UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

RODRIGO VIEIRA RODRIGUES

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E
ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DOS
OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS
RARAS OBTIDOS A PARTIR DE SULFATOS E
SULFONATOS**

(Versão da tese Corrigida)

São Paulo

Data de depósito na SPG:

18/08/2016

RODRIGO VIEIRA RODRIGUES

**SINTESE, CARACTERIZAÇÃO TERMOANALÍTICA E
ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DOS
OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS
RARAS OBTIDOS A PARTIR DE SULFATOS E
SULFONATOS**

*Tese de Doutorado apresentado ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Química (Química Inorgânica).*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

Co-Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo

2016

Ficha Catalográfica

Elaborada pela divisão de Biblioteca e Documentação
dos Conjunto das Químicas da USP

R696S Rodrigues, Rodrigo Vieira
 Síntese, caracterização termoanalítica e estudo da fotoluminescência
dos oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras obtidos a partir de sulfatos e
sulfonatos / Rodrigo Vieira Rodrigues. - - São Paulo, 2016.
158p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

Co-orientador: Brito, Hermi Felinto

1. Análise Térmica : Química 2. Fotoluminescência : Química
Inorgânica 3. Terras Raras : Química Inorgânica. I. T. II. Matos, Jivaldo do
Rosário, orientador. III. Brito, Hermi Felinto, co-orientador

543.086 CCD

Bem sei que tudo podes,
e nenhum dos teus planos pode ser
frustrado: Jó 42:2

Rodrigo Vieira Rodrigues

Síntese, caracterização termoanalítica e estudo da fotoluminescência dos oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras obtidos a partir de sulfatos e sulfonatos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Química Inorgânica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos (orientador)

Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Assinatura: _____

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (co-orientador)

Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Assinatura: _____

Prof^a. Dr^a. Sílvia Helena Pires Serrano

Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Assinatura: _____

Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

Instituição: Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Assinatura: _____

Prof^a. Dr^a. Ana Valéria Santos de Lourenço

Instituição: Universidade Federal de São Paulo – Diadema

Assinatura: _____

Prof. Dr. Alex dos Santos Borges

Instituição: Instituto Federal do Espírito Santo

Assinatura: _____

SÃO PAULO 13-09-2016

À Deus, pois nada seria possível, se não houvesse sua benção.

Dedico este trabalho a toda a minha família, Vitória, José, Fábio, Valéria, Leandro e a minha esposa Camila.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido que conseguisse alcançar mais este objetivo, que sem ele nada seria possível.

À minha esposa Camila, que sempre acreditou em meu sucesso, e pela compreensão das inúmeras viagens, as quais foram necessárias à conclusão do doutorado.

A toda a minha família, que sempre acreditaram na conclusão deste trabalho.

Ao meu irmão Fábio e minha cunhada Carla e ao meu sobrinho Davi, por terem me ajudado durante estes 4 anos de hospedagem e conselhos durante todo o período de doutorado, sempre se mostraram atenciosos e me incentivando em todos os momentos.

Ao professor Jivaldo do Rosário Matos pela orientação, incentivo, companheirismo, ajuda, amizade e por toda colaboração que tem mostrado desde o período de mestrado para a realização deste trabalho.

Ao professor Hermi Felinto de Brito pela co-orientação, ajuda, boas discussões, e por toda colaboração oferecida para a realização deste trabalho, e nas discussões dos artigos.

Aos amigos do LATIG, Juliana, Simone, Cibele e André que de certa forma colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho, juntamente com os amigos do LATEMIG e a professora Lucildes.

Aos amigos do LEB-f, Latif, Cássio, Leonan, Ian, Lucas, Israel, Heliomar, Ivan, César e Danilo, que sempre me ajudaram nas suas possíveis condições.

Aos amigos da UFES, Emanuel, Guto, Paulinho, Rodrigo, Thales e Thierres, que sempre se mostraram grandes amigos e colaboraram de certa forma para o meu crescimento.

Ao professor Luiz Carlos, que me apresentou os professores Jivaldo e Hermi do IQUSP.

Ao professor Jorma Hölsä e o Professor Mika Lastusaari que sempre me ajudaram, dentro de suas possibilidades, mas colaboraram para o meu crescimento em inúmeras dicas, boas discussões, e na melhora de trabalhos.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo e a todos os professores que colaboraram diretamente ou indiretamente para o meu crescimento e para que esta realização fosse possível.

Ao professor Wiesław Stręk, e aos amigos Lukasz Marciniack, Robert Tomala e Mariusz que me receberam no laboratório de espectroscopia de estado excitado, permitindo um grande crescimento do meu trabalho, pelos inúmeros experimentos em nossa colaboração com o Institute of Low Temperature and Structure Research em Wrocław – Poland, além das produtivas discussões.

Ao CNPQ e à CAPES pela bolsa concedida e apoio financeiro;

Ao IQ-USP pela oportunidade concedida;

À Academia Polonesa de Ciências INTIBIS-PAN.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

JUSTIFICATIVA

Atualmente materiais luminescentes são utilizados em vários campos de aplicação, desde materiais básicos até produtos e equipamentos que envolvam alta tecnologia. A busca e desenvolvimento de novos materiais é uma meta constante, mas o estudo e o aperfeiçoamento daqueles já existentes também são fundamentais para aumentar eficiência e gerar conhecimento. As aplicações destes materiais, ainda não estão totalmente descobertas, e devem sofrer inúmeros avanços nos próximos anos. Isso se deve ao fato de que as propriedades ópticas dos materiais luminescentes serem inteiramente dependentes da composição, estrutura e características morfológicas, ou seja, com o desenvolvimento de novos compostos, certas propriedades como magnéticas ainda estão sofrendo modificações para aplicações desejadas.

Desde a defesa da dissertação do mestrado, fiquei instigado com as aplicações ópticas dos íons terras raras, e a partir da defesa, a busca pelo conhecimento e a intuição de que poderia melhorar determinadas técnicas existentes tornou-se uma meta a ser alcançada.

Desta forma, neste trabalho, escolheu-se estudar compostos obtidos pela decomposição térmica de sulfatos e sulfonatos, por serem materiais relativamente baratos, e facilmente encontrados em todos os ramos das indústrias e acessível às pessoas. Também surgiu o estudo de um novo material, como dioxissulfeto de disprósio $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ que até o momento ainda não havia sido catalogado como material emissor de luz amarela. E também o estudo da aplicação magnética e óptica dos dioxissulfatos de térbio $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e dioxissulfetos e európio $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$.

RESUMO

(Rodrigues, R.V.) **Síntese, caracterização termoanalítica e estudo da fotoluminescência dos oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras obtidos a partir de sulfatos e sulfonatos.** 2016. 158 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras vêm sendo explorado por vários pesquisadores há algum tempo, e são aplicados como materiais marcadores, LEDs, OLEDs, absorvedores de gases, materiais de persistência em luminescência, ou como marcadores para materiais biológicos, magnéticos entre outros. A proposta deste trabalho foi apresentar um processo diferenciado de obtenção de oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras (RE^{3+}) por meio da decomposição térmica de sulfatos e sulfonatos de terras raras [$RE = Eu^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}], utilizando o método de precursores para a obtenção dos materiais. Os produtos foram isolados sob atmosferas dinâmicas de ar sintético e de CO, com as temperaturas variando de acordo com os patamares de estabilização dos respectivos compostos. A pureza das fases foi investigada a partir dos difratogramas de raios X (DRX) de cada composto, indicada pelas características cristalinas de cada produto. Os DRX dos precursores $Tb(DAS)_3 \cdot 2H_2O$ e $Eu(DAS)_3 \cdot 7H_2O$ indicaram que os materiais são amorfos. A pureza, também, foi investigada por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), para a identificação dos oxissulfetos e oxissulfatos e, ainda, a partir da interação entre os sulfonatos com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram diferenças morfológicas entre os materiais cristalinos de oxissulfeto e/ou oxissulfato e de seus precursores sulfonatos. A partir dessas imagens foi possível perceber algumas características hexagonais e quase esféricas para os Eu_2O_2S derivados de sulfato e sulfonato, respectivamente, e ainda o grande aumento no tamanho das partículas dos Tb_2O_2S , derivado de sulfatos e sulfonatos. Também foram observadas diferenças nas formas entre os respectivos oxissulfatos. Os espectros de fotoluminescência dos compostos apresentaram as bandas de emissão das transições intraconfiguracionais oriundas dos íons Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J=0-6$) e Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, $J=6-0$), exibindo as cores vermelha e verde, características dos respectivos íons. Além disso, foram observadas as bandas características dos íons Dy^{3+} que apareceram no composto Dy_2O_2S , com a banda mais intensa monitorada a partir da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ correspondente a cor amarela do íon Dy^{3+} . Também, foi possível observar bandas largas e acentuadas de transferência de carga metal-ligante (LMCT) $O^{2-}(2p) \rightarrow Eu^{3+}$ nos compostos Eu_2O_2S e $Eu_2O_2SO_4$, tanto derivado de sulfato como de sulfonato. Os resultados mostraram que os oxissulfetos e oxissulfatos apresentam patamares de estabilização térmica sob atmosferas oxidantes e redutoras, que possibilitaram isolar os respectivos produtos. Esses materiais podem ser utilizados como fósforos para diversas aplicações como sondas, lasers entre outros. O Dy_2O_2S mostrou-se um fósforo estável podendo ser mais explorado em pesquisas futuras em emissões de cor amarela e azul. A troca do ânion sulfato pelo sulfonato proporcionou a obtenção de partículas de maior tamanho, indicando que é possível a aplicação destes fósforos em diferentes áreas tecnológicas.

Palavras-chave: Terras raras, termogravimetria, fotoluminescência, sulfatos, sulfonatos, oxissulfetos e oxissulfatos.

ABSTRACT

(Rodrigues, R.V.) **Synthesis, thermoanalytical characterization and photoluminescence study of rare earth oxysulfides and oxysulfates obtained from sulfates and sulfonates.** 2016. 158 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Rare earth Oxysulfides and oxysulfates have been explored by several researchers for some time, and are applied as labels materials, LEDs, OLEDs, gas absorbers, persistence of luminescence materials, or as markers of biological material, magnetic, among others. The purpose of this study was to present a differentiated process of obtaining oxissulfetos and oxissulfatos rare earth (RE^{3+}) by thermal decomposition of sulfates and sulfonates of rare earths [$\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} and Sm^{3+}] using the method precursor to obtain the material. The products were isolated under dynamic atmospheres synthetic air and CO, with temperatures varying according to stabilization levels of the respective compounds. The purity of the phases was investigated from of diffraction of X-rays (XRD) of each compound, indicated by the crystalline characteristics of each product. The XRD of precursors $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ indicate that the materials are amorphous. Besides, the purity also was investigated by infrared absorption spectroscopy (FTIR), for identifying and oxissulfetos oxissulfatos and also from the interaction between sulfonates with Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. The scanning electron microscopy images (SEM) showed morphological differences between crystalline materials oxysulfide and/or oxysulfate and their sulfonate precursors. From these images it was possible to realize almost some hexagonal and quasi-spherical characteristics for $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivatives from sulfate and sulfonate, respectively, and also the large increase in particle size of the $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ derived from sulfates and sulfonates. Also differences were observed in the shapes between the respective oxysulfates. The photoluminescence spectra of the compounds showed the band emission of intraconfigurational transitions from the Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=0-6$) and Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=6-0$) ions, displaying the red and green colors, characteristics of the respective ions. In addition, they observed the ions of the characteristic bands Dy^{3+} that appeared in $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ compound, with the most intense band monitored from the $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ transition corresponding to yellow ion Dy^{3+} . Also, it was possible to observe large and sharp bands of metal-ligand charge transfer (LMCT) $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ the $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ compounds, both derived sulfate and sulfonate. The results showed that the present oxysulfates and oxysulfides and the levels of thermal stabilization under oxidizing and reducing atmospheres, which made it possible to isolate the respective products. These materials can be used as phosphors for various applications as probes, lasers, among others. The $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ proved to be stable phosphorus can be further explored in future research in yellow and blue color emissions. The anion exchange of sulfate, sulfonate afforded by obtaining larger particles, indicating that the application of these phosphors in different technological areas is possible.

Keywords: Rare earth, thermogravimetry, photoluminescence, sulfates, sulfonates, oxysulfides, oxysulfates.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

AE Análise Elementar C, H e N

TG/MS Termogravimetria acoplada com Espectrômetro de Massas

DRX Difratometria de Raios X

DSC Calorimetria exploratória diferencial

DAS Difenil-4-Amina sulfonato

DTG Termogravimetria derivada

TG Termogravimetria

FTIR Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

T Temperatura

PL Fotoluminescência

RE Terra Rara

RE³⁺ Íon terra rara trivalente

LMCT Transferência de Carga Metal Ligante

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema representativo de um analisador térmico atual.....	32
Figura 1.2	Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por análise térmica.....	32
Figura 1.3	Possibilidades de estudos de materiais que podem ser desenvolvidos por análise térmica.....	33
Figura 1.4	Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica, b) TG quase-isotérmica e c) TG dinâmica ou convencional.....	36
Figura 2.1	Ânion Sulfato com simetria de tetraedro distorcido (a), Ânion sulfato monodentado com simetria C_{3v} (b), monodentado binuclear (c) e com simetria C_{2v} sob forma de bidentado binuclear (d).....	42
Figura 2.2	Fluxograma de obtenção dos compostos $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(OH)CO_3 \cdot H_2O$, $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	47
Figura 2.3	Fluxograma de obtenção dos compostos $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	48
Figura 2.4	Fluxograma de obtenção do composto $Gd_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	48
Figura 2.5	Curvas de TG/DTG do precursor $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar.....	51
Figura 2.6	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	54
Figura 2.7	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	56
Figura 2.8	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	57
Figura 2.9	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 7/2H_2O$	59
Figura 2.10	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 15/2H_2O$	61
Figura 2.11	Curvas TG/DTG obtidas a $10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 ($50\%N_2:50\%CO$ com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	63

Figura 2.12	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	64
Figura 2.13	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	67
Figura 2.14	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	68
Figura 2.15	Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$	70
Figura 2.16	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sulfatos hidratados de terras raras $[\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $\text{RE} = \text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}].....	71
Figura 3.1	Estrutura molecular do ácido difenil-4-amina sulfônico [HDAS].....	78
Figura 3.2	Fluxograma de obtenção do composto $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}].....	81
Figura 3.3	Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C	84
Figura 3.4	Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera redutora de CO , com vazão de 50 mL min^{-1} [50% N_2 :50% CO] e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 900°C	85
Figura 3.5	Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 950°C	87
Figura 3.6	Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera redutora de CO , com vazão de 50 mL min^{-1} [50% N_2 :50% CO] e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 900°C	89
Figura 3.7	Espectros vibracionais na região do infravermelho do $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91

Figura 3.8	Difratogramas de raios X dos precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92
Figura 3.9	Image MEV do $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido pela reação entre o $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ampliado a 3500 vezes.....	94
Figura 3.10	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido pela reação entre o $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ampliado a 5000 vezes.....	95
Figura 4.1	Estrutura do oxissulfato de RE^{3+}	103
Figura 4.2	Estrutura do oxissulfeto de RE^{3+}	103
Figura 4.3	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos oxissulfetos $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, obtidos pela decomposição térmica dos sulfatos hidratados de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	107
Figura 4.4	Espectros vibracionais na região do infravermelho dos oxissulfetos $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, obtidos pela decomposição térmica dos sulfatos hidratados de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	108
Figura 4.5	Difratogramas de raios X dos oxissulfatos $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtidos pela decomposição térmica de sulfatos sob atmosfera dinâmica de ar.....	109
Figura 4.6	Difratogramas de raios X dos oxissulfetos $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ obtidos pela decomposição térmica de sulfatos sob atmosfera redutora de CO.....	111
Figura 4.7	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfato de térbio ampliado a 20000 vezes.....	112
Figura 4.8	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de térbio ampliado a 20000 vezes.....	112
Figura 4.9	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfato de térbio ampliado a 20000 vezes.....	113

Figura 4.10	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de térbio ampliado a 20000 vezes.....	113
Figura 4.11	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfato de európio ampliado a 50000 vezes.....	114
Figura 4.12	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de európio ampliado a 50000 vezes.....	115
Figura 4.13	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfato de európio ampliado a 30000 vezes.....	116
Figura 4.14	Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de európio ampliado a 30000 vezes.....	116
Figura 5.1	Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.....	127
Figura 5.2	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons RE^{3+} baseado nos sistemas REOCl e REOBr.....	130
Figura 5.3	Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.....	131
Figura 5.4	Diagrama parcial de energia para o íon Tb^{3+} ($4f^8$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.....	132
Figura 5.5	Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não-radiativos.....	136
Figura 5.6	Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos com emissão monitorada em 618 nm.....	138

Figura 5.7	Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados da decomposição térmica do sulfonato com emissão monitorada em 618 nm.....	139
Figura 5.8	Espectros de excitação dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 300 K, a) derivado do sulfato e b) derivado do sulfonato com emissão monitorada em 545,5 nm.....	140
Figura 5.9	Espectros de emissão dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a) 300 K e b) 77 K derivados da decomposição térmica do sulfato com excitação monitorada em 263 nm.....	142
Figura 5.10	Espectros de emissão dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a) 300 K e b) 77 K derivados da decomposição térmica do sulfonato com excitação monitorada em 263 nm.....	143
Figura 5.11	Espectros de emissão dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 300 K, a) derivado do sulfato e b) derivado do sulfonato com excitação monitorada em 377 nm.....	144
Figura 5.12	Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos com emissão monitorada em 617 nm.....	145
Figura 5.13	Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfonatos com emissão monitorada em 610,8 nm.....	146
Figura 5.14	Espectros de emissão a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos com excitação monitorada em 275 nm.....	147
Figura 5.15	Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfonatos com excitações monitoradas em 610,6 nm (a) e 610,8 nm (b).....	148
Figura 5.16	Espectros de excitação a 300 K do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica do sulfato de $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com emissão monitorada em 572 nm.....	150
Figura 5.17	Espectros de emissão a 300 K do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica do sulfato de $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com excitação monitorada em 366 nm.....	151

Figura 5.18	Diagrama de níveis de energia do Dy^{3+}	152
Figura 5.19	Diagrama de cromaticidade do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$	153
Figura A.2.1	Curvas de TG/DTG/DSC do composto $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C	170
Figura A.2.2	Curva de TG do composto $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C e espectro de MS dos voláteis liberados durante a decomposição térmica.....	170
Figura A.2.3	Curvas de TG/DTG/DSC do composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C	171
Figura A.2.4	Curva de TG do composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C e espectro de MS dos voláteis liberados durante a decomposição térmica.....	171
Figura A.2.5	Sobreposição das curvas de TG dos compostos $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1}	172
Figura A.2.6	Sobreposição das curvas de TG dos compostos $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera redutora de CO, com fluxo de 50 mL min^{-1} (50% CO / 50% N_2).....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Classificação das principais técnicas termoanalíticas.....	34
Tabela 2.1	Lista de reagentes empregados nos procedimentos sintéticos.....	44
Tabela 2.2	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar, do $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ e resultado de análise elementar.....	52
Tabela 2.3	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera, de ar do $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ e resultado de análise elementar.....	54
Tabela 2.4	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar, do $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ e resultados de análise elementar.....	56
Tabela 2.5	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ e resultados de análise elementar.....	58
Tabela 2.6	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 7/2H_2O$ e resultados de análise elementar.....	59
Tabela 2.7	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 15/2H_2O$ e resultados de análise elementar.....	60
Tabela 2.8	Tabela 2.8 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	64
Tabela 2.9	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$	65
Tabela 2.10	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	66
Tabela 2.11	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 7/2H_2O$	68
Tabela 2.12	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 15/2H_2O$	69

Tabela 2.13	Principais frequências observados nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sulfatos hidratados de terras raras [RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O, RE = Tb ³⁺ , Eu ³⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺] (cm ⁻¹).....	72
Tabela 3.1	Resultados de análise elementar dos precursores RE(DAS) ₃ ·xH ₂ O...	82
Tabela 3.2	Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica do Tb(DAS) ₃ ·2H ₂ O sob atmosfera dinâmica de ar e resultados de análise elementar.....	84
Tabela 3.3	Atribuições dos produtos formados e voláteis liberados a partir da decomposição térmica do Tb(DAS) ₃ ·2H ₂ O sob atmosfera dinâmica de CO.....	86
Tabela 3.4	Atribuições dos produtos formados e voláteis detectados no MS a partir da decomposição térmica do Eu(DAS) ₃ ·7H ₂ O sob atmosfera dinâmica de ar.....	88
Tabela 3.5	Atribuições dos produtos formados e voláteis liberados a partir da decomposição térmica do Eu(DAS) ₃ ·7H ₂ O sob atmosfera dinâmica de CO.....	90
Tabela 3.6	Distâncias dos ângulos e das intensidades relativas das linhas de difração dos sulfonatos Eu(DAS) ₃ ·7H ₂ O e Tb(DAS) ₃ ·2H ₂ O.....	93
Tabela 5.1	Luminescência característica das transições ⁵ D _{0,1} → ⁷ F _J para compostos de Eu ³⁺	134
Tabela 5.2	Luminescência característica das transições ⁵ D ₄ → ⁷ F _J para compostos de Tb ³⁺	135

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.2 HIDRÓXICARBONATOS DE TERRAS RARAS.....	28
1.2.1 Preparação dos hidróxicarbonatos de terras raras.....	29
1.3 ANÁLISE TÉRMICA	30
1.3.1 Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	34
1.4 LUMINESCÊNCIA DE TERRAS RARAS	36
1.5 OBJETIVOS.....	38
1.6 REFERÊNCIAS.....	39
2 SULFATOS DE TERRAS RARAS.....	42
2.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
2.1.1 Obtenção do cloreto de térbio [TbCl ₃ ·6H ₂ O].....	44
2.1.2 Preparação dos sulfatos de terras raras RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O.....	45
2.2 MEDIDAS INSTRUMENTAIS.....	49
2.2.1 Análises elementares de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e cloro	49
2.2.2 Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV).....	49
2.2.3 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)	49
2.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
2.2.5 Difratometria de raios X, método do pó (DRX)	50
2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
2.3.1 Caracterização do TbCl ₃ ·6H ₂ O	51
2.3.2 Caracterização dos sulfatos de terras raras RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	53
2.3.3 Decomposição térmica dos RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O sob atmosfera de ar sintético.	53
2.3.4 Decomposição térmica dos sulfatos de terras raras RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O sob atmosfera dinâmica de CO	61
2.3.5 Espectros de absorção no Infravermelho dos precursores sulfatos RE ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	70

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	73
2.5 REFERÊNCIAS.....	75
3.1 SULFONATOS DE TERRAS RARAS	78
3.1.1 Obtenção dos sulfonatos de RE^{3+} [$RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$]	80
3.1.2 Análise elementar [CHS] e termogravimetria [TG] dos precursores $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$	82
3.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho dos precursores sulfonatos $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$ e o ligante $Ba(DAS)_2 \cdot H_2O$	90
3.1.4 Difração de raios X dos precursores $Eu(DAS)_3 \cdot 7H_2O$ e $Tb(DAS)_3 \cdot 2H_2O$	92
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
3.2 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	96
3.3 REFERÊNCIAS.....	98
4.1 OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS RARAS	101
4.2 PREPARAÇÃO DOS OXISSULFETOS E OXISSULFATOS.....	106
4.2.1 Preparação dos Oxissulfetos	106
4.2.2 Preparação dos Oxissulfatos.	106
4.3 CARACTERIZAÇÃO	107
4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	107
4.3.2 Difractometria de raios X para os $RE_2O_2S/RE_2O_2SO_4$	109
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	111
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	118
4.5 REFERENCIAS.....	120
5.1 FOTOLUMINESCÊNCIA DE OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS RARAS.....	126
5.1.1 Transições intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$	131
5.1.2 Regras de seleção	132
5.1.4 Transições de dipolo magnético (DM).....	133
5.2 fotoluminescência dos RE_2O_2S e $RE_2O_2SO_4$	138

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	154
5.4 REFERENCIAS	156
6. CONCLUSÃO.....	162
6.1 PERSPECTIVAS	164

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

As terras raras (RE) formam uma série de 17 elementos, além dos lantanídeos, que inicia com o Lantânio (La) de número atômico 57 e termina com o lutécio (Lu) de número atômico 71, o escândio (Sc) e o ítrio (Y) fazem parte deste grupo. Os íons terras raras RE^{2+} , RE^{3+} ou RE^{4+} em seu estado fundamental apresentam configurações eletrônicas $[Xe] 4f^n 5d^0 6s^2$ ($n=0, 1, \dots, 14$), tanto no estado sólido ou em solução. O termo “terras raras” foi atribuído porque foram inicialmente encontrados na forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais que conhecemos como terras, tais como calcário e outros semelhantes.

Nos elementos terras raras, o estado de oxidação predominante é o estado trivalente (RE^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}), entretanto, também podem ser encontrados os estados divalente (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalente (Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+}). A configuração eletrônica dos íons RE^{3+} é representada por $[Xe]4f^n$, que apresenta um aumento gradual no número de elétrons n com o aumento do número atômico, variando de $4f^1$ a $4f^{14}$, do íon Ce^{3+} ao Lu^{3+} . Esses elementos não são escassos na crosta terrestre, quando considerados em termos de abundância, pois o Ce, um dos elementos terras raras, é mais abundante do que alguns metais de transição como: o Sn, a Ag, o Cd, o Hg, o Sb, o W ou a Pt [1].

Os elétrons $4f^n$ de íons lantanídeos são blindados da vizinhança química pelas subcamadas 5s e 5p totalmente preenchidas. Esse efeito de blindagem faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados por um campo ligante e, conseqüentemente, os íons RE^{3+} apresentam um comportamento semelhante ao íon livre, apresentando transições eletrônicas com caráter atômicos. Compostos de coordenação contendo íons RE^{3+} , quando excitados na região ultravioleta via absorção pelo ligante, normalmente exibem um espectro de emissão com linhas

estreitas que correspondem às transições 4f-4f do íon central. Este processo foi inicialmente investigado por Weissman (1942) [2] para descrever a forte luminescência de compostos de Eu^{3+} com ligantes orgânicos [3,4].

Um dos primeiros compostos a serem trabalhados como precursor na síntese de vários materiais foram os hidroxicarbonatos de terras raras $[\text{REOHCO}_3]$, devido à sua estabilidade quando cristalizado e pela facilidade de ser dissolvido por um ácido fraco, moderado ou forte, formando assim, compostos estáveis, e principalmente, sem alterar a carga trivalente $[\text{RE}^{3+}]$ dos respectivos íons de terras raras.

Neste trabalho, a obtenção do hidróxicarbonato de térbio serviu para manter os íons de térbio em seu estado de oxidação trivalente, pois o óxido de térbio é encontrado sob forma de Tb_4O_7 que é uma mistura de $\text{Tb}_2\text{O}_3 + 2\text{TbO}_2$, onde os estados de oxidação do Tb se encontram como III e IV, respectivamente.

1.2 HIDRÓXICARBONATOS DE TERRAS RARAS.

Atualmente, os materiais luminescentes, também denominados luminóforos são utilizados nas diversas áreas de aplicação, desde materiais básicos até produtos e equipamentos que envolvam alta tecnologia. Com as recentes descobertas de novas sínteses, o campo de coordenação de terras raras RE^{2+} , RE^{3+} e RE^{4+} na obtenção de materiais, tornou-se uma meta constante, afim de verificar suas propriedades e aplicações.

Dentre as aplicações destes materiais, muitas delas requerem dispositivos na forma de filmes delgados ou não, onde o luminóforo preferencialmente deve apresentar características específicas, como forma esférica, alto grau de homogeneidade e pureza. Isso se deve ao fato das propriedades ópticas dos materiais luminescentes serem inteiramente dependentes da composição, estrutura, pureza e características morfológicas [4,5].

Existem vários métodos de obtenção de partículas esféricas coloidais monodispersas para preparação do precursor hidroxicarbonato [6], que podem ser abordados com a utilização por precipitação em meio homogêneo, na qual se usa a termólise da uréia como meio reacional. Neste tipo de precipitação, as partículas esféricas podem ser obtidas a partir da “hidrólise forçada” ou da liberação lenta de íons a partir da decomposição da ureia [7,8].

O interesse na preparação de nanomateriais fotônicos está direcionado às aplicações na alta tecnologia que estes materiais podem proporcionar, como por exemplo, filmes poliméricos luminescentes, materiais semicondutores, sondas espectroscópicas de raios X entre outros [9].

Outra área de interesse em se trabalhar com hidróxicarbonatos $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, é que a partir destes é possível obter os sulfatos de terras raras, $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ pela adição de uma solução diluída de ácido sulfúrico ao precursor. A preparação dos hidróxicarbonatos já foi estudada para toda a série lantanídica, e propriedades específicas como cor, pureza e cristalinidade são características importantes a estes compostos [9,10].

1.2.1 Preparação dos hidróxicarbonatos de terras raras.

Alguns hidróxicarbonatos foram preparados a partir de soluções aquosas de cloretos de terras raras, sob adição lenta de ureia. A ureia eleva o pH da solução, e no pH de aproximadamente 5,5 inicia-se a formação do hidroxicarbonato sob forma gelatinosa e termina com pH ~ 7. A solução é deixada em repouso para que a precipitação do hidroxicarbonato seja completa. Em seguida a solução é filtrada e o precipitado retido no filtro é lavado até a remoção total de íons cloreto. Após as sucessivas lavagens são realizados testes com solução de nitrato de prata em meio HNO_3 na água de lavagem para a certificação da ausência de íons cloreto. Por fim,

os hidroxicarbonatos de terras raras são secos sob pressão reduzida e em seguida armazenados em dessecador contendo sílica gel [10].

Neste método de síntese, os íons H_3O^+ aceleram a decomposição da ureia de acordo com a [Equação 1](#):

Segundo Matijevic, Hsu, 1987 [11] os hidróxicarbonatos também podem ser obtidos a partir da reação descrita na [Equação 2](#).

Na liberação controlada de íons carbonato ocorre a hidrólise parcial para que haja a formação do respectivo $\text{M}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, desde que a supersaturação crítica em termos das concentrações dos reagentes seja atingida [10].

1.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida como “grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica” [12-15]. Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é necessário envolver a medição de uma propriedade física, expressa direta ou indiretamente, em função da temperatura, e executada sob um programa controlado desta variável [12,13].

A [Figura 1.1](#) ilustra um esquema representativo de um analisador térmico atual [12]. Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferenciam é o tipo de transdutor empregado, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos. Ele é

constituído por um forno (célula de medida) onde a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma taxa e atmosfera controladas.

As mudanças das propriedades da amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que gera um sinal elétrico. Este sinal é amplificado e transferido para a unidade controladora, que mantém a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade, além de receber os dados da célula de medida, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, razão de aquecimento e tipo de atmosfera) previamente estabelecidos.

A unidade controladora é interfaceada a um microcomputador que controla a operação, a aquisição e análise de dados, bem como o registro da curva termoanalítica gerada. No exemplo ilustrado da [Figura 1.1](#), tem-se o registro simultâneo das curvas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A partir destes dados pode-se deduzir que nesse experimento hipotético foram empregados como transdutores, simultaneamente durante o processo térmico, a balança (avaliação da variação da massa da amostra) e os sensores calorimétricos (avaliação da diferença de energia térmica libertada da amostra e do material de referência, que permite identificar e quantificar variações entálpicas).

Figura 1.1 – Esquema representativo de um analisador térmico atual [12].

A termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas mais amplamente difundidas e utilizadas para o desenvolvimento de diferentes tipos estudos e aplicação em grande variedade de materiais. A [Figura 1.2](#) ilustra os diferentes tipos de materiais que podem ser estudados submetidos à técnicas termoanalíticas e a [Figura 1.3](#) ilustra os diferentes estudos que podem ser realizados [16,17].

Figura 1.2 – Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por análise térmica. [16,17].

Figura 1.3 – Possibilidades de estudos de materiais que podem ser desenvolvidos por análise térmica. [16,17].

Os estudos envolvendo a decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de sínteses de novos materiais de produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como para a caracterização de materiais diversos [18-20].

Existem também outras técnicas para medidas de outras propriedades físicas, que podem ser empregadas. Na Tabela 1.1 são apresentadas as propriedades físicas medidas pelas técnicas de análise térmica. Estas técnicas derivadas de análise térmica e suas abreviaturas são recomendadas pela Confederação Internacional de Análise térmica e Calorimetria (ICTAC) [19].

Tabela 1.1 – Classificação das principais técnicas termoanalíticas. [19].

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura
Massa	Termogravimetria	TG
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva por aquecimento (*)	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial (**)	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossomonimetria, termoacustimetria	TS
Características ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento.

(**) Duas modalidades: DSC com compensação de potência e de fluxo de calor.

1.3.1 Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a perda ou ganho de massa de uma amostra é determinada como função da temperatura e/ou do tempo possibilitando conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Além disso, permite estabelecer a faixa de temperatura referente à uma amostra de formulação definida ou as temperaturas em que esta amostra começa a se decompor (dados muito importantes em operações analíticas), bem

como para acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação (combustão), decomposição *etc.* Uma análise utilizando a termogravimetria pode ser comumente realizada de três maneiras diferentes.

i) *Termogravimetria dinâmica* – A variação na massa da amostra é registrada em função da temperatura e/ou tempo, quando um programa pré-determinado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura, preferencialmente a uma razão de aquecimento;

ii) *Termogravimetria isotérmica* – A massa da amostra é monitorada em função do tempo a uma temperatura constante;

iii) *Termogravimetria quase-isotérmica* – Usa-se tanto a TG dinâmica quanto da isotérmica. Primeiramente a amostra é aquecida enquanto sua massa for constante e no início do intervalo de decomposição da amostra mantém-se a temperatura constante.

A [Figura 1.4](#) ilustra o perfil termogravimétrico obtido em cada caso. As curvas obtidas em um ensaio termogravimétrico através do método dinâmico ([Figura 1.4 c](#)) podem ser utilizadas, por exemplo, em complexos para estimar a quantidade de material liberado em uma determinada etapa em um patamar de temperatura estabelecido, e também do produto final procedente dessa decomposição. Esses dados podem ser determinados com o auxílio da derivada primeira da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pela amostra, a qual é proporcional à área do pico. Ademais, a partir da curva DTG, pode-se visualizar melhor o início e término de um processo de decomposição térmica [\[16,17\]](#).

Figura 1.4 – Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica, b) TG quase-isotérmica e c) TG dinâmica ou convencional. [18-20].

1.4 LUMINESCÊNCIA DE TERRAS RARAS

A espectroscopia de luminescência dos íons RE^{3+} está diretamente relacionada à exibição de bandas de emissão extremamente finas, oriundas das transições intraconfiguracionais 4f-4f e tempo de vida longo, apresentando propriedades ópticas singulares. A regra de Laporte proíbe transições por dipolo elétrico entre estados de mesma paridade ($\Delta l = \pm 1$), por exemplo as transições 4f $\rightarrow$ 4f para o íon livre ($\Delta l = 0$). Contudo, essa regra pode ser relaxada quando o íon terra rara encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Isso ocorre porque, nesse caso, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas (4f^N e 4f^{N-1}5d).

Quando a simetria do campo ligante apresenta centro de inversão a distorção ocorre, mas não leva a mistura de estados com paridades opostas portanto, os estados resultantes continuam com paridades bem definidas e a regra de Laporte

não é violada. Além do mais, o efeito da polarizabilidade dos ligantes tem se mostrado de grande importância para as transições 4f-4f [21].

A luminescência originada de transições intraconfiguracionais d-d é diferente daquelas oriundas das transições 4f-4f. Os espectros de metais d são pobres no número de transições zero-fônon, devido as configurações d^N possuírem menos microestados do que as $4f^N$. A interação vibrônica d-d é muito mais forte que para o caso das transições 4f-4f. Além do mais, nos elementos de transição d a interação do campo ligante é pelo menos uma ordem de magnitude maior, devido a maior extensão de distribuição radial d e menor efeito de blindagem. Isto conduz a bandas d-d muito largas [21].

Os complexos de metais de transição d usualmente apresentam um número de coordenação menor (4 e 6) do que os elementos 4f (7 a 12). No caso dos compostos de coordenação tetraedrais a regra de Laporte é relaxada devido a misturas dos orbitais d-p, permitindo assim a transição d-d. Por outro lado, a regra de Laporte não é relaxada em complexos com simetria octaédrica, exceto para interação vibrônica que quebra instantaneamente o centro de inversão, permitindo as transições d-d com menor intensidade do que nos complexos tetraédricos [21].

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVOS GERAIS

Produzir oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras trivalentes (RE^{3+}) a partir da decomposição térmica de sulfatos e sulfonatos em atmosferas sintéticas de ar e redutora de monóxido de carbono (CO), e caracterizá-los pelas técnicas de análise elementar (CHNS), termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difratometria de Raios X, fotoluminescência (PL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter o $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ a partir do Tb_4O_7 em presença de H_2O_2 promovendo a redução dos íons Tb^{4+} a Tb^{3+} e em seguida, obter o $Tb(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ por precipitação em meio homogêneo a partir do $TbCl_3 \cdot 6H_2O$.
- ✓ Obter o $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ a partir do $Tb(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ em reação com H_2SO_4 .
- ✓ Obter os sulfatos $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $RE = [Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} \text{ e } Dy^{3+}]$ a partir da reação dos respectivos óxidos RE_2O_3 em presença de H_2SO_4 .
- ✓ Obter os sulfonatos $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$, $RE = [Eu^{3+} \text{ e } Tb^{3+}]$ a partir da reação dos respectivos sulfatos com o precursor $Ba(DAS)_2 \cdot H_2O$.
- ✓ Obter os RE_2O_2S e $RE_2O_2SO_4$ a partir da decomposição térmica dos sulfatos e sulfonatos em atmosferas redutora de CO e ar sintético, respectivamente.
- ✓ Caracterizar os $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ e $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, $RE = [Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} \text{ e } Dy^{3+}]$ por CHNS, FTIR e TG/DTG.
- ✓ Caracterizar os $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$, $RE = [Eu^{3+} \text{ e } Tb^{3+}]$ por CHNS, FTIR e TG/DTG e DRX.
- ✓ Caracterizar os RE_2O_2S e $RE_2O_2SO_4$ pelas técnicas de FTIR e DRX, PL e MEV.

1.6 REFERÊNCIAS

1. Freitas J.R.F. A Nova Química - Instituto Brasileiro de Difusão Cultural S.A. São Paulo, 1960.
2. Weissman S.I. Intramolecular Energy Transfer: The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* v. 10, p. 214-217, 1942.
3. Crosby G.A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Mol. Crystals*, v. 1 (1), p. 37-81, 1996.
4. Reisfeld R.; Jørgensen C.K. (Inorganic Chemistry Concepts 1), Lasers and Excited States of Rare Earths-Springer Berlin Heidelberg 1, 1977.
5. Inorganic Phosphors - Compositions, Preparation and Optical Properties - Yen and Weber. 2004.
6. Matijevic E. Monodispersed inorganic colloids - achievements and problems. *Pure and Applied Chemistry*. v. 64 (11), p. 1703-1707, 1992.
7. D'assunção L.M.; Giolito I.; Ionashiro M. Thermal-decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium. *Thermochim. Acta*. v. 137 (2), p. 319-330, 1989.
8. D'assunção L.M.; Ionashiro M.; Rasera D.E.; Giolito I. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium in CO₂ atmosphere. *Thermochim. Acta*. v. 219, p. 225-233, 1993.
9. Her Y-S.; Matijevic E.; Wilcox W.R.; Bailey O.G.; Fischman G.S. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders sintering. *J. Mater. Sci. Letter*. v. 11 (23), p. 1629-1632, 1992.
10. Brixner L.H. New x-ray phosphors. *Mater, Chem. Phys.* v. 16 (3-4), p. 253-281, 1987.
11. Matijevic E.; HSU W.P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds gadolinium, europium, terbium, samarium and cerium(III). *J. Coll. Interf. Sci.* v. 118 (2), p. 506-523, 1987.

12. Matos J.R.; Machado L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: Canevarolo Júnior S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber. v. 1, p. 209-228, 2004.
13. Wendlandt W.W. Thermal Analysis, 3rd edition, New York: Willey. v. 1, p. 814. 1986.
14. Ionashiro M.A.; Giolito I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*. v. 26, p. 17-24, 1980.
15. Haines P.J. Thermal Methods of Analysis: Principles, application and problems, 1st. Edition, London: Champman & Hall. v. 1, p. 286, 1995.
16. Santos A.V. *p*-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico em diferentes atmosferas. Tese de Doutorado, USP, São Paulo-SP. 1998.
17. Gomes A.C.R. Estudo do comportamento térmico dos etanossulfonatos de terras raras. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo-SP. 2004.
18. Haines P.J. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems. Glasgow: Backie Academic & Professional. v.1, 1995. Apud 37.
19. Matos J.R.; Mercuri L.P.; Araujo G.L.B. Aspectos gerais relativos ao desenvolvimento farmacotécnico de medicamento: análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: Storpirtis S.; Gonçalves J.E.; Chiann C.; Gai M.N. Biofarmacotécnica. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. p. 32-65, 2009.
20. Duval C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. New York: Elsevier. v.2, 1963.
21. Brito H.F.; Malta O.L.; Felinto M.C.F.C.; Teotônio E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. Zabicky, J. Ed. The chemistry of metal enolates. England: John Willey & Sons Ltd. v. 1, Cap.5, p. 131-184, 2009.

CAPÍTULO II

SULFATOS DE TERRAS RARAS

2 SULFATOS DE TERRAS RARAS

O enxofre pode ser encontrado na natureza sob forma de enxofre elementar, sulfetos e nos próprios minerais de sulfatos ou formando compostos bastante aplicados em todos os setores industriais. Os sulfatos apresentam o enxofre em seu estado de oxidação VI ligado a quatro átomos de oxigênio, formam compostos bastante conhecidos. O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por exemplo, é um dos mais antigos materiais de construção já conhecidos pelo homem, existem relatos de escavações na Síria e na Turquia e da utilização do gesso há mais de 8 mil anos AC [1]. Os sulfatos são bastante utilizados em várias áreas devido a sua alta estabilidade térmica, formam também compostos estáveis após sua decomposição.

Um dos fatores de grande importância no estudo dos sulfatos é a forma com que estes podem estar ligados a íons metálicos ou prótons. Em solução, o ânion sulfato pode se coordenar sob forma de um tetraedro distorcido (SO_4^{2-}) [Figura 2.1\(a\)](#), pode se ligar a um íon sob forma monodentada (SO_4^{1-}) [Figura 2.1\(b\)](#), neste caso sua simetria é C_{3v} . Por outro lado, na simetria C_{2v} pode se ligar sob duas formas (SO_4^{2-}): monodentado binuclear [Figura 2.1\(c\)](#) ou ainda bidentado mononuclear [Figura 2.1\(d\)](#) [2].

Figura 2.1 – Ânion Sulfato com simetria de tetraedro distorcido (a), Ânion sulfato monodentado com simetria C_{3v} (b), monodentado binuclear (c) e com simetria C_{2v} sob forma de bidentado binuclear (d) [2].

Durante a decomposição térmica, os sulfatos podem formar oxissulfetos RE_2O_2S e oxissulfatos $RE_2O_2SO_4$ [3,4]. A atmosfera é essencial para a obtenção destes produtos, que dependem diretamente do controle da temperatura. A precisão deste controle é essencial para a formação dos produtos finais, para que não sejam obtidos os óxidos dos respectivos metais. Sob atmosfera de ar é possível obter os oxissulfatos $(O_2SO_4)^{6-}$. Sob atmosfera redutora de CO , H_2S e $H_2:N_2$ ou ainda carvão ativado é possível obter os oxissulfetos $(O_2S)^{6-}$, ambos os grupos se coordenam com certa facilidade com íons terras raras [5-9].

2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação dos seguintes precursores: cloretos, hidroxicarbonatos, sulfatos e sulfonatos, foram utilizados reagentes previamente selecionados, cujo teor e procedência estão listados na Tabela 2.1. Em todos os casos, foi utilizada água destilada e/ou deionizada nos processos de abertura (digestão) dos sais e na diluição dos ácidos e do hidróxido de amônio. Os reagentes adotados estavam em perfeitas condições de uso e armazenamento.

Tabela 2.1 – Lista de reagentes empregados nos procedimentos sintéticos.

Reagente	Fórmula	Teor	Procedência
· Ácido Clorídrico Concentrado	HCl	p.a	MERCK
· Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	p.a	MERCK
· Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	p.a	MERCK
· Nitrato de Prata	AgNO ₃	p.a	MERCK
· Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	99,99%	Aldrich
· Óxido de Gadolínio	Gd ₂ O ₃	99,99%	Aldrich
· Óxido de Samário	Sm ₂ O ₃	99,99%	Aldrich
· Óxido de Disprósio	Dy ₂ O ₃	99,99%	Aldrich
· Óxido de Térbio	Tb ₄ O ₇	99,99%	Aldrich
· Uréia Cristalina	NH ₂ CONH ₂	extra pura	MERCK
· Difenil-4-Amina Sulfonato de Bário	Ba(DAS) ₂ ·H ₂ O	99,98%	Aldrich

Os equipamentos utilizados na preparação foram Balança Analítica Mettler AE 240, Bomba de Vácuo - TECNAL - modelo TE - 058 (Vácuo aplicado: 600 mmHg), Evaporador rotatório BÜCHI, modelo R124, equipado com controle de velocidade de rotação (5 a 240 rpm) e conectado a um banho termostatizado modelo B-480.

2.1.1 Obtenção do cloreto de térbio [TbCl₃·6H₂O]

Para a preparação do cloreto de Tb³⁺ a partir do óxido misto Tb₄O₇ [Tb₂O₃·2TbO₂], uma massa previamente calculada do Tb₄O₇, inicialmente de coloração marrom, foi adicionada a um pequeno volume de água, e sobre esta foi adicionado um determinado volume de uma solução de HCl 2mol/L. Em seguida, fez-se a adição de um pequeno volume de H₂O₂ concentrado (responsável pela redução do Tb⁴⁺ a Tb³⁺) e deixou-se aquecendo sob agitação constante até que a solução se tornasse incolor, restando apenas um leve excesso do óxido garantindo assim a reação completa de todo os íons cloretos em solução. A solução foi filtrada para a

remoção do excesso de óxido, e o filtrado foi levado novamente para agitação constante e ao aquecimento para a redução do volume de água e a formação dos cristais de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 2.2).

2.1.2 Preparação dos sulfatos de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

2.1.2.1 Obtenção do Sulfato de Térbio a partir do carbonato básico de térbio.

Na preparação do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado uma massa de $\text{Tb}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (obtido pela metodologia descrita no capítulo I) sob a qual foi adicionada lentamente uma solução de H_2SO_4 de concentração 2 mol/L, e volume conhecido calculado de acordo com a massa do óxido. A medida que o ácido era adicionado, CO_2 era liberado indicando que a reação entre o carbonato básico e o ácido foi efetuada. O ácido foi adicionado até o consumo quase total do hidroxicarbonato, para evitar o excesso de íons sulfato. Logo em seguida a solução foi filtrada para a remoção do excesso do $\text{Tb}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Essa solução foi então submetida ao aquecimento a 100 °C para a redução do volume de água e formação dos cristais do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a Equação 3. Além disso, o fluxograma da Figura 2.2 ilustra as etapas envolvidas.

2.1.2.2 Obtenção do sulfato de térbio a partir do óxido e ácido sulfúrico

Na preparação do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a partir da reação direta entre o Tb_4O_7 e o H_2SO_4 , uma massa de óxido previamente calculada e um determinado volume de H_2SO_4 diluído de concentração conhecida foram misturados. A esta mistura, foi adicionado H_2O_2 para promover a redução dos íons Tb^{4+} a Tb^{3+} , promovendo a

formação do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [Equação 4](#). Um pequeno excesso de óxido foi necessário para evitar excesso de íons sulfato na solução. A solução foi filtrada para a remoção do excesso do óxido e o filtrado foi aquecido para evaporação da água e formação dos cristais de $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. O fluxograma da [Figura 2.2](#) ilustra as etapas envolvidas nesta síntese.

2.1.2.3 Obtenção dos sulfatos de terras raras

Na obtenção dos sulfatos de terras raras trivalentes, samário, európio e disprósio (Sm^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+}) foi utilizada a técnica da digestão com a adição de uma solução de H_2SO_4 diluído diretamente ao RE_2O_3 mantendo uma pequena quantidade de óxido sem reagir para garantir que não ocorra excesso de ácido, [Equação 5](#).

Após a adição do ácido sulfúrico ao óxido de terras raras, a solução foi agitada constantemente, sob aquecimento de ($\sim 80^\circ\text{C}$) até que praticamente todo o óxido fosse digerido, que durou cerca de 3 a 4 horas. Em seguida a solução foi resfriada à temperatura ambiente e filtrada para a remoção do excesso do respectivo óxido [RE_2O_3]. A solução contendo os íons RE^{3+} e SO_4^{2-} foi levada novamente ao aquecimento até a remoção da água por evaporação e a formação dos sólidos cristalinos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot w\text{H}_2\text{O}$. Após a secagem, os produtos foram armazenados em dessecadores para futuros ensaios. O grau de hidratação de cada um dos sulfatos de Sm^{3+} , Eu^{3+} , e Dy^{3+} depende diretamente do íon e de como o íon coordena com o grupo sulfato e estes com as moléculas de H_2O ([Figura 2.3](#)).

2.1.2.4 Obtenção do sulfato de gadolínio

O sulfato de gadolínio $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ foi preparado utilizando a metodologia da digestão. Observou-se que a medida em que o Gd_2O_3 reagia com o H_2SO_4 , ocorria a precipitação do $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Neste caso foi necessário aumentar o volume de água em torno de três vezes para que a cristalização fosse conduzida por redução no volume de água por evaporação. Além disso, o tempo reacional foi aumentado de 5 para 8 h. Os compostos cristalinos foram filtrados e lavados em água gelada para a purificação e remoção dos íons sulfatos oriundos da solução sulfúrica.

Figura 2.2 – Fluxograma de obtenção dos compostos $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(OH)CO_3 \cdot H_2O$, $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

O fluxograma da [Figura 2.4](#) ilustra este processo de síntese e a [Equação 6](#) corresponde a reação química.

Os cristais de $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram secos armazenados em frascos de vidro e mantido em dessecador para posterior caracterização.

Figura 2.3 – Fluxograma de obtenção dos compostos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figura 2.4 – Fluxograma de obtenção do composto $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2.2 MEDIDAS INSTRUMENTAIS

2.2.1 Análises elementares de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e cloro

A determinação das porcentagens de C, H, N, S e Cl para os precursores, ambos na forma de pó foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN(SCI), modelo 2400 Perkin Elmer pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

2.2.2 Caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ RE = [Eu, Gd, Tb, Sm, Dy] e $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RE = [Eu e Tb] foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Os equipamentos utilizados nesta caracterização foram os espectrômetros Bomen, modelo Perkin Elmer e o Jasco IR-700 e Midac Prospect FTIR usando pastilha KBr na central analítica do IQ-USP.

2.2.3 Termogravimetria e Termogravimetria derivada (TG/DTG)

Os ensaios de termogravimetria foram executados no *Laboratório de Análise Térmica Professor Ivo Giolito* (LATIG) do Instituto de Química da USP, empregando a termobalança, modelo TGA-51, marca SHIMADZU. A detecção de variação de massa desta termobalança é de $\sim 1 \mu\text{g}$, com precisão de $\sim 1\%$ e pode operar com capacidade máxima de 200 mg e atingir temperatura de até 1500 $^\circ\text{C}$. As curvas de TG/DTG foram obtidas a 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosferas dinâmicas de ar comprimido, CO, N₂, misturas gasosas redutoras de Ar com H₂ (vazão de 50 mL min^{-1}) e empregando cadinho de Pt contendo massas de amostras de aproximadamente 30

mg. Antes da execução dos experimentos, obteve-se a curva TG do cadinho vazio (curva em branco) para correção de linha base.

2.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas utilizando uma célula DSC-50 da marca SHIMADZU que permite avaliar o comportamento térmico de uma amostra a partir da temperatura ambiente até 750 °C. Neste trabalho, o DSC foi empregado apenas no estudo do processo de desidratação. As curvas de DSC foram obtidas a 10°C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) empregando cadinho de Al contendo massa de amostra em torno de 2 mg. O equipamento foi previamente calibrado usando (In° de pureza de 99,99 %) com ponto de fusão em 156,6 °C e ΔH° de 28,59 J/g (Zn° de pureza de 99,99 %) com ponto de fusão em 419,6 °C.

2.2.5 Difratometria de raios X, método do pó (DRX)

Os difratogramas de raios X dos produtos tratados termicamente e dos intermediários da decomposição térmica, foram obtidos em um difratômetro Rigaku 4053A3 equipado com proporcional contador e discriminador de altura de pulso usando radiação CuK α_1 ($\alpha = 1.5418\text{\AA}$) da Central Analítica do IQ-USP.

2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no microscópio MEV LEO STEREOSCAN 440. Utilizando acelerações de 1,0 a 1,5 kV para não danificar a amostra por causa de sua sensibilidade. Foram feitas ampliações variando de 3500 a 50000 vezes na Central Analítica do IQ-USP..

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização do $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

O $\text{TbCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi caracterizado por análise elementar (determinação da %H) e termogravimetria, sob atmosfera de ar sintético. As curvas TG/DTG da amostra de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentadas na [Figura 2.5](#), mostraram que esse sal hidratado é estável termicamente até 75°C. Entre 75 e 198 °C ($T_{\text{pico DTG}} = 156$ °C) observou-se a primeira etapa de desidratação com eliminação de 4,5 moléculas de H_2O ($\Delta m = 21,34$ %), para a formação da espécie $\text{TbCl}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$. Na segunda e terceira etapas de desidratação [198 a 250 °C ($\Delta m = 2,21$ % e $T_{\text{pico DTG}} = 237$ °C) e 250 a 305 °C ($\Delta m = 2,15$ % e $T_{\text{pico DTG}} = 283$ °C), respectivamente)] ocorreu a eliminação de mais uma molécula de H_2O para a formação das espécies $\text{TbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, nas temperaturas de 250 e 305 °C, respectivamente.

Figura 2.5 – Curvas de TG/DTG do precursor $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar.

No intervalo de temperatura entre 305 e 600 °C a perda de massa de 10,75 % ($T_{\text{pico DTG}} = 349$ °C) é devido a última etapa de desidratação e interação do sal anidro (TbCl_3) com o O_2 da atmosfera do forno para a formação da espécie Tb_2OCl_4 . A última etapa de decomposição térmica ocorreu entre 675 e 1050 °C ($\Delta m = 6,54\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 1000$ °C) para a formação de TbOCl .

A [Tabela 2.2](#) lista o resultado de análise elementar (%H) e as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos. Os valores de percentagens calculados e experimentais são concordantes e consistentes com a formação do precursor $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2.2 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar, do $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e resultado de análise elementar.

T (°C)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elementar	
		%Exper.	%Calc.	%H (Exper.)	%H (Calc.)
25	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	3,40	3,24
198	$\text{TbCl}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$	78,55	78,22	-	-
250	$\text{TbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	76,34	75,87	-	-
305	$\text{TbCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	74,19	73,53	-	-
630	Tb_2OCl_4	63,44	63,69	-	-
1030	TbOCl	56,50	56,34	-	-

2.3.2 Caracterização dos sulfatos de terras raras $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$

Os compostos $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (RE^{3+} : Eu, Gd, Tb, Sm e Dy) obtidos diretamente a partir da reação do respectivo óxido com H_2SO_4 ou da reação do precursor $TbOHCO_3$ com H_2SO_4 foram caracterizados por análise elementar e termogravimetria, sob atmosfera oxidante (ar sintético) e redutora (CO). Vale ressaltar que nas Figuras 2.3 à 2.15 serão apresentados os resultados de termogravimetria obtidos sob atmosfera de ar sintético e redutora de CO, bem como os resultados de análise elementar.

2.3.3 Decomposição térmica dos $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ sob atmosfera de ar sintético.

As curvas TG/DTG (Figura 2.6) mostraram que o sal hidratado é estável termicamente até 115 °C. No intervalo de temperatura entre 115 e 150 °C houve a eliminação de 1,5 moléculas de H_2O ($\Delta m = 3,85 \%$ e $T_{pico\ DTG} = 135 \text{ °C}$) para a formação da espécie $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 13/2H_2O$. Entre 150 e 276 °C finaliza-se a etapa de desidratação com eliminação total de todas as moléculas de H_2O remanescentes para a formação do sal anidro $[Tb_2(SO_4)_3]$. A curva DTG evidenciou nitidamente que o processo ocorreu em três etapas ($\Delta m = 15,66 \%$ e $T_{pico\ DTG} = 171$ e 217 °C).

A decomposição térmica do sal anidro, $Tb_2(SO_4)_3$, ocorreu em uma única etapa entre 800 e 1030 °C ($\Delta m = 21,15 \%$ e $T_{pico\ DTG} = 990 \text{ °C}$) para a formação do dioxissulfato de térbio ($Tb_2O_2SO_4$).

Figura 2.6 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

A [Tabela 2.3](#) lista, além dos resultados de análise elementar, as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos. O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado estequiometricamente.

Tabela 2.3 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera, de ar do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e resultado de análise elementar.

T (°C)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elementar			
		%Exp.	%Calc.	(%H)		(%S)	
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
25	$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	2,13	2,15	12,8	12,8
150	$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13/2\text{H}_2\text{O}$	96,15	96,40	-	-	-	-
576	$\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$	80,49	80,79	-	-	-	-
1030	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	59,34	59,44	-	-	-	-

Os valores das percentagens de H e S obtidos por análise elementar ([Tabela 2.4](#)) não são consistentes com a fórmula $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ por apresentar 12,5 moléculas de água. Por outro lado, os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG sugerem que o composto apresenta 12 moléculas de água de hidratação. Essa pequena discrepância pode estar relacionada ao fato do material ter permanecido num ambiente mais úmido antes dos ensaios de análise térmica. Deve frisar que na literatura é reportado que o composto sulfato de európio se cristaliza com 8 moléculas de hidratação, apresentando a formula $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5,6].

As curvas de TG/DTG da [Figura 2.7](#) evidenciaram que o sal hidratado perde massa a partir de 25 a 261 °C, onde foi observado uma parcial estabilização. Nesse intervalo de temperatura a Δm é de 16% e corresponde à eliminação de 15/2 moléculas de H_2O . A curva DTG evidenciou que as moléculas de água são eliminadas em multietapas. Na temperatura de 261 °C, os cálculos estequiométricos são consistentes para a estabilização da espécie $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$. Entre 261 e 327 °C ($\Delta m = 1,1\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 304\text{ °C}$) houve a eliminação de 1/2 molécula de H_2O para a formação da espécie $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por fim, entre 327 e 625 °C o processo de desidratação foi finalizado em uma única etapa ($\Delta m = 9,14\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 405\text{ °C}$) com a eliminação das quatro moléculas de H_2O remanescentes para a formação do sal anidro $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$.

A decomposição térmica do $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorreu em uma única etapa entre 757 e 985 °C ($\Delta m = 19,43\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 950\text{ °C}$) para a formação do dioxissulfato de európio ($\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$). A [Tabela 2.4](#) lista além dos resultados de análise elementar, as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos. O

valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto é concordante com o valor calculado.

Figura 2.7 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2.4 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar, do $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e resultados de análise elemental.

T (°C)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elemental			
		%Exp.	%Calc.	(%H)		(%S)	
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
25	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	-	2,00	2,99	15,0	11,9
261	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$	83,09	83,28	-	-	-	-
327	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	82,00	82,54	-	-	-	-
625	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	72,86	73,24	-	-	-	-
985	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	53,43	53,44	-	-	-	-

A [Tabela 2.5](#) lista as percentagens de H e S obtidos por análise elementar do precursor $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Os valores obtidos experimentalmente apresentam discrepância para 7 H_2O presentes em relação àqueles calculados considerando a fórmula $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Contudo, os resultados de TG/DTG sugerem que o composto apresenta 8 moléculas de água de hidratação.

Figura 2.8 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

As curvas TG/DTG ([Figura 2.8](#)) evidenciaram que a espécie $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ é estável termicamente até cerca de 50°C . No intervalo de temperatura entre 50 e 242°C ($\Delta m = 12,79\%$) ocorreu a eliminação de 5,5 moléculas de H_2O . A curva DTG evidenciou ainda que este evento de desidratação ocorreu em multietapas. Na temperatura de 242°C os cálculos estequiométricos são consistentes para a estabilização da espécie $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$. Entre 242 e 485°C o processo de

desidratação foi finalizado numa única etapa ($\Delta m = 6,68 \%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 332 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com a eliminação das 5/2 moléculas de H_2O remanescentes para a formação do sal anidro $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$. A decomposição térmica do $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorreu em uma única etapa entre 774 e 1035 $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 20,79 \%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 980 \text{ }^{\circ}\text{C}$) para a formação do dioxissulfato de disprósio ($\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$).

Na [Tabela 2.6](#) são disponibilizados os resultados de análise elementar e as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 2.5 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e resultados de análise elementar.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elementar			
		%Exp.	%Calc.	(%H)		(%S)	
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
25	$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-	-	1,88	2,13	14,5	12,7
242	$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	87,21	86,91	-	-	-	-
485	$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$	80,53	80,97	-	-	-	-
1035	$\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	59,74	59,82	-	-	-	-

De acordo com a [Tabela 2.6](#) que lista além dos resultados de análise elementar, lista também as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

Tabela 2.6 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ e resultados de análise elementar.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elementar			
		%Exp.	%Calc.	(%H)		(%S)	
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
25	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	-	-	1,42	1,08	14,5	14,8
400	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	90,53	90,33	-	-	-	-
1025	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	66,08	65,77	-	-	-	-

Juntamente com as perdas de massa e cálculos estequiométricos, o valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado pela curva de TG/DTG.

As curvas TG/DTG (Figura 2.9) mostraram que a espécie $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ é estável termicamente até cerca de 50 °C. Entre 50 e 400 °C ocorreu a desidratação com perda de massa ($\Delta m = 9,47\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 159\text{ °C}$) em uma única etapa, correspondente a eliminação das 7/2 moléculas de H_2O , para a formação do sal anidro $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$.

Figura 2.9 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

A decomposição térmica do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$, também, ocorreu em uma única etapa entre 764 e 1025 °C ($\Delta m = 24,45\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 982\text{ °C}$) para a formação do dioxissulfato de samário ($\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$). O $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ apresentou características diferentes quando comparado aos demais $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ quanto ao

grau de hidratação. Visualmente esta espécie se mostrou muito mais seca, apesar do tratamento de secagem ter sido o mesmo para todos os compostos.

As percentagens de H e S listadas na [Tabela 2.7](#) foram obtidas por análise elementar, e os valores experimentais são concordantes com aqueles calculados considerando a fórmula $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$ e compatíveis com os resultados de TG/DTG.

Tabela 2.7 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de ar do $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$ e resultados de análise elementar.

T (°C)	Atribuição do Produto formado	TG		Análise elementar			
		%Exp..	%Calc..	(%H)		(%S)	
				Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
25	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$	-	-	1,88	2,05	13,5	13,04
256	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88,80	89,49	-	-	-	-
823	$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$	81,97	81,67	-	-	-	-
1135	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	59,74	59,82	-	-	-	-

As curvas TG/DTG ([Figura 2.10](#)) mostraram que a espécie $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$ é estável termicamente até cerca de 750 °C. Entre 75 e 255 °C ($\Delta m = 11,20\%$) ocorreu a eliminação de 9/2 moléculas de H_2O . A curva DTG evidenciou que essas moléculas de água são eliminadas em duas etapas ($T_{\text{picos DTG}} = 132$ e 188 °C). Na temperatura de 255 °C, os cálculos estequiométricos são consistentes para a estabilização da espécie $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Entre 255 e 823 °C o processo de desidratação é finalizado com perda de massa de 6,83 %, em multietapas, para a formação do sal anidro $[\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3]$. A decomposição térmica do $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ ocorreu em uma única etapa de 883 a 1135 °C ($\Delta m = 22,23\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 1080$ °C) para a formação do dioxissulfato de gadolínio ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$).

A [Tabela 2.9](#) lista, além dos resultados de análise elementar, as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do

$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos determinados pela TG/DTG.

Figura 2.10 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar da amostra do precursor $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$.

O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado.

2.3.4 Decomposição térmica dos sulfatos de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de CO

O estudo do comportamento térmico dos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera redutora de CO é importante, porque nessa condição é possível estabilizar os oxissulfetos de terras raras ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$). Os processos envolvendo a redução de oxissulfatos a oxissulfetos são bastante utilizados na indústria de sondas espectroscópicas, pois o tamanho das partículas obtidas pode variar de acordo com a espécie química envolvida. As partículas esféricas de oxissulfetos, podem ser

produzidas a partir de reações dos óxidos de terras raras (RE_2O_3) com H_2S , que são mais eficientes para a aplicação desejada. Porém, esse procedimento, de maneira geral, promove a formação dos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ de forma não homogênea e não estequiométrica. No produto final formam-se diferentes fases, porque o H_2S não interage completamente com todas as partes da amostra do óxido presente. A partir do momento que se forma o oxissulfeto na superfície, ocorre um apassivamento impedindo a interação do H_2S com as partes mais internas da partícula do óxido.

Por outro lado, a decomposição térmica de precursores do tipo $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sob atmosfera de CO , possibilita que o agente redutor interfira no mecanismo de reação e conduza à completa formação do $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$, principalmente, se o processo de aquecimento ocorrer de forma lenta e gradativa, por exemplo, com razão de aquecimento de 5 ou $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Nessas condições, o CO interage diretamente com os grupos sulfatos à medida que a decomposição térmica avança e, portanto, a redução para a formação de espécies sulfeto é favorecida em todas as partes da amostra. Esse processo de redução pode ser acompanhado por termogravimetria, onde o $\text{CO}_{(\text{g})}$ é inserido diretamente no forno e se mistura com a atmosfera inerte de N_2 empregada para a proteção do sistema de pesagem da termobalança, para conduzir o processo de redução. Desse modo, evita-se o contato direto do gás redutor com as partes mais sensíveis do aparelho, injetando este gás em um ponto lateral do forno. A seguir serão apresentadas e discutidas as curvas TG/DTG dos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de CO .

As curvas TG/DTG do $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, obtidas sob atmosfera redutora de CO , estão ilustradas na [Figura 2.11](#). As curvas TG/DTG mostraram duas etapas nítidas e distintas de perdas de massa. A primeira está relacionada à desidratação da espécie que ocorreu em uma única etapa entre 115 e 345°C ($\Delta m = 19,07\%$ e T_{pico}

DTG = 200 °C) com a eliminação das 8 moléculas de H₂O, presentes na espécie, para a formação do sal anidro, que é estável termicamente até 715 °C. Entre 715 e 875 °C ($\Delta m = 29,60\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 833\text{ °C}$) ocorreu a decomposição térmica do Tb₂(SO₄)₃, em uma única etapa, com a consequente redução do grupo sulfato a sulfeto pelo CO para a formação da espécie Tb₂O₂S.

Figura 2.11 – Curvas TG/DTG obtidas a 10°C·min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de CO/N₂ (50%N₂:50%CO com vazão de 50 mL min⁻¹) da amostra do precursor Tb₂(SO₄)₃·8H₂O.

A [Tabela 2.8](#) lista a atribuição dos produtos formados com base em cálculos estequiométricos e as temperaturas em que se pode garantir a formação dos mesmos. Há de se destacar o quanto é favorável à formação da espécie a partir do momento em que o processo de redução é iniciado, pois é possível perceber uma grande queda no comportamento deste evento, e o mesmo não foi observado na decomposição sob atmosfera de ar.

Tabela 2.8 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N₂, do Tb₂(SO₄)₃·8H₂O

TG			
T (°C)	Atribuição do Produto formado	% Exp.	% Calc.
25	Tb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	-	-
345	Tb ₂ (SO ₄) ₃	80,93	80,79
875	Tb ₂ O ₂ S	51,33	50,90

As curvas TG/DTG do Eu₂(SO₄)₃·12H₂O, obtidas sob atmosfera redutora de CO, estão ilustradas na [Figura 2.13](#). Diferentemente do observado para as curvas obtidas sob atmosfera de ar sintético, as curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera de CO mostraram que o processo de desidratação ocorreu em um número maior de etapas.

Figura 2.12 – Curvas de TG/DTG obtidas a 10°C min⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de CO/N₂ (50%N₂:50%CO com vazão de 50 mL min⁻¹) da amostra do precursor Eu₂(SO₄)₃·12H₂O.

A [Tabela 2.9](#) apresenta as atribuições dos produtos formados com base em cálculos estequiométricos e as temperaturas em que se pode garantir a formação

dos mesmos. A partir da eliminação gradativa de moléculas de H_2O da espécie $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foi possível estimar a formação dos seguintes hidratos: $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (25 a 150 °C e $T_{\text{pico DTG}}$ 133 °C), $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}$ (150 a 208°C e $T_{\text{pico DTG}}$ 185 °C), $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$ (208 a 258 °C e $T_{\text{pico DTG}}$ 226 °C) e $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ (226 a 363 °C e $T_{\text{pico DTG}}$ 139 °C) antes da formação da espécie anidra que ocorre na faixa de temperatura de 363 a 627 °C ($T_{\text{pico DTG}}$ 404 °C). Essa espécie, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, manteve-se estável termicamente até cerca de 670 °C. A partir dessa temperatura ocorreu a decomposição térmica e redução da espécie sulfato, para a formação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ na temperatura de 870°C ($T_{\text{pico DTG}}$ 833 °C). O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto de decomposição térmica, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado estequiometricamente.

Tabela 2.9 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

TG			
T (°C)	Atribuição do Produto formado	% Exp.	% Calc..
25	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	-
150	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	91,27	91,08
208	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11/2\text{H}_2\text{O}$	85,96	85,51
258	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9/2\text{H}_2\text{O}$	83,33	83,28
363	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	81,42	81,05
627	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	73,25	73,25
871	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	45,74	45,59

As atribuições propostas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sob atmosfera redutora de CO é mostrada na [Tabela](#)

2.10, baseado nas perdas de massa e nos cálculos estequiométricos. O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado.

Tabela 2.10 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N₂, do Dy₂(SO₄)₃·8H₂O

TG			
T (°C)	Atribuição do Produto formado	% Exp.	% Calc.
25	Dy ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	-	-
150	Dy ₂ (SO ₄) ₃ ·2,5H ₂ O	86,96	86,92
627	Dy ₂ (SO ₄) ₃	80,87	80,97
871	Dy ₂ O ₂ S	51,55	51,37

Ademais, de acordo com as curvas de TG/DTG do Dy₂(SO₄)₃·8H₂O, obtidas sob atmosfera redutora de CO, ilustradas na [Figura 2.13](#), a decomposição térmica deste precursor mostrou que a desidratação ocorreu em duas etapas. A primeira, no intervalo de 50 e 248 °C ($\Delta m = 13,04\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 173\text{ °C}$ e 200 °C) com a eliminação de 11/2 moléculas de H₂O de hidratação para a formação da espécie Dy₂(SO₄)₃·5/2H₂O. A segunda etapa ocorreu com eliminação das 5/2 moléculas de H₂O remanescentes para a formação da espécie anidra Dy₂(SO₄)₃, no intervalo de 248 a 355 °C ($\Delta m = 6,09\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 325\text{ °C}$). Esta espécie se manteve estável termicamente até cerca de 720 °C. A decomposição térmica do sal anidro ocorreu em uma única etapa, no intervalo entre 731 e 885 °C ($\Delta m = 29,65\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 835\text{ °C}$), com a consequente redução do grupo sulfato a sulfeto para a formação da espécie Dy₂O₂S.

Figura 2.13 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

As curvas TG/DTG do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$, obtidas sob atmosfera redutora de CO , estão ilustradas na [Figura 2.14](#). Essas curvas mostraram que a desidratação ocorreu em uma única etapa entre 25 e 427 °C ($\Delta m = 13,5 \%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 162^\circ\text{C}$), com a eliminação de 5 moléculas de H_2O para a formação da espécie $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$. Esta espécie se manteve estável termicamente até cerca de 740 °C e a sua decomposição térmica ocorreu em uma única etapa, entre 745 e 833 °C ($\Delta m = 32,5 \%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 778^\circ\text{C}$), com a consequente redução do grupo sulfato a sulfeto para a formação da espécie $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

Figura 2.14 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 ($50\%\text{N}_2:50\%\text{CO}$ com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$.

A [Tabela 2.11](#) lista as atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos. O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado.

Tabela 2.11 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N_2 , do $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$

TG			
T ($^{\circ}\text{C}$)	Atribuição do Produto formado	% Exp.	%Calc..
25	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$	-	-
400	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	86,47	86,73
835	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	54,12	53,72

Essa amostra se estabilizou como um número menor de moléculas de água. Inicialmente, quando a obtenção das curvas TG/DTG sob atmosfera de ar, o sal apresentou-se como pentrahidrato. A diminuição no grau de hidratação pode ser justificada pelo fato deste sal ter sido mantido em frasco aberto, mesmo no dessecador contendo sílica gel e que com o passar do tempo, perdeu 3/2 de moléculas de H₂O para se estabilizar como hemi-heptahidrato.

As atribuições sugeridas para a formação dos produtos de decomposição térmica do Gd₂(SO₄)₃·15/2H₂O, baseado nas perdas de massa e cálculos estequiométricos estão mostradas na [Tabela 2.14](#). O valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com o valor calculado estequiometricamente.

Tabela 2.12 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica, sob atmosfera de CO/N₂, do Gd₂(SO₄)₃·15/2H₂O.

TG			
T (°C)	Atribuição do Produto formado	% Exp.	%Calc.
25	Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·15/2H ₂ O	-	-
119	Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·13/2H ₂ O	98,66	98,77
450	Gd ₂ (SO ₄) ₃	81,95	81,93
850	Gd ₂ O ₂ S	51,45	51,31

As curvas TG/DTG do Gd₂(SO₄)₃·15/2H₂O, obtidas sob atmosfera redutora de CO, estão ilustradas na [Figura 2.16](#). Essas curvas mostraram que o processo de desidratação ocorreu em duas etapas principais de perda de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 110 °C ($\Delta m = 1,34$ % e T_{pico DTG} = 90 °C), com a eliminação de 1/2 molécula de H₂O para a formação da espécie Gd₂(SO₄)₃·7H₂O. Entre 110 e 500 °C o processo de desidratação foi finalizado com perda de massa de 16,71 % (T_{picos DTG}

= 211 e 249 °C) para a formação do sal anidro. A espécie $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ se manteve estável termicamente até cerca de 720 °C e a sua decomposição térmica ocorreu em uma única etapa, entre 720 e 837 °C ($\Delta m = 30,08\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 769$ e 784 °C), com a consequente redução do grupo sulfato a sulfeto para a formação da espécie $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Figura 2.15 – Curvas de TG/DTG obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de CO/N_2 (50% N_2 :50% CO com vazão de 50 mL min^{-1}) da amostra do precursor $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$.

2.3.5 Espectros de absorção no Infravermelho dos precursores sulfatos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Os precursores sulfatos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, [$\text{RE} = \text{Tb}^{3+}$, Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+}] e os produtos obtidos após o tratamento térmico foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A partir desta técnica, é possível elucidar e perceber as semelhanças relativas às bandas de absorção dos

grupos –OH, S–O e S=O presente nos sulfatos. Além disso, a técnica permite verificar se existem impurezas presentes nos precursores sulfatos. É uma técnica importante que não investiga apenas os grupos presentes, mas também auxilia na interpretação da interação do ligante com os respectivos íons terras raras. Portanto, foi possível verificar a presença dos grupos sulfatos. Pequenas diferenças puderam ser observadas, no entanto, a maioria das atribuições está de acordo com aquelas relatadas na literatura [10-13].

A [Figura 2.16](#) ilustra os espectros no infravermelho dos precursores $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e a [Tabela 2.13](#) lista as atribuições das principais bandas de absorção.

Figura 2.16 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos sulfatos hidratados de terras raras [$\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RE = Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} e Sm^{3+}] [2,10-13].

Em todos os espectros no infravermelho dos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ é possível observar as bandas de absorção referentes à molécula de H_2O , $\nu\text{O-H}$ $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ e

δ O–H ~ 1600 cm^{-1} , confirmando a presença da espécie nos respectivos sulfatos. Na região próxima a 1200 e 1100 cm^{-1} são observadas as bandas de absorção referentes ao estiramento assimétrico (ν_{assim}) do grupo O=S=O e próximo a 1000 cm^{-1} as absorções referentes ao estiramento simétrico (ν_{sim}) do grupo O–S. Também, são observadas as bandas de absorção referentes a deformação (δ) O–S, localizada próximo a 660 cm^{-1} [10-13].

Tabela 2.13 – Principais frequências observados nos espectros vibracionais na região do infravermelho dos sulfatos hidratados de terras raras [$\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RE = Tb³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺] (cm^{-1}) [2, 10-13].

Composto	$\nu(\text{O-H})$	$\delta(\text{O-H})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{S-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$	$\delta_{\text{ass}}(\text{S-O})$
Tb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	3393	1643	1169	1002	665
	3225		1084	988	602
Eu ₂ (SO ₄) ₃ ·12H ₂ O	3402	1645	1157	1009	654
			1171	899	592
			1070		574
Dy ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	3402	1640	1167	1006	657
			1074	1002	615
			1069	886	574
Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·15/2H ₂ O	3495	1644	1186	1003	652
	3366		1143	1002	602
	3237		1097		
Sm ₂ (SO ₄) ₃ ·7/2H ₂ O	3431	1642	1130	1001	653
	3227		1083	996	599

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Por meio da termogravimetria (TG) foi possível estudar os eventos da decomposição térmica dos sulfatos de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nas diferentes atmosferas dinâmicas de ar sintético e redutora de CO [50% N_2 /50% CO]. Além do mais, foi possível evidenciar a formação dos produtos finais constituídos por oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, respectivamente.

Quando submetidos à atmosfera dinâmica de ar sintético, os sulfatos formaram $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Por outro lado, quando submetidos à atmosfera redutora de CO, o produto final correspondeu aos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$. Além disso, as curvas de TG/DTG confirmam os eventos relativos às perdas de massa dos compostos, relacionadas à(s) etapa(s) de desidratação, que permitiu determinar o grau de hidratação de cada espécie. A quantidade de água presente pode estar associada às fortes interações eletrostáticas que o ânion sulfato exerce sobre os cátions RE^{3+} , ou ainda pelos modos de coordenação dos íons terras raras, que podem variar de 6 a 8. Esses efeitos podem ser responsáveis pelas elevadas temperaturas (entre 350 °C a 460 °C) em que os processos de desidratações foram finalizados. Outra possibilidade está relacionada com os procedimentos sintéticos. As espécies foram obtidas sob diferentes temperaturas e isso pode ter contribuído para a estabilização das espécies com diferentes quantidades de água de hidratação.

Os oxissulfatos foram obtidos a diferentes temperaturas, o $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e o $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ foram obtidos próximos a 1030 °C, enquanto o $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ em temperaturas superiores a 1040 °C e 1140 °C, respectivamente. Ademais, o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ foi oxissulfato obtido em menor temperatura, próximo a 985 °C. Esta diferença de temperatura está relacionada à maior estabilidade dos íons Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+} em relação ao ânion sulfato e oxissulfato quando comparados aos íons

Eu³⁺. No caso dos oxissulfetos, esses foram obtidos a temperaturas muito próximas.

O Tb₂O₂S e Eu₂O₂S foram formados nas temperaturas de 881 e 872 °C respectivamente, enquanto Sm₂O₂S e Gd₂O₂S foram obtidos em 830 °C.

2.5 REFERÊNCIAS

1. Costa R.N.A. Viabilidade Térmica, Econômica e de Materiais de um Sistema Solar e de Aquecimento a Baixo Custo Para Fins Residenciais. Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica UFRG. 2007.
2. Peak D.; Ford R.G.; and Sparks D.L. An *in Situ* ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *J. Coll. and Interf. Sci.* v. 218, p. 289–299, 1999.
3. Matos J.R.; Machado L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. Canevarolo Júnior S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber. v.1, p. 209-228, 2004.
4. Santos A.V.; Matos J.R. Dehydration studies of rare earth *p*-toluenesulfonate hydrates by TG/DTG and DSC. *J. Alloys Compd.* v. 344 (1-2), p. 195-198, 2002.
5. Wendlandt W.W. Thermal Analysis, 3rd edition, New York: Willey. v. 1, 814, 1986.
6. Leskelä M.; Niinistö L. Thermal decomposition of rare earth oxysulfides in air. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 18 (2), p. 307-314, 1980.
7. Machida M.; Kawamura K.; Ito K.; Ikeue K. Large -capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems. *Chem. Mater.* v. 17 (6), p. 1487-1492, 2005.
8. Machida M.; Kawano T.; Eto M.; Zhang D.; Ikeue K. Ln dependence of the large-capacity oxygen storage/release property of Ln oxysulfate/oxysulfide systems. *Chem. Mater.* v. 19, p. 954-960, 2007.
9. Santos A.V.; Simões M.; Souza A.G.; Matos JR. Contribuição ao estudo de uma metodologia alternativa para obtenção de dioxissulfeto de terras raras. *Química Nova*, v. 24, p. 320-323, 2001.
10. Rodrigues R.V.; Machado L.C.; Matos J.R.; Muri E.J.B.; Marins A.A.L.; Brito H.F.; Passos C.A. Oxysulfate/oxysulfide of Tb³⁺ obtained by thermal decomposition of

- terbium sulfate hydrates under different atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 122 (2), p. 765-773, 2015.
11. Tenisheva T.F.; Pavlyukevich T.M.; Lazarev A.N. Infrared spectra and structure of phosphates and sulfates of the rare earth elements. *Russian Chem. Bull.* v. 14 (10), p. 1771-1778, 1965.
12. Postmus C.; Ferraro J.R. Infrared studies of the rare-earth sulfates (4000-800 cm⁻¹). *J. Chem. Phys.* v. 48 (6), p. 3605-3611, 1967.
13. Nagai T.; Tamura S.; Imanaka N. Thermal decomposition of the rare earth ammonium sulfate $R_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$. *J. Solid. State Chem.* v. 183, p. 1504-1509, 2010.

CAPÍTULO III

SULFONATOS DE TERRAS RARAS

3.1 SULFONATOS DE TERRAS RARAS

A grande maioria dos sulfonatos disponíveis comercialmente é obtida a partir de derivados de petróleo. Entretanto, o crescimento relativo à preocupação ambiental entre os consumidores, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente, levaram as empresas e à sociedade a procurar por sulfonatos naturais ou menos agressivos como alternativas aos produtos existentes. Os sulfonatos são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é frequentemente uma cadeia de hidrocarboneto enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica [1]. Alguns exemplos de surfatantes iônicos utilizados comercialmente incluem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (aniônicos) e sais de amônio quaternário (catiônico) [2].

Os ácidos sulfônicos $[\text{RSO}_2\text{OH}]$ são isômeros dos hidrogenossulfitos $[\text{ROSOOH}]$, entretanto, podem ser facilmente diferenciados pelas características não hidrolisáveis de seus ésteres. Os ácidos sulfônicos apresentam características fortes quanto a sua acidez, em comparação ao ácido clorídrico e outros ácidos minerais e a partir destes ácidos, os sais sulfonatos são obtidos [3].

Os ácidos sulfônicos são largamente usados como catalisadores em sínteses orgânicas, enquanto que os sais e outros derivados formam a base da manufatura dos compostos fenólicos, detergentes, sulfonamidas, resinas trocadoras de íons e ainda tintas solúveis em água [4].

Figura 3.1 - Estrutura molecular do ácido difenil-4-amina sulfônico [HDAS]

De forma geral, os ácidos sulfônicos são classificados em alifáticos e aromáticos. Neste trabalho, o difenil-4-amina sulfonato [DAS⁻], que é um sulfonato aromático, devido à presença do grupo fenil, derivado do ácido difenil-4-amina sulfônico [HDAS, estrutura molecular ilustrada na [Figura 3.1](#)], foi escolhido como ligante para formar compostos com os íons RE³⁺ os quais foram empregados como precursores dos RE₂O₂SO₄ e RE₂O₂S.

O grupo bezenossulfônico atrai elétrons, devido à presença do anel aromático, e quando está localizado nas posições orto e para, esta atração é mais acentuada, quando comparada à posição meta. Com isso, os sais formados, na maioria, são neutros [\[3,5\]](#).

Os sais derivados deste ácido [M(DAS)_y], [M = M⁺¹, M⁺², M⁺³] normalmente são empregados na indústria como detergentes domésticos, pois são sais bastante solúveis em água, apresentando um atenuante forte, o que faz com que apresente vantagens sobre os sabões comuns: eles conseguem reter água dura, devido a solubilidade de seus sais de cálcio e magnésio. Esta eficiência faz com que, sejam bastante utilizados na indústria, com exceção do [Ba(DAS)₂] que é um sulfonato pouco solúvel [\[6,7\]](#). Outra aplicação, por exemplo, está na introdução do grupo sulfônico em moléculas orgânicas para aumentar a solubilidade em água, que é bastante apreciado pelas indústrias de corantes [\[3\]](#).

Estudos sobre investigações termoanalíticas dos sulfonatos de metais alcalinos mostram a influência da atmosfera (O₂ e N₂), razão de aquecimento e vazão do gás de purga nos tratamentos térmicos destes sais [\[8,9\]](#). A atmosfera empregada define a natureza dos produtos de decomposição térmica como sendo: óxidos, sulfetos, sulfatos [\[10,11\]](#).

No caso dos estudos envolvendo íons RE^{3+} , os sulfonatos formam complexos estáveis, e a variação do grau de hidratação depende da interação do grupo sulfônico com o íon RE^{3+} [6,7]. A decomposição térmica destas espécies pode levar à formação de dioxissulfetos $[RE_2O_2S]$, oxidissulfetos $[RE_2OS_2]$, dioxissulfatos $[RE_2O_2SO_4]$, oxidissulfatos $[RE_2O(SO_4)_2]$ ou ainda óxidos de terras raras $[RE_2O_3]$ [6,7,12,13].

3.1.1 Obtenção dos sulfonatos de RE^{3+} $[RE(DAS)_3 \cdot xH_2O]$

Para a síntese das espécies, o precursor difenil-4-amina sulfonato de bário $[Ba(DAS)_2]$ foi solubilizado em água e foi necessário aquecer a uma temperatura de aproximadamente 50 °C, pois esta espécie é pouco solúvel em meio aquoso. Em outros recipientes, foram solubilizados, em água, o respectivo $RE_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($RE = Eu$ e Tb), preparados anteriormente. Em seguida, a solução aquosa do respectivo sulfato foi adicionada lentamente sobre a solução de $Ba^{2+}(DAS^-)_2$. Nestas condições, inicia-se a formação do precipitado branco do $BaSO_4$, conforme a equação de reação 3.1. Após a completa adição da solução do sulfato, a mistura de reação foi mantida a 70 °C, sob vigorosa agitação por aproximadamente 5 h. Este tempo de aquecimento foi mantido para garantir a completa precipitação do $BaSO_4$ e liberação do grupo sulfonato. Em seguida a solução foi filtrada, o $BaSO_4$ lavado com água deionizada e descartado. O filtrado contendo os íons RE^{3+} e DAS^- foi transferido para um rota-evaporador a 70 °C até o início da cristalização do $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$. O fluxograma da Figura 3.2 ilustra a rota de síntese para a obtenção dos materiais.

Após formação dos cristais de $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, os materiais foram secos, armazenados em frasco de vidro e mantidos em dessecador contendo sílica gel. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de análise elementar (AE), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) termogravimetria (TG/DTG) e difratometria de raios X (DRX).

Figura 3.2 – Fluxograma de obtenção do composto $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [RE = Eu^{3+} e Tb^{3+}]

3.1.2 Análise elementar [CHS] e termogravimetria [TG] dos precursores $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$

Os resultados de análise elementar (Tabela 3.1) são consistentes com as fórmulas estequiométricas $Tb(DAS)_3 \cdot 2H_2O$ e $Eu(DAS)_3 \cdot 7H_2O$ para os sais hidratados, ou seja, o grupo difenil-4-amina sulfonato cuja fórmula molecular é representada por $C_{12}H_{10}NSO_3^-$ (massa molar = 248,27 g/mol), reagiu na proporção 3:1 com os íons RE^{3+} .

Tabela 3.1 – Resultados de análise elementar dos precursores $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$

RE	%C		%H		%N		%S	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Eu	42,27	41,49	4,34	3,92	4,11	3,85	9,39	9,62
Tb	46,01	46,16	3,65	3,87	4,47	4,72	10,23	-

Como já discutido anteriormente, sabe-se que a partir da decomposição térmica de sulfatos, é possível obter sob atmosfera dinâmica de ar os compostos $RE_2O(SO_4)_2$, $RE_2O_2SO_4$ e RE_2O_3 . Sob atmosfera redutora de CO ou $H_2/N_2:Ar$, é possível obter RE_2OS_2 , RE_2O_2S e também o RE_2O_3 . Entretanto, a decomposição térmica dos sulfonatos fornece como produto apenas os $RE_2O_2SO_4$ e o RE_2O_3 sob atmosfera dinâmica de ar e o RE_2O_2S e também RE_2O_3 sob atmosfera redutora de CO ou $H_2/N_2:Ar$ [12,17]. Dessa forma, é possível prever a formação dos oxissulfetos/oxissulfatos como produtos estáveis acompanhando as curvas TG/DTG.

A seguir estão apresentados os resultados de TG/DTG de cada um dos $RE(DAS)_3 \cdot xH_2O$ obtidos sob atmosfera dinâmica de ar e de CO.

As curvas TG/DTG do $Tb(DAS)_3 \cdot 2H_2O$ obtidas sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, ilustradas na Figura 3.3, evidenciaram que o sal hidratado perde massa a partir de 25 °C. Entre 25 e 200 °C houve a eliminação das duas moléculas de H_2O

para a formação da espécie anidra. A curva DTG evidenciou nitidamente que o processo ocorreu em duas etapas ($\Delta m = 3,75\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 94$ e $178\text{ }^{\circ}\text{C}$). A decomposição térmica do sal anidro, $\text{Tb}(\text{DAS})_3$, ocorreu em quatro etapas principais entre 200 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. A primeira etapa ocorreu entre 200 a $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ [$\Delta m = 17,30\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 254\text{ }^{\circ}\text{C}$]. Propõe-se que nessa etapa há a decomposição térmica de um dos grupos DAS para a formação da espécie $\text{Tb}_2(\text{DAS})_4\text{SO}_4$ e carbonização parcial, deixando o material escurecido devido à presença de carbono elementar. A segunda etapa ocorreu entre 370 a $543\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta m = 27,13\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 454$ e $530\text{ }^{\circ}\text{C}$), os cálculos estequiométricos são consistentes para a formação da espécie $\text{Tb}(\text{DAS})\text{SO}_4$, o material também foi isolado com coloração preta devido a presença de carbono elementar. Entre 543 a $790\text{ }^{\circ}\text{C}$ há a decomposição do terceiro grupo DAS ($\Delta m = 32,45\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 531\text{ }^{\circ}\text{C}$) e eliminação do carbono elementar remanescente, para a formação da espécie $(\text{Tb}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$, de coloração branca. A última etapa de perda de massa ocorreu entre 790 e $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ com $\Delta m = 2,17\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 930\text{ }^{\circ}\text{C}$), com a liberação de frações de SO_2 conduzindo à formação do produto final $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$.

O ensaio realizado a partir do sistema TG/DTA acoplado ao espectrômetro de massa (MS), permitiu fazer a detecção dos voláteis libertados (H_2O , NO_2 , SO_2 e/ou CO_2) em cada etapa de perda de massa.

As curvas de TG/DTA e TG/MS estão ilustradas no anexo [A 2.1](#) e [A 2.2](#). Os produtos libertados em cada etapa de perda de massa estão listados na [Tabela 3.2](#) juntamente com os possíveis produtos sólidos formados e com a comparação entre os percentuais calculados e encontrados experimentalmente baseado na fórmula estequiométrica $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pode-se observar que o valor de percentagem

obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com aquele calculado estequiometricamente.

Figura 3.3 – Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 3.2 – Atribuições dos produtos formados a partir da decomposição térmica do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar e resultados de análise elementar.

TG/DTG				
T (°C)	Atribuição dos Produtos sólidos formados	% Exp.	% Calc.	Voláteis caracterizados
25	$\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
185	$\text{Tb}(\text{DAS})_3$	96,35		H_2O
369	$\text{Tb}(\text{DAS})_2(\text{SO}_4)_{1/2} + \text{C}^\circ$	79,6	74,83	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$
545	$\text{Tb}(\text{DAS})\text{SO}_4 + \text{C}^\circ$	52,3	53,58	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{CO}_2$
792	$(\text{Tb}_2\text{O}_3)_3 \cdot \text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$	22,80	22,57	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{CO}_2$
970	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$	20,72	20,99	-

As curvas TG/DTG do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de CO , ilustradas na [Figura 3.4](#), evidenciaram que, semelhantemente às curvas TG/DTG

obtidas sob atmosfera de ar, as perdas de massa são praticamente as mesmas, porém o intervalo de temperatura em que os eventos ocorreram são diferentes.

Figura 3.4 – Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera redutora de CO, com vazão de 50 mL min^{-1} [$50\%\text{N}_2:50\%\text{CO}$] e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 900°C .

A primeira perda de massa ocorreu entre $25\text{--}157^\circ\text{C}$ e está relacionada à eliminação das duas moléculas de água ($\Delta m = 3,53\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 96^\circ\text{C}$). O sal anidro se decompõe termicamente entre 157 e 850°C , em quatro etapas principais. A primeira ocorreu no intervalo de temperatura entre 157 e 372°C ($\Delta m = 18,87\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 188$ e 257°C). Nessa etapa, baseado em cálculos estequiométricos, propõe-se, também, a ocorrência da decomposição térmica de um grupo DAS para a formação da espécie $\text{Tb}_2(\text{DAS})_4\text{SO}_4$ e a presença de certa quantidade de carbono elementar. Em seguida, as curvas TG/DTG evidenciaram perda de massa entre 372 a 532°C , devido a decomposição térmica do segundo grupo DAS para a formação da espécie $\text{Tb}(\text{DAS})\text{SO}_4$ e carbono elementar. Propõe-se que houve a liberação dos

mesmos voláteis detectados pela análise de MS (Figura A 2.2). O último evento de decomposição térmica que ocorreu entre 532 e 750 °C ($\Delta m = 37,84\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 555\text{ °C}$), correspondeu à decomposição térmica do último grupo DAS, juntamente com a eliminação das frações de carbono elementar formado nas etapas anteriores. Os cálculos estequiométricos são consistentes com a formação do respectivo $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, conforme indicado na Tabela 3.3. É interessante notar que o dioxissulfeto foi formado a partir da temperatura de 740 °C, o qual se manteve estável termicamente até a 1100 °C. Essa temperatura de formação do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ a partir do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é inferior à temperatura de formação (875 °C) quando o precursor é o $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3.3 – Atribuições dos produtos formados e voláteis liberados a partir da decomposição térmica do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de CO

T (°C)	Atribuição dos Produtos sólidos formados	%Exp.	%Calc.	Proposição dos voláteis liberados
25	$\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
157	$\text{Tb}(\text{DAS})_3$	96,47	96,17	H_2O
372	$\text{Tb}(\text{DAS})_2(\text{SO}_4)_{1/2} + \text{C}^\circ$	77,6	74,83	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$
532	$\text{Tb}(\text{DAS})\text{SO}_4 + \text{C}^\circ$	57,9	53,58	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{CO}_2$
750	$\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$	20,06	20,25	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{CO}_2$

No caso do composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar comprimido, ilustradas na Figura 3.5, evidenciaram que o sal hidratado perde massa a partir de 25 °C. Entre 25 e 176 °C houve a eliminação das sete moléculas de H_2O para a formação da espécie anidra. A curva DTG evidenciou nitidamente que o processo ocorreu em duas etapas ($\Delta m = 12,10\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 65$ e 151 °C). A decomposição térmica do sal anidro, $\text{Eu}(\text{DAS})_3$, ocorreu

em três etapas principais entre 176 e 936 °C. A primeira etapa ocorreu entre 176 a 297 °C [$\Delta m = 7,80\%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 206$ e 250 °C].

Figura 3.5 – Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ até 950°C .

Propõe-se que nessa etapa há a decomposição térmica parcial de um dos grupos DAS e carbonização parcial, deixando o material escurecido devido à presença de carbono elementar. A partir do sistema acoplado de TG/DTA-MS (Figura A 2.3 e A 2.4) detectou-se a liberação de pequenas frações de H_2O , NO_2 e SO_2 , porém não foi possível prever uma espécie com fórmula estequiométrica definida. A segunda etapa de decomposição do sal anidro ocorreu entre 297 a 655 °C, com acentuada perda de massa ($\Delta m = 54,67\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 340$ °C), os cálculos estequiométricos são consistentes para a formação da espécie $\text{Eu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, de coloração branca. Esse produto manteve-se estável termicamente entre 655 até 795

°C. Entre 795 e 936 °C ocorreu a perda de massa de 4,9 %, que é consistente para a formação $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

Tabela 3.4 – Atribuições dos produtos formados e voláteis detectados no MS a partir da decomposição térmica do $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar

T (°C)	Atribuição dos Produtos sólidos formados	%Exp.	%Calc.	Voláteis detectados no MS
25	$\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
176	$\text{Eu}(\text{DAS})_3$	87,79	87,71	H_2O
369	-	80,1	-	H_2O , NO_2 , SO_2
655	$\text{Eu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$	25,43	24,96	H_2O , NO_2 , SO_2 , CO_2
936	$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	20,50	21,05	SO_2

O ensaio realizado a partir do sistema TG/DTA acoplado ao espectrômetro de massa (MS), permitiu fazer a detecção dos voláteis libertados (H_2O , NO_2 , SO_2 e/ou CO_2) em cada etapa de perda de massa. As curvas de TG/DTA e TG/MS estão ilustradas no anexo A 2.3 e A 2.4. Os produtos libertados em cada etapa de perda de massa estão listados na Tabela 3.4 juntamente com os possíveis produtos sólidos formados e com a comparação entre os percentuais calculados e encontrados experimentalmente baseado na fórmula estequiométrica $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Pode-se observar que o valor de percentagem obtido experimentalmente para cada produto, em relação ao material de partida, é concordante com aquele calculado estequiometricamente.

As curvas TG/DTG do $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera dinâmica de CO , ilustradas na Figura 3.6, evidenciaram que a primeira perda de massa ocorreu entre 25-157 °C e está relacionada à eliminação das sete moléculas de água ($\Delta m = 11,80$ % e $T_{\text{picos DTG}} = 62$ e 157 °C). Esse comportamento térmico foi semelhante ao observado para a amostra aquecida sob atmosfera de ar.

Figura 3.6 – Curvas de TG/DTG do precursor $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera redutora de CO, com vazão de 50 mL min^{-1} [$50\%\text{N}_2:50\%\text{CO}$] e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

No caso do sal anidro a decomposição térmica ocorreu de forma diferente, ou seja, em duas etapas principais. A primeira ocorreu no intervalo de temperatura entre 176 e $294 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 14,20 \%$ e $T_{\text{picos DTG}} = 214$ e $245 \text{ }^\circ\text{C}$). Nessa etapa, propõe-se, a ocorrência da decomposição térmica de um grupo DAS para a formação da espécie $\text{Eu}_2(\text{DAS})_4\text{SO}_4$ e a presença de certa quantidade de carbono elementar. Em seguida, as curvas TG/DTG evidenciaram perda de massa contínua e consecutiva entre 294 a $796 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 53,80 \%$), sem a estabilização de patamares e com a curva DTG indicando vários picos, para a formação de uma espécie com massa molar de aproximadamente 207 g/mol . Os cálculos estequiométricos são consistentes com a formação da espécie $\text{Eu}_2\text{OS}_{3/2}(\text{SO}_4)_{1/2}$ conforme indicado na [Tabela 3.5](#). Dessa forma, pode-se dizer que não houve a completa redução do grupo sulfonato à dioxissulfeto, mesmo mantendo o aquecimento até a temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 3.5 – Atribuições dos produtos formados e voláteis liberados a partir da decomposição térmica do $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de CO

T (°C)	Atribuição dos Produtos sólidos formados	%Exp.	%Calc.	Proposição dos voláteis liberados
25	$\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
176	$\text{Eu}(\text{DAS})_3$	88,20	87,71	H_2O
294	$\text{Eu}(\text{DAS})_2(\text{SO}_4)_{1/2} + \text{C}^\circ$	74,01	67,90	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{SO}_2$
796	$\text{Eu}_2\text{OS}_{3/2}(\text{SO}_4)_{1/2}$	20,21	20,28	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{CO}_2$ e SO_2

3.1.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho dos precursores sulfonatos $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e o ligante $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Os precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram preparados a partir da reação entre os seus respectivos sulfatos hidratados $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e o sulfonato de bário $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em meio reacional aquoso. O estudo de espectroscopia vibracional na região do infravermelho elucidará a interação do ligante (DAS^-) com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Figura 3.7 – Espectros vibracionais na região do infravermelho do $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros vibracionais dos compostos $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3.7) mostram uma banda de absorção larga localizada em 3380 cm^{-1} e uma banda estreita em 1560 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\delta(\text{O-H})$. Estas bandas indicam a presença de grupos H_2O nos compostos, porém a banda em 3280 cm^{-1} , também poderia indicar o grupo (N-H) existente nos precursores sulfonatos, entretanto, a presença da banda (O-H) é de maior intensidade. Evidentemente, o $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mostra uma banda mais alargada referente à presença de H_2O , com relação aos outros precursores, e o pico fino indica que o sulfonato de bário apresenta pequeno grau de hidratação. Outra banda localizada em 1130 cm^{-1} ($\delta \text{ S-O}$) indica a coordenação entre o ligante (DAS^-) e os íons Ba^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} , e existe uma grande mudança nesta banda mais larga entre o $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e os

$\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pois nesta região ocorre a mudança de carga existente entre os íons Ba^{2+} e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

3.1.4 Difração de raios X dos precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Os difratogramas de raios X (DRX) dos precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão ilustrados na [Figura 3.8](#). Numa avaliação visual de cada DRX é possível observar diferenças entre eles, indicando que não se trata de espécies isomorfas, porém cada um deles apresentam certa cristalinidade. Os dados numéricos relativos às distâncias dos ângulos (θ) e das intensidades relativas das linhas de difração ([Tabela 3.6](#)) corrobora que as espécies não são isomorfos entre si. Apesar de esses precursores possuírem o mesmo ânion sulfonato e terem sido preparados empregando a mesma metodologia, os produtos obtidos apresentam grau de hidratação diferente devido à relação carga raio do íon com relação à estrutura do sulfonato e com a água. O sulfonato de európio apresenta 7 moléculas de água em sua estrutura, enquanto que o sulfonato de térbio tem apenas 2 moléculas.

Figura 3.8 – Difratogramas de raios X dos precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3.6 – Distâncias dos ângulos e das intensidades relativas das linhas de difração dos sulfonatos $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			$\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
2θ	I	I/I₀	2θ	I	I/I₀
3,8	4858,98	1	3,25	1453,66	0,692991
4,94	3435,98	0,70714	3,82	405,66	0,193387
7,61	2567,98	0,528502	5,02	2097,66	1
8,63	2832,98	0,58304	6,45	333,66	0,159063
9,1	2354,98	0,484666	8,66	1265,66	0,603368
9,96	2366,98	0,487135	9,99	245,66	0,117111
11,4	2431,98	0,500512	11,09	183,66	0,087555
12,29	2345,98	0,482813	11,45	197,66	0,094229
13,17	2503,98	0,51533	13,21	583,66	0,278243
13,93	2320,98	0,477668	14,97	503,66	0,240106
14,97	2355,98	0,484871	16,11	289,66	0,138087
15,69	2296,98	0,472729	17,28	385,66	0,183852
16,38	2418,98	0,497837	18,6	283,66	0,135227
17,3	2312,98	0,476022	19,61	391,66	0,186713
18,08	2252,98	0,463673	20,08	359,66	0,171458
18,34	2252,98	0,463673	21,14	507,66	0,242013
19,24	2420,98	0,498249	24,53	299,66	0,142854
19,87	2488,98	0,512243	25,9	273,66	0,13046
21,02	2318,98	0,477257	27,47	245,66	0,117111
21,34	2313,98	0,476228			
21,71	2380,98	0,490016			
25,76	2347,98	0,483225			
26,55	2250,98	0,463262			
27,41	2289,98	0,471288			

O pico de difração mais intenso observado no composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ está localizado em $3,67^\circ$, seguido de outro em 5° , e dois menos intensos localizados em $7,5^\circ$ e $8,6^\circ$. Enquanto que os DRX do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta picos de difração

monitorados em 3,14°, 4,9° e o pico mais intenso é observado em 8,5° sendo o mais representativo, seguidos de picos de menor intensidade em 13°, 14,8° e 17,4°. A Quantidade de picos presentes no difratograma de Raios X indica que estes precursores apresentam caráter cristalino, com variações de picos que podem ser observados na [Tabela 3.6](#).

3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos precursores $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão ilustradas nas [Figuras 3.9](#) e [3.10](#). A morfologia do sulfonato $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é bastante diferente do sulfonato $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ apresenta características morfológicas de bastões, em alguns casos, são observados bastões contorcidos com tamanhos superiores a 10 μm e largura variando entre 1 μm .

Figura 3.9 – Image MEV do $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ obtido pela reação entre o $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ampliado a 3500 vezes.

O composto $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, também apresenta características morfológicas semelhantes a bastonetes, porém não apresenta bastões contorcidos. Esses bastonetes apresentam comprimento que varia entre 3 a 4 μm e largura inferior a 0,5 μm . Essas imagens mostram que os materiais apresentam caráter cristalinos, resultados concordantes aos obtidos por difratometria de raios X.

Figura 3.10 – Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido pela reação entre o $\text{Ba}(\text{DAS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ampliado a 5000 vezes.

3.2 CONCLUSÕES PARCIAIS

Por meio da TG, foi possível estudar os eventos da decomposição térmica dos $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE} = [\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}]$ nas diferentes atmosferas dinâmicas de ar sintético e redutora de CO [50% N_2 / 50% CO]. Foi possível atribuir que os produtos finais, dependendo da atmosfera empregada, foram constituídos por oxissulfetos e/ou oxissulfatos de terras raras. Quando aquecidos sob atmosfera de ar sintético, os sulfonatos formam $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Entretanto se a atmosfera for redutora, os sulfonatos podem ser convertidos em $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$. Os dados de análise elementar foram associados com aqueles obtidos por TG/DTG e não deixam dúvidas quanto a estequiometrias dos respectivos precursores.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sulfonatos mostraram a interação entre o ânion sulfonato (DAS^-) os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} quando comparados com o seu precursor $\text{Ba}(\text{DAS})_2$. Associando os resultados de TG/DTG e com os espectros no infravermelho, não houve dúvidas quanto ao maior grau de hidratação do sulfonato de európio em relação ao de térbio. O sulfonato de európio apresentou sete moléculas de água de hidratação, enquanto o sulfonato de térbio foi isolado com duas moléculas de H_2O de hidratação. Porém, ambos os sulfonatos foram preparados nas mesmas condições. A banda de absorção próximo a 3380 cm^{-1} referente ao sulfonato de térbio é de menor intensidade em relação aquela observada para o sulfonato de európio próximo a 3374 cm^{-1} . Possivelmente, a interação do íon Eu^{3+} em relação às moléculas de água é maior do que o íon Tb^{3+} na formação dos sulfonatos. Um comportamento similar foi observado em relação aos sulfatos desses íons RE^{3+} , ou seja, os sulfatos de Eu^{3+} e de Tb^{3+} foram isolados, respectivamente, com 12 e 7 moléculas de água. Os DRX indicaram que os compostos apresentam caráter cristalinos, porem não são isomorfos entre si.

As imagens de micrografia revelam semelhanças morfológicas, podendo relacionar as características morfológicas com bastões. Porém, com tamanhos bastante diferenciados. Uma hipótese, é que talvez, a interação do sulfonato de európio com a água seja maior que a interação do sulfonato de térbio com a água, e isto poderia estar influenciando nestes diferentes tamanhos.

3.3 REFERÊNCIAS

1. Desai J.D.; Banat I.M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* v. 61 (1), p. 47-64, 1997.
2. Banat I.M. Les biosurfactants, plus que jamais sollicités. *Biofutur.* v. 2000 (198), p. 44-47, 2000.
3. Campos M.M. química Orgânica. Ed. Edgard Blücher LTDA. EDUSP. São Paulo. v. 3, p. 1423-1497, 1979.
4. Britannica Online. Encyclopedia Britannica, Inc. (1994-1998) (<[HTTP://www.eb.com:180/cgi-bin/g](http://www.eb.com:180/cgi-bin/g)>)
5. Fieser L.F.; Fieser M. advanced Organic Chemistry. 7nd Edition. Van Nostrand Reinhold Company Limited. New York. p. 467-471, 1961.
6. Rodrigues R.V.; Machado L.C.; Matos J.R.; Muri E.J.B.; Marins A.A.L.; Brito H.F.; Passos C.A. Oxysulfate/oxysulfide of Tb³⁺ obtained by thermal decomposition of terbium sulfate hydrates under different atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 122 (2), p. 765-773, 2015.
7. Machado L.C.; Carvalho M.A.; Marins A.A.L.; Rodrigues R.V.; Matos J.R.; Orlando M.T.D'A. Influence of ethyl alcohol in the preparation, morphology and properties of compound DAS–Eu³⁺ and its thermal degradation products. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 114 (2), p. 537-547, 2013.
8. Gál S.; Meisel T.; Halmos Z.; Erdey L. Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Alkalibenzolsulfonaten. *Microchim. Acta.* v. 54 (4), p. 903-914, 1966.
9. Meisel T.; Gál S. Halmos Z.; Erdey L. Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Benzolsulfonaten. II. Erdalkalibenzolsulfonate. *Microchim. Acta.* v. 55 (1), p. 31-40, 1967.
10. Ramires G.A.; Gomes M.L.; Guerrero A. Thermal decomposition of Co(II), Cu(II) and Zn(II) methanesulfonates. *Thermochim. Acta.* v. 124 (18), p. 9-16, 1988.

11. Zinner L.B. Hydrated lanthanide (III) metanesulfonates. *Anais da Associação Brasileira de Química*. v. 30, p. 27-32, 1979.
12. Rodrigues R.V. Oxissulfetos e oxissulfatos de térbio: Síntese, caracterização espectroscópica e estudo termoanalítico em diferentes atmosferas do sulfato e sulfonato de térbio III. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, 2012.
13. Carvalho M.A. Síntese, caracterização espectroscópica e termogravimétrica do precursor difenil-4-amina sulfonato de európio: obtenção e conversão de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, 2010.

CAPÍTULO IV

OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS
RARAS

4.1 OXISSLUFETOS E OXISSLUFATOS DE TERRAS RARAS

Oxissulfatos ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) / oxissulfetos ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$) de lantanídeos ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd) têm sido obtidos pela decomposição térmica de sulfatos de lantanídeos hidratados a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ [1,2]. Os oxissulfatos, podem ser obtidos em isotermas de 5 horas sob atmosfera dinâmica inerte de N_2 ou oxidante de ar, e os oxissulfetos, sob atmosfera redutora de H_2 ou CO . Além disso, os oxissulfetos podem ser obtidos também pela redução do $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ sob atmosfera redutora de H_2 a uma temperatura de aproximadamente $800\text{ }^\circ\text{C}$, onde, seu produto final leva a formação do oxissulfeto $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ e Sm) de fase única.

A reversibilidade de alguns oxissulfetos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ (La, Nd e Sm) para oxissulfatos, podem ser obtidos em um intervalo de temperatura entre $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético, ou de O_2 . Diferentemente, a reoxidação do oxissulfeto $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ (S^{2-}) para oxissulfato $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (S^{6-}) ocorre em temperaturas $< 600\text{ }^\circ\text{C}$. Atipicamente, o tratamento térmico de sulfato de cério hidratado sob atmosfera dinâmica de ar ou de O_2 só produz óxido [1-4].

Oxissulfetos de lantanídeos ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}$) também podem ser obtidos diretamente por tratamento térmico dos óxidos RE_2O_3 em torno de $570\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas sob uma atmosfera dinâmica de CS_2/Ar e baixa pressão parcial de O_2 , ou também pela reação de estado sólido de CuFeS_2 com Sm_2O_3 [1-4].

Os oxissulfetos produzidos a partir de atmosfera redutora de monóxido de Carbono (CO) ainda são pouco estudados. Sendo que a maioria produzida sob dos fluxos em atmosfera redutora utilizadas são a base de: ditioniamina (CSNH_2)₂ [5], enxofre (S) [6], ácido Sulfídrico (H_2S) ou sulfeto de carbono (CS_2) [7]. Metodologias atuais mostram que dependendo do precursor os oxissulfetos produzidos a partir da

atmosfera de (CO) são obtidos a uma temperatura inferior ao da atmosfera de H₂ [3,4,6,7].

A decomposição térmica dos oxissulfetos de lantanídeos (excluindo Ce e Pr) em ar já foi estudada [8]. Os oxissulfetos são oxidados para oxissulfatos entre 600 e 900 °C e a fase oxissulfato, que é instável em altas temperaturas, se decompõe em óxido. A estabilidade do oxissulfato e sua temperatura de decomposição normalmente diminui com a diminuição do raio dos íons lantanídeos.

Para os lantanídeos a oxidação de oxissulfeto tem início ou, parcialmente, antes da decomposição do óxido começar. Há alguns dados termoanalíticos disponíveis na literatura. Han (2011) relatou que oxissulfeto de samário oxida em uma única etapa para oxissulfato, Sm₂O₂SO₄ [9]. Esta reação exotérmica ocorre com um aumento de massa na região de aproximadamente 630-930 °C e a nova fase oxissulfato decompõe quando aquecida a 1000 °C aproximadamente. Hale (1971) relatou que entre 600-1000 °C oxissulfeto de neodímio [Nd₂O₂S] oxida a oxissulfato [Nd₂O₂SO₄], e em seguida, se decompõe em óxido Nd₂O₃ a temperaturas superiores a 1200 °C [10].

Haynes e Brown (1968) publicaram dados de termogravimetria sob atmosfera de ar para os oxissulfetos utilizados como matrizes hospedeiras: oxissulfetos de lantânio, gadolínio e lutécio. A oxidação ocorre em 510-910 °C para o lantânio, já do gadolínio entre 470-815 °C, e do lutécio entre 635-856 °C. Os oxissulfatos de lantânio, gadolínio e lutécio, se decompõem em óxidos e a decomposição é completada acima de 1400, 1305, 965 °C respectivamente. Haynes e Brown (1968), bem como Baybarz et al observaram que a oxidação não é concluída antes da decomposição começar.

O aquecimento de óxidos de terras raras RE_2O_3 em atmosfera de ar com enxofre pulverizado, ou o aquecimento de sulfetos de terras raras sob atmosfera dinâmica de ar também podem produzir oxissulfatos de terras raras [11].

As primeiras estruturas a serem estudadas dos oxissulfatos foram apresentadas pelo estudo dos $Ln_2O_2SO_4$ e $Pr_2O_2SO_4$, onde foram feitas comparativos com o raio X Rietveld do $Ln_2O_2SO_4$. O difratograma de raio X pelo método do pó do $Ln_2O_2SO_4$ e $Pr_2O_2SO_4$ apresentaram estruturas similares e foram indexadas como estruturas monoclinicas com espaçamento de grupo $C_{2/v}$. A estrutura cristalina do $Pr_2O_2SO_4$ pode ser descrita comumente entre a alternância entre a linha do ânion sulfato SO_4^{2-} e o óxido Ln_2O_3 conforme mostrado na figura 4.1 [3,4].

Figura 4.1 – Estrutura do oxissulfato de RE^{3+} .

Figura 4.2 – Estrutura do oxissulfeto de RE^{3+} .

O estudo dos oxissulfetos de terras-raras foram iniciados em 1949 [12] apresentando compostos termicamente estáveis [13] também podendo ser denominados compostos isoestruturais, inicialmente foram obtidos oxissulfetos de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ e plutônio. Sua descrição refere-se somente a ligações dos elementos RE com átomos não metálicos. Foi observado que as distâncias RE-O são pequenas, enquanto as distâncias RE-S são maiores do que aquelas calculadas a partir dos raios iônicos, concluindo que as ligações RE-O são mais fortes do que as ligações RE-S. Nos oxissulfetos, os íons de RE^{3+} formam camadas de RE-O, e entre duas camadas é formada uma rede hexagonal plana de enxofre. Esta camada apresenta características únicas já estudadas anteriormente [12], por um grande número de compostos contendo terras-raras e oxigênio com fórmula $(\text{REO})_n\text{X}$, em que X pode ser enxofre, oxigênio, halogênio, carbonato, ortoborato, etc.

Esta camada, o átomo de oxigênio central é um híbrido sp^3 e os vértices deste tetraedro são ocupados pelos átomos RE. Dois arranjos dos tetraedros podem ser encontrados, derivados da fluorita. No primeiro, chamado C_3 , a simetria é ternária e a base do triângulo de cada tetraedro é paralela às suas lamelas. No segundo, chamado C_4 , a simetria é tetragonal e duas arestas ortogonais opostas de cada tetraedro estão nos planos limitando as camadas.

Através de estudos termogravimétricos, foi possível estabelecer que os sulfatos de terras raras decompõem-se em duas etapas: inicialmente, dois equivalentes moleculares de SO_3 são expelidos, e então em temperatura mais alta, o SO_3 final é liberado. O intervalo de temperatura separando estas duas etapas varia com o cátion RE^{3+} envolvido [7]. Fases de oxissulfatos de ítrio e de lutécio instáveis ou estáveis aparecem em um intervalo específico de temperatura, aparentemente tornando impossível sua preparação no estado puro. Os compostos de oxissulfatos

de lantânio e de gadolínio, no entanto, possuem maior estabilidade e podem ser preparados pela decomposição do sulfato a aproximadamente 1100°C, sendo que $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ é estável no intervalo de 1025 °C a 1275 °C e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ de 990 a 1125 °C [7]. Alguns estudos indicam que os oxissulfatos são isomórficos, apresentando estrutura ortorrômbica [15].

Desde os primeiros compostos de oxissulfetos e oxissulfatos sintetizados, estes compostos vêm sendo aplicados em diversas áreas de tecnologias. Atualmente, os compostos voltados para aplicação em materiais luminescentes tem se tornado bastantes viáveis devido às características ópticas destes elementos [16, 17].

Fósforos luminescentes como também são denominados, são utilizados como sistemas de detectores em telas de raios-X, imunoensaios e marcadores [18-22], dispositivos ópticos e orgânicos emissores de luz, lasers [23-26], materiais semicondutores e supercondutores [27-29], e dopantes de materiais como aluminatos no estudo da persistência aplicando a termoluminescência como fonte de radiação [30], agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN) [31,32]. Devido à grande demanda da criação de novos materiais, o estudo da decomposição térmica tem se tornado uma forma viável e confiável para obtenção destes compostos por este tratamento.

4.2 PREPARAÇÃO DOS OXISSULFETOS E OXISSULFATOS.

4.2.1 Preparação dos Oxissulfetos

Os oxissulfetos de terras raras RE_2O_2S [RE = Eu, Gd, Tb, Sm e Dy] foram preparados a partir da decomposição térmica de sulfatos e sulfonatos dos respectivos terras raras [Eu, Gd, Tb, Sm e Dy] sob aquecimento em atmosfera redutora de CO. As curvas de TG/DTG da decomposição dos compostos mostradas nas Figuras 2.13 a 2.17 para os oxissulfetos derivados de sulfatos e Figuras 3.2 e 3.3 para os derivados de sulfonatos indicam o composto estável em temperaturas similares para os derivados de sulfatos e derivados de sulfonatos, os oxissulfetos derivados de sulfato foram obtidos a uma temperatura superior aos comparados com o sulfonato.

4.2.2 Preparação dos Oxissulfatos.

Os oxissulfatos de terras raras $RE_2O_2SO_4$ [RE = Eu, Gd, Tb, Sm e Dy] foram obtidos pela decomposição térmica de sulfatos e sulfonatos dos respectivos terras raras [Eu, Gd, Tb, Sm e Dy] sob aquecimento em atmosfera dinâmica de ar sintético. As curvas de TG/DTG indicam que as decomposições destes precursores acontecem a uma temperatura superior à obtenção dos oxissulfetos. Os oxissulfatos obtidos a partir do sulfato estabilizaram-se a temperaturas variando de 980 a 1080 °C, de acordo com as Figuras 2.8 a 2.12, enquanto que os oxissulfatos derivados dos sulfonatos foram obtidos a temperaturas de 860 a 940 °C, de acordo com as Figuras 3.1 e 3.3.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais dos oxissulfetos e oxissulfatos (Figura 4.3) mostram bandas significativas variando entre 1260 a 1050 cm^{-1} referentes ao principal grupo relacionado ao $\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$ e outra em aproximadamente 1000 cm^{-1} referente a $\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$ e uma pequena banda localizada em aproximadamente 600 cm^{-1} referente ao $\delta_{\text{as}}\text{SO}_4$ e duas outras bandas localizadas entre 500 a 420 cm^{-1} referentes à ligação do metal com o oxigênio R–O [33,34].

Figura 4.3 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos oxissulfetos $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, obtidos pela decomposição térmica dos sulfatos hidratados de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Quando comparados aos espectros dos oxissulfatos, os espectros dos oxissulfetos são praticamente desprezados, pois a intensidade é muito pequena. O triplete mostrado nos espectros dos oxissulfatos localizados entre 1211 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} são indícios que os oxissulfetos não apresentam fases acentuadas dos

oxissulfatos em sua estrutura, e que as bandas SO_4 podem ser representadas como uma pequena quantidade de enxofre com o óxido RE_2O_3 ou ainda que realmente estes espectros possam ser genuínos oxissulfetos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$.

Existe uma grande similaridade nos espectros de infravermelho dos oxissulfetos, e suas bandas podem ser facilmente identificadas nos espectros mostrados, algumas bandas características dos oxissulfetos aparecem também nos espectros vibracionais dos oxissulfatos, como mostrado na [Figura 4.4](#).

Figura 4.4 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos oxissulfetos $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, obtidos pela decomposição térmica dos sulfatos hidratados de terras raras $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Os dados mostrados em 1211 , 1118 e 1060 cm^{-1} e 996 cm^{-1} são os indícios principais da existência das bandas referentes aos oxissulfatos, os primeiros comprimentos de ondas variando de 1211 a 1060 cm^{-1} se referem aos grupos $\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$ enquanto que o comprimento de 996 cm^{-1} se refere ao estiramento $\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$. As bandas

citadas são as bandas mais representativas da forte existência do oxissulfato, que é bastante comum em oxissulfatos de lantanídeos [33,34].

4.3.2 Difratometria de raios X para os $RE_2O_2S/RE_2O_2SO_4$

Na análise de difração de raios X dos oxissulfetos e oxissulfatos de terras raras, foi utilizado radiação $CuK\alpha_1 = 1,5406$ medido em um intervalo de $12-65^\circ$, com passo de $0,05$. Os difratogramas para os oxissulfetos e oxissulfatos se apresentam quase idênticos entre os mesmos contendo o ligante oxissulfeto ou oxissulfato, as diferenças notadas entre eles são pequenas em alguns picos.

Figura 4.5 – Difratomogramas de raios X dos oxissulfatos $Sm_2O_2SO_4$, $Eu_2O_2SO_4$, $Gd_2O_2SO_4$, $Tb_2O_2SO_4$ e $Dy_2O_2SO_4$ obtidos pela decomposição térmica de sulfatos sob atmosfera dinâmica de ar.

De acordo com os dados do DRX (Figura 4.5), os picos localizados em aproximadamente 13° , $22,5^\circ$, 23° , o triplete localizado em 30° , $30,5^\circ$ e $30,9^\circ$, além dos picos localizados em $53,4^\circ$, 54° e 55° indicam a similaridade entre os

oxissulfatos, apenas o $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ que apresenta outro pico localizado em 29° que é diferente não sendo apresentado nos demais compostos. Devido às diferenças notáveis entre os difratogramas dos oxissulfatos dos difratogramas dos oxissulfetos, podemos dizer que pode existir fases um do outro, ou seja, pode existir fases dos oxissulfatos presentes nos oxissulfetos ou as fases dos oxissulfetos nos oxissulfatos, isto também pode ser identificado nos picos do DRX que indica para os oxissulfetos o pico mais intenso localizado em $29,9^\circ$, enquanto que os picos mais intensos localizados nos oxissulfatos são mostrados em $29,9^\circ$, $30,5^\circ$ e $30,9^\circ$.

Estas representações também podem ser confirmadas de acordo com as fichas catalográficas JCPDS. Para os oxissulfatos (JCPDS No. 41-0684)[35], enquanto que para os oxissulfetos (JCPDS No. 27-0263)[36]. Além disso, os oxissulfatos apresentam estruturas cristalinas monoclinicas com espaçamento de grupo $C_{2/c}$ e parâmetros de célula: $a = 1.353078 \text{ nm}$, $b = 0.4036143 \text{ nm}$, $c = 0.833326 \text{ nm}$, enquanto que os oxissulfetos apresentam estrutura cristalina hexagonal com espaçamento de grupo $P\bar{3}m(D_3^3d)$ com parâmetros de célula : $a = b = 0.3852 \text{ nm}$, $c = 0.6567 \text{ nm}$ [37,38].

Os DRX dos oxissulfetos (Figura 4.6) apresentam picos idênticos entre os oxissulfetos, sendo os mais representativos localizados em $26,7^\circ$, $29,9^\circ$, $38,8^\circ$, 47° e 49° , e ainda, o mais intenso é localizado em $29,9^\circ$. Os picos são característicos de oxissulfetos de terras raras, e as estabilidades térmicas da formação dos produtos apresentam variação de temperatura entre 820 a 878°C mostradas nas curvas de decomposição térmica dos respectivos precursores.

Figura 4.6 – Difratogramas de raios X dos oxissulfetos $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ obtidos pela decomposição térmica de sulfatos sob atmosfera redutora de CO.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de verificar as morfologias entre os compostos produzidos após decomposição térmica, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para analisar as semelhanças/diferenças entre os produtos formados.

Foi constatado que os oxissulfatos de térbio $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ formados, derivados de sulfatos e sulfonatos apresentam significativas diferenças quando analisados em mesma amplitude, as imagens indicam o início de sinterização dos compostos e sua morfologia não é definida, diferente dos oxissulfetos de térbio $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, em que a morfologia do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ derivada de sulfonato apresenta uma superfície quase-esférica, com grãos bem definidos, enquanto que o $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado de sulfato, também não apresenta uma boa morfologia, não podendo ser denominada como uma superfície conhecida [39,40].

Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura do Tb₂O₂SO₄ obtido após decomposição térmica do sulfato de térbio ampliado a 20000 vezes.

Figura 4.8 – Microscopia eletrônica de varredura do Tb₂O₂SO₄ obtido após decomposição térmica do sulfonato de térbio ampliado a 20000 vezes.

Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de varredura do Tb₂O₂S obtido após decomposição térmica do sulfato de térbio ampliado a 20000 vezes.

A diferença visual entre os oxissulfetos de térbio obtidos do sulfato e sulfonato é bastante considerável, e ambos os compostos foram analisados sob mesma ampliação. Talvez esta diferença possa estar relacionada com a cadeia carbônica do sulfonato e/ou ainda, que a temperatura de obtenção dos produtos finais Tb₂O₂S em ambos os casos seja responsável por esta diferença morfológica [39,40].

Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de varredura do Tb₂O₂S obtido após decomposição térmica do sulfonato de térbio ampliado a 20000 vezes.

O método de preparação dos precursores $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e as temperaturas em que foram sintetizados, as condições em que foram armazenados podem estar relacionados com as diferentes morfologias entre os oxissulfetos obtidos. O oxissulfeto derivado a partir do sulfonato foi obtido a 680°C onde foi mantido sob aquecimento dentro do forno da TG até uma temperatura de 1100°C , permanecendo estável sob esta forma, entretanto, os oxissulfetos obtidos a partir do sulfato estabilizaram a uma temperatura de aproximadamente 880°C onde foi mantida até 900°C , ainda assim o oxissulfeto se manteve estável sob estas condições.

Figura 4.11 – Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfato de európio ampliado a 50000 vezes.

As imagens de MEV dos oxissulfatos de európio $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtidos por decomposição térmica do sulfato (Figura 4.11) e sulfonato (Figura 4.12) apresentam morfologias semelhantes ambas ampliadas em 50000 vezes, diferentemente das imagens mostradas do oxissulfatos de térbio $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtidas pelo mesmo tratamento ampliadas 20000 vezes (Figuras 4.8 e 4.9). Entretanto, a comparação

morfológica existente entre os oxissulfatos de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados de sulfatos e sulfonatos, são bem distintas [39,40].

Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de európio ampliado a 50000 vezes.

Aqui nos compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ não houve uma diferença significativa, e este fato pode estar relacionado ao método de preparação dos precursores, pois a temperatura de cristalização foi a mesma para os sulfatos de európio.

Como o sulfato de térbio foi derivado do carbonato básico de térbio, e este foi preparado a partir do cloreto de térbio, pode ser que a metodologia na preparação dos precursores iniciais pode estar influenciando nas diferenças morfológicas destes produtos finais, ou ainda na temperatura de cristalização dos cloretos, carbonatos básicos e sulfatos, o que não ocorreu na preparação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ que foi obtido apenas a partir da reação entre o óxido Eu_2O_3 e o ácido sulfúrico H_2SO_4 na obtenção do sulfato de európio $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Figura 4.13 – Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfato de európio ampliado a 30000 vezes.

Figura 4.14 – Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ obtido após decomposição térmica do sulfonato de európio ampliado a 30000 vezes.

Entretanto, as imagens das morfologias dos oxissulfetos de európio, indicaram pequenas modificações com o formato, entretanto, no tamanho dos grãos com foi possível observar algumas diferenças. Nas imagens ampliadas em 30000 vezes é possível perceber que o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfato, os grãos apresentam

morfologias com estruturas semelhantes a hexágonos, com dimensões variando entre 100 nm de espessura e 300 a 400 nm de comprimento. Porém, o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfonato apresenta pequena quantidade de estrutura similar a hexágonos, e com uma grande quantidade de estruturas semelhante a esferas com espessura de aproximadamente 100 nm, porém, seu comprimento varia entre 500 a 600 nm. Isto pode indicar que estes produtos apresentam uma pequena semelhança morfológica, e este fato pode estar relacionado ao método de preparação do precursor principal que foi o sulfato de európio $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e com sua temperatura de cristalização. Vale ainda ressaltar que este precursor $[\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ também foi utilizado na preparação do sulfonato de európio $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [39,40].

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.

A produção dos oxissulfetos e oxissulfatos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}/\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [RE = Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} e Sm^{3+}], indicam semelhanças entre as curvas de TG na obtenção destes compostos. Os produtos finais obtidos após a decomposição térmica dos sulfatos sob atmosfera redutora de CO, alcançaram a estabilidade em uma variação de 720 a 780°C, onde o produto de menor temperatura foi o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e o de maior temperatura foi $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$. Enquanto que os derivados de decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de ar foram obtidos a temperaturas superiores variando de 980 a 1080°C onde o de menor temperatura foi o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e o de maior temperatura foi o $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Os dados de difratometria de raios X utilizado para o composto oxissulfato sugere que ele apresenta estrutura monoclinica com espaçamento de grupo $C_{2/v}$, enquanto que o oxissulfeto apresenta estrutura trigonal com espaçamento de grupo $P\bar{3}m(D_3^3d)$. A espectroscopia vibracional de infravermelho dos oxissulfetos indicam a presença de grupos derivados das bandas $\nu_s\text{SO}_4$, $\delta_{as}\text{SO}_4$, $\delta_s\text{SO}_4$ e $\nu_{as}\text{SO}_4$ de pequena intensidade, quando comparados aos oxissulfatos, que apresentam as mesmas bandas características, sendo que as bandas $\nu_{as}\text{SO}_4$ e $\nu_s\text{SO}_4$ são as mais significativas e intensas nestes grupos. Os difratogramas de raios X, mostram tripletes intensos localizados em 30°, 30,5° e 30,9° que são muito característicos dos oxissulfatos, enquanto que os oxissulfetos apresentam picos mais intensos em 26,7°, 29,9°, 38,8°, 47 e 49°.

As imagens de MEV sugerem que a temperatura ou a metodologia pode exercer forte influência sobre a morfologia do composto, entretanto, aparentemente, o ligante sulfonato também pode exercer certa influência, principalmente na formação dos oxissulfetos. A partir desta suposição, foi possível perceber a formação de uma estrutura quase-esférica bem definida no produto obtido pela decomposição

térmica do sulfonato. Além desta observação, foi possível verificar que o oxissulfeto de térbio obtido pela decomposição do sulfato de térbio foi estabilizado em 880°C, enquanto que o mesmo composto obtido pela decomposição do sulfonato foi estabilizado em 680°C.

Nos oxissulfatos e oxissulfetos de európio, a modificação morfológica não é tão fortemente visualizada com relação ao tamanho, quando comparada aos compostos de térbio. Porém, foi possível perceber uma diferença mais acentuada nos oxissulfetos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. A morfologia do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ e do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfonato são bastante semelhantes. Entretanto, no caso dos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfato, foi possível observar estruturas hexagonais, enquanto que o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfonato apresentou estrutura em maior parte, semelhante a esferas (quase-esféricas) e uma pequena quantidade de estruturas hexagonais.

4.5 REFERENCIAS

1. Ikeue K.; Kawano T.; Eto M.; Zhang D.; Machida M. X-ray structural study on the different redox behaviors of La and Pr oxysulfates/oxysulfides. *J. Alloys Compd.* v. 451 (1-2), p. 338-340, 2008.
2. Llanos J.; Sánchez V.; Mujica C.; Buljan A. Synthesis, physical properties, and electronic structure of rare earths oxysulfides $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$). *Mater. Res. Bull.* v. 37 (14), p. 2285-2291, 2002.
3. Machida M.; Kawamura K.; Ito K.; Ikeue K. Large -capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems. *Chem. Mater.* v. 17 (6), 1487-1492, 2005.
4. Machida M.; Kawano T.; Eto M.; Zhang D.; Ikeue K. Ln dependence of the large-capacity oxygen storage/release property of Ln oxysulfate/oxysulfide systems. *Chem. Mater.* v. 19 (4), p. 954-960, 2007.
5. Bang J.; Abboudi M.; Abrams B.; Holloway P.H. Combustion synthesis of Eu-, Tb- and Tm- doped $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) phosphors. *J. Lumin.* v. 106 (3-4), p. 177-185, 2004.
6. Chung-Lun Lo.; Duh J.G.; Chiou B.S.; Peng C.C.; Ozawa L. Synthesis of Eu^{3+} - activated yttrium oxysulfide red phosphor by flux fusion method. *Mater. Chem. Phys.* v. 71, p. 179-189, 2001,
7. Haynes J.W.; Brown J.J.J. Preparation and Luminescence of Selected Eu^{3+} Activated Rare Earth Oxygen Sulfur Compounds. *J. Electrochem. Soc.* v. 115, p. 1060-1066, 1968.
8. Leskelä M.; Niinistö L. Thermal decomposition of rare earth oxysulfides in air. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 18 (2), p. 307, 1980.
9. Han P.; Huang X.; Zhang Q. Laser stealth absorbent of samarium oxysulfide prepared by flux method. *J. Rare Metals.* v. 30 (6), p. 616-620, 2011.
10. Hale Jr. W.H. Thermal decomposition of neodymium-loaded cation exchange resin. *J. Inor. Nucl. Chem.* v. 33 (5), p. 1227-1232, 1971.

11. Porcher P.; Svoronos D.R.; Leskelä M.; and Hölsä J. Preparation and optical properties of europium-activated rare earth oxysulfates. *J. Solid. State Chem.* v. 46, p. 101-111, 1983.
12. Zachariansen W.H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$. *Acta Cryst.* v. 2, p. 60-62, 1949.
13. Laruelle P. Two metal oxysulfides formed with rare-earths. *Annales de Chimie-Sci. Mater.* v. 2-3, p. 119-130, 1982.
14. Caro P.; Sur I. Existence apparente dun ion complexe $\text{Ln}_2\text{O}_2^{+2}$ ou LnO^+ dans de nombreux composés des terres rares. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C. v. 12, 992, 1966. Apud Laruelle P. Two metal oxysulfides formed with rare-earths. *Annales de Chimie-Sci. Mater.* v. 2-3, p. 119-130, 1982.
15. Ballestracci R.; Mareschal J. Etude structurale de sulfates basiques de terres rares et d'ittrium. *Mater. Res. Bull.* v. 2, p. 993-998, 1967.
16. Stefani R.; Maia A.D.; Teotônio E.E.S.; Monteiro M.A.F.; Felinto M.C.F.C.; Brito H.F. Photoluminescent behavior of $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{RE}^{2+}$ ($\text{RE} = \text{Sm}$ and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods. *J. Solid State Chem.* v. 179 (4), p. 1086-1092, 2006.
17. Kai J.; Felinto M.C.F.C.; Nunes L.A.O.; Malta O.L.; Brito H.F. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes. *J. Mater. Chem.* v. 21, p. 3796-3802, 2011.
18. Lei B.; Liu Y.; Liu J.; Ye Z.; Shi C. Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped CdSiO_3 . *J. Solid State Chem.* v. 177 (4-5), p. 1333-1337, 2004.
19. Matsuzawa T.; Aoki Y.; Takeuchi N.; Murayama Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.* v. 143, p. 2670-2673, 1996.

20. Gordon W.O.; Carter J.A.; Tissue B.M. Long-lifetime luminescence of Lanthanide-doped gadolinium oxide nanoparticles for immunoassays. *J. Lumin.* v. 108 (1-4), p. 339-342, 2004.
21. Bertrand-Chadeyron G.; El-Ghozzi M.; Boyer D.; Mahiou R.; Cousseins J.C. Orthoborates processed by soft routes: correlation luminescence structure . *J. Alloys Compd.* v. 317-318, p. 183-185, 2001.
22. Vicentini G.; Zinner L.B.; Carvalho L.R.F. Folheto - *Produção e Aplicações das Terras Raras*, São Paulo, 1980.
23. Kojima Y.; Numazawa M.; Umegaki T. Fluorescent properties of a blue-to green-emitting Ce^{3+} , Tb^{3+} codoped amorphous calcium silicate phosphors. *J. Lumin.* v. 132 (11), p. 2992–2996, 2012.
24. Reisfeld R. Industrial applications of rare earths in fiber optics, luminescent solar concentrators and lasers. *Inorg. Chim. Acta.* v. 140, p. 345-350, 1987.
25. Kenyon A.J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Prog. Quant. Electronics.* v. 26 (4-5), p. 225-284, 2002.
26. Vieira Jr.N.D.; Ranieri I.M.; Tarelho L.V.G.; Wetter N.U.; Baldochi S.L.; Gomes L.; Matos P.S.F.; Rossi W.; Nogueira G.E.C.; Currol L.C.; Barbosa E.A.; Maldonado E.P.; Morato S.P. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *J. Alloys Compd.* v. 344 (1-2), p. 231-239, 2002.
27. Gumeniuk R.; Schnelle W.; Rosner H.; Nicklas M.; Leithe-Jasper A.; Yu Grin. Superconductivity in the Platinum Germanides $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$ (M = Rare-Earth or Alkaline-Earth Metal) with Filled Skutterudite Structure. *Phys. Rev. Lett.* v. 100 (1-11), p. 017002, 2008.
28. Ivanovskii A.L. New high-temperature superconductors based on rare-earth and transition metal oxyarsenides and related phases: synthesis, properties and simulations. *Phys. Uspekhi.* v. 51 (12), p. 1229-1260, 2008.

29. Yoo S.I.; Sakai N.; Takaichi H.; Higuchi T.; Murakami M. Melt processing for obtaining $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors with high T_c and large J_c . *Appl. Phys. Lett.* v. 65 (5), p. 633-635, 1994.
30. Rodrigues L.C.V.; Stefani R.; Brito H.F.; Felinto M.C.F.C.; Hölsä J.; Lastusaari M.; Laamanen T.; Malkamäki M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *J. Solid State Chem.* v. 183 (10), p. 2365-2371, 2010.
31. Puche R.S.; Caro P. Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
32. Bünzli J.-C.G.; Choppin G.R. Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice, Elsevier: New York, 1989.
33. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. 2nd ed.; New York: John Wiley & Sons, 1970.
34. Nakamoto K.; Fujita J.; Tanaka S.; Kobayashi M. Infrared spectra of metallic complexes. 4. comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes. *J. Amer. Chem. Soc.* v. 18, p. 4904-4908, 1957. apud Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
35. Karlsruhe FIZ, ICSD Collection code 95819.
36. JCPDS No. 27-0263
37. Belakhovsky M. Mössbauer effect in $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$. *J. Phys. Coll.* v. 32, p. 915, 1971.
38. Yokono S, Imanaga S, Hoshina T. Raman Spectra for Eu Doped $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ Phosphors. *J. Phys. Soc. Jap.* v. 46, p. 1882-1888, 1979.
39. Rodrigues R.V.; Machado L.C.; Matos J.R.; Muri E.J.B.; Marins A.A.L.; Brito H.F.; Passos C.A. Oxysulfate/oxysulfide of Tb^{3+} obtained by thermal decomposition of terbium sulfate hydrates under different atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 122 (2), p. 765-773, 2015.

40. Machado L.C.; Carvalho M.A.; Marins A.A.L.; Rodrigues R.V.; Matos J.R.; Orlando M.T.D'A. Influence of ethyl alcohol in the preparation, morphology and properties of compound DAS–Eu³⁺ and its thermal degradation products. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 114 (2), p. 537-547, 2013.

CAPÍTULO V

FOTOLUMINESCÊNCIA DE OXISSULFETOS E
OXISSULFATOS DE TERRAS RARAS

5.1 FOTOLUMINESCÊNCIA DE OXISSULFETOS E OXISSULFATOS DE TERRAS RARAS

A luminescência exibida pelos íons lantanídeos trivalentes no visível decorre de transições 4f-4f nesses íons. As propriedades luminescentes fazem com que os íons lantanídeos tenham importantes aplicações, como por exemplo, eles podem ser utilizados em televisão em cores e lâmpadas “fluorescentes” tricromáticas [1,2]. Os complexos de íons lantanídeos também são aplicados como marcadores luminescentes em imunologia, em Ressonância Magnética Nuclear (imagens), em cromatografia gasosa, em cromatografia líquida de adsorção, em análises espectrofotométricas e como antioxidantes [3-5]. Um passo fundamental para um alto rendimento quântico de emissão em complexos de íons lantanídeos, o que faz com que eles sejam considerados sistemas moleculares conversores de luz, é a transferência de energia entre ligantes e íon lantanídeo. Isto primeiro foi elucidado por Weissman [6].

Uma característica bastante importante desses elementos é a formação de seus estados de oxidação, que em grande parte, são trivalentes. Uma pequena parte deles apresenta estados de oxidação divalentes e tetravalentes como o Eu^{2+} e o Tb^{4+} , por exemplo. Entretanto, estes dois íons são menos estáveis que seus estados trivalentes. De acordo com os dados já relatados e apresentados na literatura, sabe-se que as propriedades espectroscópicas, e a posição dos picos de absorção e emissão de um íon RE^{3+} derivam de suas configurações eletrônicas, que para os íons RE é dada por $[\text{Xe}]4f^n$, com n variando de 0 a 14 na série do lantânio ao lutécio [7].

A camada 4f dos lantanídeos incompleta sofre fortemente efeito de blindagem pelas camadas mais externas 5s e 5p (Figura 5.1), uma vez que quando ocorre o

aumento do número de elétrons, existe um aumento significativo na interação elétron núcleo resultando na diminuição do raio atômico, sendo esse efeito chamado de “contração lantanídica” [8]. Outro aspecto significativo desses íons está no fato de que as transições que ocorrem na camada 4f apresentam longos tempos de vida para os estados excitados, da ordem de milissegundos a segundos [9-13].

Figura 5.1 – Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p [14].

Atualmente, os materiais luminescentes ou são utilizados em vários campos de aplicação, desde materiais básicos até produtos e equipamentos sofisticados que envolvam alta tecnologia. A busca de novos materiais luminescentes é uma meta constante, mas o estudo e o aperfeiçoamento daqueles já existentes também são fundamentais para aumentar eficiência e gerar conhecimento.

A fluorescência, por exemplo, refere-se a transições eletrônicas envolvendo estados que apresentam os mesmos números quânticos de spin total (transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_0$). Neste caso, a emissão de transição do nível emissor (S_1) para algum dos níveis vibracionais do estado eletrônico (S_0) apresenta tempos de vida extremamente curtos (10^{-9} a 10^{-6} s, ou seja, na escala de nano segundos a micro

segundos) [15,16]. Já a fosforescência, refere-se às transições proibidas por spin. Por exemplo, na transição $T_1 \rightarrow S_0$, o estado tripleto (T_1) apresenta spin não semelhante ao estado fundamental (S_0) [16,17]. Portanto, o tempo de vida da radiação emitida na fosforescência é na ordem de 10^{-4} a 10 s [15,16].

O processo de luminescência pode ser classificado em vários subtópicos: fotoluminescência, quimiluminescência, bioluminescência, triboluminescência ou mecanoluminescência, sonoluminescência, radioluminescência, termoluminescência entre outros. Dentre os fenômenos ópticos relacionados à luminescência, o mais difundido e utilizado é a fotoluminescência [16,17]. Além disso, muitos trabalhos recentemente publicados estão indicando um aumento significativo do fenômeno da termoluminescência e suas aplicações, que é um fenômeno de transferência de energia térmica em emissão de luz armazenada, ou ainda, o aumento na emissão de luz com o aumento da temperatura [18-24].

Os íons terras raras trivalentes apresentam configuração eletrônica $[Xe]4f^N$ no estado fundamental. Nesta consideração as propriedades dos íons terras raras são semelhantes entre si e fatores eletrostáticos e o arranjo espacial desses íons são mais importantes na determinação da estabilidade e da estrutura de compostos de terras raras, que as interações entre os orbitais do metal e do ligante [25].

O pequeno desdobramento dos subníveis implica em linhas de absorção e emissão estreitas características de seus níveis de energia, com baixa influência na posição. Ademais, o pequeno desdobramento dos subníveis da configuração $4f^n$ dos íons RE^{3+} pela influência do campo ligante facilita a interpretação geral dos dados espectrais de absorção e de emissão. As transições $4f-4f$ são proibidas pela regra de Laporte que permite transições por ($\Delta l = \pm 1$). No caso das transições $4f-4f$, $\Delta l = 0$ e, portanto, estas transições apresentam baixas intensidades de absorção e

emissão. Contudo, essa regra pode ser relaxada quando o íon terra rara encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Nesse caso, ocorre uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$) pelas componentes ímpares do campo ligante, sendo as transições $4f-4f$ permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [26-28].

O diagrama da estrutura dos níveis de energia dos íons lantanídeos encontra-se ilustrado na [Figura 5.2](#).

Figura 5.2 – Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons RE^{3+} baseado nos sistemas REOCI e REOBr [26].

5.1.1 Transições intraconfiguracionais $4f^N \leftrightarrow 4f^N$

As configurações eletrônicas dos íons Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$ e Tb^{3+} : $[\text{Xe}]4f^8$ possuem 295 níveis $^{2S+1}L_J$ e sob forte influência do campo cristalino apresenta uma degenerescência total de 3003 componentes $^{2S+1}L_{J(MJ)}$. A separação de energia entre as configurações no estado fundamental $4f^N$ e das interações de repulsão intereletrônica, spin-órbita e de campo ligante dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} estão mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4 [27].

Figura 5.3 – Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino [27].

Figura 5.4 – Diagrama parcial de energia para o íon Tb^{3+} ($4f^8$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino [28].

5.1.2 Regras de seleção

De acordo com as regras de seleção, considera-se que para mudar um sistema do estado inicial (S_0) para um estado final (S_f) é necessário um a existência de um operador Op. Os dois operadores que mais contribuem para esta transição são o operador dipolo elétrico (DE) e o dipolo magnético (DM).

5.1.2.1 Transições de dipolo elétrico (DE)

As transições intraconfiguracionais ($4f \leftrightarrow 4f$) são proibidas, em princípio pela regra de Laporte. No entanto, Judd e Ofelt [29,30] desenvolveram uma teoria que explica o relaxamento das transições entre estados de mesma paridade passam a ser permitidas, chamadas de dipolo elétrico forçado [31].

As regras de seleção para transições de dipolo elétrico são:

- $\Delta l = \pm 1$ Isto significa que as perturbações da configuração f diferem somente por uma unidade (exemplo, interação de configuração f-d ou f-g)
- $\Delta S = 0$ Geralmente relaxada devido a interação spin-órbita.
- $\Delta L \leq 6$ Válida desde que J seja um bom número quântico.
- $\Delta J \leq 6$ No caso de $J=0 \rightarrow J'=0$ a transição é proibida. Para transições onde $\Delta J = 2, 4, 6$ se um nível $J = 0$ são permitidas, por exemplo, o íon Eu^{3+} apresenta transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

5.1.4 Transições de dipolo magnético (DM)

Estas transições são permitidas entre estados de mesma paridade:

- $\Delta l = 0$
- $\Delta S = 0$ } Válida desde que J seja um bom número quântico.
- $\Delta L = 0$ }
- $\Delta J = 0, \pm 1$ Quando $J=0 \rightarrow J'=0$ a transição também é proibida.

A [Tabela 5.1](#) mostra as características das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para os compostos de Eu^{3+} e os respectivos comentários de acordo com as transições que podem ser exibidas.

Tabela 5.1 – Luminescência característica das transições $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para compostos de Eu^{3+} .

J	Di. ^a	Faixa (nm)	I ^b	Comentários
<i>Transições de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$</i>				
0	DE	577-581	(vw)	Transição não-degenerada (proibida); ganha intensidade através da mistura de J's nas simetrias C_s , C_n e C_{nv}
1	DM	585-600	(s)	Transição permitida; a intensidade é quase independente do meio.
2	DE	610-625	(s-vs)	Transição hipersensível ($\Delta J=2$); ausente se o íon encontra-se em um centro de inversão.
3	DE	640-655	(vw)	Transição proibida, normalmente muito fraca; a mistura de J's adiciona um caráter de DM
4	DE	680-710	(m-s)	Transição sensível ao ambiente do Eu ($\Delta J=4$)
5	DE	740-770	(vw)	Transição proibida, raramente observada
6	DE	810-840	(vw)	Transição raramente registrada
<i>Transições de $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$</i>				
0	DM	525-528	(vw)	
1	DE	530-540	(vw)	Transição sensível ao ambiente do íon Eu^{3+}
2	DE	550-565	(vw)	

^aCaráter dipolar principal: DE = Dipolo Elétrico, DM dipolo magnético.

^bIntensidade: vw = muito fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte [27].

Enquanto que a [Tabela 5.2](#) mostra as características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para os compostos de Tb^{3+} e os respectivos comentários de acordo com as transições que podem ser exibidas.

Tabela 5.2 – Luminescência característica das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para compostos de Tb^{3+} .

J	Faixa (nm)	I ^a	Comentários
6	480-505	(m-s)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
5	535-555	(s-vs)	Transição hipersensível utilizada como sonda espectroscópica
4	580-600	(m-s)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
3	645-625	(m)	Esta transição apresenta forte atividade óptica
2	640-655	(w)	Transição sensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+}
1	660-670	(vw)	Transição sempre fraca
0	675-680	(vw)	Transição sempre fraca

^aIntensidade: vw = muito fraco, m = médio, s = forte, vs = muito forte [28].

Em compostos moleculares ou complexos que apresentam alto rendimento quântico de emissão o processo de transferência de energia não-radiativa entre os ligantes e o íon terra rara é muito importante. A [Figura 5.5](#) apresenta um esquema típico de diagrama de níveis de energia que ilustra os possíveis canais de transferência de energia intramolecular para compostos de coordenação de terras raras. A [Figura 5.5](#) mostra que após a forte absorção do ligante a partir do estado fundamental singleto $|S_0\rangle$ para o estado excitado singleto $|S_1\rangle$ pode ocorrer três tipos de processo de transferência de energia intramolecular não-radiativas, através dos quais o estado 4f emissor $|2\rangle$ do íon terra rara pode ser populado [32-37].

- i) O estado excitado doador $|S_1\rangle$ transfere energia (T.E.) para um estado excitado 4f de maior energia $|4\rangle$ que decai não radiativamente populando o estado emissor 4f de menor energia $|2\rangle$;

- ii) O estado excitado 4f de maior energia $|4\rangle$ retro-transfere energia para um estado tripleto do ligante de menor energia $|T_1\rangle$ o qual transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias $|3\rangle$ ou $|2\rangle$;
- iii) O estado excitado $|S_1\rangle$ do ligante decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia $|T_1\rangle$ (cruzamento intersistema), que então transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon TR^{3+} [32-37].

Figura 5.5. Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não-radiativos [38].

As evidências experimentais e teóricas indicam que para compostos de coordenação contendo íons európio e térbio trivalentes o processo *iii* é dominante comparado com os processos *i* e *ii* [33-38], embora existam, também, evidências de que para alguns casos a transferência de energia intramolecular direta do estado

singleto $|S_1\rangle$ para o estado $|4\rangle$ é de grande importância (processo i) [39,40]. Dados experimentais de transferência de energia intramolecular têm sido determinados com valores entre 10^5 e 10^{12} s^{-1} . Em geral, o procedimento experimental adotado tem sido através de medidas de tempos de vida e supressão de luminescência.

Neste capítulo abordou-se o estudo da fotoluminescência apresentada principalmente sobre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} pois dentre os íons terras raras estudados, estes apresentam maiores intensidades luminescentes devido a estrutura de seus níveis de energia. Os compostos oxissulfetos, oxissulfatos e sulfonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} se mostraram ideais para o estudo da fotoluminescência. Deve ressaltar que o oxissulfato de disprósio também mostrou um bom comportamento luminescentes nesta matriz. Os dados de luminescência do $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ indicam que o material é promissor na área de fotônica. O estudo da fotoluminescência de oxissulfetos, oxissulfatos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} será baseado nos espectros de excitação e emissão além dos espectros de excitação e emissão dos sulfonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} registrados a temperatura ambiente e a baixa temperatura 77 K).

5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA DOS $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ E $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

A fim de investigar as propriedades ópticas dos compostos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ que apresentam luminescência, onde $\text{RE} = [\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+} \text{ e } \text{Dy}^{3+}]$, foram registrados os espectros de excitação e de emissão na região do ultravioleta-visível.

5.2.1 Espectros de excitação dos compostos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

Os espectros de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ Figura 5.6 a (300 K) e 5.6 b (77 K) monitorados com emissão em 618 nm exibem uma banda larga oriunda da transferência de carga LMCT e picos finos relativos às transições do íon Eu^{3+} .

Figura 5.6 – Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados da decomposição térmica do sulfato com emissão monitorada em 618 nm.

Em ambos os casos, o espectro de excitação mostra como pico mais intenso a transição localizada em 396 nm ($25252,5 \text{ cm}^{-1}$) referente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Além deste foram observadas transições bastantes características deste íon localizadas

em 320,5 nm ($31201,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, 363 nm ($27548,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, 378,5 (26420 cm^{-1}) e 382 (26178 cm^{-1}) ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, 415 nm ($24096,3 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, 466,5 nm ($21436,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, 477,5 nm ($20942,4 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e 533,5 nm ($18744,1 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$.

Os espectros de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado do sulfonato [Figura 5.7 a](#) (300 K) e [5.7 b](#) (77 K) monitorados com emissão em 618 nm também exibem uma banda larga oriunda da transferência de carga LMCT e picos finos relativos às transições do íon Eu^{3+} .

Figura 5.7 – Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados da decomposição térmica do sulfonato com emissão monitorada em 618 nm.

Os espectros de excitação mostram o pico mais intenso relativo à transição localizada em 396 nm ($25252,5 \text{ cm}^{-1}$) referente ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Também foram observadas transições características do íon Eu^{3+} localizadas em 320,5 nm ($31201,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, 363 nm ($27548,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, 378,5 (26420 cm^{-1}) e 382 (26178 cm^{-1})

$^7F_1 \rightarrow ^5G_6$, 415 nm ($24096,3 \text{ cm}^{-1}$) $^7F_1 \rightarrow ^5D_2$, 466,5 nm ($21436,2 \text{ cm}^{-1}$) $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, 477,5 nm ($20942,4 \text{ cm}^{-1}$) $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e 533,5 nm ($18744,1 \text{ cm}^{-1}$) $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$.

Os espectros de excitação do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 300 K (Figura 5.8 a) derivada do sulfato e (Figura 5.8 b) do sulfonato monitorada com emissão em 545,5 nm exibem uma pequena banda em 263 nm podendo estar relacionada a banda de transferência de carga LMCT relativa às transições do íon Tb^{3+} .

Os espectros registrados de emissão dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados dos diferentes precursores apresentaram bandas de emissão características do íon Tb^{3+} . As bandas oriundas dos níveis $^4D_4 \rightarrow ^7F_J$, apresentaram alta intensidade de emissão, principalmente no nível 7F_5 .

Figura 5.8 – Espectros de excitação dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 300 K, a) derivado do sulfato e b) derivado do sulfonato com emissão monitorada em 545,5 nm.

No intuito da investigação deste fósforo, os espectros de excitação foram monitorados com emissão em 545,5 nm, e foi possível perceber as transições

interconfiguracionais $4f^8(^7F_6) \rightarrow 4f^7 \rightarrow 5d^1$. Além desta, foi possível perceber as transições monitoradas em $^7F_6 \rightarrow ^{2S+1}L_J$ em 340,6–368,6 nm (29359,9–27114,9 cm^{-1}), $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ em 376,8 nm (26539,2 cm^{-1}) e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ em 487,2 nm (20525,4 cm^{-1}).

As bandas de excitação referente ao fósforo $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado do sulfato e sulfonato, não apresentaram diferenças significativas, apenas um pequeno aumento nas transições interconfiguracionais $4f^8(^7F_6) \rightarrow 4f^7 \rightarrow 5d^1$, onde ocorreu um pequeno aumento na região das bandas situadas entre 284–302,2 nm (35211,26–33090,66 cm^{-1}) nm. Possivelmente, a baixa densidade de estados $4f^8$, colabora com o nível excitado 5D_3 .

Apenas os espectros de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e de $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ foram analisados a temperatura ambiente e baixa temperatura, pois o íon Eu^{3+} , de acordo com certas literaturas, é mais fortemente influenciado pela diferença de temperatura.

No caso dos espectros de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, as bandas referentes às transições do íon Eu^{3+} ficaram mais finas (estreitas) e do LMCT ocorreu não só um estreitamento, mas também um pequeno alongamento a 77 K em comparação ao espectro de excitação do mesmo composto a 300 K. Este estreitamento das bandas pode indicar que a baixa temperatura a transferência de carga metal-ligante e as transições Eu^{3+} podem ser facilitadas nestas condições vibracionais.

5.2.2 Espectros de emissão dos compostos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{RE} = [\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}]$

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (Figura 5.9 a (300 K) e (Figura 5.9 b (77 K) foram registrados com emissão monitorada na LMCT 263 nm, para o fósforo $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado de sulfato excitados em 263 nm ($38022,8 \text{ cm}^{-1}$). Nos espectros de emissão foi possível observar as bandas finas de emissão atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) a 300 K e ($J = 0-4, 6$) a 77 K, exibindo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com maior intensidade.

Figura 5.9 – Espectros de emissão dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a) 300 K e b) 77 K derivados da decomposição térmica do sulfato com excitação monitorada em 263 nm.

Além disso, o espectro de emissão do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 77 K (Figura 5.9 b) mostra as bandas de transição $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($21349,2 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($17721,7 \text{ cm}^{-1}$), além da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ localizada entre 823,1 – 834,9 nm ($12149,2 - 11977,4 \text{ cm}^{-1}$) que não aparecem no espectro do mesmo composto a 300 K. Este fato pode estar

relacionado à sensibilidade do íon Eu^{3+} em baixa temperatura. O que é muito comuns em compostos contendo ou dopados com európio, mas que não segue uma determinada regra a esta situação.

A Figura 5.10 a (300 K) e b (77 K), evidencia os espectros de emissão do composto $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado da decomposição do sulfonato, com excitação monitorada em 263 nm. Inicialmente, é possível perceber que este composto exibe a transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (18491 cm^{-1}) que é uma banda sensível ao ambiente do íon Eu^{3+} .

Figura 5.10 – Espectros de emissão dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a) 300 K e b) 77 K derivados da decomposição térmica do sulfonato com excitação monitorada em 263 nm.

Além da exibição desta banda, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ quando comparado ao mesmo composto $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado do sulfato. Esta transição, assim como a $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que são transições de dipolo elétrico (DE) também é sensível ao ambiente do Eu^{3+} . Logo, pode ser que devido a este fato, que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e a $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ sofreram alterações

Afim de investigar as propriedades luminescentes do composto $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado do sulfato (Figura 5.11 a) e do sulfonato (Figura 5.11 b) foram registrados os espectros de emissão na temperatura ambiente (300 K) no intervalo de 400 nm a 725 nm.

Os espectros de emissão do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a baixa temperatura (77 K) também foram realizados, porém estes espectros nesta temperatura não foi possível fazer uma caracterização correta das atribuições oriundas do íon Tb^{3+} . E isto pode estar relacionado ao aumento de suas contribuições vibrônicas. Além disso, foi possível perceber que não ocorreu contribuições da $^5\text{D}_3$.

Figura 5.11 – Espectros de emissão dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ a 300 K, a) derivado do sulfato e b) derivado do sulfonato com excitação monitorada em 377 nm.

As Figuras 5.11 (a) e (b) ilustram os espectros de emissão do composto $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivado de sulfato (a) e sulfonato (b) a 300 K. Pode se observar bandas de emissão finas características das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6-0$) atribuídas a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 490,6 nm ($20383,2 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 545,2 nm ($18341,9 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 584 e 590 nm ($17123,2 \text{ cm}^{-1}$ e $16949,1 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 621 e 623,4 nm (16103 cm^{-1} e 16041 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 649 nm ($15408,3 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 671,2 nm ($14898,7 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 681 nm ($14684,2 \text{ cm}^{-1}$). Estas transições são percebidas nos dois espectros de emissão do $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, sem haver diferenças significativas.

5.2.3 Espectros de excitação dos compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$

Os espectros de excitação para os compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados de sulfatos e sulfonatos Figuras 5.12 e 5.13 foram investigados a temperatura de 300 e 77 K.

Figura 5.12 – Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos com emissão monitorada em 617 nm.

Os espectros de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfato apresentaram bandas idênticas a 300 e 77 K com exceção da banda ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, que é monitorada apenas no composto excitado a 300 K. As outras bandas relativas são identificadas em ambos os espectros e foram monitoradas em: 320,5 nm ($31201,2 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, 363,5 nm ($27510,3 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, 378 – 388,5 nm ($26455 - 25740 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, 395,5 nm ($25284,4 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, 414 – 418,5 nm ($24154,5 - 23894,8 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, 466,5 – 476,5 nm ($21436,2 - 20986,3 \text{ cm}^{-1}$) ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, 534 nm ($18726,6 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, outro fato a ser observado, está na redução da intensidade de algumas bandas no espectro de excitação a baixa temperatura (77 K).

Nestes espectros é possível perceber a redução da banda LMCT, além da redução de todas as demais e o desaparecimento da banda ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, que desaparece a 77K (Figura 5.12 b) que é um dipolo elétrico (DE) fraco.

Figura 5.13 – Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{OS}_{3/2}(\text{SO}_4)_{1/2}$ derivados da decomposição térmica dos sulfonatos com emissão monitorada em 610,8 nm.

Os espectros de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados do sulfonato não apresentaram dados tão significativos quando comparados ao mesmo composto obtido pela decomposição do sulfato. Enquanto que os espectros mostrados na [Figura 5.12 \(a\) e \(b\)](#) apresentaram boas resoluções para as bandas relativas ao íon Eu^{3+} , o mesmo não ocorreu nos espectros mostrados nas [Figuras 5.13 \(a\) e \(b\)](#). Mesmo apresentando pequenas diferenças morfológicas, os espectros se mostraram bastante diferentes, e talvez esta diferença, pode estar relacionada com os sítios de simetria do grupo, ou ainda diferentes fases mostradas pela TG [\[41,42\]](#).

Sendo assim, é possível observar algumas atribuições no espectro a 300 K localizados em 382,2 nm ($26164,3 \text{ cm}^{-1}$) $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{G}_6$, 386,2 – 394,8 nm ($25893,3 - 25329,3 \text{ cm}^{-1}$) $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{L}_6$, 415 nm $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$ ($24096,3 \text{ cm}^{-1}$), 468,8 – 477 nm ($21331 - 20964,3 \text{ cm}^{-1}$) $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_2$, e 539,4 nm ($18539,1 \text{ cm}^{-1}$) $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$.

5.2.4 Espectros de emissão dos compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$

Na investigação da emissão do composto $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfato analisado a temperatura ambiente (300 K) e baixa temperatura (77 K), foi possível observar uma grande semelhança entre estes espectros que estão nas [Figuras 5.14 \(a\)](#) a 300 K e [\(b\)](#) a 77 K.

As bandas mostradas aparecem em ambos os espectros, com uma pequena diferença na intensidade das atribuições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Entretanto, tirando esta pequena diferença, as bandas apresentaram o mesmo comprimento e, foram exibidas nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 579,2 nm ($17265,2 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 586,7 nm ($17044,5 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 617,8 nm ($16186,4 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 649,6 nm (15394 cm^{-1}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 701,5 nm (14255 cm^{-1}).

Figura 5.14 – Espectros de emissão a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos com excitação monitorada em 275 nm.

O espectro do fósforo $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfonato é mostrado na [Figura 5.15](#) (a) a 300 K e (b) a 77 K. Nestes espectros foi possível perceber uma grande diferença quando comparado ao mesmo composto derivado do sulfato. Entretanto já era de se esperar que este comportamento ocorresse, pois no espectro de excitação deste fósforo, foi possível perceber que as bandas de atribuição de excitação do íon Eu^{3+} não foi possível fazer uma caracterização, além disso, é possível perceber que ocorre um alargamento nas bandas a 300 K. No espectro a 77 K é possível perceber um enorme ruído, sendo possível visualizar apenas algumas atribuições. Este fato não foi observado no espectro de excitação do $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do sulfato ([Figura 5.14](#) (a) e (b)).

Figura 5.15 – Espectros de excitação a) 300 K e b) 77 K dos fósforos $\text{Eu}_2\text{OS}_{3/2}(\text{SO}_4)_{1/2}$ derivados da decomposição térmica dos sulfonatos com excitações monitoradas em 610,6 nm (a) e 610,8 nm (b).

5.2.5 Espectros de excitação e emissão do composto $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$

Além dos estudos de excitação e emissão dos fósforos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , foram realizados estudos de excitação e emissão do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$. Até a presente data, não conseguimos fazer nenhum levantamento sobre os dados de excitação e emissão sobre este composto. Sendo assim, os estudos mostrados para este fósforo são os primeiros para este composto, tornando-se um estudo inédito até a presente data.

Os espectros de excitação do $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ (Figura 5.16) evidencia que este fósforo pode emitir luz no azul e amarelo. Esta relação está ligada diretamente ao comprimento de emissão. Se o fósforo for excitado na região de 366 nm ($27322,4 \text{ cm}^{-1}$) ele pode emitir na região do azul em 486 nm. Por outro lado, se emitir na região de 572 nm ($17482,5 \text{ cm}^{-1}$), emite na região do amarelo.

Figura 5.16 – Espectros de excitação a 300 K do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica do sulfato de $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com emissão monitorada em 572 nm.

As transições observadas no espectro de excitação do $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ foram monitoradas em ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$ 295,5 nm ($33840,9 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$ 326 nm ($30674,8 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}, {}^6\text{P}_{7/2}$ 352 nm (28409 cm^{-1}), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 366 nm ($27322,4 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2,5/2}$ 381 nm ($26246,7 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{M}_{19/2,21/2}$ 388,5 nm (25740 cm^{-1}), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}$ 389 nm ($25125,6 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ 429 nm (23310 cm^{-1}), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 447,5 nm ($22346,3 \text{ cm}^{-1}$), ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 474,5 nm ($21074,8 \text{ cm}^{-1}$). Com os picos mais intensos monitorados nas transições ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}, {}^4\text{M}_{19/2,21/2}$ e ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{F}_{7/2}$, com emissão no amarelo [43-45].

O espectro de emissão do $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ mostrado na Figura 5.17, mostra as bandas de emissão deste fósforo com excitação em 366 nm, exibindo as bandas relativas ao íon Dy^{3+} monitoradas nas transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 486,3 nm ($20563,4 \text{ cm}^{-1}$),

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 572 nm ($17482,5 \text{ cm}^{-1}$), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 660,9 nm ($15130,8 \text{ cm}^{-1}$), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{11/2} + {}^6H_{9/2}$ 748,2 nm ($13365,4 \text{ cm}^{-1}$). Com a banda mais intensa monitorada na transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ [40,41,44,45].

Figura 5.17 – Espectros de emissão a 300 K do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ derivados da decomposição térmica do sulfato de $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com excitação monitorada em 366 nm.

O presente fósforo mostra boas bandas de emissão na região do azul, e pode ser aplicado em materiais luminescentes tipo ILEDs que são dispositivos inorgânicos emissores de luz.

Diferentemente dos demais oxissulfetos mostrados, o espectro de excitação (Figura 5.16) mostra bandas de excitação características dos íons Dy^{3+} . Entretanto, o espectro de emissão mostra apenas uma banda mais acentuada atribuída à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ [45]. O estudo de excitação e emissão, bem como a descoberta deste material foi realizado em parceria com o Instituto de baixa

temperatura e pesquisa da Universidade de Wrocław na Polônia, sob supervisão e colaboração do professor Wiesław Stręk.

Com os dados obtidos dos espectros de excitação (Figura 5.16) e emissão (Figura 5.17) do $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, foi possível organizar os dados de um diagrama de níveis de energia do Dy^{3+} Figura 5.18, juntamente com a proposta de um mecanismo exibindo as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ [45].

Figura 5.18 – diagrama de níveis de energia do íon Dy^{3+} .

As propriedades cromáticas do fósforo amarelo Dy^{3+} Figura 5.19, foram estudadas usando diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) [46]. O fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ mostra coordenadas (x, y) de cor amarela na região ($X = 0,4628$, $y = 0,4043$) do diagrama CIE devido principalmente à elevada intensidade de emissão do pico $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ em $\sim 17482 \text{ cm}^{-1}$ do íon Dy^{3+} [45].

Figura 5.19 – Diagrama de cromaticidade do fósforo $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$.

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.

As propriedades luminescentes dos fósforos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, derivado de sulfato e sulfonato, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, derivados de sulfato e sulfonato e $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado de sulfato, apresentaram as características derivadas dos seus respectivos íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} . Entretanto, os compostos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ não mostraram espectros possíveis de serem atribuídos. Este fato pode estar relacionado à transferência de energia das matrizes O_2S^{6-} para o Tb^{3+} e $\text{O}_2\text{SO}_4^{6-}$ para o Dy^{3+} . Nos espectros de excitação dos compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, é possível visualizar a banda LMCT relacionado aos grupos (O_2S^{6-} e $\text{O}_2\text{SO}_4^{6-}$) e sua transferência de energia para o íon Eu^{3+} . Entretanto, o fato da LMCT ser pequena quando comparada à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ indica que a transferência de carga metal-ligante, não é tão eficiente, e talvez esta eficiência pudesse ser melhorada, se fosse excitado na região do ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 395,5 nm ($25284,4 \text{ cm}^{-1}$). Além deste fato, foi possível perceber também que os compostos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ apresentaram baixas intensidade dos espectros de excitação e emissão a baixa temperatura, mostrando bandas relativas a estes íons com melhores resoluções na temperatura ambiente.

Por outro lado, o $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ apresentou espectros de excitação e emissão com boa resolução, com pico mais acentuado monitorado na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 572 nm ($17482,5 \text{ cm}^{-1}$) na região do amarelo e outro de baixa intensidade na transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 486,3 nm ($20563,4 \text{ cm}^{-1}$) na região do azul. Ademais, foi uma grande surpresa que este composto se apresentou como um fósforo, pois até o momento, não há registro deste efeito para este composto nesta região, o que nos instiga a continuar a pesquisar e investigar esta propriedade.

Os compostos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ RE = [Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}] se apresentaram como fósforos para alguns elementos terras raras que foram investigados e algumas

propriedades de fotoluminescência puderam ser mostradas, porém, alguns outros não apresentaram as características de fósforos, apenas de compostos. Os estudos sobre estes ligantes mostram que estes compostos também podem ser dopadas com outros íons terras raras, podendo assim ser excitados e exibirem suas características luminescentes.

5.4 REFERENCIAS

1. Bag S.P.; Fernando Q.; Freiser H.; The Influence of Metal Chelation on the Structure of Chelidamic Acid. *Inorg. Chem.* 1, (4), p. 887-890, 1962.
2. Reisfeld R.C.K.; Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland, Amsterdam, 1987.
3. Malta O.L.; Brito H.F.; Menezes J.F.; Gonçalves e Silva F.R.; Alves Jr S.; Farias Jr F.S.; Andrade A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate), 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.* v. 75, p. 255-268, 1997.
4. Lumb M.D.; Luminescence Spectroscopy. Academic Press Inc. London, 109, 1978.
5. Bril A.; Jager-Veenis A.W. Quantum Efficiency Standard for Ultraviolet and Visible Excitation. *J. Electrochem. Soc.* v. 123 (3), p. 396-398, 1976.
6. Bril A.; Absolute Efficiencies of Phosphors with Ultraviolet and Cathode-ray Excitation. Luminescence of Organic and Inorganic Materials. Ed. Kallman & Spruch (John Wiley & Sons, 1962) p. 479.
7. Camargo A.S.S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺. São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
8. Wybourne B.G. Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publ. New York: Wiley and Sons, Int., 1965.
9. Rodrigues L.C.V.; Brito H.H.; Hölsä J.; Lastusaari M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu²⁺ and Tb³⁺. *Opt. Mater. Express.* v. 2 (4), p. 382-390, 2012.
10. Dorenbos P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ Codoped Aluminate and Silicate Compounds. *J. Electrochem. Soc.* v. 152 (7), p. 107-110, 2005.

11. Trojan-Piegza J.; Zych E.; Hölsä J.; Niittykoski J. Spectroscopic properties of persistent luminescence phosphors: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *J. Phys. Chem. C*. v. 113 (47), p. 20493–20498, 2009.
12. Carvalho J.M.; Rodrigues L.C.V.; Hölsä J.; Lastusaari M.; Nunes L.A.O.; Felinto M.C.F.C.; Malta O.L.; Brito H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Opt. Mater. Express*. v. 2 (3), p. 331–340, 2012.
13. Van den Eeckhout K.; Smet P.F.; Poelman D. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: A review. *Materials*. v. 3 (4), p. 2536–2566, 2010.
14. Teotônio E.E.S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de amidas. Tese de doutorado defendida pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo 2004.
15. Dias I.L.; Lanza M.R.V.; Sotomayor M.D.P.T.; Moreira A.B.; Kubota L.T. Aplicações e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Quím. Nov.* v. 31, p. 1755-1774, 2008.
16. Turro N.J. Modern Molecular Photochemistry. University Science Books. California. 1991.
17. Jones C.J. A Química dos Elementos dos Blocos d e f. Porto Alegre (RS): Bookman. 2002.
18. Rezaee K, Saraee E, Khariyky A.A, Khosravi M, Abdi M.R, Zeinali H.Z. Thermoluminescence properties of nanocrystalline of $\text{BaSO}_4:\text{Dy},\text{Tb}$ irradiated with gamma rays. *J. Lumin.* v. 137, p. 230-236, 2013.
19. Aitasalo T.; Hölsä J.; Jungner H.; Lastusaari M.; Niittykoski. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *J. Phys. Chem. B*. 110 (10), p. 4589–4598, 2006.
20. Rodrigues L.C.V.; Stefani R.; Brito H.F.; Felinto M.C.F.C.; Hölsä J.; Lastusaari M.; Laamanen T.; Malkamäki M. Thermoluminescence and synchrotron radiation

- studies on the persistent luminescence of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *J. Solid State Chem.* 183 (10), p. 2365–2371, 2010.
21. Brito H.F.; Hölsä J.; Jungner H.; Laamanen T.; Lastusaari M.; Malkamäki M.; Rodrigues L.C.V. Persistent luminescence fading in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ materials: a thermoluminescence study. *Opt. Mater. Express.* v. 2 (3), p. 287-293, 2012.
 22. Hölsä J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *Electrochem. Soc. Interface.* 18 (4), p. 42–45, 2009.
 23. Bos A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 184 (1-2), p. 3–28, 2001.
 24. Sunta C.M.; Ayta W.E.F.; Kulkarni R.N.; PETERS T.M.; Watanabe S. General-order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning. *J. Phys. Appl.* 30 (8), p. 1234–1242, 1997.
 25. Wybourne, B. G.; Spectroscopic properties of rare earths. New York: John Wiley & Sons, 1965.
 26. Hölsä J.; Lamminmäki R.J. Analysis of the 4fN energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl. *J. Lumin.* v. 69 (5-6), p. 311-317, 1996.
 27. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra. *C. Chem. Rev.* v. 295, p. 1-15, 2015.
 28. Kodaira C.A. Síntese e espectroscopia do sistema envolvendo Tungstatos de íons Terras Raras. Tese de doutorado defendida pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo 2003.
 29. Bünzli J.-C.G.; Choppin G.R. Lanthanide probes in life, Chemical and earth sciences: Theory and practice. Elsevier, Amsterdam, 1989.
 30. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys Rev.* v. 127 (3), p. 750-761, 1962.
 31. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* v. 37 (3), p. 511-520, 1962.

32. Silva F.R.G. “Estudo dos Processos de Transferência de Energia entre Ligante e Íon Lantanídeo em Compostos de Coordenação”. Tese de Doutorado, Recife 1999.
33. Buono-Core, G.E.; Li, H.; Marciniak, B. Quenching of excited-states by lanthanide ions and chelates in solution. *C. Chem. Rev.* v,99, p.55-87, 1990.
34. De Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donegá, C.M.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santacruz, P.A.; Silva JR, E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *C. Chem. Rev.* v.196, p.165-195, 2000.
35. Malta, O.L. Ligand-rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *J. Lumin.* v.71, p.229-236, 1997.
36. Silva, F.R.G.; Malta, O. L. Calculation of the ligand-lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. *J. Alloy Compd.* v.250, p.427-430, 1997.
37. Malta, O.L.; Gonçalves E Silva, F.R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochim. Acta A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.54, p.1593-1599, 1998.
38. Lourenço A.V.S. Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos. Tese de doutorado defendida pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo 2010.
39. Crosby, G.A. Luminescent organic complexes of rare earths. *Mol. Cryst.* v.1, p.37-&, 1966.
40. Alaoui, I.M. Nonparticipation of the ligands first triplet-state in intramolecular energytransfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} Ruhemanns purple complexes. *J. Phys. Chem.* v.99, p.13280-13282, 1995.
41. Malta O.L.; Carlos L.D. Intensities of 4f-4f in glass materials. *Quím. Nov.* v. 26 (6), p. 889-895, 2003.

42. Carlos L.D.; Messaddeq Y.; Brito H.F.; Ferreira R.A.S.; Bermudes V.Z.; Ribeiro J.J.L. Full-collor phosphors from európio (III)-based organosilicates. *Adv. Mater.* v. 12 (8), p. 594-598, 2000.
43. Caldiño U.; Muñoz G.H.; Camarillo I.; Speghini A.; Bettinelli M. Down-shifting by energy transfer in Tb³⁺/Dy³⁺ co-doped zinc phosphate glasses. *J. Lumin.* v. 161, p. 142–146, 2015.
44. Lira A.; Speghini A.; Camarillo E.; Bettinelli M.; Caldiño U. Spectroscopic evaluation of Zn(PO₃)₂:Dy³⁺ glass as an active medium for solid state yellow laser. *J. Opt. Mater.* v. 38, p. 188–192, 2014.
45. Rodrigues R.V.; Marciniack L.; Khan L.U.; Matos J.R.; Brito H.F.; Stręk W. Luminescence investigation of Dy₂O₂S and Dy₂O₂SO₄ obtained by thermal decomposition of sulfate hydrate. *J. Rare Earth.* v. 34 (8), p. 814–819, 2016.
46. Santa-Cruz P.A.; Teles F.S. Spectra Lux Software v. 2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos/RENAMI, 2003.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou a síntese, caracterização termogravimétrica, espectroscópica e estudo da fotoluminescência dos oxissulfetos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ e oxissulfatos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ derivados da decomposição térmica dos sulfatos $\text{RE}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onde $\text{RE} = [\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+} \text{ e } \text{Sm}^{3+}]$ e sulfonatos $\text{RE}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ onde $\text{RE} = [\text{Tb}^{3+} \text{ e } \text{Eu}^{3+}]$.

As curvas de TG/DTG mostraram as temperaturas ideais de obtenção dos respectivos produtos $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e ainda sua estabilidade durante o tratamento. Além disso, foi possível perceber que sob atmosfera dinâmica de ar, os sulfatos e sulfonatos produziram os oxissulfatos ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$) e sob atmosfera redutora de CO produziram os oxissulfetos ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$).

Os dados de absorção na região do infravermelho mostraram pequenas diferenças e as grandes semelhanças entre as bandas presentes nos oxissulfatos e oxissulfetos. No caso dos sulfonatos, foi possível perceber a interação entre o precursor do sulfonato de bário com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} ocorrendo a substituição dos íons Ba^{2+} pelos íons RE^{3+} .

Os difratogramas de raios X mostraram que os sistemas $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ e $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ são cristalinos, enquanto que para os sistemas $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{DAS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram apresentados boas características cristalinas.

As imagens de MEV revelaram que a mudança do ligante sulfato para sulfonato permite a modulação e modificação no tamanho das partículas dos oxissulfetos e oxissulfatos, principalmente nos $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, em que a diferença é bastante visível. Entretanto, nos $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, apesar da diferença também ser visível, contudo, ela é mais perceptível na parte da modulação, pois o $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ derivado do

sulfato apresentou morfologia hexagonal, enquanto que o mesmo composto derivado de sulfonato apresentou característica quase-esférica.

Nos estudo das propriedades fotoluminescentes, os compostos $\text{Eu}(\text{DAS})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ exibiram as transições características do íon Eu^{3+} , apresentando as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) para os íons Eu^{3+} emitindo na região do vermelho, e os compostos $\text{Tb}(\text{DAS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ mostraram as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$) para os íons Tb^{3+} emitindo na região do verde. O composto $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ mostrou as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2} + ^6\text{H}_{9/2}$ para os íons Dy^{3+} emitindo na região do amarelo.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível mostrar que esta metodologia de obtenção dos oxissulfetos e oxissulfatos são alternativas viáveis de produção desta tecnologia de aplicação de fósforos luminescentes de baixo custo

6.1 PERSPECTIVAS

A partir das propriedades químicas e dos estudos de análise térmica e das propriedades ópticas dos materiais obtidos, podemos sugerir as seguintes etapas para trabalhos futuros:

- ✓ Preparar outros oxissulfetos e oxissulfatos dopando-os com concentrações diferentes de outros íons terras raras.
- ✓ Preparar os oxissulfetos e oxissulfatos de túlio e investigar suas propriedades luminescentes.
- ✓ Realizar testes de luminescência persistente dos fósforos preparados.
- ✓ Determinar o tempo de vida dos oxissulfetos e oxissulfatos investigados.
- ✓ Estudar a possibilidade de aplicação destes fósforos, principalmente o $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, como marcadores ópticos para aplicações biológicas.
- ✓ Desenvolver o pós-doutoramento sob a supervisão do Prof. Dr. Wiesław Stręk na universidade de Wrocław na Polônia, visando o fortalecimento da colaboração já existente com o nosso grupo de pesquisa.

ANEXO 1

DADOS CURRICULARES

Rodrigo Vieira Rodrigues

1 – DADOS PESSOAIS

1.1 Nacionalidade: Brasileira

1.2 Naturalidade: Guarapari, Espírito Santo

1.3 Estado Civil: Solteiro

1.4 Profissão: Estudante

1.5 Endereço: Rua João de Barro, 20, Nova Guarapari – Guarapari – ES

1.6 Endereço Profissional: Rua Prof. Lineu Prestes - Butantã, SP

2 – FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 - Graduação:

- *Curso de Bacharelado em Química*

Concluído em Janeiro de 2010, na Universidade Federal do Espírito Santo.

-*Licenciatura Plena em Química,*

Concluída em Janeiro de 2010, na Universidade Federal do Espírito Santo.

2.2 – Pós-Graduação:

- *Mestrado em Química Inorgânica*

Concluído em março de 2012, pela Universidade Federal do Espírito Santo.

- *Doutorado em Química Inorgânica*

Em andamento pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS/PUBLICAÇÃO

1 – Influence of ethyl alcohol in the preparation, morphology and properties of compound DAS Eu^{3+} and its thermal degradation products. Machado, Luiz C.; Carvalho, Maria A.; Marins, Antonio A. L.; **Rodrigues, Rodrigo V.**; Matos, Jivaldo R.; D'azeredo Orlando, Marcos T. J. *Therm. Anal. Calorim.* 114 (2) 2013, 537-547.

2 – Oxysulfate/oxysulfide of Tb^{3+} obtained by thermal decomposition of terbium sulfate hydrates under different atmospheres. **Rodrigo V. Rodrigues**, Luiz C. Machado, Jivaldo R. Matos, Emanuel J. B. Muri, Antônio A. L. Marins, Hermi F. Brito, Carlos A. C. Passos. *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2) 2015, 765-773.

3 – Magneto-optical studies of valence instability in europium and terbium phosphors. J. Hölsä, M. Lastusaari, H.F. Brito, L.C.V. Rodrigues, M. Maryško, J.R. Matos, **Rodrigo V. Rodrigues**, P. Paturi. *J. Lumin.* 170 (2) 2016, 701-706.

4 - Luminescence investigation of $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtained by thermal decomposition of sulfate hydrate. **Rodrigo V. Rodrigues**, Lukasz Marciniak, Latif U. Khan, Jivaldo R. Matos, Hermi F. Brito, Wiesław Stręk. *J. Rare Earth.* 34 (8) 2016, 814-819.

5 – Thermodynamic study of the preparation of NiTiO_3 material in different reaction' times. J. Therm. Anal. Calorim. **Rodrigo V. Rodrigues**, Emanuel J. B. Muri, Antônio A. L. Marins, Latif U. Khan, Paulo C. M. Cruz, Jivaldo R. Matos, Hermi F. Brito, Luiz C. Machado. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016, 1-7.

6 – Study of kinetics of decomposition or volatization of phenyl-4-amine sulfonate and diphenyl-4-amine sulfonate acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* **Submetido setembro 2016.** **Rodrigo V. Rodrigues**, Latif U. Khan, Jorma Hölsä, Mika Lastusaari, Hermi F. Brito, Lucas C.V. Rodrigues, Jivaldo R. Matos.

7 – Optical properties of $[\text{Tb}_2\text{O}_2\text{SO}_4]$ obtained by thermal decomposition of terbium sulfate and sulfonate. *J. Lumin.* **Será submetido em 2016.** **Rodrigo V. Rodrigues**, Ivan G. N. da Silva, Latif U. Khan, Lukasz Marciniak, Lucas C.V. Rodrigues, Hermi F. Brito, Wiesław Stręk, and Jivaldo R. Matos.

8 - Red emitting $Gd_2O_2SO_4 \cdot Eu^{3+}$ and $Eu_2O_2SO_4$ phosphors obtained by thermal decomposition of sulfate hydrates. **Será submetido em 2016. Rodrigo V. Rodrigues**, Latif U. Khan, Ivan G. N. da Silva, Lukasz Marciniak, Wiesław Stręk, Hermi F. Brito, Jivaldo R. Matos, Jorma Hölsä, Mika Lastusaari, Lucas C.V. Rodrigues.

4 - OUTRAS INFORMAÇÕES BIOGRÁFICAS

4.1 – Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais sob Forma de Apresentação Oral

1. "Study of the thermal decomposition of Ba^{2+} and Zn^{2+} acetates to obtain $BaZnO_2$ compound for use luminescent matrix". IV Encontro de Física Aplicada 02 a 06 de Junho 2013 – Domingos Martins – ES
2. "Optical properties and photostability of luminescence dioxysulphate Tb^{3+} obtained from the thermal decomposition of Sulfate Tb^{3+} and sulfonate". IV Encontro de Física Aplicada – Domingos Martins – ES, 02-06 Junho, 2013
3. "Thermodynamic study of the preparation of $NiTiO_3$ material in different reaction' times". IX Congresso Brasileiro de Análise térmica e Calorimetria, 09 a 12 de novembro 2014 – Serra Negra – SP – Brasil

4.2 – Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais na Forma de Poster

1. "Study of thermal decomposition of hydrated sulfate gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ". IV Encontro de Física Aplicada – Domingos Martins – ES, 02-06 Junho, 2013
2. "Magneto-Optical Studies of Valence Instability of Terbium Oxysulfate". XII MRS Meeting – Campos do Jordão – SP, 29-03 Outubro, 2013
3. "Synthesis and characterization thermalgravimetric and morphologic of copper hydroxide developed by simple solution routes". XII MRS Meeting – Campos do Jordão – SP, 29-03 Outubro, 2013

4. *"Synthesis and characterization of NiTiO₃". XII MRS Meeting – Campos do Jordão – SP, 29-03 Outubro, 2013*
5. *"Síntese e caracterização da Difenil-4-Amina Sulfonato de Cádmio Cd(DAS)₂·5H₂O em diferentes meios reacionais". Associação brasileira de química ABQ – Rio de Janeiro – RJ, 14–18 Outubro 2013*
6. *"Optical properties of Tb(DAS)₃·2H₂O surfactant". XIII MRS Meeting – João Pessoa – PB, 28 Setembro -02 Outubro, 2014.*
7. *"A facile preparation of Dy₂O₂SO₄ and Dy₂O₂S nanopieces by thermal decomposition sulfates hydrates". XIII MRS Meeting – João Pessoa – PB, 28 Setembro -02 Outubro, 2014.*
8. *" Synthesis and characterization of BaZnO₂ nanocrystals". V Encontro científico de física aplicada – Vitória – ES – Brasil,*
9. *"Structural study of RE₂O₂SO₄ [RE = Eu, Gd, Tb] obtained by thermal decomposition of sulfate hydrates". International Symposium on Crystallography – Fortaleza – CE – Brasil, 12 – 15 outubro 2014.*
10. *"Síntese e estabilização do Hidróxido de Cobre (II) preparado em solução aquosa livre de surfactants". V Encontro científico de física aplicada – Vitória – ES – Brasil, 2015*

4.3 – Trabalhos Apresentados em Congressos Internacionais na Forma de Poster

1. *"Optical properties of Tb₂O₂SO₄ obtained by thermal decomposition of terbium sulfate and sulfonate". 3rd International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), Advances in Synthesis, Studies and Applications, Wrocław, 26-28 April, 2013, Poland.*
2. *"Synthesis and characterization of BaZnO₂ nanocrystals". 8th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, Bamberg, 15 –20 September 2013. German.*
3. *"Photoluminescence study of Gd₂O₂SO₄:Eu³⁺ obtained by thermal decomposition of sulfate hydrates". 17th International conference on luminescence and optical spectroscopy of condense matter (ICL 2014), Wrocław, 13-18 July, 2014, Poland.*

4. "Study of kinetics of decomposition or volatilization of phenyl-4-amine sulfonate and diphenyl-4-amine sulfonate acid". 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), 17 – 21 August 2014, Espoo – Finland.
5. "Thermal behaviour study and decomposition kinetics of polymorph a and c of mebendazole under isothermal and non-isothermal conditions". 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), 17 – 21 August 2014, Espoo – Finland.
6. "Electron and oxygen storage in oscillating $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ redox system". 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), 17 – 21 August 2014, Espoo – Finland.
7. "Yellow color emitting of $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ and characterization of $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ obtained by thermal decomposition of sulfate hydrated". 4th International conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT2015), 26 – 28 October 2015, Wroclaw – Poland.
8. "Luminescence enhancement in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor in correlation with annealing temperatures". 4th International conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT2015), 26 – 28 October 2015, Wroclaw – Poland.
9. "Synthesis and luminescence lifetime study of $\text{NiTiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ obtained by modified pechini method". 4th International conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT2015), 26 – 28 October 2015, Wroclaw – Poland.
10. "Magneto-optical investigation of the cyclic redox $\text{R}_2\text{O}_2\text{S} \leftrightarrow \text{R}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (R: Eu, Tb) reactions". 6th South African Conference on Photonic Materials 4 - 8 May 2015, Mabula Game Lodge – South Africa.

4.4 – Resumos expandidos Apresentados em Congressos sob Forma de Poster.

1. "Estudo do Comportamento Térmico do Sulfato e do Difenil-4-Amina Sulfonato de Tértio III". In: VIII Congresso Brasileiro & III PAN Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2012, Campos do Jordão – SP.

2. "Thermodynamic Properties of MTiO_3 [$M = \text{Ni}$] Obtained at Different reaction's times". In: IX Cbratec - Congresso Brasileiro de Análise Térmica, 2014, Serra Negra - SP.
3. "Photoluminescence and Thermal Investigation by TG-MS of $\text{R}(\text{DAS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, [$R = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+}] Complexes" X Congresso Brasileiro & IV PAN Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2016, São Paulo – SP.
4. "Thermogravimetric Investigation of $\text{Mn}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Complex Obtained by Sulfate Hydrated". X Congresso Brasileiro & IV PAN Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2016, São Paulo – SP.
5. "Ozawa Method of Kinetics of Decomposition or Volatization of Phenyl-4-Amine Sulfonate and Diphenyl-4-Amine Sulfonate Acid". X Congresso Brasileiro & IV PAN Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2016, São Paulo – SP.
6. "Photoluminescence and Thermogravimetric Study of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (x mol-%) [$x = 0.1$ and 1.0] Obtained by Pechinni Method Modified". X Congresso Brasileiro & IV PAN Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 2016, São Paulo – SP.

ANEXO 2

Figura A.2.1 – Curvas de TG/DTG/DSC do composto Tb(DAS)₃·2H₂O sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min⁻¹ até 1050 °C.

Figura A.2.2 – Espectros de MS dos voláteis liberados durante a decomposição térmica.

Figura A.2.3 – Curvas de TG/DTG/DSC do composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C .

Figura A.2.4 – Curva de TG do composto $\text{Eu}(\text{DAS})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} até 1050°C e espectro de MS dos voláteis liberados durante a decomposição térmica.

Figura A.2.5 – Sobreposição das curvas de TG dos compostos $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 50 mL min^{-1} .

Figura A.2.6 – Sobreposição das curvas de TG dos compostos $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15/2\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera redutora de CO, com fluxo de 50 mL min^{-1} (50% CO / 50% N_2).