

## COMPÓSITO POLIMÉRICO CINTILANTE A BASE DE BaZrO<sub>3</sub> DOPADO COM Hf

RAFAEL UARTH FASSBENDER<sup>1</sup>; PAOLA GAY DOS SANTOS<sup>2</sup>; MÁRIO LÚCIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – uarth.fisica@gmail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – paolagaydossantos@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

O Zirconato de Bário BaZrO<sub>3</sub> (BZO), é um óxido cerâmico que pertence ao grupo funcional das perovskitas ABO<sub>3</sub>, este quando dopado com Háfnio (Hf) em solução sólida pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), potencializa suas propriedades luminescentes. O método hidrotérmico assistido por micro-ondas, baseia-se no acoplamento direto da radiação eletromagnética com as moléculas de água, ocorrendo na região das micro-ondas de 2,45 GHz de frequência. Esse método de síntese, permite obter o Zirconato de Bário a temperaturas da ordem de 140°C e tempos de síntese de 160 minutos, taxas inferiores às reportadas na literatura comparado à outras rotas sintéticas. A escolha do Háfnio como um dopante, é motivada pela sua semelhança química com o Zircônio e com o Bário. Outro bom motivo pela escolha, é que esse elemento apresenta características luminescentes intrínsecas, o que acaba influenciando nas propriedades cintilantes do BZO. Em geral, materiais luminescentes possuem elevada densidade e uma alta massa atômica, facilitando assim a absorção de radiação ionizante para converte-la em luz visível, essa característica é fortemente dependente da morfologia e principalmente da estrutura eletrônica desses materiais. O BZO na sua forma pura ou dopado sintetizado pelo HAM, é a única perovskita que possui intensa emissão luminescente à temperatura ambiente. Esta propriedade está diretamente relacionada com este método de síntese empregado. O interesse nesses materiais encontra-se no cerne da tecnologia moderna, apresentando um potencial de aplicações nas áreas da ótica, microeletrônica, aeroespacial e medicinal.

Neste trabalho, foi avaliado as potencialidades luminescentes do composto Zirconato de Bário dopado com Háfnio impregnado em uma matriz polimérica de Poliamida 6. Os pós cerâmicos nanoestruturados de fase BaZr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> dopada com Hf em (x = 16%) foram produzidos em solução sólida a intermédio do método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM). A matriz polimérica foi obtida a partir da uzinagem de uma barra de Poliamida 6.6 com 2 cm de diâmetro e espessura da ordem de 0,5 cm. Na primeira fase do trabalho, foram realizadas sob diferentes condições as sínteses do composto BZHO, a fim de adequar e escolher a melhor amostra para a impegação na matriz. Nessa fase, o composto em forma de pó cerâmico com estrutura estável e com boa resposta cintilante, foi obtido através de um tempo de síntese de 160 minutos à uma temperatura fixa de 140 °C. A escolha desses parâmetros baseia-se nos estudos realizados por MOREIRA, et, al (2011).

### 2. METODOLOGIA

Para a preparação da solução precursora de BZHO, 0,01 mol do precursor de Zr (ZrOCl<sub>2</sub>8H<sub>2</sub>O) e 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado (BaCl<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O) foram diluídos no copo reacional em 50 ml de água destilada e deionizada. Sendo então dissolvido o tetra cloreto de háfnio (HfCl<sub>4</sub>). A concentração de (HfCl<sub>4</sub>) foi realizada mantendo a relação Ba:(Zr+Hf) igual a 1:1. Após 10 minutos adicionou-se na solução precursora, 50 ml da solução de hidróxido de potássio KOH de concentração

0,3 mols a qual foi obtida pela dissolução das pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Antes de inserir no forno HAM, a solução foi mantida sob agitação constante à uma temperatura de 50 °C durante 20 minutos, com fluxo contínuo de nitrogênio a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos de carbonatos. Ao término de cada síntese, o sistema foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Após, seu conteúdo foi lavado diversas vezes de forma alternada, entre água destilada e álcool isopropílico atingindo um PH neutro. As amostras lavadas foram submetidas a uma centrifugação de 4000 rotações por minuto durante 5 minutos para os pós co-precipitarem. Na sequência, as amostras foram secas a uma temperatura de 80 °C durante 12 horas, possibilitando obter-se os pós cerâmicos sem resíduos orgânicos e completamente secos. Após a adequação das amostras em função da concentração de Hf e do estudo estrutural e eletrônico dos mesmos, adotou-se uma solução a base de ácido fórmico e poliamida 6.6, após a homogenização da solução adicionou-se o pó de BZHO mais adequado, obtendo assim uma suspensão leitosa. Esta suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por 1 hora até haver homogenização completa do pó na solução. Na sequência gotejou-se em intervalos consecutivos a solução na matriz polimérica pré aquecida à 70 °C, obtendo-se um compósito automontado.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto BaZrO<sub>3</sub> puro possui uma célula unitária de estrutura cúbica de corpo centrado, sendo formada pela adição de dois “clusters” um (BaO<sub>12</sub>) e outro (ZrO<sub>6</sub>) de acordo com a Figura 1.

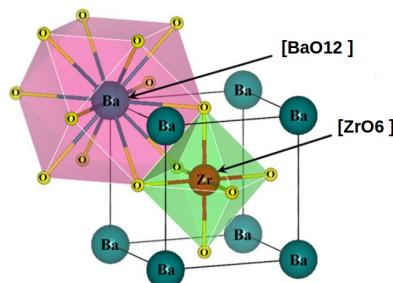


Figura 1: Estrutura cristalina do BZO-PARIDA et,al (2013)

Esse composto quando sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresenta propriedades luminescentes que estão diretamente associadas aos defeitos pontuais e estruturais presentes na rede cristalina. O aquecimento por microondas é responsável pelas características intrínsecas de distorções locais e/ou periódicas presentes no material. Em nosso trabalho anterior foi reportado por FASSBENDER et, al (2015) a ausência de uma quantidade significativa de fases secundárias do composto dopado, mesmo para uma concentração de 16% de Hf, indicando boa solubilidade do Hf na rede do BZO.

Na Figura 2, estão apresentados os espectros de emissão fotoluminescentes (FL) das amostras de BZO puro e de fase BaZr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 1$  à 16% de Hf) excitadas por uma radiação de  $\lambda = 350\text{nm}$ . Percebe-se claramente o aumento da intensidade FL para o BZO dopado com 16% de Hf. A alta intensidade de emissão FL nos motivou a escolher essa amostra como a mais adequada para a produção do compósito.

A Figura 3 indica a alta porosidade da matriz polimérica pura de Poliamida 6.6, o que se torna um facilitador para o processo de impregnação do pó de BZO-16%Hf.

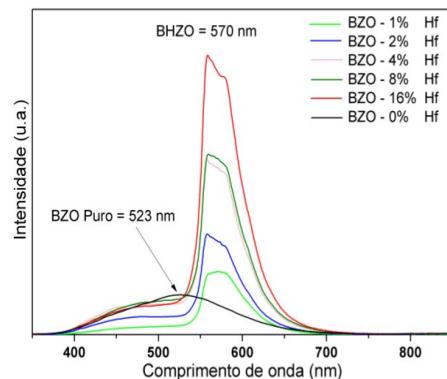


Figura 2: Espectros de emissão das amostras de fase  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$  ( $x = 1$  à 16% de Hf)

A alta porosidade da matriz agregada ao ácido fórmico utilizado na solubilização do pó, cria um processo de corrosão, uma vez que esse tipo específico de ácido quebra as longas cadeias de ligação da poliamidas. A dissolução do Nylon 6 na suspensão preparada serviu como um agente de transporte para o pó de BZHO-16%Hf. Quando a suspensão devidamente homogenizada é gotejada sobre a matriz polimérica, o ácido fórmico age como um agente corrosivo aumentando o tamanho médio dos poros da matriz, facilitando a penetração do pó e do Nylon 6. Após a secagem do compósito, o Nylon 6 liga-se à matriz de poliamida 6.6 provocando uma maior adesão do pó, criando assim uma peça polimérica única completamente impregnada de pó luminescente.

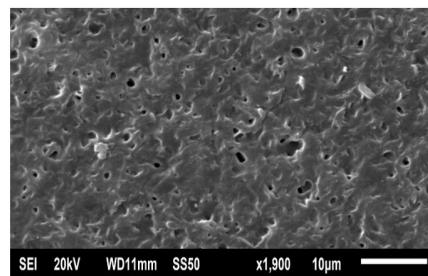


Figura 3: Micrografia da matriz polimérica de Poliamida 6.6

A Figura 4 ilustra duas micrografias da mesma amostra, com o intuito de verificar a presença do óxido cerâmico junto a matriz polimérica. Na imagem (a) percebe-se claramente que após as deposições sucesivas da suspensão, ocorre um aumento significativo na porosidade da matriz. A imagem (b) indica pelas diferenças de contraste a presença do pó de BZHO-16%Hf junto à matriz polimérica. A imagem indica a existência de pó distribuído por toda a superfície do compósito, mesmo havendo inhomogeneidade na impregnação.

A Figura 5 apresenta os espectros de emissão FL dos compósitos preparados, sob diferentes concentrações da suspensão em relação a quantidade de ácido fórmico, Nylon 6 e o pó de BZHO-16%Hf. Pode-se notar um perfil de emissão FL semelhante para ambas amostras, varrendo os mesmos intervalos de comprimento de onda. Porém, a intensidade de emissão é significativamente diferente onde, indicando a amostra BZHO-4MA a mais eficiente. Do ponto de vista aplicacional, esse resultado é muito promissor, pois a intensificação FL apresentada por essa amostra acontece dentro do intervalo de espectro visível. O “insert” da Figura 4 mostra uma fotografia tirada em tempo real da amostra BZHO-4MA quando incidida por uma radiação de  $\lambda = 570\text{nm}$ .

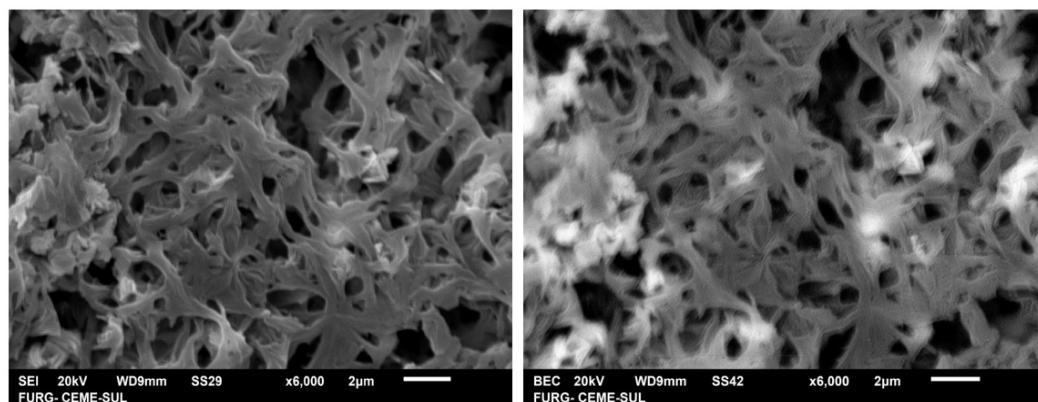


Figura 4: Micrografias do compósito após impregnações

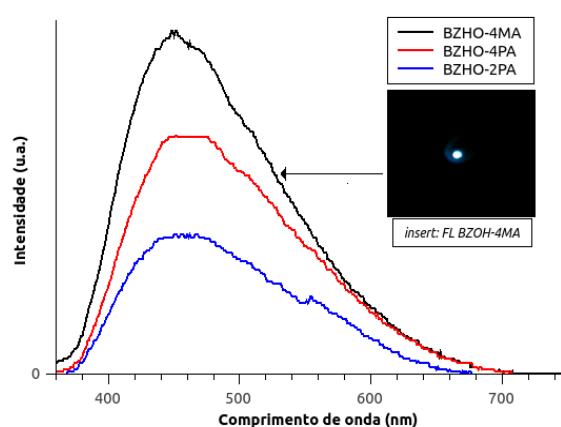


Figura 5: Espectro FL dos compósitos

#### 4. CONCLUSÕES

O ácido fórmico por se comportar como uma agente corrosivo quando aplicado em materiais de estrutura polimérica, quebra as cadeias longas da poliamida 6 quando aplicado em sua superfície. Essa propriedade agregada a presença do óxido cerâmico de BZHO solubilizado, junto com a poliamida 6.6 dissolvida na solução a base de ácido fórmico, possibilita a impregnação do pó de BZHO na matriz. A poliamida 6.6 uma vez dissolvida viabiliza o transporte do óxido cerâmico para o interior da matriz. Como a solubilização do óxido cerâmico em ácido fórmico não altera suas propriedades fisico-químicas, essa técnica de deposição possibilita obter-se uma peça sólida com boa estabilidade. O compósito produzido tornou-se um ótimo material para a aplicação em detectores de radiação ionizante.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOREIRA, MARIO LUCIO, et al. "Joint Experimental and Theoretical Analysis of Order- Disorder Effects in Cubic BaZrO<sub>3</sub> Assembled Nanoparticles under Decaoctahedral Shape." *The Journal of Physical Chemistry A* 115.17 (2011): 4482-4490.

PARIDA, S. et al. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO<sub>3</sub>. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2129-2138, 2012.

FASSBENDER, RAFAEL UARTH et al. Fingerprints of short-range and long-range structure in BaZr<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>3</sub> solid solutions: an experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.17, n.17, p.11341-11349, (2015).