

Síntese de Perovskitas duplas $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ por dois métodos para a incorporação dos núcleos de prova ^{111}Cd e ^{140}Ce utilizados em medições de espectroscopia PAC

Natália Martins do Nascimento^{1,2} e Artur Wilson Carbonari¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – USP

²Faculdades Oswaldo Cruz, FOC

INTRODUÇÃO

As perovskitas duplas, tais como $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$, são ótimos candidatos para uso em aplicações tecnológicas, como por exemplo catalisadores de oxidação, sensores de gás e dispositivos de condução de elétrons [1]. Esses compostos são sensíveis a estequiometria de oxigênio, e suas propriedades magnéticas e a valência dos íons de manganês mudam com o excesso ou deficiência de oxigênio [2]. Dependendo da quantidade oxigênio, essas perovskitas podem apresentar dois tipos de estrutura cristalina: (a) tetragonal com grupo espacial $P4/mmm$ e (b) cubico com grupo espaço $Pm-3m$ [3].

OBJETIVO

Sintetizar amostras de $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ através de dois métodos, reação de estado sólido e síntese por Sol-Gel e assim definir qual o melhor método para a inserção dos núcleos de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ e $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$ utilizados em medições de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (PAC).

METODOLOGIA

O método de síntese é muito importante quando o objetivo é a inserção de um material radioativo, pois se deve levar em conta o risco de contaminação e a exposição a dose. Nosso laboratório recebe o $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ em forma líquida do Centro de Radiofarmácia do IPEN. Já o $^{140}\text{La}(^{140}\text{Ce})$, é obtido através da irradiação de ^{139}La no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN.

Para ambos os métodos de síntese, inicialmente foram utilizados La_2O_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e Mn com pureza de 99,95%. No método de reação de estado sólido, os materiais de partida são misturados e macerados por 30 minutos. Em seguida é feita uma pastilha e é realizado um tratamento térmico à 550°C por 12 horas. Após, essa pastilha é macerada, novamente, por 30 minutos e uma nova pastilha é feita e aquecida em 850°C por 12 horas. Finalmente, essa pastilha é macerada e outra pastilha é feita e aquecida à 1100°C por 48 horas. Para a formação das pastilhas, é colocado uma pressão de 5 toneladas por 5 minutos. Nesse método não foi possível incorporar o núcleo radioativo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ durante a síntese, então optou-se por realizar a irradiação da pastilha resultante para ativar o elemento ^{139}La presente na amostra, e assim, obter o ^{140}La que decai para o ^{140}Ce .

Já na síntese por sol-gel, os materiais de partida La_2O_3 e Mn metálico foram dissolvidos em ácido nítrico e o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em água. Após, misturou-se os três elementos por alguns minutos até a formação de um líquido transparente. Nessa mistura foi adicionado de 20 – 30 μCi do material radioativo $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ e 10 ml de hidróxido de amônio. Em seguida, adicionou-se ácido cítrico, que foi previamente dissolvido em 40 ml de etileno glicol. Essa solução resultante foi mantida em agitação magnética e aquecimento em 120°C por aproximadamente 24 horas, até a formação do gel. O gel foi calcinado em 550°C durante 12 horas. Com o pó

resultante foi feita uma pastilha, nas mesmas condições anterior e, em seguida, um tratamento térmico à 1100°C por 48 horas. Todo o procedimento foi realizado em ar atmosférico.

RESULTADOS

A figura 1 apresenta o difratograma de raios X para os dois métodos de síntese. Pela análise comparativa dos dados experimentais com os dados teóricos, pode-se dizer que os dois métodos de síntese produziram amostras com deficiência de oxigênio. Para ambos os casos, a amostra formada foi $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$ que possui um estrutura cristalina tetragonal e grupo espacial P4/mmm.

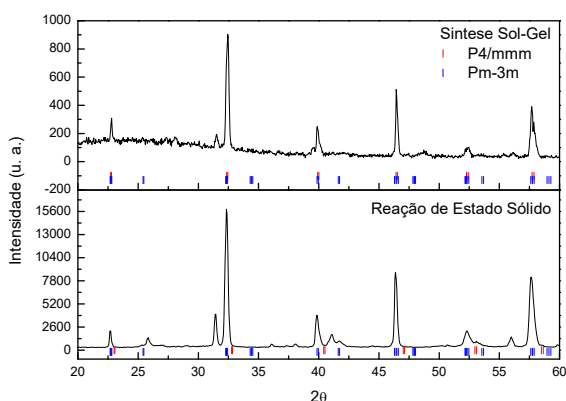


Figura 1. Padrões de difração de raios-X para o composto $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$. A linha preta é o dado experimental e as linhas azul e vermelha são dados teóricos.

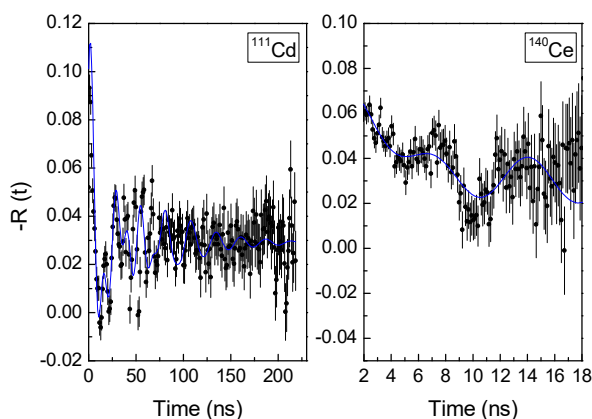


Figura 2. Espectros PAC em temperatura ambiente. Lado esquerdo medição realizada com o núcleo de prova ^{111}Cd e lado direito com o núcleo de prova ^{140}Ce .

A figura 2 apresenta os espectros PAC com medições realizadas à temperatura ambiente. Ambas as medições, tanto com ^{111}Cd quanto com ^{140}Ce , evidenciaram o comportamento magnético dessa amostra.

CONCLUSÕES

Ambos os métodos de síntese testados neste trabalho, apresentaram ser eficientes para a confecção da perovskita dupla $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Pelos resultados de difração de raios-X, observa-se que as duas amostras apresentam uma fase cristalina majoritária correspondente ao grupo espacial P4/mmm e uma fase minoritária com um pico em torno de $2\theta = 31^\circ$.

Já para o caso da inserção do material radioativo, pode-se dizer que, a síntese por Sol-Gel é ideal para a inserção do núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd), pois este pode ser inserido durante a síntese, facilitando a difusão do material radioativo, como pode ser visto no trabalho de N. M. Nascimento [4]. Para o caso da inserção do ^{140}La (^{140}Ce) optou-se pela síntese da perovskita por reação de estado sólido, pois essa síntese é menos trabalhosa que a Sol-Gel. O desenvolvimento dessa ponta de prova foi apresentado por B. Bosch-Santos [6].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. K. Kundu and B. Raveau. ISBN: 978-1-61668-525-6, Nova Publishers (USA) (2010);
- [2] Y. Kawasaki, T. Minami, *et al.* J. Phys.: Conference Series **391**, 012096 (2011);
- [3] T. Nakajima, M. Ichihara and Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **74**, 1572–1577 (2005).
- [4] N. M. Nascimento, D. S. Silva, *et al.* Conference proceedings IUPAC (2017);
- [5] B. Bosch-Santos, M. Saiki, *et al.* Conference proceedings IRRMA-X (2017).

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq e CAPES