

CRESCIMENTO DE MESOCRISTAIS FOTÔNICOS APLICADO A UM COMPÓSITO DE BaHfO₃ E NYLON-6

PAOLA GAY DOS SANTOS¹; MÁRIO LÚCIO MOREIRA²:

¹Universidade Federal de Pelotas – paolagaydossantos@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O Zirconato Hafnato de Bário (BZHO) é um composto pertencente ao grupo das perovskitas, que são conhecidas como estruturas ABO₃, sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico, designado como formador de rede.

Materiais de estruturas perovskitas são amplamente estudados devido as suas propriedades favoráveis na aplicação tecnológica, como fotoluminescência, piezoelectricidade, ferroelectricidade, magnetoresistência dentre outras. Além disso, as perovskitas podem ser obtidas pelo método hidrotérmico assistido por microondas (HAM).

A perovskita Zirconato de Bário BaZrO₃ (BZO), é um óxido cerâmico, de estrutura cúbica com um “band-gap” da ordem de 5 eV, e é um composto interessante por apresentar propriedades luminescentes à temperatura ambiente. Este composto quando dopado com Háfio (Hf) em solução sólida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), fortalece suas propriedades luminescentes. O interesse na síntese por HAM vem do fato deste método ter se mostrado eficiente no controle do tamanho, distribuição e morfologia em escala nanométrica das amostras sintetizadas.

Um dos pontos mais relevantes do trabalho se refere ao potencial de aplicação deste composto como um detector de radiação ionizante em tempo real, visto que a emissão luminosa que ele emite, ocorre poucos segundos após a sua excitação.

Do ponto de vista das propriedades óticas, o BZO possui propriedades fotoluminescentes (capacidade que um material apresenta em emitir luz, após ter sido excitado por algum tipo de radiação eletromagnética) e o BHO possui emissões radioluminescentes. Os estudos das propriedades luminescentes de zirconatos ainda são pouco encontradas na literatura, o que motiva a produção e investigação desse material

2. METODOLOGIA

A amostra BaZr_{1-x}Hf_xO₃ (0,0 ≤ X ≤ 16,0 %) na forma de pó foram sintetizadas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas HAM.

Para síntese das amostras BZHO foram realizados os seguintes passos: No copo reacional (recipiente de Teflon®), a solução foi diluída em 50 ml de água destilada e deionizada, sendo então dissolvido o tetra cloreto de háfio (HfCl₄). A variação da quantidade de Hf foi realizada mantendo a relação molar Ba: (Zr+Hf) igual a 1 : 1. Após dez minutos, adicionou-se 50 ml da solução KOH (6M). Antes de inserir a solução no forno, a mesma foi mantida sob agitação vigorosa á 50° C, a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos carbonatos. Após esse procedimento o copo reacional contendo a solução precursora foi inserido dentro da célula reacional, a qual foi introduzida no forno HAM.

Os parâmetros utilizados nesse processo foram à temperatura de 140° C, taxa de aquecimento de 140° C/ 1 minuto e tempo de patamar de 160 minutos. Após a obtenção da solução desejada, seu conteúdo foi lavado diversas vezes de forma alternada, entre água destilada e álcool isopropílico, até atingir um PH neutro. As amostras lavadas foram submetidas a uma centrifugação de 4000 Rpm's durante 5 minutos para obter a co-precipitação do pó; as amostras foram secas a uma temperatura de 80° C durante 12 horas, possibilitando assim, obter os pós sem resíduos orgânicos e completamente secos.

Após a adequação dos pós em função da concentração de Hf e do estudo estrutural e eletrônico dos pós, adotou-se a composição da amostra de BZHO com 16 % mol de Hf como sendo a mais adequada para a produção dos compósitos. Então preparou-se uma solução a base de Ácido Fórmico e poliamida 6 (Nylon®), que após a sua homogenização, por um processo de dissolução adicionou-se o pó de BZHO na solução, obtendo uma suspensão.

Esta suspensão ficou sob agitação vigorosa até o pó estar homogeneamente distribuído no solvente, apresentando uma aparência leitosa. Os substratos poliméricos utilizados na produção dos compósitos são confeccionados a base de poliamida 6.6 (Technyl®), que se encontra dentro da classe dos polímeros termoplásticos de alta resistência. Os substratos utilizados como matriz para a obtenção dos compósitos, foram os discos usinados com uma espessura de 3 mm e diâmetro de 2,5 cm.

Em uma próxima etapa, realizou-se à limpeza dos substratos utilizados, os quais mergulhados por inteiro em um béquer contendo álcool isopropílico foram mantidos no ultrasom durante 30 minutos. Após a secagem dos substratos, com o uso de uma pipeta, gotejou-se a suspensão contendo as partículas de BZHO sobre os substratos poliméricos, pré- aquecidos à 50°C por uma placa de aquecimento. Os compósitos foram produzidos com deposições sucessivas da suspensão, entre intervalos de 30min.

Ao final do processo de gotejamento, os compósitos foram submetidos a um tratamento térmico em uma estufa elétrica com atmosfera de ar a 50° C por 3 dias, a fim de volatilizar por completo os resíduos líquidos presentes no material.

Foi realizada a caracterização dos compósitos, através de técnicas como a Espectroscopia do Infravermelho, Raman, MEV, Fotoluminescência, entre outras. Essas caracterizações darão respostas quanto à impregnação do pó, emissões luminescentes e micrografias que mostraram se houve sucesso na formação do corpo sólido desejado.

Além de compreender as características dos compósitos já produzidos, novas impregnações serão realizadas com soluções a base de ácido fórmico com maiores concentrações do pó de BZHO-16% Hf junto à matriz polimérica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das emissões fotoluminescentes (FL) das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf) e BZO puro, foram importantes para a escolha do pó utilizado na produção dos compósitos. Na figura 1 estão apresentados os resultados de FL das amostras que foram excitados por um comprimento de onda de 350 nm (3,52 eV). O aspecto geral dos espectros apresentados são as bandas largas cobrindo uma boa parte do espectro de luz visível ($\lambda \approx 400$ a 700 nm). Para o composto BZO dopado com Hf, percebe-se claramente o aumento da intensidade de emissão FL, respectivamente com o aumento da concentração do dopante no composto. Os picos de emissão das amostras (BZHO-1 a 16% de Hf) são deslocados de aproximadamente 40 eV em relação ao BZO puro.

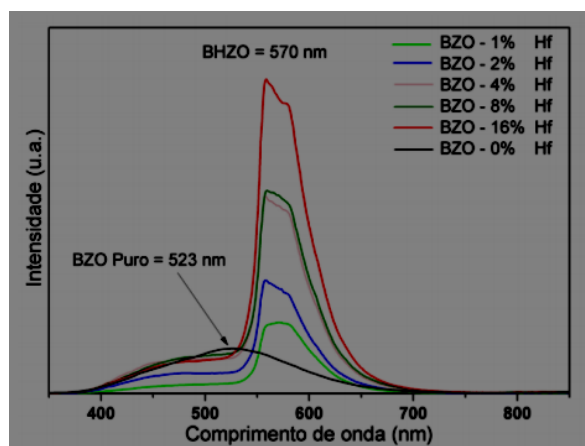


Figura 1: emissão fotoluminescentes das amostras

Foi feito um difratograma de raios X dos compósitos preparados com as amostras de pó (BZHO-16%Hf) que está apresentado na figura 2.

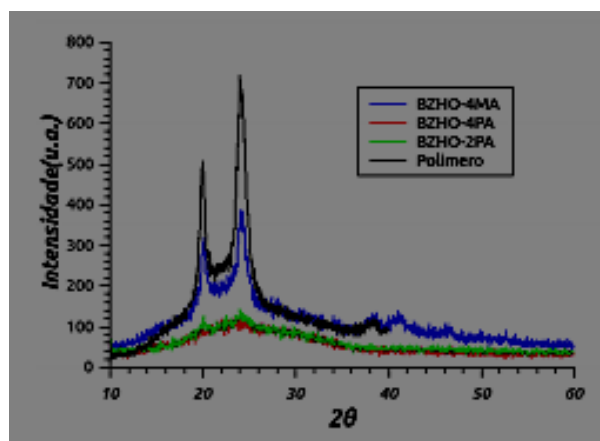


Figura 2: difratograma de raios X dos compósitos

Percebe-se no difratograma que a matriz polimérica pura apresenta dois picos salientes em torno dos 20 e 25°. A amostra BZHO-4MA, que contém 4 gramas de pó e alta concentração de ácido fórmico, também apresenta dois picos relevantes em torno de 20 e 25° correspondentes aos picos apresentados pela matriz polimérica pura, indicando assim que, mantém os aspectos cristalográficos da matriz polimérica. Este resultado está relacionado com a maior quantidade de ácido fórmico na amostra, já que este promove maior corrosão na matriz polimérica e a quantidade de pó introduzida na matriz é maior. Como o comprimento de penetração dos raios X é relativamente baixo, a incidência ocorre de uma forma muito superficial, coletando dados apenas da superfície e não do material como um todo, mostrando que a difração superficial corrobora com os difratômetros da matriz pura.

Analisando os difratogramas das amostras BZHO-4PA, que contém 4 gramas de pó com baixa concentração de ácido fórmico, e a amostra BZHO-2PA, que contém 2 gramas de pó com baixa concentração de ácido fórmico, percebe-se que, ambas não apresentam picos de difração correspondentes as outras amostras. A interpretação para esses dois resultados está relacionada com as soluções utilizadas na preparação dessas duas amostras. A solução com baixo

percentual de ácido fórmico, impossibilita um bom processo de corrosão da matriz, fazendo com que o óxido cerâmico dos compósitos junto ao Nylon não adentre no material, impossibilitando o processo de polimerização. Assim a presença do pó junto com a do ácido fórmico e do Nylon R na superfície da matriz polimérica, gera uma substância amorfa não indicando picos de difração.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos são preliminares, estamos estudando novas soluções a base de ácido fórmico com maiores concentrações de (BZHO-16%HF), mas entendemos os resultados obtidos até agora como satisfatórios; o bom comportamento luminescente dos compósitos torna esse material um candidato com elevando potencial de aplicação tecnológica. A metodologia desenvolvida para a impregnação do pó de (BZHO-16%Hf) junto à matriz polimérica se mostrou eficiente no processo de produção dos compósitos. Assim essa nova metodologia desenvolvida na produção dos mesmos, gera um novo campo de estudos científicos, como também uma aprimorada técnica dentro das ciências de materiais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Moreira, M. L. **“Titanatos de Alcalinos terrosos: A ordem associada à desordem”**, 2010, Tese de doutorado, São Carlos, USP, SP.