

# TESTE DE DIFUSÃO DO NÚCLEO DE PROVA $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ NOS COMPOSTOS: $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ E $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$ “DOUBLE PEROVSKITES” PARA A REALIZAÇÃO DE MEDIÇÕES UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA PAC

Natália M. Nascimento<sup>1,2</sup>, Brianna Bosch-Santos<sup>2</sup>, Beatriz A. Sciarreta<sup>1,2</sup>, Danilo S. Sandalo<sup>3</sup>, Artur W. Carbonari<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdades Oswaldo Cruz (FOC)  
Rua Brigadeiro Galvão 540  
01151-000 Barra Funda, SP  
[nat\\_mn1@hotmail.com](mailto:nat_mn1@hotmail.com)

<sup>2</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP

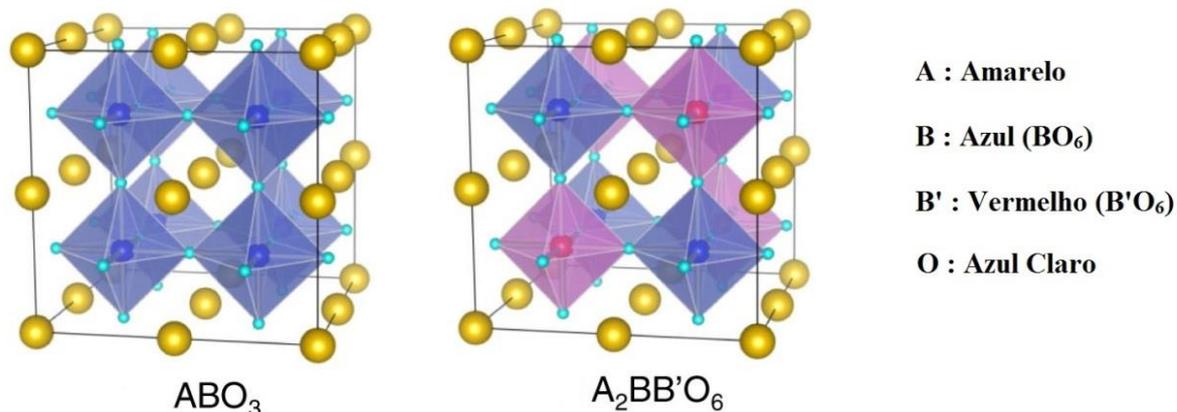
<sup>3</sup> Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus de Guaratinguetá (UNESP-Guaratinguetá)  
Av. Ariberto Pereira da Cunha, 333  
12.516-410 - Guaratinguetá, SP

## RESUMO

Neste trabalho, as duplas perovskitas (“*double perovskites*”) do tipo  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  e  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$  foram confeccionadas por meio de dois processos, síntese sol-gel e reação de estado sólido, a fim de identificar qual dos métodos é o melhor para a inserção e difusão do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  utilizado para medições de espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (PAC). Os testes de difusão do núcleo de prova foram realizados com tratamentos térmicos em ar e nas temperaturas de  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ . Pela análise dos resultados, a síntese por Sol-Gel é mais eficiente para a inserção do material radioativo, juntamente com a realização de um tratamento térmico à  $650^\circ\text{C}$ . A vantagem deste método é que o material radioativo pode ser adicionado aos compostos ao processo de síntese, já no método de reação de estado sólido o material radioativo somente pode ser inserido após o composto pronto.

## 1. INTRODUÇÃO

As “double perovskites” são muito estudadas por apresentarem propriedades altamente atrativas para a área da tecnologia, já que apresentam mais de uma propriedade física, como ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade [1], e enorme variedade de propriedades eletromagnéticas, como uma magnetorresistência colossal e transições metal-isolante [2,3]. Em razão dessas características, as duplas perovskitas são ótimos compostos para serem usados em importantes aplicações tecnológicas, tendo como exemplo, os catalisadores de oxidação, os sensores de gás e os dispositivos de condução de elétrons [4]. A estrutura da dupla perovskita é  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ , sendo  $\text{B}'\text{O}_6$  e  $\text{B}''\text{O}_6$  octaedros os quais formam um arranjo alternado [5]. Os sítios A são ocupados por metais alcalinos, enquanto que os sítios B podem ser ocupados por terras raras e metais alcalinos terrosos.



**Figura 1:** Representa a estrutura da perovskita simples ( $ABO_3$ ) e dupla perovskita ( $A_2BB'O_6$ ). Sendo que na dupla perovskita, A = Mn ou Co, B=La e B'=Ba.

Neste trabalho, as perovskitas duplas  $LaBaTM_2O_6$  (TM = Mn, Co) foram sintetizadas por dois métodos químicos: por meio da reação de estado sólido e pela síntese por sol-gel. Foi feita uma investigação sobre qual é o melhor método de síntese para a inserção e difusão do núcleo de prova  $^{111}In(^{111}Cd)$  utilizado em medições de espectroscopia da correlação angular gama-gama perturbada (PAC) método nuclear de alta precisão para o estudo de propriedades de estado sólido de materiais. Dessa forma, foram realizados testes de inserção do material radioativo nas amostras sintetizadas pelos dois métodos e, então, uma análise comparativa dos resultados das medições PAC. Os testes de difusão do núcleo de prova foram realizados com tratamentos térmicos em ar e nas seguintes temperaturas,  $550^{\circ}C$ ,  $650^{\circ}C$  e  $750^{\circ}C$ , para ambas as amostras.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

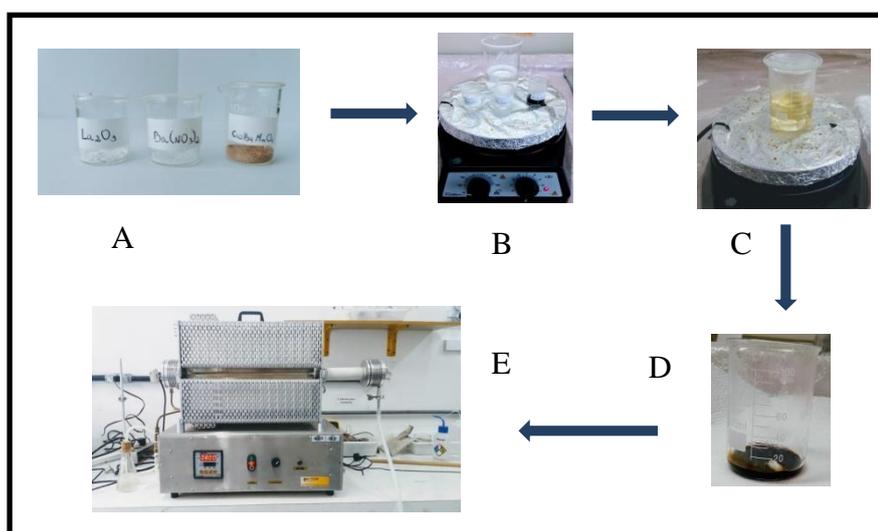
Para a síntese das amostras, utilizou-se os métodos de sol-gel e reação por estado sólido. Os compostos de partida utilizados para a formação dos compostos, tanto em um quanto em outro método foram os mesmos: óxido de lantânio ( $La_2O_3$ ) com 99,9% de pureza (British Drug Houses B.D.H), nitrato de bário ( $Ba(NO_3)_2$ ) com 99,9% de pureza (Merck), manganês metálico com 99,95% de pureza (Alfa Aesar) e cobalto metálico com 99,5% de pureza (Alfa Aesar) (os dois últimos compostos foram utilizados pós para a síntese).

### 2.1. Síntese Sol-Gel

A síntese por rota Sol-Gel é um método utilizado para produção de nanopartículas, onde ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel, ou seja, a solução passa de líquida para sólida [6-8]. Para ocorrer a solução coloidal, é necessário que um metal esteja rodeado por vários ligantes, podendo ser orgânicos ou inorgânicos [6].

Neste método os compostos são todos dissolvidos, separadamente, em água e/ou ácido nítrico. Após a total dissolução e estabilidade (líquido homogêneo e sem precipitados) dos três compostos (lantânio, bário e manganês ou cobalto), eles são misturados entre si. No tempo de estabilidade dessa junção, é preparada uma solução de ácido cítrico em etileno glicol. Quando o ácido cítrico está totalmente diluído, a primeira solução é misturada a esta. Essa solução final (em torno de 70 mL) é aquecida a 100°C e mantida sob agitação magnética. Quando a solução reduz uns 80%, é feita a inserção do núcleo de prova. Assim as partículas se aglomeram e com o aquecimento, a chances da difusão acontecer é maior, do que se inserção fosse feita apenas quando o gel já estivesse formado. Pois, as ligações ainda não estão totalmente formadas e completas, e com isso o material radioativo pode substituir a posição de um elemento na estrutura cristalina.

O gel formado é colocado em aquecimento à 550°C por 12 horas. Em seguida, o pó formado é colocado em um microtubo para ser realizada a medição no espectrômetro PAC. Um esquema da preparação das amostras por esse método pode ser visto na figura 2.



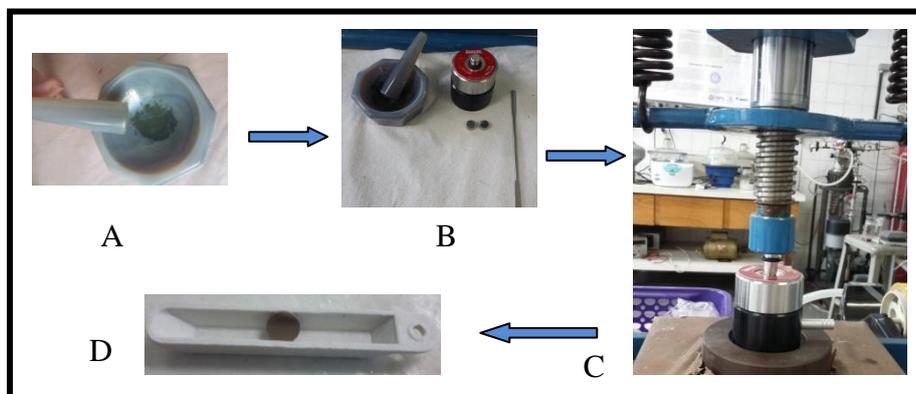
**Figura 2: Esquema ilustrativo da preparação das amostras por Síntese Sol-Gel. Primeiro os reagentes são pesados (A) e dissolvidos em água e ácido cítrico (B), quando ocorre a dissolução total, é feita a mistura dos 3 e em um único bequer. Ao estabilizar essa mistura, é feita uma junção desta com uma solução de etileno glicol e ácido cítrico (C), a qual permanece em agitação magnética e temperatura de aproximadamente 100°C. Após um tempo, a amostra se torna um gel de cor preta (D), o qual é colocado no forno para tratamento térmico para transformá-lo em pó.**

## 2.2 Síntese por reação por estado sólido

Na reação de estado sólido os compostos são todos macerados no almofariz, até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Esse pó é colocado em uma prensa mecânica por 5 minutos com uma pressão de cinco toneladas.

A pastilha formada é colocada no forno para tratamento térmico em três temperaturas diferentes, 550°C por 12 horas, 850°C por 12 horas e por fim 1100°C por 48 horas. Ao término de cada tratamento térmico a pastilha é macerada por 20 min e o do pó

resultando é feita outra pastilha. Após esse ciclo, é realizado a inserção do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  e por fim é realizado um tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  por um período de 48 horas para que ocorra a difusão do In.



**Figura 3: Esquema ilustrativo da preparação das amostras por reação de estado sólido. Reagentes são macerados até a obtenção de um pó fino e homogêneo (A), colocado no pastilhador (B) e submetido a uma pressão de 5 toneladas por um período de 5 minutos (C), para formar a pastilha (D)**

Para que ocorresse uma melhor difusão do núcleo de prova, a calcinação foi realizada da seguinte forma, primeiro as amostras foram esquentadas por 2 horas a  $150^\circ\text{C}$ , pois é a temperatura de fusão do elemento In, assim o In não evapora ao subir a temperatura. Posteriormente a calcinação, a perovskita passa por um tratamento térmico de 12 horas na temperatura de  $550^\circ\text{C}$ .

Para os dois métodos de síntese, o material radioativo é adicionado aproximadamente em uma quantidade  $20 - 30 \mu\text{Ci}$ .

### 2.3 Espectrômetro de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

As medições das amostras com o núcleo de prova  $^{111}\text{Cd}$  foram realizadas em um espectrômetro de 4 detectores de  $\text{BaF}_2$  (figura 4) do laboratório de interações hiperfinas do IPEN. Correlação Angular  $\gamma$ - $\gamma$  Perturbada (PAC) é uma técnica de Interação Hiperfina que se baseia numa cascata gama proveniente de um núcleo de prova radioativo introduzido no material estudado. A perturbação do padrão de radiação emitido pelo núcleo permite obter informações locais da estrutura cristalina do material e da distribuição de cargas à sua volta [9]



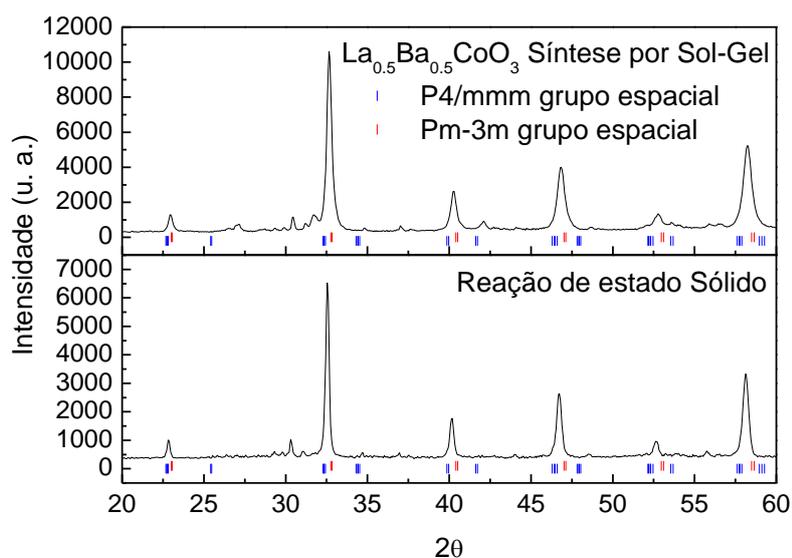
**Figura 4:** Foto do espectrômetro de 4 detectores de  $\text{BaF}_2$  para a aquisição dos dados com a técnica de espectroscopia PAC.

### 3. RESULTADOS

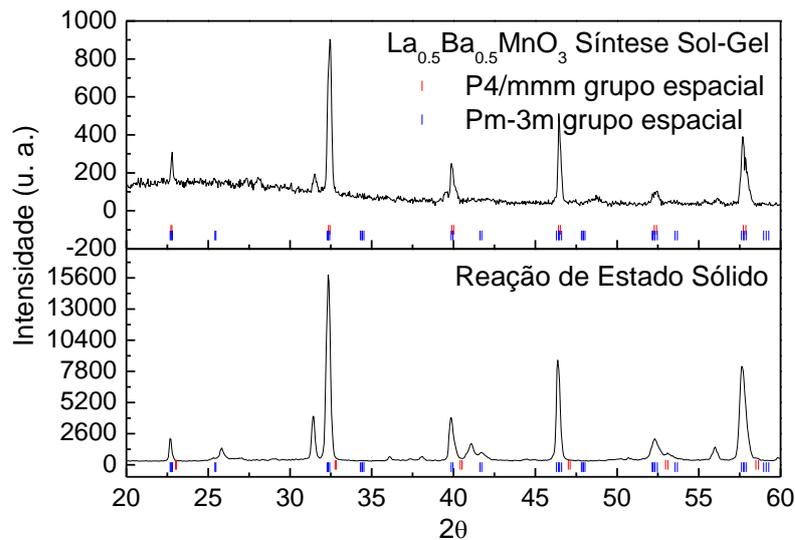
Após a confecção das amostras pelos dois métodos de síntese, estas foram caracterizadas com difração de raios X (DRX), para a verificação da fase cristalina formada, pois óxidos perovskitas são instáveis em relação a quantidade de oxigênio nas amostras. Após essa caracterização, foram feitas medições pela espectroscopia PAC.

#### 3.1 Resultados da Difração de Raios X

Os difratogramas de DRX podem ser vistos nas figuras 5 e 6. Ambas as figuras apresentam resultados para as amostras confeccionadas pelo método de síntese Sol-Gel e Reação de Estado Sólido.



**Figura 5:** Difratograma de DRX para a amostra de  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$ . O composto formado foi  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ , devido a deficiência de oxigênio, com grupo espacial Pm-3m.



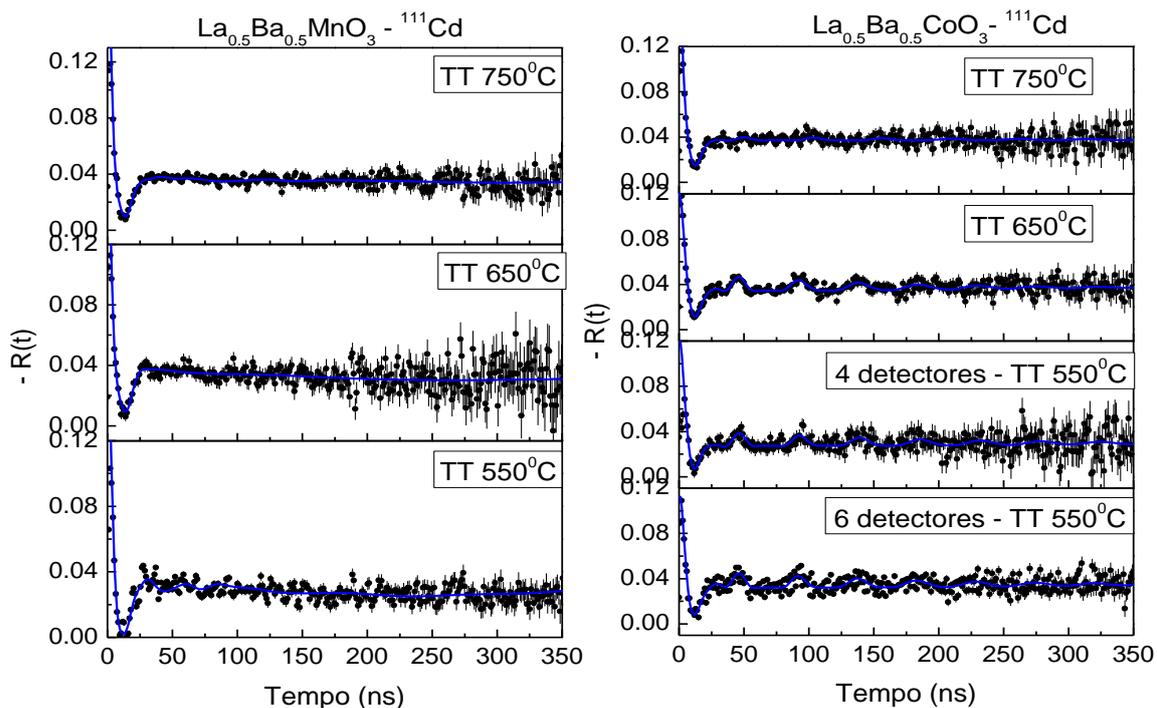
**Figura 6: Difratoograma de DRX para a amostra de  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ . O composto formado foi  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , devido a deficiência de oxigênio, com grupo espacial Pm-3m.**

Para ambas amostras os compostos formados tiveram deficiência de oxigênio, por isso estabilizaram na estrutura cúbica com grupo espacial Pm-3m.

### 3.1 Resultados da espectroscopia PAC

Como dito anteriormente, o núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$  foi inserido nas amostras confeccionadas pelos dois métodos. No método por síntese por sol-gel, o In é adicionado durante a síntese e assim que o gel é formado, as amostras são submetidas a calcinação no forno tipo mufla. Já para o caso da amostra confeccionada por reação de estado sólido, o material radioativo é inserido após síntese, especificamente, na superfície da pastilha.

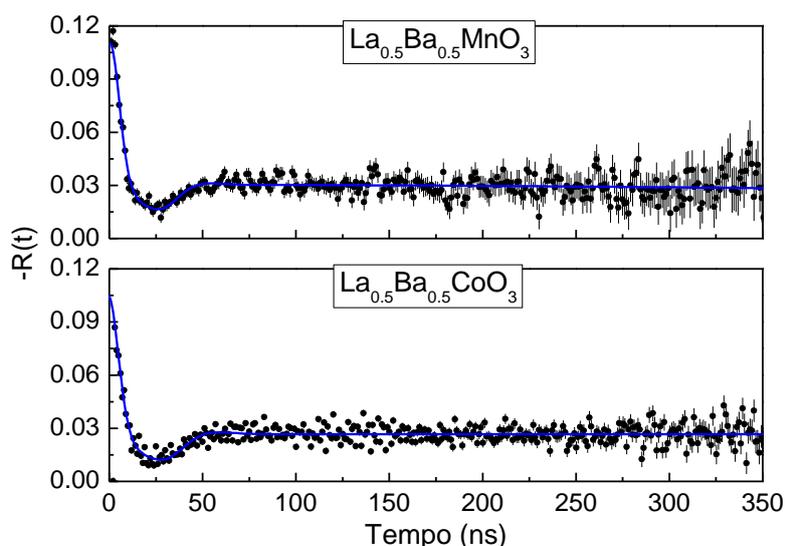
As medições PAC, para o caso das amostras sintetizadas por Sol-Gel, foram realizadas após a calcinação em  $550^\circ\text{C}$ , tratamento térmico em  $650^\circ\text{C}$  e após tratamento térmico em  $750^\circ\text{C}$ , os respectivos espectros podem ser vistos na figura 7 (manganita à esquerda e cobaltita à direita).



**Figura 7: Espectros PAC com o núcleo de prova  $^{111}\text{Cd}$  para diferentes temperaturas de tratamento térmico (TT). Amostras sintetizadas por Sol-Gel. A medição com TT  $550^{\circ}\text{C}$  foi realizada no espectrômetro de 4 detectores e no de 6 detectores.**

Pela análise dos espectros pode-se concluir que a temperatura ideal para a difusão do núcleo de prova  $^{111}\text{Cd}$  é  $650^{\circ}\text{C}$  para a perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ . Nesse caso, o mais provável é que o núcleo de prova tenha substituído à posição do átomo de Co. Ao contrário do que ocorreu na amostra de  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ , onde o núcleo de prova provavelmente, não está em uma posição substitucional, não ocorrendo a difusão ideal para essa amostra.. O mais provável é que o  $^{111}\text{Cd}$  substituísse a posição do átomo de Mn, mas o Mn é um elemento que apresenta valência variável, podendo ser  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ . Para que o  $^{111}\text{Cd}$  substitua a posição do Mn este deve apresentar valência 2+. Dessa forma, para os próximos testes, o objetivo é controlar a acidez da solução de Sol-Gel para que o elemento fique com a valência de 2+.

Já para o caso das amostras sintetizadas por reação de estado sólido, pode-se perceber pelos espectros apresentados na figura 8 que não houve a difusão do material radioativo, podendo concluir que o  $^{111}\text{In}$  não está em uma posição substitucional na rede cristalina, ou seja, o  $^{111}\text{In}$  não substituiu a posição de nenhum dos átomos que compõem as amostras. Nesse caso, o  $^{111}\text{In}$  foi adicionado após a confecção das amostras, então existe uma menor probabilidade de ocorrer a substituição. Pelo comportamento dos espectros é provável que o  $^{111}\text{In}$  tenha ficado apenas na superfície da pastilha e boa parte pode ter evaporado com os tratamentos térmicos.



**Figura 8: Espectros PAC com o núcleo de prova  $^{111}\text{Cd}$  para tratamento térmico realizado em  $650^\circ\text{C}$ . Amostras sintetizadas por Sol-Gel.**

Nesse caso foi realizada somente uma temperatura de tratamento térmico, pois como já havíamos definido a temperatura de difusão do material radioativo com o método de Sol-Gel, não precisaríamos realizar os mesmos testes e somente fizemos a medição em temperatura ambiente após o tratamento térmico em  $650^\circ\text{C}$ . Como nessa temperatura não foi visto nenhuma interação, provavelmente o núcleo de prova não penetrou na amostra e ficou somente na superfície, e se aumentarmos a temperatura reforçaria a probabilidade do material radioativo desprender da estrutura cristalina, como visto nos teses das amostras sintetizadas por Sol-Gel.

#### 4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir, que o melhor método para inserção e difusão do núcleo de prova  $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ , é o método de síntese Sol-Gel, pois o material radioativo pode ser inserido junto ao processo de síntese, ao contrário do que ocorre na síntese por reação por estado sólido, onde o material radioativo somente é inserido após a amostra pronta.

Especificamente, no caso da perovskita  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{C}_2\text{O}_3$ , a temperatura ideal para o tratamento térmico é  $650^\circ\text{C}$ , acima dessa temperatura, os resultados dos espectros PAC mostraram que provavelmente o núcleo de prova perde a sua posição substitucional na rede cristalina e passa para a superfície da amostra. Já no caso da amostra de  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ , os resultados PAC mostraram que o núcleo de prova não difundiu na amostra, provavelmente devido a valência do átomo de Mn.

#### AGRADECIMENTOS

Autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio

financeiro. E a autora Natália Nascimento agradece ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida, cujo suporte financeiro permitiu a dedicação exclusiva à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. M. C. G. Aldo; “Defeitos pontuais em manganitas com estrutura perovskita dupla”; Universidade Federal do Maranhão Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas; Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física; São Luís; 2015
2. Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto, T. Ohno, K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, T. Nakajima, Y. Ueda. *J. Phys.: Conferece Series* **391**, 012096 (2011).
3. S. Bao, C. Ma, G. Chen, X. Xu, E. Enriquez, C. Chen, Y. Zhang, et. al. *Scientific Reports* **4** 4726 (2014).
4. A. K. Kundu and B. Raveau. ISBN: 978-1-61668-525-6, *Nova Publishers (USA)* (2010)
5. IUME, T, W, O; Perez, H, S, C; “Análise estrutural dos óxidos do tipo dupla perovskita”; Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência; 64º Reunião Anual da SBPC; Universidade Federal do Maranhão (UFMA); São Luís; 2012
6. A. D. Donatti; “Estudo do processo Sol-Gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos”. 107 f. Tese (livre docência) - Universidade Estadual Paulista. Rio Claro – SP, 2003. p 5.
7. B.Jirgensons and, M.E.Straumanis, *Colloids Chemistry*, McMillan Co.,New York 1962.
8. Antonio A. S. Alfaya e Lauro T. Kubota. “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores”. *Revista Química Nova*, Campinas, v. **25**, n. 5, p 835-841, 2002.
9. Junqueira, A, C; “Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo  $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$  (MT=Metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)”; 2004, 112 f; Tese (Doutorada em ciências na área de Tecnologia Nuclear-Aplicações); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004