



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) -  
CNPq/UFS

**Produção e caracterização de CdWO<sub>4</sub> e filmes  
Compósitos cintilador-polímero.**

Bolsista: Thaise de Jesus Monteiro  
Orientador (a): Zélia Soares Macedo

Ciências Exatas e da Terra  
Física da Matéria Condensada

Relatório Final  
Período da bolsa: de 01/08/2016 a 31/07/2017

## RESUMO

Neste trabalho, foram feitas diversas amostras de tungstato de cádmio ( $\text{CdWO}_4$ ), usando o método hidrotermal assistido pelo micro-ondas. Parâmetros de síntese foram variados a fim de encontrar uma amostra que atinja o padrão de difração do cintilador  $\text{CdWO}_4$  descrito na literatura, e que na fotoluminescência consiga emitir a radiação luminosa de forma eficiente. Depois disso, foram testados métodos para confecções dos filmes luminescentes com a distribuição uniforme do cintilador na matriz polimérica.

Palavras-chaves:  $\text{CdWO}_4$ , cintilador, filme luminescente.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>4</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>4</b>
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>4</b>
3.1 SÍNTESE HIDROTERMAL DO TUNGSTATO DE CÁDMIO (CDWO <sub>4</sub> ).....	4
3.2 PRODUÇÃO DOS FILMES COMPOSITOS CINTILADOR-POLÍMERO.....	5
3.3 MEDIDAS DE DRX.....	5
3.4 MEDIDAS DE PL.....	6
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>6</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>6. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>12</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>12</b>
<b>8. OUTRAS ATIVIDADES.....</b>	<b>12</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O cintilador é um dispositivo de detecção de radiação muito usado na física nuclear e de altas energias, tendo a função de converter energia de radiação ionizante em luz na faixa visível.[1]

É notável a importância de desenvolver a produção dos cintiladores, para posteriormente, criar um produto como os filmes finos de boa qualidade óptica. Os filmes surgem como uma ótima opção para a aplicação dos cintiladores, diminuindo a quantidade de material usada na produção, consequentemente, no custo de fabricação do dispositivo. [3]

Os cintiladores têm grandes aplicações como na tomografia computadorizada, que gera imagens 3D de tumores e outras lesões, nos equipamentos eletrônicos de varredura em locais de grande movimento, na robótica e nos guias planares de ondas. Isso atrai investimento em técnicas que garantam uma produção eficiente e a baixo custo do cintilador. [1,3]

Neste trabalho foi produzido o tungstato de cádmio cujo monocristal possui estrutura bem ordenada e compacta, com densidade de  $7,9 \text{ g/cm}^3$ , banda de emissão de cerca 480 nm e alto rendimento de luz. É um cintilador que emite luz quando é atingido por raios gama e raios x, sendo assim, utilizado como detector de radiação ionizante. [1,2]

## 2. OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo principal a partir da técnica hidrotermal assistida pelo micro-ondas produzir o cintilador de tungstato de cádmio com um baixo custo, sendo economizado tempo e energia. Em seguida, realizar caracterização estrutural e óptica do pó, confeccionar filmes com uma boa distribuição do cintilador na matriz polimérica.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 SÍNTESE HIDROTERMAL DO TUNGSTATO DE CÁDMIO( $\text{CdWO}_4$ )

Na preparação do tungstato de cádmio,  $\text{CdWO}_4$ , foi utilizado 2 mmol de CdO (óxido de cádmio) que corresponde a 0,256 g e 2 mmol de  $\text{WO}_3$  (óxido de tungstênio) que equivale a 0,464 g. Posteriormente, o material foi moído no almofariz por 20 minutos e em seguida colocado numa autoclave de teflon com 100 ml de água destilada, obtendo assim, amostra com pH 7.

Além disso, em algumas combinações foi utilizado ácido nítrico e hidróxido de amônio, a fim de alterar o pH da água. Sendo assim, foi produzidas amostras com 100 ml de água destilada e 1 ml de hidróxido de amônio para o pH 11, e adicionando o ácido nítrico para atingir pH 8, 9 e

10. Em seguida, selou-se a autoclave e encaminhou cada amostra para o sistema de micro-ondas, com frequência de 2,45 GHz e potência máxima de 800 W, as reações aconteceram tendo como parâmetro a temperatura e o tempo que foram variados entre 120 °C/60 min, 120 °C/20 min e 100 °C/60 min. Posteriormente, com a amostra já resfriada a temperatura ambiente, levou-se o produto para a centrifugação e secagem a 60 °C em ar.

Para a amostra de pH 10 sintetizada a 120°C/60min, foram feitos tratamentos térmicos com o forno tipo mufla em atmosfera aberta, tendo como parâmetro a temperatura variada em 400°C, 500°C e 600°C por 1h.

### 3.2 CONFECÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS CINTILADOR-POLÍMERO

O processo de produção dos filmes começa com uma solução de poliestireno (PS), um polímero do grupo dos termoplásticos, dissolvido em clorofórmio. Foram produzidas soluções de 0,15 g/ml (PS15) e 0,30 g/ml (PS30), usando agitador magnético. Foram usadas as amostras de CdWO<sub>4</sub> de pH 10, cujo tratamento hidrotermal foi 120°C/60min, como também as amostras que passaram por tratamento térmico a temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C por 1h.

Inicialmente foram produzidos filmes usando 4 ml da solução do polímero e 0,10 g do cintilador, os quais eram misturados por meio de agitação magnética por 20 minutos. Posteriormente, a mistura foi depositada em uma placa de petri, e deixada dentro de uma caixa de vidro com sílica dissecante para diminuir ao máximo a umidade. O mesmo foi feito para confecção de diferentes filmes, variando a massa do cintilador para 0,05 g, e 0,25g.

Devido à falta de afinidade entre o cintilador (que é inorgânico) e o polímero (que é orgânico), foi usada uma estratégia, conhecida como modificação de superfície das nanopartículas. Essa alteração foi feita a base de ácido esteárico, com o intuito de melhorar a relação entre as nanopartículas e a parte hidrofóbica do polímero. Nessa manipulação, foi usado 7% e 15% de ácido esteárico em relação à massa do cintilador.

### 3.3 MEDIDAS DE DRX

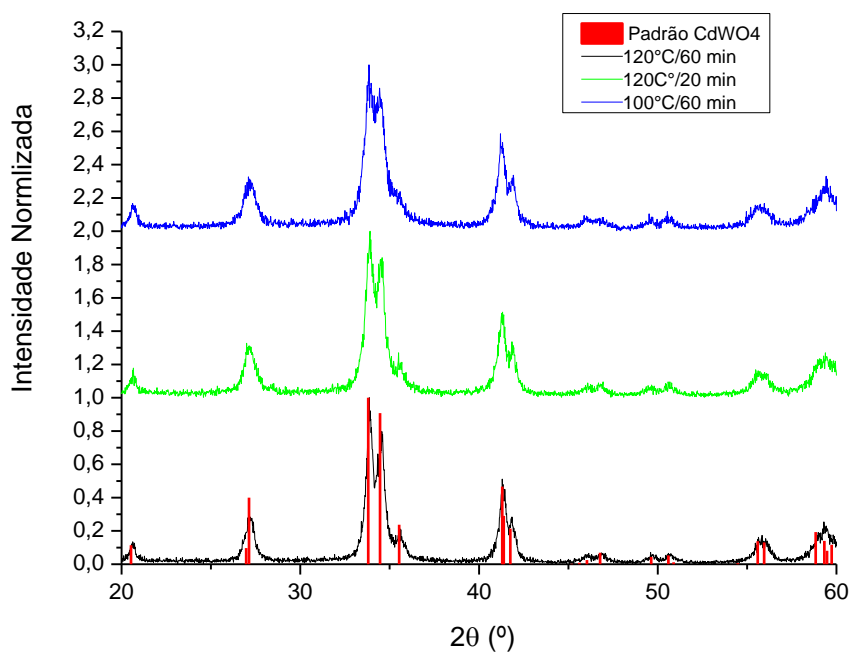
Após a produção do cintilador, foram usadas as técnicas de difração de raio X (DRX) em Rigaku' Ultima + 2000/PC. O cintilador foi colocado em uma lâmina de vidro, e para que houvesse uma melhor distribuição dos grãos usou-se uma peneira granulométrica e depois a medida foi realizada na faixa de 2θ de 20° a 60°, com velocidade de 1°/min.

### 3.4 MEDIDAS DE PL

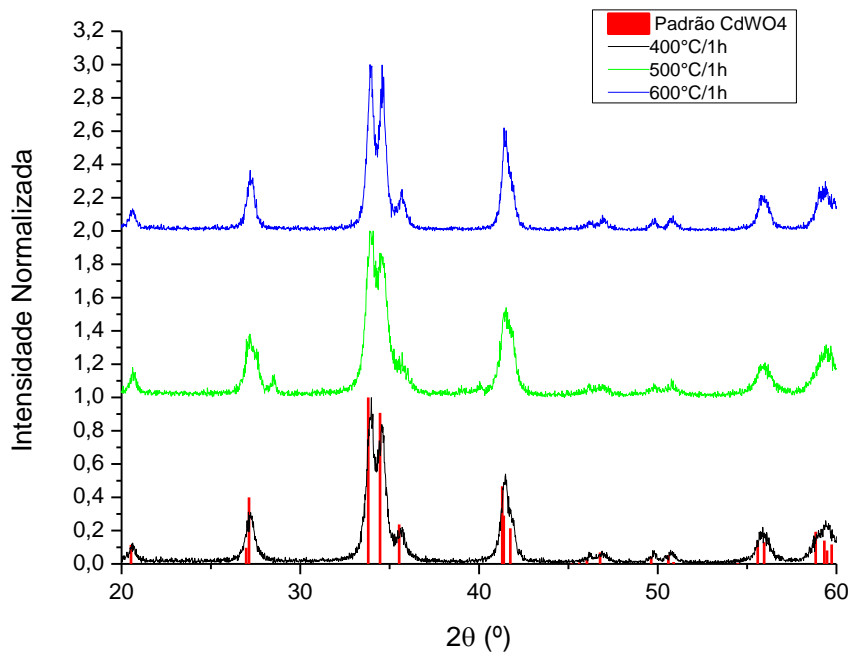
A fotoluminescência coloca em circulação os fótons de um material, através de uma excitação luminosa. As medidas de emissão das amostras foram realizadas num espectrofluorímetro ligado a uma fibra óptica e um espectrômetro. O comprimento de onda de excitação usado foi de 290 nm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas as medições dos padrões DRX, já apresentadas no relatório parcial desta pesquisa as medições do pH 7, 8, 9, 10 e 11. Como foi percebido que as amostras de pH 10 possuem os picos de maior intensidade, estando mais próximo dos padrões do  $\text{CdWO}_4$  (JCPDS nº 00-088-0181) descritos na literatura, foi feito o tratamento térmico com essas amostras variando a temperatura em  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  por 1h.



**Figura 1: Difratometria de Raio X – pH 10, 100 ml de água destilada, 2 mmol de CdO e  $\text{WO}_3$ , 1 ml de hidróxido de amônio e 5 gotas de ácido nítrico.**



**Figura 2: Difractometria de Raio X – pH 10, 100 ml de água destilada, 2 mmol de CdO e WO<sub>3</sub>, 1 ml de hidróxido de amônio e 5 gotas de ácido nítrico tratado em forno mufla de atmosfera aberta.**

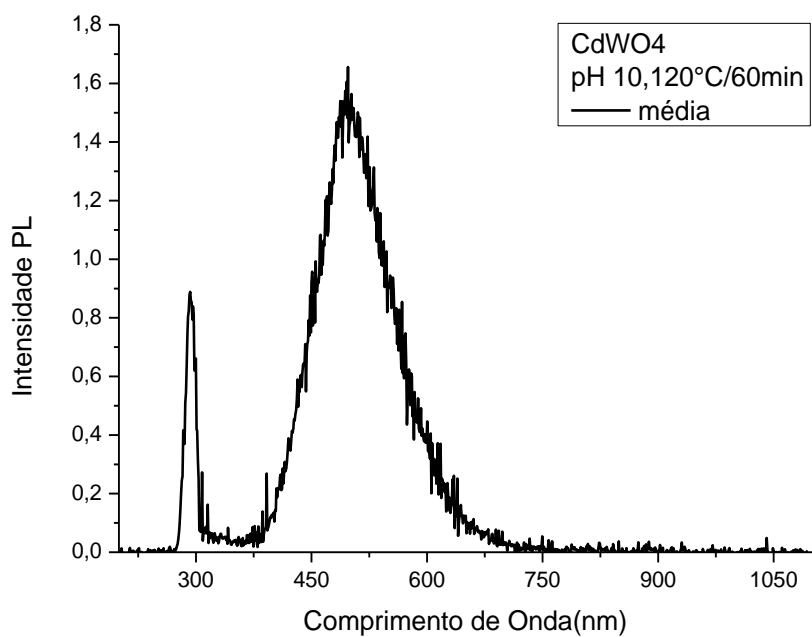
No relatório parcial os resultados mostraram a emissão característica do CdWO<sub>4</sub>, em 500 nm, e que de um modo geral a amostra de pH 10 apresentou a maior intensidade, mostrando assim, que o controle do pH durante a síntese foi importante.

A fim de testar a reprodutibilidade dos filmes produzidos, para as amostras com tratamento térmico, foram confeccionados dois filmes com a mesma concentração PS e massa do cintilador, e para cada filme as medidas foram realizadas quatro vezes, sendo apresentado nas figuras 4, 5 e 6 a média das medidas de cada filme. Para amostras sem tratamento térmico, apresentadas nos gráficos 7 e 8, executou-se o mesmo procedimento na repetição das medidas. Logo, os espectros de emissão fotoluminescente apresentados nas figuras abaixo correspondem à média das medidas realizadas.

A partir das figuras 4, 5 e 6 é notável que a emissão dos dois filmes é semelhante, sendo assim, reprodutível o resultado. Percebe-se também que o tratamento térmico causou um maior rendimento de luz, pois de acordo com o aumento da temperatura, houve uma maior emissão.

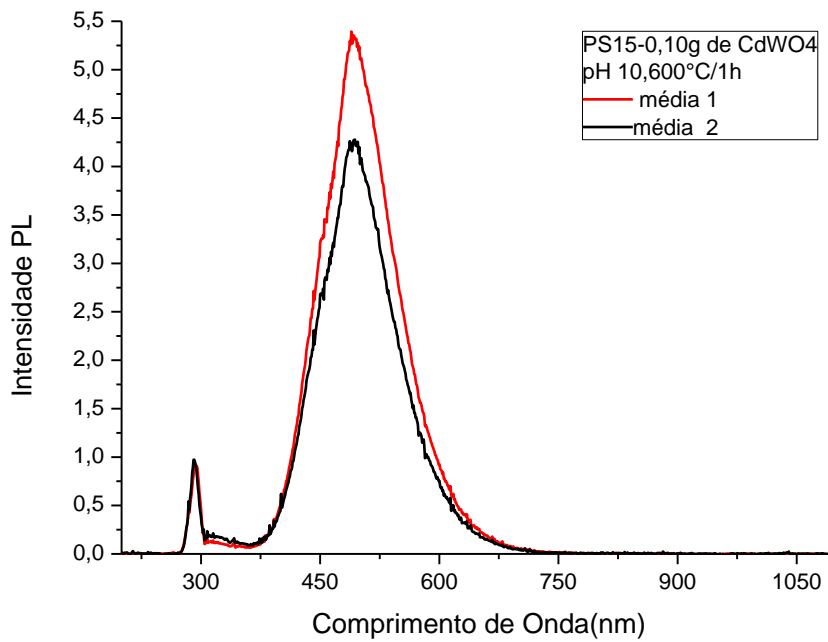
Com as amostras sem tratamento térmico (figuras 7 e 8), variando a concentração PS foi observado que a concentração de 0,30 g/ml, comparada com a de 0,15 g/ml apresentou maiores

picos de emissão de luz. Já quando a concentração foi a mesma, variando apenas a massa do cintilador, foi constatado que o rendimento de luz cresce com o aumento da massa.

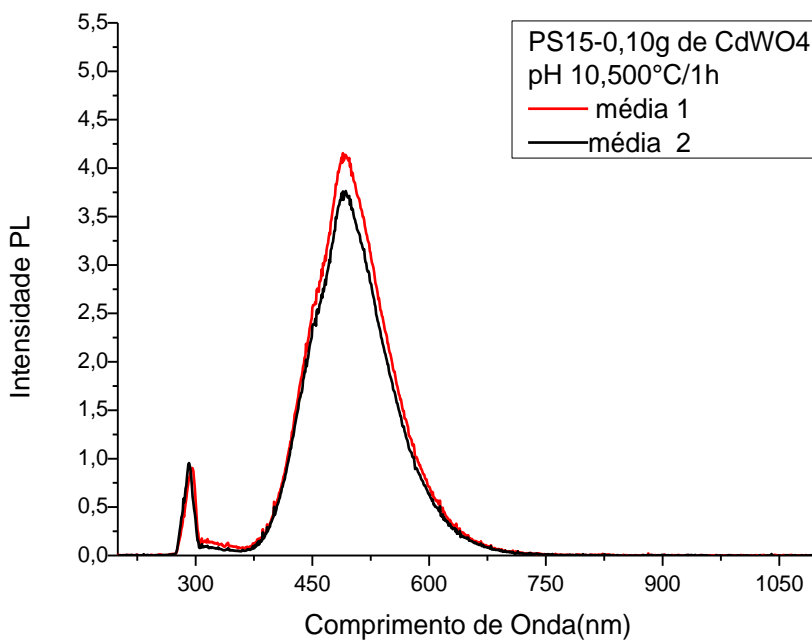


**Figura 3: Fotoluminescência- CdWO<sub>4</sub>, pH 10 a 120°C/60min, média de três medidas.**

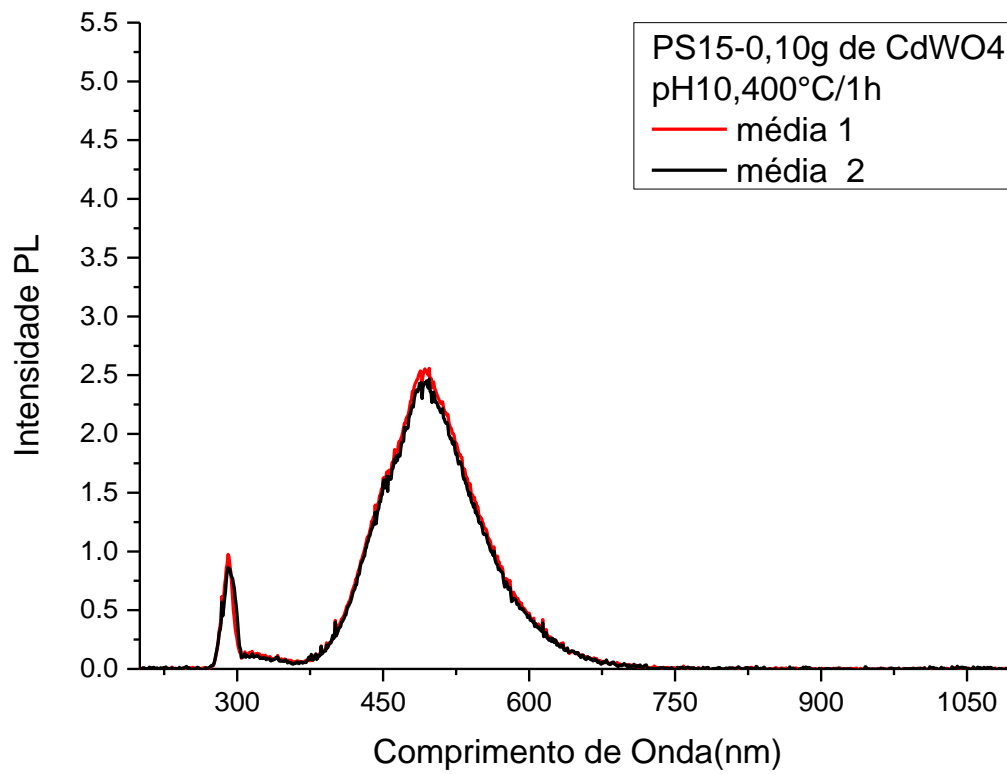




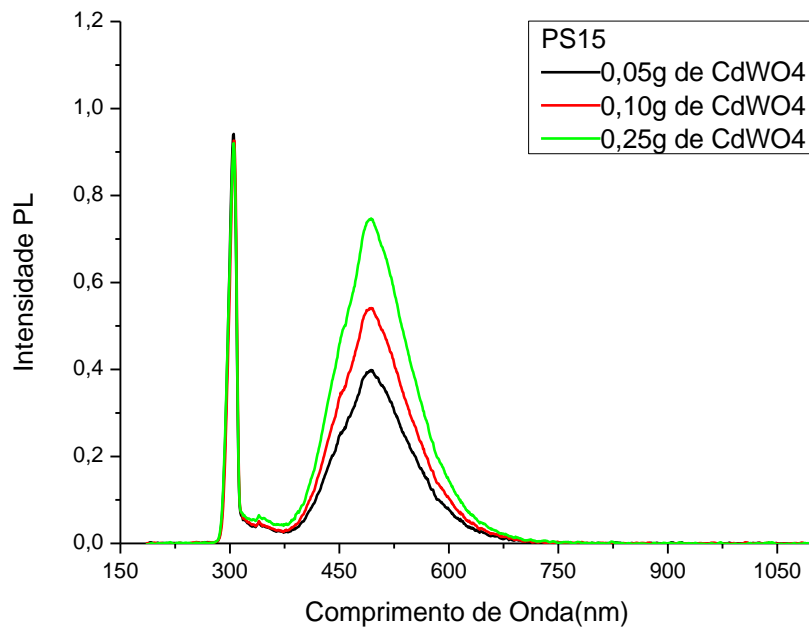
**Figura 4: Fotoluminescência- filme –amostra com tratamento térmico, concentração de 015g/ml, volume de 4 ml, massa do cintilador de 0.10g.**



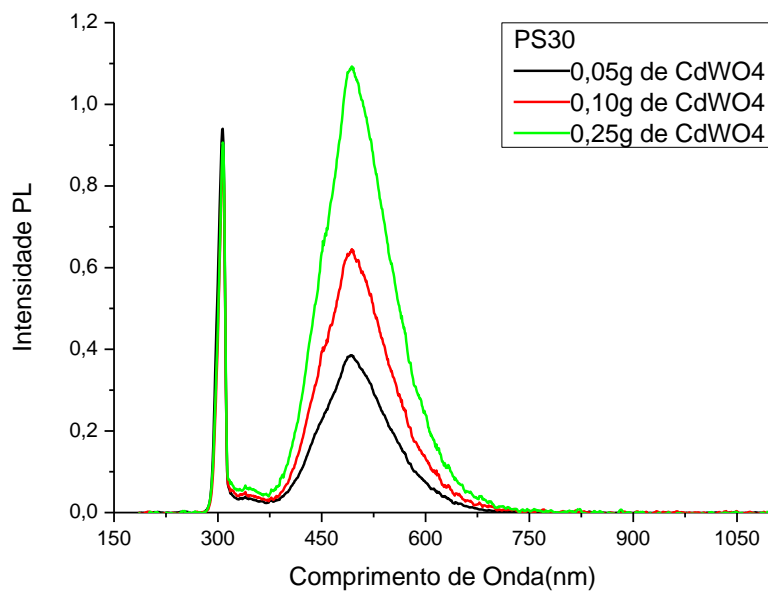
**Figura 5: Fotoluminescência- filme- amostra com tratamento térmico, concentração de 015g/ml, volume de 4 ml, massa do cintilador de 0.10g.**



**Figura 6:** Fotoluminescência- filme- amostra com tratamento térmico, concentração de 015g/ml, volume de 4 ml, massa do cintilador de 0.10g.



**Figura 7: Fotoluminescência- filme –amostra sem tratamento térmico, concentração de 0,15g/ml, massa do cintilador variando em 0.05, 0.10g, 0.25g.**



**Figura 8: Fotoluminescência- filme –amostra sem tratamento térmico, concentração de 0,30g/ml, massa do cintilador variando em 0.05, 0.10g, 0.25g.**

## 5. CONCLUSÃO

Foram produzidas diversas amostras de  $\text{CdWO}_4$ , até encontrar uma que através da difratometria de raio X se mostrasse próxima da fase cristalina do tungstato de cádmio. Ao encontrar essa amostra, que foi a de pH 10, 120°C/60min, começou-se a confecção dos filmes.

Na produção dos filmes, com a variação da massa do cintilador, e da concentração, foi observada melhorias nas propriedades ópticas, mas a distribuição do cintilador na matriz do polímero, ainda não está uniforme, e para melhorar essa distribuição, continuará sendo confeccionado filmes com as amostras que estão passando pelo processo de modificação superficial.

## 6. PERSPECTIVAS

Os próximos passos têm como ideia principal a continuação da produção de tungstatos na rota hidrotermal. Já foi começado a produção do tungstato de cálcio ( $\text{CaWO}_4$ ), a partir do pH 10, utilizando 2 mmol de CaO (óxido de cálcio) que em gramas corresponde a 0,114g e 2 mmol de  $\text{WO}_3$  (óxido de tungstênio) que equivale a 0,464g. Até produzir uma amostra que na difratometria de raio X, apresente a fase única, será continuada a pesquisa com a caracterização do  $\text{CaWO}_4$ .

Além disso, a confecção dos filmes continuará com a estratégia de modificação superficial, até ser obtido filme com uma boa distribuição do cintilador.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NOVAIS, S. M. V; SILVA, R. S; HERNANDES, A. C; MACEDO, Z. S. Cerâmicas de Tungstato de Cádmio para a aplicação como cintilador. *Scientia Plena*, v. 2, n. 7. p. 30-34, 2006.
- [2] KODEL, K. A, *Desenvolvimento e caracterização de cintiladores cerâmicos de tungstato de cádmio – Dissertação de Mestrado*, NPG-Fi, UFS, 2006.
- [3] MARÇAL, A. L. *Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes*. 2010. 113 f. Dissertação. Universidade Franca. São Paulo, 2010.

## 8. OUTRAS ATIVIDADES

Além de participações em reuniões de grupo, foi feita uma revisão bibliográfica sobre o tungstato de cádmio, método hidrotermal, e as técnicas envolvidas no estudo das propriedades ópticas do cintilador.