

## Síntese e caracterização de polioxometalato luminescente para aplicação em detecção de radiações ionizantes

MATHEUS R. CASONATO<sup>1</sup>, RHAYANE M. ROCHA<sup>2</sup>, HIGOR H. S. OLIVEIRA<sup>3</sup>, MARIAN R. DAVOLOS<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Matão, Matheus.casonato@aluno.ifsp.edu.br

<sup>2</sup> Graduanda em Licenciatura em Química, Bolsista FAPESP, IFSP, Câmpus Matão, r.margutti@aluno.ifsp.edu.br

<sup>3</sup> Orientador, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico, IFSP, Câmpus Matão, higorhsoliveira@ifsp.edu.br

<sup>4</sup> Colaboradora, Professora Titular, UNESP, Instituto de Química - Dep. Química Geral e Inorgânica - LML - Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara-SP, marian-rosaly.davolos@unesp.br  
Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.02.05-4 Foto-Química Inorgânica

Apresentado no  
10<sup>o</sup> Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP  
27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

**RESUMO:** Luminescência é a emissão de luz por uma substância quando exposta a estímulos como energia proveniente de uma reação química ou radiações eletromagnéticas. Esse fenômeno pode ser utilizado na detecção de radiações de alta energia, denominada ionizantes, pela emissão de sinal luminoso após excitação por estas radiações. Materiais com esta propriedade são denominados cintiladores. O objetivo deste trabalho é preparar e estudar as propriedades luminescentes do polioxometalato  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , denominado decatungstoterbato de sódio, o qual possui potencial aplicação na detecção de radiações ionizantes. A preparação do material foi baseada em metodologia adaptada da literatura, utilizando rota sintética utilizada na preparação de um sólido análogo. A preparação do polioxometalato envolveu vários procedimentos, como aquecimento, agitação, filtração, evaporação de solvente, controle de pH e cristalização. O sólido preparado foi caracterizado por espectroscopia vibracional no infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), tendo sido analisada a região compreendida entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro obtido apresenta todas as bandas características das vibrações dos grupos  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , evidenciando que a rota sintética utilizada foi adequada para o preparo do decatungstoterbato de sódio.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polioxometalato; Luminescência; Cintiladores; Térbio.

## Synthesis and characterization of luminescent polyoxometalate for application in ionizing radiation detection

**ABSTRACT:** Luminescence is the emission of light by a substance when exposed to stimuli such as energy from a chemical reaction or electromagnetic radiation. This phenomenon can be used in the detection of high energy radiation, called ionizers, by the emission of light signal after excitation by these radiation. Materials with this property are called scintillators. The objective of this work is to prepare and study the luminescent properties of  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  polyoxometalate, called sodium decatungstoterbate, which has potential application in the detection of ionizing radiation. The preparation of the material was based on methodology adapted from the literature, using synthetic route used in the preparation of an analogous solid. Polyoxometalate preparation involved various procedures such as heating, stirring, filtration, solvent evaporation, pH control and crystallization. The prepared solid was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and the region between 400 and 4000  $\text{cm}^{-1}$  was analyzed. The obtained spectrum shows all the characteristic bands of the vibrations of the groups  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ , showing that the synthetic route used was adequate for the preparation of sodium decatungstoterbate.

**KEYWORDS:** Polyoxometalates; Luminescence; Scintillators; Terbium.

## INTRODUÇÃO:

Luminescência é a emissão de luz por uma substância quando exposta a estímulos como energia proveniente de uma reação química ou radiações eletromagnéticas. (OLIVEIRA, 2016).

Os materiais luminescentes são muito usados em nosso dia a dia como, por exemplo, em placas de trânsito, sinalizadores de saída, monitores, lâmpadas e dentre as mais variadas aplicações na área médica.

Cintiladores são materiais luminescentes capazes de absorver radiação de alta energia, denominadas radiações ionizantes, sejam de natureza eletromagnética (raios X e raios  $\gamma$ ) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons etc.), e converte-las eficientemente em radiação ultravioleta, visível ou infravermelho próximo através de uma cadeia de eventos sequenciais caracterizados por constantes de tempo bem definidas e mensuráveis (BLASSE, 1995; LECOQ, et al., 2006).

Uma classe de materiais de potencial aplicação na cintilação são os polioxometalatos contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  em sua composição. Além desses materiais possuem características luminescentes, podem ser produzidos por rotas sintéticas de baixo custo, o que diminui o custo de produção, viabilizando a empregabilidade destes compostos em dispositivos detectores de radiação ionizante.

Dentre os diversos polioxometalatos, o sólido decatungstoterbato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , possui um grande potencial por atender as características desejáveis de um cintilador, pois é constituído por elementos de elevado número atômico (Tb e W), que favorece a absorção de radiações ionizantes, e deve apresentar as propriedades luminescentes características do íon  $\text{Tb}^{3+}$ , como emissão eficiente de luz na região verde do espectro eletromagnético.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparação do sólido:

O sólido decatungstoterbato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , foi preparado seguindo a metodologia descrita na **Figura 1**, a qual mostra o fluxograma do procedimento experimental utilizado. A rota sintética foi adaptada da preparação do sólido análogo contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (OLIVEIRA, 2015).

Para a preparação da solução de tungstato de sódio, uma massa de 1,090g de tungstato de sódio di-hidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99\%$ , procedência: Sigma Aldrich®) foi dissolvida em 10 mL de água ultrapura (resistividade igual a 18,2 M $\Omega$  cm, obtida em sistema de purificação de água Direct-Q ® 3 Merck Millipore) resultando em uma solução aquosa de tungstato de sódio. O pH desta solução foi ajustado para 7,25 com ácido acético glacial. ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Título  $>99\%$ , Densidade 1,05 g  $\text{cm}^{-3}$ , procedência: Hexis Científica®).

Para a preparação da solução de nitrato de térbio, 20 mL de água ultrapura (resistividade igual a 18,2 M $\Omega$  cm, obtida em sistema de purificação de água Direct-Q ® 3 Merck Millipore), 0,01mL de água oxigenada P.A. e 0,1 mL de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ , Título 65%, Densidade 1,39 g  $\text{cm}^{-3}$ , procedência: Hexis Científica) foram adicionados sobre uma massa de 0,062g de óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , pureza 99,99%, procedência: Sigma Aldrich®). A mistura foi mantida em agitação e aquecimento (temperatura entre 80 e 90°C) até a abertura completa do óxido. Em seguida, o volume total foi aferido para 10 mL utilizando água ultrapura (resistividade igual a 18,2 M $\Omega$  cm, obtida em sistema de purificação de água Direct-Q ® 3 Merck Millipore), resultando em uma solução aquosa de nitrato de térbio. O pH desta solução foi ajustado para 5,5 através de sucessivas evaporações do

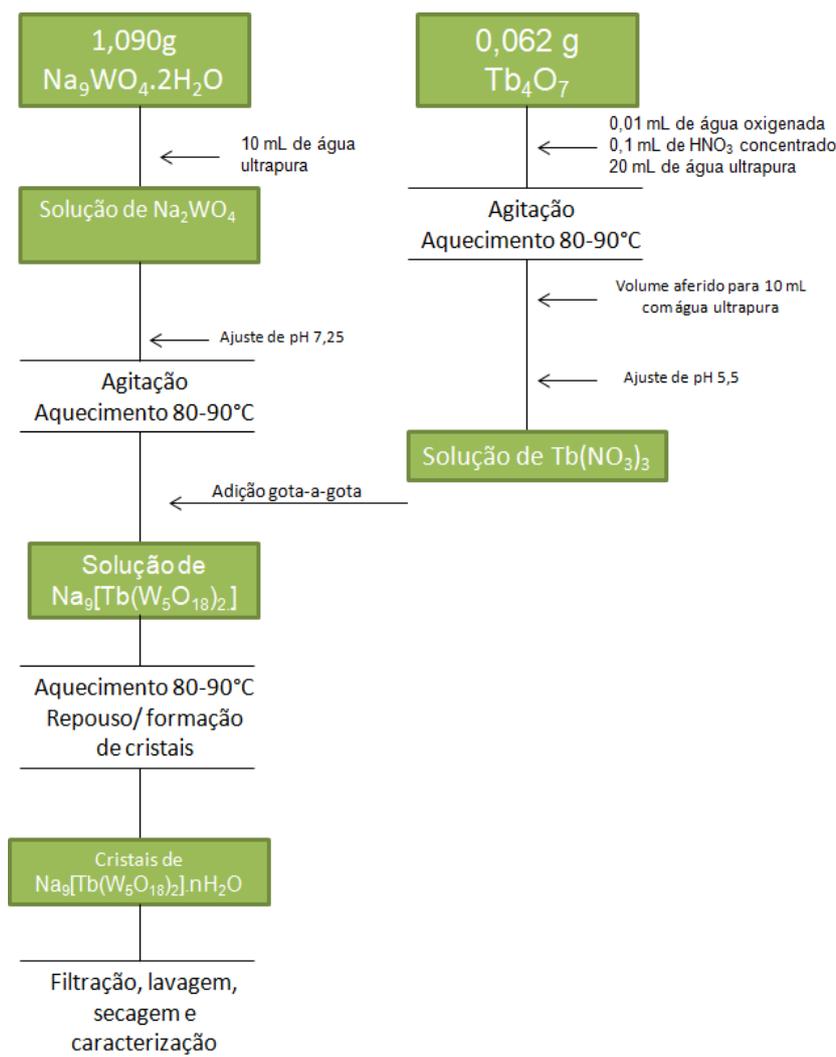
solvente, de modo que a solução evaporasse até aproximadamente 0,5 mL, adicionando água ultrapura novamente, aferindo o volume para 10 mL e repetindo esse processo até atingir o pH desejado.

Para preparação do sólido decatungstoterbato de sódio, toda solução de tungstato de sódio foi colocada em béquer de forma alta de 50 mL e mantida sob agitação e aquecimento (temperatura entre 80 e 90°C). Em seguida, toda a solução de nitrato de térbio foi adicionada gota-a-gota à solução de tungstato de sódio ainda sob agitação e aquecimento (80-90°C). A cada gota adicionada, formava-se um precipitado branco, que dissolvia-se após alguns minutos.

Após a adição completa do nitrato de térbio, manteve-se o sistema em agitação e aquecimento (80-90°C) durante 10 min até o desaparecimento do precipitado branco. Em seguida, a agitação foi desligada e manteve-se o sistema sob aquecimento para redução do volume de solução. Após redução do volume para aproximadamente 1/3 do volume inicial, deixou-se o sistema resfriar até temperatura ambiente.

O sistema foi colocado então em banho de gelo para abaixar a temperatura e favorecer a formação dos cristais do polioxometalato desejado. Passadas 2 horas do início do banho de gelo, pôde-se verificar a formação de cristais, que foram filtrados com água ultrapura gelada (0°C) e secos em dessecador contendo sílica gel como agente secante.

**FIGURA 1:** Fluxograma do procedimento experimental de preparação do sólido decatungstoterbato de sódio.



### Caracterização do sólido:

O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR).

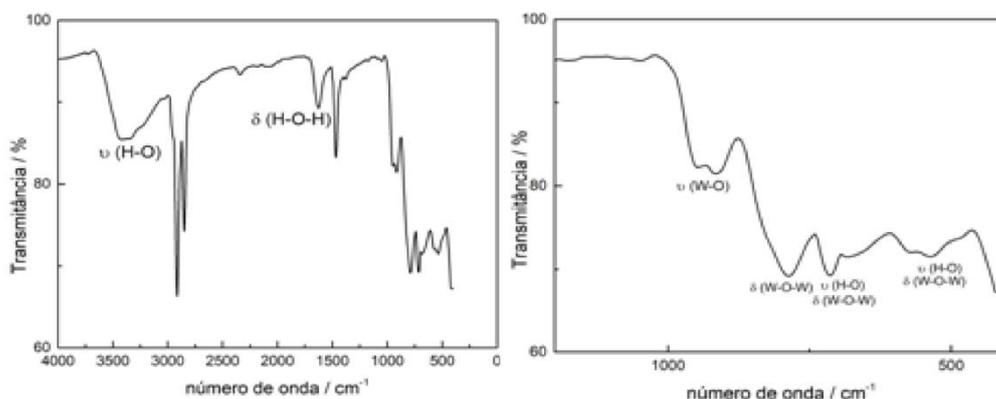
As medidas de FT-IR foram realizadas em espectrofotômetro NICOLET, modelo 6700, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr) e submetidas a pressão de aproximadamente 9 kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas. A região analisada foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Figura 2**, à esquerda, é mostrado o espectro vibracional de absorção do infravermelho do sólido  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A banda intensa observada na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do tipo estiramento ( $\nu$ ) O-H das moléculas de água presentes no sólido. Também é possível observar uma banda atribuída à deformação angular ( $\delta$ ) H-O-H na região de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , também devido às moléculas de água de hidratação do sólido.

Na **Figura 2**, à direita, é mostrado o mesmo espectro com destaque na região de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e pode-se observar bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$  coordenados ao íon  $\text{Tb}^{3+}$ . As bandas observadas nessa região estão relacionadas aos diferentes modos vibracionais envolvendo os átomos de tungstênio e os átomos de oxigênio  $\text{O}_t$  (oxigênio terminal),  $\text{O}_b$  (oxigênios em ponte ligados a dois átomos de tungstênio) e  $\text{O}_c$  (oxigênios centrais ligados a cinco átomos de tungstênio).

**FIGURA 2.** À esquerda, espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . À direita, destaque da região de 400 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O do poliedro  $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ .



### CONCLUSÕES

A metodologia escolhida foi adequada para a preparação do sólido decatungstoterbato de sódio,  $\text{Na}_9[\text{Tb}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ , uma vez que a caracterização do material por FT-IR evidencia que o sólido desejado foi preparado com sucesso, pois mostra todas as bandas características deste polioxometalato.

### AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao IFSP - câmpus Matão e ao Instituto de Química da Unesp - câmpus Araraquara pelos recursos materiais, de infraestrutura e de pessoal disponibilizados

para o desenvolvimento do projeto e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica e Tecnológica - PIBIFSP pela bolsa concedida.

## **REFERÊNCIAS**

BLASSE, G. Luminescent materials: is there still news? *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 225, n. 1/2, p. 529-533, July 1995.

LECOQ, P. et al. Scintillation and inorganic scintillators. In:\_\_\_\_\_. *Inorganic scintillators for detectors systems: physical principles and crystal engineering*. New York: Springer Verlag, 2006. Chap. 1, p. 1-34.

OLIVEIRA, H. H. S. Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido entendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett+. 2016. 182 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.