

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE UMA METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA OBTENÇÃO DE DIOXISSULFETO DE TERRAS RARAS****Arnaud Victor dos Santos\***, **Anderson Sávio de Medeiros Simões** e **Antônio Gouveia de Souza**

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, 58059-900 João Pessoa - PB

**Jivaldo do Rosário Matos**

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP

Recebido em 3/3/00; aceito em 6/10/00

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF AN ALTERNATIVE METHODOLOGY FOR THE OBTENTION OF RARE EARTH OXYSULFIDES. In the last decade, many method has been developed to obtain oxysulfides. However, these materials were obtained by reaction involved gaseous toxics, CO, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and S. In the present work, the synthesis of lanthanum oxysulfides actived by europium (III) through an alternative method has been made. This method involve the rare earth sulfate reduction under an atmosphere of argon contained 10% hydrogen using the thermogravimetric technique. The results showed the formation of the phase TR<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (TR = La and Eu) at temperatures which depend upon the heating rate, respectively 650 - 830°C at 5°C min<sup>-1</sup> and 680 - 800°C at 10°C min<sup>-1</sup>. The oxysulfides obtained are characterized by infrared spectroscopy. The method developed is more economic than the usual industrial methods and the environmental problems during the synthesis are also better controled.

Keywords: thermal decomposition; thermogravimetry; rare earth oxysulfides.

**INTRODUÇÃO**

O comportamento térmico dos sulfatos de terras raras tem sido alvo de inúmeras pesquisas, devido à formação das diferentes fases durante o processo de decomposição tais como, oxissulfato, sulfeto, oxissulfeto e óxido. Os oxissulfetos de terras raras quando dopados com európio e obtidos com características tais como alta pureza e granulação fina e uniforme são muito importantes do ponto de vista tecnológico<sup>1-4</sup>.

Grande parte dos métodos usados na preparação de oxissulfetos envolve a redução dos sulfatos, oxissulfatos ou sulfetos de terras raras com CO, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, S ou carvão ativado<sup>5-12</sup>, que apresenta sérios inconvenientes devido a liberação de produtos gasosos altamente tóxicos.

Um outro agente redutor utilizado foi a atmosfera de H<sub>2</sub> que possibilitou algumas vantagens sobre as metodologias industriais, otimizando as condições de trabalho<sup>7,13-15</sup>. Porém, o fator limitante a este estudo relaciona-se a utilização de um instrumental não compatível e limitado para o objetivo pretendido.

Em vista do exposto, observa-se que, até o presente momento não se utilizou uma instrumentação capaz de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos sulfatos de terras raras, em atmosfera de H<sub>2</sub> / Ar (hidrogênio / argônio), de forma precisa e num tempo relativamente curto, isto é, nenhum processo de reação foi monitorado usando as técnicas de análise térmica.

Por outro lado, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento da química básica e aplicada, por fornecer informação quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e em um tempo relativamente curto<sup>16</sup>. Os estudos de decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos no desenvolvimento dos processos de novos materiais e na produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como, na caracterização de diversos materiais.

Desta forma, foi proposto como objetivo deste trabalho estudar a viabilidade do emprego de uma metodologia alternativa para a obtenção de dioxissulfeto.

**PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL****Materiais**

Os óxidos de terras raras e o ácido sulfúrico são de grau analítico de procedência Merck.

**Métodos**

Os sulfatos de La e Eu hidratados foram sintetizados adicionando-se ácido sulfúrico concentrado, em quantidade estequiométrica, a uma suspensão aquosa do respectivo óxido, à quente, e depois mantidos sob aquecimento em banho-maria. A solução obtida foi concentrada e, em seguida, cristalizada em ar na temperatura ambiente. Os sais secos foram transferidos para frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

O sulfato de lantânio hidratado dopado com 2%Eu (m/m) foi obtido solubilizando-se os respectivos sulfatos, seguido de sucessivas evaporações até quase completa secagem. O material dopado foi lavado várias vezes com álcool e seco ao ar livre. Uma outra rota de obtenção para este material foi através da mistura dos óxidos de La e Eu, numa proporção de 2%Eu (m/m) e adicionando-se o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme procedimento descrito para os sulfatos individuais.

A percentagem do metal foi determinada por titulação complexométrica com EDTA, empregando alaranjado de ortoxilenol como indicador<sup>17</sup>.

Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho as amostras, dispersas em KBr na forma de pastilhas, foram analisadas na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando um espectrômetro marca BOMEM, modelo MB-102 com Transformador de Fourier.

Os experimentos TG/DTG foram realizados utilizando a

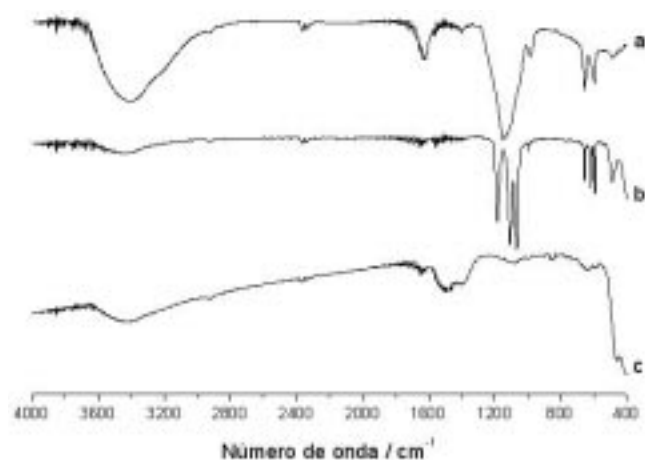
termobalança marca Shimadzu, modelo TGA-50 com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  e ar (vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ ), cadinho de platina com massas de  $\sim 10\text{ mg}$  e faixa de temperatura de  $25$  a  $950^{\circ}\text{C}$ . Parâmetros tais como atmosfera, vazão e razão de aquecimento foram variados em busca de uma melhor condição de trabalho.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização

Os sais de terras raras foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, titulação complexométrica com EDTA e apoiado em dados de TG/DTG. Os resultados obtidos por estas técnicas permitiram propor uma estequiometria para os compostos formados com a seguinte fórmula geral:  $\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{TR} = \text{La}$  e  $\text{Eu}$ . Para o sal de lantânio hidratado dopado com 2% de európio obteve-se uma estequiometria  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}$ . Isto ficou evidenciado quando se obteve o material partindo dos óxidos de lantânio e európio. Observou-se que o número de moléculas de água nos sais obtidos individualmente é mais alto do que no sal dopado. Esta diferença se deve ao método de preparação, visto que, no primeiro caso o produto reteve um pouco de água de lavagem, enquanto que no segundo caso, em que o produto final é lavado com álcool parte da água é retirada.

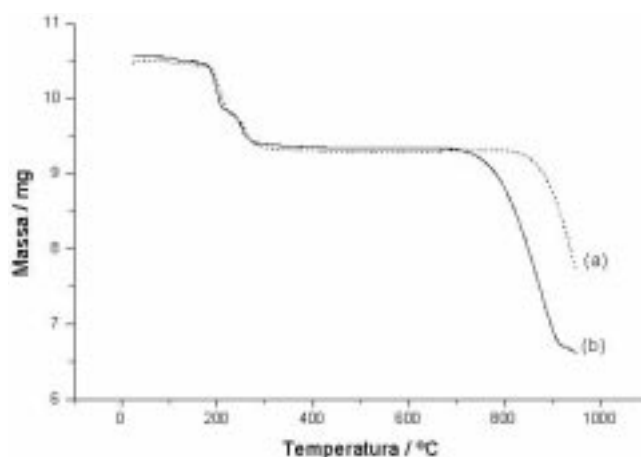
Os espectros de absorção na região do infravermelho indicam a presença de uma banda forte entre  $1140\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ , um duplete forte entre  $1120\text{--}1090\text{ cm}^{-1}$  e uma banda fraca em  $986\text{ cm}^{-1}$  características de sulfato<sup>18</sup>. As bandas de frequência mais altas são atribuídas ao vSO, onde três dos átomos de oxigênio estão ligados às moléculas de água. A banda de frequência mais baixa corresponde ao vSO do quarto átomo de oxigênio que não se encontra ligado a água, sugerindo que esteja coordenada ao metal. Numa análise mais apurada do espectro infravermelho observa-se uma banda característica correspondente a ligação metal-oxigênio (TR-O), em  $488\text{ cm}^{-1}$ . E estes resultados confirmam a interação desta espécie com o cátion  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme mostra a Figura 1a. Uma outra evidência confirmando que os compostos foram obtidos na forma hidratada é a presença de bandas na região de  $3178$  a  $3428\text{ cm}^{-1}$  e  $1600$  a  $1649\text{ cm}^{-1}$  referentes, respectivamente, às vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da água<sup>19</sup>. Esta banda de absorção correspondente ao vOH é contínua, larga e de intensidade média/forte, evidenciando a presença de água de cristalização<sup>20,21</sup>.



**Figura 1.** Espectros de absorção na região do infravermelho. a)  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}$ ; b) produto isolado a  $950^{\circ}\text{C}$  obtido conforme a programação descrita na Figura 3; c) produto isolado a  $850^{\circ}\text{C}$  obtido conforme a programação descrita na Figura 4.

### Comportamento térmico

Uma vez sintetizados e caracterizados os sais, foram realizados alguns testes preliminares da decomposição térmica desses compostos em atmosferas de ar e nitrogênio, razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e massa de amostra de  $\sim 10\text{ mg}$ . O perfil das curvas termogravimétricas total possibilitou o cálculo da variação de perda de massa, que indicou cerca de 21,32% para a desidratação dos sulfatos individuais de La e Eu, e 11,44% para a desidratação do sulfato de La dopado com 2% de Eu. Nesta etapa, foi evidenciado que no primeiro caso, os compostos são octaidratados enquanto que, no sistema dopado, se cristalizam com 4 moléculas de água. As curvas TG mostram que, após a desidratação, os compostos anidros apresentam praticamente uma mesma estabilidade térmica entre  $300\text{--}685^{\circ}\text{C}$  para o sulfato dopado, Figura 2. Em seguida, há a decomposição numa rápida perda de massa até  $950^{\circ}\text{C}$ , sem nenhum patamar indicativo de intermediário termoestável. Mesmo assim, este produto final foi isolado e caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, a qual confirmou bandas características de sulfatos.



**Figura 2.** Curvas TG do  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}$  obtidas em atmosfera de mistura gasosa de argônio contendo  $\text{H}_2$  com vazão de  $20\text{ mL min}^{-1}$ . a)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $950^{\circ}\text{C}$ ; b)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $950^{\circ}\text{C}$

Uma mistura gasosa redutora com 10% de  $\text{H}_2$  e 90% de argônio foi empregada para reduzir o sal de lantânio dopado com európio a dioxissulfeto dos respectivos metais. Com isso, foram realizados testes variando a razão de aquecimento e a vazão da mistura de gases em busca de uma condição ideal de trabalho e otimização da metodologia proposta.

A curva TG, Figura 2a, indica que o sulfato de lantânio hidratado dopado com 2% de Eu se desidrata em duas etapas de perda de massa correspondente a 11,2% confirmando 4 moléculas de água, até  $\sim 320^{\circ}\text{C}$ . O sal anidro é termoestável na faixa de temperatura entre  $320\text{--}790^{\circ}\text{C}$ . Entre  $790\text{--}950^{\circ}\text{C}$  ocorre a decomposição térmica numa etapa rápida de perda de massa não apresentando ao término do evento nenhum patamar indicativo da formação de um intermediário termoestável.

Utilizando as mesmas condições da programação anterior variando apenas a razão de aquecimento para  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , observa-se da curva TG um comportamento semelhante para a desidratação, Figura 2b. Porém, a estabilidade térmica do composto anidro diminui de  $790^{\circ}\text{C}$  para  $670^{\circ}\text{C}$  como  $T_{\text{máx}}$  de estabilidade do intermediário. Isto implica a dizer que nesta condição o sal se decompõe numa temperatura inferior ( $670^{\circ}\text{C}$ ) àquela obtida ( $790^{\circ}\text{C}$ ) à vazão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Idênticos resultados são obtidos quando mantém-se a vazão de  $20\text{ mL min}^{-1}$  e submete-se a uma programação isotérmica como descrito na Tabela 1. Com esta programação o sal anidro

permaneceu estável até aproximadamente 670°C. Após esta temperatura, ocorre a decomposição térmica numa etapa rápida, seguida de uma muito lenta com suave perda de massa não apresentando ao término do evento nenhum patamar indicativo da formação de um intermediário termoestável.

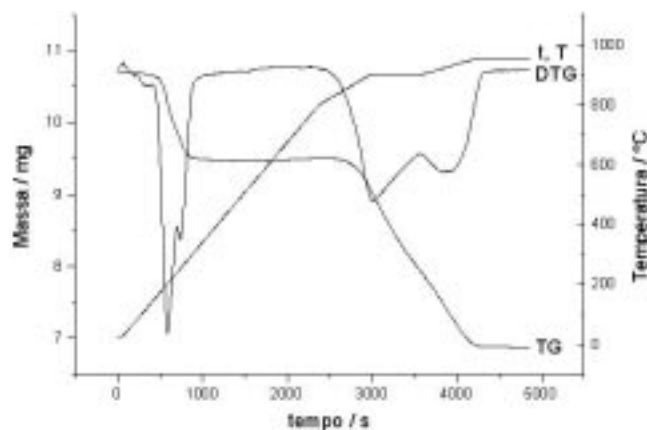
Outras isotérmicas foram realizadas com a mesma vazão dos casos anteriores, conforme mostra a Tabela 2. Com esta condição, observa-se nas curvas TG/DTG, Figura 3, que a desidratação ocorreu em duas etapas, após o qual o material permaneceu termicamente estável até 825°C. Após esta última temperatura ocorre a decomposição térmica numa etapa lenta com suave perda de massa. Ao término dos eventos térmicos observa-se um patamar indicativo da formação de um produto termoestável. De acordo com os cálculos de variação de massa este intermediário com um percentual de ~64,4% indica a presença de algum composto com massa molar superior ao  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ , por exemplo, um pouco de sulfato presente neste dioxissulfeto. Este fato é justificado pela vazão da atmosfera utilizada, 20 mL  $\text{min}^{-1}$ , não ser o suficiente para reduzir totalmente o sulfato. Um outro fato que evidencia a formação de um produto sólido misto é o espectro de absorção na região do infravermelho, o qual apresenta bandas características de sulfatos, Figura 1b.

**Tabela 1.** Programação de isoterma utilizando uma vazão de 20 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Razão de aquecimento ( $\beta$ / °C $\text{min}^{-1}$ )	Intervalo de temperatura ( $\Delta T$ / °C)	Tempo (t / min)
10	30 – 320	0
20	320 – 800	10
10	800 – 900	15
10	900 – 950	10

**Tabela 2.** Programação de isoterma utilizando uma vazão de 20 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Razão de aquecimento ( $\beta$ / °C $\text{min}^{-1}$ )	Intervalo de temperatura ( $\Delta T$ / °C)	Tempo (t / min)
20	30 – 800	0
10	800 – 900	10
5	900 – 950	15



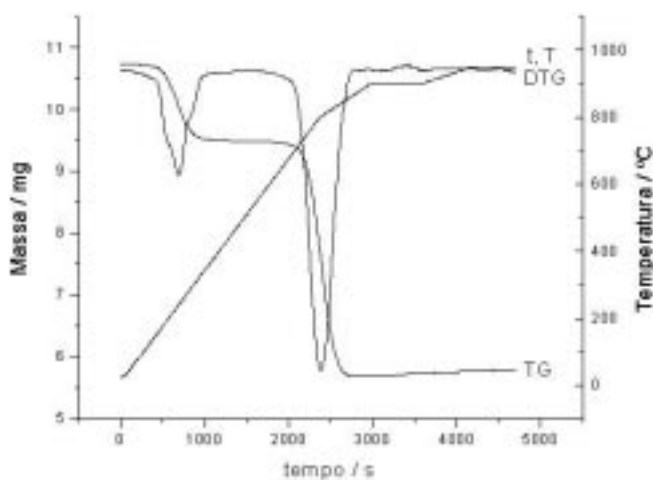
**Figura 3.** Curvas TG/DTG do  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O:Eu}$  obtidas em atmosfera de mistura gasosa de argônio contendo  $\text{H}_2$  (20 mL  $\text{min}^{-1}$ ) com a programação descrita na Tabela 2.

Utilizando a mesma programação isotérmica do último caso, porém com uma vazão de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ , Tabela 3, observa-se que o perfil da curva termoanalítica referente à desidratação ocorre

praticamente numa única etapa, finalizando em 325°C. Por sua vez, o sal anidro é termoestável até 680°C e em seguida se decompõe rapidamente num produto termicamente estável em 875°C, Figura 4. Segundo os cálculos de variação de massa este produto corresponde ao dioxissulfeto de La dopado com 2%Eu (m/m),  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ . O produto sólido isolado a 875°C foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e nenhuma banda de absorção referente a sulfato foi observada, Figura 1c.

**Tabela 3.** Programação de isoterma utilizando uma vazão de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Razão de aquecimento ( $\beta$ / °C $\text{min}^{-1}$ )	Intervalo de temperatura ( $\Delta T$ / °C)	Tempo (t / min)
20	30 – 800	0
10	800 – 900	10
5	900 – 950	15



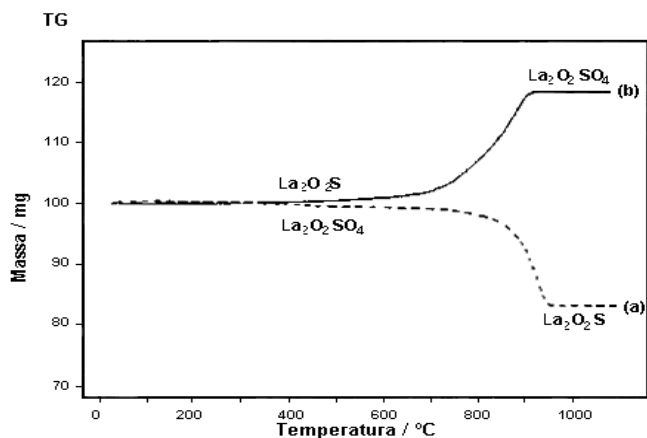
**Figura 4.** Curvas TG/DTG do  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O:Eu}$  obtidas em atmosfera de mistura de argônio contendo  $\text{H}_2$  (50 mL  $\text{min}^{-1}$ ) como descritas na Tabela 3.

O mesmo pode ser observado quando utilizou-se uma programação de vazão 50 mL  $\text{min}^{-1}$ , com isoterma conforme mostra a Tabela 4, e também quando empregou-se uma vazão de 50 mL  $\text{min}^{-1}$  com uma razão de aquecimento de 10°C  $\text{min}^{-1}$  até 950°C. Nesta última programação obteve-se o intermediário numa temperatura relativamente mais baixa, em aproximadamente 850°C. Mais uma vez, a ausência de bandas de absorção características de sulfatos confirma o composto  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ .

**Tabela 4.** Programação de isoterma utilizando uma vazão de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Razão de aquecimento ( $\beta$ / °C $\text{min}^{-1}$ )	Intervalo de temperatura ( $\Delta T$ / °C)	Tempo (t / min)
20	30 – 850	0
10	850 – 900	10

Além da espectroscopia de absorção na região do infravermelho destes intermediários, uma outra evidência da sua formação diz respeito ao reaquecimento do material sob atmosfera dinâmica de ar. O reaquecimento controlado deste material, evidenciado a partir da curva TG, Figura 5a, mostra um ganho de massa característico do processo de oxidação com a consequente formação de dioxissulfato. O processo inverso, Figura 5b, ocorre com uma perda de massa, característico da redução e a obtenção do respectivo dioxissulfeto.



**Figura 5.** Curvas TG obtidas a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , massa de amostra em torno de  $10\text{ mg}$  e vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$  no processo de: a) redução, sob atmosfera de mistura gasosa de argônio contendo  $\text{H}_2$  do intermediário  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{:Eu}$  isolado a  $950^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de ar; b) oxidação, sob atmosfera de ar, do  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  obtido em (a).

Como pode ser observado as curvas TG/DTG foram obtidas em diferentes condições e os parâmetros tornaram-se interessantes, pois permitiram uma melhor interpretação e elucidação do sistema em estudo. Estas curvas forneceram informação quanto às condições adequadas, como por exemplo faixa de temperatura e vazão, para no caso da necessidade de se isolar produtos intermediários de decomposição térmica em quantidades maiores, utilizando um macro-forno.

A partir da termogravimetria obteve-se dados quantitativos relativos à variação de massa dos sulfatos durante o processo de decomposição térmica. Estes dados possibilitaram investigar a estabilidade térmica, definir estequiometria e a proposição das etapas de decomposição térmica dos sais, como também no processo de obtenção do dioxissulfeto.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da preparação e das propriedades luminescentes desses compostos serem extensivamente estudadas, o número de métodos de obtenção disponíveis ainda é pequeno e os mais comumente usados baseiam-se na reação de óxidos de terras raras com agentes sulfurizantes<sup>22,23</sup>. Vale salientar que mesmo procurando otimizar as condições de síntese buscando a diminuição da temperatura de trabalho e utilizando agentes de sulfeto menos tóxicos, há que considerar o muito a ser feito.

Para isso, foi utilizado no presente trabalho uma atmosfera dinâmica redutora, constituída de uma mistura gasosa (hidrogênio / argônio), que conduziu os sulfatos de terras raras aos respectivos oxissulfetos, e resultou em algumas vantagens em relação aos métodos convencionais. Os sulfatos de terras raras por serem compostos que envolvam ânion contendo enxofre funcionam como um agente auto fornecedor de sulfeto, dispensando os sulfurizantes externos. O emprego da atmosfera redutora diminui drasticamente a poluição ambiente quando comparado com atmosfera de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CS}_2$ , que são relativamente tóxicos. Observa-se ainda que a temperatura do produto desejado é menor do que a encontrada nos métodos até então utilizados.

Em se tratando do primeiro trabalho a abordar uma metodologia alternativa de obtenção dos oxissulfetos, a partir dos sulfatos, observa-se que apesar do amplo estudo termoanalítico

desenvolvido muitas questões ainda necessitam ser exploradas. Os resultados, obtidos a partir dos dados termogravimétricos, são muito promissores, porém, é necessário realizar outros experimentos como por exemplo, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de luminescência e medida de eficiência quântica. Estas técnicas auxiliarão na qualidade do material do ponto de vista das características luminescentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e ao LTM do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Udupa, M. R.; *Thermochim. Acta* **1982**, *57*, 377.
2. Straszko, J.; Mozejko, J.; Olszak-Humienik, M.; *J. Therm. Anal.* **1995**, *45*, 1109.
3. Straszko, J.; Olszak-Humienik, M.; *Thermochim. Acta* **1997**, *292*, 145.
4. Pelovsk, Y.; Petkova, V. J. *Therm. Anal.* **1997**, *49*, 1227.
5. Saponitskii, Yu. L.; Kuz'micheva, G. M.; Eliseev, A. A.; *Russ. Chem. Ver.* **1988**, *57*, 209.
6. Surgutskii, V. P.; Serebrennikov, V. V.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 435.
7. Leskela, M.; *Hels. Univer. Technol. Research Papers* **1980**, *64*, 1.
8. Bol'shukhin, V. A.; Zolin, V. F.; Zorina, L. N.; Markushev, V. M.; Soshchin, N. P.; *Inorg. Mater.* **1986**, *21*, 1663.
9. Amanyan, S. N.; Antonov, V. A.; Arsen'ev, P. A.; Bagdasarov, Kh. S.; Kholodnyi, D. S.; *Inorg. Mater.* **1986**, *21*, 1504.
10. Skrobian, M.; Sato, N.; Saito, M.; Fujino, T.; *Thermochim. Acta* **1994**, *244*, 117.
11. Skrobian, M.; Sato, N.; Fujino, T.; *Thermochim. Acta* **1995**, *249*, 211.
12. Skrobian, M.; Sato, N.; Yamada, K.; Fujino, T.; *Thermochim. Acta* **1995**, *255*, 201.
13. Heindl, R.; Loriers, J.; *Bull. Soc. Chim. France* **1974**, *1*, 377.
14. Laptov, V. I.; Saponitskii, Yu. L.; Varob'ev, A. F.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 1093.
15. Laptov, V. I.; Saponitskii, Yu. L.; Varob'ev, A. F.; *Inorg. Mater.* **1985**, *21*, 136.
16. Wendlandt, W. W.; *Thermal Analysis*, 3rd edition; Wiley. New York; 1986; p 137.
17. Lyle, S. L.; Rahman, M. Md.; *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
18. Ross, S. D.; *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 1572.
19. Nyquist, R. A.; Kagel, R. O.; *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. Academic Press, New York and London; 1971.
20. Gelfand, L. S.; Iaconianni, F. J.; Pytlewski, L. L.; Specca, A. N.; Mikulski, C. M.; Karayannis, N. M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 377.
21. Perleps, S. P.; Kabanos, T.; Lazaridou, V.; Tsangaris, J. M.; *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, 27.
22. Luiz, J. M.; *Dissertação de Mestrado*, UNESP, Araraquara, SP, 1989.
23. Vila, L. D.; *Dissertação de Mestrado*, UNESP, Araraquara, SP, 1995.