações, permitindo ampliar nossa visão, com as lentes, nossa comunicação, com as fibras ópticas, e nosso conhecimento, com as telas. Ainda, esse material é intrinsecamente sustentável sob a perspectiva da economia circular, pois pode ser reciclado infinitamente, sem perder suas propriedades. O vidro é um material que merece ser celebrado, estudado e explorado, pois ainda tem muito a nos oferecer. Por isso, a ONU declarou 2022 como o Ano Internacional do Vidro, uma iniciativa que visa reconhecer e divulgar a importância e o potencial deste material para o desenvolvimento humano, científico, tecnológico, artístico e cultural. O grande impacto do vidro na humanidade foi

celebrado mundialmente em 2022, mas nos acompanha desde a Era do Vidro até o futuro.

Definição e características estruturais

Os principais critérios da definição de vidro são a temperatura de transição vítrea (T_g) e o seu caráter não-cristalino. A definição mais atual e até o momento a mais completa, é dada por Zanotto e Mauro que diz

“Vidro é um estado [condensado] da matéria, não cristalina e fora do equilíbrio, que exhibe transição vítrea (T_g). A estrutura do vidro é similar ao seu parente líquido super-resfriado (SCL), e relaxa espontaneamente ao estado SCL. No limite infinito de tempo, o vidro cristaliza” (Zanotto e Mauro, 2017),

ou seja, para ser vidro, o material tem que ser não-cristalino (estrutura próxima da SCL, **Figura 4-B**) e apresentar T_g . Como mostra o diagrama Volume vs. Temperatura na **Figura 3**, quando os precursores são fundidos, estão no estado líquido. Resfriando o líquido suficientemente rápido sem cristalizá-lo (setas verdes), o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado sem que ocorra o processo de cristalização (seta vermelha maior). O padrão de difração de um material cristalino é representado na **Figura 4-A**, com sua respectiva estrutura esquemática no inset.

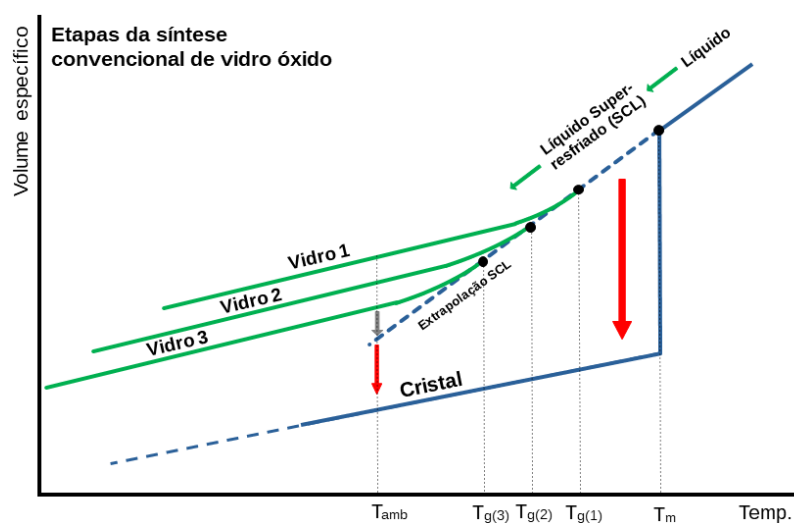


Figura 3. Diagrama V-T da formação de vidro. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura ambiente (T_{amb}). Fonte: autoria própria com base em (Zanotto e Mauro, 2017) e (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019).

Na **Figura 3**, nota-se que a passagem do estado SCL para o vítreo não acontece repentinamente: a curva verde (para vidro 1, por exemplo) não muda de comportamento num único ponto, a mudança é acompanhada pelo inverso do comportamento exponencial da viscosidade, caracterizando a transição vítrea como uma faixa de temperatura. O ponto de inflexão é aqui tomado como a temperatura de transição vítrea (T_g). O estado vítreo é atingido quando o líquido fundido é resfriado numa taxa relativamente alta, o suficiente para evitar a cristalização indicada pela seta vermelha, o que gera uma estrutura não organizada. Durante o resfriamento, a viscosidade aumenta exponencialmente até que ele se torne o sólido não-cristalino, congelando sua estrutura, essa similar ao seu parente SCL. Diferentes taxas de resfriamento do mesmo líquido levam a inflexões diferentes e, portanto, a regiões de transição vítreas dependentes do histórico térmico do resfriamento, efeito esse representado pelas curvas em verde Vidro 1, Vidro 2 e Vidro 3.

A formação do estado vítreo pode ser confirmada por duas técnicas fundamentais, a Difractometria de Raios-X (DRX) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, sigla em inglês). A técnica de DRX baseia-se na difração dos raios-X pelos átomos na estrutura do material. A difração é regida pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$), onde, para n inteiros, a radiação λ difrata construtivamente, gerando um padrão de picos, com d_{hkl} sendo a distância interatômica, e θ o ângulo de incidência do feixe de raios-X. Os materiais cristalinos produzem um padrão de difração, como exemplificado na **Figura 4-A**, com o inset sendo a representação esquemática 2D de uma estrutura cristalina. Já o vidro, um sólido não-cristalino, apresenta um halo difuso, que surge devido a desordem estrutural de médio e longo alcance. A **Figura 4-B** apresenta um exemplo de difratograma de vidro, com o halo difuso presente e a ausência de picos de difração, com a representação esquemática 2D indicado no inset. De fato, a ordem a poucos angstroms sugerida por Zachariasen (Zachariasen, 1932) foi confirmada por Huang em 2012 com microscopia eletrônica de transmissão (Huang *et al.*, 2012).

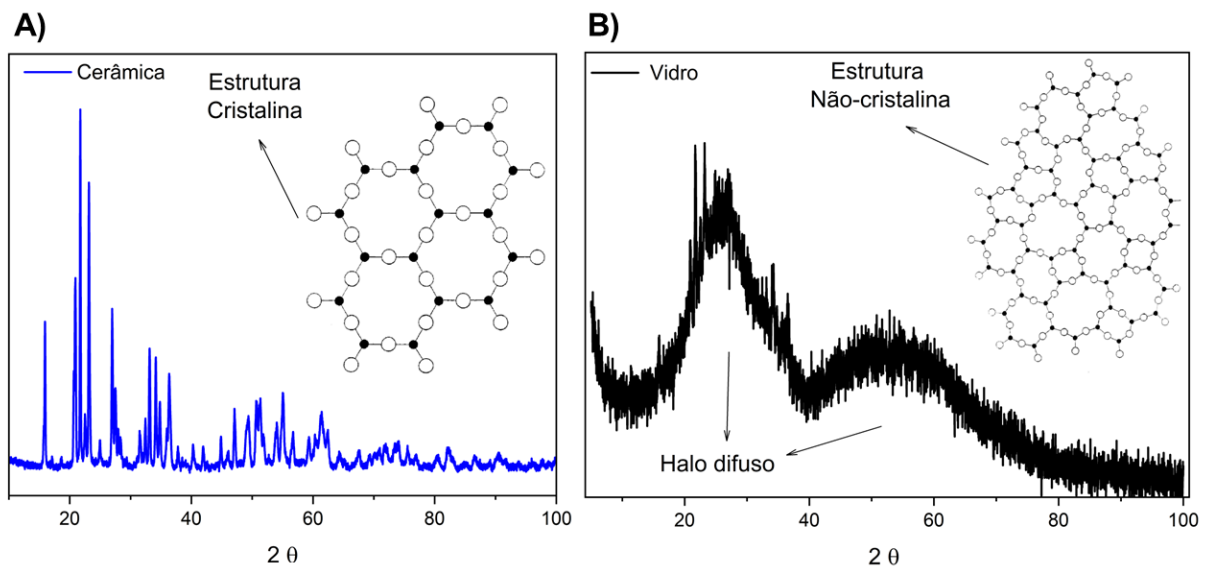


Figura 4. Difratomogramas e esquemas 2D da estrutura cristalina, A, e da estrutura não-cristalina, B. Esquemas adaptados de (Zachariasen, 1932) e difratogramas de $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ vítreo e cerâmico, de autoria própria.

Características térmicas

A segunda técnica que confirma a formação vítrea é a Calorimetria Exploratória Diferencial. O DSC é uma técnica de caracterização térmica que relaciona fluxo de calor em uma amostra com respeito a uma dada referência, revelando os eventos exotérmicos e endotérmico da amostra (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019). A mudança de linha base, diferentemente dos eventos exotérmicos e endotérmicos de cristalização (T_x) e fusão (T_m), respectivamente, indica uma mudança de capacidade calorífica (C_p) do material, principalmente quando se fala de temperatura de transição vítrea (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019). O comportamento térmico característico de vidros é representado na curva teórica da **Figura 5**. Os valores da linha base podem representar qualquer energia de sistema, como entalpia, entropia ou energia livre (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019; Zanotto e Mauro, 2017). Em vidros, é comum referenciar esses valores como mudança de capacidade calorífica (C_p), já que ela exemplifica de maneira prática a diferença térmica dos estados antes e após a T_g na situação de fornecimento de energia a uma taxa constante.

Em temperaturas ~ 100 °C, a linha base permanece constante (C_p) até chegar no evento endotérmico de transição vítrea, onde a linha base é deslocada para baixo (direção endotérmica) devido a mudança de C_p do material. A região entre a T_g e a T_{x1} da figura é chamada de região viscoelástica, onde a viscosidade do vidro diminui

consideravelmente (viscosidade $< 10^{12}$ Pa.s). A diferença entre os valores de T_{x1} e T_g é tomado como um parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização ($\Delta T = T_x - T_g$), traduzida como a resistência do vidro em cristalizar sob fornecimento externo de calor.

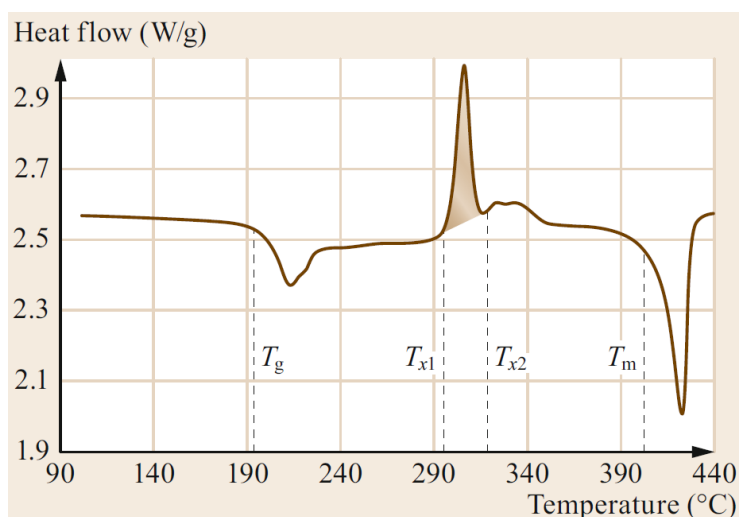


Figura 5. Curva de DSC, com o fluxo de calor (Heat flow) em W/g e a temperatura (Temperature) em °C. T_g : Temperatura de transição vítrea; T_{x1} : início da cristalização; T_{x2} : final da cristalização; e T_m : temperatura de fusão. Retirado de (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019).

O comportamento térmico dos vidros é dependente da composição e da conectividade de suas unidades formadoras. É pelo comportamento térmico medido por DSC que é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), uma das características essenciais para que um material seja considerado um vidro. Além da T_g , as curvas de DSC de vidros podem apresentar, dependendo da faixa de temperatura de operação do instrumento, as temperaturas relacionadas aos eventos de cristalização e fusão da fase cristalizada.

Janela de transparência de vidros óxidos

A janela de transparência de vidros é delimitada pela borda de absorção eletrônica (na região do ultravioleta ou visível) e pela borda de absorção vibracional (na região do infravermelho), como representado nos exemplos da **Figura 6-A**. A janela de transparência de uma matriz influencia as aplicações do material. Para telecomunicações, as fibras ópticas operam em três regiões de menor absorção, em 800 nm (1ª janela), em 1,3 μm (2ª janela ou banda O) e em 1,55 μm (3ª janela ou banda C), sendo a última extensivamente utilizada em telecomunicação (Cao, Zopf e Ding, 2019).

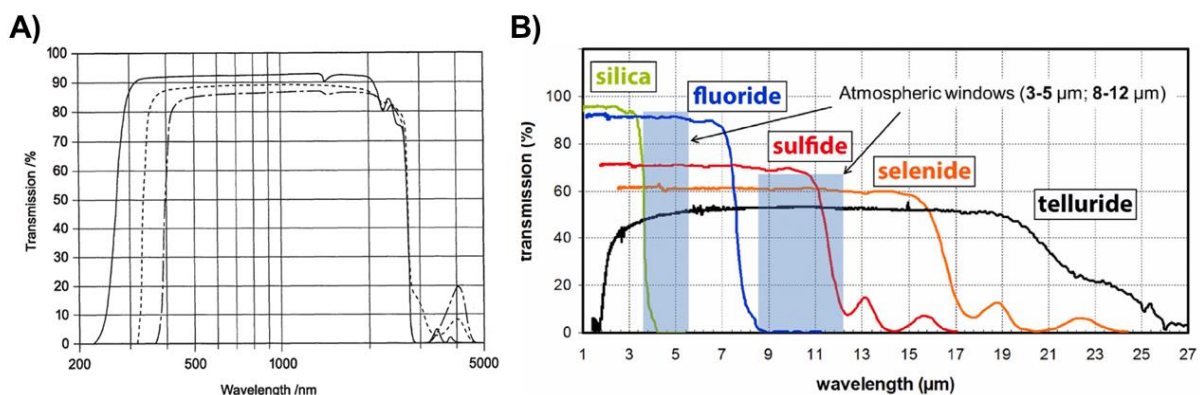


Figura 6. A) Janela de transparência dos vidros da Schott, protegidos por segredo industrial: cada linha representa um vidro com um formador diferente. Retirado da ref. (Bach e Neuroth, 2012); B) Bordas vibracionais variando o formador de rede, como indicado nas curvas. Retirado da ref. (Cui et al., 2013) .

A janela de transparência consiste no intervalo espectral em que o material apresenta baixa ou nenhuma absorção de luz. Como comentado, essa faixa está entre a borda de absorção eletrônica, que ocorre em comprimentos de onda menores (λ), e a borda vibracional ou multifonônica, que ocorre em λ maiores. A energia da absorção eletrônica é associada a energia do *band gap* (E_g) do material. Quanto maior E_g , que é a diferença de energia entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), maior será a energia necessária para a transição $BV \rightarrow BC$ e mais para o Ultravioleta a borda de absorção eletrônica é deslocada (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019).

A energia de E_g do vidro depende da natureza dos átomos que o compõem (evidente na **Figura 6-B**), mas também do caráter de ligação entre as espécies dentro do vidro. O caráter de ligação entre as espécies dentro do vidro pode ser avaliado pela diferença de eletronegatividade, onde quanto maior essa diferença for, maior será o caráter iônico da ligação. Como observado na **Figura 6-A**, a borda de absorção eletrônica varia de composição para composição. Mesmo que a referência não revele

a exata composição nominal dos vidros silicatos, a variação da borda inferior da janela de transparência pode sugerir a variação do caráter das ligações: quanto mais iônico for o vidro, ou seja, quanto maior a diferença de eletronegatividade entre as espécies do vidro, maior será a E_g , deslocando a borda para energias maiores.

A borda vibracional é associada a absorção de vibração da rede vítrea, que depende da frequência de vibração entre os átomos da rede, a qual é definida como $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, com μ sendo a massa específica $\mu = \frac{m_1 * m_2}{m_1 + m_2}$, k a constante para cada ligação (simples, dupla e tripla) e c a velocidade da luz no vácuo (Silverstein, Webster e Kiemle, 2006). A frequência das vibrações, $\bar{\nu}$, é diretamente proporcional à energia absorvida na região do infravermelho e inversamente proporcional ao λ , de acordo com a relação $\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$. O vidro se comporta como uma rede única e não como moléculas discretas, assim, diferentes composições irão resultar em massas específicas diferentes, que afetam as vibrações da rede vítrea. Deste modo, a borda de absorção vibracional é deslocada para λ maiores ou menores, a depender da composição, como observado na **Figura 6-B**. Deste modo, a composição química dos vidros, com diferentes formadores, intermediários e modificadores, também influencia a janela de transparência do vidro.

A família dos fosfatos

Segundo o Handbook of Glass (MUSGRAVES, HU e CALVEZ, 2019), as famílias de vidros podem ser divididas em silicatos, boratos, calcogenetos, fosfatos, haletos, metálicos, selenetos e ferroelétricos/magnéticos. Nota-se que essa divisão é dependente do que consideramos formador de rede, silicato (SiO_2), borato (B_2O_3), calcogenetos (grupo 16 da tabela periódica), fosfatos (P_2O_5), haletos (grupo 17), metálicos (metais), selenetos (Se) e os magnéticos sendo uma família a parte, definida pela propriedade (ferroeletricidade ou magnetismo). Complementando, em termos gerais, os vidros também podem ser divididos em classes como vidros óxidos, calcogenetos, halogenetos e metálicos, termos considerados aqui como 'guarda-chuva'.

Focando na aplicação, outra distinção pode ser feita, a de vidros convencionais e vidros especiais. Dentro da classe dos vidros óxidos, as composições convencionais são comumente referenciadas aos vidros silicatos, extensivamente aplicados como janelas, utensílios, garrafas, entre outros, sendo os de maior interesse da indústria vidreira (Mauro *et al.*, 2014). Os vidros especiais são, geralmente, aqueles não-sílica, como os fosfatos (à base de P_2O_5), boratos (à base de B_2O_3) e os teluritos (à base de TeO_2). Entretanto, a terminologia ‘especial’ não se faz jus a somente vidros ‘não-silicatos’, mas a uma condição da matriz a qual apresenta uma propriedade a mais do que seu respectivo parente ‘silicato’, ou seja, vidros silicatos, a depender da composição, dopados com TR^{3+} podem ser considerados especiais. Os vidros especiais, de maneira geral, se destacam frente aos vidros de sílica e silicatos por apresentarem temperaturas características menores, portanto, chamados de vidros moles (*soft-glasses*, em inglês).

Os vidros fosfatos apresentam T_g em torno de 400 a 600 °C, dependendo da composição química, além de serem transparentes do UV-Vis (400 a 550 nm) até o infravermelho próximo (~ 3-4 mm), o que o torna relevante para aplicações fotônicas. Os poliedros formadores de P_2O_5 são tetraedros que compartilham oxigênio pelos vértices com outros tetraedros, os chamados oxigênios ponteantes (OP). Os oxigênios terminais, ou seja, os que não continuam uma cadeia P-O-P, também representados por P-O⁻, são chamados de oxigênios não ponteantes (ONP).

A **Figura 7** apresenta as unidades Q^n , onde n varia de 0 a 3, o qual representa o número de OP da unidade tetraédrica de fosfato. Similarmente aos demais formadores óxidos, os OP e ONP representam a conectividade no sentido de polimerização e a despolimerização, respectivamente. A adição de modificadores de rede como K_2O induz a despolimerização, levando a ONP com o oxigênio terminal P-O⁻ estabilizado pelo cátion K^+ . O aumento de ONP se traduz no aumento do caráter iônico das ligações da estrutura não-cristalina do vidro. Em específico para vidros P_2O_5 , quanto mais iônica for as ligações, menor o grau de polimerização das cadeias de fosfato, levando a unidades Q cada vez menores ($Q^3 \rightarrow Q^0$), diminuindo a formabilidade do vidro e aumentando a tendência a cristalização (Brow, 2000).

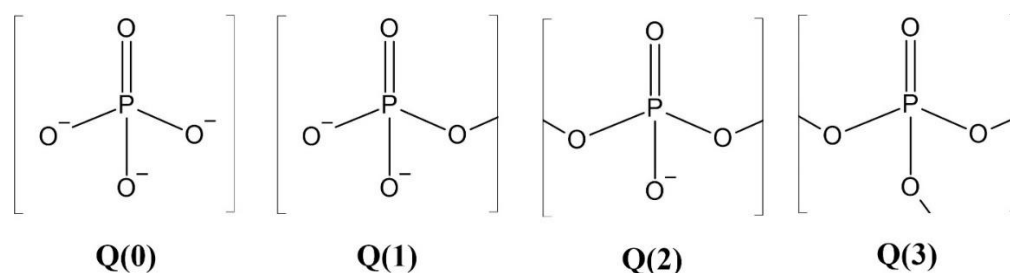


Figura 7. Representações das unidades tetraédricas de fosfato Q^n , $n=0, 1, 2, 3$.

Vidros fosfato binários são considerados quimicamente instáveis devido à presença de água estrutural, formando P-OH, tornando o OP mais reativo e propenso a hidrólise (Brow, 2000). A baixa estabilidade restringe a aplicação de vidros P_2O_5 simples, levando a adição de outros componentes, como excesso de modificadores de rede, que substituem a ligação O-H por ligações entre o oxigênio e um contra íon, como o potássio (**Figura 8-B e C**). Em contrapartida, como comentado, quanto mais modificadores está presente na composição, menor será as cadeias de fosfato, levando a unidades Q^1 ou até Q^0 , o que torna os vidros a ficarem menos estáveis termicamente frente a cristalização ou até não formando uma estrutura vítrea.

A alternativa para aumento de estabilidade de vidros fosfatos é a adição de intermediários de rede, os quais podem tanto estabilizar oxigênios terminais, quanto evitar a formação de ligações do tipo P-OH. Intermediários amplamente conhecidos são Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , entre outros. O cátion desses intermediários geralmente apresenta estados de oxidação $> +2$ e são volumosos. De fato, o intermediário de rede é relevante em composições a base de P_2O_5 devido a sua capacidade de estabilizar diversos oxigênios terminais, não terminando uma cadeia de fosfato, mas sim conectando uma cadeia a outra. Essa conectividade pode ser tanto prolongando uma cadeia (conectando uma à outra no sentido da própria cadeia) ou formando uma ligação cruzada, conectando planos de cadeias diferentes, como abordado pelos autores da (Filho *et al.*, 2020) e representado na **Figura 8-A**. O Nb_2O_5 nos vidros fosfatos pode se comportar como modificador de rede através da inserção de poliedros $[NbO_n]$ na rede de fosfato ou estabilizando os ONP.

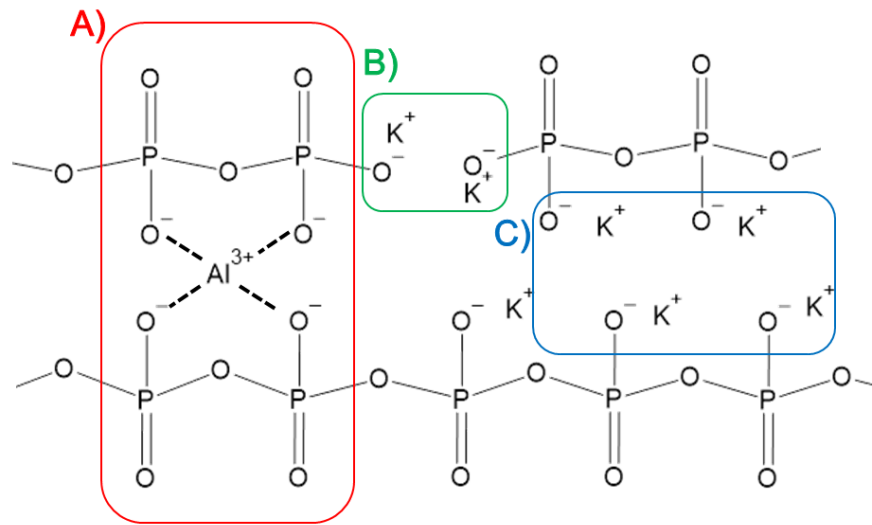


Figura 8. Representação esquemática das cadeias de fosfato dentro do vidro, ressaltando A) ligações cruzadas de intermediários como o Al^{3+} , B) estabilização de oxigênios não ponteantes (ONP) terminais e C) estabilização de ONP na cadeia. Adaptado da referência (Filho et al., 2020).

Incorporação de Materiais Luminescentes Persistentes em vidros fosfatos

Luminescência persistente

Fenômenos de emissão de luz pela matéria são genericamente designados como luminescência. De maneira generalizada, as principais subdivisões de 'luminescência' vêm dos fenômenos de fluorescência e fosforescência, mas também podem apresentar termoluminescência, bioluminescência, quimio-luminescência e mecanoluminescência. A variedade de origens de emissão de luz pela matéria justifica a quantidade de termos já empregados para a chamada Luminescência Persistente (PeL, sigla em inglês), que pode ser definida como um caso específico de luminescência termoestimulada (Brito *et al.*, 2012).

Em termos gerais, a luminescência persistente é a emissão prolongada após retirada da excitação. Por persistir, esse fenômeno foi inicialmente confundido com fosforescência, já que, por definição, apresenta um tempo de vida maior que a fluorescência (Jia *et al.*, 1998). O mecanismo da luminescência persistente ainda não foi totalmente desvendado, entretanto, existem mecanismos 'avançados' propostos, como o exemplificado na **Figura 9**. O fenômeno de persistência já foi interpretado como fosforescência devido ao seu efeito intrínseco de continuar emitindo após o cessar da excitação. Entretanto, o caminho do elétron no processo da fosforescência é diferente do da PeL. Enquanto no primeiro o prolongamento da emissão reside no fato dos centros emissores apresentarem transições eletrônicas proibidas por *spin*, no segundo, as transições são permitidas e são prolongadas devido ao equilíbrio térmico entre os níveis eletrônicos da banda de valência ou condução e os defeitos (*traps*) dentro do gap, que aprisionam o elétron excitados (Brito *et al.*, 2012; Poelman *et al.*, 2020). De fato, o caminho dos elétrons na PeL é mais próximo da fluorescência, a qual a transição ocorre mais rapidamente, geralmente partindo de transições permitidas. Entretanto, a PeL também pode ser observada de centros emissores com transições proibidas, exemplificando a complexidade do mecanismo da PeL.

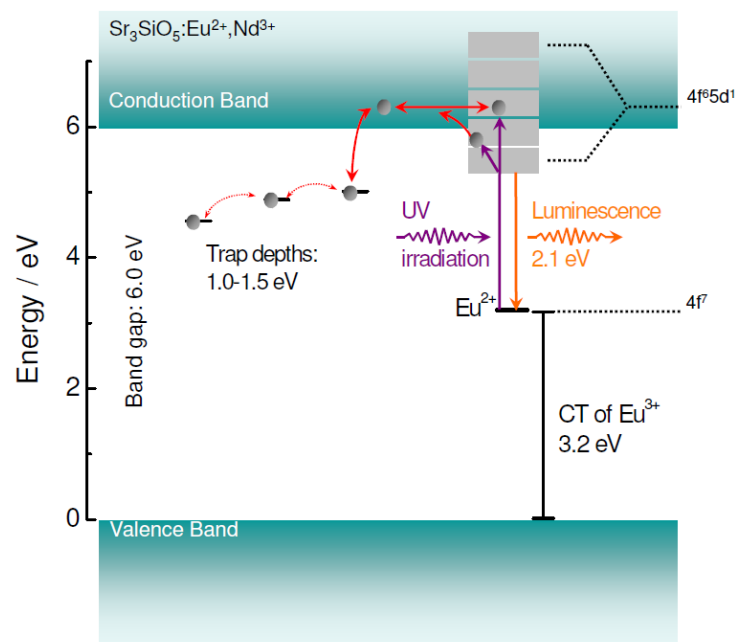


Figura 9. Esquema do mecanismo 'avançado' de luminescência persistente. Retirado da ref. (Brito et al., 2012).

O processo de persistência envolve duas etapas, englobando a carga (absorção de radiação) e a descarga do elétron (persistência). Como exemplo, o material persistente $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (SMSO) tem seu centro emissor o Eu^{2+} , que apresenta uma transição permitida por spin $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$. Os níveis eletrônicos desta transição estão representados na **Figura 9**. Ao absorver radiação da região do UV, o elétron é excitado aos estados $4f^65d^1(^2D)$, que estão sobrepostos com a banda de condução (BC) da fase cristalina do material hospedeiro. Devido a essa sobreposição, o elétron pode 'escapar' para a BC livremente ou com auxílio de temperatura. Já dentro BC, o elétron tem livre movimentação até ser armadilhado em um buraco, também auxiliado por temperatura (kT) (Brito *et al.*, 2012; Dorenbos, 2005a; b). O processo de descarga do elétron segue pelo caminho inverso da carga. Com o fornecimento de energia térmica, kT , o elétron consegue se 'libertar' do armadilhamento e entrar novamente na BC, chegando aos estados $4f^65d^1(^2D)$, decaindo não-radiativamente até o estado excitado de menor energia, onde decai radiativamente emitindo luz na região do azul, para o caso do SMSO.

Visto que uma das condições da persistência é a existência de defeitos estruturais na matriz, para o aprisionamento dos elétrons e subsequente emissão, é natural que a estrutura cristalina do material seja de extrema importância. De fato, se a estrutura muda, os defeitos mudam ou se desfazem, desfazendo-se, assim, a

persistência. Geralmente, os defeitos na estrutura da matriz são obtidos submetendo o material em programas de aquecimento em altas temperaturas e resfriamento, como o descrito em (Merízio *et al.*, 2021). Conseqüentemente, os materiais persistentes são obtidos na forma de pós micrométricos, fato que limitam as aplicações práticas do material, havendo a necessidade de encapsulá-los em matrizes rígidas e transparentes, a fim de conferir propriedades mecânicas a materiais com PeL e maior eficiência de emissão, respectivamente.

Os vidros apresentam propriedades mecânicas, térmicas e químicas adequadas e dependentes dos métodos de síntese e composição química. Essas características tornam os vidros candidatos promissores como matriz hospedeira de pós de materiais luminescentes persistentes. Assim, pragmaticamente, materiais com PeL terão maior estabilidade e aplicabilidade sendo incorporados em vidros para a produção de um “vidro-persistente”.

A produção de um vidro com PeL pode acontecer por métodos *in-situ* e *ex-situ*. A abordagem *ex-situ* envolve adicionar a partícula sintetizada previamente dentro do vidro durante o seu amolecimento acima da T_m (viscosidade $\sim 10^1$ Pa.s.), no entanto, o desafio reside em preservar as propriedades estruturais e ópticas do material cristalino após serem submetidos as altas temperaturas de amolecimento e condições físico-químicas e reatividade na $T_{liquidus}$ da matriz. Por outro lado, a abordagem *in-situ* envolve a precipitação da fase cristalina específica no volume do vidro após processos de tratamentos térmicos controlados acima da T_g . O desafio é que não existe uma teoria que preveja a formação da fase cristalina desejada em uma dada vitrocerâmica.

Neste aspecto, o refinamento da abordagem *in-situ* abordagem é expresso por um processo chamado ‘*Frozen Sorbet Method*’ (FSM), descrito primeiramente por Nakanishi e Tanabe, em 2009 (Nakanishi e Tanabe, 2009). Esse processo basicamente leva a composição a uma região do diagrama de fases em que coexistam uma fase líquida e uma fase cristalina da composição binária modificador-formador (SiO_2), e a partir da fusão dessa composição, resfriar o sistema rapidamente, formando vidro com a fase líquida e conservando a fase cristalina dispersa no volume. Essa metodologia é eficaz, mas exige temperaturas mais altas, tanto para formar as fases cristalinas quanto para fundir o silicato, por exemplo.

Estratégias *ex-situ* para incorporação de materiais luminescentes persistentes

Alternativamente a metodologia *in-situ*, tem-se a incorporação direta na fusão, denominada aqui como uma abordagem *ex-situ*, e que fora primeiramente descrita por (Massera *et al.*, 2015) para incorporação de material persistente em vidros fosfato. Essa metodologia é vantajosa por se tratar de um vidro de baixa temperatura de amolecimento e fusão. As amostras retratadas na **Figura 10-A** são as composições $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{CaO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$ e $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}40\text{SrO}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}$, utilizadas para incorporar o material persistente $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} na fusão dos precursores em 1000 °C. Foi obtido uma distribuição não homogênea das partículas com indícios de cristalização na interface matriz-partícula e difusão de elementos da partícula para o vidro. Com esse precedente, pode-se dizer que é possível incorporar material persistente em vidro na temperatura de fusão, com ressalvas para a decomposição das micropartículas do PeL por processo de corrosão pela matriz (Massera *et al.*, 2016; Ojha, Laihinen, *et al.*, 2018; Ojha, Nguyen, *et al.*, 2018a).

A problemática da incorporação, como mencionado, reside na dissolução da partícula do material persistente, conseqüentemente, perdendo suas propriedades. Como apresentado na **Figura 10-A**, mesmo que a persistência seja conservada, há a corrosão da partícula com a cristalização na interface partícula-vidro, o que não é desejada. Em seguida, com o mesmo tipo de incorporação denominada Dopagem Direta, Szczodra e Lahti conseguiram explorar dois aspectos da incorporação, a homogeneidade e a cristalização interfacial. A **Figura 10-B** apresenta resultados sobre incorporação aparentemente homogênea de Szczodra e colaboradores. Não há descrição de técnicas específicas para caracterizar a homogeneidade, mas é possível dizer que visualmente as amostras são mais homogêneas que as anteriormente descritas. Contudo, todas tiveram cristalização considerável em todo o volume.

A **Figura 10-C** apresenta amostras sintetizadas por Lahti e colaboradores, onde foi obtido compósitos com menor cristalização interfacial, além da conservação da persistência. Entretanto, as partículas não estão distribuídas homogeneamente no volume, indicado pela presença de espaços na amostra sem luminescência. Com o dito até aqui, a literatura deste tipo de incorporação ainda está em desenvolvimento, visto que não foi observado até o momento todas as problemáticas resolvidas em um único compósito, ou seja, um compósito sem cristalização interfacial e

homogeneidade no volume do vidro com a conservação da luminescência persistente simultaneamente.

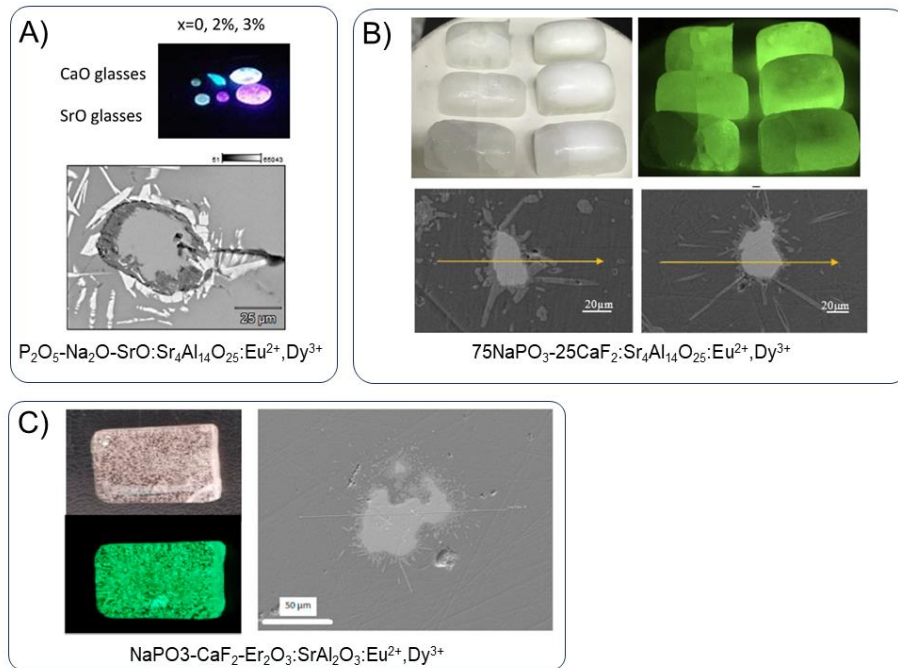


Figura 10. Fotografias e micrografias de compósitos vidro-persistentes encontrados na literatura das referências A) (Massera et al., 2015), B) (Szczojdra et al., 2019) e C) (Lahti et al., 2021),

Em suma, partindo do pressuposto de que é possível incorporar partículas de material persistente na fusão, o sucesso neste tópico é a obtenção de um vidro com luminescência persistente, transparente no visível, baixa reatividade em relação à matriz e PeL, sem cristalização e com dispersão homogênea do PeL no volume da matriz. A cristalização poderia ser contornada utilizando um vidro borossilicato (Roldán Del Cerro et al., 2018), já que vidros silicatos são conhecidos pela estabilidade térmica frente à cristalização, mas as temperaturas características (T_g e T_m) aumentam consideravelmente, quando comparado com os fosfatos, tendendo a aumentar a reatividade do vidro para com o material persistente. Assim, vidros fosfatos são considerados boas matrizes para a incorporação de PeL dada as baixas temperaturas características. A cristalização que poderia acontecer em tratamentos térmicos entre as temperaturas de transição vítrea e de cristalização (região viscoelástica), para uma possível sinterização por fluxo viscoso, é contornada utilizando uma faixa de temperatura de trabalho acima da temperatura líquida do material.

METODOLOGIA

Síntese do Vidro $K_2O-Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$

Todas as amostras vítreas foram sintetizadas pelo método clássico de fusão e choque térmico (detalhes no Anexo A). Os reagentes utilizados foram: $NH_4H_2PO_4$ (ÊXODO CIENTÍFICA, 98%), K_2CO_3 (CINÉTICA REAGENTES, 99%), Li_2CO_3 (NEON, 99,2%), Nb_2O_5 (CBMM). Para fusão e recozimento, foi utilizado forno tipo mufla da EDG modelos 1800 e 3000. Para a síntese, foi utilizado cadinho de liga Pt-5%Au, com patamar de em 320 °C por 2h para decomposição do precursor e liberação de amônia e água segundo a reação $2NH_4H_2PO_4 \rightarrow 2NH_3 + P_2O_5 + 3H_2O$; e a liberação de dióxido de carbono pela decomposição dos carbonatos seguindo as reações $K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2$ e $Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$. Após o patamar, as amostras foram aquecidas à temperatura de síntese em 900 °C por 60 min, com homogeneização em intervalos de 15 min. Em seguida, a temperatura foi elevada para 950 °C, com patamar de 30 min. A amostra fundida foi vertida em molde de aço pré-aquecido a 320 °C e recozida por 2h. As amostras KLPNb foram cortadas, polidas e caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis e Espectroscopia Raman. Para a incorporação, a amostra de vidro de mesma composição e patamares de eliminação e fusão foi vertida em *splat-cooling* a temperatura ambiente. Esse vidro foi macerado até tamanho de poro $\geq 106 \mu m$, aqui considerado como de diâmetro grosseiro. A **Tabela 1** apresenta o resumo das composições utilizadas no decorrer do trabalho.

Tabela 1. Nomenclaturas e composições das amostras utilizadas no trabalho.

Nomenclatura	K_2O (mol%)	Li_2O (mol%)	P_2O_5 (mol%)	Nb_2O_5 (mol%)	MP-SMSOc (wt%)
KLPNb	40	15	30	15	-
KLPNb:0%MP-SMSOc	40	15	30	15	0
KLPNb:1%MP-SMSOc	40	15	30	15	1
KLPNb:2%MP-SMSOc	40	15	30	15	2

Incorporação de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} em $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$: Compósito vidro-cerâmica

As micropartículas (MP) de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} utilizadas são comerciais (Jinan G.L. New Materials, China, BG-01) e foram caracterizadas por Difractometria de Raios-X, Calorimetria Exploratória Diferencial, Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) e Espectroscopia Raman. A adição de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} em vidro foi realizada pela mistura das MP do material persistente com o vidro $40\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-30\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Nb}_2\text{O}_5$ (KLPNb) em pó e amolecimento (e fusão das fases cristalizadas) em temperatura próxima à $T_{\text{Líquidus}}$ obtida por DSC, como mostrado no esquema da **Figura 11**. O PeL foi incorporado ao vidro macerado nas proporções 1 e 2% em massa, e o sistema foi homogeneizado em almofariz (compósito com 2%) e em misturador planetário (compósito com 1%) SpeedMixer FlackTek DAC 330-100 SE, e fundidos entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $740\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram vertidas em molde de aço pré-aquecido a $320\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de recozimento por 4h em $400\text{ }^\circ\text{C}$. Ambas as amostras foram cortadas, polidas e caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis, Espectroscopia de Reflectância Difusa, Espectroscopia de Fluorescência, Termoluminescência, Luminescência Persistente, Distribuição de Tamanho de Partícula, Espectroscopia Raman e Micro-Tomografia.

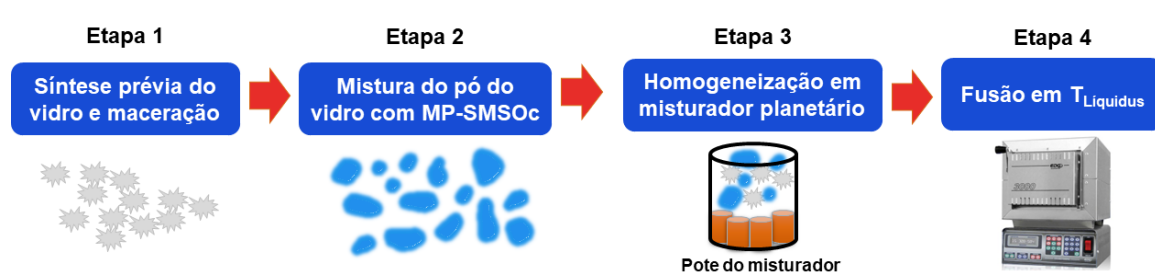


Figura 11. Esquema da metodologia de incorporação direta modificada, MID modificada. MP-SMSOc = $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ comercial. Fonte: autoria própria.

Técnicas de Caracterização

Calorimetria Exploratória Diferencial

As amostras foram caracterizadas em equipamento NETZSCH DSC 404F1, utilizando 12 mg de pó de vidro. As medidas foram feitas em panela de platina, em fluxo de 20 mL/min de N₂, de 100 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 K/min.

Espectroscopia de Absorção Eletrônica

A transparência na região do Ultravioleta-visível foi avaliada pelos espectros de absorção UV-Vis, entre 300 e 800 nm, no Espectrofotômetro UV-Vis UV 1800, Shimadzu. A **Figura 12** mostra o esquema de medição para peças de vidros em espectrofotômetro de feixe duplo.

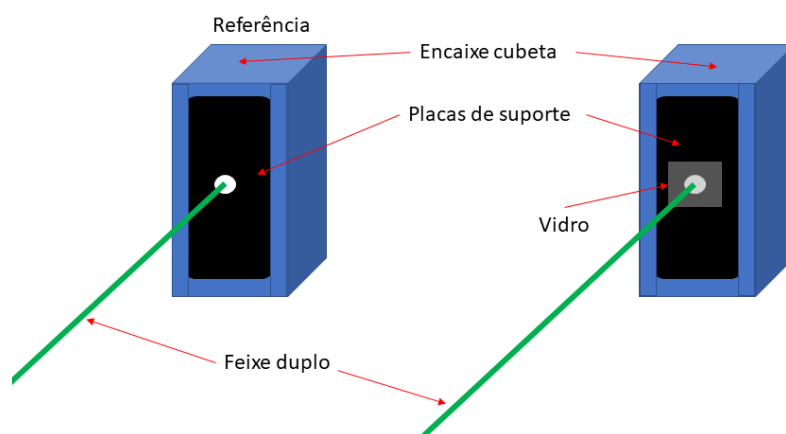


Figura 12. Esquema da medida de absorção na região do Ultravioleta-visível para amostras sólidas. Fonte: autoria própria.

O espectro de absorção no modo de transmitância foi registrado usando Espectrofotômetro UV-VIS-NIR Varian Cary 500 e medidas no laboratório Lumilab, no Departamento de Ciências do Estado Sólido, Ghent University, Krijgslaan, Gent, Bélgica.

Espectroscopia de reflexão difusa

Os espectros de reflexão difusa foram registrados em porcentagem de transmissão (%T) usando um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR Varian Cary 500 equipado com esfera integradora revestida com BaSO₄ de 110 mm, com a metodologia baseada na referência (Heggen, *der et al.*, 2017). As medidas foram feitas no

laboratório Lumilab, no Departamento de Ciências do Estado Sólido, Ghent University, Krijgslaan, Gent, Bélgica.

Espectroscopia de Fluorescência

A luminescência dos compósitos foi avaliada a partir de um pedaço cortado e polido opticamente, utilizando espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog FL3-222, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e uma lâmpada de Xe (450 W). Os espectros de excitação foram monitorados em 613 nm, para Eu^{3+} , 520 nm para Eu^{2+} e 574 nm para Dy^{3+} . Os espectros de emissão foram utilizados os seguintes comprimentos de onda de excitação: 360 nm, 394 nm e 464 nm. As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Termoluminescência

Os compósitos foram excitados em 405 nm, resfriados até 5 °C, com a medida feita a partir de 25 °C até 225 °C, com taxa de aquecimento de 15 K/min. A fotoluminescência dos compósitos foi registrada com uma câmera de modelo ProEM1600 EMCCD acoplada em um monocromador Acton SP2300 (Princeton Instruments; Trenton, NJ, USA), calibrado com uma lâmpada de calibração DH-2000-CAL (Ocean Optics; Dunedin, FL, USA). As medidas foram feitas no laboratório Lumilab, no Departamento de Ciências do Estado Sólido, Ghent University, Krijgslaan, Gent, Bélgica.

Luminescência persistente

O material persistente comercial utilizado como referência foi incorporado em filme fino polímero na concentração final de 3,9 mg/cm² de acordo com a referência (Heggen, *et al.*, 2017). A medida de persistência foi registrada utilizando um fotômetro calibrado ILT 1700 (International Light Technologies; Peabody, MA, USA) equipado com filtro fotópico (YPM). A amostra foi alocada no porta amostra de reflectância difusa recoberta com BaSO₄, o qual era inserido em um detector do tipo esfera integradora. Os compósitos foram excitados com uma luz branca de 1000 lux por 5 min antes da medida de persistência. As medidas foram feitas no laboratório Lumilab,

no Departamento de Ciências do Estado Sólido, Ghent University, Krijgslaan, Gent, Bélgica.

Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

A distribuição do tamanho de partículas foi determinada por espalhamento de luz por analisador laser analysette, em equipamento FRITSCH GmbH, utilizando (M)illing (a)nd (S)izing (Control) Software (MaSControl) and Mills. As amostras em pó foram misturadas em água deionizada e dispersas por ultrassom até formar uma solução coloidal (sem segregação no fundo do porta amostra).

Difratometria de Raios-X

A cristalinidade das amostras foi avaliada por Difratometria de Raios-X, no Difratômetro D2 Bruker. Todas as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e medidas utilizaram uma fonte de cobre e comprimento de onda do Cu α em 1,54056 Å e passo de 0,02° por segundo de 10 a 70°.

Espectroscopia de Espalhamento Raman

As amostras também foram caracterizadas por Espectrometria de Espalhamento Raman, com o espectrômetro LabRam HR Evolution, Horiba, laser 633 nm com a lente de 50x. O procedimento padrão é o ajuste do foco pelo microscópio óptico na superfície do vidro, seguida da focalização fina com o laser em 0,01% de potência de saída. O padrão foi 4 s de aquisição e 6 acumulações.

A mistura $P_2O_5-Nb_2O_5$ foi sintetizada como referência para as análises Raman, com os detalhes apresentados no Anexo B.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Os compósitos também foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, sigla em inglês), utilizando um Microscópio Japan Electron Optics Ltd. (JEOL) - JSM 7200F, com emissão de campo (FEG), acoplado com um Espectômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS, sigla em inglês). As amostras tiveram suas superfícies opticamente polidas antes da metalização com carbono.

Micro-Tomografia

A amostra foi fixada com uma massa de modelagem padrão em um suporte de amostra, para evitar qualquer movimento durante a execução do microCT. A amostra foi inserida no Skyscan 1272 CMOS Edition, da empresa Bruker, e a execução foi configurada para 100 kV com 40 μ A, filtro de Cu 0,11 mm, matriz de pixel 2048x2048, com tamanho de pixel de 6,0 μ m, passo de rotação de 0,2° de 0° a 180°, média de quadros de 4, movimento aleatório de 40 pixels e tempo de exposição de 3900 ms por imagem. O NRecon (Bruker) foi utilizado para a reconstrução das projeções de raios-X obtidas, usando uma suavização de 5, correção de endurecimento de feixe de 70% e nenhuma correção de artefatos de anel. As imagens 3D foram produzidas utilizando o software CTVox, aplicando a função de transferência correta para separar as estruturas por baixa e alta densidade. As medidas foram feitas no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Campinas/SP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterizações do vidro $K_2O-Li_2O-P_2O_5-Nb_2O_5$ (KLPNb)

Transparência na região do UV-Vis: KLPNb

Os vidros com composição molar $40K_2O-15Li_2O-30P_2O_5-15Nb_2O_5$ (KLPNb) foram obtidos pelo método de fusão e resfriamento, transparentes no visível, sem cordas de viscosidade e bolhas, conforme observado no inset da **Figura 13**, a qual traz o espectro de absorção eletrônica do material. O vidro KLPNb é transparente de 350 a 800 nm. A transparência da matriz que terá o SMSO incorporado é importante para as medidas de espectroscopia de absorção transiente que serão realizadas pelo grupo do Prof. Smett da Universidade de Ghent, na Bélgica.

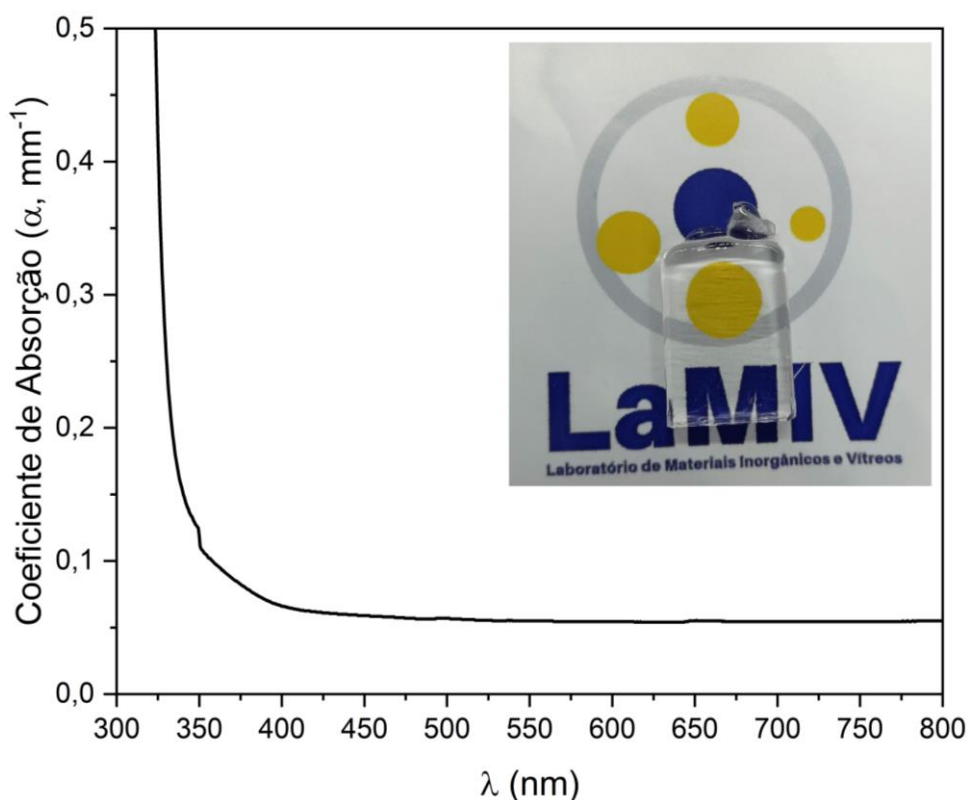


Figura 13. Espectro de absorção da amostra KLPNb ($40K_2O-15Li_2O-30P_2O_5-15Nb_2O_5$). Inset: fotografia da amostra KLPNb.

Calorimetria Exploratória Diferencial: KLPNb

A **Figura 14** mostra a curva DSC da amostra KLPNb, a qual apresenta temperatura de transição vítrea, $T_g = 438\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_x = 593\text{ }^\circ\text{C}$. A estabilidade térmica frente a cristalização foi determinada pela relação $\Delta T = T_x - T_g$, com $\Delta T = 142\text{ }^\circ\text{C}$. Na curva DSC também é possível determinar a temperatura de cristalização em $T_p = 624\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de fusão da fase cristalizada em $T_m = 648\text{ }^\circ\text{C}$. Como esperado, a T_m é menor do que a temperatura utilizada para a fissão dos precursores e síntese do vidro, característica importante para a incorporação do SMSO, uma vez que menores temperaturas são apreciáveis para minimizar e evitar a dissolução e/ou fusão do SMSO no vidro amolecido em T_m , assim como a $T_{liquidus}$ (temperatura do líquido termodinamicamente estável).

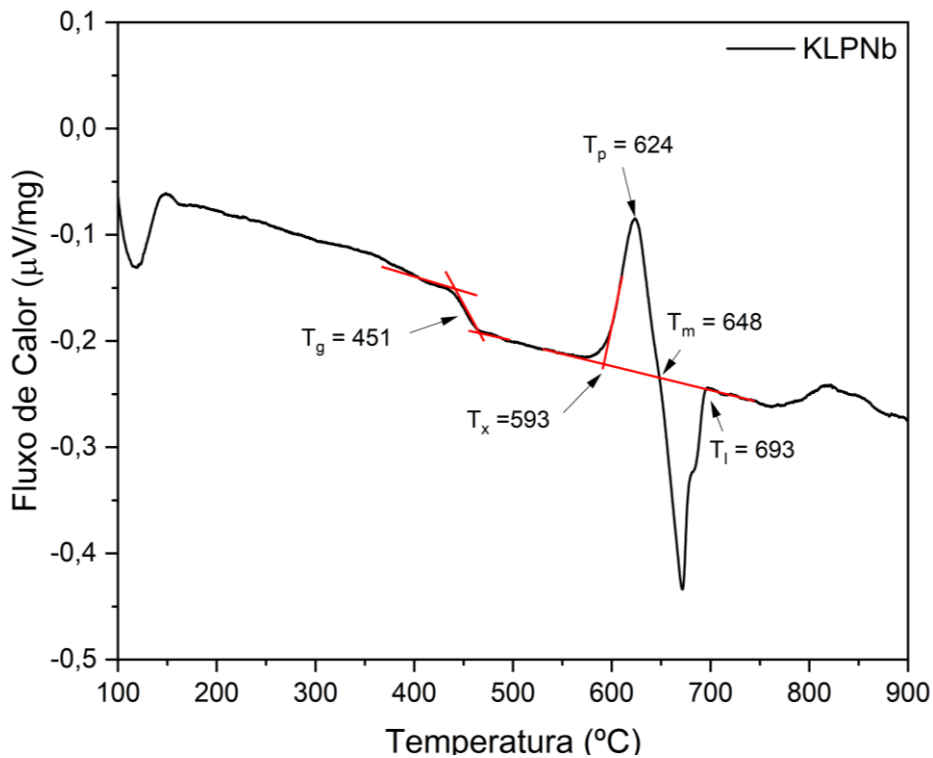


Figura 14. Curva DSC da amostra KLPNb em pedaço após recozimento em $320\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h.

Espectroscopia Raman: KLPNb

O espectro para a amostra KLPNb é apresentado na **Figura 15**, a matriz testada com relação a sua estabilidade térmica frente a cristalização. A curva em azul é referente ao composto 1:1 de $P_2O_5:Nb_2O_5$, fosfatado em 320 °C, o qual gerou os compostos NbP_2O_7 e $Nb_{1,91}P_{2,82}O_{12}$, como comprovado anteriormente por DRX (ver Anexo B), o qual também será utilizado como comparativo na atribuição das bandas para a amostra KLPNb.

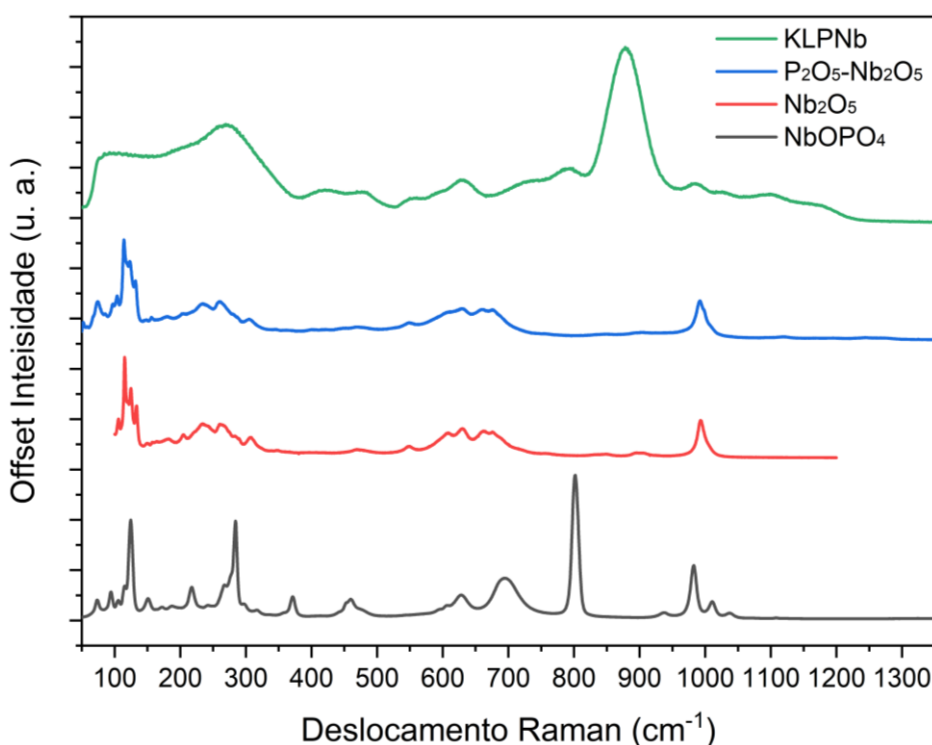


Figura 15. Espectro Raman da amostra KLPNb, do precursor Nb_2O_5 , da referência $P_2O_5-Nb_2O_5$ obtida por fosfatação e do padrão $NbOPO_4$ comercial da CBMM.

Os octaedros $[NbO_6]$ contidos na estrutura vítrea podem estar muito ou pouco distorcidos (Komatsu *et al.*, 2022). Devido ao nióbio ser altamente polarizável, levando a sinais mais intensos do Raman, suas bandas se superpõem com bandas de fosfato em todo o espectro (Stranford e Condrate, 1988), levando a dificuldades na atribuição dos modos vibracionais de fosfato abaixo de 1000 cm^{-1} . A **Tabela 2** traz os principais estiramentos observados nos espectros apresentados na **Figura 15**.

Tabela 2. Compilado dos modos vibracionais relativos a vibrações de vidros fosfato e nióbio fosfatos.

Banda (cm ⁻¹)	Literatura	**Estiramento	*Estrutura	Ref.
270	260	(O-Nb-O)	NbPO ₅	(Manshina <i>et al.</i> , 2015)
557 e 629	500-700	(Nb-O) _{Nb-O-Nb}	[NbO ₆] _{-d(eq)}	(Komatsu <i>et al.</i> , 2022) (Jehng e Wachs, 1991)
740	750	(O-P-O)	P ₂ O ₇	(Manshina <i>et al.</i> , 2015)
791	790-830	(Nb-O-Nb) _s	NbO ₄	(Komatsu <i>et al.</i> , 2022) (Manshina <i>et al.</i> , 2015) (Jehng e Wachs, 1991)
879	850-1000	(Nb-O) _{Nb=O/ Nb-O-P}	[NbO ₆] _{+d(a)}	(Komatsu <i>et al.</i> , 2022)
984	940-990	(P-O) _s	PO ₃ (Q ¹)	(Voron'ko, Sobol' e Shukshin, 2005)(Chia, Chowdari e Tan, 1993)
1027	1000-1050	(P-O)	Q ² , P ₂ O ₇	(Chia, Chowdari e Tan, 1993; Manshina <i>et al.</i> , 2015) (Kumar, Murugavel e Rao, 2001)
1100	~1100	(P-O ⁻)	-	(Manshina <i>et al.</i> , 2015)
1175	1138-1190/1200	(O-P-O)	PO ₃	(Manshina <i>et al.</i> , 2015)
	1200	v(PO ₂) _a	Q ²	(Brow, 2000)
-	1205-1282	(P=O)		(Araujo, De <i>et al.</i> , 1998)

*menos distorcido = -d; mais distorcido = +d; distorção equatorial = eq; distorção axial = a;

**a = assimétrico; s = simétrico;

*** ONP = oxigênio não ponteante.

A banda em 260 cm⁻¹ é referente a diferentes modos vibracionais (O-Nb-O). As bandas em 420 e 477 cm⁻¹ são modos de possíveis unidades NbO₆ e PO₄ do fosfato de nióbio, considerando as curvas para Nb₂O₅ e P₂O₅-Nb₂O₅ da **Figura 15**. As bandas 557 e 629 cm⁻¹ são atribuídas aos modos vibracionais (Nb-O-Nb) de [NbO₆]_{-d(eq)}. A banda em 984 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo vibracional (P-O)_s de unidades Q¹ terminais. As bandas em 1175 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ e 1027 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais (P-O-P) de unidade PO₃, (P-O⁻) terminal e (P-O) também de unidade Q². A banda em 740 cm⁻¹ pode ser atribuída a estiramento (O-P-O) de estruturas do tipo pirofosfato, enquanto a banda em 791 cm⁻¹ pode ser atribuída a modos vibracionais de [NbO₆]_{-d(eq)}, levando a inferir que o formador PO₄ está estruturado majoritariamente em pirofosfatos conectados por octaedros de nióbio.

O intervalo de 850 - 1000 cm⁻¹ são referentes a estiramentos Nb-O de Nb=O ou Nb-O-P de [NbO₆]_{+d(a)} (Komatsu *et al.*, 2022)(Mirzayousef-Jadid e Schwerdtfeger, 2010). Ao observar os deslocamentos para o reagente Nb₂O₅ (precursor) e para uma referência, P₂O₅-Nb₂O₅ na **Figura 16**, nota-se que abaixo de 1000 cm⁻¹ a maior contribuição é de modos vibracionais de octaedros de nióbio. Abaixo de 300 cm⁻¹ e

entre 500 e 700 cm^{-1} é observado contribuição majoritária de octaedros de nióbio, quando comparados com a curva referência para Nb_2O_5 .

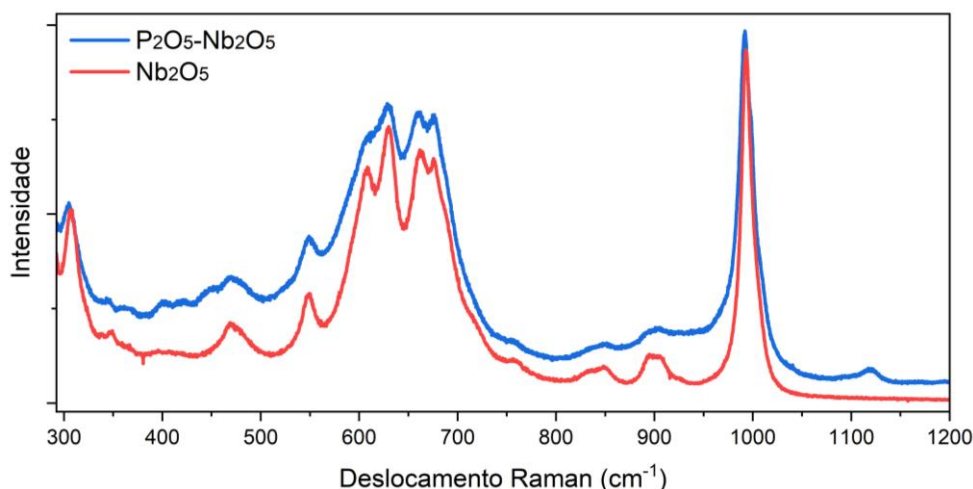


Figura 16. Espectro Raman do precursor Nb_2O_5 , da referência $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ obtida por fosfatação em escala normalizada.

Entre 350 e 450 cm^{-1} há o surgimento de bandas de baixa intensidade possivelmente de fosfato (curva azul), mas entre 700 e 1000 cm^{-1} , as contribuições são exclusivamente de octaedros de Nb (curva vermelha) e, por fim, a partir de 1000 cm^{-1} as bandas são exclusivamente de fosfato. A banda intensa em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ para NbOPO_4 (**Figura 15**) indica que estruturas conectadas de NbO_6 e PO_4 levam ao modo vibracional intenso nesta região, podendo ser atribuída a Nb-O muito curto ou a Nb=O (Stranford e Condrate, 1988)(Kreissl *et al.*, 2017). Entretanto, o conjunto de bandas em 937 cm^{-1} , 983 cm^{-1} (mais intensa) e 1011 cm^{-1} para NbOPO_4 se assemelham em comportamento com as bandas 791 cm^{-1} , 879 cm^{-1} , (mais intensa) e 985 cm^{-1} para KLPNb. É possível que, pelo menos a banda mais intensa de ambos os deslocamentos sejam referentes ao mesmo modo vibracional, com deslocamento para maiores energias (direção $\text{NbOPO}_4 \rightarrow \text{KLPNb}$).

Caracterização das micropartículas de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} comerciais (MP-SMSOc)

Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP): SMSOc

Uma das variáveis num processo de incorporação de micropartículas em matrizes é o tamanho delas. A distribuição de tamanho de partículas (PSD, do inglês) fornece um histograma onde a frequência indica qual o diâmetro de partícula com maior frequência dentro daquela amostra. Para a amostra MP-SMSOc, a PSD é apresentada na **Figura 17**.

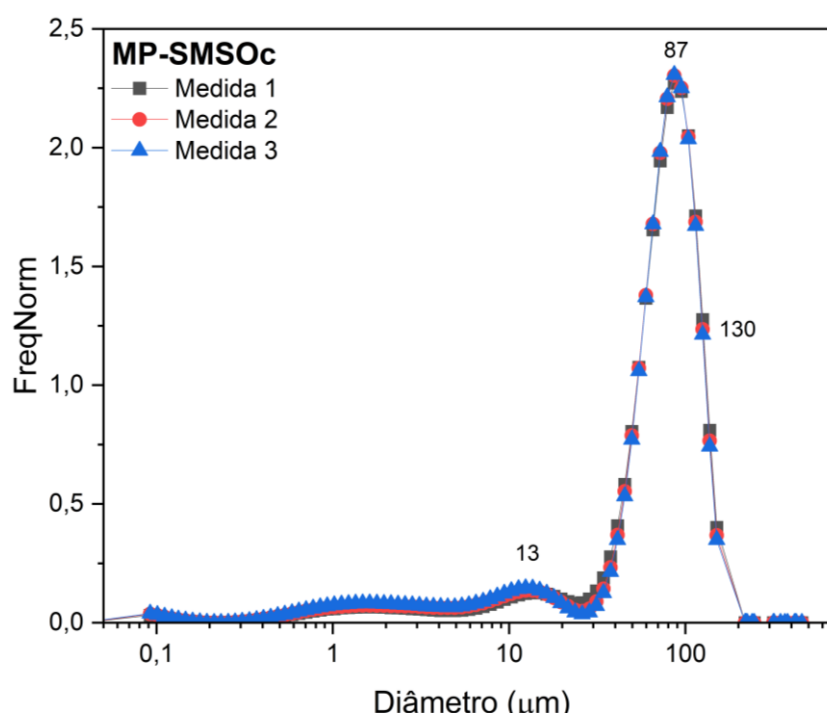


Figura 17. Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD, em inglês), do material persistente $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} comercial (SMSOc).

A distribuição do tamanho de partícula indica que as MP-PeL apresentam uma distribuição homogênea, centrada em 87 μm , confirmando a escala de tamanho das partículas a serem incorporadas ao vidro.

Calorimetria Exploratória Diferencial: SMSOc

As micropartículas de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (MP-SMSOc), o aqui designado material persistente, também foi termicamente caracterizado a fim de determinar se há ou não mudança de fase ou eventos (endo ou exotérmicos) até 800 °C, temperatura acima da utilizada para a incorporação. Sua curva é apresentada na **Figura 18**.

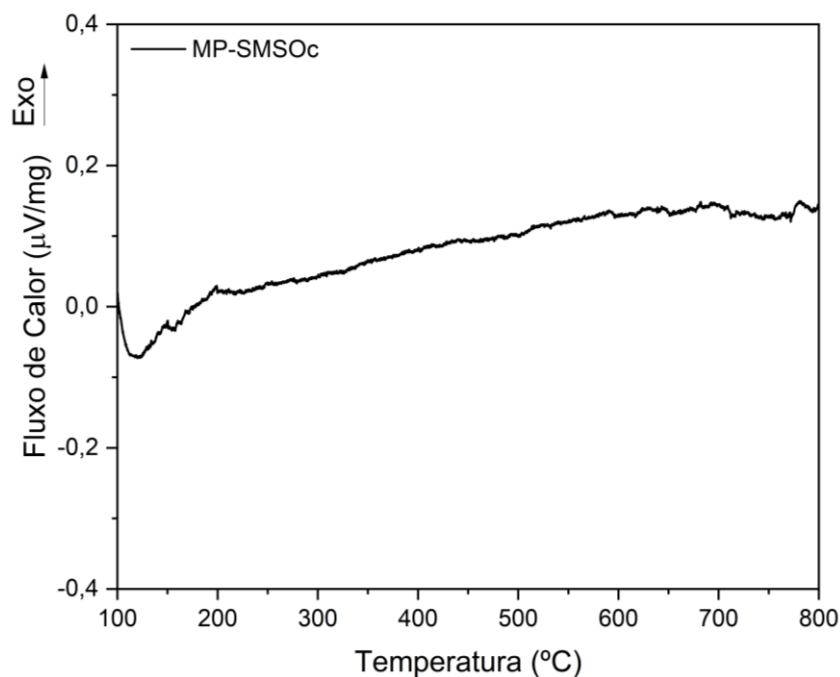


Figura 18. Curva DSC da amostra $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ comercial.

A curva para o material MP-SMSO não apresenta qualquer evento endo ou exotérmico até 800 °C, além de não apresentar mudanças de linha base da medida. Assim, é garantido que as mudanças que podem ser encontradas futuramente não sejam mudanças intrínsecas do próprio material.

Difratometria de Raios-X: SMSOc

A principal caracterização do material persistente comercial é seu padrão de difração, já que ele pode indicar estruturas divergentes da qual é anunciada na venda e, a princípio, a estrutura que fornece a melhor eficiência dada as variedades combinatórias dos elementos envolvidos. Deste modo, o padrão de difração das micropartículas de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} comercial (MP-SMOS-c) é apresentado na **Figura 19**.

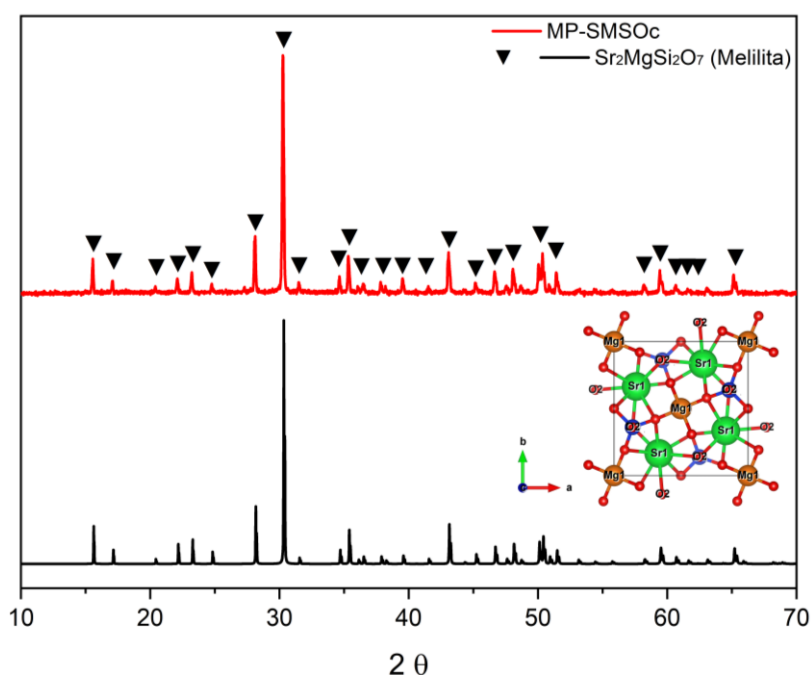


Figura 19. Padrão de difração de raios-x da amostra MP-SMSOc comparada com o da literatura para a Melilita ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). O inserto representa a estrutura da melilita, graficado pelo software livre VESTA.

O padrão de difração das MP-SMSOc utilizadas na incorporação é idêntico ao padrão da literatura para $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, designado como pertencendo a um sistema tetragonal de grupo espacial P-421m, estrutura do tipo melilita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), da base de dados ICSD.

Espectroscopia Raman: SMSOc

O espectro Raman para o SMSOc é apresentado na **Figura 20**, com as indicações das bandas mais intensas. Utilizando a **Tabela 3** como referência, todos as bandas foram atribuídas e coincidem com as encontradas na literatura para o mesmo material.

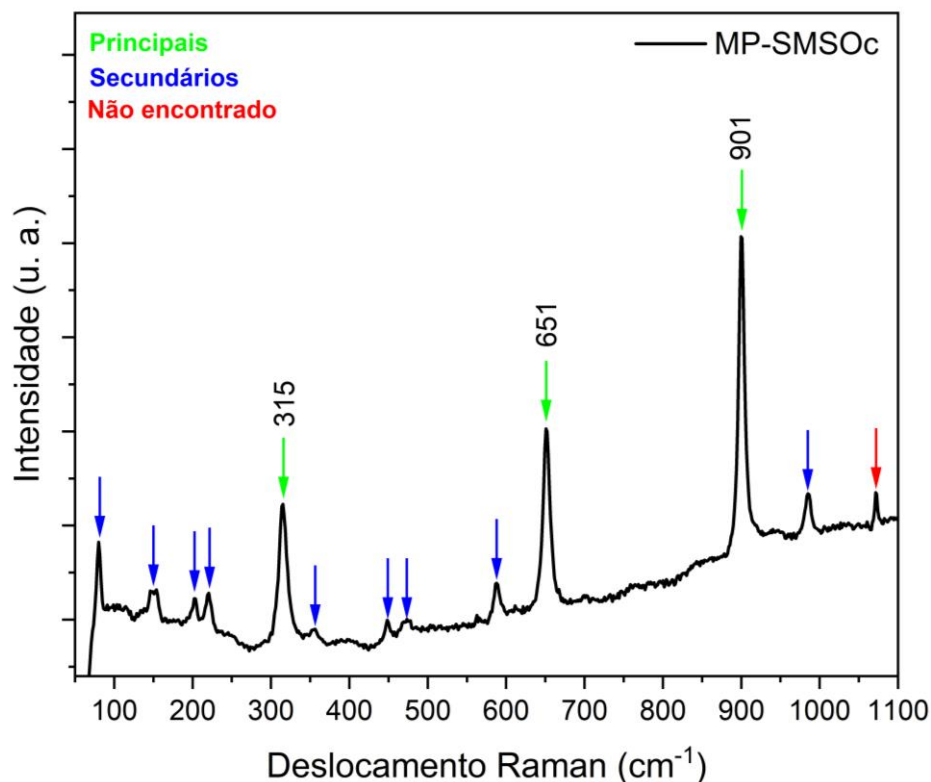


Figura 20. Espectro Raman do pó de micropartículas de $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ (MP-SMSOc).

Tabela 3. Compilado dos modos vibracionais de $Sr_2MgSi_2O_7$.

Banda (cm ⁻¹)	Literatura	*Estiramento/Modo	Estrutura	Ref.
80	82	-		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
147/153	156	-		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
203	204	-		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
220	221	-		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
315	314-317	(Si-O) _s , A1 e B2		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
355	356	-		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
450	450	B1		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
473	470	B2		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
588	588-615	(Si-O), A1	Si ₂ O ₇	(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
651	652-666	(Si-O-Si) _s , A1	Si ₂ O ₇	(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
901	901-910	(Si-O) _s , A1	Si ₂ O ₇	(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
986	987	(Si-O) _s , A1		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)
1072	**1025	(Si-O-Si) _{as}		(Hanuzá <i>et al.</i> , 2012)

*s=simétrico; as=assimétrico

**não ativo no Raman, apenas infravermelho

A banda indicada com a seta vermelha refere-se a um estiramento não encontrado na literatura para trabalhos que utilizam a técnica para a caracterização do SMSO (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2022; Hao Tam *et al.*, 2016). De fato, a própria referência de Hanuza *et al.* (Hanuza *et al.*, 2012) não atribui a banda em 1072 cm^{-1} como ativa no Raman, mas sim no Infravermelho, que é referente a vibração assimétrica de (Si-O-Si).

Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

Considerando que as MP-SMSOc dentro do compósito apresentaram regiões de concentração do elemento Dy, as MP puras foram também analisadas por MEV-FEG-EDS, para conferir se essas regiões de concentração de Dy já existiam antes da incorporação, ou segregaram no processo. O mapeamento elemental por EDX dos elementos Dy e Si são apresentados na **Figura 21**.

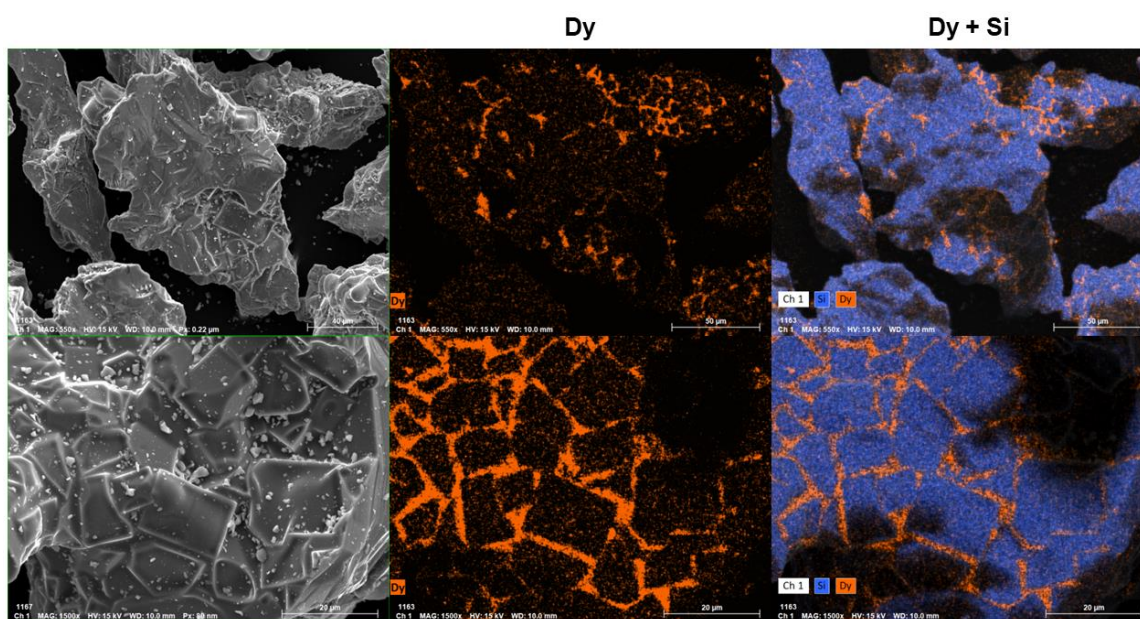


Figura 21. Mapeamento elemental por EDX do Dy e da sobreposição Dy (laranja) e Si (azul) na MP-SMSOc.

A segregação definitivamente não acontece pelo processo de incorporação e já existe nas MP-SMSOc antes do processo. Aproximando 11.000x, é possível observar que essa segregação é somente para o elemento Dy (**Figura 22**). Nessas segregações há uma leve concentração de Eu, mas uma ausência sistemática dos demais elementos, Si, Sr e Mg.

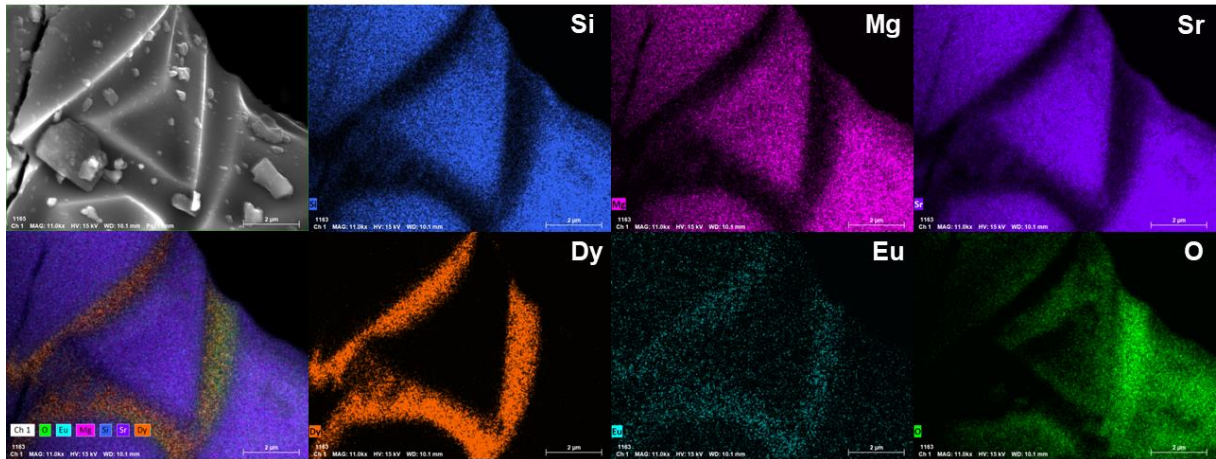


Figura 22. Mapeamento elemental da MP-SMSOc por EDX dos elementos: Si, Mg, Sr, Dy, Eu e O.

Obtenção e caracterização dos compósitos KLPNb:MP-SMSOc

Os compósitos foram produzidos pelo método de incorporação direta (MID) com as temperaturas características da matriz determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (**Figura 14**) até a temperatura líquidus (T_l), o que contrasta com a literatura (Arango *et al.*, 2022; Aryal *et al.*, 2019; Cerro *et al.*, 2018; Hasnat *et al.*, 2021; Lahti *et al.*, 2021; Massera *et al.*, 2015, 2016; Merízio *et al.*, 2022; Ojha *et al.*, 2019; Ojha, Laihinén, *et al.*, 2018; Ojha, Nguyen, *et al.*, 2018b; Roldán Del Cerro *et al.*, 2018; Szczodra *et al.*, 2019; Vitola *et al.*, 2021). As metodologias baseadas em MID utilizam o raciocínio de baixar n °C com respeito à temperatura utilizada na fusão dos precursores da matriz em questão. Essa abordagem metodológica, apesar de ser capaz de chegar a uma temperatura ideal para a incorporação de micropartículas em vidro, só será verdadeira naquele vidro específico. Assim, a determinação das temperaturas características de um vidro como a T_g , T_x , T_m e T_l são fundamentais para trazer rigor e um referencial passível de reprodução através de diferentes composições, considerando apenas a temperatura como a variável mais importante. Os tópicos a seguir apresentam as caracterizações dos compósitos vítreos contendo material com luminescência persistente aqui produzidos.

Distribuição de Tamanho de Partícula: KLPNb:MP-SMSOc

No intuito de investigar o SMSOc durante o processamento para a produção dos compósitos, a PSD foi realizada na mistura KLPNb+MP-SMSOc e apresentada na **Figura 23**.

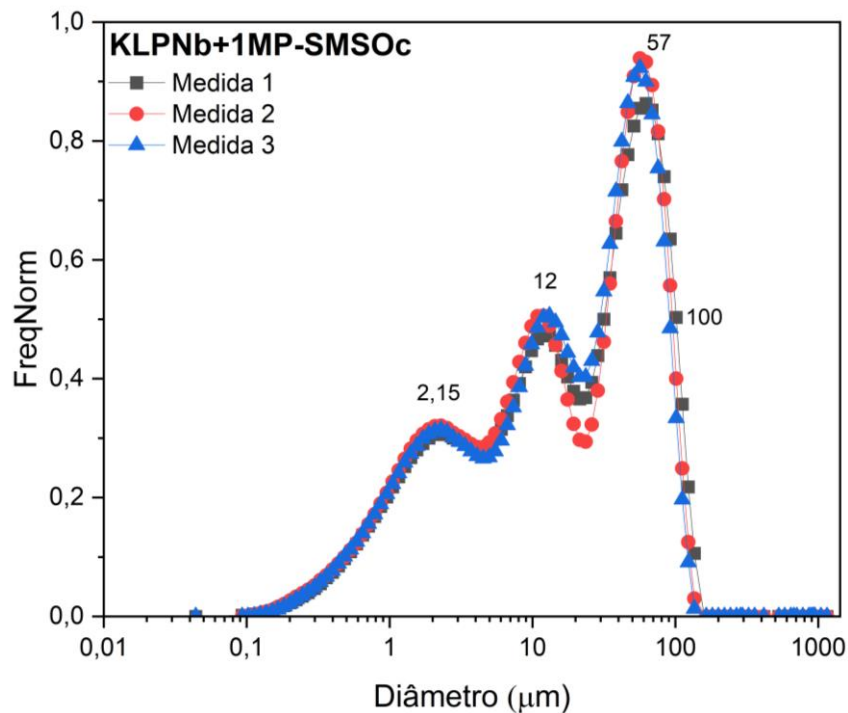


Figura 23. Distribuição de Tamanho de Partícula (PSD, em inglês), da mistura KLPNb:1wt%MP-SMSOc.

A PSD para a mistura KLPNb+MP-SMSOc indica que o processo de homogeneização em misturador planetário diminuiu consideravelmente o tamanho de partícula do vidro, que antes era considerado grosseiro ($\geq 106 \mu\text{m}$). Adicionalmente, o próprio MP-SMSOc teve suas partículas diminuídas de tamanho ($\sim 87 \mu\text{m} \rightarrow \sim 57 \mu\text{m}$), a distribuição é heterogênea, um fato que não é, necessariamente, negativo para o processo.

Calorimetria Exploratória Diferencial: KLPNb:MP-SMSOc

A **Figura 24** mostra o DSC do vidro KLPNb em pó e da mistura KLPNb com MP-SMSOc antes da fusão.

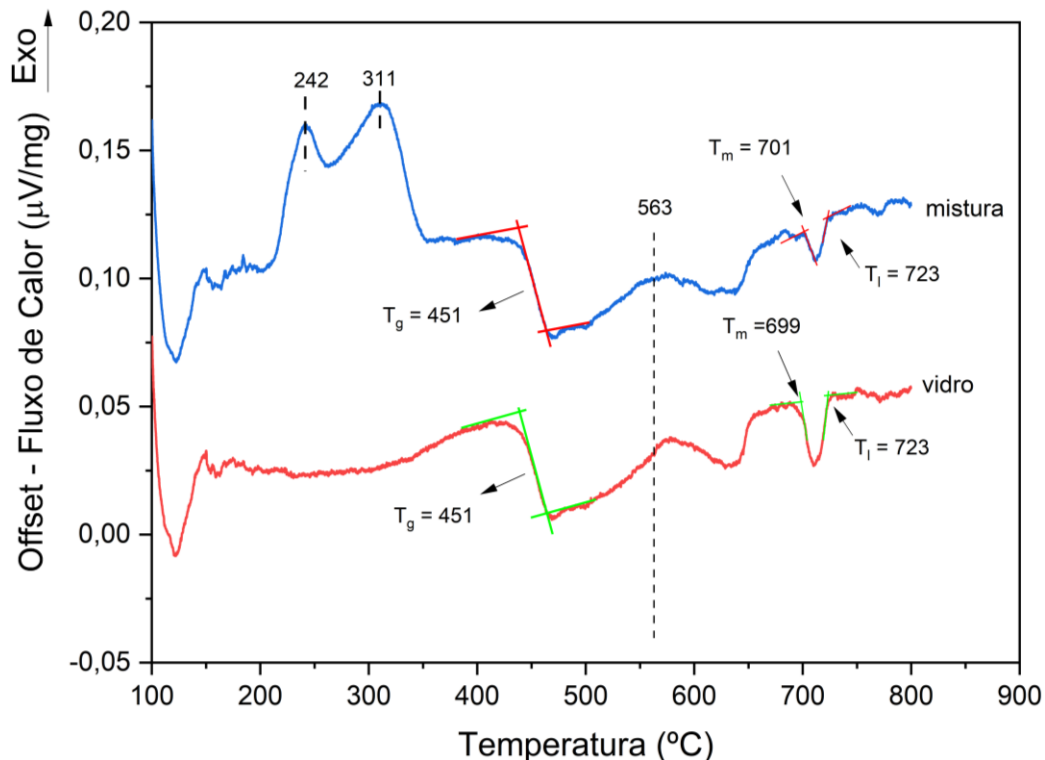


Figura 24. Curva de DSC da amostra KLPNb em pó (curva vermelha) e a mistura KLPNb+MP-SMSOc (curva azul).

Para a mistura, é possível observar dois eventos exotérmicos em 242 e 311 $^{\circ}\text{C}$ que não são provenientes da matriz vítrea e nem do SMSOc (**Figura 18**). Assim, os eventos observados abaixo de T_g para a mistura estão possivelmente relacionados à presença de polímero proveniente do recipiente do SpeedMixer, utilizado para a mistura dos materiais. A formação de grãos pontiagudos deve ter levado a danificação da parede interna do recipiente, transferindo partículas de polímero para a mistura, apesar das temperaturas características não terem sido significativamente afetadas (T_g , T_m , T_1).

As temperaturas características dos vidros e da mistura mecânica são apresentadas na **Tabela 4**. A T_g foi determinada graficamente como o início da inflexão transição (T_1), a do final da transição (T_2), com $T_g = \frac{T_1+T_2}{2}$.

Tabela 4. Temperaturas características retiradas das curvas de DSC do vidro base (monolito), vidro em pó e a mistura com PeL..

Amostra	Degradação (°C)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	T _m (°C)	T _i (°C)
KLPNb monolito	-	451	593	624	648	693
KLPNb pó	-	451	-	~563	699	723
KLPNb+ MP-SMSOc	242/311	451	-	563	701	723

Transparência na região do UV-Vis: KLPNb:MP-SMSOc

Quando a matriz vítrea KLPNb passa pelo processo de produção do compósito, ocorre a contaminação da mistura com o polímero do recipiente, resultando em uma matriz com coloração acinzentada, conforme apresentado nas imagens no *inset* da **Figura 25**. Para eliminar a possibilidade do SMSOc estar alterando a coloração do vidro, a síntese da matriz seguindo o protocolo de incorporação sem a adição de SMSOc, mostrou que a coloração é proveniente do método utilizado (que leva a incorporação de polímero na mistura), uma vez que a mesma amostra macerada em almofariz é ausente de coloração (**Figura 13**, inset). Quando comparado com o compósito homogeneizado em almofariz, nota-se que uma coloração ainda surge na matriz como um todo, entretanto, é substancialmente reduzida (tendendo mais a cinza do que preto). As fotografias no inset da mostram a mesma coloração quando 1% e 2% em massa de SMSOc, respectivamente, são incorporados na matriz.

Como é observado na **Figura 25**, os vidros contendo as MP-SMSOc apresentam a borda de absorção eletrônica na mesma região do KLPNb (almofariz) e bandas pouco intensas e alargadas entre 400 e 650 nm, sugerindo que a presença de polímero durante o processo de amolecimento da mistura esteja 1) deixando fuligem remanescente da queima do polímero, ou 2) alterando o estado de oxidação, possivelmente, do Nb⁵⁺ para estados reduzidos (Burachas *et al.*, 2007; Ghussn *et al.*, 2014).

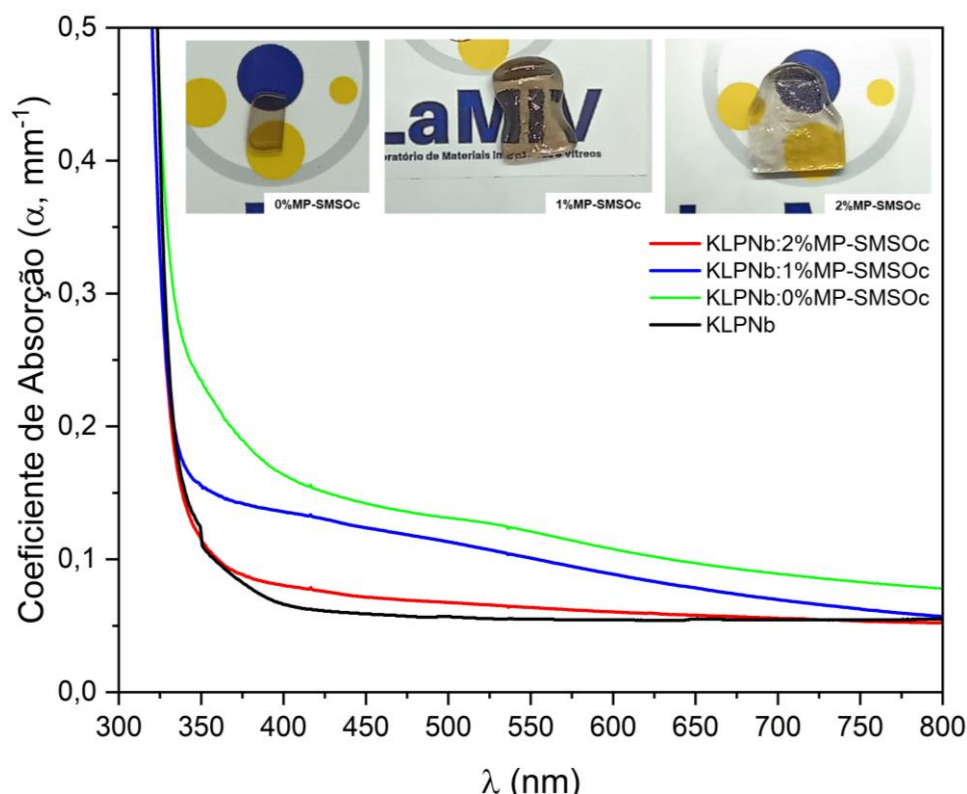


Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras KLPNb, KLPNb dopados com 0, 1 e 2% em massa de MP-SMSOc. Inset: fotografias das amostras indicadas.

Com respeito a absorção na região do UV-Vis, todas as amostras se mostraram menos transparentes quando comparadas com a amostra inicial, KLPNb, vertida em molde pré-aquecido a 320 °C. Devido a coloração aparecer até na amostra com 0% de MP-SMSOc, a mudança de cor de transparente para cinza/preto não advém de possíveis dissoluções das MP, mas sim de algo intrínseco da matriz que está sendo influenciada pelo processo de incorporação.

O aspecto intrínseco da matriz para a coloração do compósito ainda não é determinado. Ciceo *et al.*, através de estudos de XPS, mostraram a presença de Nb⁺³, Nb⁺⁴ e Nb⁺⁵ em vidros fosfato contendo Nb₂O₅ (Ciceo *et al.*, 2020). Também, de acordo com estudos teóricos de Rakhimov *et al.*, a distorção das ligações Nb-O podem levar a um desproporcionamento da ligação em ponte Nb⁴⁺-O-Nb⁴⁺, formando Nb³⁺-O-Nb⁵⁺, onde a densidade eletrônica do Nb³⁺ seria estabilizada por cátions Li⁺ (Rakhimov *et al.*, 2003). Esses dois fatores influenciam na proporção de estados de oxidação diferentes do Nb (5+, 4+, 3+ ou 2+), refletindo na coloração da matriz. A partir do estado 4+, o Nb apresenta elétrons na camada *d* disponíveis para transições do tipo *d-d* (configuração *d*¹), assim, com o desdobramento dos orbitais, a depender do ambiente químico, transições com diferentes energias podem surgir seguindo a diminuição dos

estados de oxidação ($4+ \rightarrow 3+ \rightarrow 2+$), além da influência do ambiente químico na energia de $10\Delta d q$. Adicionalmente, a caracterização por DRX do binário $P_2O_5-Nb_2O_5$ apresentado na parte experimental evidenciou a formação da fase $NbP_{2,02}O_7$. O nióbio nessa estrutura está na sua forma reduzida Nb^{4+} e apresentou coloração azul.

Prosseguindo, independentemente da origem da coloração, algumas medidas, como a transmitância e reflectância difusa, são importantes para caracterizações futuras. A transmitância dos compósitos é o inverso da esperada, já que a amostra de 1%MP-SMSOc apresentou a maior absorção do UV-Vis, sendo esperado a menor transmitância entre os compósitos. Essa diferença pode ser explicada pela distribuição das MP-SMSOc e o tamanho dos poros fechados no volume da amostra. De qualquer modo, essa medida fornece a porcentagem de radiação que é transmitida pela amostra (%T) e pode ser um referencial da porcentagem de luz efetiva atingindo as MP dentro do vidro que, para $\lambda = 405$ nm, apresenta 30% e 21% para 1%MP-SMSOc e 2%MP-SMSOc, respectivamente.

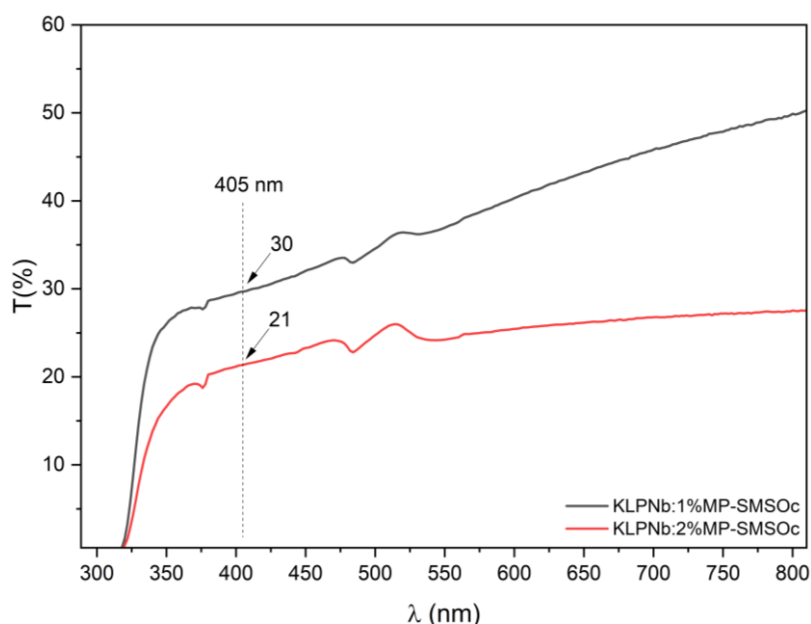


Figura 26. Espectro de transmitância das amostras KLPNb dopadas com 1 e 2% em massa de MP-SMSOc.

Os espectros de reflectância difusa dos compósitos são apresentados na **Figura 27** e são coerentes com o espectro de absorção no UV-Vis, onde a maior transmitância é a da amostra com 2% de MP-SMSOc.

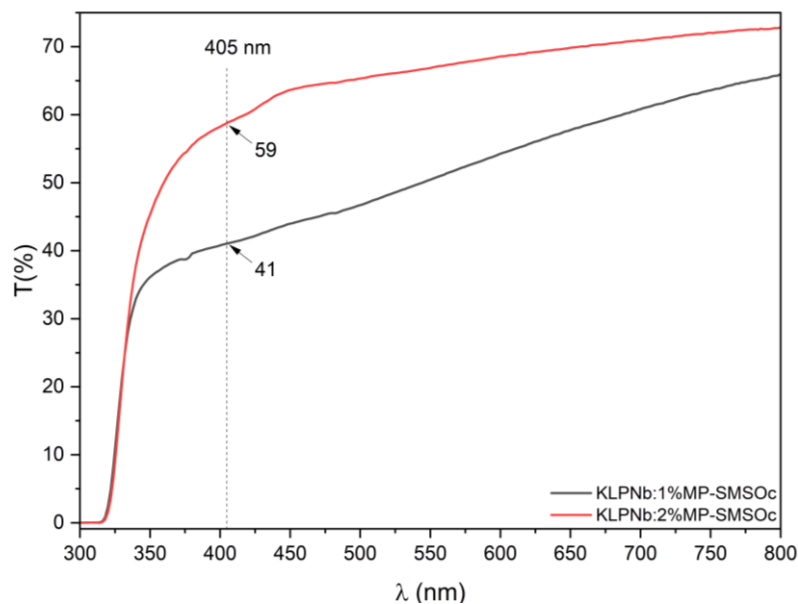


Figura 27. Curvas de reflectância difusa para as amostras KLPNb dopadas com 1 e 2% em massa de MP-SMSOc.

Espectroscopia e mapeamento Raman: KLPNb:MP-SMSOc

Os compósitos também foram caracterizados por Raman (**Figura 28**) com base nas imagens geradas pelo microscópio (**Figura 28**, lado direito). A comparação entre as medidas da matriz vítrea do compósito e do vidro sem adição de MP-SMSOc mostra que não houve mudança estrutural da matriz na incorporação, fato que sugere a não dissolução dos microcristais no vidro. Como é observado, os espectros Raman do SMSOc (verde) e do SMSOc incorporado na matriz (preto) são idênticos, sugerindo a manutenção da estrutura química do SMSO na matriz. A ausência das bandas referentes ao SMSOc nos espectros dos compósitos contendo 1% e 2% também reforçam a preservação das partículas na matriz (considerando o limite do foco do laser do Raman).

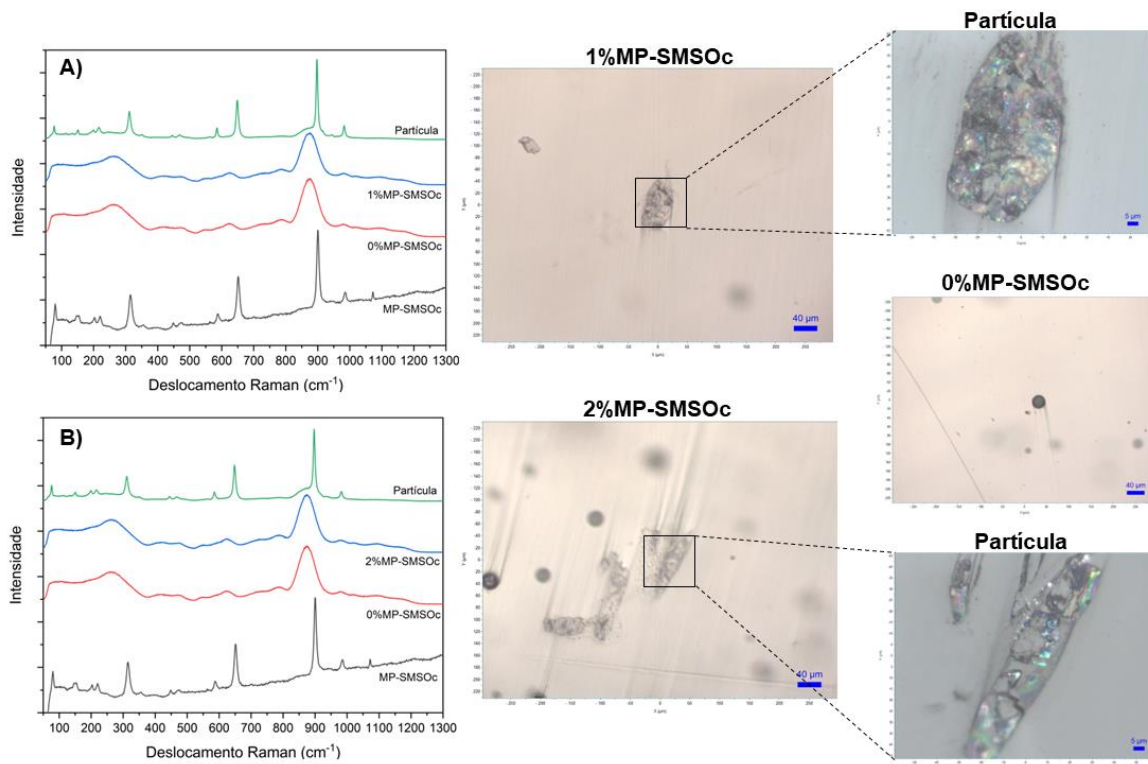


Figura 28. Espectros de Deslocamento Raman comparativos entre a partícula pura (MP-SMSOc), a matriz do processo com 0%-MP-SMSOc, A) vidro (curva 1%MP-SMSOc) e partícula (curva Partícula) da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B) vidro (curva 2%MP-SMSOc) e partícula (curva Partícula) da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc. A direita da figura, imagens de microscopia óptica das regiões onde os espectros Raman foram coletados.

Considerando que, apesar de apresentar estrutura idêntica a matriz vítrea, uma região do compósito sem partícula não exclui uma possível dissolução ou dispersão de partículas menores de SMSO. Deste modo, foi realizado um mapeamento Raman numa partícula na superfície exposta por polimento, apresentado na **Figura 29**. Na imagem **Figura 29-B**, temos a região em azul com o mesmo formato do canto superior esquerdo da partícula apresentada em A. A região azul mostra a ocorrência da banda em 897 cm^{-1} do SMSO, enquanto a região verde a banda em 871 cm^{-1} (região em verde), referente à banda mais intensa da matriz KLPNb. Os espectros C, D e E da **Figura 29** são os espectros nos pontos do mapeamento, sendo da matriz, da mistura e do SMSOc, respectivamente.

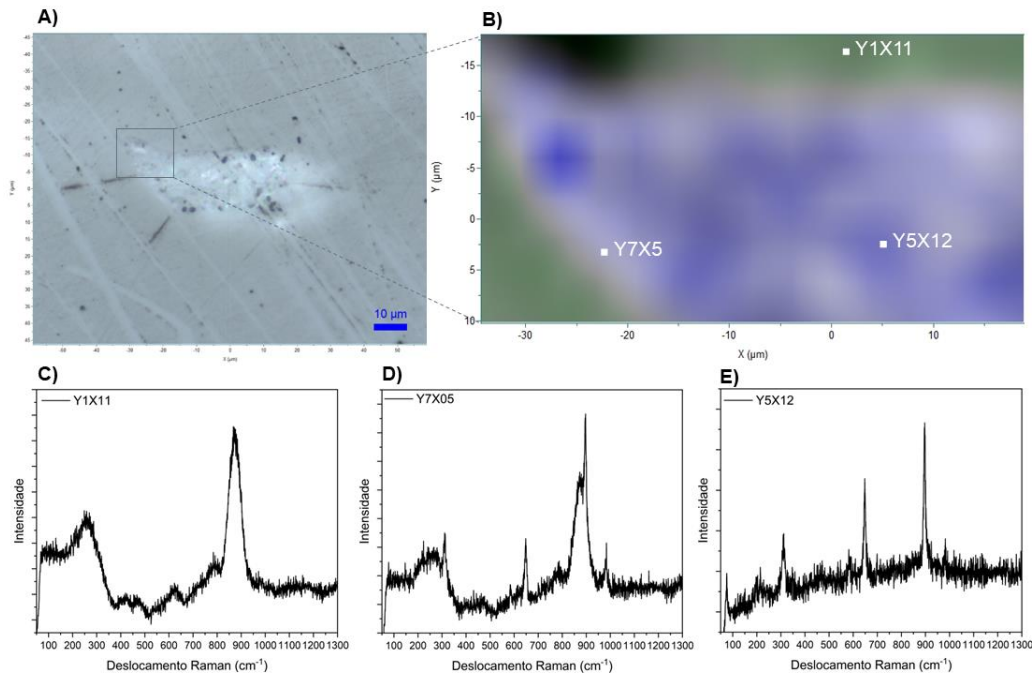


Figura 29. A) Imagem da partícula de SMSO na superfície do compósito KLPNb-2%MP-SMSOc. B) Mapeamento monitorando a banda em 871 nm (verde) e 897 nm (azul). Espectros de espalhamento Raman dos pontos C) Y1X11, D) Y7X05 e E) Y5X12.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

Com o intuito de caracterizar a microestrutura do compósito e investigar a reatividade ou não das MP-SMSO com a matriz, os compósitos com as faces polidas foram caracterizados por MEV-FEG (do inglês, *Field-Emission Gun*). As **Figura 30** a **Figura 34** mostram as imagens e mapas composicionais por EDX da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e em diferentes partículas. A **Figura 34** traz o mapeamento linear da partícula apresentada na **Figura 32**. A micrografia da **Figura 30-A** mostra um conjunto de partículas de SMSOc com diferentes tamanhos e incrustadas na matriz vítrea. Em algumas regiões em torno das partículas são observadas crateras de bolhas, o que é coerente com a metodologia de síntese. As partículas de vidro maceradas e misturadas com o SMSOc criam poros de ar que, quando o vidro amolece, podem ou não ser expelidos do então líquido viscoso, conforme apresentado na micro-tomografia. Observando a sobreposição do mapeamento elementar da **Figura 30-B** com os mapas elementares na **Figura 31**, são observadas regiões definidas para os elementos Sr, Mg e Si, que coincidem com a forma da partícula apresentada na **Figura 30-A**. Dentro do limite de detecção da técnica, é possível

afirmar que não ocorre dissolução efetiva das partículas na matriz vítrea. Para contraste, na ref. (Roldán Del Cerro *et al.*, 2018), também se observa a não cristalização da matriz na interface com o material persistente, mas é observada uma migração de elementos da partícula para dentro do vidro, fato que não acontece para as amostras KLPNb:1%MP-SMSOc e KLPNb:2%MP-SMSOc.

O mapeamento de Eu, mesmo que presente nas MP-SMSOc, não foi apresentado pois, para esta partícula, não foi identificado o elemento. No entanto, monitorando o Eu na partícula apresentada na imagem da **Figura 32** e **Figura 33** (ainda da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc) com magnificação de 1500x, foi possível detectar o sinal de Eu e avaliar a morfologia do SMSOc incorporado. O mapeamento por EDX desta partícula confirmou a não dissolução observada anteriormente e ainda, devido a magnificação, mostrou regiões ricas em Dy e com baixas concentrações dos demais elementos do SMSOc, consistente com o já observado para a partícula pura (**Figura 21**). Pelo espectro EDX linear da **Figura 34**, observa-se que a região mais clara, rica em Dy, também compreende um leve aumento dos sinais para O (por contraste), enquanto decaem para Si e Sr. A região com altas concentrações em Dy apenas indica que foram identificadas as bandas no espectro de EDX do elemento no mapeamento e não do Eu. Entretanto, pelo espectro pontual na região escura da partícula (SMSO 'puro'), foi possível identificar o Eu (ver anexo D) dentro do sinal ruído, como observado na **Figura 33**.

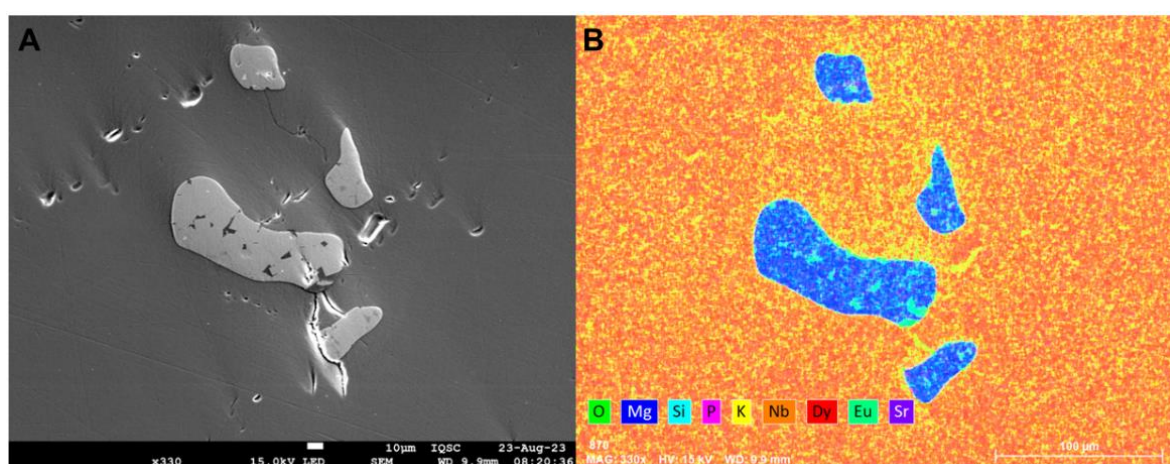


Figura 30. A: imagem MEV-FEG 1 conjunto de partículas na superfície da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.

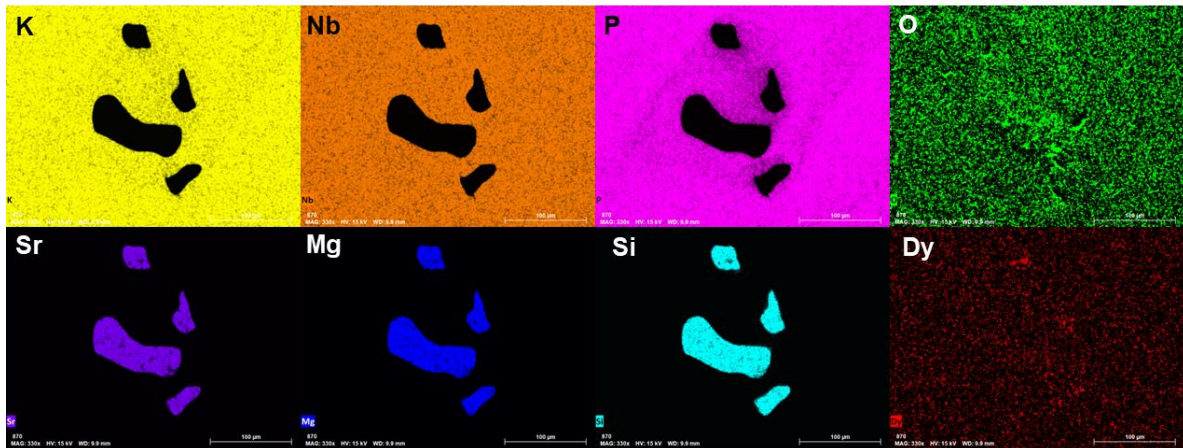


Figura 31. Mapeamento 1 da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P (rosa), K (amarelo), Nb (laranja) e O (verde); e da partícula SMSO: Sr (roxo), Mg (azul), Si (ciano) e Dy (vermelho).

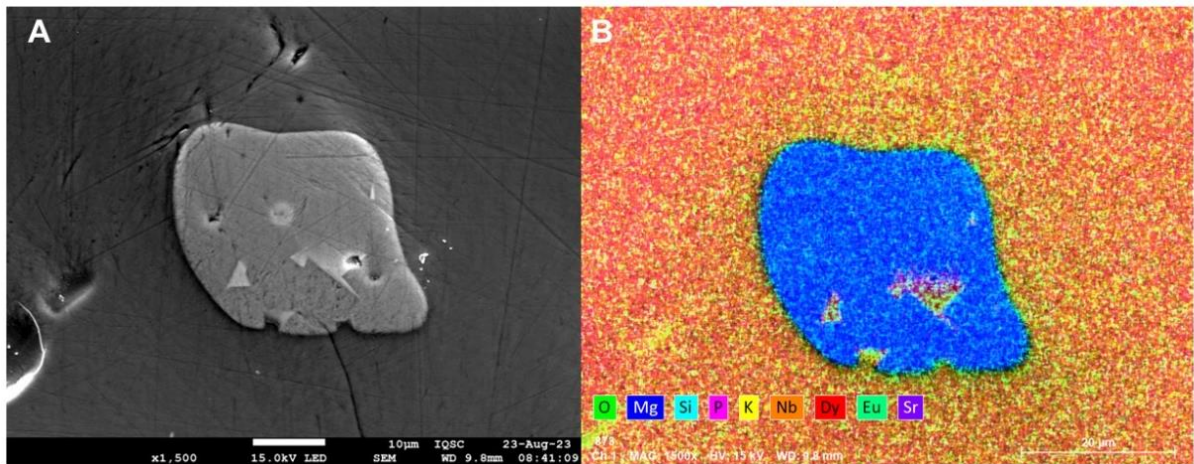


Figura 32. A: imagem MEV-FEG 2 de partícula na superfície da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.

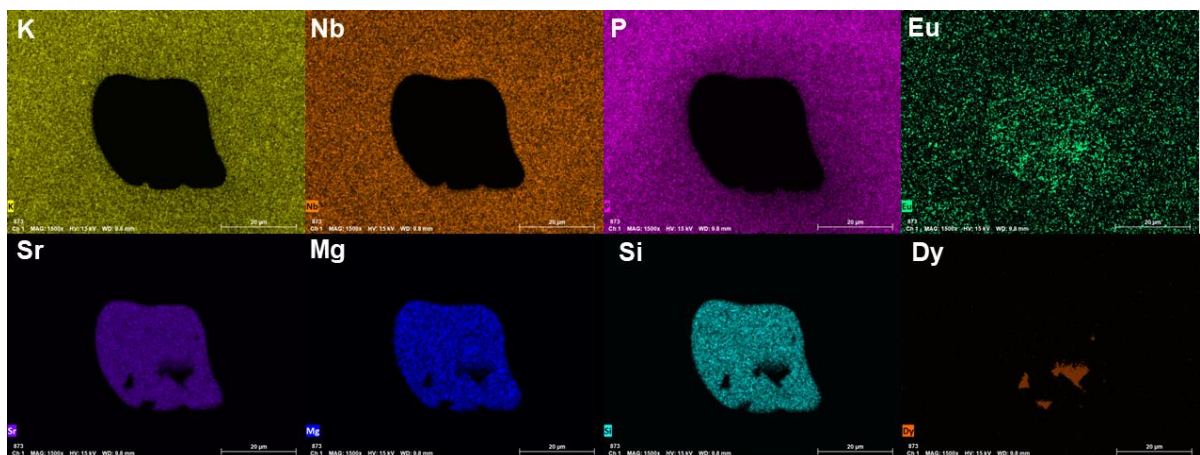


Figura 33. Mapeamento da amostra KLPNb:1%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P (rosa), K (amarelo) e Nb (laranja); e da partícula SMSO: Sr (roxo), Mg (azul), Si (ciano), Eu (verde) e Dy (vermelho).

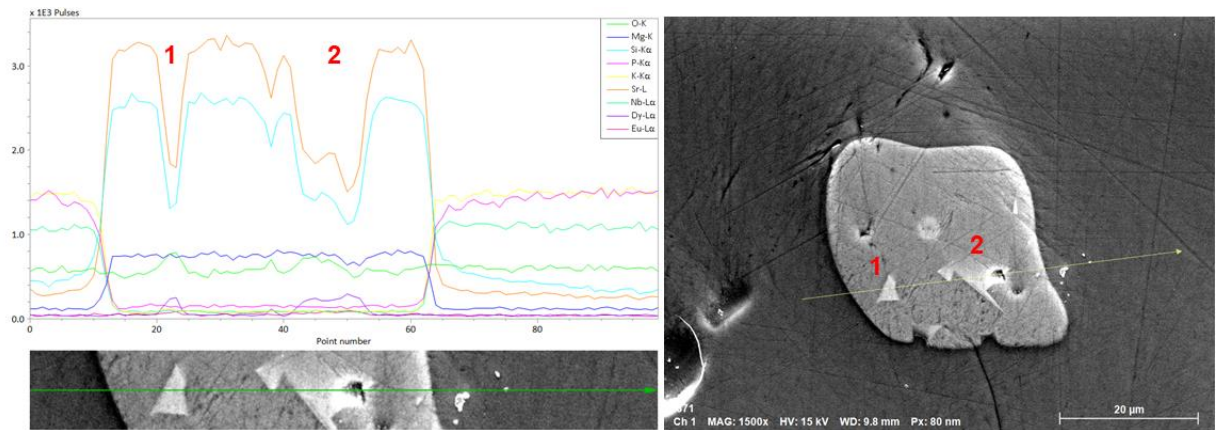


Figura 34. Espectro EDX em linha da partícula na amostra KLPNb:1%MP-SMSOc.

A **Figura 35** mostra uma partícula da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc. Pela imagem de MEV não é possível identificar regiões heterogêneas da partícula de SMSOc. Entretanto, o mapeamento por EDX revela regiões ausentes de Sr, Mg e com baixo teor de Si, similar a partícula da **Figura 33** Erro! Fonte de referência não encontrada.. Essas regiões, como demonstrada pelo mapeamento da **Figura 36** Erro! Fonte de referência não encontrada., são ricas em Dy, apresentando o mesmo comportamento observado para o compósito com 1%MP-SMSOs.

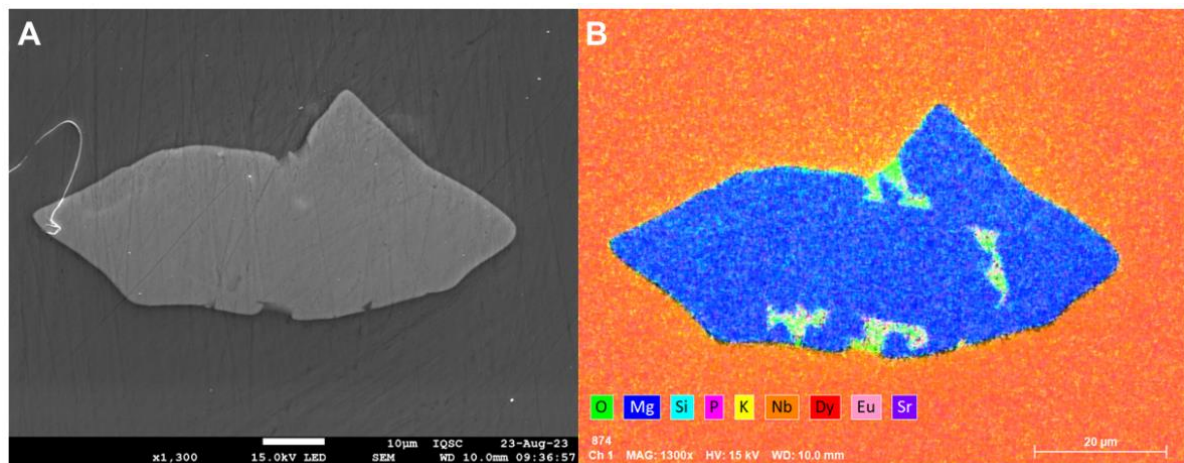


Figura 35. Imagem MEV-FEG de partícula na superfície da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc e B: sobreposição do mapeamento elemental por EDX.

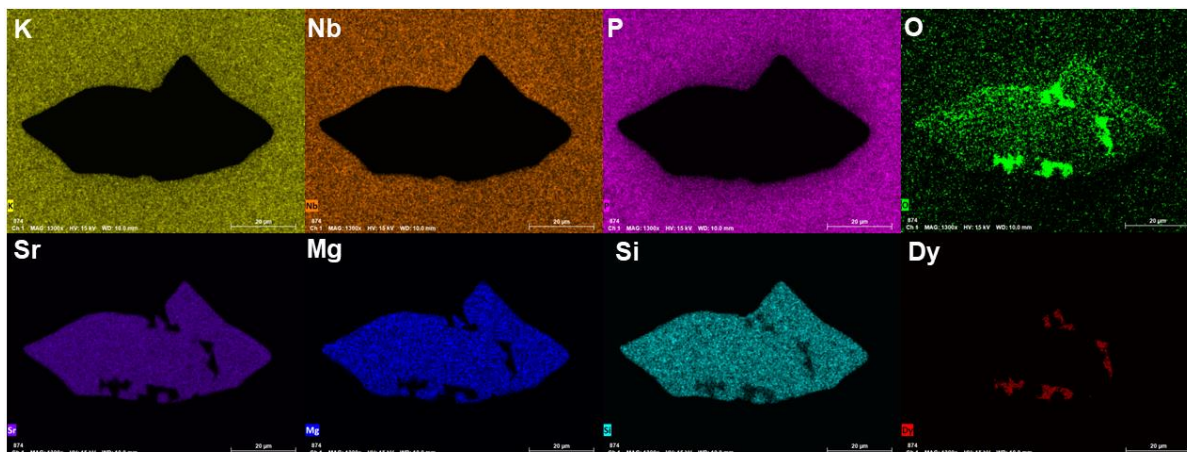


Figura 36. Mapeamento da amostra KLPNb:2%MP-SMSOc por EDX dos elementos da matriz: P, K, Nb e O; e da partícula SMSO: Sr, Mg, Si e Dy.

Micro Tomografia Computadorizada (do inglês, μ -CT)

A distribuição de partículas nos compósitos foi avaliada por Micro Tomografia Computadorizada. A **Figura 37** mostra a imagem obtida para avaliação da transparência dos raios-X dos compósitos. Com ~15% de transmissão, as amostras estão no limite inferior de detecção do equipamento para serem analisadas qualitativa e quantitativamente em relação a penetrabilidade da radiação no volume da amostra.

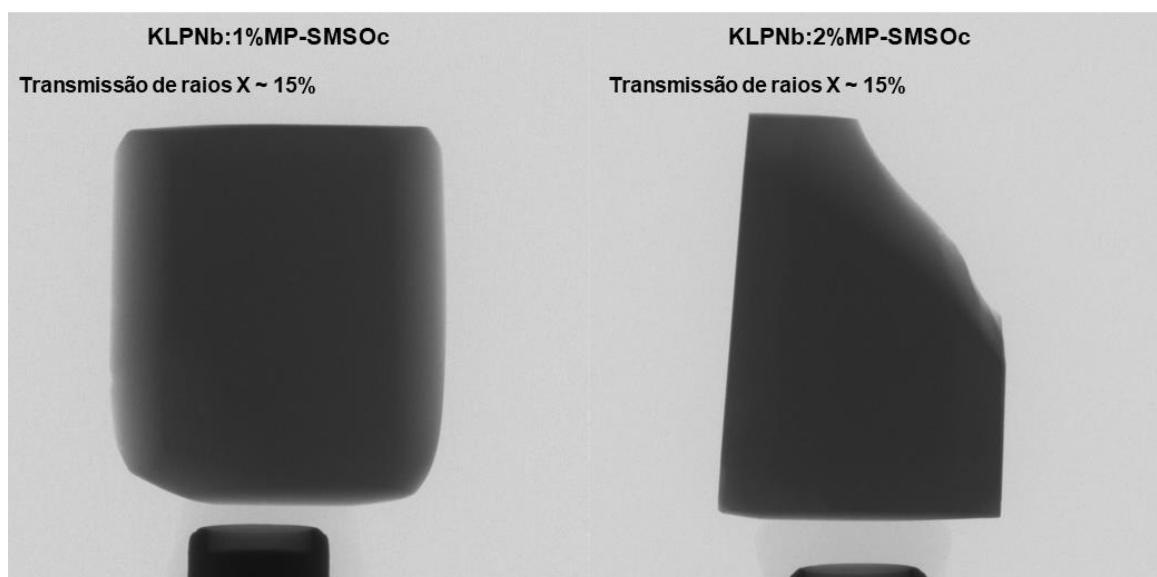


Figura 37. Imagens de transmissão de raios-X dos compósitos com 1 e 2% de MP-SMSOc.

A **Figura 38** apresenta a reconstrução tridimensional das amostras e seções transversais. As imagens de tomografia são formadas pelo contraste da absorção de raios-X pelo material, sendo o contraste de cor mais evidente em materiais que apresentam que apresentam fases com diferentes composições químicas e massas

atômicas diferentes. Nas imagens da **Figura 38** e **Figura 39**, os pontos claros mostram as regiões mais densas do material. Nos cortes transversais e na reconstrução 3D é possível observar regiões de poros fechados identificadas como pontos preto e também as partículas de SMSOc.como pontos claros. Aumentando o contraste das imagens, é possível visualizar claramente a distribuição das partículas na amostra, conforme observado na **Figura 39**.

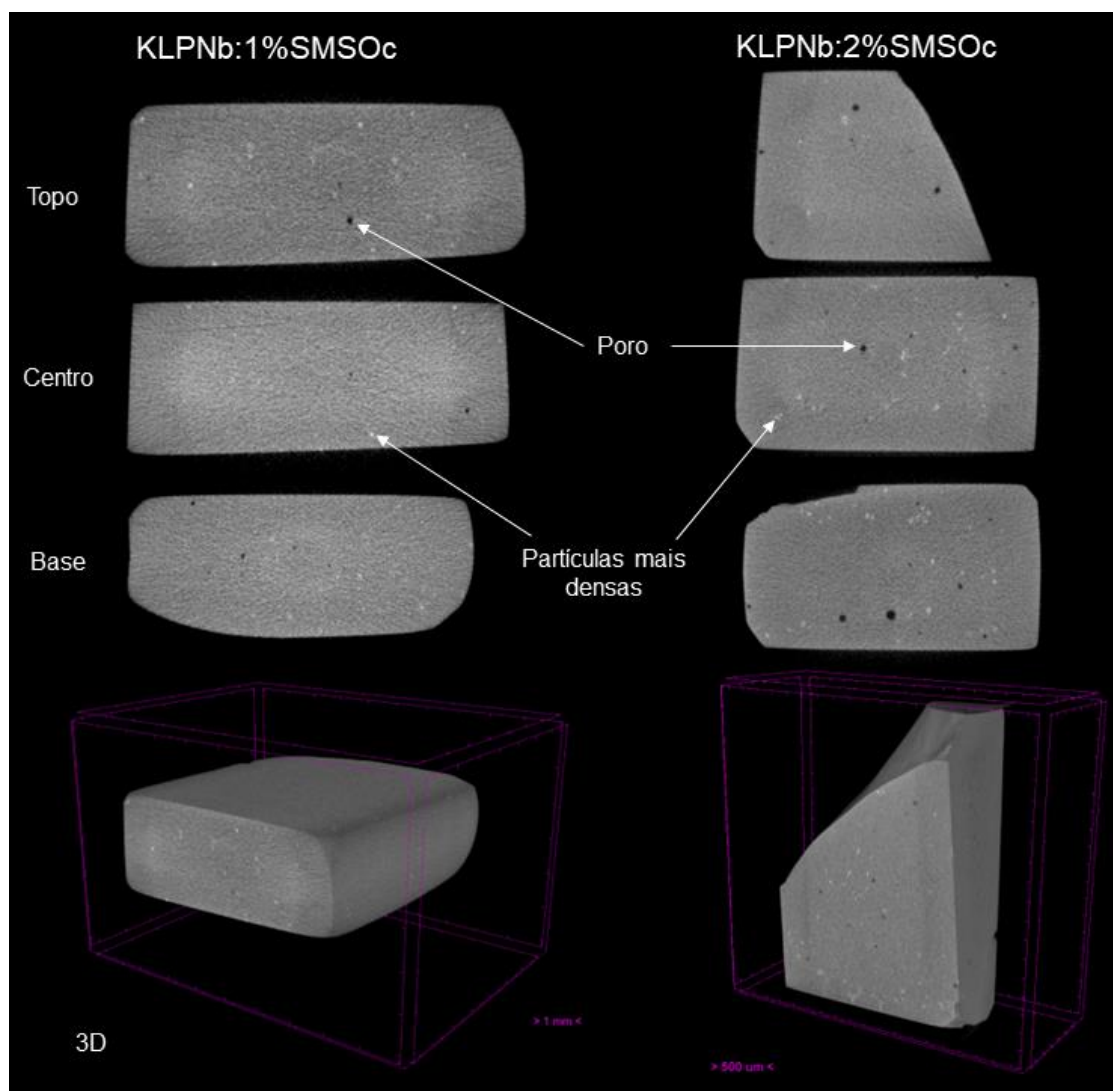


Figura 38. Cortes transversais topo, centro e base e reconstrução 3D dos compósitos KLPNb dopados com 1% e 2% de MP-SMSOc.

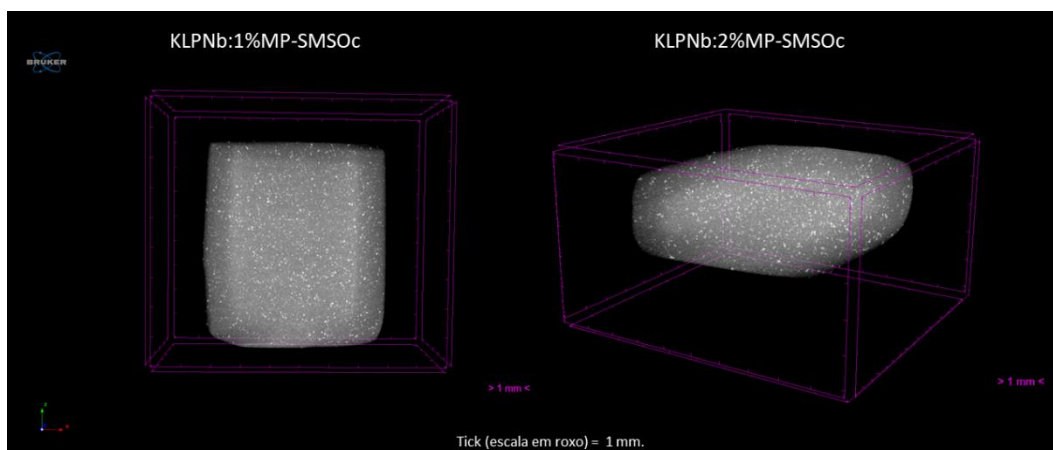


Figura 39. Sobreposição da imagem de micro tomografia da matriz (em transparência menor) com a distribuição de partículas mais densa (em branco, com maior brilho) dos compósitos KLPNb com 1% e 2% de MP-SMSOc.

Pelas imagens de micro-CT é possível afirmar que as MP-SMSOc estão homogeneamente dispersas na matriz vítrea, apesar de apresentarem diferentes tamanhos de grãos. O processo de incorporação envolveu a mistura do pó do vidro com o pó de MP-SMSOc, com um patamar próximo a T_m do vidro, ou seja, o conjunto fundiu abaixo da T_i , onde a viscosidade é ligeiramente mais alta. Como observado, a mistura dos pós pode levar a formação de poros internos durante a etapa de síntese do compósito.

A **Figura 40** apresenta a distribuição gráfica dos poros nos compósitos. Nota-se que há um contraste claro entre a amostra homogeneizada por misturador planetário (1%MP-SMSOc) e a homogeneizada manualmente, por almofariz (2%MP-SMSOc). Os pontos vermelhos indicam poros de 6 a 20 μm , os verdes de 60 a 120 μm e os azuis de 150 a 199 μm , limite superior de detecção do equipamento. Comparando os dois compósitos, a amostra 1%MP-SMSOc tem uma maior distribuição de poros abaixo de 30 μm (pontos vermelhos escuros), com alguns poros acima de 60 a 160 μm . Em contraste, a amostra 2%MP-SMSOc apresenta uma maior quantidade de poros entre 60 e 120 μm e poros acima de 140 μm (pontos azuis). Quantitativamente, a porosidade dos compósitos pode ser avaliada e os dados são apresentados na **Tabela 5**.

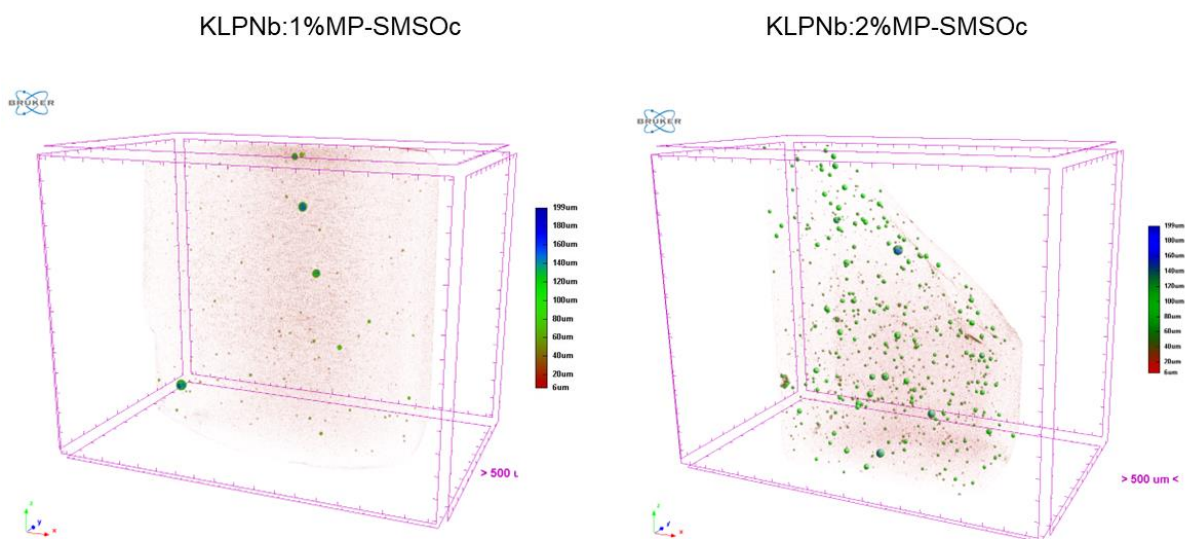


Figura 40. Distribuição de poros por micro tomografia dos compósitos. A escala vai de vermelho ($d \leq 6 \mu\text{m}$) até azul ($d \geq 199 \mu\text{m}$).

Tabela 5. Valores da análise quantitativa dos poros dos compósitos, sendo ρ_t a porosidade total, ρ_a , poro aberto, ρ_f , poro fechado, TM_ρ tamanho médio de poro, $V_{\rho-a}$, volume de poro aberto, $V_{\rho-f}$, V o volume do que não é poro e V_t , volume total da matriz, partículas e poro.

Amostra	ρ_t (%)	ρ_a (%)	ρ_f (%)	TM_ρ (μm)	$V_{\rho-a}$ (mm^3)	$V_{\rho-f}$ (mm^3)	V (mm^3)	V_t (mm^3)
1%MP-SMSOc	1,14	0,53	0,61	14 ± 7	0,70	0,81	130,4	131,9
2%MP-SMSOc	1,03	0,34	0,69	19 ± 12	0,41	0,84	119,5	120,8

A porcentagem de poros totais, ρ_t , é baixa para ambas as amostras, sendo 1,14% (1% MP-SMSO) e 1,03% (2% MP-SMSO). A porcentagem de poros fechados, ρ_f , para ambas as amostras é semelhante, o mesmo para o volume dos poros fechados, $V_{\rho-f}$. Apesar da diferença observada, o tamanho médio das partículas, TM_ρ são equivalentes. Os valores relativos ao volume de poro aberto, $V_{\rho-a}$, e porcentagem de poros abertos, ρ_a , não são avaliados sistematicamente uma vez que são formados na superfície do compósito.

O tamanho das partículas de SMSOc, compostas por átomos mais pesados do que os do vidro, também foram analisados qualitativa e quantitativamente. As imagens gráficas da distribuição são apresentadas na **Figura 41**. É evidente que o compósito com 1%MP-SMSOc apresenta maior distribuição no volume de partículas $\leq 20 \mu\text{m}$ (pontos vermelhos), além de apresentar homogeneidade das partículas $\sim 30 \mu\text{m}$

(pontos verdes). Já para o compósito com 2%MP-SMSOc, as menores partículas estão dispersas no volume, enquanto as partículas maiores estão mais concentradas em uma região da amostra (na imagem, lado direito). São identificadas no compósito 2%MP-SMSOc partículas entre 45 até 70 μm (pontos azuis).

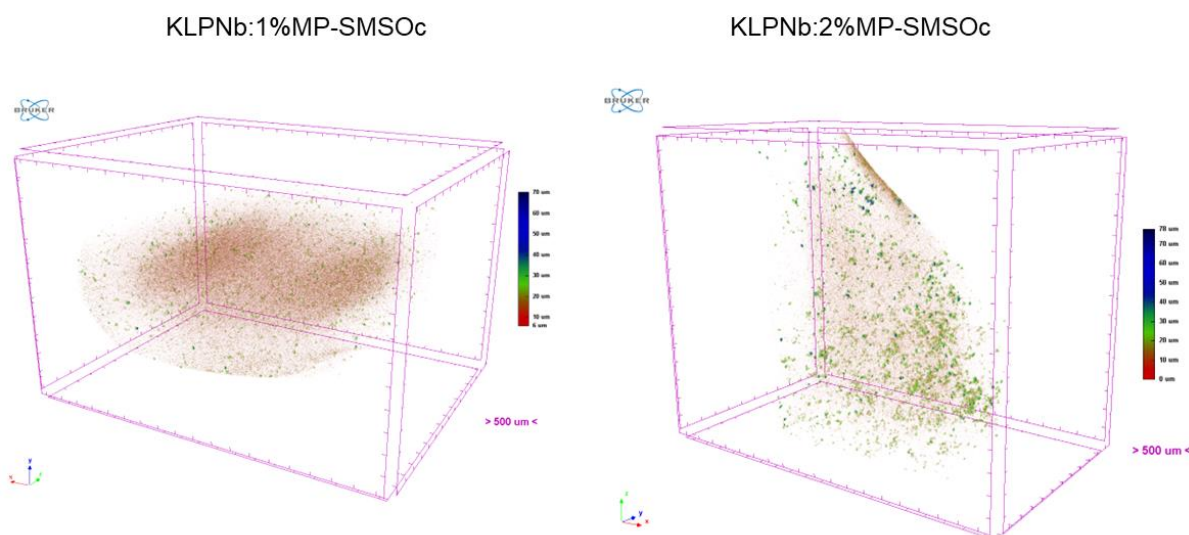


Figura 41. Distribuição de partículas mais densas que a matriz por micro tomografia dos compósitos. A escala vai de vermelho ($d \leq 6 \mu\text{m}$) até azul ($d \geq 70 \mu\text{m}$).

Os dados quantitativos das análises por micro-CT são apresentados na **Tabela 6**. O volume das partículas, ρ_V , estão próximos em relação a concentração teórica, com o percentual do volume em relação a matriz, $\rho_{V\%}$, de 0,78% e 1,04% para 1 e 2% de MP-SMSOc, respectivamente. Tais percentuais diferem do teórico devido a alguns fatores diferentes para cada compósito: Para o compósito com 1%MP-SMSOc, homogeneizado em misturador planetário, a diferença em módulo do valor teórico (1%) para o obtido por micro CT foi de 0,22. A diferença pode ser entendida devido ao limite de detecção do equipamento (6 mm^3), designado como voxel, a qual seria a menor medida tridimensional (equivalente ao pixel). Partículas menores apresentam volumes menores, os quais estão abaixo do limite de detecção do instrumento.

Para o compósito com 2%MP-SMSOc, homogeneizado manualmente em almofariz, a diferença em módulo do valor teórico (2%) para o obtido por micro CT foi de 0,96. Contrastando com o compósito anterior, a origem desta diferença não pode ser explicada com a existência de partículas abaixo de 6 mm^3 . A metodologia de incorporação manual não diminui o diâmetro médio das MP, uma vez que os grãos de vidro foram mantidos em tamanho grosseiro ($\geq 106 \mu\text{m}$). A diminuição da porcentagem pode estar relacionada a falta de homogeneidade do compósito misturado

manualmente em almofariz, sendo que à amostra analisada por micro CT contém menos MP-SMSOc do que deveria.

Tabela 6. Valores da análise quantitativa das partículas dentro dos compósitos, sendo V_T o volume total da amostra, V , o volume da massa analisada, ρ_V , o volume das partículas, $\rho_{V\%}$, a fração do volume das partículas, PMS, o tamanho médio das partículas e N_ρ o número de partículas analisadas.

Amostra	V_T (mm ³)	V (mm ³)	ρ_V (mm ³)	$\rho_{V\%}$ (%)	PMS (μ m)	N_ρ
1%MP-SMSOc	131,9	130,4	1,01	0,78	14 \pm 5	218275
2%MP-SMSOc	120,8	119,5	1,25	1,04	18 \pm 8	149150

A razão teórica do conteúdo de SMSOc na matriz entre os compósitos é de $1/2 = 0,5$. A fração do volume das partículas, $\rho_{V\%}$, é o volume de partículas identificadas pela medida de micro-CT em relação ao volume total da amostra, retirando o efeito dos volumes vazios dos poros internos. Assim, a razão experimental é calculada pela razão entre a fração do volume das partículas entre os compósitos como $0,78/1,04 = 0,75$. Deste modo, comparativamente, há menos partículas no compósito 2%MP-SMSOc do que em 1%MP-SMSOc, ou seja, a diferença não reside em possíveis defeitos sistemáticos ou limitações de detecção, fato que levaria a proporções teórica e experimental semelhantes.

Neste sentido, é possível discutir a homogeneidade dos compósitos e obter valores que indiquem a efetividade das metodologias de incorporação na homogeneidade do material obtido. Para o compósito com 1%MP-SMSOc houve 22% de decréscimo de MP-SMSOc entre o teórico e o determinado experimentalmente, enquanto, para o compósito 2%MP-SMSOc, o decréscimo foi de 48%. Portanto, a metodologia de mistura utilizando SpeedMixer foi mais eficiente em homogeneizar o SMSOc no pó do vidro do que a metodologia utilizando o almofariz.

Avaliação das propriedades do PeL

Espectrometria de Fluorescência

Avaliando a luminescência das amostras, os espectros de excitação foram obtidos monitorando a emissão do Eu^{3+} em 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, Eu^{3+}), do Dy^{3+} em 574 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^7\text{H}_{13/2}$) e do Eu^{2+} em 520 nm ($4f^65d^1 \rightarrow 4f^7({}^8\text{S}_{7/2})$). Os espectros de emissão foram obtidos sob excitações em 360 nm, 394 nm e 464 nm de acordo com os espectros de excitação: 360 nm para Eu^{2+} , 394 nm para Eu^{3+} e 464 nm também para Eu^{3+} . Os espectros são apresentados na **Figura 42** e **Figura 43**, respectivamente. As transições atribuídas são condizentes com as propriedades luminescentes do $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} (Bonturim *et al.*, 2018; Lin *et al.*, 2001; Merízio *et al.*, 2021, 2022).

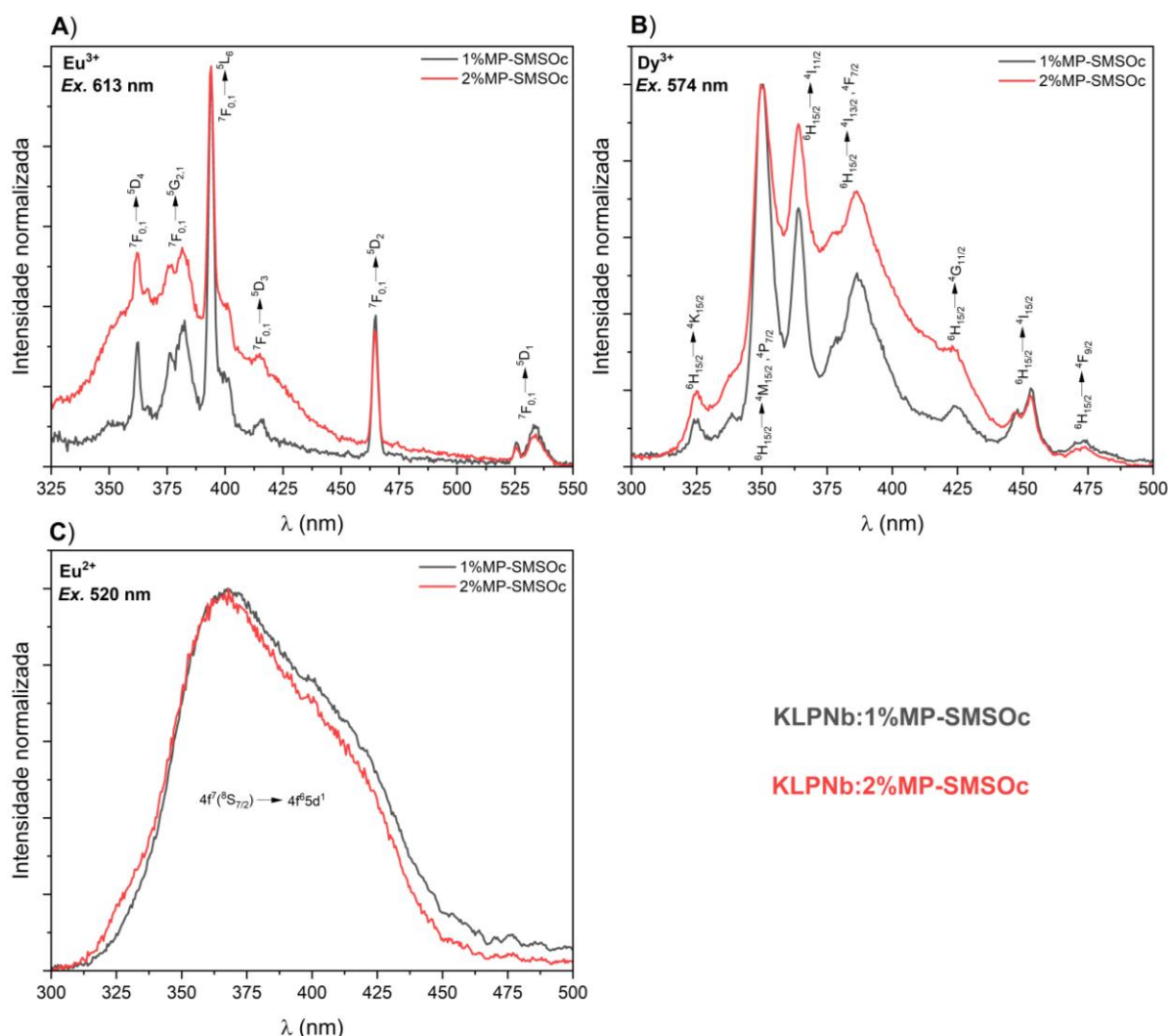


Figura 42. Espectros de excitação dos compostos com 1 e 2% de MP-SMSOc monitorando emissões referentes ao A) Eu^{3+} , B) Dy^{3+} e C) Eu^{2+} .

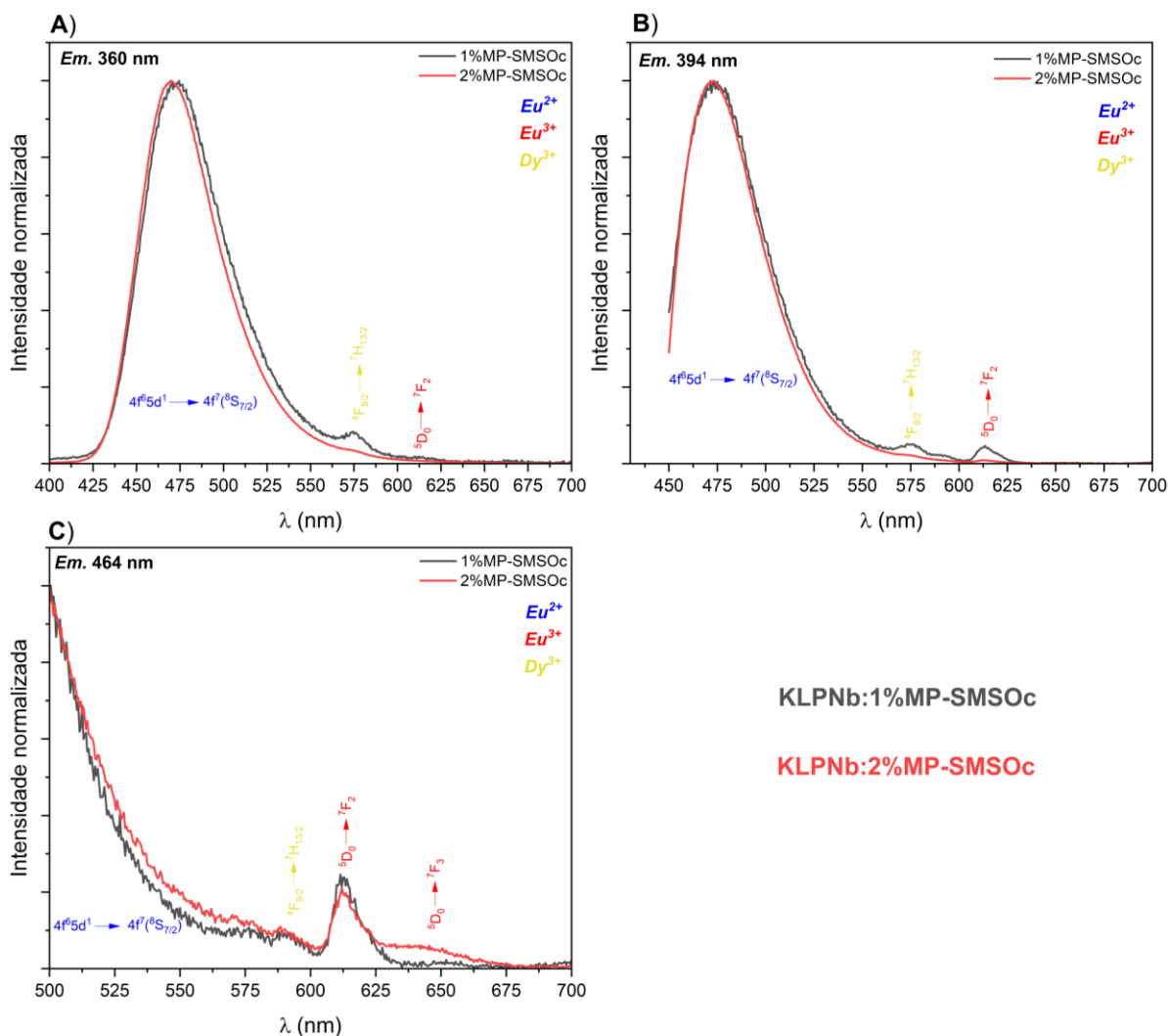


Figura 43. Espectros de emissão dos compósitos com 1 e 2% de MP-SMSOc excitados em A) 360 nm, B) 394 nm e C) 464 nm.

Embora as curvas dos espectros de excitação para os compósitos de 1 e 2% de MP-SMSOc apresentem as mesmas bandas para o Eu³⁺, é perceptível a elevação da linha base devido ao aparecimento de uma banda larga centrada em ~375 nm, mais pronunciada para o compósito de 2%MP-SMSOc. Tal banda é atribuída a transferência de carga ligante-metal (do inglês, *Ligand to Metal Charge Transfer*, LMCT), observada em compostos contendo Eu³⁺ e favorecida quando a concentração do íon TR³⁺ é relativamente alta (Binnemans, 2015), conforme observado pela distribuição de partículas no volume do compósito evidenciado por micro-CT. Para o Dy³⁺ são observadas as transições f-f e a banda larga proveniente da transferência de carga.

É contraintuitivo, à primeira vista, identificar a absorção e emissão de Eu³⁺ dentro do material tendo em vista que a dissolução da fase cristalina na matriz não foi

identificada anteriormente. O fato desta identificação não indicar que exista Eu^{3+} gerados pela oxidação do Eu^{2+} pela dissolução em camadas superficiais da matriz ao redor das MP. De fato, o mecanismo de persistência envolve a formação momentânea de Eu^{3+} no processo de carregamento do material persistente: O elétron é excitado do nível $4f^65d^1$ para o nível ${}^4F_7(8S_{7/2})$ e auxiliado por um equilíbrio térmico kT , é excitado para a banda de condução da matriz e é armazenado nos defeitos com níveis de energia dentro do *gap* entre banda de valência e banda de condução da matriz cristalina. Devido a esse elétron permanecer armadilhado, o Eu^{2+} encontra-se momentaneamente oxidado como Eu^{3+} . Esse desbalanceamento de carga é compensado pela transferência de carga da banda de valência (Brito *et al.*, 2012) ou, mais provavelmente assistido pela redução do Dy^{3+} para Dy^{2+} , fato evidenciado por medidas de espectroscopia de raios-X, através da geração dos pares $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$, antes da carga, e $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$, depois da carga (Joos *et al.*, 2020).

Termoluminescência

Dessa forma, as medidas de termoluminescência são necessárias para caracterizar um dos aspectos da persistência: a temperatura na qual ocorre a descarga do elétron como uma transição radiativa Eu^{2+} . O espectro de termoluminescência é apresentado na **Figura 44**. Pelo comportamento das bandas, o perfil de emissão entre os compósitos é similar e diferem da emissão das MP-SMSOc. Conforme confirmado por Raman e MEV-EDX sobre a não dissolução das MP-SMSOc no vidro e ausência de mudança de fase durante a síntese dos compósitos, a diferença de temperatura observada de ~ 20 °C entre as bandas de emissão da MP-SMSOc e dos compósitos pode estar relacionada a diferentes mecanismos de rearmadilhamento dos elétrons quando envoltos por vidro ou ar (SMSOc em pó), uma vez que esses meios apresentam capacidades caloríficas diferentes, refletindo na transferência de calor (Botterman e Smet, 2015). Outro fator que deve ser considerado é o fato da radiação 405 nm ser parcialmente absorvida pela matriz vítrea, levando ao deslocamento do máximo da emissão para maiores temperaturas.

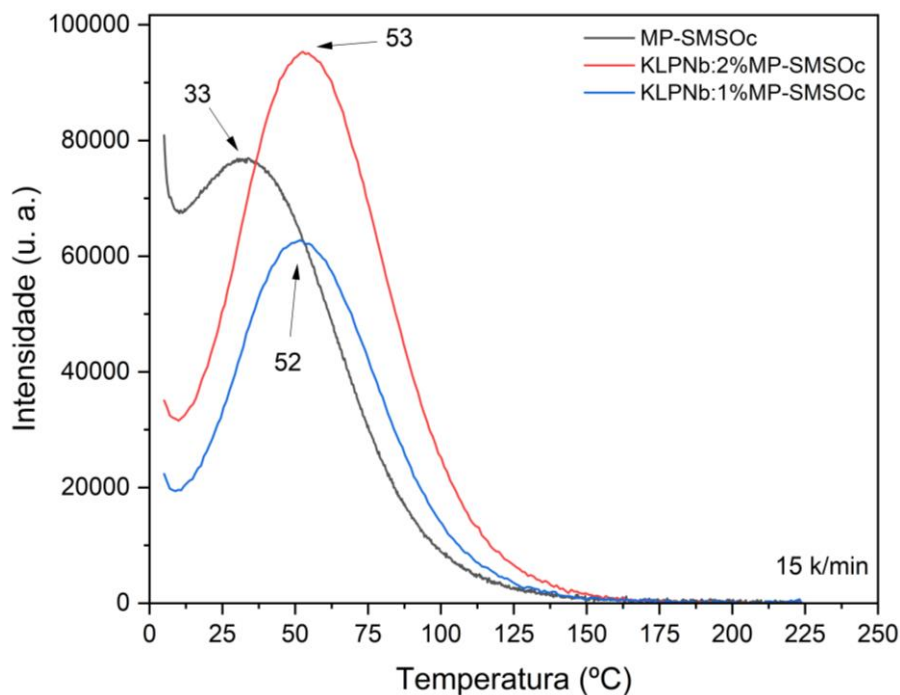


Figura 44. Termoluminescência dos compósitos KLPNb:1%MP-SMSOc, KLPNb:2%MP-SMSOc e MP-SMSOc puro. Taxa de aquecimento 15 °C /min com excitação em 405 nm

Botterman e Smet (Botterman e Smet, 2015) demonstraram que o deslocamento das bandas obtidas por termoluminescência do material persistente $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ pode estar relacionada ao efeito de rearmadilhamento. Este efeito acontece quando a energia térmica disponível no sistema possibilita que, quando um elétron se desprende do buraco (armadilha) para a banda de condução, este seja armadilhado na sequência. Essa recaptura está associada a buracos mais rasos, ou seja, o elétron que deveria decair e emitir, é armadilhado em defeitos de menor energia, mais fáceis de serem preenchidos, conseqüentemente, acontecendo em temperaturas relativamente menores. O material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ tem o mecanismo de persistência similar ao do SMSOc, tornando, assim, esta analogia possível. Deste modo, dada a diferença da capacidade calorífica entre o ar e o vidro, no vidro a difusão térmica é dificultada e pode proporcionar um efeito de conservação da temperatura local, sem dissipá-la, possibilitando o re-armadilhamento dos elétrons e levando ao deslocando a banda no termograma na **Figura 44**. Um estudo mais aprofundado sobre essa hipótese se faz necessário.

Luminescência Persistente

Alguns fatores podem influenciar a medida de persistência de um material. Desses fatores, duas perspectivas surgem: a intensidade e o tempo da persistência. A intensidade é afetada pela quantidade de amostra, ou seja, quanto maior a massa do material persistente, maior a intensidade da medida, o que, a princípio, não afeta diretamente o tempo de persistência, mas pode ser importante dependendo da sensibilidade do detector utilizado. Outro fator que pode influenciar a medida é a forma em que esses materiais estão dispersos no porta amostra. Essa distribuição pode ser homogênea (pó puro), mas dependendo da compactação, MP internas podem não ser atingidas pela radiação de excitação, não contribuindo para a luminescência persistente, mas sendo incluída nos cálculos para comparar amostras diferentes, na correção por massa ao determinar a luminescência absoluta. Neste contexto, correções da intensidade da persistência dos compósitos são necessárias.

Ambas as intensidades dos compósitos precisam ser corrigidas pela concentração da referência, MP-SMSOc puro (em pó). Sendo a concentração 3,9 mg/cm², a correção é linear quando a massa total de PeL é até 50 mg (Heggen, *der et al.*, 2017), ou seja, a intensidade corrigida (I_c) será a razão da concentração da referência ($[MP-SMSOc]_{ref}$) pela concentração de MP-SMSOc no compósito ($[MP-SMSOc]_{comp}$), $I_c = \frac{I_{medida} * [MP-SMSOc]_{ref}}{[MP-SMSOc]_{comp}}$. Esta correção assume que todas as medidas foram realizadas nas mesmas condições. O preparo da amostra para a medida do SMSOc puro baseia-se na sua dispersão em filme polimérico transparente no UV-Vis (Heggen, *der et al.*, 2017). Por sua vez, as MP-SMSOc nos compósitos estão embebidos em matriz vítrea com absorção larga na região do visível e borda de absorção eletrônica próxima a região de excitação das MP-SMSOc.

Como dito anteriormente, dependendo da compactação do pó de MP-SMSOc, diferentes porcentagens de MP contribuirão efetivamente para a intensidade da luminescência persistente. Em contraste com a referência para SMSOc, os compósitos são vidros com ~2 mm de espessura com MP-SMSOc dispersas no volume e não somente num filme fino. Deste modo, a massa efetiva de material persistente que contribui para a intensidade medida deve ser levada em consideração. A **Figura 45** apresenta os esquemas das interações da radiação com os compósitos em cada tipo de medida: reflectância difusa e transmitância.

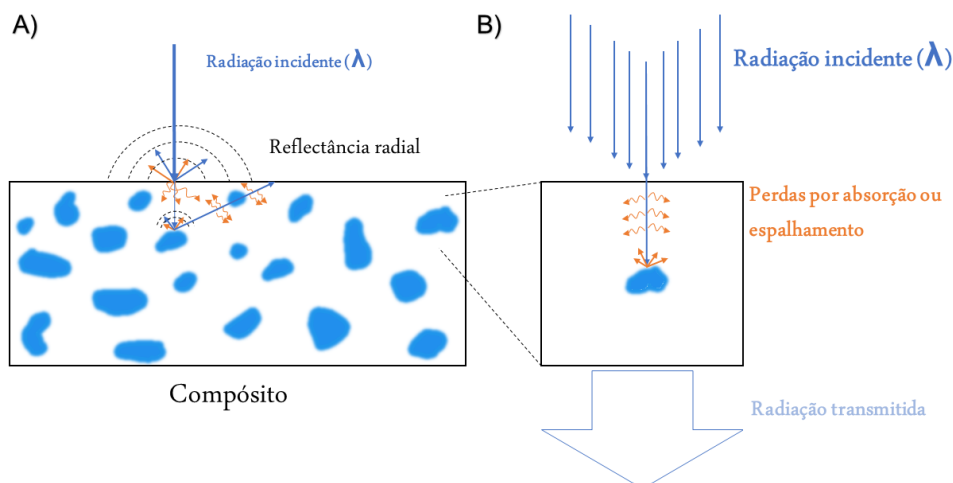


Figura 45. Esquema de interação da radiação com o compósito em suas respectivas medidas de A) refletância difusa e B) transmitância.

Considerando que a transmitância é a radiação que não foi absorvida e espalhada pela amostra (**Figura 45-B**), a porcentagem transmitida indica a penetração efetiva da radiação incidente. Como indicado na **Figura 26**, as transmitâncias para os compósitos 1 e 2%MP-SMSOc estão em 30 e 21%, respectivamente. Assim, a intensidade da radiação efetivamente (I_r) carregando as MP-SMSOc dentro dos compósitos, na medida de persistência, representam 30 e 21% da intensidade incidente, respectivamente. A concentração efetiva que contribui para a intensidade medida será $[MP - SMSOc]_{ef} = \frac{m_{SMSOc}}{área} * \%T$, sendo %T a transmitância e m_{SMSOc} a massa adicionada no compósito. Então, a correção da intensidade é modificada para

$$I_c = \frac{I_{medida} * [MP - SMSOc]_{ref}}{[MP - SMSOc]_{ef}}$$

A outra correção é relacionada à coleta de radiação por uma esfera integradora. Como observado na **Figura 45-A**, a medida de reflexão difusa acontece pela reflexão da radiação incidente e a detecção feita por uma esfera integradora, similar ao tipo de coleta da medida de persistência. Pela correção anterior, já foi levado em conta a porcentagem de penetração da radiação no volume da amostra. Nesta medida, a 'volta' da radiação pela amostra é a qual se faz necessário corrigir, visto que, assim como na 'entrada', a 'saída' da radiação na reflexão da matriz/partícula e da própria luminescência está submetida a dissipação por absorção e/ou espalhamento. A **Tabela 7** apresenta os valores para o cálculo da concentração de MP-SMSOc, assim como para a correção da massa de PeL, para ambos os compósitos.

Tabela 7. Valores de massa, concentração e dimensões das amostras dos compósitos de KLPNb incorporados com 1% e 2% de MP-SMSOc.

Amostras	Massa [g]	Massa [mg]	d [cm]	Massa PeL [%]	*Massa PeL corrigida [mg]	Area [cm ²]	**Conc. [mg/cm ²]
2%MP-SMSOc	0,1874	187,4	0,645	1,04	0,41	0,326	1,3
1%MP-SMSOc	0,2601	260,1	0,809	0,78	0,61	0,514	1,2

*Massa PeL corrigida = [MP-SMSOc]_{ef}.

**Conc. = Concentração de Pel dentro do compósito.

A curva de reflectância difusa fornece a porcentagem em transmitância (%T), ou seja, o complementar do que foi refletido pela amostra, com valor de 41% e 59% para os compósitos com 1% e 2% de MP-SMSOc, respectivamente, em 405 nm. Assim, a intensidade medida (I_{medida}) na luminescência persistente é apenas 41% ou 59% da intensidade total que deveria ser medida. Deste modo, a última correção é uma modificação da intensidade corrigida I_c , de $I_c = \frac{I_{medida} * [MP-SMSOc]_{ref}}{[MP-SMSOc]_{ef}}$ para $I_c = \frac{I_{medida} * [MP-SMSOc]_{ref}}{[MP-SMSOc]_{real}} * \frac{1}{1 - \%T/100}$, com a componente $\frac{1}{1 - \%T/100}$ sendo a correção do efeito da matriz na medida de reflectância difusa. As curvas da luminância, em cd/m², por tempo em s, são apresentadas na **Figura 46**.

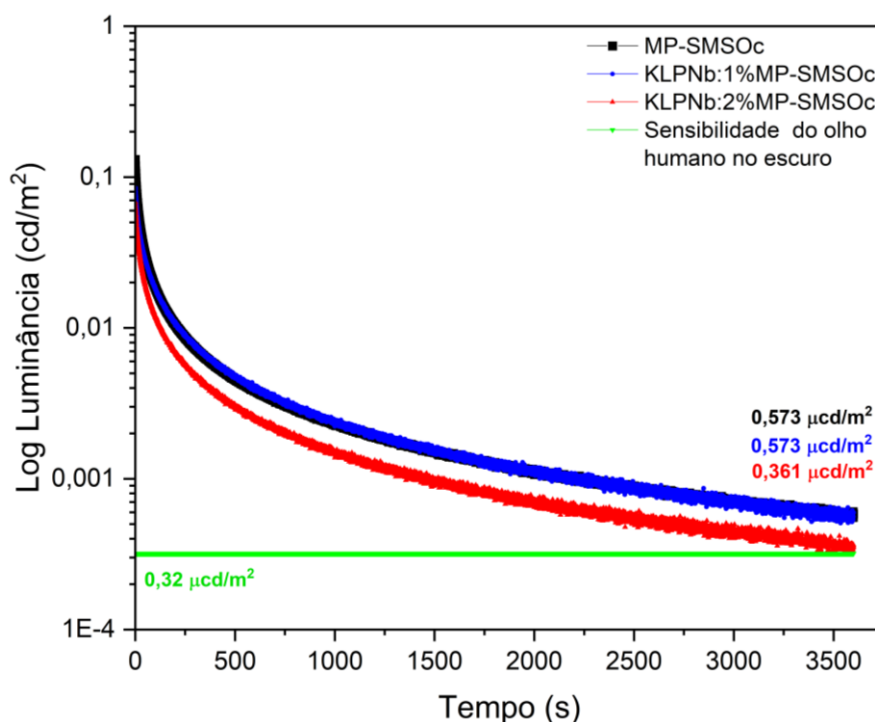


Figura 46. Espectro de luminescência dos compósitos de KLPNb dopados com 1% e 2% de MP-SMSOc e a referência de MP-SMSOc puro. As intensidades de luminâncias foram corrigidas.

Devido ao aparato experimental e as correções realizadas, as curvas são comparáveis. A persistência medida em cd/m^2 é uma alternativa para se comparar diferentes medidas de luminescência, como descrito na ref. (Heggen, *et al.*, 2017). A medida resultante é considerada a luminescência persistente absoluta das partículas analisadas. A curva corrigida para 1%MP-SMSOc apresenta comportamento idêntico ao da referência MP-SMSOc, com intensidade permanecendo acima do limite de detecção do olho humano no escuro. Já a curva corrigida para 2%MP-SMSOc, o comportamento é relativamente similar, mas com um decaimento levemente mais rápido do que as outras duas curvas, com uma diferença em 3750 s de 37%, ainda acima da detecção do olho humano no escuro. Essa diferença pode ser explicada pela possível influência da banda de transferência de carga LMCT medida nos espectros de excitação do compósito. A posição das curvas de persistência é um forte indício de que a incorporação no vidro não está mudando significativamente suas propriedades luminescentes persistente e ambas estão dentro do limite de detecção de luz no escuro pelo olho humano.

CONCLUSÕES

A composição $40\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-30\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Nb}_2\text{O}_5$ (KLPNb) foi sintetizada e caracterizada por Espectroscopia de Espalhamento Raman, de Absorção na região do Ultravioleta-Visível e por Calorimetria Exploratória Diferencial, assim como o pó das micropartículas de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ comercial (MP-SMSOc). A composição KLPNb apresentou T_g igual a $451\text{ }^\circ\text{C}$, com transparência no UV-Vis e ΔT igual a 161 para KLPNb, considerada como termicamente estável frente a cristalização. As MP-SMSOc não apresentaram mudança de fase até $800\text{ }^\circ\text{C}$, com distribuição de partícula centrada em $87\text{ }\mu\text{m}$. A incorporação direta do material persistente SMSOc em vidros na fusão pode ser feita a temperaturas mais brandas, próximas da T_m e T_l do perfil térmico da amostra de vidro. O processo apresenta variáveis do tipo temperatura, ainda que brandas, e é favorável utilizar razão superfície/volume pequena para evitar oxidação do SMSOc e auxiliar no vertimento da amostra, já que em temperaturas menores a viscosidade aumenta.

Um compósito vidro-cerâmica foi produzido com persistência, sem oxidação aparente de Eu^{2+} para Eu^{3+} e sem dissolução da partícula na matriz, corroborado pelas medidas de Espalhamento Raman e confirmada pelo mapeamento elementar por EDX do MEV-FEG. O maior diferencial do resultado aqui apresentado é a homogeneidade das micropartículas do material persistente no volume da matriz vítrea, evidenciado pela micro-tomografia, feito esse não observado na literatura até o momento, para a metodologia de incorporação direta, e atrelar isso a larga transparência no UV-Vis. Os resultados de micro tomografia ainda evidenciam melhora na homogeneidade das MP-SMSOc no vidro ao ser utilizado um misturador planetário como método de homogeneização antes da fusão da mistura vidro + pó de material persistente. Ainda, o pedaço analisado por esta técnica evidenciou porcentagens diferentes de MP dentro de cada compósito, $0,78$ e $1,04$ para KLPNb:1%MP-SMSOc e KLPNb:2%MP-SMSOc, respectivamente.

As medidas de termoluminescência evidenciaram uma mudança da banda de descarga de elétrons (máxima intensidade de luminescência), que indica a temperatura na qual metade dos defeitos estão cheios e metade vazios, diferenciando apenas o SMSOc puro e os incorporados na matriz vítrea (ambas as porcentagens tiveram deslocamentos similares do SMSOc em pó). As medidas de luminescência e

persistência indicam que as MP-SMSOc não sofreram modificações significativas em suas luminescências e tempo de persistência, mas que possíveis eventos de transferência de carga estejam influenciando na persistência do compósito KLPNb:2%MP-SMSOc, levando a uma pequena queda de eficiência (de 0,573 para 0,361 $\mu\text{cd}/\text{m}^2$), mas ainda assim acima do limite de detecção de luz no escuro por olhos humanos (0,32 $\mu\text{cd}/\text{m}^2$) após 3750 s.

Em específico, os espectros de luminescência dos compósitos indicam a presença dos íons esperados Eu^{2+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} , reforçando a afirmação da não dissolução das MP na matriz, já que o próprio processo de luminescência persistente com Eu^{2+} e Dy^{3+} produz momentaneamente Eu^{3+} na carga dos defeitos do material ao ser excitado com luz ultravioleta.

Em suma, a matriz vítrea a base de fosfato de nióbio sintetizada foi adequada para a incorporação de material persistente, considerando as temperaturas T_m e T_i determinadas experimentalmente por DSC. Técnicas como Espalhamento Raman e EDX confirmaram que, dentro do limite de detecção permitidos por essas técnicas, as MP-SMSOc não foram dissolvidas dentro da matriz vítrea, assim como não houve difusão de elementos da matriz para as MP-SMSOc. O uso do misturador planetário conferiu maior homogeneidade no volume do compósito, evidenciado por micro tomografia, técnica a qual confirma a distribuição de MP-SMSOc no volume das amostras. A contaminação por polímero desprendidos do pote do misturador não influenciaram as temperaturas características do compósito final, como evidenciado por DSC.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a área de incorporação de partículas em vidros e o desenvolvimento do material vítreo em si, existem diversas vertentes a serem exploradas. Na perspectiva da matriz vítrea, se faz necessário estudos adicionais para modificar a coloração da composição KLPNb, com esta relacionada à estados reduzidos de Nb. Duas vertentes podem ser exploradas: 1) elevar o grau de oxidação da composição como um todo, a fim de manter o nióbio no seu estado mais oxidado e 2) mudar o modificador de rede, retirando o Nb₂O₅. A vertente 1) envolve adicionar um agente oxidante, a fim de oxidar Nb^{(5-x)-} para Nb⁵⁺, com x = 1, 2, 3. Também é possível mudar a fonte de fosfato, como H₃PO₄, já que partindo do NH₄H₂PO₄ sabe-se que pode gerar NbP₂O₇ (Nb⁴⁺). A vertente 2) seria um estudo composicional substituindo Nb₂O₅ por Ta₂O₅, o qual a princípio não poderia adicionar coloração nos vidros, mas teria os mesmos efeitos de modificador/intermediário.

Na perspectiva da metodologia de incorporação direta, a otimização das variáveis se faz necessária para diminuir ou eliminar as bolhas no compósito final, assim como garantir uma melhor homogeneidade das partículas no volume. As variáveis possíveis de otimização envolvem as etapas de homogeneização, variando a rotação por minuto (rpm) utilizada em cada etapa, assim como o tempo em cada rpm. Ainda, é possível utilizar cilindros ou esferas de zircônia, que podem influenciar no diâmetro de partículas e homogeneidade finais, respectivamente. Outra vertente seria retirar a contaminação das misturas pelo desprendimento de polímero do pote do misturador, ou avaliando o efeito da eliminação por tratamento térmico posterior a homogeneização ou abordagens para evitar a contaminação em primeiro lugar.

Adicionalmente, ultrapassando o escopo deste trabalho em específico, o desenvolvimento de matrizes de fusão ultrabaixa, geralmente gerando um vidro com T_g < 300/400 °C, podem ser positivos já que este trabalho revelou que em baixas temperaturas a incorporação direta é extremamente eficaz na incorporação de material persistente em vidros.

REFERÊNCIAS

- ARANGO, N. G.; VUORI, S.; BYRON, H.; HEGGEN, D. VAN DER; SMET, P. F.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Near-infrared rechargeable glass-based composites for green persistent luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 927, p. 167048, 2022.
- ARAUJO, E. B. DE; PAIVA, J. A. C. DE; FREITAS, J. A.; SOMBRA, A. S. B. Raman and infrared spectroscopy studies of LiNbO₃ in niobate glass-ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 59, n. 5, p. 689–694, 1998.
- ARYAL, U.; OJHA, N.; TRAUTVETTER, T.; LASTUSAARI, M.; UEDA, J.; MUELLER, R.; VEBER, A.; PETIT, L. **Persistent Luminescent Glasses Prepared Using the Direct Doping Method** 2019 21st International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Angers. **Anais...**2019
- BACH, H.; NEUROTH, N. **The Properties of Optical Glass**. Heidelberg: [s.n.].
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BONTURIM, E.; MERÍZIO, L. G.; REIS, R. DOS; BRITO, H. F.; RODRIGUES, L. C. V.; FELINTO, M. C. F. C. Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 732, p. 705–715, 2018.
- BOTTERMAN, J.; SMET, P. F. Persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu,Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution. **Optics Express**, Washington, v. 23, n. 15, p. A868–A881, 2015.
- BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L. C. V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, Washington, v. 2, n. 4, p. 371–381, 2012.
- BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 263–264, p. 1–28, 2000.
- BURACHAS, S.; IPPOLITOV, M.; MANKO, V.; LOMONOSOV, V.; NIKULIN, S.; VASILIEV, A.; SAVELEV, YU.; APANASENKO, A.; TAMULAITIS, G. Defect clusters of variable composition as an origin of coloration of oxide crystals under thermal treatment and irradiation. **Radiation Measurements**, v. 42, n. 4, p. 561–564, 2007.
- CAO, X.; ZOPF, M.; DING, F. Telecom wavelength single photon sources. **Journal of Semiconductors**, Bristol, v. 40, n. 7, p. 071901, 2019.
- CERRO, P. R. DEL; SAARINEN, M.; MASSERA, J.; NORRBO, I.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. **Processing and Characterization of Bioactive Borosilicate Glasses and Scaffolds with Persistent Luminescence** 2018 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Bucharest. **Anais...**2018

CHIA, W. T.; CHOWDARI, B. V. R.; TAN, K. L. Structural and physical characterization of the Li₂O:P₂O₅:CrO_{1.5} ion-conducting glasses. **Journal of Materials Science**, New York, v. 28, n. 13, p. 3594–3600, 1993.

CICEO, R. L.; TODEA, M.; TOLOMAN, D.; MURESAN-POP, M.; SIMON, V. Structure-composition correlation in niobium containing borophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 542, p. 120102, 2020.

CUI, S.; CHAHAL, R.; BOUSSARD-PLÉDEL, C.; NAZABAL, V.; DOUALAN, J.-L.; TROLES, J.; LUCAS, J.; BUREAU, B. From Selenium- to Tellurium-Based Glass Optical Fibers for Infrared Spectroscopies. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 5, p. 5373–5388, 2013.

DORENBOS, P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ Codoped Aluminate and Silicate Compounds. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 152, n. 7, p. H107, 2005a.

DORENBOS, P.. Mechanism of persistent luminescence in Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺; Dy³⁺. **physica status solidi (b)**, Weinheim, v. 242, n. 1, p. R7–R9, 1 jan. 2005b.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, L.; ALLIX, M.; GORNI, G.; CANIZARÈS, A.; ORY, S.; MATHER, G. C.; DURÁN, A.; LEVY, D.; PASCUAL, M. J. Persistent luminescence of Eu/Dy-doped Sr₂MgSi₂O₇ glass-ceramics processed by aerodynamic levitation. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 42, n. 16, p. 7596–7608, 2022.

FILHO, J. C.; ZILIO, S. C.; MESSIAS, D. N.; PILLA, V.; ALMEIDA SILVA, A. C.; DANTAS, N. O.; ANDRADE, A. A. Effects of aluminum substitution by potassium in the P₂O₅–Al₂O₃–Na₂O–K₂O phosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 815, p. 152359, 2020.

GHUSSN, L.; REIS, R. M. C. V.; BROW, R. K.; BAKER, D. B. Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 401, p. 96–100, 2014.

HANUZA, J.; PTAK, M.; MAŁCZKA, M.; HERMANOWICZ, K.; LORENC, J.; KAMINSKII, A. A. Polarized IR and Raman spectra of Ca₂MgSi₂O₇, Ca₂ZnSi₂O₇ and Sr₂MgSi₂O₇ single crystals: Temperature-dependent studies of commensurate to incommensurate and incommensurate to normal phase transitions. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 191, p. 90–101, 2012.

HAO TAM, T. T.; HUNG, N. D.; LIEN, N. T. K.; TRUNG KIEN, N. D.; HUY, P. T. Synthesis and optical properties of red/blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇:Eu³⁺/Eu²⁺ phosphors for white LED. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 204–208, 2016.

HASNAT, M.; LAHTI, V.; BYRON, H.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Micro-luminescence measurement to evidence decomposition of persistent luminescent particles during the preparation of novel persistent luminescent tellurite glasses. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 199, p. 113864, 2021.

HEGGEN, D. DER; JOOS, J. J.; RODRÍGUEZ BURBANO, D. C.; CAPOBIANCO, J. A.; SMET, P. F. Counting the Photons: Determining the Absolute Storage Capacity of Persistent Phosphors. **Materials**, Basel, v. 10, n. 8, 2017.

HUANG, P. Y.; KURASCH, S.; SRIVASTAVA, A.; SKAKALOVA, V.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; HOVDEN, R.; MAO, Q.; MEYER, J. C.; SMET, J.; MULLER, D. A.; KAISER, U. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. **Nano Letters**, Washington, v. 12, n. 2, p. 1081–1086, 8 fev. 2012.

International Commission on Glass. (n.d.). 2022: The UN International year of glass. Home | International Year Of Glass 2022. Disponível em: <https://www.iyog2022.org/>. Acesso em: 5 de julho de 2023.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1 jan. 1991.

JIA, W.; YUAN, H.; LU, L.; LIU, H.; YEN, W. M. Phosphorescent dynamics in SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ + single crystal fibers. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 76–77, p. 424–428, 1998.

JOOS, J. J.; KORTHOUT, K.; AMIDANI, L.; GLATZEL, P.; POELMAN, D.; SMET, P. F. Identification of Dy³⁺/Dy²⁺ as Electron Trap in Persistent Phosphors. **Physical Review Letters**, College Park, v. 125, n. 3, p. 33001, 17 jul. 2020.

KOMATSU, T.; HONMA, T.; TASHEVA, T.; DIMITROV, V. Structural role of Nb₂O₅ in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 581, p. 121414, 2022.

KREISSL, H. T.; LI, M. M. J.; PENG, Y.-K.; NAKAGAWA, K.; HOOPER, T. J. N.; HANNA, J. V.; SHEPHERD, A.; WU, T.-S.; SOO, Y.-L.; TSANG, S. C. E. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 139, n. 36, p. 12670–12680, 13 set. 2017.

KUMAR, S.; MURUGAVEL, S.; RAO, K. J. Absence of Germanate Anomaly in Ternary Lithium Germanophosphate Glasses: Modification Behavior of Mixed Glass System of Strong and Fragile Formers. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, n. 25, p. 5862–5873, 1 jun. 2001.

LAHTI, V.; OJHA, N.; VUORI, S.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Preparation of glass-based composites with green upconversion and persistent luminescence using modified direct doping method. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 274, p. 125164, 2021.

LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 45, n. 8, p. 2090–2136, 2016.

LIN, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, J. Preparation of a new long afterglow blue-emitting Sr₂MgSi₂O₇-based photoluminescent phosphor. **Journal of Materials Science Letters**, New York, v. 20, n. 16, p. 1505–1506, 2001.

MANSHINA, A. A.; POVOLOTSKIY, A. V.; OL'SHIN, P. K.; VASILEVA, A. A.; MARKOV, V. A.; SOKOLOV, I. A. Structure of lithium-niobium phosphate glass promising for optical phase elements creation with femtosecond laser radiation. **Glass Physics and Chemistry**, Moscow, v. 41, n. 6, p. 572–578, 2015.

MASSERA, J.; GAUSSIRAN, M.; GŁUCHOWSKI, P.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L.; HÖLSÄ, J.; HUPA, L. Effect of the glass melting condition on the processing of phosphate-based glass–ceramics with persistent luminescence properties. **Optical Materials**, New York, v. 52, p. 56–61, 2016.

MASSERA, J.; GŁUCHOWSKI, P.; LASTUSAARI, M.; RODRIGUES, L. C. V; PETIT, L.; HÖLSÄ, J.; HUPA, L.; HUPA, M. New alternative route for the preparation of phosphate glasses with persistent luminescence properties. **Journal of the European Ceramic Society**, London, v. 35, n. 4, p. 1255–1261, 2015.

MAURO, J. C.; PHILIP, C. S.; VAUGHN, D. J.; PAMBIANCHI, M. S. Glass Science in the United States: Current Status and Future Directions. **International Journal of Applied Glass Science**, Hoboken, v. 5, n. 1, p. 2–15, 1 mar. 2014.

MERÍZIO, L. G.; BONTURIM, E.; ICHIKAWA, R. U.; SILVA, I. G. N.; TEIXEIRA, V. C.; RODRIGUES, L. C. V; BRITO, H. F. Toward an energy-efficient synthesis method to improve persistent luminescence of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ materials. **Materialia**, Oxford, v. 20, p. 101226, 2021.

MERÍZIO, L. G.; LODI, T. A.; BONTURIM, E.; CAMARGO, A. S. S. DE. Persistent luminescent phosphor-in-glass composites based on NaPO₃ – Ga₂O₃ glasses loaded with Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺. **Optical Materials**, New York, v. 134, p. 113046, 2022.

MIRZAYOUSEF-JADID, A.-M.; SCHWERDTFEGGER, K. Redox Equilibrium of Niobium in Calcium Silicate Base Melts. **Metallurgical and Materials Transactions B**, New York, v. 41, n. 5, p. 1038–1041, 2010.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, Hoboken, v. 7, n. 4, p. 409–412, 1 dez. 2016.

MUSGRAVES, J. D.; HU, J.; CALVEZ, L. Springer Handbook of Glass. 1. ed. Switzerland: **Springer Nature Switzerland**, Gewerbestrasse, 1st ed., 2019. 1–1841 p.

NAKANISHI, T.; TANABE, S. Preparation and luminescent properties of Eu²⁺-activated glass ceramic phosphor precipitated with β-Ca₂SiO₄ and Ca₃Si₂O₇. **physica status solidi (a)**, Weinheim, v. 206, n. 5, p. 919–922, 1 maio 2009.

OJHA, N.; LAIHINEN, T.; SALMINEN, T.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Influence of the phosphate glass melt on the corrosion of functional particles occurring during the preparation of glass-ceramics. **Ceramics International**, Oxford, v. 44, n. 10, p. 11807–11811, 2018.

OJHA, N.; NGUYEN, H.; LAIHINEN, T.; SALMINEN, T.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Decomposition of persistent luminescent microparticles in corrosive phosphate glass melt. **Corrosion Science**, Oxford, v. 135, p. 207–214, 2018a.

OJHA, N.; TUOMISTO, M.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Phosphate glasses with blue persistent luminescence prepared using the direct doping method. **Optical Materials**, New York, v. 87, p. 151–156, 2019.

PFAENDER, H. G. Schott Guide to Glass. 2. ed. Chapman & Hall, **UK: Springer Netherlands**, London, 1996.

POELMAN, D.; HEGGEN, D. VAN DER; DU, J.; COSAERT, E.; SMET, P. F. Persistent phosphors for the future: Fit for the right application. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 128, n. 24, p. 240903, 24 dez. 2020.

RAKHIMOV, R. R.; TURNEY, V. J.; JONES, D. E.; DOBRYAKOV, S. N.; BORISOV, YU. A.; PROKOF'EV, A. I.; ALEKSANDROV, A. I. Electron paramagnetic resonance and quantum-mechanical analysis of binuclear niobium clusters in lithium–niobium phosphate glasses. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 118, n. 13, p. 6017–6021, 18 mar. 2003.

ROLDÁN DEL CERRO, P.; SALMINEN, T.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Persistent luminescent borosilicate glasses using direct particles doping method. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 151, p. 38–41, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificacao espectrometrica de compostos organicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. v. 1

STRANFORD, G. T.; CONDRATE, R. A. A raman spectral study of hydrated niobium phosphate (NbPO₅) phases. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 76, n. 2, p. 407–411, 1988.

SZCZODRA, A.; KUUSELA, L.; NORRBO, I.; MARDOUKHI, A.; HOKKA, M.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L. Successful preparation of fluorine containing glasses with persistent luminescence using the direct doping method. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 787, p. 1260–1264, 2019.

VITOLA, V.; LAHTI, V.; BITE, I.; SPUSTAKA, A.; MILLERS, D.; LASTUSAARI, M.; PETIT, L.; SMITS, K. Low temperature afterglow from SrAl₂O₄: Eu, Dy, B containing glass. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 190, p. 86–90, 2021.

VORON'KO, YU. K.; SOBOL', A. A.; SHUKSHIN, V. E. Structure of Vanadium-Oxygen and Phosphorus-Oxygen Groups in Molten Alkali and Alkaline-Earth Vanadates and Phosphates: A High-Temperature Raman Scattering Study. **Inorganic Materials**, Moscow, v. 41, n. 10, p. 1097–1106, 2005.

ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1 out. 1932.

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

ZHAO, J.; LEI, L.; YE, R.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; XU, S. Sunlight activated ultra-stable long persistent luminescence glass ceramic for outdoor information display. **Journal of Advanced Ceramics**, Beijing, v. 11, n. 6, p. 974–983, 2022.

ANEXOS

A - Detalhes da síntese dos vidros

Etapas e rampas de temperatura

O processo todo de síntese de vidros fosfatos variam de acordo com os precursores utilizados. Neste trabalho, foi utilizado o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como fonte de P_2O_5 e eliminação em $320\text{ }^\circ\text{C}$ de acordo com a equação $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. Essa reação pode ser violenta e até gerar uma espuma que ‘cresce’ para fora do cadinho, efeito que acontece quando há a fosfatação e as cadeias de fosfato são formadas, com os gases presos no composto em estado líquido viscoso. Nesta condição de reação violenta e aprisionamento de gás dentro do composto, a reação de formação de $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2$ e $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$, contribui para tal efeito, o qual adiciona o CO_2 aos gases aprisionados. Deste modo, este tipo de síntese deve ser cuidadosamente monitorado nos primeiros testes, onde a taxa de aquecimento até a temperatura de fosfatação deve ser no máximo de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para a produção do vidro de composição molar $40\text{K}_2\text{O}-15\text{Li}_2\text{O}-30\text{P}_2\text{O}_5-15\text{Nb}_2\text{O}_5$ a reação se comportou de maneira branda até $320\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

KLPNb com diferentes taxas de resfriamento

A amostra KLPNb teve duas taxas de resfriamento diferentes nas sínteses deste trabalho. A taxa 1, identificada pelo nome KLPNb-F1, teve a amostra vertida em molde de aço pré-aquecido a $320\text{ }^\circ\text{C}$ e recozida por 2h, vidro esse que foi utilizado para as caracterizações iniciais da matriz. A taxa 2, identificada pelo nome KLPNb-F2, teve a amostra vertida em disco de aço a temperatura ambiente e batido, e esse vidro batido foi o utilizado para a mistura com o SMSOs e produção dos compósitos com 0, 1 e 2% em massa, que foram vertidas em molde pré-aquecido a $320\text{ }^\circ\text{C}$ e recozidas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. As amostras KLPNb-F1 e compósitos foram cortados, polidos e caracterizados. A amostra KLPNb-F2 foi previamente macerada em almofariz de ágata antes de passar pelo processo de incorporação. A **Figura 47** mostra as caracterizações térmicas de diferentes amostras utilizando os vidros citados.

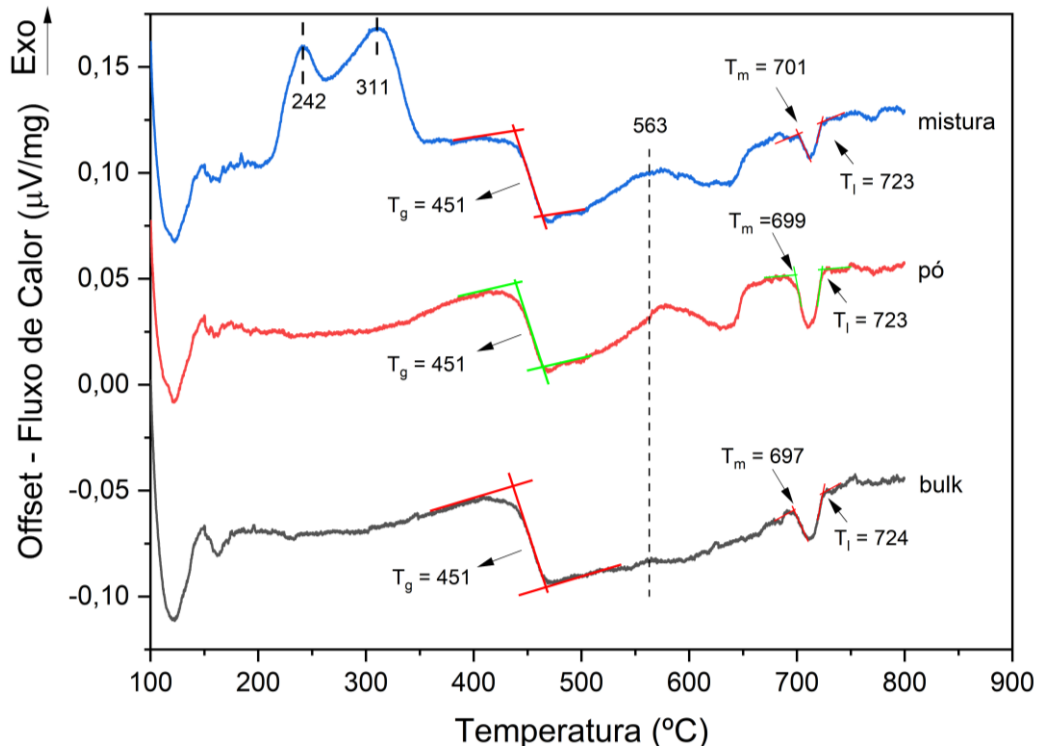


Figura 47. Curva de DSC da amostra KLPNb-F2 em bulk (curva preta), em pó (curva vermelha) e a mistura KLPNb-F2+MP-SMSOc (curva azul).

Além da comparação entre KLPNb-F1 e F2 feita na Discussão, a **Figura 47** compara diferentes formatos de amostra entre o vidro vertido em temperatura ambiente (KLPNb-F2). Esta comparação mostra que, independentemente de ser em formato *bulk* (monolito), pó ou pó+SMSOc, as temperaturas características permanecem semelhantes.

B - Síntese do padrão para Raman: $P_2O_5-Nb_2O_5$

Uma estrutura necessária para a caracterização do compósito foi a referente aos precursores da matriz vítrea KLPNb. Devido a necessidade da etapa de fosfatação, $NH_4H_2PO_4$ foi utilizado como precursor de P_2O_5 . A eliminação de água e amônia pode promover redução de espécies como o nióbio ($5+ \rightarrow 4+$) ou a formação de fosfato de nióbio, possivelmente $NbOPO_4$. Para testar tal hipótese foi fosfatado os precursores 2:1 de $NH_4H_2PO_4$ e Nb_2O_5 pelos mesmos patamares térmicos que os precursores vítreos passaram: 320 °C por 2 h e fusão em 900-950 °C por 1 h. O padrão de DRX para o produto é apresentado na **Figura 48**.

Comparando o padrão da mistura $P_2O_5-Nb_2O_5$ com os padrões da literatura foi possível determinar que a fosfatação produziu duas fases de fosfato de nióbio,

$\text{NbP}_{2,02}\text{O}_7$ e $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$, O padrão de difração para $\text{NbP}_{2,02}\text{O}_7$ designado como pertencendo a um sistema cúbico de grupo espacial Pa-3, estrutura denominada óxido de fósforo nióbio. O padrão de difração para $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$ designado como pertencendo a um sistema ortorrômbico de grupo espacial Pbcn, estrutura também denominada como óxido de fósforo nióbio. Ambos retirados da base de dados ICSD.

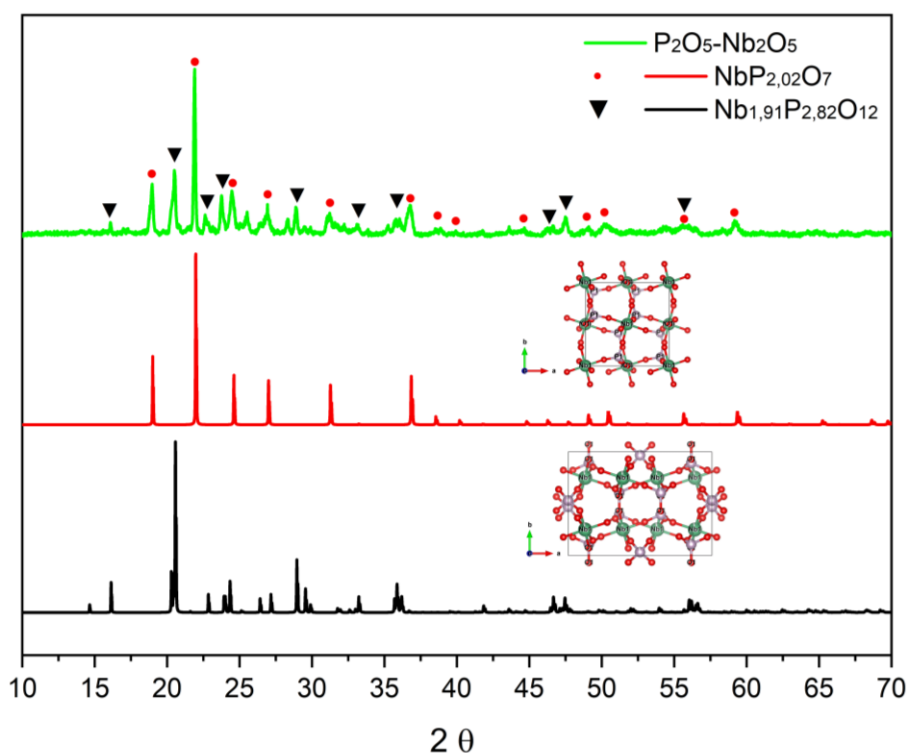


Figura 48. Padrão de difração de raios-x da amostra $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ comparada com os padrões da literatura para a $\text{NbP}_{2,02}\text{O}_7$ e $\text{Nb}_{1,91}\text{P}_{2,82}\text{O}_{12}$. Os inserts representam as respectivas estruturas, graficado pelo software livre VESTA.

C - Avaliação da estrutura por Raman do vidro KLPNb após protocolo de incorporação

Para avaliar estruturalmente as matrizes vítreas antes e após serem submetidas ao processo de incorporação, a matriz KLPNb-F2 (ver Anexo A) foi submetida ao processo exemplificado na **Figura 11**, mas sem a adição de MP-SMSOc. As curvas de deslocamento Raman das respectivas amostras são expressas na **Figura 49**. Comparativamente, não é perceptível qualquer banda adicional ou excludente, levando a conclusão de que os perfis das bandas de ambas as amostras são virtualmente idênticos. Deste modo, por espectroscopia Raman, a estrutura do vidro não é alterada pelo processo de incorporação.

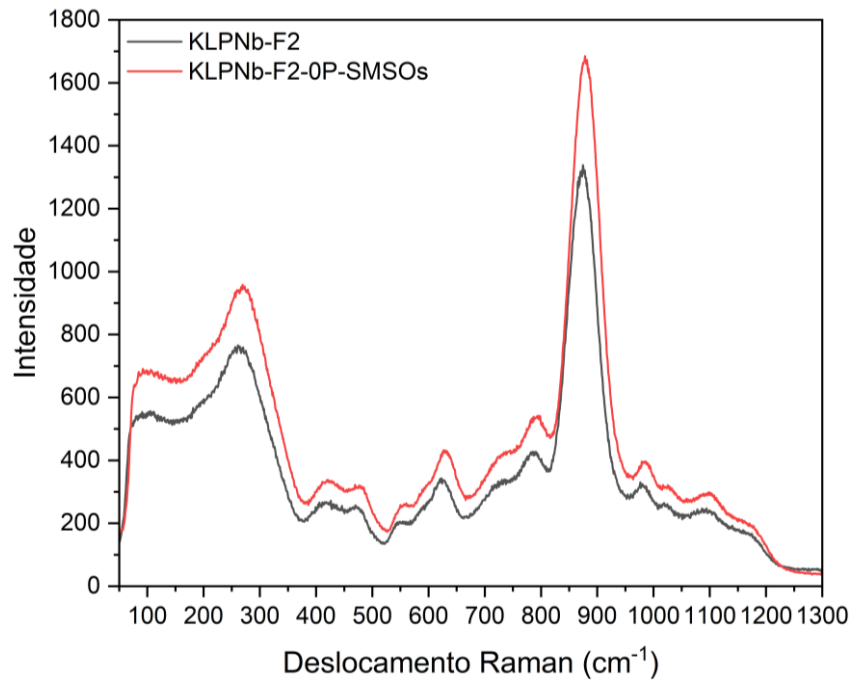


Figura 49. Espectro de Deslocamento Raman comparativo entre a amostra pura KLPNb e o mesmo vidro sintetizado pelo processo de incorporação.

D - Informações adicionais da análise por EDX.

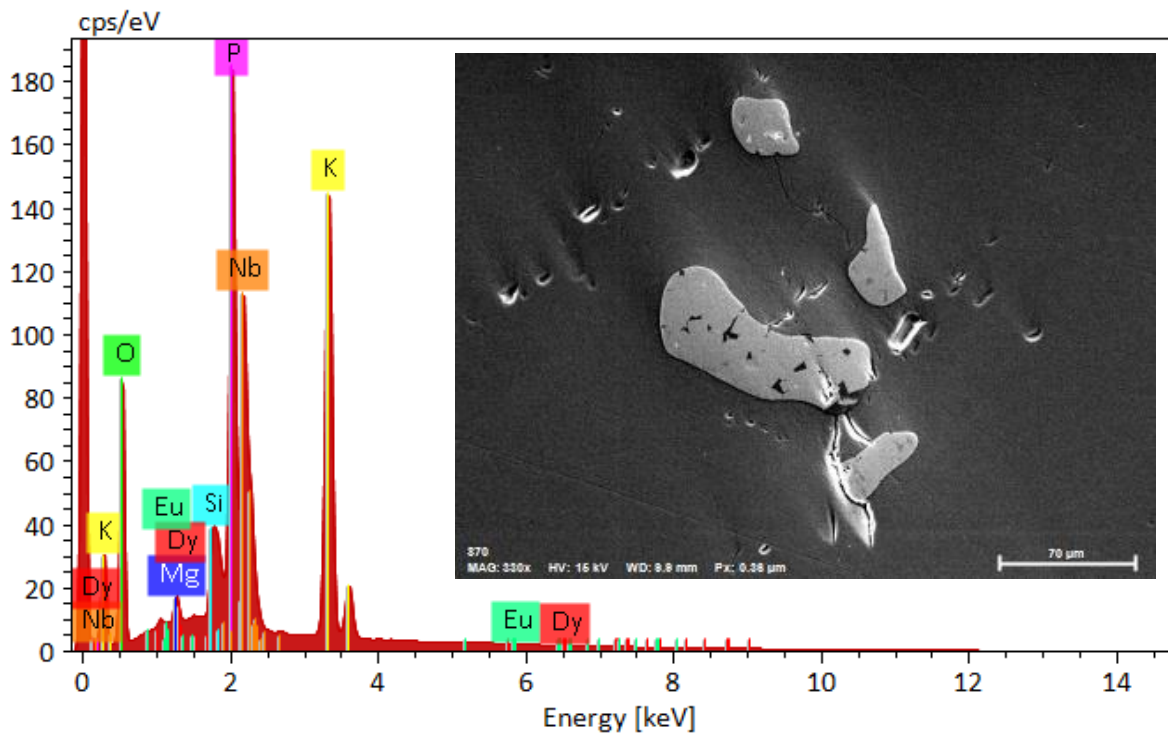


Figura 50. Análise referente a toda área mapeada (foto de 330x), amostra KLPNb:1%MP-SMSOc.

Map

Element	At. No.	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (3 sigma)
Oxygen	8	28.90	33.42	59.25	4.37
Magnesium	12	0.43	0.50	0.58	0.05
Silicon	14	1.34	1.55	1.56	0.10
Phosphorus	15	12.33	14.26	13.06	0.74
Potassium	19	20.89	24.16	17.52	0.78
Niobium	41	18.81	21.75	6.64	1.03
Dysprosium	66	0.13	0.15	0.03	0.04
Europium	63	0.00	0.00	0.00	0.00
Strontium	38	3.64	4.21	1.36	0.25
		86.47	100.00	100.00	

Figura 51. Quantificação do mapeamento da Figura 50.

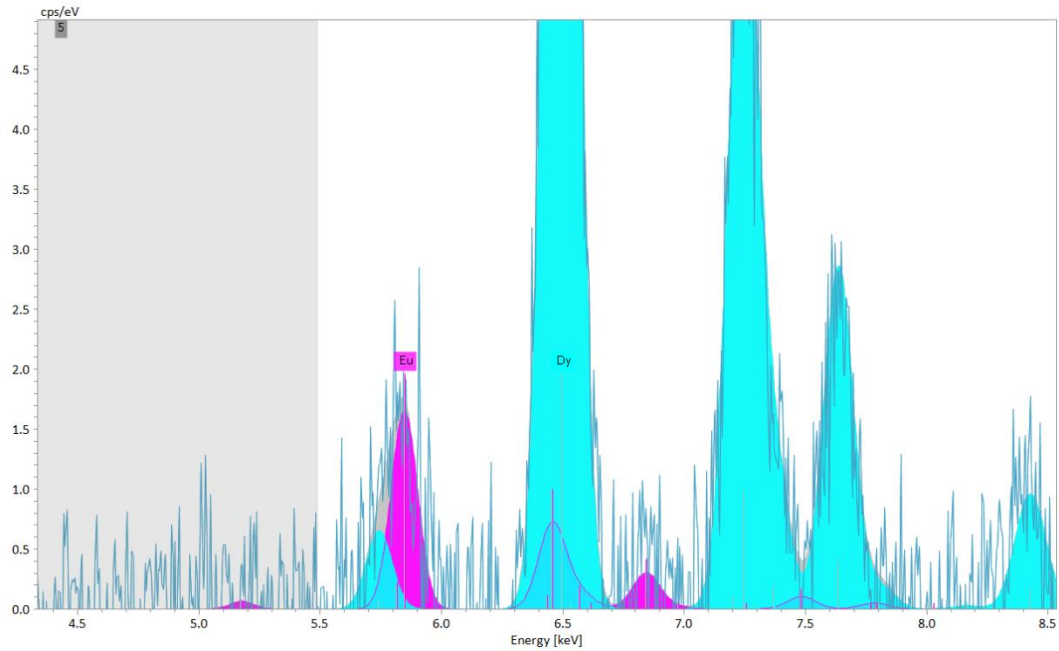


Figura 52. Espectro EDX da partícula na amostra KLPNb:1%MP-SMSOc, com destaque para os sinais do Eu (rosa) e Dy (ciano).