



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DA BAHIA
CENTRO DAS CIÊNCIAS EXATAS E DAS TECNOLOGIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FOSFORESCÊNCIA DO
 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ PARA APLICAÇÃO EM SINALIZAÇÃO

GUILHERME SIMÕES DE CARLI

BARREIRAS – BA

2025

GUILHERME SIMÕES DE CARLI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FOSFORESCÊNCIA DO
SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ PARA APLICAÇÃO EM SINALIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia Civil da Universidade
Federal do Oeste da Bahia, como requisito à
obtenção do grau de Engenheiro Civil.

Orientador: Dr. Heveson Luís Lima de Matos

BARREIRAS – BA

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

C282 Carli, Guilherme Simões de.

Estudo das propriedades de fosforescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ para aplicação em sinalização. / Guilherme Simões de Carli. – 2023.

53f.

Orientador: Dr. Heveson Luís Lima de Matos.

Monografia (Graduação) – Bacharelado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Oeste da Bahia. Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. Barreiras, BA, 2023.

1. Fosforescência. 2. Aluminato de estrôncio, 3. Lantanídeos, encapsulamento. I. Matos, Heveson Luís Lima de. II. Universidade Federal do Oeste da Bahia - Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias. III. Título.

CDD 624

GUILHERME SIMÕES DE CARLI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FOSFORESCÊNCIA DO
SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ PARA APLICAÇÃO EM SINALIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Engenharia Civil da Universidade
Federal do Oeste da Bahia, como requisito à
obtenção do grau de Engenheiro Civil.

Aprovado em 10 de fevereiro de 2025

Banca Examinadora

Orientador: _____

Dr. Heveson Luís Lima de Matos
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Dr. Danilo Rodrigues de Souza
Universidade Federal do Oeste da Bahia

Dr. Kuelson Rândello Dantas Maciel
Universidade Federal do Oeste da Bahia

AGRADECIMENTOS

Por toda a ajuda empenhada durante os anos de formação, agradeço aos meus pais, Vicente e Acácia. Sem o apoio de vocês, fazer este curso não teria sido possível. A vocês devo o crédito principal de meu mérito acadêmico.

Pelos incentivos, conselhos e pela companhia que me fizeram neste período, agradeço aos meus avós, Agamenon e Nilza. Vocês são o meu alicerce.

Agradeço, especialmente, à minha companheira de vida, Evellyn, por ter acompanhado de perto os vários desafios desta jornada e me aconselhado nos momentos difíceis.

Gostaria de destacar a participação fundamental dos meus amigos neste ciclo. Vinícius, Lucas, Giovana, Felipe, João, Jair, Mateus, Ronaldo, agradeço pelos bons momentos que vivemos além, claro, por se fazerem presentes nas horas de estudo e trabalho.

Ao Daniel, amigo e parceiro de pesquisa, pelas várias discussões proveitosas que tivemos, pela ajuda e companheirismo.

Ao professor Heveson, por me iniciar e guiar nos projetos de iniciação científica. Os desafios enfrentados na pesquisa foram, sem dúvida, fundamentais para minha formação acadêmica.

Aos professores que se preocuparam com a formação profissional dos discentes. Juarez, Elier, Kuelson, Dennis, Cláudio, Pedro, Vinícius, Adriana, Luís, meu muito obrigado.

Neste trabalho enfrentamos desafios que não teriam sido resolvidos sem a ajuda de outras pessoas. Portanto, deixo aqui meu agradecimento. Ao professor Jorge, por me ensinar a síntese da combustão. À Flávia, por ajudar na síntese do material. Ao professor Juarez, por ensinar a utilizar o difratômetro, auxiliar na incorporação do material e pelas discussões que surgiram disto. Ao professor Douglas, por conduzir o procedimento de encapsulamento do material. Ao professor Adelmo, por auxiliar nos ensaios de fotoluminescência. Ao Samuel, pela recepção em Bom Jesus da Lapa. Ao professor Heveson, por toda a orientação.

Aos Centros Multidisciplinares de Luís Eduardo Magalhães (CMLEM) e de Bom Jesus da Lapa (CMBJL) da Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB), por permitirem a utilização dos laboratórios.

Ao Centro das Ciências Exatas e das Tecnologias (CCET) da Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB), por ter proporcionado condições de desenvolver este trabalho.

RESUMO

O aluminato de estrôncio co-dopado com európio e disprósio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) tem sido muito estudado como material sinalizador e, recentemente, aplicado em substratos de cimento. A matriz luminescente, por ser vulnerável ao cimento, é encapsulada com partículas de nanosílica. Apesar disso, pouco se sabe quanto aos efeitos do encapsulamento nas propriedades de fosforescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Sendo assim, este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência do encapsulamento com nanosílica na fosforescência de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. O encapsulamento foi realizado em $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previamente obtido via síntese da combustão por dois métodos distintos: com e sem o condensador de Liebig. Para verificar a eficácia do encapsulamento, o pH das amostras foi medido durante 30 minutos. Posteriormente, realizou-se a incorporação em substrato cimentício em diferentes concentrações. O procedimento de síntese, que ocorreu a partir da queima dos precursores a 500 °C, formou uma matriz porosa. As amostras sintetizadas e encapsuladas foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia de absorção e emissão. Os padrões de difração de raios X indicaram formação predominante de SrAl_2O_4 , além de fases secundárias. Além disso, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ possui tamanho de cristalito de 54 nm. O encapsulamento do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ com nanosílica decorreu das reações de polimerização dos precursores. As medidas realizadas revelaram que o encapsulamento tende a reduzir o pH das amostras. Os espectros de emissão e de excitação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ apresentaram padrões similares aos da literatura, indicando que houve redução predominante de Eu^{3+} para Eu^{2+} . Os desvios em relação aos outros trabalhos, encontrados nos picos, são devidos à rota de síntese utilizada. Constatou-se melhoria significativa na intensidade do sinal devido ao encapsulamento com nanosílica. Entretanto, a incorporação das amostras em substrato cimentício provocou uma redução do tempo de fosforescência.

Palavras-chave: Fosforescência, aluminato de estrôncio, lantanídeos, encapsulamento.

ABSTRACT

Strontium aluminate co-doped with europium and dysprosium ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) has been widely studied as a signaling material and recently has been applied in cement substrates. Luminescent matrix, due to cement vulnerability, is encapsulated with nanosilica particles. Despite that, little is known about the effects of encapsulation on phosphorescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Hence, the main goal of this work is to study the influence of nanosilica surface coating on the phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ samples. Nanosilica encapsulation was carried out on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ previously obtained through combustion synthesis through two different methods: with and without Liebig condenser. To verify the efficacy of encapsulation, the sample's pH was measured during 30 minutes. Later, a mixture between cementitious substrate and the synthesized sample was made in different concentrations. Synthesis procedure, which happened from the precursor's burn at 500 °C, created a porous matrix. Synthesized and encapsulated samples were characterized through X-ray diffraction, absorption and emission spectroscopy. X-ray diffraction patterns indicated predominant formation of SrAl_2O_4 , among secondary phases. Furthermore, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$'s crystallite size is 54 nm. Coating of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ with nanosilica resulted from the reactions of polymerization of the precursors. Measurements made revealed that encapsulation leads to the sample's pH reduction. Emission and excitation spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ presented similar patterns as the literature, indicating that there was predominant reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} . Shifts in relation to other works, found in the peaks, are due to the synthesis route utilized. It was found that nanosilica encapsulation significantly enhances the signal intensity. However, the incorporation of samples in cement based substrates caused a phosphorescent time shortage.

Keywords: Phosphorescence, strontium aluminate, lanthanides, encapsulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski	17
Figura 2 – Estrutura monoclínica do SrAl_2O_4	19
Figura 3 – Procedimentos experimentais	27
Figura 4 – Etapas para síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	29
Figura 5 – Raios incidentes refletidos nos planos atômicos	30
Figura 6 – Bancada experimental para encapsulamento do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	31
Figura 7 – Etapas para o encapsulamento	32
Figura 8 – Bancada experimental para incorporação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ em substrato cimentício	34
Figura 9 – Padrão DRX do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ obtido via síntese da combustão	36
Figura 10 – Variação de pH de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	38
Figura 11 – Espectros de excitação de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas	40
Figura 12 – Espectros de emissão de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas	41
Figura 13 – Espectros de emissão de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ incorporadas em substrato cimentício	42
Figura 14 – Tempo de vida de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções de mistura para incorporação, em gramas	33
Tabela 2 – Parâmetros utilizados no cálculo do tamanho do cristalito	37
Tabela 3 – Parâmetros da equação de decaimento de terceira ordem	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	12
1.2	OBJETIVO GERAL	13
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
1.4	JUSTIFICATIVA	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	LUMINESCÊNCIA	16
2.2	HISTÓRICO DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	17
2.3	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	18
2.4	PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	20
2.5	PROPORÇÃO ÓTIMA DE DOPANTES	22
2.6	TÉCNICAS DE ENCAPSULAMENTO	23
2.7	PERDA DE LUMINESCÊNCIA POR HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	24
2.8	APLICAÇÃO DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ EM SINALIZAÇÃO	25
3	METODOLOGIA	27
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL	27
3.2	MÉTODO DA COMBUSTÃO	27
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
3.4	ENCAPSULAMENTO COM NANOSÍLICA	30
3.5	LEITURAS DE pH	33
3.6	INCORPORAÇÃO EM SUBSTRATO CIMENTÍCIO	33
3.7	FOTOLUMINESCÊNCIA	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	36
4.2	ESTUDOS DE pH	37
4.3	PROPRIEDADES LUMINESCENTES	39
4.4	DISCUSSÃO	45
5	CONCLUSÕES	47

6	PERSPECTIVAS	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Materiais aluminatos MA_2O_4 ($M = Ba, Ca, Sr, Mg$) são matrizes inorgânicas de alumina ligada a sais metálicos de valência 2+. São materiais amplamente utilizados pela indústria na produção de materiais refratários (SHI; LI; SHI, 2022) e cimentícios (PÖLLMANN, 2012).

Essa classe de materiais apresenta grande importância tecnológica com propriedades mecânicas e ópticas notáveis, como dureza, resistência a altas temperaturas e luminescência persistente. São, portanto, particularmente adequados para aplicações em diodos emissores de luz (LED), displays eletroluminescentes (TFEL) e dosimetria (KIM, 2021).

Desta série, o aluminato de estrôncio ($SrAl_2O_4$) é promissor para aplicações em sinalização, fotocatalise e bioimagem (CHIATTI; FABIANI; PISELLO, 2021). Também apresenta características interessantes para uso em detecção de radiação ionizante, quando estimulado termicamente (CHITHAMBO; WAKO; FINCH, 2017). O $SrAl_2O_4$ também é empregado na identificação de danos estruturais e fratura de materiais (AITASALO *et al.*, 2004) através da mecanoluminescência (AICH *et al.*, 2013) – luminescência oriunda de estresses mecânicos.

A dopagem com metais de transição, especialmente com elementos da série dos lantanídeos, é destacada, pois potencializa as propriedades luminescentes do material (PTÁČEK *et al.*, 2014). O principal dopante utilizado nesta matriz é o Eu^{2+} , elemento que cumpre o papel de sonda espectroscópica no estado de oxidação 3+.

Os dopantes podem estar acompanhados de co-dopantes, metais de transição, como o Y^{3+} , ou lantanídeos trivalentes, como o Tb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Pm^{3+} e Dy^{3+} (KIM, 2021). Dos aluminatos co-dopados, o $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ é o principal precursor dos estudos de fosforescência desta classe de compostos, muito devido ao trabalho de Matsuzawa *et al.* (1996).

O $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ ganhou relevância nas últimas décadas devido à alta estabilidade química, que contrapõe a principal desvantagem dos demais fósforos, como o ZnS (MATSUZAWA *et al.*, 1996). Aliado a isso, a emissão fosforescente intensa na região do verde faz dele um ótimo material para uso como sinalizador urbano.

Recentemente, compostos fosforescentes têm sido incorporados em substratos básicos da infraestrutura urbana, como o concreto e a argamassa, para criar materiais compósitos com ótimas propriedades mecânicas e ópticas (FABIANI; CHIATTI; PISELLO, 2021; HE *et al.*, 2019; KOUSIS *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2023; NAEEM *et al.*, 2023; SALEEM; BLAISI, 2019;

STEYN, 2008; WANG *et al.*, 2021b, 2021a, 2022; WIESE *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2022). Esses compostos são matrizes inorgânicas hospedeiras baseadas em íons lantanídeos, que apresentam luminescência de longa duração, como é o caso do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

As matrizes luminescentes de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ são disponibilizadas comercialmente em forma de agregado (XIAO *et al.*, 2022; GUO; LIU, 2022; KOUSIS *et al.*, 2020) ou de pó com elevada pureza (DANG *et al.*, 2023; GAO *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2021b). O pó, se incorporado em substratos de concreto ou argamassa, fica sujeito às condições físico-químicas impostas por esses meios (WANG *et al.*, 2021b), que podem degradar total ou parcialmente sua propriedade luminescente ao longo do tempo.

A principal desvantagem do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ é a perda do sinal em meios aquosos devido à hidrólise (GUO *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2009). Trata-se de um problema de especial interesse para as aplicações em argamassa e concreto, pois são substratos que possuem elevado pH e que consomem água para adquirir resistência.

A hidrólise do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ provoca a ruptura de determinadas ligações químicas na estrutura SrAl_2O_4 e prejudica a propriedade de luminescência do material (DANG *et al.*, 2023). Apesar de ser um problema recorrente, são escassos os estudos direcionados para a compreensão dos processos de hidrólise de aluminatos (GUO *et al.*, 2007), especialmente de espécies incorporadas em substratos cimentícios.

Para reduzir os efeitos adversos à água, o encapsulamento dessa matriz tem sido amplamente estudado (DANG *et al.*, 2023; GUO *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2019; QI *et al.*, 2017; SIKANDAR *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2022). Resultados recentes indicam que o pH dessas amostras pode ser controlado com encapsulamento de nanosílica (DANG *et al.*, 2023; QI *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2019; SIKANDAR *et al.*, 2019).

1.2 OBJETIVO GERAL

– Investigar, experimentalmente, os efeitos do encapsulamento nas propriedades luminescentes do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficácia da camada protetora do agente encapsulante.
- Comparar a luminescência de amostras puras e incorporadas em substrato cimentício.

1.4 JUSTIFICATIVA

No âmbito técnico-científico, o desenvolvimento de soluções simples, sustentáveis, e com boa relação custo-benefício é do interesse em inúmeras áreas aplicadas. Quando se trata da luz, a adoção de sistemas alternativos de iluminação pública é economicamente interessante (CASTRO; JARA; SKARMETA, 2013).

Já é bem relatado que o consumo de energia global cresce exponencialmente, estimado em 200 TWh. Associado a isso, estudos indicam que a luz artificial altera a dinâmica de certos ecossistemas, além de afetar o humor e a saúde humana, direta ou indiretamente (ZISSIS, 2020).

Ainda assim, a iluminação é um recurso de grande importância socioeconômica, indispensável à execução de uma série de atividades. As ferramentas auxiliares do trânsito (iluminação e sinalização) ampliam, consideravelmente, a visibilidade das rotas e dos obstáculos existentes (BULLOUGH; DONNELL; REA, 2013).

A fosforescência, fenômeno luminescente que caracteriza materiais emissores de luz por longos períodos de tempo (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011), é o processo óptico de maior interesse para aplicações na construção civil. A produção de um material compósito, resultado da junção entre matriz luminescente e substrato cimentício, agrega ao cimento, o ligante mais relevante às construções, novas funcionalidades.

Do ponto de vista funcional, a operabilidade em fluxo contínuo é a principal abordagem que justifica o desenvolvimento desses dispositivos. Ao trabalhar de forma ininterrupta, o dispositivo gera economia de energia elétrica, comparado a uma ferramenta convencional.

Atualmente, a sinalização urbana é realizada majoritariamente com materiais de base polimérica. A exposição desses compostos às intempéries provoca a degradação do polímero, que ocorre de forma térmica ou termomecânica (MANTIA *et al.*, 2017). Neste sentido, o desenvolvimento de compósitos cerâmicos contrapõe tais limitações.

Apesar dessas vantagens, a matriz luminescente fica sujeita às condições agressivas de meios que contém água em sua composição. Isso representa o principal desafio do modelo de aplicação em substrato cimentício, dado que a literatura tem relatado redução do tempo de vida da fosforescência do material em contato com moléculas de água (DANG *et al.*, 2023).

Desta forma, se faz necessário investigar meios para contornar este problema. Uma das maneiras promissoras é por meio do encapsulamento do material fosforescente com nanosílica, que consiste em envolver o material com uma camada protetora de íons de Si.

Entender os efeitos do encapsulamento nas propriedades de fosforescência do SrAl_2O_4 é

importante não somente para aplicações em substratos da construção civil, como também em outros substratos agressivos à matriz.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 LUMINESCÊNCIA

Recebe o nome de luminescência o fenômeno de emissão espontânea de radiação de espécies elétrica ou vibracionalmente excitadas em desequilíbrio térmico (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). A luminescência ocorre, pois, após excitação, as espécies retornam ao estado fundamental através de diferentes processos de equilíbrio, emitindo fótons na região do visível.

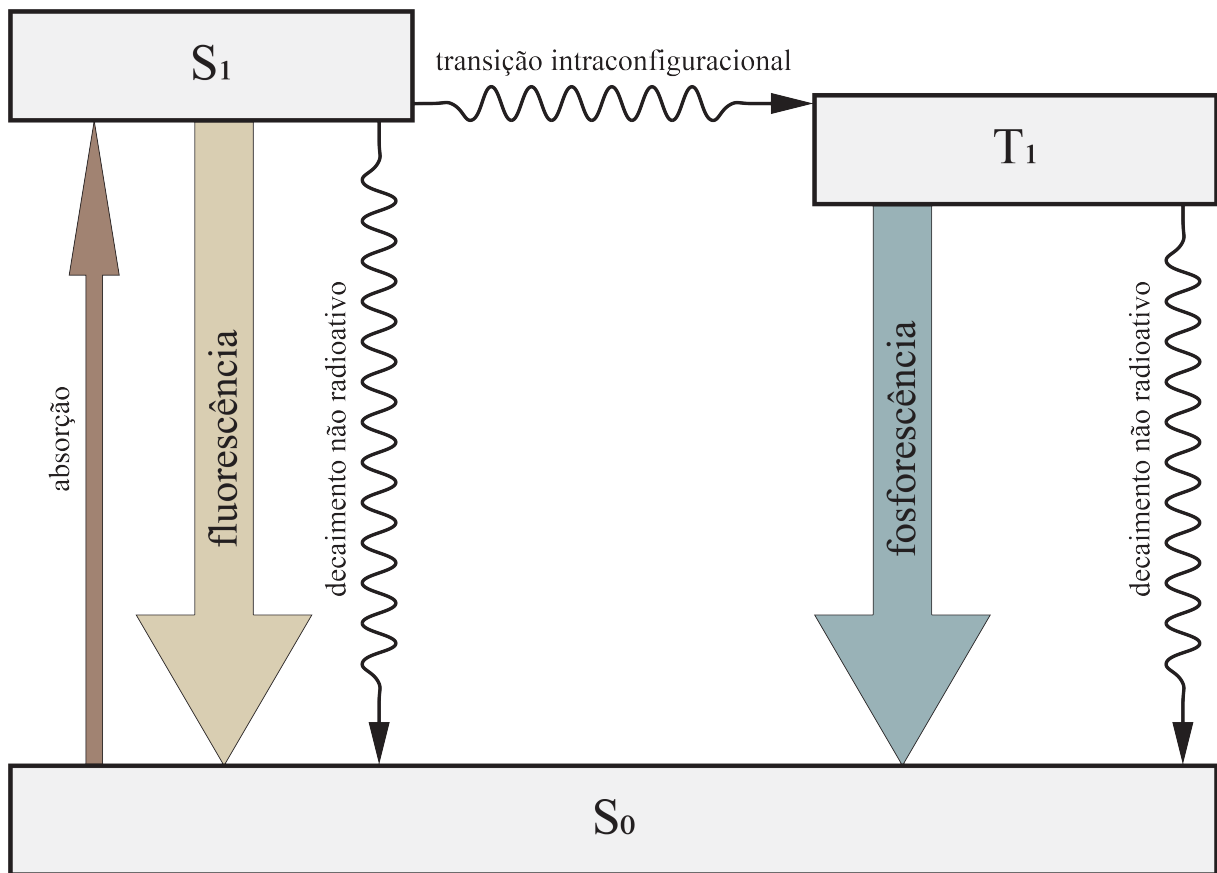
Uma forma de caracterizar a luminescência é distingui-la da incandescência. Contrário à incandescência, a luminescência não necessita de altas temperaturas para emitir luz. Por conta disso, “luz fria” é um termo associado à emissão de luz sem necessidade de aquecimento (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Além disso, podemos categorizar a luminescência quanto à fonte de excitação. Quimioluminescência, bioluminescência, triboluminescência, radioluminescência e fotoluminescência; todos são processos de emissão de radiação previamente absorvida através de fontes distintas.

A duração da emissão compõe outro aspecto da luminescência. A luminescência pode ter curta duração de tempo (nanossegundos) ou longos períodos de tempo (horas), podendo ser classificada com base nesta característica. Se a emissão for prolongada, dá-se o nome de fosforescência; se curta, fluorescência.

Para uma distinção clara entre fosforescência e fluorescência, considera-se que transições eletrônicas do estado de singleto (S_1) para o estado fundamental (S_0) são fluorescentes. Por outro lado, transições que passam do estado S_1 para o estado de tripleto (T_1), por uma travessia entre sistemas de spin proibido, e que após isso retornam ao estado S_0 , são fosforescentes (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2011; XU; TANABE, 2019). A Figura 1 apresenta o diagrama simplificado de Perrin-Jablonski, que representa esses processos.

Figura 1: Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski.



Fonte: Adaptado de Valeur e Berberan-Santos (2011).

Temos, portanto, que a caracterização de um sinal luminescente depende da fonte de excitação, de sua duração e dos processos de equilíbrio eletrônico que ocorrem no *bandgap* do material.

2.2 HISTÓRICO DO SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺

Face à demanda de mercado e com a disponibilidade reduzida de materiais fosforescentes que emitsem luz de forma prolongada, intensa e monocromática, novos compostos foram desenvolvidos nas últimas décadas. Tratando-se de abrangência comercial, o ZnS:Cu⁺, Co²⁺ foi, certamente, o mais importante deles.

ZnS:Cu⁺, Co²⁺ foi muito utilizado em relógios, brinquedos, pinturas e objetos diversos. Como seu brilho durava por poucas horas, elementos radioativos, como o rádio (Ra), promécio (Pm) e trítium (³H) passaram a ser inseridos na matriz de sulfeto. Ainda assim, ele era instável, se degradava por hidrólise e era pouco resistente à umidade. Devido às preocupações com a saúde dos usuários e pelo surgimento de alternativas melhores, essa classe de material logo

perdeu mercado, dando lugar aos aluminatos (XU; TANABE, 2019).

No final da década de 60, a fluorescência foi estudada em aluminatos – BaAl_2O_4 e $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (B = Ca, Sr, Ba) – num processo de síntese, via queima de carbonatos precursores, e dopagem por Eu^{2+} . Descobriu-se que, quando excitados por raios catódicos ou ultravioletas, esses materiais passam a emitir na região do espectro visível, em comprimentos de onda verde e azul com alta intensidade (BLASSE, 1968).

Dentre eles, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ tornou-se atrativo por ser um fósforo que emite luz verde intensa, similar ao $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$. Como característica dominante, foi observado que este aluminato apresentava brilho inicial elevado que decaía em 90% após 10 μs , mantendo a intensidade do sinal persistente nesta faixa (PALILLA; LEVINE; TOMKUS, 1968).

Na década de 90, foi relatada a síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ por Matsuzawa *et al.* (1996), um material fosforescente capaz de emitir luz verde por mais de 10 h. A partir daí, este aluminato, que é superior ao $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ em estabilidade química, e ao $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ em tempo de vida, tornou-se objeto de novos estudos.

O estudo das propriedades do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, que em sua maioria é experimental, visa o aprimoramento das técnicas de síntese do material. Recentemente, parâmetros como: i) concentração ótima de dopantes (HAN *et al.*, 2008); e ii) redução de íons Eu em atmosfera de nitratos precursores (MOTHUDI *et al.*, 2009), têm sido investigados.

2.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

O aluminato de estrôncio existe em diferentes proporções estequiométricas. Dentre as formulações mais investigadas estão a estrutura básica (SrAl_2O_4), a magnetoplumbita ($\text{SrAl}_9\text{O}_{12}$), e demais estruturas: $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ (KIM, 2021).

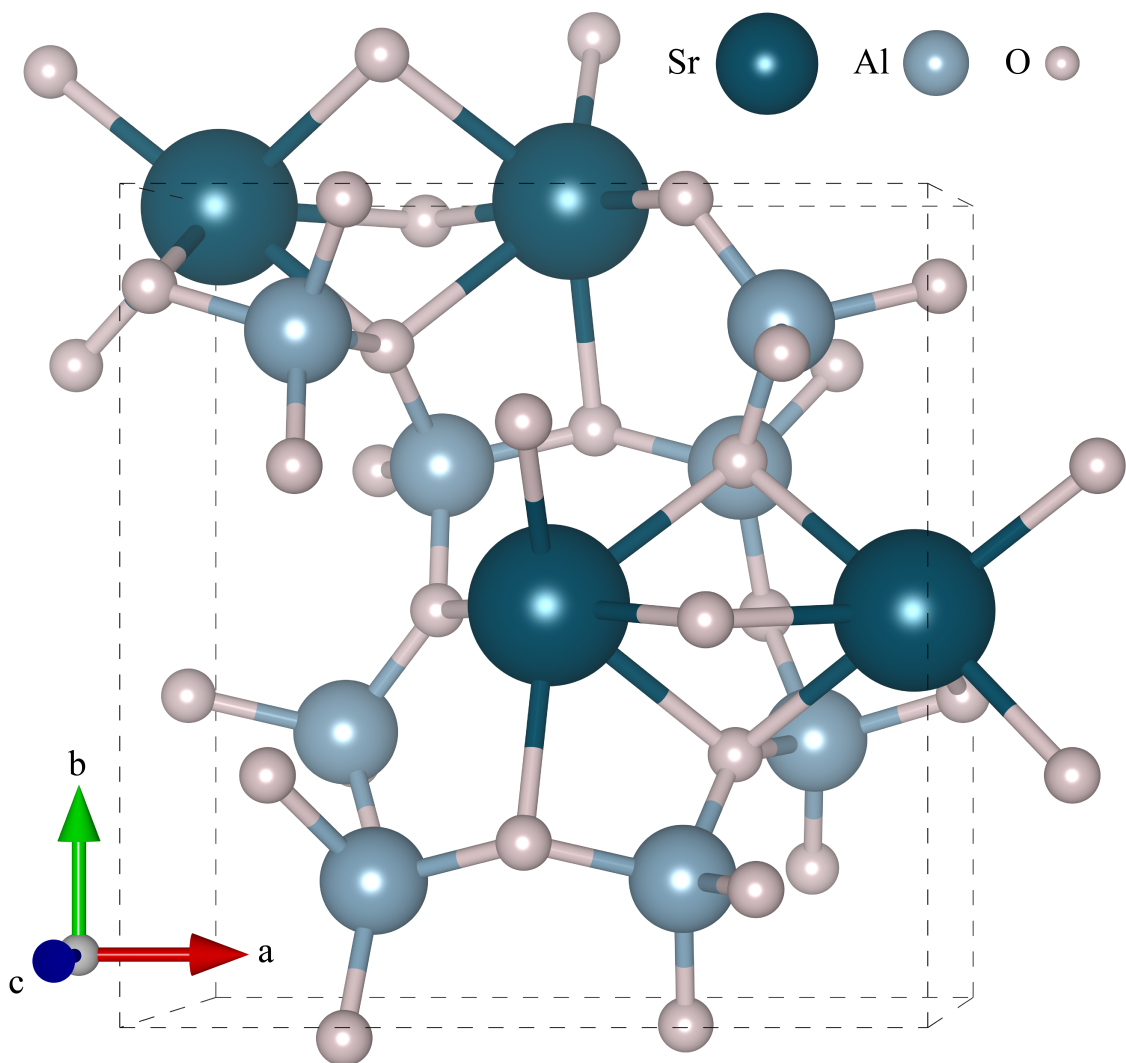
O SrAl_2O_4 é a forma mais conhecida, estudada e utilizada do aluminato de estrôncio. A estrutura deste composto, referido às vezes por monoaluminato de estrôncio (ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018), é do tipo tridimita (KIM, 2021) e apresenta polimorfismo característico entre as fases hexagonal e monoclinica. A fase monoclinica, sendo a mais estável entre as duas, é encontrada em baixa temperatura, enquanto que a fase hexagonal só é identificada de forma estável acima de 680 °C (IANOŞ *et al.*, 2016).

Dutczak *et al.* (2015) descrevem a estrutura do SrAl_2O_4 como um anel tetraédrico de seis ânions $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ligados a átomos de Sr. É identificada a presença de dois átomos de Sr não

equivalentes, com mesmo número de coordenação, distâncias para a interação Sr–O parecidas, que são diferenciados por uma pequena distorção planar.

O SrAl_2O_4 cristaliza na fase monoclinica, conforme relata Denault *et al.* (2015), e faz parte do grupo espacial $P 1 2_1 1$, de número 4. A partir do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), os parâmetros de rede padronizados da célula unitária podem ser extraídos, sendo $a = 5,1564 \text{ \AA}$, $b = 8,8142 \text{ \AA}$, $c = 8,4390 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 93,409^\circ$. Uma visualização detalhada da célula unitária primitiva, produzida no *software* Vesta, é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura monoclinica do SrAl_2O_4 .



Fonte: Adaptado de Denault *et al.* (2015).

O estudo das propriedades estruturais para os casos de dopagem e co-dopagem do aluminato de estrôncio com íons lantanídeos mostra que, em pequenas concentrações, a presença de dopantes na matriz hospedeira não provoca a formação de novas fases.

A partir da difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, foi revelada a ocorrência de polimorfismo hexagonal e monoclinico em $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_x^{2+}$ (CORDONCILLO *et al.*, 2009). Pelo método Pechini modificado, na dopagem $x = 0,05$ de Eu, a fase hexagonal é formada quando o material é aquecido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que, para temperaturas maiores, a fase monoclinica se forma. Em contrapartida, pelo método da combustão, quando o SrAl_2O_4 é dopado com 0,1 de Eu, a fase monoclinica se mantém entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$, seguido pelo caso polimorfo até $800\text{ }^\circ\text{C}$; a partir daí, tem-se a formação da fase hexagonal (YU *et al.*, 2004).

Gültekin *et al.* (2019) sintetizaram, pela primeira vez, $\text{Sr}_{0,985}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,005}^{2+}, \text{Dy}_{0,01}^{3+}$ utilizando pirólise de spray de chamas. A partir de DRX e refinamento Rietveld foi constatada a formação de fase monoclinica, no caso dopado e no caso puro. Isso implica que a inserção de dois dopantes lantanídeos, nas concentrações apresentadas, é incapaz de provocar mudanças de fase do aluminato. Quanto às propriedades fosforescentes, a excitação ótima ocorre em 350 nm e provoca emissão máxima em 525 nm .

2.4 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

Os aluminatos são excelentes matrizes hospedeiras de metais de transição, como Cr^{3+} , Mn^{3+} e Fe^{3+} (IQBAL; FAROOQ, 2007). Entretanto, para aplicações de fosforescência, são os lantanídeos que recebem maior atenção. Esses elementos são responsáveis pela emissão monocromática e intensa de luz pelos aluminatos. Isto ocorre devido à blindagem dos orbitais 4f pelos orbitais fechados 5s e 5p, que os protege de influências com o ambiente (XU; TANABE, 2019).

Os aluminatos de estrôncio emitem no espectro visível quando dopados ou co-dopados com elementos lantanídeos di ou trivalentes. Quanto ao comprimento de onda, a emissão na região do verde é observada em maior quantidade ao longo dessa família, seguido das cores amarelo, azul e vermelho (KIM, 2021).

Os íons lantanídeos são capazes de se acomodar bem em matrizes iônicas isolantes ou semicondutoras, através de diferentes mecanismos compensadores de carga. Por sua vez, os aluminatos de estrôncio se enquadram nesta categoria, pois possuem *band gaps* da ordem de $4,47\text{ eV}$ (SrAl_2O_4) (FU *et al.*, 2005), $6,6\text{ eV}$ ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) (HÖLSÄ *et al.*, 2009), $7,8\text{ eV}$ ($\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$), $6,3\text{ eV}$ ($\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$) e $6,2\text{ eV}$ ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$) (DUTCZAK *et al.*, 2015).

A estabilidade dos elementos dopantes na matriz SrAl_2O_4 se deve ao fato de que o átomo

de Eu^{2+} é capaz de se acomodar bem no sítio do Sr^{2+} devido a similaridade que esses elementos têm quanto ao raio iônico e ao número de valência (MOTHUDI *et al.*, 2009). O mesmo se aplica à substituição de Sr^{2+} por Dy^{3+} , desta vez, compensando cargas por algum defeito que resulte em excesso de cargas negativas devido a substituição aliovalente.

Substituições nos sítios do Al^{3+} ou do O^{2-} são menos prováveis, devido ao menor tamanho de raio iônico que esses elementos apresentam quando comparados com os íons lantanídeos (KIM, 2021). No caso do O^{2-} , o valor de carga deste íon não favorece uma substituição por dopantes de valência positiva. Além disso, ao íon Eu^{2+} é atribuído o decaimento radioativo dos elétrons excitados, enquanto que ao Dy^{3+} a captura destes, pelo conhecido efeito antena. Sendo assim, o Dy^{3+} trabalha como co-ativador da luminescência do íon ativador Eu^{2+} (GUPTA *et al.*, 2021).

Em todo caso, o íon Eu^{2+} atua como centro luminescente em aluminatos e silicatos. O Eu^{2+} apresenta, de forma similar entre esses grupos, espectros de emissão que variam entre o azul e o verde (VITOLA *et al.*, 2019). Esses espectros são conhecidos pelo formato que se mantém inalterado entre esses materiais.

A co-ativação (co-dopagem) com outros metais de transição não altera a posição e o formato do espectro de emissão desses materiais, apenas contribui para aumentar a intensidade e o tempo de vida da emissão (VITOLA *et al.*, 2019). Isso ocorre para co-dopagem, tanto com íons lantanídeos, quanto com metais de transição externa.

Uma explicação extensiva sobre os mecanismos de luminescência (fluorescência ou fosforescência) do SrAl_2O_4 através de dopagem ou co-dopagem com lantanídeos pode ser encontrado no estudo de Vitola *et al.* (2019). A partir deste estudo, pode-se afirmar que: a) o íon Eu^{2+} age como centro luminescente; b) a fosforescência é promovida pela liberação gradual dos portadores de carga dos centros de armadilha; c) os íons Eu^{2+} são rearmadilhados durante excitação (VITOLA *et al.*, 2019).

Os trabalhos experimentais confirmam a formação dos defeitos pontuais na estrutura do SrAl_2O_4 durante síntese. Esses defeitos, sejam intrínsecos ou extrínsecos, exercem influência nos mecanismos de fosforescência do SrAl_2O_4 . Contudo, a determinação de parâmetros físicos, como a energia de formação desses defeitos, é dificultosa do ponto de vista experimental.

Neste viés, as ferramentas computacionais servem para dar luz às constatações experimentais. Além disso, são formas viáveis de se investigar as propriedades estruturais, elásticas e mecânicas dos materiais. Com essas ferramentas, o cálculo de defeitos pontuais pode ser reali-

zado para explicar propriedades dos sólidos, como a fosforescência dos aluminatos. Juntamente com modelos teóricos, como a teoria do campo cristalino, os cálculos de defeitos fornecem informações relevantes dos grupos de simetria local dos íons lantanídeos. Informações que são vitais para melhorar a compreensão dos mecanismos de fosforescência citados por Vitola *et al.* (2019).

Apesar das vantagens, estudos computacionais voltados para a compreensão da fosforescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ são escassos; entretanto, alguns poucos trabalhos podem ser encontrados, como o de Rezende *et al.* (2010), que avaliaram a formação de defeitos intrínsecos na estrutura do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ por modelagem computacional clássica. Através dos cálculos de energia de formação dos defeitos, chegou-se à conclusão de que o defeito pseudo-Schottky é o mais provável. Este defeito é constituído de vacâncias de O^{2-} e Sr^{2+} , que saem de seus sítios para formarem óxidos metálicos (do tipo SrO) na superfície. Além do trabalho de Rezende *et al.* (2010), não há outros trabalhos relevantes de simulação computacional para o SrAl_2O_4 , especialmente para o caso de dopagem com elementos terras raras.

Desta forma, são várias as lacunas relacionadas aos mecanismos de formação de defeitos extrínsecos do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, assim como dos processos de fosforescência. Os modelos adotados na literatura para luminescência persistente, inclusive, assumem a ocorrência de certos tipos de defeitos sem que se realize uma verificação apropriada (REZENDE *et al.*, 2010). Vê-se, portanto, que esse tema necessita de maior atenção.

2.5 PROPORÇÃO ÓTIMA DE DOPANTES

Para alcançar economia no processo de produção e obter uma relação ótima entre aluminato/dopante, estudos foram conduzidos para determinar a concentração ideal de íons Eu^{2+} e Dy^{3+} que retornassem uma melhor emissão de sinal luminescente pelo material. Nesses estudos, a dopagem utiliza como referência o cátion do material, que é substituído em proporção adequada.

Han *et al.* (2008) sintetizaram, via estado sólido, a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ variando a proporção dos elementos dopantes em valores percentuais de mol, em atmosfera redutora. Em 2% mol de Eu^{2+} e 4% mol de Dy^{3+} , obteve-se emissão máxima em 520 nm. Logo abaixo do valor ótimo, vieram as concentrações, em percentual de Eu^{2+} e Dy^{3+} , respectivamente: 1-2; 0,5-1; 4-8; e 8-16. Aliado a isso, H_3BO_3 pode ser utilizado como agente de fluxo na preparação do material para tornar o sinal luminescente mais intenso. Por sua vez, a luminescência máxima

é obtida quando o borato de hidrogênio é misturado, em concentração de 10% de mol, com a concentração ideal de dopantes.

Zhang e Ge (2011) avaliaram o efeito do conteúdo de dopantes Eu^{2+} e Dy^{3+} em SrAl_2O_4 . Fixando a quantidade de íons de Dy^{3+} em razão molar de 0,025 inicialmente, depois fixando a quantidade de íons Eu^{2+} no mesmo valor, foi verificado que a formulação $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,025}^{2+}\text{Dy}_{0,025}^{3+}$ produziu densidades e preenchimento de armadilhas eletrônicas melhores, causando intensidades de emissão maiores. O excesso de Eu^{2+} , por outro lado, em patamares de concentração molar de 0,035 e 0,045, trouxe resultados inferiores às demais concentrações, e isso está associado a uma maior probabilidade de transferência de energia que de emissão de fótons por estes íons.

2.6 TÉCNICAS DE ENCAPSULAMENTO

A incorporação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ no substrato cimentício implica na interação da matriz com a pasta de cimento em condições que são desfavoráveis ao pó. Um desafio comum para que a incorporação de uma matriz luminescente de aluminato de estrôncio seja eficaz em meios aquosos e especialmente alcalinos, como é o caso dos substratos de cimento Portland, é o de evitar a hidrólise. Para contornar este problema, o recobrimento do aluminato é feito antes da incorporação, ou seja, do início da hidratação do cimento.

A resistência à água pode ser alcançada criando-se uma camada hidrofóbica ao redor do pó, como relatado por Sikandar *et al.* (2019), que utilizaram SiO_2 para cobrir o pó de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. A metodologia, atribuída a Qi *et al.* (2017), consiste em adicionar, em ordem, ortossilicato de tetraetila em uma mistura de água e etanol (1:1), ácido nítrico para reduzir o pH para 1, bicarbonato de amônia para elevar o pH para 6, ureia e $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Observou-se que as características fosforescentes do material foram praticamente mantidas, ocorrendo uma redução negligenciável do sinal após os 28 dias de cura.

Zhu *et al.* (2009a) encapsularam $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ utilizando solução contendo 20 mL de etanol anidro e 0,5 mL de H_3PO_4 . A análise conduzida, que utilizou como referência a mudança de pH de amostras puras e encapsuladas, mostrou que amostras tratadas mantiveram pH próximo do neutro por até 2000 h, enquanto as demais amostras alcançaram o patamar de 12 em 0,5 h e 12,5 em 24 h.

Em outro estudo, Zhu *et al.* (2009b) realizaram o encapsulamento de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, em autoclave, em que se promoveu reações entre o material fósforo e fosfato de trietilo. Neste caso, o pH de amostras não encapsuladas alcançou valores de 12 em

0,5 h e 12,5 em 1 h. Por outro lado, amostras encapsuladas mantiveram pH neutro. Amostras encapsuladas em 200 °C durante 12 h mantiveram pH estável menor que 5 mesmo após 4 meses.

O encapsulamento, portanto, é capaz de controlar o pH das amostras para que ele fique próximo de neutro. Esta técnica mostra-se capaz de reduzir o pH dessas amostras durante dias ou meses. O encapsulamento com nanosílica (SIKANDAR *et al.*, 2019) é particularmente interessante para incorporação em substrato cimentício, pois relata-se que o sinal luminescente permanece praticamente inalterado.

2.7 PERDA DE LUMINESCÊNCIA POR HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Outro fator de interesse quando se realiza essas misturas é o tamanho das partículas do pó luminescente incorporado. Quando em meio cimentício, este parâmetro altera a dinâmica de recepção dos sinais UV para a absorção e estímulo do compósito.

Wang *et al.* (2021b) estudaram o efeito que pós luminescentes em diferentes tamanhos de grão têm sobre as propriedades luminescentes. Seis amostras, diferentes entre si quanto ao tamanho dos grãos, foram analisadas. Amostras contendo partículas médias apresentaram maiores valores de resistência à compressão, aos 28 dias, que as demais. Partículas grandes demonstraram ter baixa atividade pozolânica em relação a partículas médias e pequenas, isso porque preenchem menos espaços na pasta, diferente das médias e pequenas. Quanto às propriedades luminescentes, partículas em tamanho médio proporcionaram os melhores resultados. Por sua vez, este resultado é influenciado pela gradação do cimento escolhido, já que uma melhor exposição do pó à luz provoca uma maior absorção dos raios incidentes. Quando a partícula é muito pequena, pode ser coberta pelos produtos de hidratação do cimento. Quando muito grande, entretanto, a menor área de superfície reduz o contato com a luz. Portanto, é desejável que o material incorporado tenha tamanho de partícula médio para preencher uma maior área superficial do substrato.

A hidratação do cimento em diferentes períodos de tempo também leva a alterações na qualidade do sinal luminescente emitido. Além disso, a dinâmica de hidratação considerando tamanhos de grãos distintos provoca efeitos interessantes quanto à ocorrência da hidrólise do pó luminescente.

Neste mesmo trabalho, Wang *et al.* (2021b) compararam a luminescência aos 3 e aos 28 dias de cura. Amostras com partículas pequenas sofreram a maior perda de sinal luminescente neste período. Devido à maior área de superfície, mais água é incorporada, logo, mais é

favorecida a hidratação do pó em si, ao invés das partes amorfas do próprio cimento. É possível alcançar um bom sinal luminescente aos 28 dias, desde que as partículas do pó apresentem área de superfície menor que a do cimento. Desta forma, a hidratação do cimento é a mais favorecida, evitando a hidrólise do pó luminescente. Em síntese, tanto a hidrólise, quanto a cobertura do pó pelos produtos de hidratação do cimento, levam à uma redução na eficiência luminescente.

2.8 APLICAÇÃO DO $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ EM SINALIZAÇÃO

Para garantir o fluxo urbano diurno, fontes artificiais de luz são amplamente utilizadas nas cidades. Entretanto, além do elevado custo de manutenção, esses dispositivos possuem como principais problemas a poluição luminosa (LI *et al.*, 2023; GALLAWAY; OLSEN; MITCHELL, 2010; GUO; LIU, 2022; WANG *et al.*, 2021b; POTHUKUCHI, 2021; ZISSIS, 2020), fadiga e desconforto, principalmente aos motoristas (WANG *et al.*, 2021a) e aos pedestres (VILLA; BREMOND; SAINT-JACQUES, 2017). Em meio às soluções tradicionais, o desenvolvimento de ferramentas auxiliares à sinalização e iluminação urbana, que operam em fluxo contínuo sem energia elétrica e que proporcionam maior conforto aos usuários, é muito atrativo.

Na construção civil, o desempenho luminescente de compostos inorgânicos dopados com íons lantanídeos incorporados em substratos cimentícios ou poliméricos tem sido muito investigado para a iluminação de superfícies argamassadas (NAEEM *et al.*, 2023), superfícies de concreto (FABIANI; CHIATTI; PISELLO, 2021), pavimentos de concreto (HE *et al.*, 2019; KOUSIS *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2023; SALEEM; BLAISI, 2019; WANG *et al.*, 2021b, 2021a, 2022; WIESE *et al.*, 2015; STEYN, 2008) e pavimentos asfálticos (BI *et al.*, 2021; GUO; LIU, 2022). Como principais vantagens, destacam-se a substituição parcial das fontes artificiais de luz e a melhoria de visibilidade por esses compostos.

Para classificar um material fosforescente como sinalizador, estudos aplicados utilizam o espectro de cor e a intensidade do sinal luminescente como principais parâmetros (CHIATTI; FABIANI; PISELLO, 2021). Técnicas de espectroscopia, como a fotoluminescência, identificam a região de emissão do material. A partir desta mesma técnica, a intensidade residual do sinal luminescente é obtida pela curva de decaimento exponencial. Por sua vez, a intensidade é comumente mensurada em candela por metro quadrado (cd/m^2).

É desejável que um sinalizador aplicado ao trânsito emita na região do verde, visto que a visão humana exibe boa resposta a este tipo de cor (ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018). Isso ocorre porque a sensibilidade da visão humana em ambientes de alta luminosidade ($>3 \text{ cd}/\text{m}^2$)

atinge pico em 555 nm, enquanto que em ambientes de baixa luminosidade ($>0,003 \text{ cd/m}^2$) em 507 nm. Sendo assim, a maior parcela de luz útil fica localizada no espectro verde. É importante também que o decaimento da luminescência do material só alcance $0,003 \text{ cd/m}^2$ após várias horas. Desta forma, a utilidade do dispositivo é prolongada no período noturno.

Os principais trabalhos de incorporação de material luminescente em argamassa ou concreto, a seguir apresentados, o fazem para aplicação na sinalização de pavimentos. Esses trabalhos utilizam técnicas parecidas para a incorporação do pó no substrato em concentrações específicas.

Saleem e Blaisi (2019) produziram 54 blocos luminescentes intertravados cobertos com pó de aluminato. A camada superior, incorporada com o material luminescente, foi produzida com cimento, agregado miúdo e água, nas proporções de 1, 0,55 e 0,41, respectivamente, enquanto que a camada inferior, feita para dar resistência aos blocos, foi produzida sem incorporação do pó. A matriz luminescente foi incorporada na camada superior em proporções de 10%, 15% e 20%, em substituição da massa de cimento. Na concentração de 20%, o material luminescente atingiu pico de atividade.

Wiese *et al.* (2015) conduziram uma rotina de experimentos para determinar e quantificar a luminescência do material resultado da mistura entre pó aluminato de estrôncio e metil éster poliestireno até sua extinção (aproximadamente $0,003 \text{ cd/m}^2$). Antes da testagem, o composto foi misturado com cimento, água e agregado miúdo em proporções de 1, 0,42 e 0,55, respectivamente, e colocado para secar por 1 dia. Após os testes, verificou-se que ele manteve a emissão por 24 h até atingir a condição de extinção, em ambiente escuro, excitado continuamente por uma lâmpada de xenônio.

Dang *et al.* (2023) realizaram a mistura de pó luminescente em matriz cimentícia utilizando SiO_2 como agente encapsulador, em proporções do material aluminato de 5%, 10%, 15% e 20%. A maior performance foi observada na mistura contendo 20% de pó luminescente.

Naeem *et al.* (2023) construíram corpos de prova cúbicos (5 cm) para receber a argamassa em proporções 1:2,77:0,477 (cimento:areia:água). Realizou-se a substituição, em quantidade de massa de cimento, de 10%, 20% e 30% do pó luminescente. Em 20% foi observado um maior aproveitamento da luminescência.

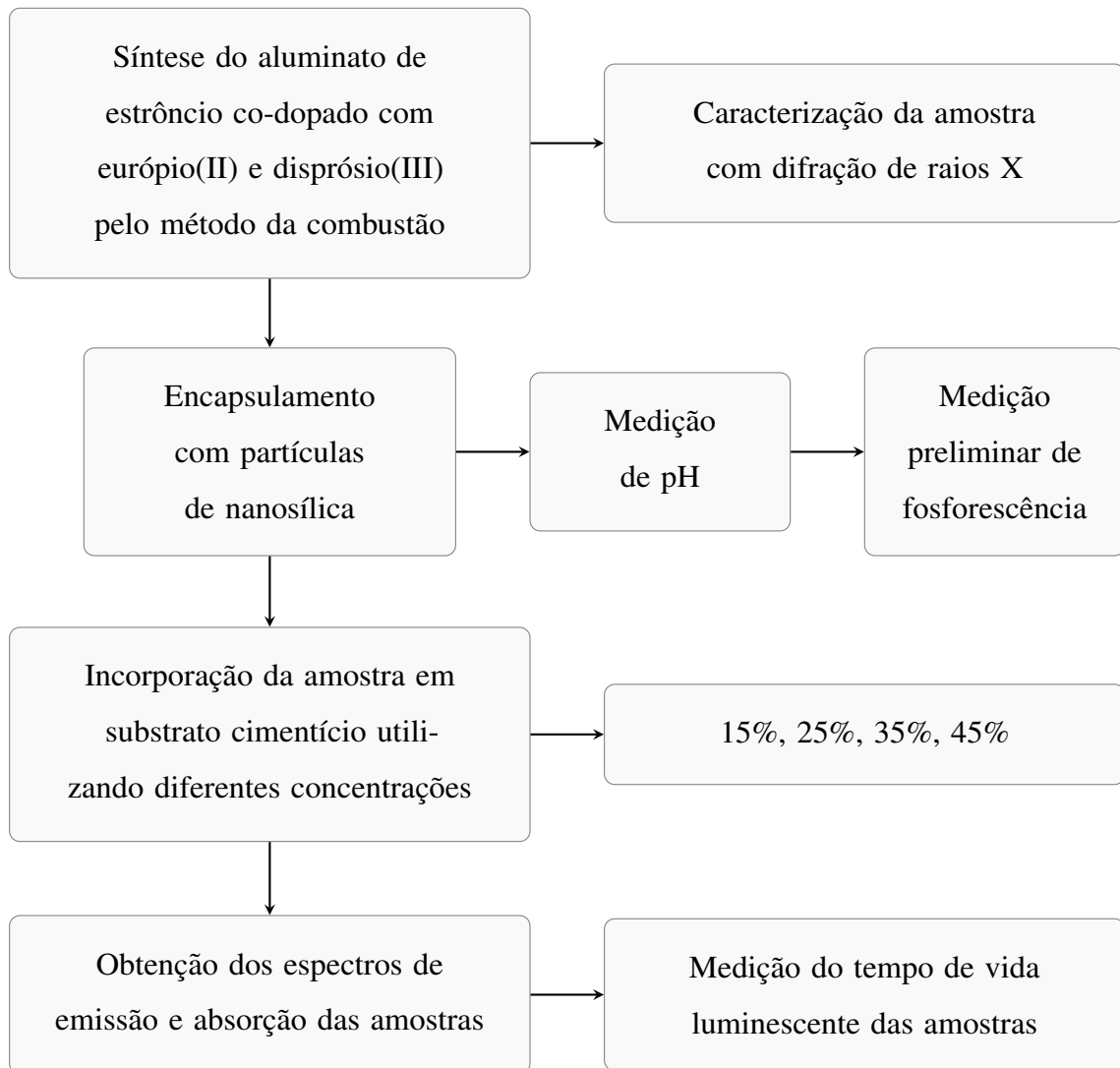
Steyn (2008) produziu amostras de concreto em misturas contendo 5% e 10% de pó luminescente. Observou-se que a curva de decaimento do sinal luminescente em amostras com proporção em 10% apresentou menor inclinação que as amostras com 5%.

3 METODOLOGIA

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O roteiro experimental está descrito na Figura 3. Divide-se nas etapas de síntese, caracterização do material, encapsulamento, leitura da variação do pH, incorporação em substrato cimentício e caracterização do sinal luminescente.

Figura 3: Procedimentos experimentais.



3.2 MÉTODO DA COMBUSTÃO

O $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi sintetizado pelo método da combustão, também conhecido por síntese auto propagadora de alta temperatura (*self-propagating high-temperature synthesis* – SHS), descoberto por Merzhanov e pesquisadores, em 1970 (PARAUHA; SAHU; DHOBLE,

2021). A produção por este método consiste em causar uma reação de combustão de sais de nitrato em contato com um combustível orgânico adequado. É desejável que os sais metálicos estejam no formato de nitrato em solução aquosa e que se utilize ureia, carboidrazida ou glicina como combustível para que a síntese ocorra (MCKITTRICK *et al.*, 1999).

Geralmente, é uma reação auto propagante e não explosiva, que pode alcançar a temperatura de 1000 °C. A alta temperatura é necessária para que os sais atinjam a temperatura de transição de fase para que, após isso, estes possam ser transformados em óxidos metálicos, que são as substâncias desejáveis de se obter pelo processo. Para que a síntese ocorra adequadamente, é necessária uma fonte de calor externa constante, como uma mufla, para a manutenção da alta temperatura do sistema até que se alcance a temperatura de transição de fase (PARAUHA; SAHU; DHOBLE, 2021).

A vantagem do método da combustão comparado ao método do estado sólido e outras técnicas tradicionais está no tempo requerido para finalizar a síntese, logo, evitando o procedimento de anelamento, já que a reação ocorre em cadeia. Com isso, a síntese de um material pode ser reduzida, em alguns casos, de dias para algumas horas, ou até mesmo minutos (IANOŞ *et al.*, 2016).

Neste trabalho, a síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi realizada no Laboratório de Química do Centro Multidisciplinar de Bom Jesus da Lapa (CMBJL) da Universidade Federal do Oeste da Bahia. As amostras em pó de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foram preparadas conforme procedimento descrito por Mothudi *et al.* (2009).

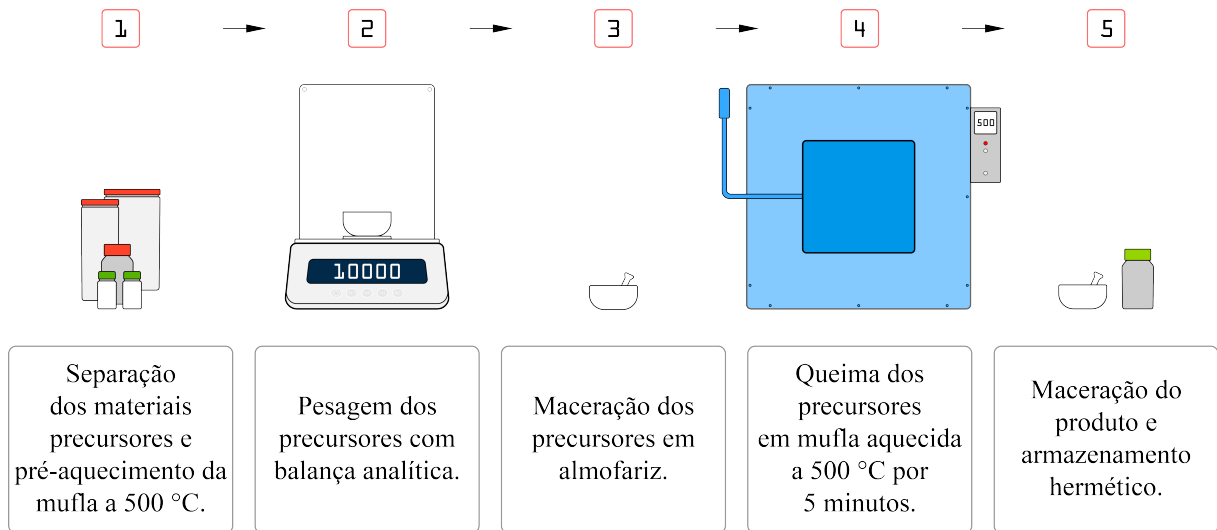
Os reagentes precursores ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de európio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de disprósio ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), todos em pureza analítica (Sigma-Aldrich[®]), foram pesados em quantidades estequiométricas. Adotou-se uma proporção ótima para os dopantes (Eu^{2+} e Dy^{3+}), escolhida do trabalho de Han *et al.* (2008), de 2% e 4%, respectivamente, em substituição ao íon Sr. O produto da síntese pode ser representado como $\text{Sr}_{0,94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}^{2+}, \text{Dy}_{0,04}^{3+}$.

Em seguida, os precursores foram misturados e macerados em almofariz, até ser formada uma pasta branca e espessa a partir da água de cristalização presente nos nitratos metálicos. A pasta resultante foi aquecida em um forno de mufla pré-aquecida a 500 °C por, no máximo, 5 minutos.

As cinzas de combustão foram moídas usando o almofariz para obter o material final na forma de pó. O processo de sinterização não é necessário para este método. A atmosfera

reduzida criada durante a combustão é suficiente para mudar o estado de oxidação do íon európio de 3+ para 2+ (MOTHUDI *et al.*, 2009). A Figura 4 reúne as etapas para a síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ pelo método da combustão.

Figura 4: Etapas para síntese do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.



3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

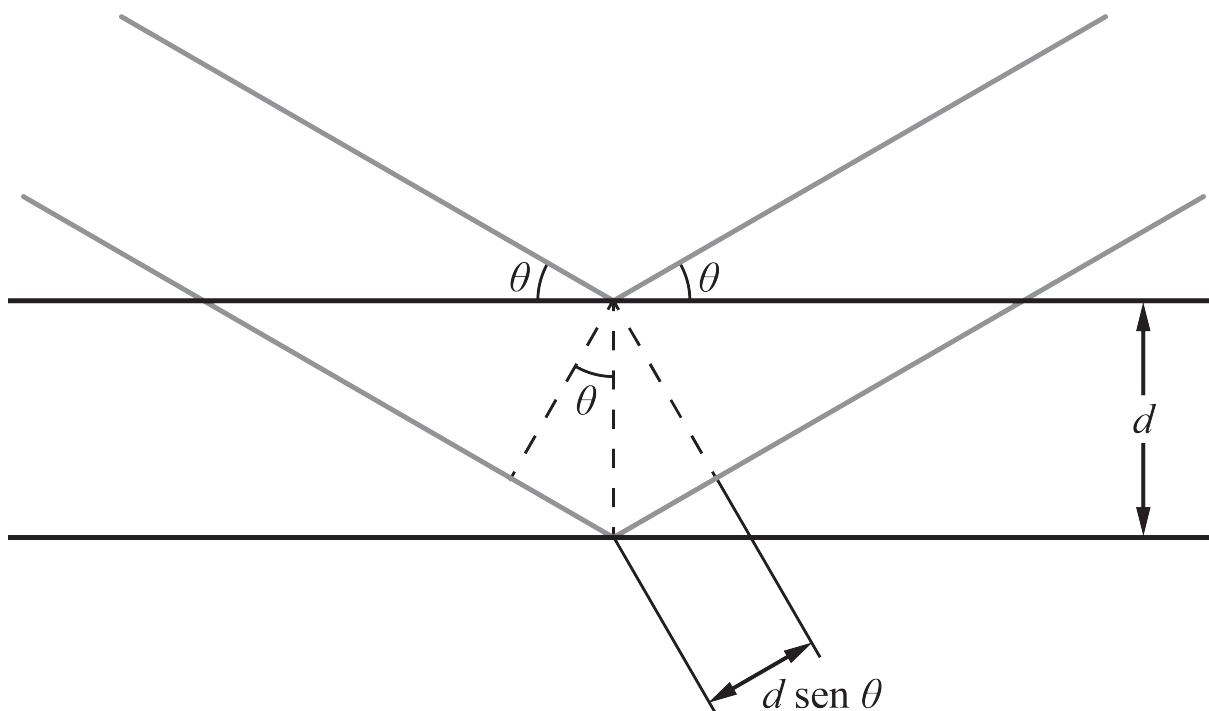
A difração de raios X (DRX) é uma técnica experimental não destrutiva de investigação de estruturas cristalinas. Consiste na emissão de raios em amostras no formato de pó a partir de diferentes direções. Através da lei de Bragg (eq. 1), obtêm-se o ângulo de difração θ , que representa a reflexão dos raios incididos no material através de planos atômicos separados entre si por uma distância d (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

A detecção dos compostos, por sua vez, ocorre em detrimento do valor de distância entre os planos, que é único de cada material. Esses planos geram picos de radiação refletida que são organizados em um gráfico de padrões. Se a estrutura for não cristalina (amorfa), vários picos de reflexão, muito pequenos e próximos entre si, são observados devido às distorções. Na Figura 5 é ilustrada como a divisão de planos atômicos dá origem aos termos que compõem a equação de Bragg.

O ensaio de DRX do material sintetizado foi realizado na Central Analítica do Campus Reitor Edgard Santos, da Universidade Federal do Oeste da Bahia, em Barreiras. O instrumento

Figura 5: Raios incidentes refletidos nos planos atômicos.



Fonte: Adaptado de Kittel (2005).

utilizado nas medidas de DRX é um difratômetro de raios X da Rigaku (modelo Ultima IV), equipado com uma fonte de radiação de $\text{CuK} - \alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operado em tensão de 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. O equipamento foi configurado para passos de $0,02^\circ$ com 2θ entre 5° e 75° .

3.4 ENCAPSULAMENTO COM NANOSÍLICA

A literatura reporta que o pH de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ em contato com a água se torna básico, como resultado da hidrólise do material (DANG *et al.*, 2023; HE *et al.*, 2019; QI *et al.*, 2017). Além disso, o pH do cimento é alto (da ordem de 12), o que, no viés da aplicação pretendida neste trabalho, o torna um meio agressivo à matriz.

Neste sentido, o encapsulamento se faz necessário para proteger a amostra contra a hidrólise, mitigando os efeitos adversos do substrato cimentício. Com o encapsulamento, pretende-se reduzir o pH da amostra quando ela estiver em contato com água.

Neste trabalho, o encapsulamento do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi realizado no Laboratório de Química do Centro Multidisciplinar de Luís Eduardo Magalhães (CMLEM) da Universidade Federal do Oeste da Bahia.

O pó obtido via síntese da combustão foi encapsulado com partículas de nanosílica, em procedimento descrito por Dang *et al.* (2023). Neste procedimento, utilizou-se ortossilicato de tetraetila ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) – TEOS, água deionizada, etanol anidro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), ácido nítrico (HNO_3) e bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3).

Foi escolhido o percentual de recobrimento ótimo de 5%, conforme obtido no trabalho de Dang *et al.* (2023). Com isso, 5% da massa da amostra encapsulada pretendida deverá ter Si puro. A proporção de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ em relação ao Si foi de 10:1. Preparou-se uma bancada com pHmetro para controlar a variação do pH durante a inserção das soluções já que, para provocar a polimerização do material encapsulador, é necessário um pH ácido. A Figura 6 apresenta a bancada experimental completa. O encapsulamento do material, por sua vez, ocorreu em 9 etapas, conforme descreve a Figura 7.

Figura 6: Bancada experimental para encapsulamento do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

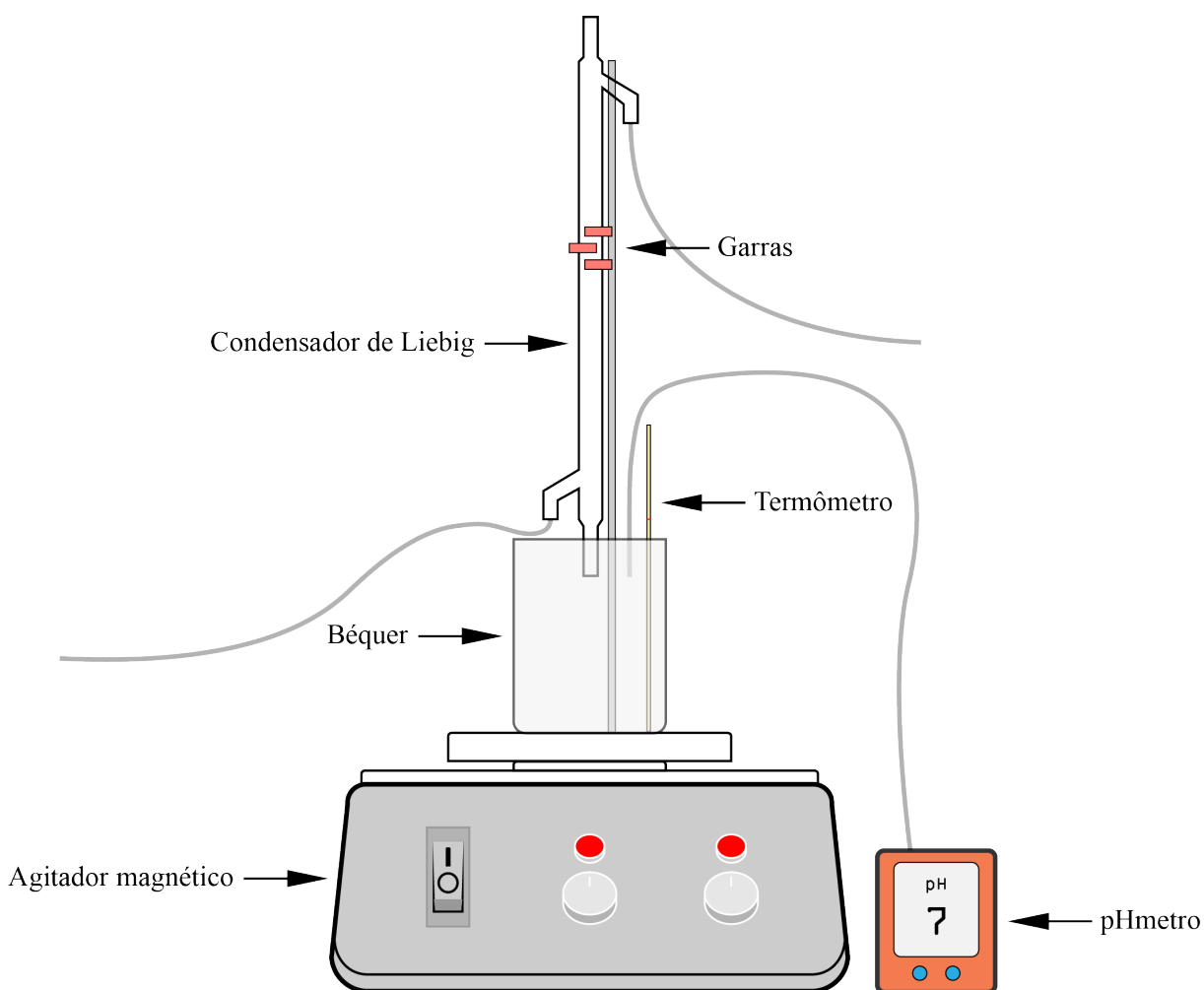
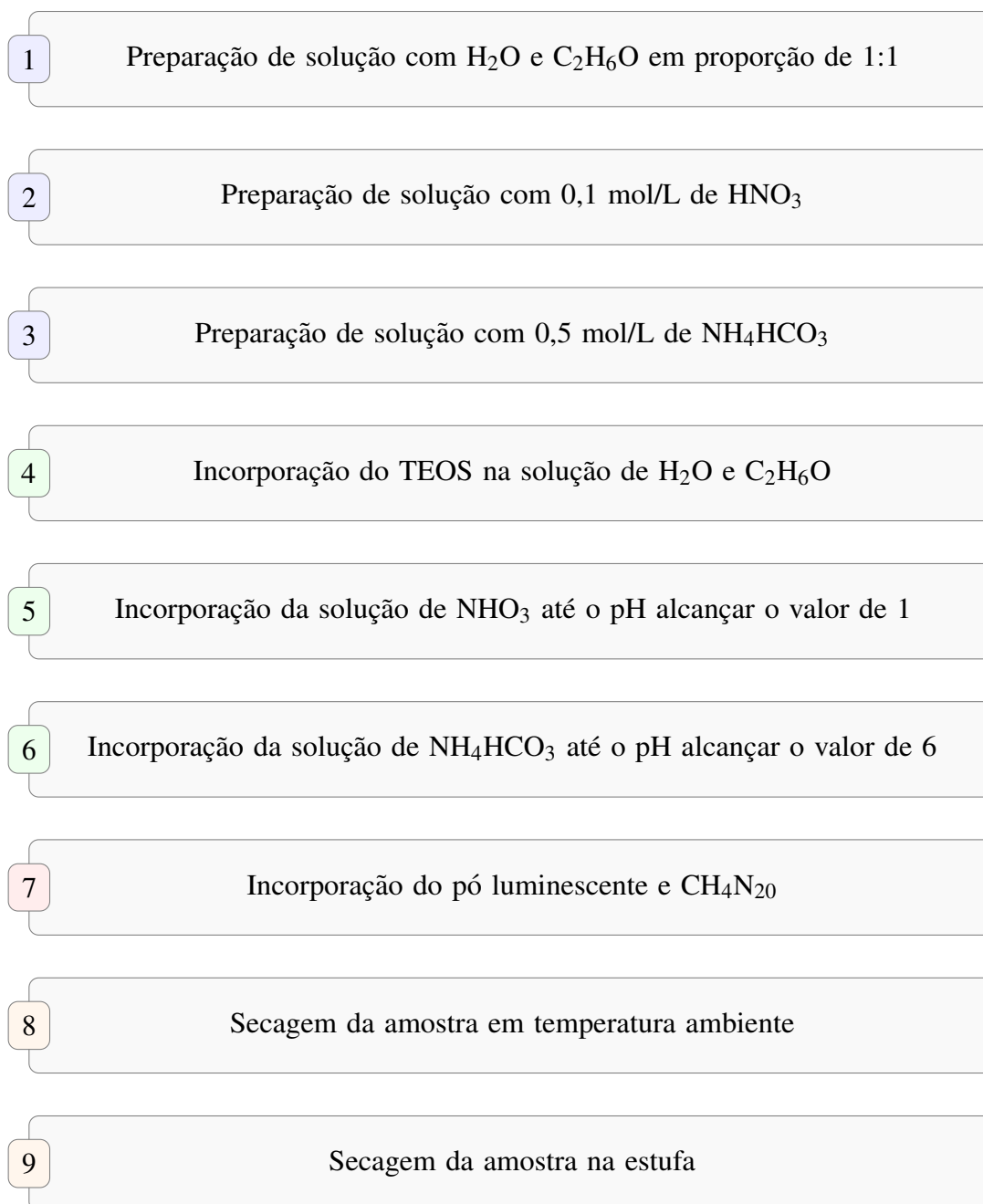


Figura 7: Etapas para o encapsulamento.



Nas etapas de 1 a 3, soluções foram preparadas. A solução com H_2O e $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ apresenta pH neutro, enquanto que as soluções com 0,1 mol/L de HNO_3 e 0,5 mol/L de NH_4HCO_3 foram utilizadas para a regulação do pH. Essas soluções foram preparadas em béqueres e armazenadas.

Na etapa 4, o TEOS foi misturado à solução com pH neutro para que, na etapa 5, ocorresse a sua hidrólise com posterior polimerização envolvendo a matriz luminescente, na etapa 6.

Na etapa 7, os precursores da reação foram aquecidos e agitados em temperatura constante a 95 °C usando um agitador magnético durante 2 h. Aqui, a fim de testar a ação da temperatura constante no encapsulamento, o experimento foi realizado duas vezes utilizando

métodos diferentes. Na primeira vez, realizou-se a mistura e aquecimento da amostra em um béquer acoplado a um condensador de Liebig. Na segunda, não utilizou-se o condensador. Portanto, o primeiro sistema operou em refluxo, enquanto que o último não.

Na etapa 8, as amostras descansaram em temperatura ambiente até secar. O material foi lavado e filtrado com filtro de papel. Utilizou-se uma bomba para acelerar o processo de filtração. Na etapa 9, a amostra foi colocada na estufa a 90 °C durante 8 h para secagem.

3.5 LEITURAS DE pH

Para testar a eficácia da técnica de encapsulamento com nanosílica, o pH das três amostras (pura, encapsulada com refluxo e encapsulada sem refluxo) foi medido, com auxílio de pHmetro, em solução neutra, constituída de 1,67 mL de água destilada e de 6,67 mL de etanol anidro. Três soluções foram então preparadas para receber 0,1 g de cada amostra, conforme o trabalho de Zhu *et al.* (2009), nos intervalos de tempo de 0, 5, 15 e 30 minutos.

3.6 INCORPORAÇÃO EM SUBSTRATO CIMENTÍCIO

A incorporação de matriz luminescente em corpos de prova contendo cimento foi realizada utilizando o material puro e encapsulado com refluxo, no intuito de avaliar a eficácia do encapsulamento em meio cimentício. Foram moldados cinco corpos de prova, quatro em formato cilíndrico, com 5 cm de diâmetro por 2,5 cm de altura, e outro em formato quadrado, com largura de 2 cm e altura de 0,5 cm.

No fundo de cada corpo de prova cilíndrico, posicionou-se um anel de garrafa de 3 mm de espessura e, em seu interior, o material descrito na Tabela 1 foi inserido. Este procedimento foi repetido 4 vezes.

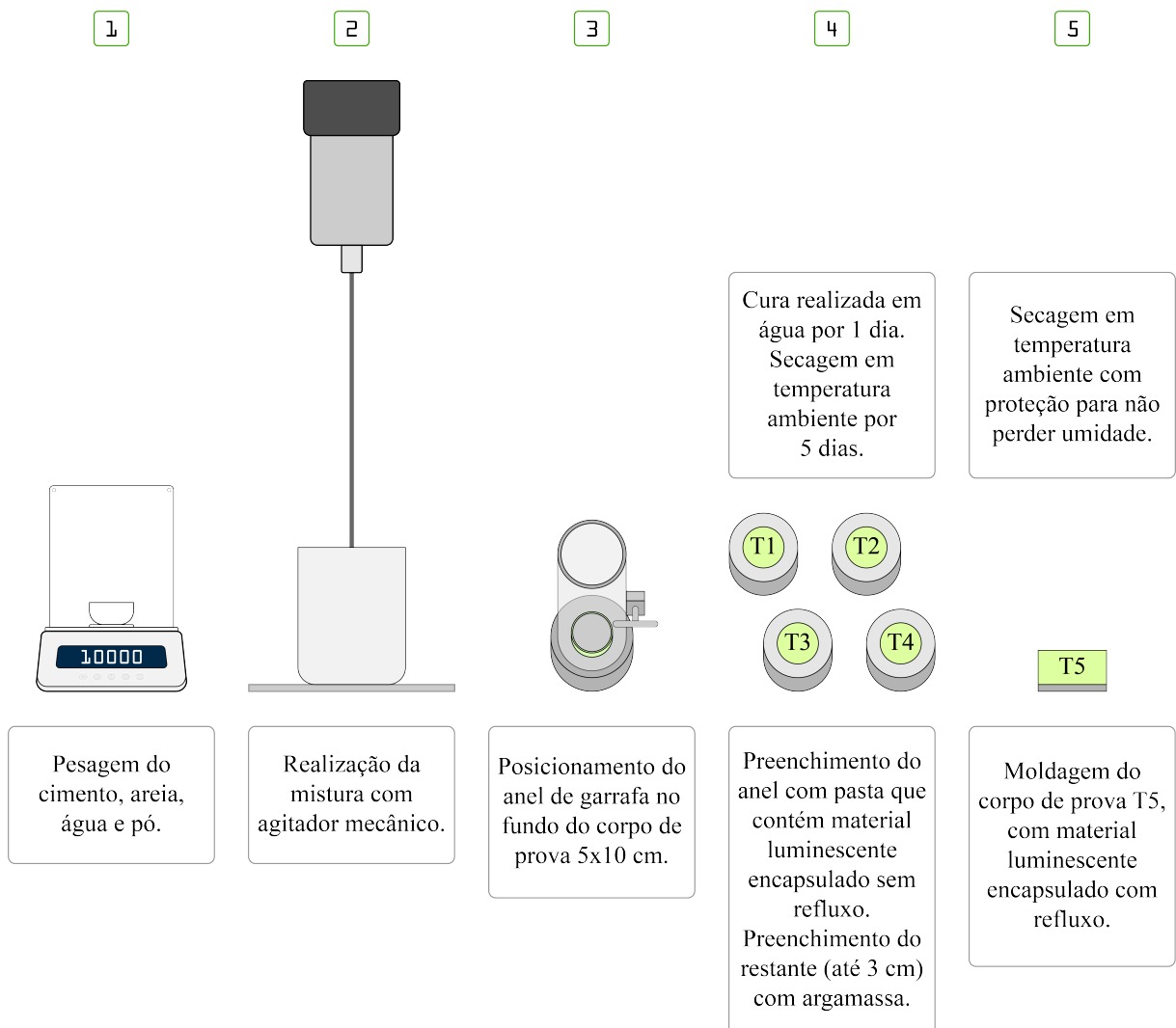
Tabela 1: Proporções de mistura para incorporação, em gramas.

#	Cimento	SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ , Dy ³⁺	Água	Superplastificante
T1	3,5	0,525	2,900	0,022
T2	3,5	0,875	2,900	0,022
T3	3,5	1,225	2,900	0,066
T4	3,5	1,575	2,900	0,132
T5	2,5	1,130	2,330	0,030

Posteriormente, o corpo de prova foi preenchido até 3 cm com argamassa na proporção de 37:75:19 (cimento:areia:água), em gramas, ou em proporção unitária de 1:2:0,5. Após a moldagem, as amostras foram imersas em água durante 1 dia e colocadas para secar em temperatura ambiente durante 5 dias. Os testes de luminescência foram conduzidos após este período.

Feito o encapsulamento, uma quinta amostra (ver Tabela 1) foi produzida utilizando $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ encapsulado com refluxo, na proporção de 1:0,45:0,93:0,01, em traço unitário. O corpo de prova foi armazenado em filme plástico para não perder umidade. A Figura 8 apresenta as etapas para a incorporação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Figura 8: Bancada experimental para incorporação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ em substrato cimentício.



3.7 FOTOLUMINESCÊNCIA

Para caracterizar os espectros de emissão e excitação, utiliza-se a fotoluminescência. Consiste numa técnica não destrutiva e que requer pouca quantidade de material, muito sensível à presença de impurezas, mesmo que estas se apresentem em baixa concentração (PAVESI; GUZZI, 1994). Além de muito útil para caracterizar materiais semicondutores (GILLILAND, 1997) e isolantes (EMELINE *et al.*, 1998), já foi empregada para o entendimento da hidratação do cimento (SANTOS *et al.*, 2020).

Na fotoluminescência, o fóton absorvido é emitido de volta em menos de 0,1 ns. Entretanto, isso está associado aos processos intrínsecos e extrínsecos que ocorrem no *band gap* do material. No primeiro, a transição ocorre entre a banda de condução (*conduction band* – CB) e a banda de valência (*valence band* – VB), enquanto no segundo, entre armadilhas de elétron e buraco, localizadas no *bandgap* (AOKI, 2002). A diferenciação entre intrínseco e extrínseco está diretamente ligada à presença ou não de elementos externos à matriz hospedeira. Intrínseco é a manifestação do fenômeno fotoluminescente devido às propriedades naturais do material, enquanto extrínseco, devido a processos externos ao material; logo, possui relação com os dopantes introduzidos na matriz.

As leituras dos espectros de emissão e de excitação das amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foram realizadas em um espectrofluorímetro, modelo Horiba FluoroMax-4, no Laboratório de Física do Centro Multidisciplinar de Bom Jesus da Lapa (CMBJL) da Universidade Federal do Oeste da Bahia. As amostras incorporadas, por sua vez, foram excitadas durante 1 minuto com lâmpada UV (400 nm) antes de serem inseridas no espectrofluorímetro. As amostras puras foram excitadas pelo espectrofluorímetro em comprimento de onda de 370 nm.

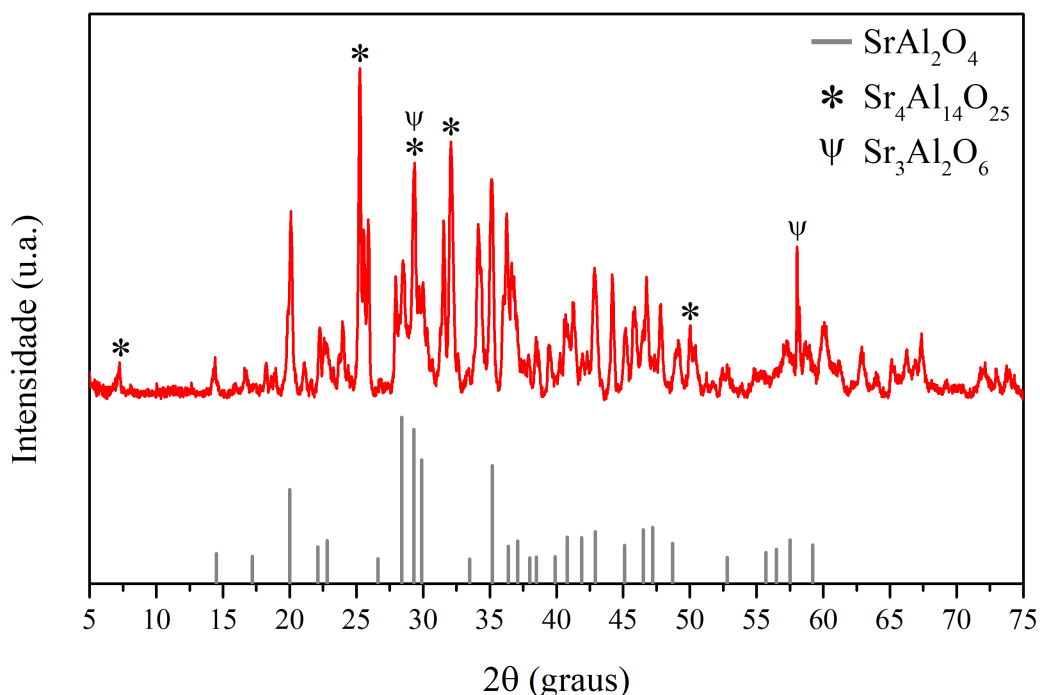
Na ausência de um equipamento específico para a leitura do tempo de vida, utilizou-se o próprio espectrofluorímetro para esse propósito. Leituras do espectro de emissão de todas as amostras foram realizadas em intervalos de tempo espaçados. No total, 9 medidas foram conduzidas em: 0 s, 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 6 min e 7 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

A síntese da combustão promoveu a formação predominante de SrAl_2O_4 , sendo confirmado por difração de raios X (DRX). A Figura 9 apresenta o DRX da amostra não encapsulada de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, preparada pelo método da combustão a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ao final, o material apresentou aspecto poroso, de baixa densidade e extremamente fino. Na etapa de maceração, identificou-se a formação de um líquido com consistência pastosa e coloração branca, oriunda da água de cristalização dos sais de nitrato. Durante a queima, observou-se a formação de bolhas cobrindo os precursores no recipiente, previamente à emissão de luz incandescente. Ao final do processo, a amostra apresentou consistência esfarelada e quebradiça. Além disso, devido ao produto gasoso formado, diversos poros foram identificados nas amostras. Isso proporcionou ao material alta porosidade.

Figura 9: Padrão DRX do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ obtido via síntese da combustão.



Os picos de difração em 32° , 20° e 58° apresentados na Figura 9 estão relacionados às fichas cristalográficas $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (JCPDS 01-074-1810), SrAl_2O_4 (JCPDS 01-074-0794) e $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (JCPDS 00-024-1187), respectivamente. O pico característico em $29,5^\circ$ coincide para as três fases do aluminato de estrôncio. Observou-se outros picos relevantes em $7,5^\circ$, $25,5^\circ$, 35° e 50° . A partir do DRX realizado, constata-se que a amostra contém em maior proporção a fase

SrAl₂O₄ e, em menor proporção, as fases Sr₃Al₂O₆ e Sr₄Al₄O₂(Al₁₀O₂₃).

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (eq. 2). Neste cálculo, foi considerado um fator de forma K igual a 0,9 (ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2015) e comprimento de onda λ do difratômetro de 0,15406 nm. Do gráfico DRX, 9 picos foram escolhidos para o cálculo do comprimento do pico em sua altura média (B) em um ângulo correspondente θ . O tamanho do cristalito (D) encontrado ficou em 54,33 nm, valor médio dos valores dispostos na coluna 5 da Tabela 2. Este valor está próximo de resultados da literatura (ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2015).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

O resultado deste cálculo pode ser comparado ao de Rojas-Hernandez *et al.* (2015). Neste estudo, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ foi sintetizado pelo método da combustão e moído em um moinho de bolas contendo bolas de dióxido de zircônio de 0,5 mm de diâmetro. Foi relatada a obtenção de partículas com diâmetro de 54 nm após 5 minutos de moagem.

Tabela 2: Parâmetros utilizados no cálculo do tamanho do cristalito.

2θ	B	K	λ	D
7,22158	0,12014	0,9	0,15406	133,3080003
20,06949	0,31564	0,9	0,15406	53,59191229
25,39656	0,68855	0,9	0,15406	25,54395791
32,01875	0,73861	0,9	0,15406	25,37103618
29,22163	1,89599	0,9	0,15406	9,602076944
35,59701	3,18461	0,9	0,15406	6,135757461
44,20101	0,21725	0,9	0,15406	102,0158575
50,14964	0,51288	0,9	0,15406	48,34561743
58,63443	3,41562	0,9	0,15406	8,937119511

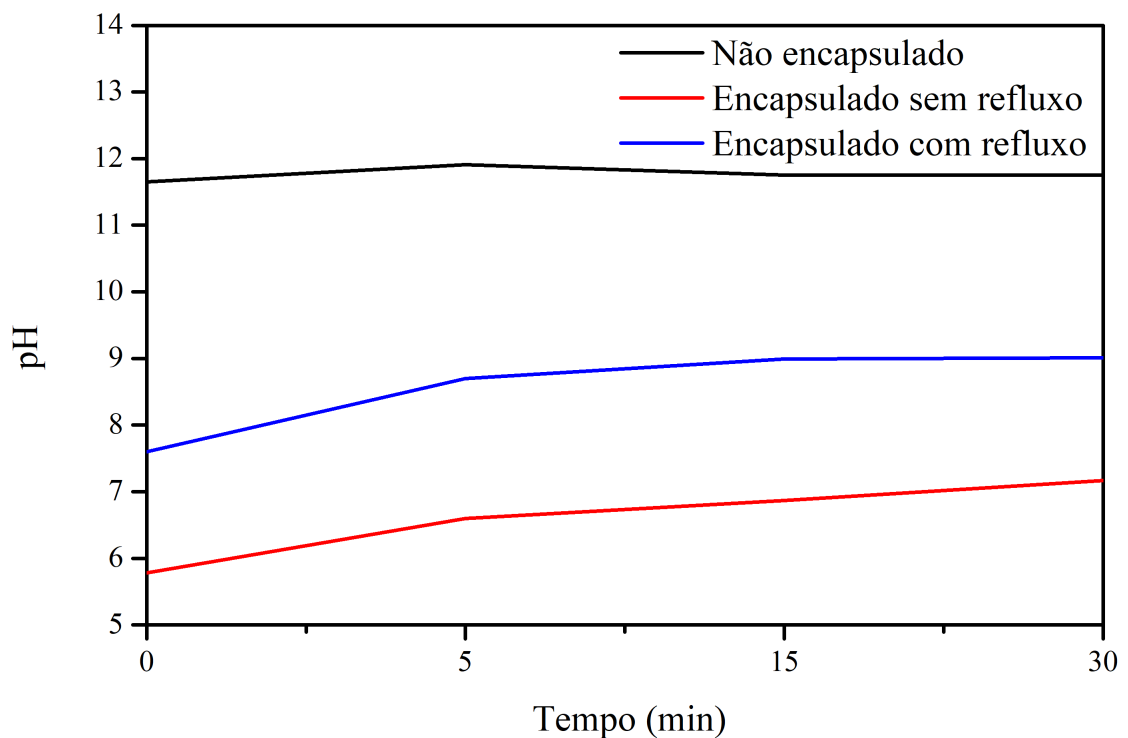
4.2 ESTUDOS DE pH

Estudos recentes indicam que o encapsulamento das amostras é crucial para evitar a hidrólise e para permitir que o material seja incorporado no cimento sem perder a fosforescência. A amostra deste estudo foi encapsulada de duas formas: com e sem refluxo. Feito isso, as três

amostras – a) não encapsulada; b) encapsulada com refluxo; e c) encapsulada sem refluxo – foram submetidas ao teste de variação do pH ao longo do tempo.

Os resultados estão dispostos na Figura 10. Podemos observar que a amostra não encapsulada apresentou uma evolução rápida no valor do pH, enquanto as amostras encapsuladas com e sem refluxo, tiveram uma mudança mais sutil. O pH da amostra encapsulada sem refluxo alcançou o patamar de 7,17 após 30 minutos, enquanto que o pH da amostra encapsulada com refluxo alcançou 9,01 no mesmo intervalo de tempo. Portanto, o resultado alcançado neste trabalho, obtido a partir dos procedimentos descritos por Dang *et al.* (2023), foi coerente a outros trabalhos da literatura (GUO *et al.*, 2007; QI *et al.*, 2017). Em seu estudo, Dang *et al.* (2023) obteve pH de 8,8 que se manteve estável após os 65 minutos.

Figura 10: Variação de pH de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.



Observou-se a formação de pH básico na amostra não encapsulada e na amostra encapsulada com refluxo. O pH levemente ácido observado na amostra encapsulada sem refluxo pode ter sido provocado pela concentração de água deionizada e etanol anidro, que foi adicionada nas soluções durante a etapa de agitação. De um modo geral, as duas amostras (com e sem refluxo) apresentaram pH menor que o material puro, o que pode ter sido provocado pelas partículas de nanosílica.

É relatado que o silício em forma cristalina (quartzo) é menos reativo ao meio, enquanto que o silício amorfo é vulnerável e pode vir a participar da cinética de hidratação do cimento.

Além disso, o silício, independente de sua estrutura, tem caráter ácido. Este fato pode ser exemplificado pelo pH ácido mensurado em estudos que utilizaram TEOS para a preparação de amostras (QIAO *et al.*, 2009) ou em experimentos com quartzo (fase cristalina da sílica) (HOUSE; ORR, 1992). Embora não tenha sido objeto deste estudo investigar a acidez da nanosílica, pressupõe-se que o menor valor de pH, registrado no tempo zero nas duas amostras (Figura 10), seja oriundo dela.

Quanto ao porquê da amostra encapsulada sem refluxo ter apresentado menor pH, é possível que as condições de polimerização impostas ao TEOS e demais precursores dependem, principalmente, da temperatura e das concentrações de água deionizada e etanol anidro. Ao realizar o encapsulamento da amostra sem o condensador de Liebig, ou seja, sem refluxo, foi necessário repor essa solução diversas vezes devido a evaporação. Nessa situação, como a bancada experimental era aberta, tanto o etanol quanto a água eram perdidos pela volatilidade. Dessa forma, o equilíbrio dos parâmetros termodinâmicos não foi preservado no método de encapsulamento sem refluxo. Além disso, na seção 4.3, será relatado que a amostra encapsulada sem refluxo apresentou resultados menos satisfatórios de luminescência.

A partir dos ensaios de luminescência, fica claro que o controle das variáveis é importante para garantir uma maior intensidade do sinal. Essas variáveis (temperatura e concentração), em estudo posterior, devem ser isoladas para que os testes possam produzir uma relação direta de causa e efeito.

4.3 PROPRIEDADES LUMINESCENTES

O formato dos espectro de emissão e de excitação das amostras puras tem boa concordância com outros trabalhos (KIM, 2021). Entretanto, os picos desses espectros formaram deslocamentos substanciais. Esses deslocamentos têm relação com a rota de síntese utilizada.

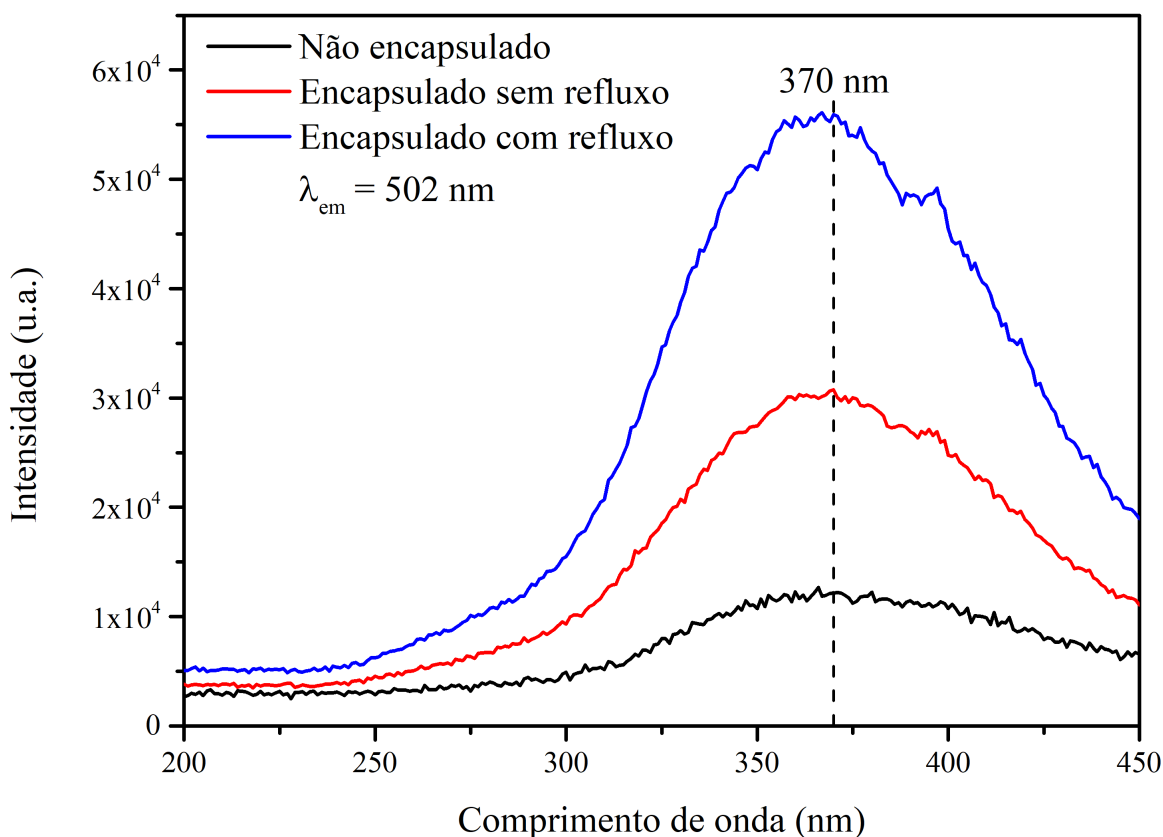
Por exemplo, o método do estado sólido produz intensidades centradas em 520 nm para a emissão. O método sol-gel junto com o método da combustão apresenta pico máximo entre 511 e 516 nm (KIM, 2021); há, ainda, o pico em 528 nm, relatado por Mothudi *et al.* (2009), para a síntese da combustão. A literatura apresenta os seguintes valores para a excitação: 350 nm, para síntese por pirólise de spray de chamas (GÜLTEKIN *et al.*, 2019); 360 nm (FU *et al.*, 2004) e 370 nm (DUTCZAK *et al.*, 2015), para síntese pelo método do estado sólido; 360 nm, pelo método da co-precipitação (XIAO *et al.*, 2010).

Os deslocamentos são também detectados na mesma rota de síntese variando o cátion da

estrutura MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$). Mothudi *et al.* (2009) atribui o tamanho de partícula a este fenômeno. Ao se alterar tamanho da partícula, a distância entre as bandas de condução e de valência desses compostos também é modificada.

O espectro de emissão apresenta sua maior intensidade em 502 nm, podendo ser atribuída à emissão na região do verde, enquanto a excitação tem maior eficiência em 370 nm. O pico de emissão (em 502 nm) é próximo do comprimento de onda ótimo para percepção pelo olho humano em ambientes escuros (ROJAS-HERNANDEZ *et al.*, 2018). A Figura 11 apresenta o espectro de excitação das amostras puras (não incorporadas), enquanto a Figura 12 mostra o espectro de emissão.

Figura 11: Espectros de excitação de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas.

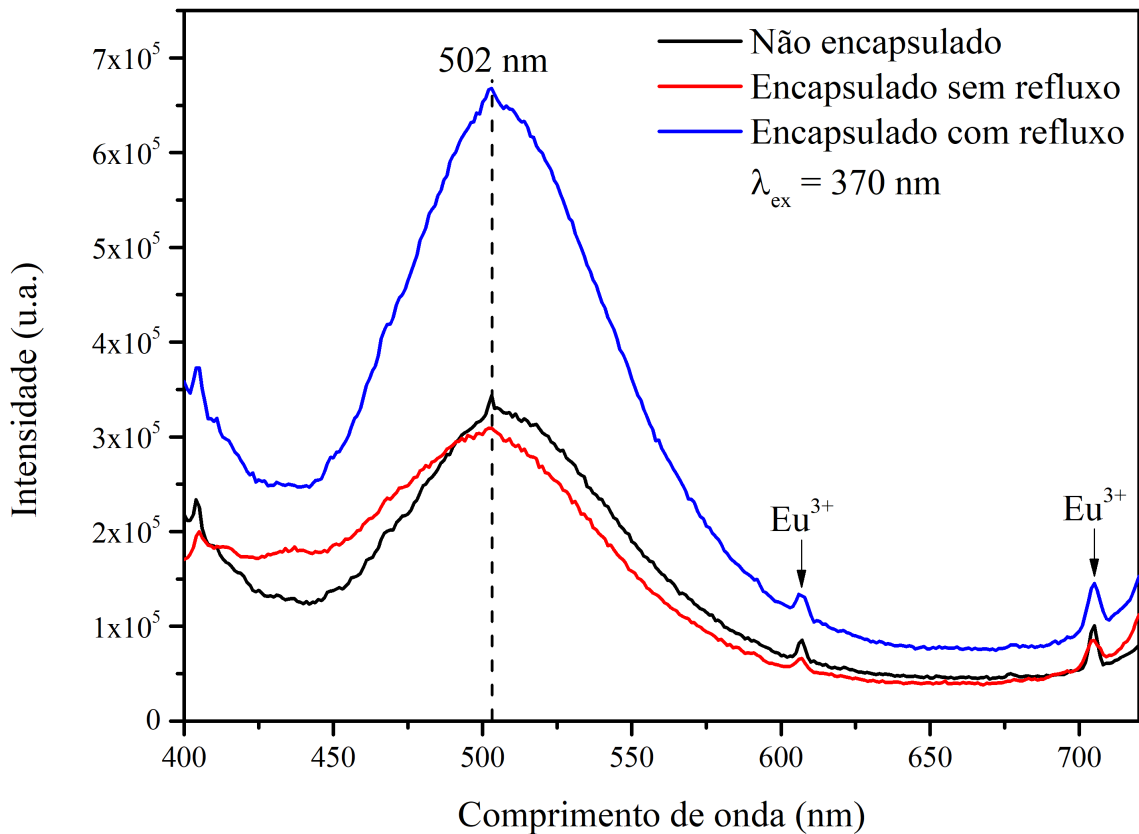


Observou-se um leve desvio no espectro de emissão – de 26 nm – comparado à Mothudi *et al.* (2009). Os desvios dos espectros em relação a outros trabalhos (KIM, 2021; MOTHUDI *et al.*, 2009) são justificados pela mudança que as rotas de síntese provocam no efeito do campo cristalino do Eu^{2+} .

A configuração excitada $4f^65d^1$ do Eu^{2+} é muito sensível às mudanças na vizinhança, enquanto que a configuração $4f^7$ em estado fundamental é menos sensível a mudanças no meio devido a blindagem dos orbitais fechados 5s e 5p. Portanto, a mistura entre esses dois estados

pode estar relacionada ao deslocamento do pico (PENG *et al.*, 2004).

Figura 12: Espectros de emissão de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas.



Já os picos identificados em 610 nm e 705 nm podem ser atribuídos a íons Eu^{3+} que não reduziram. No trabalho de Mothudi *et al.* (2009) estes picos também estão presentes, contudo, com desvios.

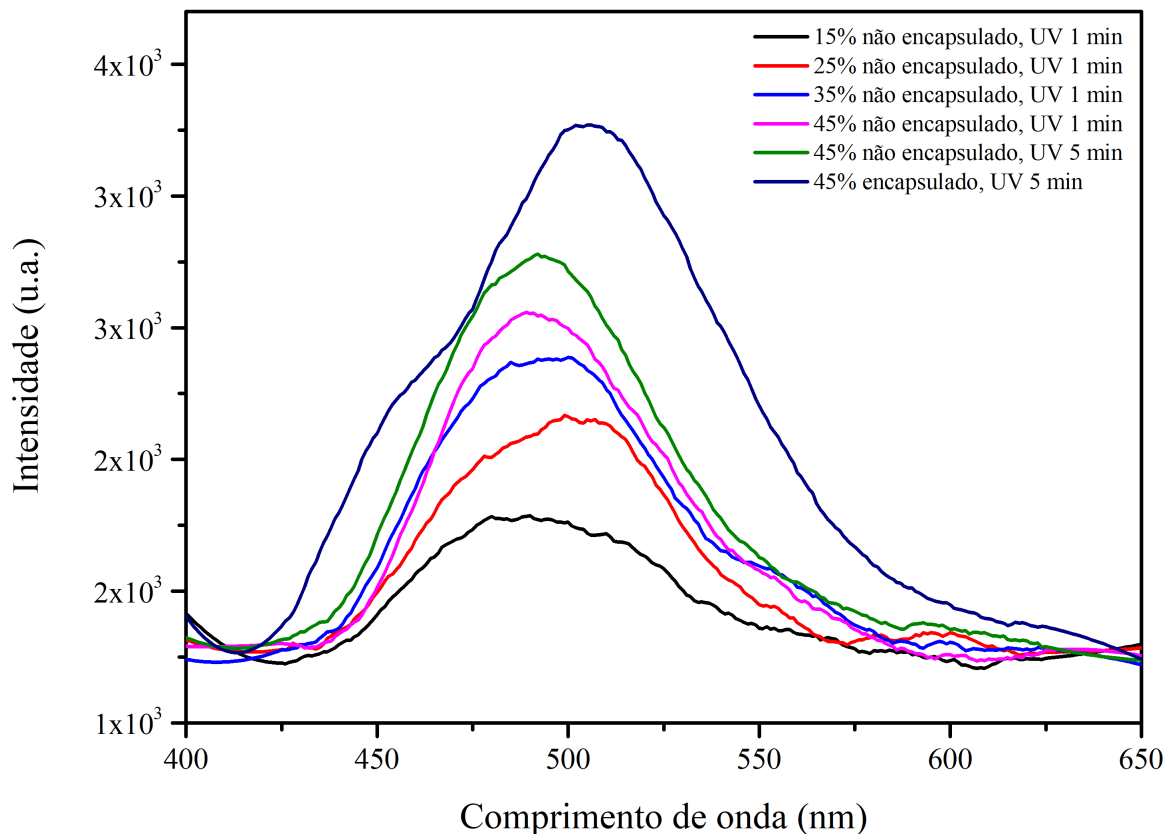
O Eu^{3+} é um íon sensível ao estímulo em 394 nm devido ao nível de energia $^5\text{L}_6$ (CORDONCILLO *et al.*, 2009). Neste estudo, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi excitado em 394 nm para verificar a ocorrência de picos característicos da transição $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$); contudo, verificou-se que esta configuração não se faz presente no espectro de emissão do material. Isso confirma que houve redução predominante do íon európio do estado de oxidação $3+$ para $2+$.

Em amostras encapsuladas, não observou-se deslocamentos horizontais dos picos de intensidade de emissão em relação à amostra não encapsulada, o que indica que o encapsulamento não perturbou a vizinhança dos íons lantanídeos nem a estrutura cristalina do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

A emissão das amostras incorporadas em substrato cimentício (Figura 13) ficou próxima de zero. As emissões da ordem de 2000 a 3000 unidades arbitrárias, como a Figura 13 apresenta, são extremamente baixas, mesmo para visualização a olho nu. Essas medidas foram obtidas após

excitar as amostras com lâmpada UV (400 nm) durante 1 ou 5 minutos, a depender da amostra. De modo geral, uma excitação por maiores períodos de tempo tende a tornar o sinal emitido pelas amostras mais intenso.

Figura 13: Espectros de emissão de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ incorporadas em substrato cimentício.



Este fato se explica pelo mecanismo de formação de pares elétron-buraco que ocorrem no *band gap* do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Os elétrons, ao serem excitados, ocupam estados de maior energia na banda de condução, deixando para trás buracos. Esses elétrons podem interagir com centros de recombinação, caindo em armadilhas (rasas ou profundas), ou retornar para a banda de valência, ou seja, para o seu estado fundamental. Ao fazer isso, eles perdem energia, emitem radiação na região do verde, e preenchem o buraco anteriormente formado. Uma exposição desse material a uma fonte de radiação UV por maiores períodos de tempo faz com que mais elétrons sejam excitados, provocando fosforescência com maior intensidade. O tempo de duração da fosforescência, por outro lado, é atribuído à profundidade das armadilhas. Vale destacar a influência do encapsulamento nas propriedades luminescentes do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Os espectros apresentados pelas Figuras 11 e 12 indicam que a intensidade do sinal varia em função do método de encapsulamento utilizado.

Neste trabalho, o encapsulamento – com e sem refluxo – alterou os espectros de emissão e de excitação das amostras. Tratando-se da excitação, a Figura 11 mostra que ela foi mais intensa para ambos os tipos de encapsulamento. Em contrapartida, o espectro de emissão foi mais intenso para encapsulamento com refluxo e menos intenso para encapsulamento sem refluxo. Esta observação vai de encontro com resultados da literatura (GUO *et al.*, 2007) que apontam redução na eficiência luminescente devido ao encapsulamento.

Apesar disso, relatos de que o encapsulamento promove melhoria nas propriedades luminescentes do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ podem ser encontrados. Zhu *et al.* (2009a) verificaram melhoria do sinal em amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sintetizadas pelo método do estado sólido e encapsuladas com ácido fosfórico. Em outro trabalho, Zhu *et al.* (2009b) encapsularam o mesmo material com fosfato de trietilo, e verificaram melhoria no sinal de amostras encapsuladas a 200 °C e 240 °C. Entretanto, não foram encontrados estudos de encapsulamento com partículas de nanosférica de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ obtido pela síntese da combustão, que relatassem uma melhoria na eficiência luminescente devido ao encapsulamento.

Medidas do tempo de vida das amostras puras foram conduzidas no espectrofluorímetro. No equipamento, as amostras excitadas em comprimento de onda de 350 nm foram posicionadas para obtenção do espectro de emissão. Os picos desses espectros foram agrupados no gráfico da Figura 14.

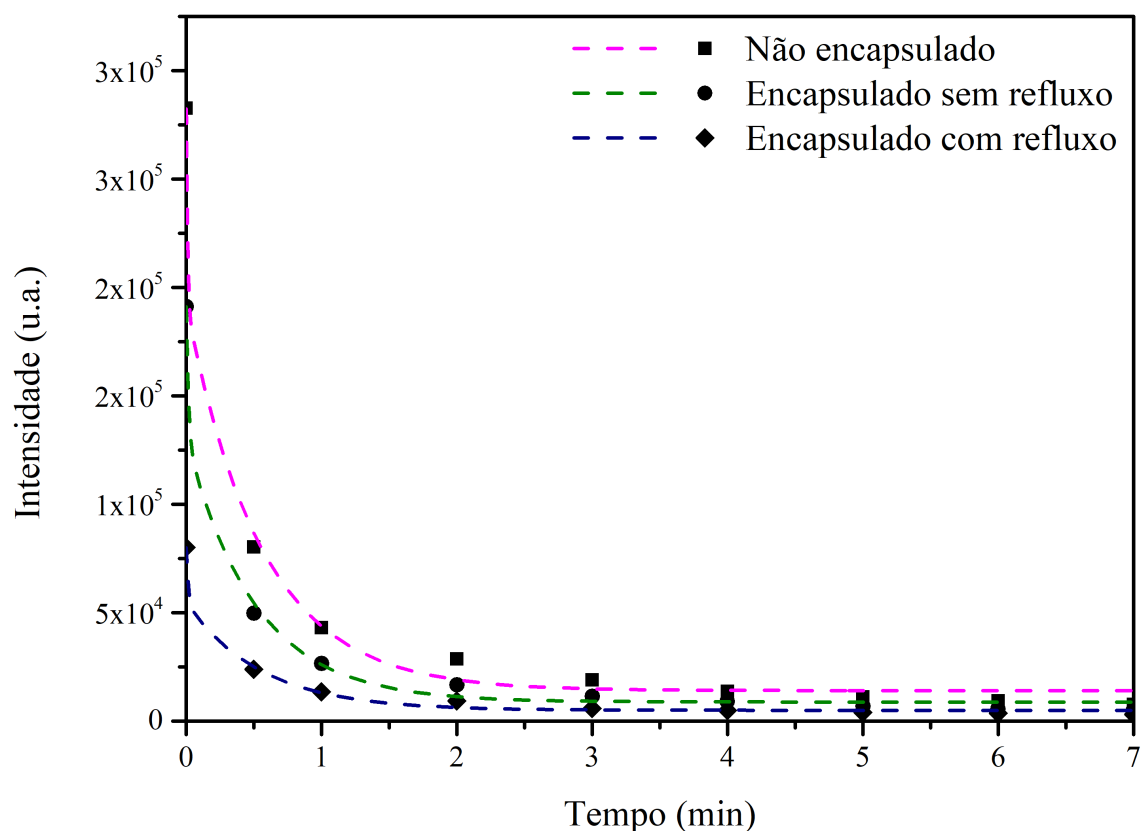
No tempo zero, as amostras emitem com alta intensidade, entretanto, decaem exponencialmente com o tempo. Após 1 minuto, as amostras apresentam tendência de linearidade na intensidade do sinal, com redução de quase 80% de intensidade da emissão. A medição do tempo de vida de amostras incorporadas não foi possível, uma vez que a intensidade desses materiais mostrou-se desprezível, conforme mostra a Figura 13.

Os parâmetros das curvas de decaimento foram reproduzidos a partir de 9 medidas de intensidade do sinal. Com a função de *fitting* exponencial do *software* OriginPro, os parâmetros τ_1 , τ_2 e τ_3 que representam o tempo de vida, e os parâmetros A_1 , A_2 , A_3 e I_0 , que são constantes, foram obtidos para determinar a intensidade do sinal I para qualquer tempo, através da expressão para decaimento exponencial de terceira ordem (eq. 3).

$$I = I_0 + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (3)$$

Os parâmetros utilizados foram compilados na Tabela 3. Os parâmetros τ_x ($x = 1, 2, 3$) representam, cada um, parcelas da ordem de decaimento do tempo de vida do sinal. O primeiro,

Figura 14: Tempo de vida de amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ não incorporadas.



representa o decaimento abrupto que ocorre nos primeiros instantes (neste caso, até 30 s); o segundo, a mudança de direção da curva; o terceiro, a tendência linear da curva, que constitui a fosforescência (emissão por um longo período de tempo) (MOTHUDI *et al.*, 2009).

Tabela 3: Parâmetros da equação de decaimento de terceira ordem.

Amostra	I_0	A_1	A_2	A_3	τ_1	τ_2	τ_3
NE ¹	14030,91	88919,44	88919,44	90535,76	0,56003	0,56003	0,00968
ESR ²	8780,39	60439,83	60480,80	61357,22	0,50635	0,52331	0,01655
ECR ³	4944,13	24865,58	24866,43	25172,43	0,55097	0,55206	0,01386

¹Não encapsulado; ²encapsulado sem refluxo; ³encapsulado com refluxo.

Conforme o que apresenta a Figura 14, a intensidade de emissão das amostras encapsuladas apresentou redução em relação a amostra pura (não encapsulada). No entanto, a excitação foi feita com comprimento de onda diferente (350 nm) da medida do espectro de emissão o que pode estar relacionado com a inversão dos tempos de fosforescência.

4.4 DISCUSSÃO

A literatura possui uma quantidade expressiva de estudos que apresentam materiais luminescentes em atividade plena quando são incorporados em cimento. Aqui, entretanto, este foi o maior desafio. A incorporação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ na pasta de cimento inibiu substancialmente a propriedade fosforescente do material. Embora seja possível observar a emissão de luz verde após excitação com lâmpada UV a olho nu, o material apresentou tempo de vida muito mais curto que as amostras puras, e com intensidade inicial muito menor. O espectrofluorímetro não foi capaz de detectar os espectros de emissão dessas amostras sozinho, sendo necessário realizar uma excitação prévia dos corpos de prova por 1 minuto.

Observou-se, também, que o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ imerso em água apresenta perda quase total de fosforescência, quando observado a olho nu. Apesar disso, após secagem em estufa, o mesmo material volta a apresentar sua propriedade inicial. A literatura insiste em justificar a perda de luminescência dessa classe de materiais com a hidrólise. Caso o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ estivesse sobre os efeitos da hidrólise, seria esperada a separação estrutural nas partes carregadas Sr^{2+} e $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$. Logo, a reconstrução do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ em sua condição inicial seria improvável, visto que os íons lantanídeos, se inicialmente coordenados, poderiam apresentar grandes alterações nos espectros de emissão em virtude de mudanças de simetria local e, até mesmo, do número de coordenação.

Simples testes de pH são incapazes de capturar com precisão a hidrólise associando-a à dissociação do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, quanto mais quantificá-la. Entretanto, podemos inferir, numa primeira hipótese, que o pH básico das amostras resulta da dissociação de ânions OH^- das moléculas de água após coordenarem os cristais de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

O cimento Portland necessita de água para iniciar as reações que provocam o seu endurecimento. A etringita, produto cristalino oriundo das reações em cadeia das fases silicato, aluminato e ferroaluminato do cimento, é formada nos primeiros minutos de hidratação e utiliza água para sua formação. Visto isso, fica questionável se o próprio aluminato não é consumido durante essas reações ou se, na superfície, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ coordena a água adsorvida, provocando a perda generalizada da fosforescência.

Conforme relata Wang *et al.* (2021b), o tamanho dos grãos do pó de aluminato influencia significativamente nas propriedades luminescentes das amostras. Existe uma relação clara entre tamanho dos grãos e intensidade do sinal emitido. Conforme o cálculo do tamanho de cristalito na seção 4.1, é esperado que o tamanho do grão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ possua 54 nm de diâmetro.

O tamanho da partícula de cimento é da ordem de 30 μm (BENTZ *et al.*, 1999), enquanto que a distribuição de tamanho de partícula (D_{90}) é menor que 36 μm (BENTZ *et al.*, 2012).

Considerando que seja válida a observação teórica acerca do tamanho de cristalito, é possível afirmar que as partículas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ são menores (cerca de 1000 vezes) que as partículas de cimento. Sendo assim, é possível que as partículas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foram recobertas pelas partículas de cimento na etapa de incorporação.

Tratando-se da interação com o meio aquoso, as moléculas de água possuem níveis vibracionais próprios que podem ser responsáveis pela dissipação da radiação recebida. Ao invés de absorvê-la e liberá-la em forma de radiação em outro comprimento de onda, é possível que essas moléculas dissipem a energia por vibrações.

Nesse contexto, é provável que ocorra a transferência de energia do íon európio para moléculas de água próximas, resultando em perda de energia por processos vibracionais. Uma possibilidade é que a energia liberada na transição entre os estados ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_6$, por exemplo, que corresponde a aproximadamente 12.234 cm^{-1} , seja absorvida por duas ou até três moléculas de água adjacentes com transição não radiativa de fônon.

Holzer *et al.* (2014) realizaram cálculos envolvendo complexos formados por íons de Eu^{3+} e moléculas de água. Neste estudo, constatou-se que a ligação com água altera a divisão dos níveis de energia do Eu^{3+} . Operações estruturais, como a mudança de simetria causada por rotação das moléculas de água, altera os desdobramentos de spin-órbita, mesmo que pouco. Além disso, se for modificado o número de coordenação, os níveis de energia do íon Eu^{3+} também são alterados.

Essas hipóteses, entretanto, necessitam de investigações mais aprofundadas, a fim de isolar variáveis e facilitar um entendimento de causa e efeito. Para um estudo mais objetivo, as etapas abordadas neste trabalho (síntese, encapsulamento e incorporação) devem ser trabalhadas individualmente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi sintetizado com sucesso via método da combustão. O aspecto poroso do material, obtido ao final da queima, deveu-se, principalmente, à formação de gases oriundos dos nitratos precursores. Comparando com fichas cristalográficas, identificou-se a formação predominante da fase SrAl_2O_4 e, em menor proporção, da fase $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$.

Os dopantes, ao se acomodarem na estrutura do aluminato, conferiram ao produto a propriedade de fosforescência. Com excitação em 370 nm, as amostras emitiram na região do verde (502 nm), confirmando o resultado obtido por outros trabalhos que utilizaram o mesmo método.

O encapsulamento do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi realizado de duas formas – com refluxo (usando o condensador de Liebig) e sem refluxo. A intensidade do sinal luminescente do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foi acentuada no encapsulamento com refluxo. Por outro lado, o encapsulamento sem refluxo levou a um pH mais baixo e uma menor intensidade luminescente comparado ao material encapsulado com refluxo.

Foi observada uma redução substancial na luminescência das amostras submergidas em água. Entretanto, após secagem, observou-se sua restauração, quase que em totalidade. Isso indica que a interação com a água influencia na emissão de radiação pelos íons lantanídeos. Não somente, podemos ainda afirmar que a água não degrada totalmente esta propriedade.

A incorporação das amostras em substrato cimentício mostrou-se ineficaz em termos de aplicação. Entretanto, observou-se que uma maior concentração de pó incorporado traz sinais de maior intensidade.

6 PERSPECTIVAS

– Explicar os mecanismos de formação de defeitos pontuais, através dos dopantes, por modelagem computacional e, através disso, investigar como a co-dopagem causa a fosforescência.

– Após solucionados os problemas enfrentados neste trabalho (compatibilidade com água e proteção contra o pH básico, por exemplo), realizar um estudo de viabilidade econômica, tanto da etapa de síntese, quanto da etapa de incorporação. Ainda na síntese, avaliar se há uma concentração de dopantes específica para materiais obtidos pelo método da combustão.

– Estudar materiais que possam ser excitados em comprimentos de onda maiores, próximas da região visível, para potencializar a utilização do composto em áreas externas (de forma que possa absorver maiores faixas do espectro eletromagnético dos raios solares).

– Determinar, experimentalmente, a concentração de íons Eu^{2+} e Eu^{3+} em amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ obtidas via síntese da combustão.

– Verificar se a atmosfera redutora causada pelos nitratos metálicos é suficiente para a redução majoritária dos íons de Eu.

– Obter o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ com camada vítrea protetora por meio de tratamento térmico. Espera-se, neste caso, que a amostra mantenha-se inerte em relação à água.

– Identificar, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), se ocorreu a formação predominante de sílica cristalina ou amorfa.

– Verificar os efeitos da carbonatação do cimento no pH da pasta ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ incorporado em cimento). A carbonatação tende a reduzir o pH do cimento de 12 para valores próximos de 9.

– Identificar como o tipo de síntese afeta a vizinhança do íon lantanídeo. Este fato é apresentado quando se compara os espectros de um mesmo composto obtido por rotas diferentes de síntese.

– Verificar a área superficial e porosidade com o método ASAP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AICH, N. *et al.* Triboluminescence for distributed damage assessment in cement-based materials. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Sage Publications Sage UK: London, England, v. 24, n. 14, p. 1714–1721, 2013.
- AITASALO, T. *et al.* Effect of temperature on the luminescence processes of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 38, n. 4-6, p. 727–730, 2004.
- AOKI, T. Photoluminescence spectroscopy. *Characterization of Materials*, Wiley Online Library, p. 1–12, 2002.
- BENTZ, D. P. *et al.* Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 42, n. 2, p. 404–409, 2012.
- BENTZ, D. P. *et al.* Effects of cement particle size distribution on performance properties of portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 29, n. 10, p. 1663–1671, 1999.
- BI, Y. *et al.* Preparation and characterization of luminescent road-marking paint. *International Journal of Pavement Research and Technology*, Springer, v. 14, p. 252–258, 2021.
- BLASSE, G. B. A. Fluorescence of Eu^{2+} -activated alkaline-earth aluminates. *Phillips Research Reports*, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, v. 23, p. 201–206, 1968.
- BULLOUGH, J. D.; DONNELL, E. T.; REA, M. S. To illuminate or not to illuminate: Roadway lighting as it affects traffic safety at intersections. *Accident Analysis & Prevention*, Elsevier, v. 53, p. 65–77, 2013.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CASTRO, M.; JARA, A. J.; SKARMETA, A. F. Smart lighting solutions for smart cities. In: IEEE. *2013 27th International Conference on Advanced Information Networking and Applications Workshops*. [S.l.], 2013. p. 1374–1379.
- CHIATTI, C.; FABIANI, C.; PISELLO, A. L. Long persistent luminescence: A road map toward promising future developments in energy and environmental science. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 51, n. 1, p. 409–433, 2021.
- CHITHAMBO, M. L.; WAKO, A.; FINCH, A. Thermoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$: Kinetic analysis of a composite-peak. *Radiation Measurements*, Elsevier, v. 97, p. 1–13, 2017.
- CORDONCILLO, E. *et al.* New insights in the structure–luminescence relationship of $\text{Eu}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 484, n. 1-2, p. 693–697, 2009.
- DANG, J. *et al.* Characteristics analysis of long afterglow phosphor with SiO_2 coating and evaluation its influence on the properties of self-luminescent cement-based materials. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 407, p. 133402, 2023.
- DENAULT, K. A. *et al.* Average and local structure, debye temperature, and structural rigidity in some oxide compounds related to phosphor hosts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 7, n. 13, p. 7264–7272, 2015.

- DUTCZAK, D. *et al.* Eu^{2+} luminescence in strontium aluminates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 23, p. 15236–15249, 2015.
- EMELINE, A. *et al.* Spectroscopic and photoluminescence studies of a wide band gap insulating material: Powdered and colloidal ZrO_2 sols. *Langmuir*, ACS Publications, v. 14, n. 18, p. 5011–5022, 1998.
- FABIANI, C.; CHIATTI, C.; PISELLO, A. L. Development of photoluminescent composites for energy efficiency in smart outdoor lighting applications: An experimental and numerical investigation. *Renewable Energy*, Elsevier, v. 172, p. 1–15, 2021.
- FU, Z. *et al.* Band structure calculations on the monoclinic bulk and nano- SrAl_2O_4 crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 178, n. 1, p. 230–233, 2005.
- FU, Z. *et al.* Combustion synthesis and luminescence properties of nanocrystalline monoclinic $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 395, n. 4-6, p. 285–289, 2004.
- GALLAWAY, T.; OLSEN, R. N.; MITCHELL, D. M. The economics of global light pollution. *Ecological Economics*, Elsevier, v. 69, n. 3, p. 658–665, 2010.
- GAO, Y. *et al.* Study on properties and mechanisms of luminescent cement-based pavement materials with super-hydrophobic function. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 165, p. 548–559, 2018.
- GILLILAND, G. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 18, n. 3-6, p. 99–399, 1997.
- GÜLTEKIN, S. *et al.* Structural and optical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by flame spray pyrolysis technique. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 206, p. 59–69, 2019.
- GUO, C. *et al.* Study on the stability of phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ in water and method to improve its moisture resistance. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 106, n. 2-3, p. 268–272, 2007.
- GUO, R.; LIU, S. Design and experiment of self-luminescent asphalt-based pavement materials. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 342, p. 127991, 2022.
- GUPTA, I. *et al.* Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review. *Ceramics International*, Elsevier, v. 47, n. 14, p. 19282–19303, 2021.
- HAN, S.-D. *et al.* Preparation and characterization of long persistence strontium aluminate phosphor. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 128, n. 3, p. 301–305, 2008.
- HE, B. *et al.* Characteristics analysis of self-luminescent cement-based composite materials with self-cleaning effect. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 225, p. 1169–1183, 2019.
- HÖLSÄ, J. *et al.* Electronic structure of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ persistent luminescence material. *Journal of Rare Earths*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 550–554, 2009.
- HOUSE, W. A.; ORR, D. R. Investigation of the pH dependence of the kinetics of quartz dissolution at 25 °C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 88, n. 2, p. 233–241, 1992.

- IANOŞ, R. *et al.* Solution combustion synthesis of strontium aluminate, SrAl₂O₄, powders: Single-fuel versus fuel-mixture approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 2, p. 1150–1157, 2016.
- IQBAL, M. J.; FAROOQ, S. Effect of doping of divalent and trivalent metal ions on the structural and electrical properties of magnesium aluminate. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 136, n. 2-3, p. 140–147, 2007.
- KIM, D. Recent developments in lanthanide-doped alkaline earth aluminate phosphors with enhanced and long-persistent luminescence. *Nanomaterials*, MDPI, v. 11, n. 3, p. 723, 2021.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P.; SONS, J. W. . *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 9788126535187.
- KOUSIS, I. *et al.* Phosphorescent-based pavements for counteracting urban overheating—A proof of concept. *Solar Energy*, Elsevier, v. 202, p. 540–552, 2020.
- LEE, H. M. *et al.* Ultra-thin polymer-encapsulation of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphor for enhanced hydrolytic resistance. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Springer, v. 39, n. 9, p. 2548–2554, 2022.
- LI, P. *et al.* Luminous and bonding performance of self-luminescent cementitious coatings based on white cement and geopolymer. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 362, p. 129814, 2023.
- MANTIA, F. P. L. *et al.* Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 145, p. 79–92, 2017.
- MATSUZAWA, T. *et al.* A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 143, n. 8, p. 2670, 1996.
- MCKITTRICK, J. *et al.* The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*, Elsevier, v. 19, n. 4, p. 169–172, 1999.
- MOTHUDI, B. M. *et al.* Photoluminescence and phosphorescence properties of MA₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 404, n. 22, p. 4440–4444, 2009.
- NAEEM, M. *et al.* Application of strontium aluminate europium and dysprosium doped in cement mortar as a luminescent material for the maintenance of green environments. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, American Society of Civil Engineers, v. 27, n. 1, p. 04022032, 2023.
- PALILLA, F. C.; LEVINE, A. K.; TOMKUS, M. R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MA₂O₄ activated by divalent europium. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 115, n. 6, p. 642, 1968.
- PARAUHA, Y. R.; SAHU, V.; DHOBLE, S. J. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 267, p. 115054, 2021.

- PAVESI, L.; GUZZI, M. Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 75, n. 10, p. 4779–4842, 1994.
- PENG, T. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ phosphor nanoparticles. *Materials Letters*, Elsevier, v. 58, n. 3-4, p. 352–356, 2004.
- PÖLLMANN, H. Calcium aluminate cements—Raw materials, differences, hydration and properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, v. 74, n. 1, p. 1–82, 2012.
- POTHUKUCHI, K. City light or star bright: A review of urban light pollution, impacts, and planning implications. *Journal of Planning Literature*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 36, n. 2, p. 155–169, 2021.
- PTÁČEK, P. *et al.* Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 7, p. 9971–9979, 2014.
- QI, T. *et al.* Improved water resistance of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor directly achieved in a water-containing medium. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 65, p. 88–94, 2017.
- QIAO, Z.-A. *et al.* Synthesis of mesoporous silica nanoparticles via controlled hydrolysis and condensation of silicon alkoxide. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 21, n. 16, p. 3823–3829, 2009.
- REZENDE, M. dos S. *et al.* Intrinsic defects in strontium aluminates studied via computer simulation technique. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2010. v. 249, n. 1, p. 012042.
- ROJAS-HERNANDEZ, R. *et al.* Designing nanostructured strontium aluminate particles with high luminescence properties. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 6, p. 1268–1276, 2015.
- ROJAS-HERNANDEZ, R. E. *et al.* Long lasting phosphors: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ as the most studied material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 81, p. 2759–2770, 2018.
- SALEEM, M.; BLAISI, N. I. Development, testing, and environmental impact assessment of glow-in-the-dark concrete. *Structural Concrete*, Wiley Online Library, v. 20, n. 5, p. 1792–1803, 2019.
- SANTOS, V. dos *et al.* Monitoring the dynamics of Portland cement hydration through photoluminescence and other correlated spectroscopy techniques. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 252, p. 119073, 2020.
- SHI, M.; LI, Y.; SHI, J. Fabrication of periclase and magnesium aluminate spinel refractory from washed residue of secondary aluminum dross. *Ceramics International*, Elsevier, v. 48, n. 6, p. 7668–7676, 2022.
- SIKANDAR, M. A. *et al.* Effect of water resistant SiO_2 coated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ persistent luminescence phosphor on the properties of portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 228, p. 116823, 2019.

- STEYN, W. J. van der M. Development of autoluminescent surfacings for concrete pavements. *Transportation Research Record*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 2070, n. 1, p. 22–31, 2008.
- VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 88, n. 6, p. 731–738, 2011.
- VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- VILLA, C.; BREMOND, R.; SAINT-JACQUES, E. Assessment of pedestrian discomfort glare from urban LED lighting. *Lighting Research & Technology*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 49, n. 2, p. 147–172, 2017.
- VITOLA, V. *et al.* Recent progress in understanding the persistent luminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Materials Science and Technology*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 35, n. 14, p. 1661–1677, 2019.
- WANG, W. *et al.* Properties analysis of self-luminous cement-based materials with different colors and their visual comfort evaluation on pavement. *Solar Energy*, Elsevier, v. 247, p. 214–227, 2022.
- WANG, W. *et al.* Cement filled with phosphorescent materials for pavement: Afterglow decay mechanism and properties. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 284, p. 122798, 2021.
- WANG, W. *et al.* Self-luminescent cement-based composite materials: Properties and mechanisms. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 269, p. 121267, 2021.
- WIESE, A. *et al.* Assessing performance of glow-in-the-dark concrete. *Transportation Research Record*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 2508, n. 1, p. 31–38, 2015.
- XIAO, Q. *et al.* Synthesis and luminescence properties of needle-like $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor via a hydrothermal co-precipitation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 71, n. 7, p. 1026–1030, 2010.
- XIAO, Y. *et al.* Use of luminescent-glass aggregates for the production of decorative architectural mortar. *Journal of Building Engineering*, Elsevier, v. 50, p. 104233, 2022.
- XU, J.; TANABE, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 205, p. 581–620, 2019.
- YU, X. *et al.* The influence of some processing conditions on luminescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ nanoparticles produced by combustion method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 58, n. 6, p. 1087–1091, 2004.
- ZHU, Y. *et al.* Luminescence enhancing encapsulation for strontium aluminate phosphors with phosphate. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 113, n. 2-3, p. 721–726, 2009.
- ZISSIS, G. Sustainable lighting and light pollution: A critical issue for the present generation, a challenge to the future. *Sustainability*, MDPI, v. 12, n. 11, p. 4552, 2020.