

SÍNTESE DE OXISSULFETOS DE LANTÂNIO ATIVADOS POR TÉRPIO ATRAVÉS DE UM MÉTODO ECONÓMICO

Regina C. Retamero, Elizabeth B. Stucchi

Instituto de Química, UNESP (Caixa Postal 355, 14800, Araraquara - SP)

José M. Luiz

Departamento de Física e Química, FEG-UNESP (Caixa Postal 205, 12500, Guaratinguetá - SP)

Recebido em 22/01/90, cópia revisada em 13/11/90

The synthesis of lanthanum oxissulfides activated by terbium (III) through an alternative method has been made. These materials were obtained by reaction of the doped lanthanum oxalates with gaseous sulphur under an argon atmosphere. The characterization by chemical analyses, infrared spectroscopy and X-ray diffractometry confirms the formation of the phase $La_{(1-x)}Tb_xO_2S$, where x varies between 1% to 11%. All these compounds emit an intense green luminescence under U. V. light. The method developed is much less expensive than the usual industrial methods and the environmental problems during the synthesis are also better controlled.

INTRODUÇÃO

Oxissulfetos de terras raras dopados encontram-se entre os materiais mais luminescentes. Dependendo do íon ativador utilizado como dopante, a emissão obtida pode ser de diversas cores. Por exemplo: com Eu(III) e Sm(III) a emissão é vermelha, com Dy(III), Ho(III) e Er(III) a emissão é amarelo-esverdeada; com Tb(III) e Pr(III) a emissão é verde; com Tm(III) e Nd(III) a emissão é azul¹.

Os oxissulfetos mais estudados são os de ítrio ativados por Eu(III) por possuírem uma alta eficiência quântica quando excitados por radiação ultra-violeta ou raios catódicos. Estes materiais quando impregnados em álcool polivinílico são bastante estáveis o que permite a utilização comercial em telas de televisão a cores¹.

Grande parte dos métodos de síntese descritos na literatura, e entre estes o de oxissulfetos de lantânio dopado com térbio, consistem na reação sólida dos óxidos da matriz e do dopante, variando-se a atmosfera e os reagentes fornecedores de sulfeto. Industrialmente, a reação é feita em torno de 1100°C, entre os óxidos e vapores de ácido sulfídrico diluídos em gás inerte². Stucchi e colaboradores^{3,4} tem procurado a partir de um método proposto por Serra e Lellis⁵ otimizar as condições de síntese destes materiais, diminuindo a temperatura de trabalhos e utilizando agentes fornecedores e sulfeto menos tóxicos. Com este objetivo, neste trabalho procurou-se estudar a matriz de lantânio utilizando-se o íon térbio(III) como ativador e enxofre como agente fornecedor de sulfeto.

A substituição do ácido sulfídrico por enxofre é também vantajosa do ponto de vista econômico, pois apesar de H₂S ser subproduto do tratamento da pirita, sua purificação e estocagem são extremamente dispendiosas. No Brasil, um cilindro de 4,5 kg é comercializado ao preço de US\$ 11 000, enquanto enxofre sublimado pode ser adquirido por US\$ 30,00 o quilo.

O interesse no sistema estudado é que os oxissulfetos de lantânio dopados com térbio podem ser utilizados em telas intensificadoras de raios-X, permitindo que para uma mesma sensibilização do filme, uma menor dose de radiação seja aplicada sobre o paciente⁶.

PARTE EXPERIMENTAL

Os oxalatos dopados são obtidos através de coprecipitação, partindo-se das soluções dos respectivos cloretos nas proporções desejadas e fazendo-se reagir com ácido oxálico a 70°C e agitação constante⁷. Na preparação dos oxissulfetos utilizam-se 2 fornos tubulares (Figura 1), um contendo uma barquinha de alumina com o oxalato dopado e o outro contendo o enxofre a ser vaporizado. Os fornos são aquecidos paralelamente de tal modo que a vaporização do enxofre ocorra quando o forno principal tenha alcançado a temperatura desejada para a síntese.

Uma linha de purificação para o fluxo de argônio, contendo um frasco com solução de cloreto de vanádio e um frasco de ácido sulfúrico é necessária para a retenção do oxigênio residual e para a secagem do gás. Na saída do sistema reacional utiliza-se um controlador de fluxo no qual cronometra-se a velocidade de difusão do gás através da formação de uma película de detergente.

Quanto às condições de síntese, são controlados os seguintes parâmetros: vazão do fluxo de argônio, temperatura inicial e final de reação, concentração de dopante (Tabela 1), sempre

Tabela 1. Síntese de amostras (n) com fluxo de argônio (F) a temperatura variável (T) do composto $(La_{(1-x)}Tb_x)_2O_2S$ (X = % molar)

n	F(s)	T(°C)		X
		Inicial	Final	
1	11	850	900	1
2	11	550	850	5
3	11	850	950	7
4	15	550	850	9
5	15	850	900	9
6	11	850	900	9
7	11	550	850	11
8	11	850	900	11

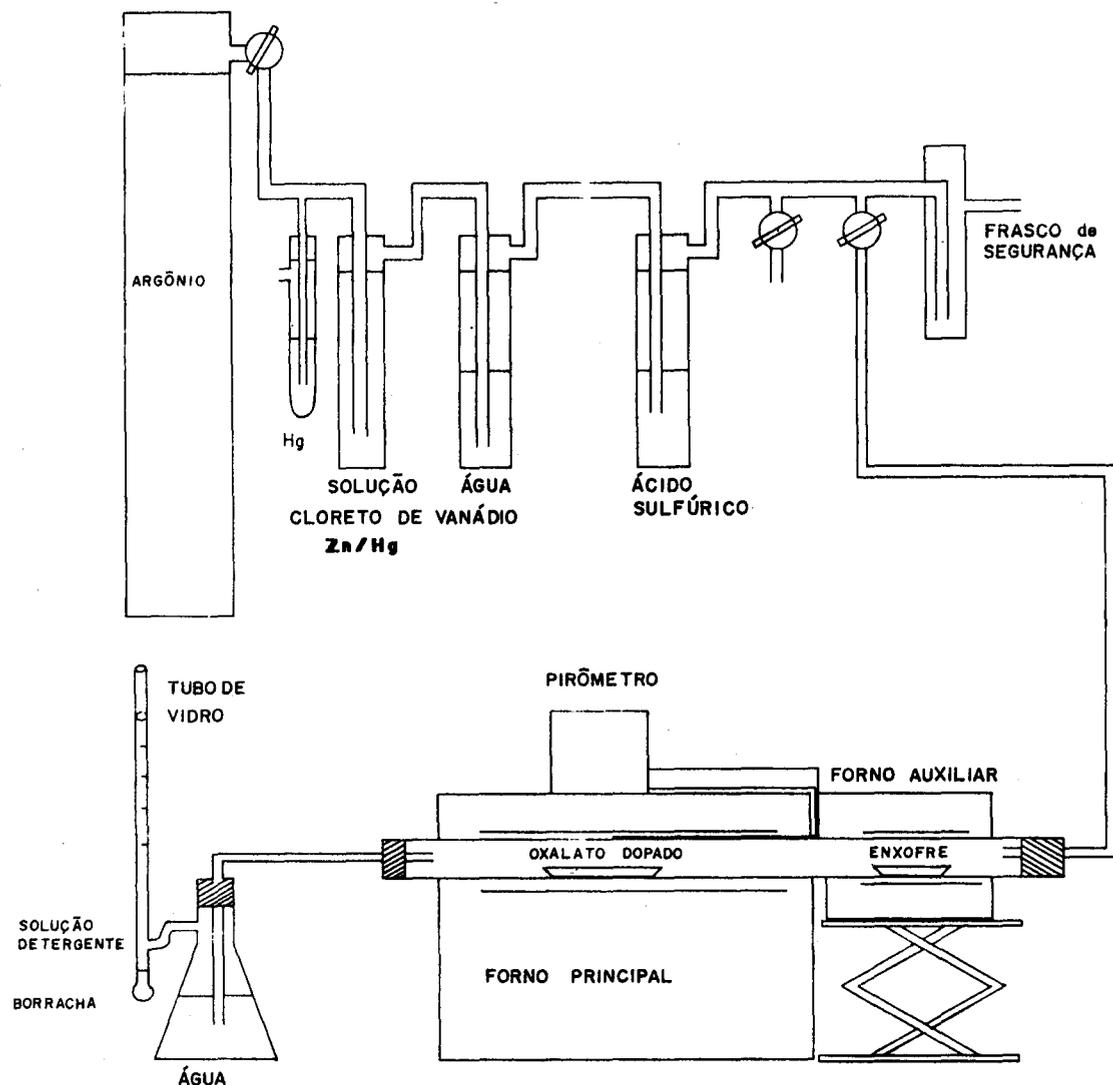


Figura 1. Representação Esquemática do Sistema Reacional Utilizado.

partindo-se de uma proporção inicial de oxalato dopado: enxofre sólido de 1:8 em moles.

A caracterização dos compostos foi efetuada através das técnicas: espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando-se o espectrofotômetro I.V. PERKIN ELMER 567, suspensão em Nujol e janelas de iodeto do cério; difratometria de raios-X com difratômetro de Raios-X HZG 4/B-tubo de cobre/radiação $K\alpha$; análise espectrofotométrica de emissão com plasma de argônio induzido. Além das análises instrumentais, foram efetuadas análises complexométricas com EDTA⁸ após digestão das amostras com ácido clorídrico a quente utilizando-se vermelho de metila para controle do pH final de digestão.

A qualidade do material luminescente está sendo estudada por espectroscopia eletrônica de emissão das amostras pulverizadas utilizando-se um espectrofluorímetro Spex-Fluorolog, onde se procura manter constantes todos os parâmetros instrumentais. Paralelamente tem se procurado avaliar as características morfológicas dos precursores e produtos através da microscopia eletrônica de varredura usando-se um microscópio de varredura Jeol JSM-P15.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para se comprovar a não ocorrência de sulfatos, que poderiam ser formados durante a reação, caso a atmosfera de reação contivesse oxigênio. Os íons sulfato são caracterizados por uma forte absorção na região de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída a uma frequência de estiramento da ligação S-O⁹.

Comparando-se os espectros de infravermelho do óxido de lantânio e dos oxissulfetos de lantânio dopado com térbio (Figura 2) e analisando de forma sistemática os oxissulfetos de lantânio ou ítrio dopados com európio estudados paralelamente¹⁰, pode-se notar algumas diferenças na região de $600-200\text{ cm}^{-1}$, referentes às interações Ln-O e Ln-S⁹. Nos oxissulfetos observa-se um deslocamento do conjunto das bandas para região de menor frequência. Entretanto, atribuições mais detalhadas quanto ao tipo de vibrações não são possíveis, pois as interações metal-ânion ocorrem próximas ao limite de detecção dos equipamentos utilizados e também porque uma diferenciação entre os modos vibracionais das ligações Ln-O e

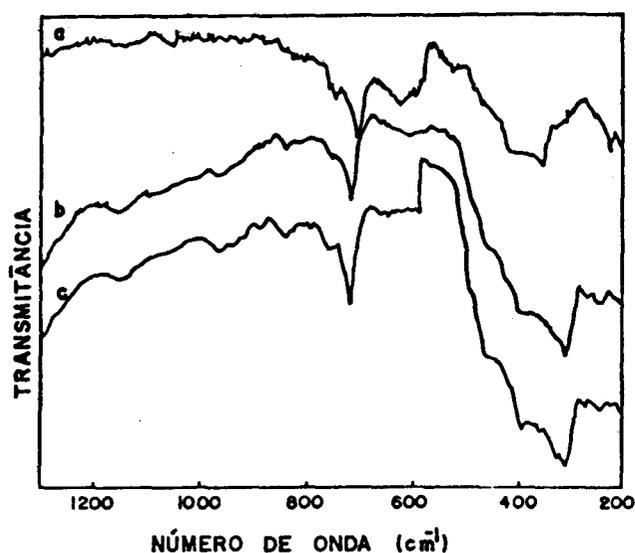


Figura 2. Espectros Vibracionais na Região do Infravermelho.

- a) La_2O_3 ;
 b) $(\text{La}_{0,89}\text{Tb}_{0,11})_2\text{O}_2\text{S}$;
 c) $(\text{La}_{0,99}\text{Tb}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$;

Ln-S é muito difícil devido ao pequeno deslocamento previsto para a substituição de óxido por sulfeto.

Através da técnica de difração de Raios-X, foi possível caracterizar as amostras quanto à qualidade da fase sólida obtida (Tabela 2). Pode-se observar que as reflexões das amostras

apresentam concordância com os resultados da literatura¹¹. Nota-se que algumas variações na intensidade relativa dos picos; no entanto o pico de maior intensidade ocorre sempre com d_{hkl} igual a 3,12 Å e não se verifica valor de d_{hkl} 2,98 Å típico dos óxidos correspondentes. Portanto, os resultados mostram que dentro do limite da técnica, a pureza dos compostos é satisfatória.

Os resultados preliminares da análise de plasma por acoplamento indutivo (Tabela 3) não são satisfatórios, mas considerando-se o tipo de análise em questão, são úteis para dar uma idéia dos teores relativos do íon hospedeiro e dopante.

Quanto aos resultados obtidos na análise total de metal (Tabela 4), embora apresentem uma ligeira discordância para as concentrações de térbio a 7 e 11%, permitem concluir que a formulação química esperada $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ foi obtida. Os desvios observados não devem ser atribuídos a subprodutos da síntese, pois a presença de enxofre residual seria facilmente evidenciada pela coloração da amostra e contaminações por sulfeto ou óxidos seriam detectadas através dos difratogramas de Raios-X. Portanto, as diferenças encontradas podem ser atribuídas às dificuldades de visualização de viragem do indicador, decorrentes do processo de digestão das amostras.

Fazendo-se uma avaliação da metodologia propriamente dita, algumas observações extremamente interessantes foram efetuadas no decorrer do trabalho. As sínteses foram realizadas na presença e ausência do frasco contendo ácido sulfúrico. Na ausência do frasco de secante, observou-se que as amostras apresentaram coloração mais branca. Este fato sugere que a atmosfera ligeiramente redutora, impede uma decomposição

Tabela 2. Resultados de Parâmetros Cristalinos d_{hkl} a partir dos difratogramas de Raios-X

La_2O_3 (ref. 11)	AMOSTRAS Nº																$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ (ref. 11)		
	1	2	3	4	5	6	7	8											
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,48	56	-	-	3,49	59
-	-	-	-	-	-	3,47	61	-	-	3,47	49	3,45	51	-	-	3,47	65	3,46	69
3,41	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	3,13	100	3,13	100	3,13	100	3,13	100	3,13	100	3,11	100	3,14	100	3,13	100	3,12	100
2,98	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,46	48	2,47	46	2,46	48	2,47	44	2,47	46	2,46	38	2,47	47	2,46	45	2,46	71
2,27	31	2,30	23	-	-	2,31	29	-	-	-	-	-	-	2,31	27	2,31	32	2,30	15
-	-	2,02	39	2,02	41	2,02	37	2,01	45	2,02	39	2,01	35	2,02	39	2,02	38	2,02	74
1,97	31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,93	36	1,93	32	1,93	45	1,92	57	1,93	39	1,92	31	1,93	37	1,92	37	1,92	57

Tabela 3. Resultados das análises de Plasma por Acoplamento Indutivo para os íons hospedeiro e dopante

Amostra	Elemento	% de metal obtida	% de metal calculada
$(\text{La}_{0,99}\text{Tb}_{0,01})_2\text{O}_2\text{S}$	La	88,90	80,35
	Tb	0,90	0,93
$(\text{La}_{0,97}\text{Tb}_{0,03})_2\text{O}_2\text{S}$	La	74,00	78,55
	Tb	2,35	2,78
$(\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05})_2\text{O}_2\text{S}$	La	71,50	76,75
	Tb	4,00	4,62

Tabela 4. Resultados das Análises Complexométricas com EDTA da porcentagem total de lantanídeos nas amostras.

$\text{La}_{(1-x)}\text{Tb}_x\text{O}_2\text{S}$ x (%)	% Total de Ln obtida	% Total de Ln calculada
1	82,89	81,28
5	82,75	81,37
7	83,70	81,41
9	81,67	81,46
9	82,50	81,46
9	80,75	81,46
11	84,07	81,50
11	84,53	81,90

completa do oxalato, com a formação de carvão residual, dando origem ao escurecimento das amostras. Retirando-se o agente secante, permite-se o arraste de vapores de água no sistema reacional. Assim, se a decomposição do oxalato for incompleta, o carvão residual em presença de vestígios de água, à temperatura acima de 500°C, conduz à formação do gás de água¹².

Em estudos com compostos análogos, Stucchi e col.¹⁰ verificaram uma relação topotática existente entre o hábito cristalino dos oxalatos e dos oxissulfetos, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Uma análise preliminar neste sistema revela que o mesmo comportamento pode ser observado (Figuras 3 e 4), o que sem dúvida gera uma es-



Figura 3. Fotomicrografia de Varredura
(La_{0,95}Tb_{0,05})₂(C₂O₄)₃.10H₂O - precursor



Figura 4. Fotomicrografia de Varredura
(La_{0,95}Tb_{0,05})₂O₂S - produto

pectativa muito interessante, isto é, controlando-se o tamanho e a uniformidade dos cristais de oxalato no processo de coprecipitação, poderia-se monitorar o tamanho da partícula do oxissulfeto resultante. Além disto o tamanho médio das partí-

culas está acima de 10 μm, sem a necessidade de recozimento posterior¹.

Os estudos preliminares de luminescência revelam os seguintes aspectos principais:

1 - Nos espectros de excitação observam-se bandas largas com o máximo em torno de 300 nm que podem ser atribuídas^{13,14} às transições 4f⁸ → 4f⁷ 5d (Figura 5). Algumas modi-

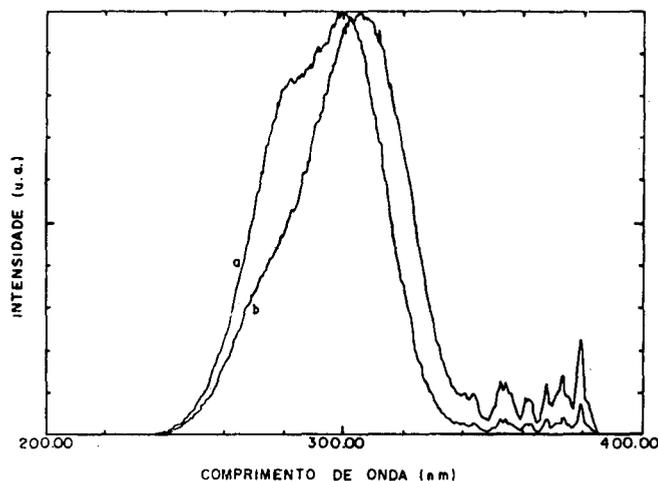


Figura 5. Espectros de Excitação
a) (La_{0,99}Tb_{0,01})₂O₂S
b) (La_{0,89}Tb_{0,11})₂O₂S

ficações na forma da banda e na posição do máximo podem ser notadas à medida que se varia a concentração de dopante. Entretanto, uma interpretação mais aprofundada requer o estudo destes espectros em diferentes condições de temperatura.

2 - Os espectros de emissão das várias amostras são muito semelhantes e as intensidades relativas de cada componente são mantidas, sugerindo a manutenção do sítio de simetria ocupado pelo íon emissor. As bandas são estreitas e resultantes de transições originárias dos níveis ⁵D₄ para ⁷F₅ (Figura 6 e 7). A banda mais intensa a 544 nm é atribuída⁶ à transição ⁵D₄ → ⁷F₅, componente responsável pela luminescência verde característica dos compostos obtidos. As intensidades destas transições, contrariamente aos resultados descritos por Guo e Huang¹⁵ variam muito pouco na faixa de concentração de dopante estudado. Por outro lado, este fato concorda com as observações de Charreire e col.¹⁶ em matrizes de oxissulfetos de

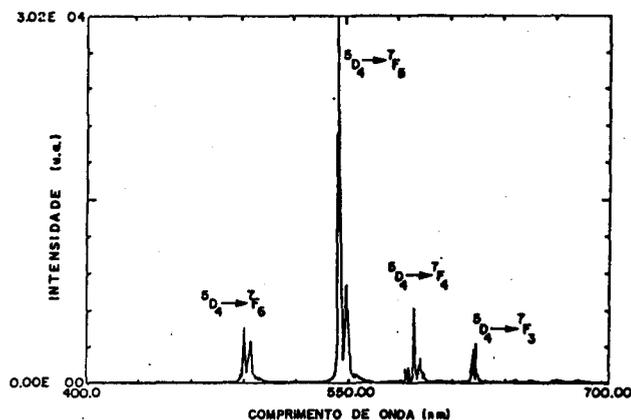


Figura 6. Espectro de Emissão (La_{0,99}Tb_{0,01})₂O₂S

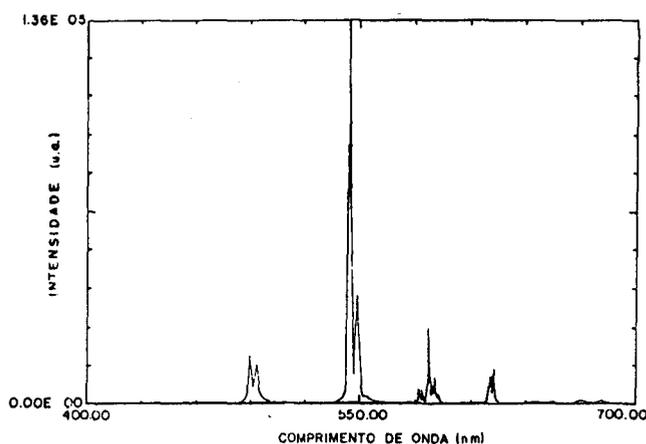


Figura 7. Espectro de Emissão $(La_{0,89}Tb_{0,11})_2O_2S$

ítrio dopados com térbio, onde a pequena dissipação por concentração foi atribuída a impurezas de európio. Estudos mais detalhados estão sendo desenvolvidos para melhor caracterizar as propriedades luminescentes das amostras em função do método de síntese proposto.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram, sem dúvida alguma, importantes vantagens na metodologia proposta.

Além do fator econômico, é fundamental destacar o fator ambiental, pois a manipulação do ácido sulfídrico e o controle de seus efeitos toxicológicos, apresentam muito maior dificuldade do que o controle do subproduto, gás sulfuroso formado nessa reação, que é facilmente absorvido por borbulhamento em solução alcalina.

Ainda do ponto de vista econômico o método apresenta um menor custo energético, pois além da síntese ser efetuada em temperaturas mais baixas, não são necessários recozimentos prolongados para o crescimento das partículas, como ocorrem em outros métodos¹.

A topotaxia reacional observada poderá ser muito útil, se explorada convenientemente, e deverá permitir o controle de tamanho de grão e da área superficial, características fundamentais na aplicabilidade do material luminescente⁶.

Finalmente é importante ressaltar o interesse no aproveitamento de lantânio, pois como este metal ocorre em alto teor em alguns minerais brasileiros, são comercializados como subprodutos do processamento das terras raras. Portanto a utilização de matrizes de lantânio apresenta acentuado interesse comercial.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer ao Dr. Antonio R. Lordello do CNEN/SP pelas análises ICP. AES. Ao Prof. Dr. Osvaldo A. Serra da FFCLRP-USP pelo uso do espectrofluorímetro. Ao Prof. Dr. Nilso Barelli do IQAr-UNESP pelo auxílio na microscopia eletrônica. Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo auxílio financeiro e bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Leskela, M.; "Preparation, Thermal Properties, Solid Solution and Some Luminescence Properties of Rare Earth Oxysulfides". Helsinki University of Technology. Research Paper 64, 1980.
2. Heindl, R.; Loriers, J.; *Bull. Soc. Chim. de France* (1974) **34**, 377.
3. Luiz, J. M.; Stucchi, E. B.; *Cienc. Cult. (Supl.)* (1985) **37**, 380.
4. Fernandes, O. O. F^o; Luiz, J. M.; Stucchi, E. B.; Barelli, N.; *Cienc. Cult. (Supl.)* (1987) **39**, 389.
5. Serra, O. A.; Lellis, F. T. P.; *Livro de Resumos do 2º Encontro Regional de Química - SBQ - Araraquara* (1980) p.36.
6. Tecotzky, M.; "Industrial Applications of Rare Earth Phosphors" - Proc. 15 th Rare Earth Conference, Rolla, Missouri, 1981.
7. Wendlandt, W. W.; *Anal. Chem.* (1958), **30**, 59.
8. Osório, V. K. L.; Feitosa, M. L.; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, Pub. ACIESP n^o 36-I (1989) 277.
9. Ferraro, J. W.; "Low Frequency Vibration of Inorganic Coordination Compounds" Plenum Press (1971).
10. Luiz, J. M.; "Oxissulfetos de Lantânio e de Ítrio Ativados por Európio $[Ln_{1-x}Eu_x]_2O_2S$. Síntese e Caracterização". Dissertação de Mestrado. - IQ., UNESP, Araraquara, 1989.
11. Haynes, J.W.; Brown, J.J.; *J. Electrochem. Soc.* (1968) **115**, 1060.
12. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience Pub. 1962.
13. Ozawa, L.; Forest, P.; Jaffé, P. M.; Ban, G.; *J. Electrochem. Soc.* (1971) **118**, 482.
14. Ozawa, L.; Nerish, H. N.; *Appl. Phys. Letters* (1976) **28**, 727.
15. Guo, F.; Huang, Z.; *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* (1982) **5,81** apud C.A. (1983) **99**, 130766j.
16. Charreire, Y.; Dexpert-Ghys, J.; Leskela, M.; Niinisto, L.; *J. Less Common Metals*, (1983) **93**, 103.