

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS HIDRÓXIDOS NA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS SINTETIZADOS PELO MAH.

SUSANA CRISTINA FISCHER<sup>1</sup>; VANESSA DELFINO KEGLER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fundação Universidade Federal de Rondônia (UNIR) – [susanemfoco@gmail.com](mailto:susanemfoco@gmail.com)

<sup>2</sup>Fundação Universidade Federal de Rondônia (UNIR) – [vanessa.kegler@unir.br](mailto:vanessa.kegler@unir.br)

### 1. INTRODUÇÃO

O Método Hidrotérmico Assistido por Micro Ondas (MAH) consiste em um método de síntese baseado na interação da radiação eletromagnética com a solução. O modelo utilizado para descrever o MAH é conhecido como aquecimento dielétrico nele ocorre dois mecanismos: rotação dipolar e condução iônica (PEREIRA, 2014). Uma estrutura que está sendo constantemente obtida por esse método é a estrutura perovskita, conhecida por apresentar um arranjo estrutural  $ABX_3$ , onde o sítio A é denominado cátion modificador de rede, geralmente ocupado por metais alcalinos terrosos, o sítio B é denominado de cátion formador de rede, geralmente ocupado por metais de transição e o sítio X pode ser ocupado por halogênios ou pelo elemento oxigênio, quando é ocupado pelo oxigênio a estrutura é denominada de óxido perovskita,  $ABO_3$ .

A primeira etapa do método de síntese é dissolver os reagentes em água destilada e deionizada, um desses reagentes é conhecido como agente minerizador. Agente minerizador é um aditivo orgânico ou inorgânico utilizado para promover a solubilidade, sendo o hidróxido de potássio o mais utilizado. A segunda etapa é conhecida como precipitação e consiste em adicionar em um único béquer as três dissoluções realizadas na primeira etapa. A terceira etapa consiste em adicionar a solução ao forno micro-ondas onde a interação da radiação eletromagnética com a solução promoverá a desidratação levando a formação do óxido perovskita. Após a síntese o composto obtido passa por um processo de redução de pH e secagem. Nas sínteses hidrotérmicas os grupos  $OH^-$  possuem um papel essencial na formação das estruturas  $ABO_3$ , pois agem como catalisadores da reação, levando a altas taxas de nucleação (MOREIRA, 2010). Devido a essa importância, observa-se a utilização de quantidades de KOH bem superiores as quantidades dos demais reagentes, Fassbender et al. (2015), Mazzo et al. (2015), Moreira et al (2011), Silva et al (2012) e Moreira et al (2012). Partindo desse pressuposto, pretende mensurar se há necessidade de acrescentar uma quantidade tão superior de hidróxido de potássio.

### 2. METODOLOGIA

A síntese foi realizada no laboratório do grupo de pesquisa CCAF (Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica) da UPEL (Universidade Federal de Pelotas), utilizou-se cloreto de bário ( $BaCl_2$ ), cloreto de háfnio ( $HfCl_4$ ) e hidróxido de potássio (KOH) fornecidos pelo O composto BHO foi sintetizado com duas concentrações de KOH, a primeira síntese utilizou-se 0,12 mol de KOH; 0,01 mol de  $BaCl_2$ ; 0,01 mol de  $HfCl_4$ ; e na segunda 0,18 mol de KOH; 0,01 mol de  $BaCl_2$ ; 0,01 mol de  $HfCl_4$ ; todos dissolvidos em água destilada e deionizada, 0,50ml para KOH; e 0,25 ml para  $BaCl_2$  e  $HfCl_4$ . Ao adicionar a célula ao micro-ondas, define-se os parâmetros de síntese, para a estrutura BHO-12 (hafnato de bário com concentração de 0,12 mol de KOH) e BHO-18 (hafnato de bário com concentração de 0,18 mol de KOH) foram utilizadas a temperatura de 140 °C, por

um período de 20 min, a uma taxa de variação de 10°C/min. Após a síntese foi realizado o processo de redução de pH, sendo centrifugado à 3.500 rpm por 5 minutos, posteriormente iniciou-se o processo de secagem em uma estufa de laboratório com temperatura de 80 °C por um período de 15 horas. Ao final dos processos de síntese preparou-se as amostras para realizar as técnicas de caracterização de Difração de Raios-X (DRX), e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As duas técnicas foram realizadas no CEME-SUL (Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul) da FURG (Universidade Federal do Rio Grande). Para o DRX utilizou-se o aparelho D8 ADVANCE BRUKER, com radiação de cobre (cu) de comprimento de onda  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$  e o MEV utilizou-se o microscópio da marca Jeol, modelo JSM-6610.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro resultado de relevância deste trabalho foi a obtenção do óxido perovskita BHO para as duas concentrações, conforme figura 1. Isso indica que para a obtenção de materiais que possuem estrutura  $\text{ABO}_3$  não é necessário a utilização de grandes quantidades de hidróxido de potássio como estava sendo utilizado nos trabalhos da literatura.



Figura 1-  $\text{BaHO}_3$  obtido pelo MAH.

Porém o fato de obter o composto não implica necessariamente que se trata realmente da fase pura do BHO, para verificar se são mesmo o BHO utiliza-se a difração de raio-X. Ambos os resultados foram comparados com a ficha PDF 24 - 102, figura 2a e 2b, que é a ficha comparativa do hafanato de bário caracterizados com radiação  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

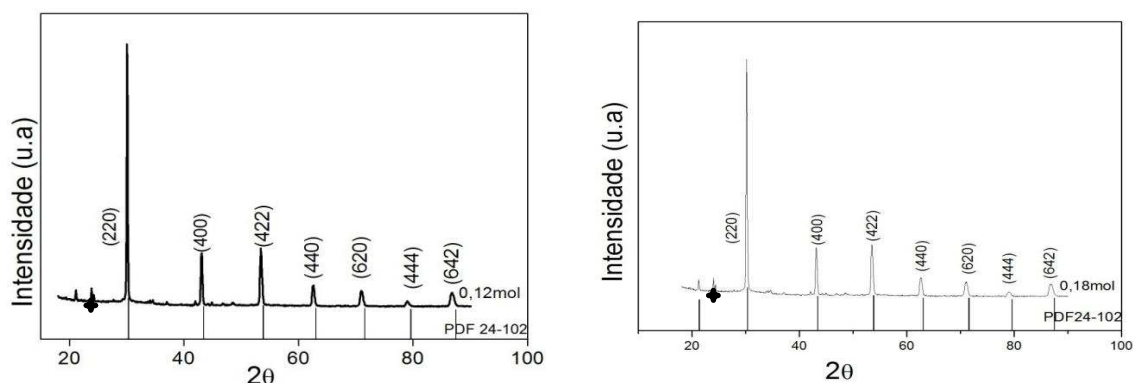


Figura 2 – DRX comparado com a ficha PDF 24-102 (a) BHO-12 e (b) BHO-18.

Os dois sistemas apresentam picos de difração que podem ser indexados a fase cúbica do BHO, com parâmetro de rede  $a=b=c= 8,333 \text{ \AA}$  e grupo espacial Pm-3m. Observa-se que houve a formação da fase de carbonato, essa fase já foi observada em compostos sintetizados pelo MAH Mazzo et al. (2015), Moreira et al (2011), sendo que sua formação pode ser atribuída à adsorção do  $\text{CO}_2$  da atmosfera, Moreira (2010). Além desse fator, o próprio  $\text{BaHfO}_3$  é suscetível a formação do subproduto pois ele já foi identificado em outros métodos de síntese, Ji et al. (2006), Grezer et al (2010), Ye et al. (2011) e Villanueva et al. (2013).

Outro fator que tem que ser considerado é o caráter morfológico, ou seja, comparar se o BHO-12 e o BHO-18 possuem a mesma morfologia que o BHO. A figura 3 mostra os MEV do BHO-12 enquanto que a figura 4 mostra os MEV do BHO-18. Observa-se que ambas possuem superfície rugosa e morfologia semelhante a um hexágono, sendo que no BHO-12 esse caráter hexagonal está mais presente. O BHO descrito pela literatura possui morfologia esférica, ou seja, ao reduzir a quantidade de hidróxido de potássio, obtêm uma pequena mudança no aspecto morfológico. Também observa-se que as esferas não possuem um tamanho padrão.

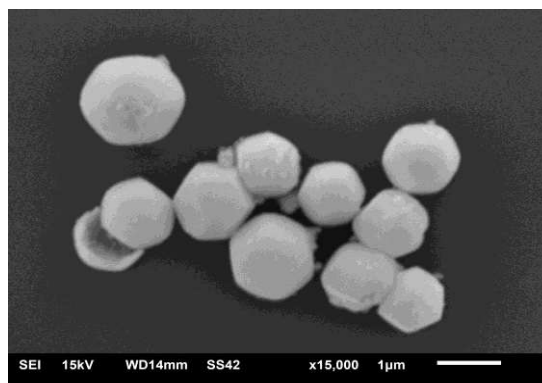
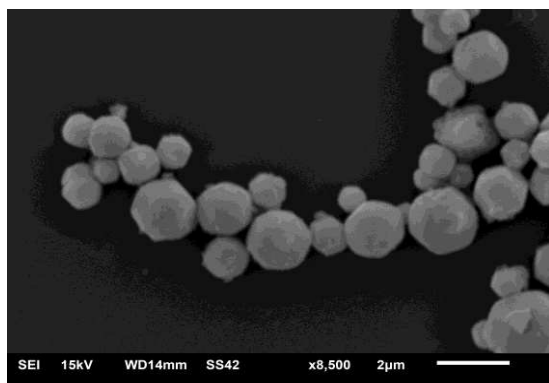


Figura 3- MEV BHO-12.

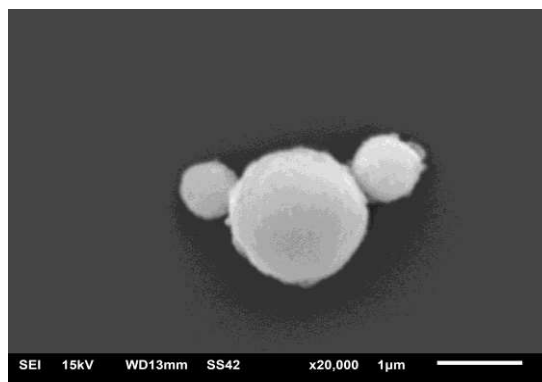
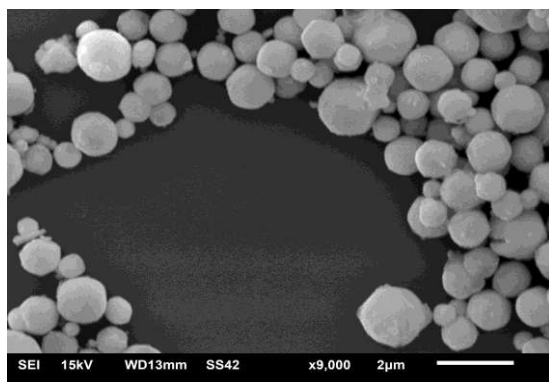


Figura 4- MEV BHO – 18.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, conclui-se que os BHO sintetizados pelo MAH podem ser obtidos utilizando uma quantidade bem menor de KOH. A diminuição na concentração de KOH não promoveu uma mudança estrutural no BHO, pois segundo o DRX, ele continua sendo uma estrutura cúbica e apresenta os mesmos picos de difração. Quanto ao caráter morfológico teve-

se uma pequena alteração, pois ele saiu de uma morfologia esférica para uma mais hexagonal, sendo modificação mais presente no BHO-12.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Fassbender, R. U.; Lilge, T. S.; Cava, S.; Andrés, J.; Da Silva, L. F.; Mastelaro, V. R.; Longo, E.; Moreira, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$  solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.17, n.17, p. 11341-11379, 2015.

Mazzo, T. M.; Nascimento, L.; Gabriela S.; Moreira, M. L.; Avansi, Jr. W.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Influence of titanium precursor on photoluminescent emission of micro-cube-shaped  $\text{CaTiO}_3$ . **Journal of Luminescence**, v.165, p. 130-137, 2015.

Moreira, M. L.; Andrés, J.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. On the reversed crystal growth of  $\text{BaZrO}_3$  decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, v.13, n.19, p.5818-5824, 2011.

Moreira, M. L.; Longo, V. M.; Avansi, J. W.; Ferrer, M. M.; Andres, J.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of  $\text{SrTiO}_3$  nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, n.46, 2012.

Silva, L. F.; Avansi, W.; Moreira, M. L.; Mesquita, A.; Maia, L. J.Q.; Andrés, J.; Longo, E.; Mastelaro, V. Relationship between crystal shape, photoluminescence, and local structure in  $\text{SrTiO}_3$  synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Nanomaterials**, 2012.

Ji, Y.; Jiang, D.; Chen, J.; Qin, L.; Xu, Y.; Feng, T.; Shi, J. Preparation, luminescence and sintering properties of Ce doped  $\text{BaHfO}_3$  phosphors. **Optical Materials, Elsevier**, v. 28, n. 4, p. 436-440, 2006.

Ye, T.; Dong, Z.; Zhao, Y.; Yu, J.; Wang, F.; Guo, S.; Zou, Y. Controllable synthesis and photoluminescence of single-crystalline  $\text{BaHfO}_3$  hollow micro-and nanospheres. **Langmuir, ACS Publications**, v. 27, n. 14, p. 8878-8884, 2011.

Grezer, A.; Zych, E.; Kepinski, L.  $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$  sintered ceramic scintillators. **Radiation Measurements, Elsevier**, v. 45, n. 3, p. 386-388, 2010.

Villanueva-Ibáñez, M.; Hernández-Pérez, M. A.; Rivera A.P. N.; Flores-González, M. A. Polyalcoholic medium synthesis and  $\text{BaHfO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  Perovskite characterization. **Matéria**, v. 18, n.4, p. 1501-1509, 2013.

PEREIRA, S. C. **Propriedade fotoluminescente do  $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Y}_x\text{TiO}_3$  obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas**. 2014. Dissertação (Mestrado) UFG, Universidade Federal de Goiás, campus Catalão,

MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 2010.. Tese (Doutorado), UFScar, Universidade Federal de São Carlos.