UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA APARECIDA DE CARVALHO

“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRECURSOR DIFENIL-4-AMINA SULFONATO DE EURÓPIO: OBTENÇÃO E CONVERSÃO DE $Eu_2O_2SO_4$/Eu_2O_2S.”

VITÓRIA
2010

MARIA APARECIDA DE CARVALHO

“Síntese, caracterização espectroscópica e termogravimétrica do precursor Difenil-4-amina Sulfonato de Európio: Obtenção e Conversão de $Eu_2O_2SO_4$/Eu_2O_2S.”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção de Grau de Mestre em Química.
Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Machado.

VITÓRIA
2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Carvalho, Maria Aparecida de, 1986-

C331s "Síntese, caracterização espectroscópica e termogravimétrica do precursor Difenil-4-amina sulfonato de európio : obtenção e conversão de $Eu_2O_2SO_4$/Eu_2O_2S" / Maria Aparecida de Carvalho. – 2010.

118 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Machado.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Európio. 2. Análise espectral. 3. Termogravimetria. 4. Sulfonatos. 5. Oxissulfato. 6. Oxissulfeto. I. Machado, Luiz Carlos. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

MARIA APARECIDA DE CARVALHO

"SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRECURSOR DIFENIL-4-AMINA SULFONATO DE EURÓPIO: OBTENÇÃO E CONVERSÃO DE $Eu_2O_2SO_4$/Eu_2O_2S."

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química - Inorgânica.

Aprovada em 09 de agosto de 2010.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Hermi Felinto Brito
Universidade de São Paulo

Dedico a Irani, minha mãe e aos meus irmãos, Leandro e Devanil, com carinho.

Dedico a vocês esse trabalho,

que nunca me deixaram desistir,

que quando eu queria chorar,

faziam-me rir,

que sempre me impulsionaram,

que sempre contribuíram com o silêncio necessário

ao meu ambiente de estudo e trabalho.

Agradecimentos

A Deus, fonte de toda a energia e sabedoria, pela sua providência Divina, por acompanhar sempre meus passos, iluminar meu caminho. Socorro bem presente na angústia, Maravilhoso, Conselheiro, Deus forte, Pai da Eternidade, Príncipe da Paz.

"Porque Dele, por Ele, para Ele são todas as coisas. A Ele a glória para sempre, amém."

"Quem sou eu para que o Deus de toda Terra se preocupe com meu nome, se preocupe com minha dor. Não por quem eu sou, mas porque tu és fiel, nem por tudo que eu faça, mas por tudo que tu és."

À minha mãe que não mediu esforços para que eu estivesse hoje aqui e por estar sempre presente, ainda que muitas vezes com dificuldades.

Aos meus irmãos, que me deram o apoio necessário e pelo companheirismo.

Aos meus tios e primos.

Aos meus amigos: Siloé, Gabriela, Anderson, Franciny, Ronald, Juliana, Marcela, Criz, Marcos Vinicius, Débora, Fábio, SETEMS, companheiros maravilhosos, que me apóiam e me incentivam a todo o momento da minha vida, pelos ensinamentos, pelo carinho e por acreditarem em mim.

"A amizade é um dos tesouros a qual Jesus se referiu, onde a traça não corrói e o ferrugem não consome"

Aos amigos: Giovana, Renata, Allian e Dudu, presentes até na ausência. Sei que torcem por mim.

Ao meu amigo orientador Luiz Carlos Machado por toda atenção, orientação, paciência e amizade, que acreditou no meu potencial e depositou imensa confiança em meus esforços.

Às minhas amigas de graduação e pós-graduação, Silvana, Rayelli e Fernanda por todos os momentos que estivemos juntas, e mesmo quando distantes, o carinho e o desejo pelo sucesso umas das outras não se distanciou do coração.

Aos amigos Guto, Emanuel, Thiago, Suéllen e Renan, companheiros de laboratório nessa instituição.

Ao amigo Rodrigo Vieira pela ajuda com as análises no LATIG.

A todos do LATIG-USP, por me receberem tão bem e me apoiarem, principalmente no CBRATEC, em especial a Elisabete pelo carinho e atenção.

Ao PRESLAB-UFES.

Ao Laboratório dos elementos do bloco f-USP, em especial a Ana Valéria que me ajudou muito, mesmo em fase do término de seu doutorado, ao Kai e ao Lucas.

Aos professores Dr. Marcos Tadeu, Dr. Jivaldo do Rosário Matos, e ao Dr. Hermi Felinto Brito por toda sua atenção e disposição em ajudar, mesmo diante de muitas ocupações. Não há palavras suficientes para agradecê-los.

Á professora Dr. Lucildes Pita Mercuri pela atenção e apoio, principalmente no CBRATEC.

Ao amigo Paulinho do Departamento de Física por toda atenção e sugestões.

Ao Hercílio, Kétssia, Emanuelle, e ao Renzo pelas análises, ao LabPetro.

Aos professores Dr. Flávio José da Silva e Dr. Cherlio Scandian do Instituto Tecnológico- UFES- Engenharia Mecânica, aos alunos Felipe Palácio e Melina pela colaboração.

Ao programa de Pós-Graduação, principalmente à Dirce pela amizade, atenção e carinho.

Ao professor Dr. Elias Meira da Silva.

A todos os Professores dessa instituição.

Á FAPES e a CAPES.

Cada etapa superada foi considerada uma vitória. Muitas coisas aconteceram durante este período de mestrado. Além disso, muitas caracterizações precisaram ser feitas fora do Departamento de Química- UFES. Em cada lugar visitado, em cada laboratório utilizado, a acolhida, o respeito profissional e o incentivo estavam presentes. Portanto, se esqueci de mencionar alguém, por favor, receba os meus mais sinceros agradecimentos!

“Ainda que eu falasse a língua dos homens e dos anjos e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.” (Bíblia sagrada, 1995- 1 Coríntios 13.1-2)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 19

1.1. INTRODUÇÃO 20
1.2. OBJETIVOS 23

CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS 24

2.1. SULFONATOS METÁLICOS 25
2.2. QUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS 30
2.2.1. GEOMETRIAS E NÚMEROS DE COORDENAÇÃO *33*
2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+} *34*
2.3. A IMPORTÂNCIA DOS OXISSULFATOS/OXISSULFETOS/ÓXIDOS DE LANTANÍDEOS 41
2.4. ANÁLISE TÉRMICA 44
2.4.1. TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG) *46*
2.4.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) *48*

CAPÍTULO 3. ATIVIDADES EXPERIMENTAIS 50

3.1. SOLVENTES E REAGENTES 51
3.2. PREPARAÇÕES 52
3.2.1. PREPARAÇÃO DO SULFATO DE EURÓPIO *52*
3.2.2. PREPARAÇÃO DO LIGANTE: $Ba(DAS)_2$ *52*
3.3. CARACTERIZAÇÃO 53
3.3.1. ANÁLISES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO *53*
3.3.2. ANÁLISE QUANTITATIVA DE ÍON LANTANÍDEO TRIVALENTE *53*
3.3.3. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) *53*
3.3.4. ANÁLISE TÉRMICA *54*
3.3.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, MÉTODO DO PÓ *54*
3.3.6. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA *55*
3.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) *55*
3.4. SÍNTESES DE SULFONATOS DE LANTANÌDEO 56

CAPÍTULO 4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 59

4. 1. ASPECTOS GERAIS E A ESTEQUIOMETRIA DOS COMPOSTOS 60
4.2. CARACTERIZAÇÃO 61
4.2.1. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO *61*
4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+} *67*
4.3. ESTUDO TERMOANALÍTICO 78
4.3.1. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE AR *78*
4.3.2. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE N_2 ..... *91*
4.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC) *93*
4.3.4. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE MISTURA GASOSA (H_2+Ar) *95*
4.3.5. CONVERSÃO $Eu_2O_2SO_4$ (OXISSULFATO) / Eu_2O_2S (OXISSULFETO) *101*
4.4. CONCLUSÓES GERAIS 107
4.5. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES 110
4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modos de coordenação dos sulfonatos metálicos: I) monodentado e II) bidentado. Fonte: Adaptado da referência [39].

Figura 2. Ânion difenil-4-amina-sulfonato (DAS).

Figura 3. Raio iônico dos lantanídeos (Ln^{3+}) [50].

Figura 4. Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} (CI= Conversão interna/ CIS= Conversão intersistema/ TE= Transferência de energia. As setas sólidas indicam a absorção e emissão de energia [2, 4, 51, 60].

Figura 5. Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por análise térmica.

Figura 6. Possibilidades de estudos a serem desenvolvidos por análise térmica.

Figura 7. Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica, b) TG quase-isotérmica e c) TG dinâmica ou convencional.

Figura 8. Fluxograma da rota de síntese dos Difenil-4-Amina Sulfonato de Európio a partir do óxido e o ácido Difenil-4-Amina Sulfônico (HDAS).

Figura 9. Fluxograma da síntese dos complexos de Európio a partir do sulfato de Európio e Difenil-4-Amina Sulfonato de Bário.

Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do sulfato de európio.

Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante ($Ba(DAS)_2$) e dos sulfonatos, $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ e $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$.

Figura 12. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 298K.

Figura 13. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 77K.

Figura 14. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=614nm) a 298K.

Figura 15. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=617nm) a 77K.

Figura 16. Espectros de emissão no estado sólido a 298K, com excitação via banda

do ligante, do Composto A: (a) e (b) e do Composto B: (c).

Figura 17. Espectros de emissão no estado sólido a 298K, com excitação via banda do íon európio (λ_{exc}= 394 nm), do composto A (a) e do composto B (b).

Figura 18. Espectros de emissão no estado sólido a 77K, com excitação via banda do ligante, do Composto A: (a) e (b) e do composto B (c).

Figura 19. Espectros de emissão no estado sólido a 77K, com excitação via banda do íon európio (λ_{exc}= 394 nm), do Composto A (a) e do Composto B (b).

Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura do composto A, ampliada 5000 vezes.

Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura do composto A, ampliada 15000 vezes.

Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do composto B, ampliada 5000 vezes.

Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura do composto B, ampliada 15000 vezes.

Figura 24. Curvas TG/DTG do composto A obtidas a 10ºC.min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de ar e massa de amostra entre 30 e 40 mg em cadinho de platina.

Figura 25. Curvas TG/ DTG dos compostos B obtidas a 10ºC.min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de ar e massa de amostra entre 30 e 40 mg em cadinho de platina.

Figura 26. Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto A com isoterma (a) a 130ºC, (b) 510ºC, (c) 650ºC e (d) 1000ºC.

Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto B com isoterma a (a) 130, (b) 440, (c) 770 e (d) 1000ºC sob atmosfera dinâmica de ar.

Figura 28. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de ar do composto B isolado a 1000ºC.

Figura 29. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica do composto B isolado a 1000ºC.

Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 5000 vezes.

Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 15000 vezes.

Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 5000 vezes.

Figura 33. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 15000 vezes.

Figura 34. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 77K.

Figura 35. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=614nm) a 77K.

Figura 36. Espectro de emissão (λ_{exc}= 394 nm) a 77K do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do Composto A.

Figura 37. Espectro de emissão (λ_{exc}= 394 nm) a 77K do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do Composto B.

Figura 38. Curvas TG/DTG dos sulfonatos de európio, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2, a 10ºC.min^{-1}, até 1000ºC.

Figura 39. Difratogramas de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob N_2 (a) do composto A e (b) do composto B isolados a 1000ºC.

Figura 40. Curvas DSC dos compostos A e B, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2, vazão de 50mL. min^{-1}.

Figura 41. Curvas TG/DTG dos compostos A e B, obtidas sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, a 10ºC.min^{-1}, até 1150ºC.

Figura 42. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, isolado a 1150ºC.

Figura 43. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, isolado a 1150ºC.

Figura 44. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição

térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 5000 vezes.

Figura 45. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 15000 vezes.

Figura 46. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 5000 vezes.

Figura 47. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 15000 vezes.

Figura 48. Curvas TG do intermediário do composto A obtidas a 10ºC.min^{-1}, massa de amostra em torno de 10mg e vazão de 100 mL.min^{-1} no processo de: (a) Redução, sob atmosfera de H_2+Ar do intermediário $Eu_2O_2SO_4$ isolado a 750ºC em atmosfera de ar, e (b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do Eu_2O_2S obtido em (a).

Figura 49. Curvas TG do intermediário do composto B obtidas a 10ºC.min^{-1}, massa de amostra em torno de 10mg e vazão de 50mL.min^{-1} no processo de: (a) Redução, sob atmosfera de H_2+Ar do intermediário $Eu_2O_2SO_4$ isolado a 1000ºC em atmosfera de ar; e (b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do Eu_2O_2S obtido em (a).

Figura 50. Difratogramas de raios x (método do pó) dos produtos da conversão $Eu_2O_2SO_4$/ Eu_2O_2S isolados a (a) 920, (b) 1050 e (c) 1150ºC, do Composto A.

Figura 51. Difratogramas de raios x (método do pó) dos produtos da conversão $Eu_2O_2SO_4$/ Eu_2O_2S isolados a (a) 920, (b) 1050 e (c) 1150ºC, do Composto B.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos nos estados e seus respectivos raios atômicos [1, 2, 3, 4, 5].

Tabela 2. Transições e comprimentos de onda que podem ocorrer num espectro de emissão de Eu^{3+} [9-12].

Tabela 3. Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J (inteiros) nas várias simetrias (*) [9-15].

Tabela 4. Classificação das principais técnicas termoanalíticas.

Tabela 5. Relação das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Tabela 6. Resultados de análise elementar para os sulfonatos de Európio.

Tabela 7. Atribuições das principais bandas identificadas no espectro de absorção na região do infravermelho do $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$.

Tabela 8. Atribuições das principais bandas identificadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante e dos sulfonatos sintetizados [1, 2, 6-8].

Tabela 9. Simulação das perdas de massa do complexo A [1, 2].

Tabela 10. Simulação das perdas de massa do complexo B [1, 2].

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

Ar- Argônio

C- Carbono

DAS- Dfenil-4-amina sulfonato

DRX- Difratograma de raios x

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

DTA- Análise térmica diferencial

DTG- Termogravimetria derivada

EDTA- Ácido etilenodiamino tetracético

Eu- Európio

H- Hidrogênio

ICTAC- Congresso Internacional de análise térmica e ccalorimetria

IV- Infravermelho

LEDs- Dispositivos emissores de luz

Ln- Lantanídeos

M- metal

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

N- Nitrogênio

S- Enxofre

TG- Termogravimetria

UV-VIS- Ultravioleta-visível

Resumo

Neste trabalho estudou-se a síntese e a caracterização de difenil-4- amina sulfonatos de európio em diferentes meios reacionais e o seu comportamento por duas técnicas de análise térmica (TG\DTG e DSC). Os compostos sintetizados em meio aquoso (Composto A) e em meio aquoso-etanólico (Composto B), foram caracterizados através das seguintes técnicas: microanálises de C, H, N e S, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ultravioleta-visível, titulação complexométrica com EDTA, MEV e difratometria de raios-X (método do pó). Os dados de microanálises de CHNS e titulação complexométrica foram concordantes com as fórmulas $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ para o composto obtido em meio aquoso (Composto A) e $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$ para o Composto B obtido em meio aquoso\etanólico. Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram o caráter hidratado dos complexos e que a coordenação dos sulfonatos aos íons Eu^{3+} ocorre através dos átomos de oxigênio do grupo sulfonato. O MEV mostrou que o composto B apresenta uma morfologia mais definida em relação ao composto A, o que foi atribuído à presença do álcool na síntese. As curvas TG/DTG corroboraram com os dados dos espectros IV no que se refere à ausência de água coordenada ao íon metálico no composto A, enquanto no composto B há moléculas de água coordenadas ao metal. Os espectros de emissão desses complexos mostraram, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais-$4f^N\ ^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,\,2,\,3,\,4}$, alargadas, indicando que o íon Eu^{3+} ocupa mais de um sítio de simetria. E ainda, estes espectros estão concordantes com um ambiente centrossimétrico para o íon Eu^{3+}e permitiram sugerir a microssimetria mais provável, como O_h tanto para o composto A quanto para o composto B. Os espectros de emissão mostram uma diminuição significativa dos processos radiativos no complexo B pela presença de supressores O-H. Os resultados das curvas TG, obtidas em atmosfera dinâmica de ar e os DRX, mostraram $Eu_2O_2SO_4$ como produto da decomposição. Os espectros de emissão desses produtos mostraram, principalmente, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais-$4f^N\ ^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,\,2,\,3,\,4}$. Estas bandas apresentaram-se um pouco alargadas, indicando mais de um sítio de simetria para o íon Eu^{3+}. Os desdobramentos dessas transições permitiram sugerir a microssimetria mais provável, como C_{3v} para ambos os produtos da decomposição térmica em ar. Na decomposição térmica utilizando

atmosfera dinâmica de N_2, observou-se que não foi possível estabelecer nenhum patamar indicativo de formação de intermediários termoestáveis até 1000ºC. Os processos de decomposição térmica foram acompanhados por DSC em atmosfera de N_2 até 600ºC, mostrando pequenos picos exotérmicos seguidos de picos endotérmicos, relativos a reações consecutivas. Em relação à decomposição do precursor sob atmosfera de mistura gasosa (H_2/Ar), os dados de TG/DTG, juntamente com dados de DRX mostraram Eu_2O_2S como produto de decomposição térmica a 1150ºC. Em relação à conversão do oxissulfato a oxissulfeto, sob atmosfera de H_2/Ar, para o produto da conversão a 950ºC do oxissulfato do composto A, os resultados mostraram a presença de óxido, enquanto que para a conversão do oxissulfato do composto B, a obtenção de oxissulfeto como fase única ocorre a 1150ºC. O reaquecimento dos produtos da redução sob atmosfera dinâmica de ar mostra a reoxidação. Os resultados de diferentes análises mostraram que a presença do álcool na síntese influencia na estrutura, na simetria e na morfologia dos precursores, o que também contribuiu para formação de produtos de decomposição morfologicamente diferentes.

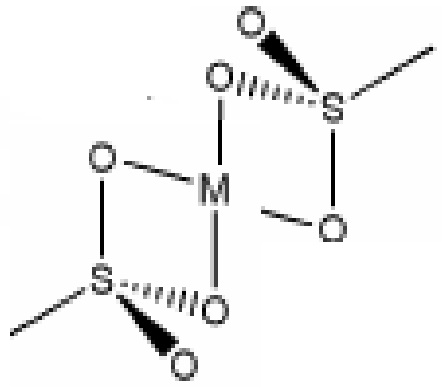
Palavras-chave: Sulfonatos, európio, termogravimetria, oxissulfato, oxissulfeto, espectroscopia.

ABSTRACT

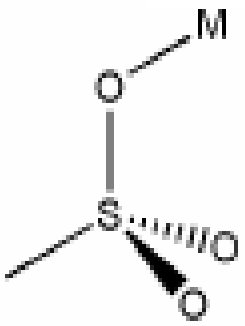
In this work we studied the synthesis and characterization of europium diphenylamine-4-sulfonate at different reaction media and their behavior of two techniques of thermal analysis (TG/DTG and DSC). The compounds synthesized in aqueous solution (Compound A) and in water-ethanol (Compound B), were characterized by the following techniques: microanalysis of C, H, N and S, absorption spectroscopy in the infrared regions and ultraviolet-visible, complexometric titration with EDTA, SEM and X-ray diffraction (powder method). The elemental analyses data of C, H, N and S, complexometric titration suggested the general formulas $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ for the compound obtained in aqueous solution (Compound A) and $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$ for compound B obtained in aqueous/ethanol solution. The infrared spectra indicated that the complexes are hydrated and that the coordination of the sulfonate to the Eu^{+3} ions occurs through the oxygen atoms of the sulfonate group. The SEM showed that the compound B has a more defined morphology in relation to compound A, which was attributed to the presence of alcohol in the synthesis. The TG/DTG curves corroborated with data from the IR spectra with regard to the absence of water coordinated to the metal ion in the compound A, while in the compound B there are water molecules coordinated to the metal. The emission spectra of these complexes displayed mainly the narrow bands arising from intraconfigurational transition $4F^N\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,\,2,\,3,\,4,}$ extended, indicating that the Eu^{+3} ion occupies more than one symmetry site. Furthermore, these spectra are consistent with a centrosymmetric environment for the Eu^{+3} ion and allowed to suggest the microsymmetry more likely, as O_h for both compound A and B compounds. The emission spectra show a significant decrease of the radiative processes in the B complex by the presence of suppressor OH. The results of TG curves obtained in a dynamic atmosphere of air and XRD showed $Eu_2O_2SO_4$ as a product of decomposition. The emission spectra of these products displayed mainly the narrow bands arising from intraconfigurational transitions $4F^N\ {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,\,2,\,3,\,4,}$. These bands were a little wider, indicating more than one symmetry site for Eu^{+3} ion. The unfolding transitions allowed to suggest the most likely microssimetria as C_{3v} for both products of thermal decomposition in air. In the thermal decomposition using dynamic atmosphere of N_2, it was observed that was not possible to establish any level indicative of formation of intermediate thermostable up to 1000°C. The thermal

decomposition processes were followed by DSC in N_2 atmosphere to 600°C, showing small exothermic peak followed by endothermic peaks, relating to consecutive reactions. Regarding the decomposition of the precursor under an atmosphere of gas mixture (H_2/Ar), data from TG/DTG together with data from XRD showed Eu_2O_2S as product of thermal decomposition at 1150°C. Regarding the conversion of oxysulfate the oxysulphide under H_2/Ar atmosphere to the product of the conversion at 950°C of oxysulfate of the compound A, the results showed the presence of oxide, while for the conversion of oxysulfate of the compound B, obtaining oxysulphide as single phase occurs at 1150°C. The recovery of the reduction products under a dynamic atmosphere of air shows reoxidation. The results of different tests showed that the presence of alcohol in the synthesis influences the structure, symmetry and morphology of precursors, which also contributed to the formation of morphologically different decomposition products.

Keywords: Sulfonates, europium, thermogravimetry, oxysulfate, oxysulfide, spectroscopy.



CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



1.1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, grande número de complexos, formados a partir de íons metálicos contendo ligantes orgânicos, são utilizados em diversos processos, como aplicações medicinais, biológicas, dopagem de vitrocerâmicas, entre outros. A extensa variedade destas aplicações se deve a uma elevada estabilidade química combinada as suas propriedades ópticas, magnéticas, luminescentes, eletrônicas [1-4]. Assim, a síntese e a caracterização de complexos contendo novos ligantes orgânicos tornam-se interessantes uma vez que uma maior variedade destes arranjos contribuirá para abertura de novas possibilidades de aplicações.

Entre os ligantes orgânicos empregados, os sulfonatos merecem destaque, pois desde que foram desenvolvidos tornaram-se rapidamente um assunto de interesse devido a uma ampla gama de aplicações promissoras nas áreas de troca iônica, eletroquímica e principalmente devido à suas atividades catalíticas em reações orgânicas, tais como aldólica, de esterificação e de acilação além das reações de Diels-Alder e da reação de Biginelli [5, 6]. Registre-se que, sua atuação como surfatantes permite, como já é bem conhecida, a utilização em materiais destinados à construção civil, como aditivos no cimento e concreto para facilitar a fabricação e o manuseio, melhorando o desempenho quanto ao tempo de vida útil, também como dopante de polímeros orgânicos, além de grandes aplicações potenciais na química de separação de substâncias [7-13].

Um exemplo de aplicação de um surfatante aniônico específico refere-se à difenil-4-amina sulfonato de sódio, denominada NaDAS, investigada em reações de homo e co-polimerização química com anilina, para formação de polímeros condutores solúveis em água. A introdução de ácidos sulfônicos na cadeia da polianilina tornou a polianilina mais solúvel em água. Neste sentido, a reação de co-polimerização química da anilina dopada com NaDAS produziu um co-polímero solúvel em solução aquosa básica e com condutividade de 0,006 S cm^{-1}. As propriedades moleculares (estabilidade e reatividade) foram associadas à estrutura geométrica da molécula da NaDAS [14-17].

A difenil-4-amina-sulfonato de bário, denominada $Ba(DAS)_2$, têm sido usada para a redução dos íons cério (IV) para cério (III) e ferro (III) para ferro (II) em solução

aquosa, à temperatura ambiente, na forma sulfato. O indicativo da ocorrência das reações com os íons citados tem sido demonstrado pela variação intensa de cor (cério (IV) – amarelo para cério (III)-violáceo e ferro (III) vermelho para ferro (II)-azul [18].

Tem sido identificado também que, a morfologia de determinado material pode ser modulada ou estabilizada por meio da seleção de surfatante. Nos últimos anos, descobriu-se que os sulfonatos produzem modificações estruturais nos óxidos resultantes de sua decomposição térmica [19]. A morfologia do Fe_3O_4, por exemplo, pode ser estabilizada por surfatantes. Se forem aniônicos, a interação com o oxigênio ligado ao Fe será menor na superfície das partículas, modificando menos as distâncias originais da ligação; se forem catiônicos, prendem-se ao átomo de oxigênio e aumentam expressivamente a distância de ligação (Fe-O) na superfície, ordenando as nanopartículas e suprimindo as vibrações atômicas nas superfícies das partículas [18, 20, 21].

Entretanto, muito do interesse nos sulfonatos está concentrado na relação entre a sua estrutura química e os reflexos no processo de decomposição térmica [5, 6, 22, 23]. Por exemplo, no desenvolvimento de novos materiais farmacêuticos, muitas vezes é necessário formar o sal de uma molécula da droga a fim de melhorar as propriedades físicas, tais como solubilidade e estabilidade. E um exemplo típico de um grupo de contra-íons utilizados para este fim são os de sulfonatos (RSO_3^-) e derivados [23].

A decomposição térmica tem sido estudada sob o ponto de vista do processo de desidratação destes compostos assim como a dinâmica e os resíduos formados nos processos de decomposição, demonstrando que os sulfonatos metálicos constituem-se em bons precursores para obtenção de novos materiais (óxidos, sulfatos, oxissulfatos e oxissulfetos) [5, 6, 18, 24-28].

A quantidade de elétrons no grupo sulfônico depende da presença dos íons metálicos. Tome-se como exemplo os íons lantanídeos, que por apresentarem elétrons 4f praticamente internos mostram interação metal-ligante (Ln-L) de caráter eletrostático e com pouca preferência estereoquímica. Estes íons podem parecer, a primeira vista, como sendo pouco atrativos para os químicos. No entanto, suas

propriedades espectroscópicas e magnéticas mostram-se singulares e são de grande importância no desenvolvimento de novos materiais [1-4, 29, 30, 31]. Os íons lantanídeos juntos com os sulfonatos também constituem ótimos precursores para obtenção de oxissulfatos e oxissulfetos, que entre outras funções está a de estocagem de oxigênio, usados em aparelhos de televisão, em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores [32-37].

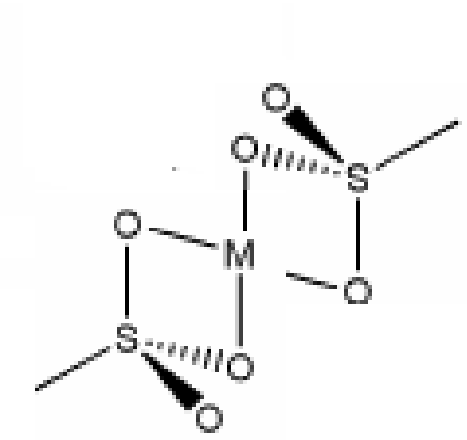
1.2. OBJETIVOS

Considerando-se as propriedades dos complexos envolvendo sulfonatos e os íons lantanídeos, este trabalho tem como objetivo principal investigar a influência do ligante sobre o íon Európio em meio aquoso (composto A) e em meio aquoso-etanólico (composto B) e ainda sobre as propriedades fotoluminescentes dos complexos sintetizados e sobre o comportamento térmico destes.

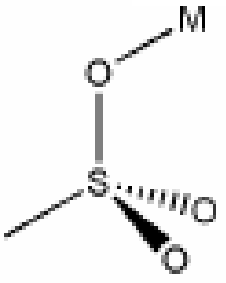
Como objetivos específicos têm-se a síntese e caracterização do complexo Difenil-4-amina sulfonato de európio, em meio aquoso (composto A) e em meio aquoso-etanólico (composto B) de forma a viabilizar uma rota de síntese de fácil execução e com baixo custo.

O estudo do comportamento espectroscópico dos complexos de európio (III) (na região do Infravermelho) será destinado a complexação do íon európio e o grau de hidratação destes complexos. Ainda, através do estudo espectroscópico na região do ultravioleta-visível, será possível investigar a influência do ligante sobre as propriedades fotoluminescentes dos complexos sintetizados através dos espectros luminescentes (excitação e emissão).

Valendo-se de técnicas termoanalíticas que fornecem informações quanto ao comportamento térmico dos materiais, de forma precisa e em um tempo relativamente curto, o estudo do comportamento térmico (DSC e TG/DTG), sob diferentes condições experimentais, permitirá observar os processos de perda de massa quanto à temperatura e a quantidade de energia envolvida, além do tipo de resíduo que será obtido (IV e DRX), permitindo avaliar a atmosfera dinâmica apropriada à decomposição do precursor e produção do oxissulfato de európio ($Eu_2O_2SO_4$) e sua respectiva conversão ao oxissulfeto (Eu_2O_2S). Este esforço visou prover uma metodologia melhor para obtenção e a conversão de oxissulfato/ oxissulfeto de európio.



CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS



2.1. SULFONATOS METÁLICOS

Os sulfonatos constituem-se de moléculas anfifílicas contendo partes polares e partes apolares, com atividade superficial, apresentando assim, características surfatantes.

Existem vários métodos de obtenção de sulfonatos metálicos: como por exemplo, a oxidação de sulfinatos [38], ou em muitos casos, pela reação de sulfonação do material de partida desejado ou mesmo através de uma reação ácido-base de um ácido sulfônico e uma base com o cátion desejado [39, 40].

Vários estudos sobre a química de coordenação de sulfonatos de metais de transição “d” e “f” e suas propriedades de estado sólido têm sido relatados mostrando que o grupo sulfonato pode competir com a molécula de água pela esfera de coordenação do íon metálico gerando arranjos geométricos onde se comportam como ligantes monodentados, bidentados, tridentados. Os três átomos de oxigênio ligados ao átomo central de enxofre podem chegar a interagir com até seis centros metálicos. Assim, sulfonatos de metais de transição, como a prata (I) e metais alcalino-terrosos, bem como de lantanídeos (III) têm sido relatados [39, 40]. Os modos de coordenação monodentado e bidentado do grupo sulfonato se encontram ilustrados na Figura 1.

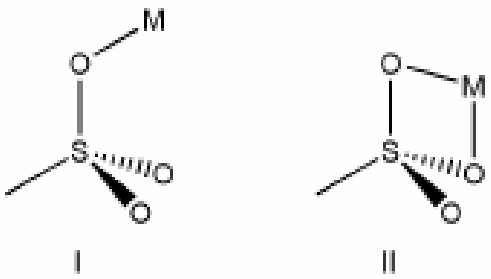


Figura 1. Modos de coordenação dos sulfonatos metálicos: I- monodentado e II- bidentado. Fonte: Adaptado da referência [39].

A estrutura cristalina de sais metanossulfonatos de vários metais de transição “d” e “f”, como cálcio e urânio também já foram descritas, demonstrando as possibilidades de coordenação do ânion [5, 6, 22]. Nos sais de $Ca(CH_3SO_3)_2$, e $Ag(CH_3SO_3)$, por exemplo, as camadas de átomos de metal são envolvidas por grupos $CH_3SO_3^-$, com cada ânion ligando com três centros metálicos diferentes. Nos compostos de

$Cd(CH_3SO_3).2H_2O$ e $UO_2(CH_3SO_3).H_2O$, o ânion metanossulfonato liga-se aos cátions, mas a coordenação é bidentada enquanto no $Cu(CH_3SO_3)_2.4H_2O$ atua como um ligante monodentado [28].

O complexo de p-toluenosulfonato e o-fenantrolina de cobre (II), sintetizado por Yang [41] mostrou, que os ligantes sulfonatos conseguem coordenar-se parcialmente aos metais. Neste caso, o íon cobre (II) encontra-se coordenado a um átomo de oxigênio do sulfonato, a dois átomos de nitrogênio da o-fenantrolina e a duas moléculas de água.

Hoffart et al [42] apresentaram três novos sulfonatos metálicos de prata, em que um composto apresentou uma estrutura em pilares, enquanto os demais compostos formaram redes tridimensionais derivadas de ligação cruzada de colunas unidimensionais de sulfonatos de prata.

Delia Haynes et al [23] apresentaram a análise da ligação de hidrogênio formada em sais sulfonatos, particularmente com os doadores de nitrogênio. Os trabalhos indicaram que sulfonatos formam mais, e mais fracas, ligações de hidrogênio que N-doadores de carboxilatos e monohidrogeno-fosfatos. Atribui-se o fato às diferenças na densidade de elétrons sobre os átomos de oxigênio dos diferentes grupos. Além disso, as ligações de hidrogênio formadas em perfluorooctanossulfonatos por N-doadores eram geralmente lineares.

Investigações sobre a cristalinidade dos sulfonatos de lantanídeos (III) têm mostrado que, para La e Dy trivalente, os compostos se cristalizam com duas moléculas de água, e os íons de metais pesados também dão complexos com três (Tb, Yb), cinco (Ho), sete-(Lu), e com oito moléculas de água (Er, Yb, Lu), dependendo das condições de cristalização [27].

Os metanossulfonatos de cério (III), samário (III) e térbio (III) apresentaram duas moléculas de água coordenada ao cátion central, enquanto o composto de itérbio (III) obtido nas mesmas condições, não apresentava as moléculas de água em sua estrutura. Esses resultados se tornaram ainda mais notáveis quando comparados com os dados de sais contendo ânions análogos. Nestes compostos, o ânion metanossulfonato atua como ligante bidentado e a bicoordenação provoca uma diminuição da sua simetria de C_{3v} a C_s [28]. O p-toluenossulfonato e 2-

naftalenossulfonato apresentaram, respectivamente, seis moléculas de água coordenadas ao cátion central e três moléculas de água a mais na estrutura.

Já o trifluorometanossulfonato de hólmio e neodímio [43] apresentou nove moléculas de água ligadas ao cátion central apresentando simetria C_{3h} enquanto o ânion trifluorometanossulfonato não está na esfera de coordenação do metal.

Assim, a estabilidade da complexação com os íons sulfonatos depende de diversos fatores tais como, o tamanho do ligante, as interações de ressonância, os efeitos estéricos e os efeitos de substituição (em que átomos retiradores ou doadores de elétrons ligados ao grupo sulfonato atuarão de forma determinante na estrutura do complexo obtido) e ainda o meio reacional. Devido a estes fatores, os íons sulfonatos ao se ligarem ao cátion desejado competem com a molécula de água pela esfera de coordenação do íon metálico, gerando diversos arranjos geométricos.

Nos últimos 20 anos, pesquisadores de Madri-Espanha estudaram a síntese, propriedades e estruturas de diferentes sulfonatos, relatando como parte deste estudo a decomposição térmica. Ramirez et al relataram o estudo dos ácidos β-naftalenossulfônico e 1,5-naftalenodissulffônico, como também os sais de cobre correspondentes [24].

O mesmo grupo de pesquisadores descreveu a síntese, caracterização e decomposição dos benzenodissulfonatos de Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb [24, 26]. O estudo dos compostos sólidos desses íons foi estendido para o ligante hidroxi-p-toluenossulfonato [24, 25]. Neste trabalho foi relatado a síntese e comportamento térmico em atmosfera de ar e N_2, utilizando método termoanalítico simultâneo TG/DTA sendo os produtos de decomposição térmica caracterizados por difração de raios X.

Considerando ainda a decomposição térmica, existem dados relativos à desidratação, especialmente para metanossulfonatos de metal de transição [6, 22, 28, 44]. O interesse na investigação desta classe de compostos advém de sua capacidade de perder as moléculas de água na faixa de 120-150ºC permanecendo estável como metanossulfonatos anidros. Estes últimos são apropriados para serem empregados substituindo o cloreto de lantanídeo anidro higroscópico como matéria-prima na síntese de compostos organolantanídeos. Wang et al [6] apresentaram o

processo de desidratação de metanossulfonatos de Co (II), Cu (II) e Zn (II) em atmosfera de N_2 utilizando TG/DTG e DSC em diferentes razões de aquecimento. Em outro trabalho, Aricó et al investigou os metanossulfonatos de lantânio, neodímio e érbio indicando que eles têm o mesmo tipo de estrutura que os metanossulfonatos di-hidratados de cério, samário e térbio. Entretanto, o composto de lantânio apresenta uma estrutura muito incomum com as moléculas de água ligando-se a dois centros metálicos. As análises térmicas mostraram perda de água a temperaturas de 100-200ºC, dando origem aos respectivos sais anidros, estável até 400ºC e os resíduos finais foram oxissulfatos [27].

Recentemente, Santos et al [45] estudaram sistematicamente a desidratação de p-toluenossulfonatos de lantanídeos. A decomposição térmica dos complexos trifluorometanossulfonatos de lantanídeos (Ln = La-Lu) foi também estudada assim como, Lee et al investigou o p-toluenossulfonato de mercúrio utilizado na transformação direta de cetonas aromáticas em oxazolas [24, 45].

Zhang et al [5] estudaram a decomposição térmica dos p-toluenossulfonatos de metais alcalinos terrosos, de metais de transição e lantanídeos sob atmosfera de ar constatando que o produto final para os sulfonatos de metais alcalinos terrosos é o sulfato, enquanto que para os metais de transição são óxidos e para os lantanídeos são oxissulfatos.

Moura et al [22] estudaram os metanossulfonatos de gadolínio e lutécio sob o ponto de vista da decomposição térmica, verificando que sob aquecimento, os metanossulfonatos sofrem três processos: desidratação, decomposição térmica e formação de óxidos. Na decomposição térmica sob atmosfera de nitrogênio, as espécies obtidas são Ln_2S_3 (400ºC), $Ln_2O_2SO_4$ (600-1000ºC) e Ln_2O_3 (1350ºC), onde Ln= Gd e Lu. Constatou-se também que dependendo da atmosfera, inerte ou oxidante, o processo de decomposição pode ser endotérmico (N_2) ou exotérmico (ar).

Neste estudo, o ligante escolhido foi o difenil-4-amina-sulfonato (Figura 2). Esse ânion ligante vem sendo utilizado na preparação de complexos metálicos a partir dos respectivos sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos [18].

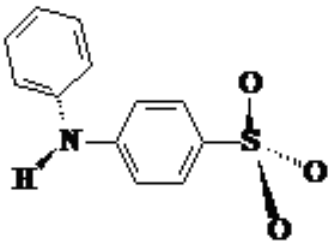


Figura 2. Ânion difenil-4-amina-sulfonato (DAS).

A interação do ligante DAS com metais *d* e *f* tem sido demonstrada pela estabilização térmica dos compostos produzidos bem como, pelas possibilidades de coordenação deste ligante.

Na complexação com o íon lantânio (III), por exemplo, dois compostos diferentes foram obtidos em condições reacionais levemente alteradas, o que era inesperado para íons lantanídeos [46]. Nestas reações, os íons metálicos interagem diretamente com as cargas negativas e parciais formadas pelo deslocamento eletrônico no interior dos anéis, ligando-se aos átomos de oxigênio do grupo sulfonato e sob tratamento térmico e de controle da atmosfera, obtêm-se $La_2O_2SO_4$ (oxissulfato) como fase predominante.

No caso da complexação com íons Ferro (III), o estado de oxidação foi alterado de Ferro (III) para Ferro (II) em solução aquosa, a temperatura ambiente e na forma sulfato. A redução do Ferro foi promovida pelo excesso de DAS, que se degrada com a redução do íon metálico. A caracterização térmica mostra que o complexo de Ferro reduzido pela DAS produziu como resíduo de sua decomposição térmica, em atmosfera oxidante, a hematita (Fe_2O_3) que contém somente íons Fe (III), demonstrando a instabilidade do complexo [18].

2.2. QUÍMICA DOS ELEMENTOS LANTANÍDEOS

Denominam-se lantanídeos o grupo de catorze elementos da tabela periódica compreendendo o elemento de número atômico Z=58, cério, até o Z=71, lutécio, sendo um deles artificial, Z=61, o promécio. Os elementos desse grupo possuem propriedades físicas e químicas bem semelhantes [31, 47, 48].

Os íons lantanídeos são também conhecidos pela similaridade nas propriedades químicas, em conseqüência de sua configuração eletrônica (Tabela 1). Todos os átomos neutros possuem a configuração $6s^2$ ocorrendo uma ocupação variável no nível 4f, energeticamente mais favorável. Porém para os íons trivalentes este efeito desaparece observando-se um aumento regular na configuração $4f^n$ (n= 1-14). [31, 47-49].

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos nos estados e seus respectivos raios iônicos [31, 47-50].

Número atômico	*Símbolo*	Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}	R_i(Å)
58	Ce	$4f^1\ 5d^1\ 6s^2$	$4f^1\ 5d^1\ 6s^1$	$4f^2$	$4f^1$	1,034
59	Pr	$4f^3\ 6s^2$	$4f^3\ 6s^1$	$4f^3$	$4f^2$	1,013
60	Nd	$4f^4\ 6s^2$	$4f^4\ 6s^1$	$4f^4$	$4f^3$	0,995
61	Pm	$4f^5\ 6s^2$	$4f^5\ 6s^1$	$4f^5$	$4f^4$	0,979
62	Sm	$4f^6\ 6s^2$	$4f^6\ 6s^1$	$4f^6$	$4f^5$	0,964
63	Eu	$4f^7\ 6s^2$	$4f^7\ 6s^1$	$4f^7$	$4f^6$	0,950
64	Gd	$4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	$4f^7\ 5d^1\ 6s^1$	$4f^7\ 5d^1$	$4f^7$	0,938
65	Tb	$4f^9\ 6s^2$	$4f^9\ 6s^1$	$4f^9$	$4f^8$	0,923
66	Dy	$4f^{10}\ 6s^2$	$4f^{10}\ 6s^1$	$4f^{10}$	$4f^9$	0,908
67	Ho	$4f^{11}\ 6s^2$	$4f^{11}\ 6s^1$	$4f^{11}$	$4f^{10}$	0,897
68	Er	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{12}\ 6s^1$	$4f^{12}$	$4f^{11}$	0,881
69	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{13}\ 6s^1$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	0,869
70	Yb	$4f^{14}\ 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^1$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	0,858
71	Lu	$4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^1$	$4f^{14}$	0,848

Os cátions trivalentes (configuração [Xe] $4f^n$) são os mais estáveis tanto em estado sólido como em solução. Em conseqüência do preenchimento dos orbitais *4f,* a carga nuclear aumenta gradativamente, conduzindo ao decréscimo regular do tamanho dos elementos. Este efeito é chamado de *contração lantanídica, e* causa

uma diminuição de aproximadamente 22% do raio iônico ao longo da série (Figura 3), refletindo nas suas propriedades químicas, ou seja, ocorre um decréscimo gradual na atividade dos metais e na basicidade dos íons 3+, além de um aumento na estabilidade dos complexos. A diferença de basicidade ao longo da série influencia também a hidrólise dos íons, a solubilidade dos sais, a formação de espécies complexas e a decomposição dos sais [31, 47-49]. A contração lantanídica é o resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron *4f* por outro elétron *4f.* Com isto, os íons lantanídeos trivalentes essencialmente esféricos apresentam interações com os ligantes de forma similar àquelas apresentadas pelos íons alcalinos terrosos [49, 50].

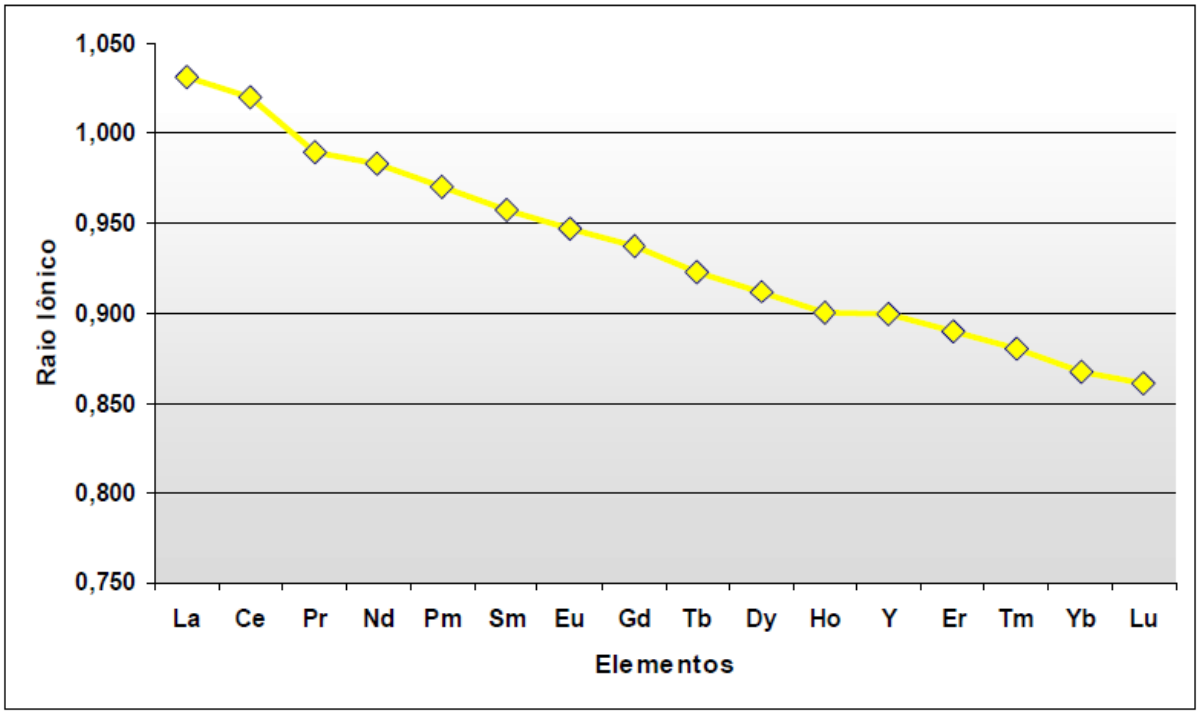


Figura 3. Raio iônico dos lantanídeos (Ln^{3+}) [50].

O estado de oxidação +2, embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, oxidando-se para o estado de oxidação +3. Os únicos lantanídeos no estado de oxidação +4 (Ce^{4+} e Tb^{+4}) podem ser encontrados nesse estado em compostos com alto poder oxidante. Praseodímio, neodímio e disprósio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos como sólidos, na forma de fluoretos ou óxidos (podem ser não estequiométricos) [31, 47, 48].

Denominam-se os íons Ln^{3+} como ácidos “duros”, segundo a definição de Pearson [1, 2, 50-52] e pertencem à *classe a* na denominação de Ahrland, Chatt e Davies [1, 2, 51-53]. De acordo com esta teoria, estes íons têm preferência para se ligarem a sítios “duros” em uma molécula orgânica ou em sistema inorgânico. As interações das moléculas orgânicas com íons lantanídeos trivalentes ocorrem preferencialmente através de átomos de oxigênio negativamente carregados (dicetonatos, sulfonatos...) e de coordenantes neutros (sulfóxidos, água etc.) com grandes momentos dipolos (bases “duras”). Nos compostos de lantanídeos trivalentes os átomos coordenantes obedecem à ordem de preferência de ligação: O > N > S [1].

Como uma conseqüência da dureza dos íons Ln^{3+}, estabelece-se uma forte competição entre os ligantes orgânicos com os íons hidróxidos e as moléculas de água, de tal modo que em solução aquosa as principais moléculas coordenadas aos íons Ln^{3+} são ligantes tais como: carboxilatos, sulfonatos, fosfatos, fosfinatos, etc. Geralmente, em meio aquoso os grupos contendo átomos de oxigênio neutros ligam-se aos íons Ln^{3+} somente quando estes estão presentes em ligantes multidentados, preferencialmente se um de seus grupos coordenantes contém átomos de oxigênio carregados negativamente. No caso de complexos formados a partir de ligantes monodentados contendo oxigênio neutro, tais como alcoóis, ésteres e cetonas, é observada uma baixa estabilidade comparada com aqueles formados com oxigênio carregados negativamente. Além disso, esses compostos devem ser preparados em um solvente com fraca habilidade coordenante. Assim, os complexos de lantanídeos trivalentes com alcoóis e alcóxidos são menos comuns quando comparados com outras classes de complexos. No entanto, por causa da afinidade dos íons Ln^{3+} às moléculas de água, deve-se esperar também obter complexos contendo moléculas de alcoóis ligadas a esses íons metálicos. A coordenação dessas moléculas aos íons metálicos ocorre, na maioria das vezes, quando os complexos são sintetizados usando o álcool como solvente. Na literatura existe um grande número de trabalhos que reportam a interação de metanol e etanol com Ln^{3+}, onde essas moléculas preenchem as *vacâncias* na primeira esfera de coordenação do íon metálico [1, 4, 54-57].

2.2.1. GEOMETRIAS E NÚMEROS DE COORDENAÇÃO

Um dos aspectos singulares da química de coordenação dos complexos de lantanídeos está associado ao número de coordenação (NC) elevado, como conseqüência natural dos altos valores de raios dos íons Ln^{3+} e do alto caráter predominantemente iônico das ligações Metal-Ligante [4, 57-59]. Considerando o caráter não-direcional das ligações Ln^{3+}- L o arranjo dos ligantes em torno do íon metálico central é influenciado por fatores estéricos e pela natureza dos ligantes. No entanto, apesar de incomuns, compostos de Ln^{3+} possuindo números de coordenação entre 3 e 5 têm sido também reportados na literatura [4, 29, 58, 59].

Os números de coordenação mais freqüentes para complexos de lantanídeos são 7, 8 e 9. A obtenção de compostos com números de coordenação maior do que 9 são, geralmente, limitados aos elementos mais leves (do lantânio ao gadolínio), apresentando ligantes quelantes pequenos que minimizam as repulsões interligantes. Os compostos com número de coordenação 12 são incomuns, mas observados para complexos contendo íon nitrato atuando como ligante bidentado [1, 2, 29, 47-51, 59].

2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+}

Nos últimos anos tem aumentado o interesse na área correlacionada com a espectroscopia de luminescência de lantanídeos [31]. No campo da química de coordenação, esta técnica é utilizada para auxiliar na caracterização e estudos das propriedades espectroscópicas de complexos, uma vez que os espectros de emissão podem fornecer informações importantes relacionadas ao numero de coordenação, natureza da ligação e simetria ao redor do centro metálico [1].

A fluorescência a fosforescência são processos em que a radiação é emitida por moléculas ou átomos que foram excitados por absorção de energia. Antes da excitação, a espécie está usualmente no estado fundamental singlete, S_o. Como resultado da emissão de estados eletrônicos excitados a molécula retorna ao nível fundamental, embora muitas vezes para uma forma vibracionalmente excitada desse estado [24, 50]. Isto é ilustrado na Figura 4, em que se representa esquematicamente o processo de fluorescência e fosforescência molecular.

A natureza do processo de emissão depende das multiplicidades de estado. Na fluorescência, os estados envolvidos na emissão de energia apresentam a mesma multiplicidade, comumente ocorrendo entre o primeiro estado excitado singlete, S_1, e o estado fundamental singlete, S_o. No entanto, se os estados envolvidos na emissão diferirem em spin ($\Delta S \geq 1$) o processo é denominado fosforescência, geralmente ocorre do estado triplete mais baixo, T_1, ao estado singlete fundamental, S_o (Figura 4). Os intervalos de tempos entre excitação e emissão no processo fluorescente são de 10^{-7} a 10^{-10} segundos, porém no processo fosforescente são superiores a 10^{-3} segundos.

A Figura 4 apresenta o mecanismo de luminescência, o qual envolve a absorção de energia pela parte orgânica do complexo. Esta por sua vez, excita os elétrons do estado singleto fundamental (S_0) ao estado singleto excitado (S_1, por exemplo) [2, 4, 24]. Nesta etapa existem três alternativas:

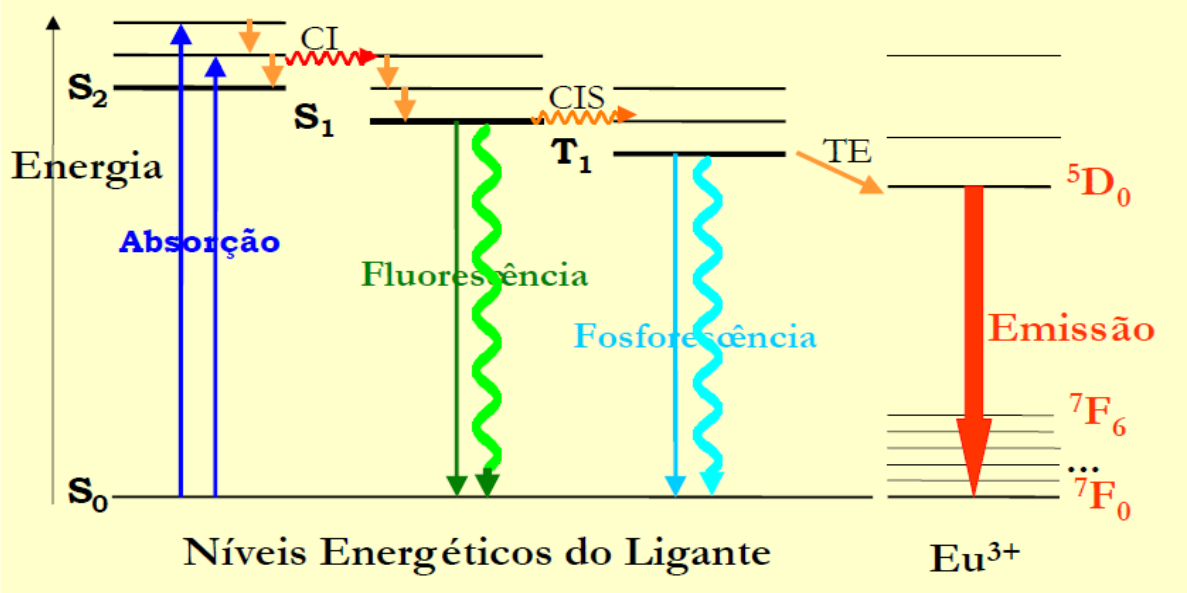


Figura 4. Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} (CI= Conversão interna/ CIS= Conversão intersistema/ TE= Transferência de energia. As setas sólidas indicam a absorção e emissão de energia [2, 4, 51, 60].

i) Fluorescência do ligante: transição direta do estado singleto excitado com decaimento radiativo de S_1 para S_0; a qual resulta em fluorescência de tempo de vida curto. Outra ocorrência seria o decaimento não radiativo de S_1 pelo processo de conversão interna (CI).

ii) Fosforescência do ligante: ocorre o processo de Cruzamento Intersistema (CIS) de S_1 para o estado tripleto (T_1); a partir do qual a excitação pode decair radiativamente para o estado fundamental através de uma transição proibida ($T_1 \rightarrow S_0$); a qual resulta na fosforescência com tempo de vida longo.

iii) Emissão do íon Ln^{3+}: ocorre a transferência de energia (TE) intramolecular do ligante ao estado excitado do íon Ln^{3+} (efeito antena), e os estado excitados do íon são despopulados radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica (por exemplo, Eu^{3+} emite a cor vermelha ~ 615nm, a qual se origina da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) [2, 4, 24, 39, 51, 57, 60-62].

Observa-se que ocorrem os processos radiativo e não radiativo, os quais são devidos à conversão de energia eletrônica em vibracional envolvendo estados excitados de multiplicidade iguais ou diferentes. O processo radiativo que ocorre

entre o primeiro estado excitado e o estado triplete mais baixo é conhecido como conversão intersistema.

Do ponto de vista da luminescência na região do visível os íons Ln^{3+} coordenados têm sido classificados em três grupos [24, 39, 57, 62]:

1) Íons que não apresentam luminescência, tais como La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$), e a apresentam estados excitados em alta energia, Gd^{3+} ($4f^7$);

2) Íons que exibem luminescência intensa por apresentarem níveis de energia abaixo dos estados tripletos dos ligantes e, adicionalmente, apresenta grande diferença de energia entre os níveis excitados e fundamentais (Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+});

3) Aqueles íons, tais como: Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} e Yb^{3+}, cujas intensidades de luminescência são muito fracas devido a grande contribuição dos processos não radiativos resultantes da pequena diferença entre as energias dos estados.

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[Xe]4f^6$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor [1, 31]. O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica [Xe] $4f^6$. O primeiro nível imediatamente superior ao fundamental, ^7F_J, é o $^5D_{J'}$, entre eles são possíveis as transições $^5D_J \rightarrow {}^7F_{J'}$ (J=0, 1, ...6 e J'=0, 1, 2, 3). A Tabela 2 apresenta as regiões de energias para as transições que podem ocorrer em complexos contendo este íon.

Para o íon európio as linhas de emissão são originadas, principalmente, dos níveis de ressonância $^5D_0$ e $^5D_1$ para os vários multipletes do nível fundamental. No entanto, apenas aquelas provenientes do $^5D_0$ são normalmente observadas nos espectros de emissão dos complexos. Este nível emissor $^5D_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico [1, 2, 4, 24, 31, 51, 60], ao contrário, por exemplo, do estado emissor do Tb^{3+} ($^5D_4$) que tem uma degenerescência igual a nove. Portanto, o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ é dado pela regra de (2J+1)- componentes. O número de

bandas associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon Ln^{3+} e pode ser facilmente determinada usando a teoria de grupos [57, 61, 62].

Assim, como o estado $^5D_0$ é não degenerado e totalmente simétrico, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ deve sempre consistir de uma única linha, cuja intensidade ou o seu aparecimento depende exclusivamente da simetria em torno do íon metálico. Esta transição não é observada para simetria octaédrica, mas aparece em alguns complexos devido à falta de centro de simetria. A ocorrência de mais que uma linha nesta região espectral indicará a presença de mais que um sítio do Eu^{3+}, sugerindo a existência de isômeros ou uma mistura de complexos de Európio [1, 24, 31], ou seja, quando um espectro apresenta número de picos maior do que da regra (2J+1)-componentes, isto evidencia ou a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro. Como exemplo, podemos citar os sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda o aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos e estados de densidade fônons. Este último fenômeno resulta na presença de "*bandas satélites*" e é observado principalmente nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, considerando que o nível $^7F_2$ encontra-se na região espectral correspondente as freqüências de estiramentos v(C=O), v(C=C) e v(N=O) presentes nos ligantes orgânicos [1, 2, 4, 31].

O multiplete $^7F_1$ pode se desdobrar no máximo em três (2J+1) componentes [24, 57, 61], na presença de um campo ligante ou de um campo magnético aplicado externamente, e o mecanismo dominante para uma transição radiante $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em sistemas Eu (III) é permitida por dipolo magnético (DM) no "íon livre" (pela regra de seleção, J=0,± 1, excluindo J=J'=0), de modo que sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+}, por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna, podendo fornecer informação detalhada acerca da força do campo ligante e simetria [51, 60].

Tabela 2. Transições e comprimentos de onda que podem ocorrer num espectro de emissão de Eu^{3+} [1, 2, 4, 31].

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA	MECANISMO DOMINANTE
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578-582	DE
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	588-596	DM
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	610-620	DE, DM
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650	DE
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	687-703	---
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	530	DM
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	540	DE
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	560	DM
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	585-588,5	DE
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$	618-629	---
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_5$	510	DM
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_6$	605-610	---

As transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, sendo que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~617 nm), é geralmente dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se grupo o pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico.

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pode exibir no máximo cinco subníveis no campo cristalino ou cinco subníveis Zeeman num campo magnético externamente aplicado, de modo que sua interpretação acerca das perturbações estruturais no íon Eu (III) ainda é relativamente simples. Porém, o maior interesse nesta transição é devido ao seu comportamento hipersensível, isto é, a força do oscilador desta transição é conhecida por ser extraordinariamente sensível às perturbações do campo ligante

ao redor do íon Eu^{3+} [24].

Os tipos de desdobramento e distribuição de intensidade tornam-se progressivamente mais complicados nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ e as correlações espectrais-estruturais ficam muito difíceis de serem obtidas.

As transições $^5D_0$ do Eu^{3+} para vários estados F_J, geralmente, são bem separadas constituindo desta maneira níveis de energia bem definidos, sendo particularmente úteis para interpretação dos sítios de simetria. Logo, a interpretação dos espectros de emissão do composto de Eu^{3+} permite chegar, com base na teoria do grupo, na microssimetria do íon metálico central. A partir das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, geralmente para J=0,1 e 2, observa-se os desdobramentos dos níveis J nas diversas simetrias, podendo-se então sugerir a mais provável entre os 32 grupos pontuais. O número de transições permitidas por dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM) em algumas simetrias, comumente para as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0,1 e 2) do íon Eu^{3+}, previstas por teoria do grupo, estão apresentadas na Tabela 3.

Devido à estrutura dos níveis de energia e à facilidade na interpretação de suas bandas de emissão na região do visível, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas bioinorgânicos, tais como: i) a determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} através do número de bandas relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ii) Constante de ligação dos íons biomolécula-Eu^{3+}, determinada por curvas de titulação e iii) distância doador-receptor (R), normalmente assumindo o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo fraco [1, 2, 31].

Tabela 3. Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J (inteiros) nas várias simetrias (*) [1, 2, 4, 31, 51, 60, 61].

SISTEMA	VALORES DE J					
	0	1	2	3	4	5
1. CÚBICO						
1.1- O_h, O, T_d	1	1	2	3	4	5
1.2- T_h, T	1	1	2(3)	3	4(5)	4(5)
2. HEXAGONAL						
2.1- D_{6h}, D_6, D_{6v}, C_{3v}, D_{3h}, D_3, D_{3d}	1	2	3	5	6	8
2.2- C_6, C_{6h}, C_{3h}, C_3, C_{3i}, S_6	1	2(3)	3(5)	5(7)	6(9)	8(11)
3. TETRAGONAL						
3.1- D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2h}	1	2	4	5	7	8
3.2- C_{4h}, C_4, S_4	1	2(3)	4(5)	5(7)	7(9)	8(11)
4. SIMETRIA MAIS BAIXA						
4.1- D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, C_{1h}, S_2, C_i, C_1	1	3	5	7	9	11

2.3. A IMPORTÂNCIA DOS OXISSULFATOS/OXISSULFETOS/ÓXIDOS DE LANTANÍDEOS

Embora os compostos denominados oxissulfatos ($M_2O_2SO_4$) de metais pesados tenham aparecido recentemente e citados como absorvedores de gases, são extremamente importantes, embora restritos aos oxissulfatos de íons metálicos lantanídeos. A importância dos oxissulfatos está ligada a sua capacidade de reagir com oxigênio quando na presença de uma atmosfera oxidante e de liberar este conteúdo de oxigênio na presença de uma atmosfera redutora. Assim, da mesma forma que poderá ser reduzido na presença de atmosfera redutora, ocorrerá a conseqüente oxidação com atmosfera oxidante.

Utilizando um átomo não-metálico como sítio de oxidação/redução (átomo de S) a conversão se dará:

$$Ln_2O_2SO_4(S^{-6}) \text{ ---------- } Ln_2O_2S\ (S^{-2})$$

O processo citado de conversão é útil para a regulagem da pressão parcial de oxigênio na fase gasosa alcançando uma capacidade de estocagem de 2 mols de O_2. Embora o ciclo de redox reversível do $Ln_2O_2SO_4(S^{-6})$ aconteça às temperaturas entre 700-800 ºC tem sido notado que a cinética de perda de material (em O_2) para produzir o oxissulfeto pode ser influenciada pela temperatura. Isto indica que a faixa de trabalho em termos de temperatura poderá ser ampliada. Esta questão reveste-se de importância, pois o inconveniente da metodologia com os oxissulfatos relativamente aos óxidos (CeO_2- ZrO_2) é exatamente a faixa operacional de trabalho. A melhor faixa operacional para os óxidos de CeO_2- ZrO_2 situa-se entre 500-700 ºC [33, 35, 36].

A maioria dos oxissulfetos (M_2O_2S) sintéticos reportados na literatura contêm um elemento lantanídeo, e são caracterizados como semicondutores de grande gap e suas maiores aplicações são como eficientes hospedeiros para o desenvolvimento de materiais fosforescentes. Assim, eles têm importantes aplicações comerciais, como em telas de intensificação de radiação, tomografia de raios-X computadorizada, armazenamento de oxigênio, e detectores de radiação em imagens médicas [19, 22, 33-36].

Os oxissulfetos de lantanídeos em geral quando especialmente dopados com o íon európio mostram características como alta pureza e granulação fina e uniforme as quais são consideradas importantes do ponto de vista tecnológico [19, 34].

Muitos esforços têm sido estimulados para a síntese de óxidos de lantanídeos, calcogenetos, e fluoretos em nanoescala, devido às estas propriedades diferenciadoras.

Grande parte dos métodos usados na preparação de oxissulfetos envolve a redução dos sulfatos, oxissulfatos ou sulfitos de terras raras com CO, CS_2, H_2S, S ou carvão ativado, que apresentam sérios inconvenientes devido à liberação de produtos gasosos altamente tóxicos. Outro agente redutor utilizado é a atmosfera de H_2 que possibilita algumas vantagens sobre as metodologias industriais, otimizando as condições de trabalho [19, 22, 32-37, 63, 64]. Porém, o fator limitante a este estudo relaciona-se a utilização de um instrumental não compatível e limitado para o objetivo pretendido.

Oxissulfatos ($Ln_2O_2SO_4$) / oxissulfetos (Ln_2O_2S) de lantanídeos (onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) têm sido produzidos a partir da decomposição térmica de sulfatos hidratados de lantanídeos a temperaturas superiores a 800 ° C por 5 horas sob atmosfera dinâmica de N_2 ou ar. Subseqüente redução do $Ln_2O_2SO_4$ preparado sob uma atmosfera dinâmica de H_2 a 800 ° C leva a um oxissulfeto Ln_2O_2S (Ln = La, Nd, Pr e Sm) de fase única. A reversibilidade para alguns oxissulfetos Ln_2O_2S (La, Nd e Sm) pode ser obtida no intervalo de temperatura de 800-900 °C e 2 mols de O_2. Diferentemente, a reoxidação do oxissulfeto Pr_2O_2S (S^{2-}) para oxissulfato $Pr_2O_2SO_4$ (S^{6-}) ocorre em temperaturas <600 º C. Atipicamente, o tratamento térmico de sulfato de cério hidratado sob atmosfera dinâmica de O_2 só produz óxido. [33-36].

A interação direta entre o La^{3+} e os íons de surfatante aniônico difenil-4-amina sulfonato (DAS) já foi estudada [46]. O íon La^{3+} interage diretamente com as cargas negativas e parciais dos átomos de oxigênio do grupo sulfonato. Sob tratamento térmico e controle da atmosfera, este efeito será suficientemente aprimorado para permitir que o sítio redox S^{6+} de $M_2O_2SO_4$ seja reduzido para S^{2-}, para dar M_2O_2S [33, 35, 36, 46].

Oxissulfetos de lantanídeos (Ln_2O_2S, Ln = Sm, Eu) também podem ser obtidos

diretamente por tratamento térmico dos óxidos Ln_2O_3 a 573 K 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 [33, 34].

Leskelä e Niinistö [65] obtiveram oxissulfeto de európio pela decomposição térmica do $Eu_2(SO_3)_3.3H_2O$ em monóxido de carbono a temperatura de 900ºC. Os produtos finais do processo de redução foram sulfeto de európio, EuS, e oxissulfeto de európio, Eu_2O_2S. A faixa de temperatura adequada para a obtenção de Eu_2O_2S foi 700-850ºC.

Além disso, nanocristais de Eu_2O_2S têm sido produzidos a partir da decomposição térmica do Eu [(phen)-$(ddtc)_3$] (onde phen= fenantrolina e ddtc = dietilditiocarbamato) utilizando como oxidante O_2 durante o processo de nucleação e crescimento dos nanocristais Eu_2O_2S. Na ausência de condições de proteção, a morfologia do Eu_2O_2S pode ser modulada por meio de seleção de surfatante [19].

A decomposição térmica dos oxissulfetos de lantanídeos (excluindo Ce e Pr) em ar já foi estudada [66]. Os oxissulfetos são oxidados para oxissulfatos entre 600 e 900ºC e a fase oxissulfato, que é instável em altas temperaturas, se decompõe em óxido. A estabilidade do oxissulfato e sua temperatura de decomposição diminuem 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. Eick relatou que oxissulfeto de samário oxida em uma única etapa para oxissulfato, $Sm_2O_2SO_4$. Esta reação exotérmica ocorre com um aumento de massa na região de aproximadamente 630-930ºC e a nova fase oxissulfato decompõe quando aquecida a 1000ºC aproximadamente. Hale relatou que entre 600-1000ºC oxissulfato de neodímio oxida à semelhança oxissulfato, que então se decompõe em óxido a temperaturas superiores a 1200ºC. Haynes e Brown publicaram dados de termogravimetria sob atmosfera de ar para os oxissulfetos utilizados como materiais de fósforo: oxissulfetos de lantânio, gadolínio, lutécio. A oxidação ocorre em 510-910ºC do lantânio, do gadolínio entre 470-815, 635-856ºC para lutécio. Os oxissulfatos então se decompõem em óxidos e a decomposição está completa acima de 1400, 1305, 965ºC respectivamente. Haynes e Brown, bem como Baybarz et al observaram que a oxidação não é concluída antes da decomposição começar.

2.4. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, a partir dos quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera especificada. Em um sistema de análise térmica, a amostra é colocada em uma ambiente, no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo [67-69].

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 5 ilustra os diferentes tipos de materiais que podem ser estudados e a Figura 6 ilustra os diferentes estudos que podem ser realizados [24, 50].

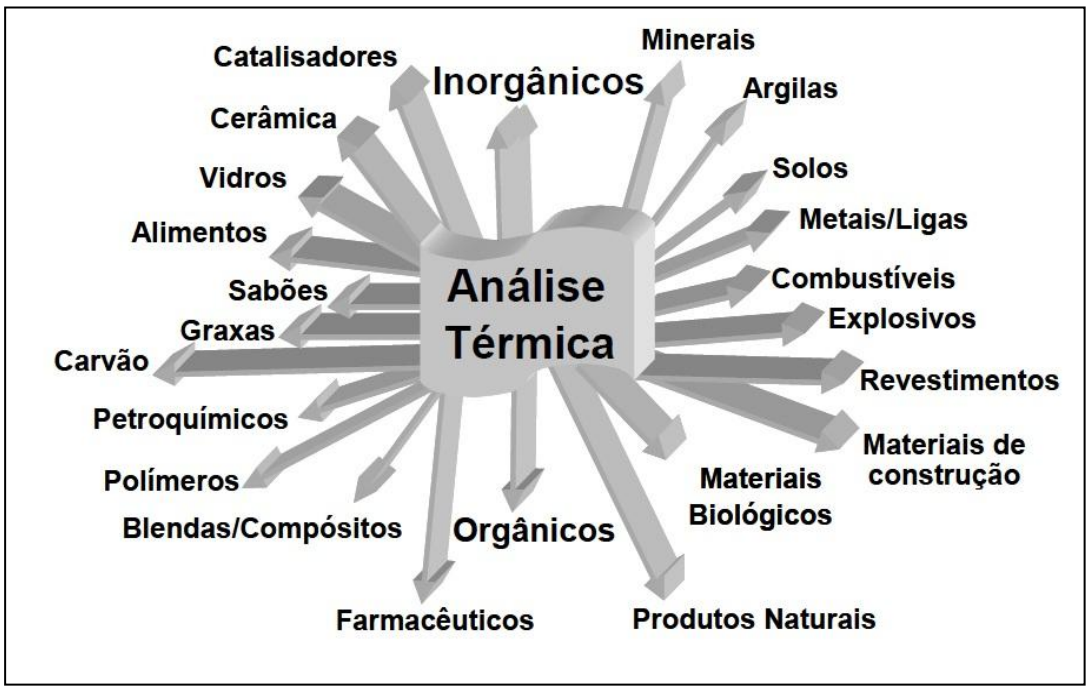


Figura 5. Diferentes tipos de materiais que podem ser estudados por análise térmica.

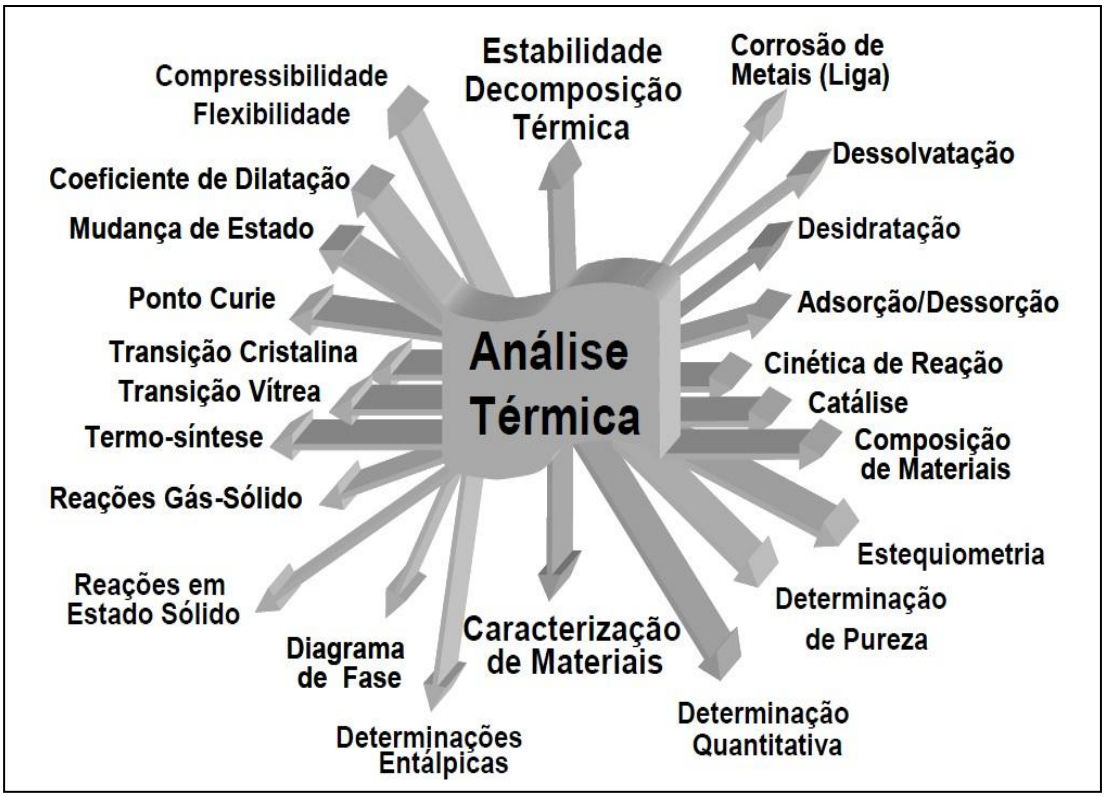


Figura 6. Possibilidades de estudos a serem desenvolvidos por análise térmica.

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 [67-69].

Existem também outras técnicas para medidas de outras propriedades físicas, que podem ser empregadas. Na Tabela 4 são apresentadas propriedades físicas medidas por análise térmica, as técnicas derivadas e as abreviaturas recomendadas pela Confederação Internacional de Análise térmica e Calorimetria (ICTAC) para identificá-las [69].

Tabela 4. Classificação das principais técnicas termoanalíticas.

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

(*) *Quando o programa de temperatura for em resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento.*
(**) Duas modalidades: DSC com compensação de potência e de fluxo de calor.

Aqui serão utilizadas as técnicas de termogravimetria/termogravimetria derivada e a calorimetria exploratória diferencial.

2.4.1. 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, permitindo estabelecer a faixa de temperatura referente a composição

química definida ou as temperaturas em que começam a 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 7 ilustra o perfil termogravimétrico obtido em cada caso.

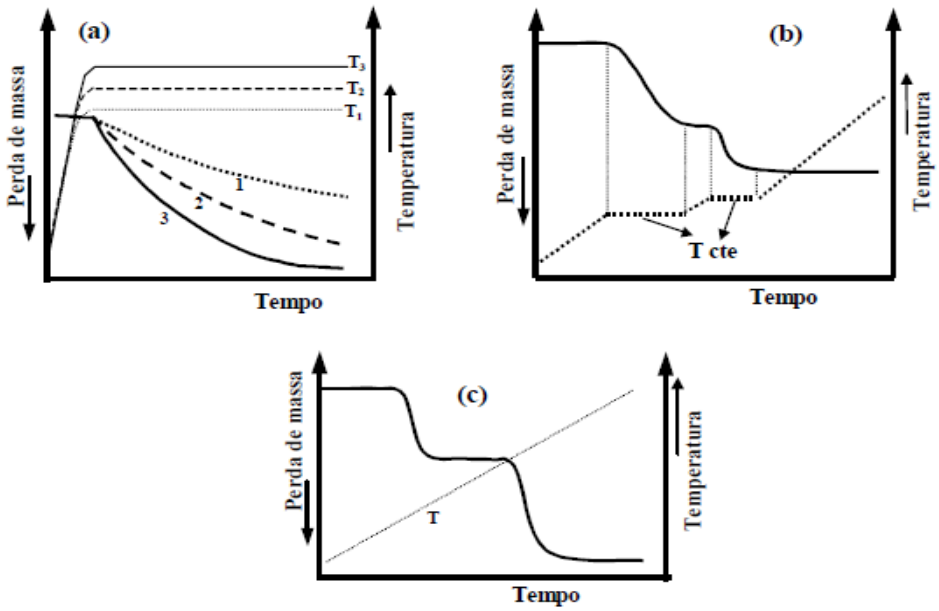


Figura 7. Demonstração dos perfis das curvas TG: a) TG isotérmica, b) TG quase-isotérmica e c) TG dinâmica ou convencional.

As curvas obtidas em uma análise termogravimétricas através do método dinâmico (Figura 7c) podem ser utilizadas, por exemplo, em complexos para estimar a

quantidade de ligante liberado em uma determinada etapa e também do resíduo procedente dessa etapa. 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 pelas amostras proporcionais às áreas picos. Além disso, através da curva DTG, pode-se visualizar melhor o início e térmico de um processo de decomposição térmica [24, 50].

2.4.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) permite avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma determinada amostra durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra diferencial dá ênfase àquelas medidas que envolvem tanto a própria substância como um material referência termicamente estável.

O DSC é uma técnica procedente do DTA, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

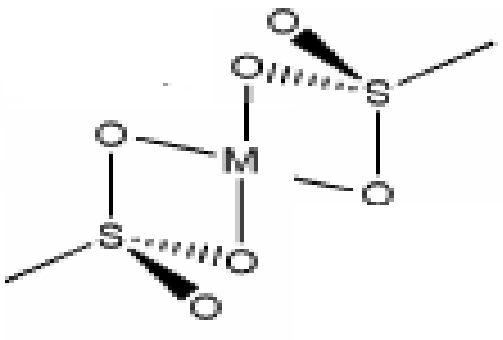
De acordo com o método de medição utilizado tem-se o DSC com compensação de potência (desenvolvido pela Perkin Elmer) e o DSC com fluxo de calor (desenvolvido por outra empresa).

O que vem a diferir nos dois métodos é, principalmente, a maneira como eles apresentam os resultados. No DSC com compensação de potência adotou-se a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H>0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente. Além do mais, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado da diferença da temperatura entre a amostra e a referência; enquanto no DSC com compensação de potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência [50, 69].

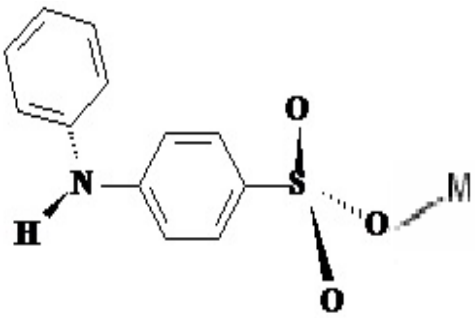
A partir desta técnica, pode-se acompanhar e quantificar alterações físicas ou químicas da amostra, tais como mudança de estado físico (fusão, ebulição),

transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição, de oxi-redução, etc.

Do ponto de vista prático, a distinção entre o DTA e o DSC está no sinal do instrumento. No DTA este sinal é proporcional a diferença de temperatura e no DSC na potência térmica diferencial. Além do mais, o equipamento do DTA permite operar com uma temperatura de 1500ºC enquanto que no DSC o limite é de 700ºC [24, 50].



CAPÍTULO 3. ATIVIDADES EXPERIMENTAIS



3.1. SOLVENTES E REAGENTES

Para as sínteses foram utilizados óxido de európio, difenil-4-amina sulfonato de sódio, nitrato de bário, ácido sulfúrico e etanol, obtidos comercialmente. O etanol foi tratado de acordo com o procedimento descrito nas referências [1, 70, 71].

O sulfato de európio hidratado e a difenil-4-Amina sulfonato de bário são matérias primas fundamentais no processo de síntese dos compostos deste trabalho. A difenil-4-amina sulfonato de bário foi preparada a partir da difenil-4amina sulfonato de sódio (Proquímicos) e o sulfato de európio hidratado a partir do óxido de európio (99,9% de pureza, Sigma).

As demais substâncias utilizadas nas diversas fases do desenvolvimento experimental, tais como: reagentes, solventes, etc. e também suas aplicações diretas com as respectivas procedências, encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Relação das matérias-primas utilizadas no trabalho.

Matéria prima	*Aplicação*	*Procedência*
Óxido de európio (Eu_2O_3)	Preparação do sulfato de európio	Sigma Chemical Company Inc.
Difenil-4-amina sulfonato de sódio (NaDAS)	Preparação do ligante	PROQUÍMICOS
Acetato de sódio	Titulação complexométrica	IMPEX
Ácido sulfúrico	Preparação do sulfato de európio	VETEC
Alaranjado de ortoxilenol	Titulação complexométrica	MERCK
Brometo de potássio	Obtenção dos espectros de infravermelho	Aldrich Chemical
Cloreto de cálcio anidro	Dessecante	VETEC
EDTA	Titulação complexométrica	J. G. Baker
Etanol	Solvente	VETEC
Nitrato de bário	Preparação do sal difenil-4-amina sulfonato de bário	VETEC
Piridina	Titulação complexométrica	MERCK

3.2. PREPARAÇÕES

3.2.1. PREPARAÇÃO DO SULFATO DE EURÓPIO

O sulfato de európio (III) hidratado foi preparado adicionando-se ácido sulfúrico concentrado, em quantidade estequiométrica, a uma suspensão aquosa, com um pequeno excesso, do respectivo óxido, mantidos sob aquecimento em banho-maria. A solução obtida foi concentrada e, em seguida, cristalizada a temperatura ambiente. Os sais secos foram transferidos para frascos de vidro e mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro [37].

3.2.2. PREPARAÇÃO DO LIGANTE: $Ba(DAS)_2$

A preparação da difenil amina sulfonato de bário baseia-se na reação entre a difenil-4-amina sulfonato de sódio (NaDAS) e o nitrato de bário.

O método de síntese deste ligante está bem descrito [18, 46] e consiste na preparação de uma solução aquosa, a quente, do respectivo sal difenil amina sulfonato de sódio diluído a um volume de aproximadamente 200 mL até total solubilização, sob agitação. A solução resultante foi aquecida até 70ºC e a seguir adicionou-se nitrato de bário lentamente. Manteve-se o aquecimento, sob agitação, por um período de 12 horas para garantir a reação total. O precipitado foi deixado em repouso para sedimentação e em seguida filtrou-se a solução. Logo após lavou-se o retido no filtro, com água deionizada. O sal obtido foi seco em um rota evaporador e armazenado em frasco de vidro, mantendo em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

3.3. CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. ANÁLISES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os ligantes e complexos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

3.3.2. ANÁLISE QUANTITATIVA DE ÍON LANTANÍDEO TRIVALENTE

Para este fim utilizou-se metodologias apresentadas por Lyle & Rahman (faixa de pH entre 5,8 a 6,4) observando-se a proposta de Osório & Feitosa que alerta quanto a quantidade de solução tampão a ser empregada [24, 72, 73].

A determinação quantitativa de íon Ln^{3+} nos complexos foi feita através da titulação complexométrica utilizando EDTA (10^{-2} $mol.L^{-1}$) como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador (solução 1% em peso). Pesou-se aproximadamente 20 mg do complexo o qual foi dissolvido em água seguido da adição de 1 gota de piridina, 3 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio com pH = 5,8 e 3 gotas do indicador [24, 72, 73]. Nessas condições iniciais a solução de cor vermelha atinge uma coloração amarela no ponto de viragem da titulação.

3.3.3. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos como também dos seus produtos de decomposição térmica foram registrados na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} no instrumento Jasco IR-700 e Midac Prospect FTIR (scan number=16, smooth = 60% e linha de base não corrigida) usando pastilha KBr. Estas análises foram feitas no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo e no Labpetro-UFES.

3.3.4. ANÁLISE TÉRMICA

3.3.4.1. TERMOGRAVIMETRIA/TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

Os experimentos referentes aos estudos termoanalíticos foram executados por equipamentos de análise térmica do LATIG do Instituto de Química da USP.

Nas investigações termogravimétricas foram empregadas termobalanças, modelo TGA-51, marca SHIMADZU. A detecção de variação de massa das termobalanças marca SHIMADZU é de ±1 µg, com precisão de ±1% e pode operar com capacidade máxima de 200 mg e possui um forno que permite aquecimento da temperatura ambiente até 1500ºC. Para o estudo de decomposição térmica, neste instrumento, utilizou-se cadinho de platina, atmosferas dinâmicas de ar comprimido, N_2, misturas gasosas de Ar com H_2. Fixou-se a razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1} como condição de trabalho. As massas utilizadas das amostras foram de aproximadamente 30 mg com vazão dos gases de 50 mL.min^{-1}. Antes da execução dos experimentos, obteve-se a curva TG do cadinho vazio (curva em branco) para correção de linha base [74].

3.3.4.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A célula DSC-50 marca SHIMADZU permite avaliar o comportamento térmico de uma amostra a partir da temperatura ambiente até 650ºC. Neste trabalho, o DSC foi empregado apenas no estudo do processo de desidratação. Para isso, utilizou-se cápsula de alumínio aberta, atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL.min^{-1}), intervalo de temperatura de 30 a 600ºC, massa de amostra em torno de 2 mg e razão de aquecimento de 10C.min^{-1}. O equipamento foi previamente calibrado usando índio metálico de pureza 99,99% com ponto de fusão em 156,6 ºC e ΔHº de 28,59 J/g e zinco metálico de pureza de 99,99% com ponto de fusão em 419,6 ºC [75].

3.3.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, MÉTODO DO PÓ

Os difratogramas de raios X para os produtos tratados termicamente em um intervalo de operação correspondente de 25 a 1000ºC (razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}) e dos intermediários da decomposição térmica, foram obtidos em um

difratômetro Rigaku 4053A[3] equipado com proporcional contador e discriminador de altura de pulso usando radiação CuKα (α = 1.5418Å). Estas medidas foram feitas no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo e pelo professor do Laboratório de Altas pressões (PRESLAB) do Departamento de Física da UFES.

3.3.6. ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) dos complexos sulfonatos de európio foram registrados à temperatura ambiente (~298 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (~77 K) no intervalo espectral de 250 a 750 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2, modelo FL212 do Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEB-f) do IQ-USP, com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5^{o} (face frontal). Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F. Todas as medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando as fendas de 6,0 mm e 2,0 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente.

3.3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia das amostras na forma de pó foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips modelo XR-30 do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Tecnológico da UFES. As amostras na forma de pó foram dispersas em um suporte apropriado, contendo uma fita de carbono aderente. Posteriormente, essas amostras dispersas no suporte foram recobertas com ouro a fim de minimizar os problemas de cargas. As figuras de MEV apresentadas foram obtidas com aumento de 5.000 e 15.000 vezes, para fins de comparação dos compostos preparados.

3.4. SÍNTESES DE SULFONATOS DE LANTANÌDEO

O método comum de obtenção de sulfonatos de lantanídeos baseia-se na reação entre o hidroxicarbonato de lantanídeo (obtido a partir do óxido de lantanídeo) e o ácido sulfônico (neste caso, o ácido difenil-4-amina sulfônico- HDAS) como mostrado a partir do fluxograma da Figura 8 [24].

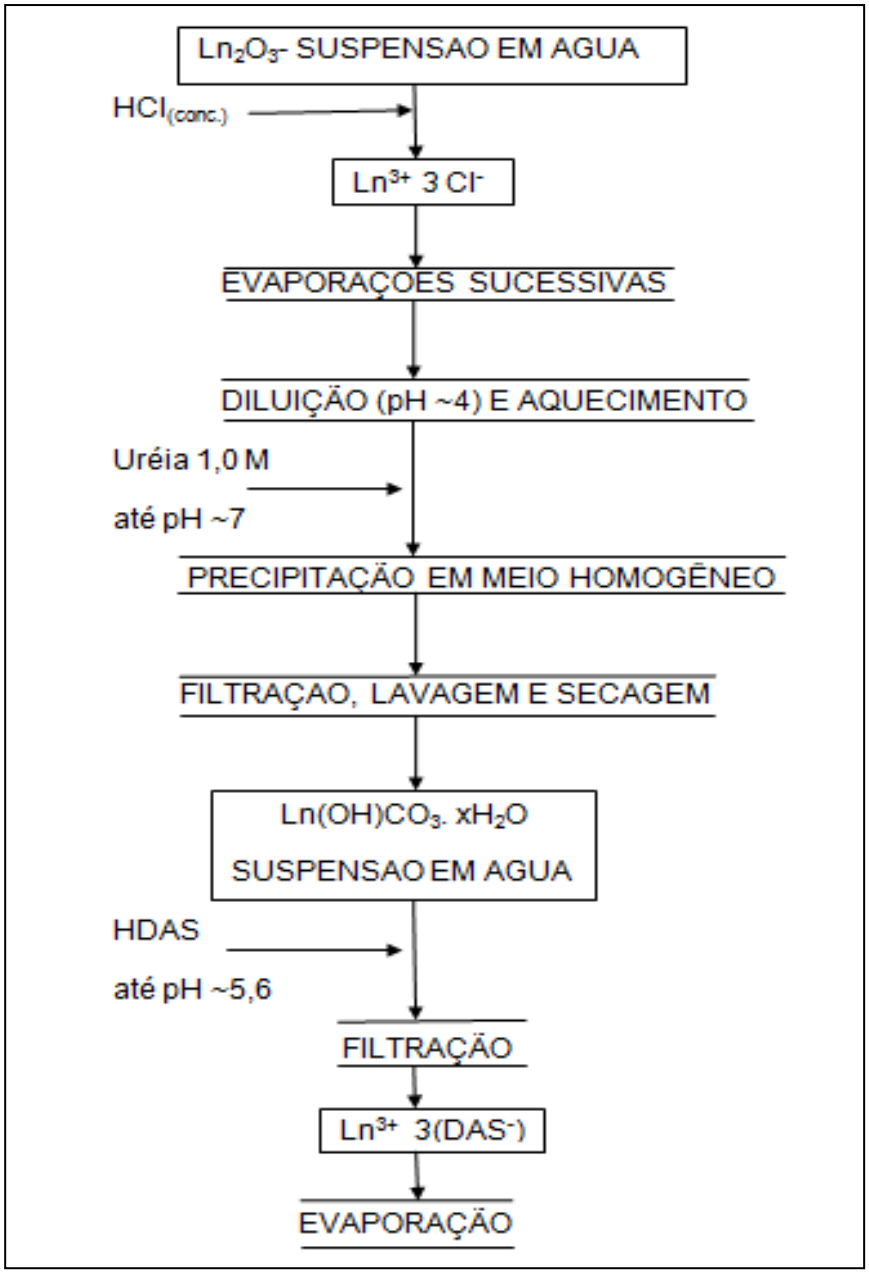


Figura 8. Fluxograma da rota de síntese dos difenil-4-amina sulfonato de európio a partir do óxido e o ácido difenil-4-amina sulfônico (HDAS).

No trabalho uma metodologia alternativa para a obtenção desses sais foi utilizada e o fluxograma de síntese está ilustrado na Figura 9. O método aqui empregado consiste na reação entre o ligante difenil-4-amina sulfonato de bário ($Ba(DAS)_2$) e o sulfato do metal. Este método já foi relatado [18, 46, 76] nas sínteses dos sulfonatos de ferro, cério e samário. Nestas, além da precipitação de sulfato de bário como indicativo da reação, também houve mudança de cor da solução para o cério, de amarelo para violáceo, e para o ferro, de vermelho para azul. Nestes casos ocorreu a redução dos íons cério (IV) para cério (III) e ferro (III) para ferro (II) em solução aquosa, estando ambos, à temperatura ambiente, na forma sulfato.

A síntese envolve a adição lenta de uma solução aquosa do sulfato hidratado de európio a uma solução de $Ba(DAS)_2$, contida em um balão de 1L sob aquecimento a 70ºC, sob atmosfera inerte, ausência de luz e com constante agitação até precipitação total de $BaSO_4$. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas. Separou-se o sobrenadante do sulfato de bário por filtração a pressão reduzida, transferindo-o a outro balão, sob atmosfera inerte. O volume da solução contida no balão foi reduzido até total secura.

A síntese dos dois compostos, A e B, por este método, é idêntica, diferenciando-se apenas pelo meio reacional. No caso do composto A, o ligante $Ba(DAS)_2$, preparado a partir de NaDAS, é dissolvido numa solução aquosa, enquanto na síntese do composto B, ocorre a adição de etanol à solução aquosa, formando uma solução de proporção 7:1 água: etanol.

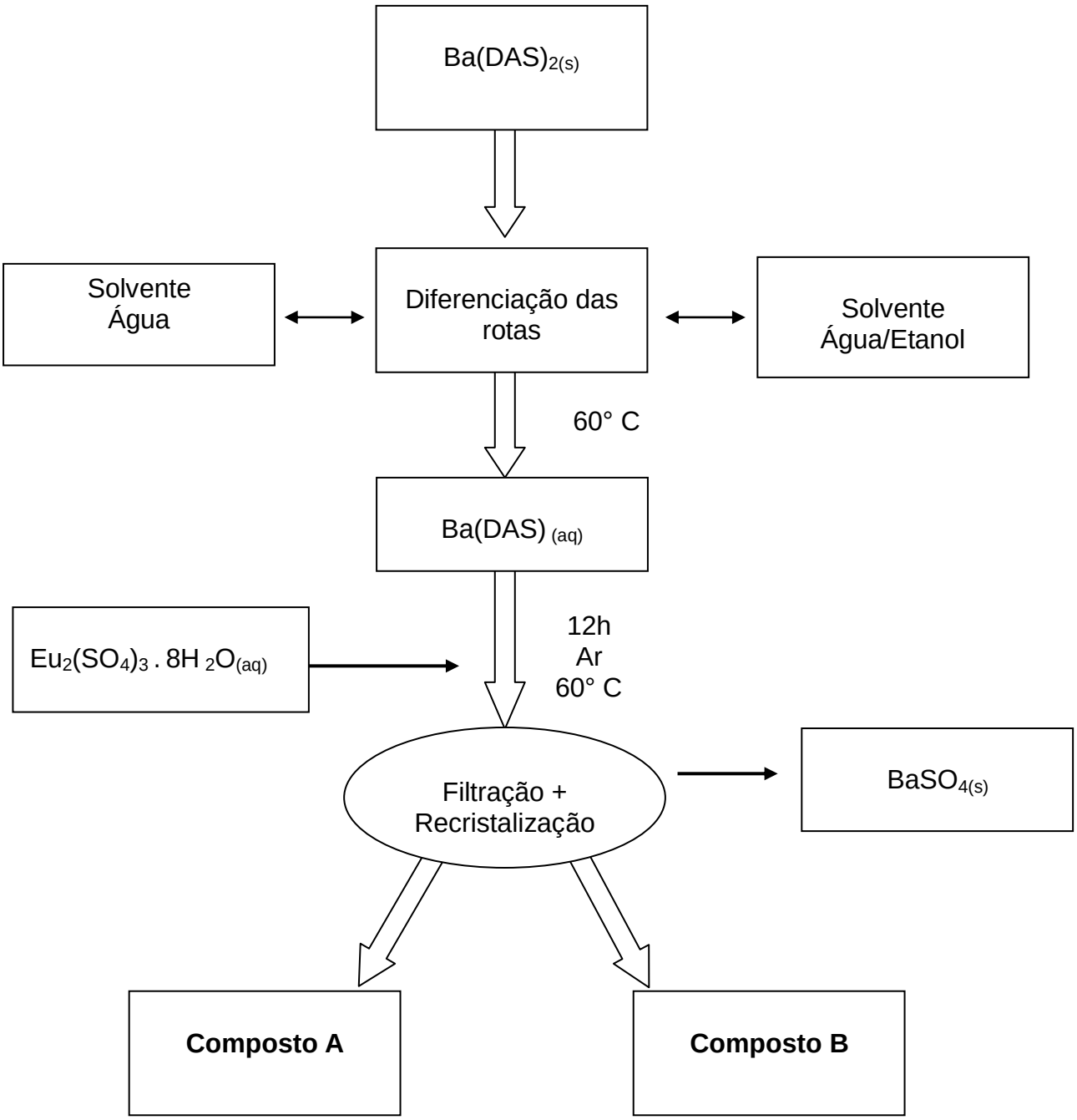
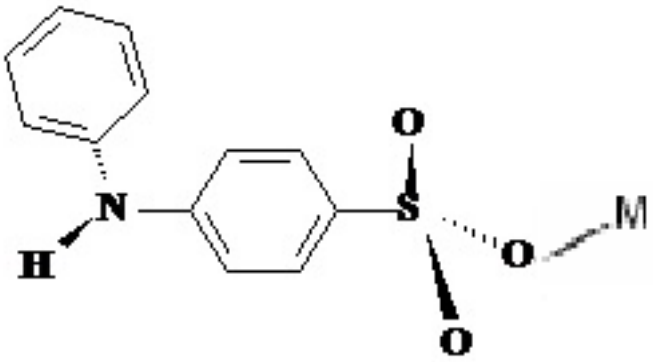


Figura 9. Fluxograma da síntese dos complexos de európio a partir do sulfato de európio e difenil-4-amina sulfonato de bário.



CAPÍTULO 4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4. 1. ASPECTOS GERAIS E A ESTEQUIOMETRIA DOS COMPOSTOS

De acordo com os métodos de síntese, descritos anteriormente, os compostos foram obtidos a partir da reação entre $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ e a $Ba(DAS)_2$ em meio aquoso (composto A) e em meio aquoso/etanólico (composto B) na proporção água/etanol 7:1 que segundo Machado et al [18, 46] é a mais adequada para o ligante.

A primeira diferença notada devido à presença do álcool foi a maior solubilidade do $Ba(DAS)_2$ nesse meio do que somente em água, implicando na diminuição do volume de solvente a ser utilizado.

Nestas reações entre o $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ e $Ba(DAS)_2$ ocorre a formação de precipitado de sulfato de bário, visualmente perceptível. A obtenção dos compostos está baseada na seguinte reação:

$$Eu_2(SO_4)_3.8H_2O_{(aq)} + 3\ Ba(DAS)_{2(aq)} \rightarrow 2\ [Eu\ (DAS)_3.\ xH_2O]_{(l)} + 3BaSO_{4\ (s)}$$

Independente do meio reacional utilizado observou-se que os sólidos obtidos apresentaram a cor amarela diferente da cor dos reagentes utilizados (brancos). Aparentemente, esses sais mostraram-se não higroscópicos.

A estequiometria dos compostos foi definida por titulação complexométrica com EDTA, procedimentos microanalíticos usuais e apoiada em dados termogravimétricos, obtidos em atmosfera dinâmica de ar. Estes resultados permitiram sugerir as seguintes fórmulas: para o composto A, $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ (MM= 1022,87 $g.mol^{-1}$) e para o composto B, $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$ (MM=986, 84 $g.mol^{-1}$).

Os resultados, apresentados na Tabela 6, obtidos por complexometria com EDTA para %Ln, análise elementar para %C, %H e %N, estão de acordo com os cálculos teóricos para a estequiometria proposta e os resultados de TG/DTG.

Tabela 6. Resultados de análise elementar para os sulfonatos de európio.

	% C	% H	% N	% Eu	%$Eu_2O_2SO_4$
Eu $(C_{12}H_{10}NSO_3)_3$. 7 H_2O	42,27	4,30	4,11	14,86	21, 12
Composto A	**42,62**	**4,25**	**4,15**	**14,61**	**21,19**
Eu $(C_{12}H_{10}NSO_3)_3$. 5 H_2O	43,81	4,06	4,26	15,40	21,89
Composto B	**43, 02**	**4,03**	**4,45**	**15, 61**	**21,75**

4.2. CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta de grande valia para elucidação e compreensão da estrutura dos sulfonatos. A interpretação dos espectros fornece informação a respeito da coordenação ao centro metálico e quais átomos do ânion participam da ligação. Além disso, é possível verificar a presença de água ou outro solvente na estrutura dos compostos através das bandas características das espécies.

Estudos sistemáticos relatados por *Schreiber* de compostos orgânicos, dentre eles os ácidos p-toluenossulfônico, benzenossulfônico e etanossulfônico obtidos em acetonitrila mostraram que todos os compostos que contêm o grupo SO_2 têm absorção na região entre 1120 a 1300 cm^{-1}, podendo ser dividido em duas partes. A primeira, estendendo de 1120 a 1160 cm^{-1}, característica dos sulfonos e a segunda compreendendo a faixa de 1160 a 1200 cm^{-1}, característica dos ácidos sulfônicos, sulfúrico e seus derivados. No entanto, nada foi indicado para quaisquer outras bandas [24].

Colthup sugeriu as regiões de 1200-1150 cm^{-1}, 1080-1010 cm^{-1}e 700-600 cm^{-1} para as três bandas de absorção do grupo sulfônico HSO_3. Apresentando como características as zonas de absorção entre 1190-1170 e 1060-1040 cm^{-1} para doze

ácidos sulfônicos, *Haszeldine & Kidd* não encontraram muita diferença entre os ácidos e os seus sais. *Anderson et al* apresentam espectros no infravermelho de alguns derivados sulfonados do tolueno, atribuindo ao grupo sulfônico absorção na região de 1180-1175 cm^{-1} e 695-670 cm^{-1}. De todos os limites apresentados pelos diferentes autores, são os de *Colthup* os mais amplos, visto referirem-se a um grupo mais variado de derivados sulfônicos. Os valores de *Tipson* para alguns ácidos sulfônicos hidratados encontram-se dentro desta ampla faixa [24, 50].

No presente trabalho foram analisados os espectros dos sulfonatos de európio, compostos A e B e também os espectros do $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ e do ligante, $Ba(DAS)_2$, Figura 10 e Figura 11. As frequências de absorção mais importantes como também as atribuições das bandas estão listados nas Tabelas 7 e 8.

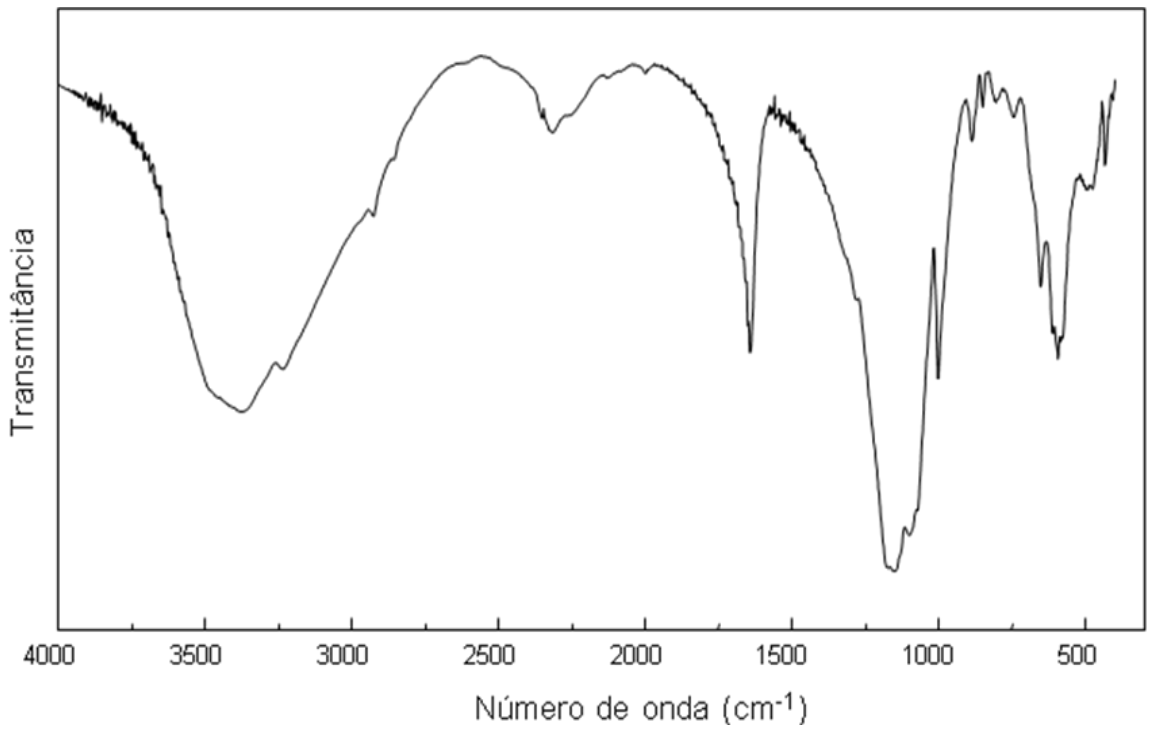


Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do sulfato de európio.

Tabela 7. Atribuições das principais bandas identificadas no espectro de absorção na região do infravermelho do composto $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$.

Atribuição	Número de Onda cm^{-1}
ν O-H	3383
δ O-H	1643
ν O=S=O	1162
ν S-O	1000
δ S-O	582
Ln–O	488

O espectro de absorção na região do infravermelho do sulfato de európio indica a presença de uma banda forte entre 1140-1170 cm^{-1}, outra em 1140-1090 cm^{-1} e uma banda fraca em 1000 cm^{-1}, características de sulfatos. As bandas de freqüência mais altas são atribuídas ao v_{SO}, onde três dos átomos de oxigênio estão ligados ás moléculas de água. A banda de freqüência mais baixa corresponde ao v_{SO} ao quarto átomo de oxigênio que não se encontra ligado à água, sugerindo que esteja coordenada ao metal. Numa análise mais apurada do espectro infravermelho observa-se uma banda característica correspondente a ligação metal-oxigênio (Ln-O), em 488 cm^{-1}. E estes resultados confirmam a interação desta espécie com o cátion Eu^{3+}, conforme mostra a Figura 10. Outra evidência confirmando que o sulfato foi obtido na forma hidratada é a presença de bandas na região de 3178-3428 cm^{-1} e 1600-1649 cm^{-1} referentes, respectivamente, às vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da água. Esta banda correspondente ao v_{OH} é contínua, larga e de intensidade média/forte, evidenciando a presença de água de cristalização [18, 46, 37, 77-79].

A Figura 11 mostra os espectros no infravermelho para o ligante ($Ba(DAS)_2$) e para os sulfonatos, $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ e $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$.

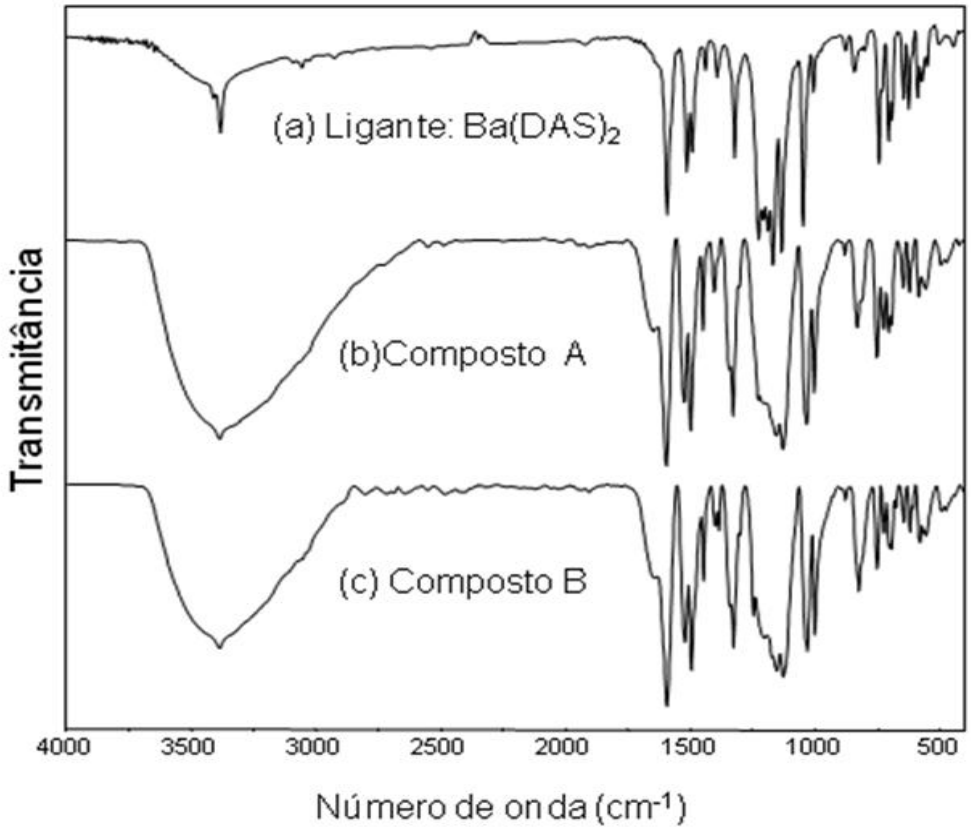


Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante ($Ba(DAS)_2$) e dos sulfonatos, $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$ e $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$.

Observa-se que os espectros dos compostos A e B são similares entre si e esta similaridade é também observada comparando-se estes com o espectro do material de partida.

A presença de bandas nas regiões de 3178-3428 cm^{-1} e 1600-1649 cm^{-1} referentes, respectivamente, às vibrações de estiramento e de deformação do grupo OH da água, confirmam que os compostos foram obtidos na forma hidratada. As bandas de estiramento, por serem contínuas, largas e de intensidade média, sugerem a presença de água de cristalização [24, 37]. Este fato é evidenciado pelos dados das curvas TG/DTG e DSC, e será discutido posteriormente.

A Tabela 8 apresenta as atribuições das bandas do espectro no infravermelho dos compostos.

Tabela 8. Atribuição das principais bandas identificadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante e dos sulfonatos sintetizados [18, 46, 77-79].

Atribuição	**$Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$**	**$Ba(DAS)_2$**	**$Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$**
Estiramento C = C	$1521_{(F)}$	$1517_{(F)}$	$1521_{(F)}$
	$1496_{(F)}$	$1496_{(F)}$	$1496_{(F)}$
	$1401_{(m)}$	----------	$1401_{(m)}$
Bending CH_3 Simétrico	$1385_{(f)}$	$1376_{(f)}$	----------
Estiramento C-N	$1327_{(vs)}$	$1325_{(w)}$	$1326_{(F)}$
	1341	---------	1341
Estiramento C_{ar}-N	1598 (F)	$1598_{(F)}$	$1592_{(F)}$
Estiramento assimétrico O=S=O	$1247_{(o)}$	$1229_{(o)}$	$1225_{(o)}$
	$1202_{(o)}$	$1210_{(o)}$	$1205_{(o)}$
	----------	$1192_{(o)}$	----------
	$1173_{(F)}$	$1172_{(F)}$	----------
	$1154_{(F)}$	----------	$1153_{(F)}$
	$1128_{(F)}$	$1137_{(F)}$	$1128_{(F)}$
Estiramento simétrico O=S=O	$1032_{(F)}$	$1051_{(F)}$	$1033_{(F)}$
Bending C-H Aromático	$1002_{(F)}$	$1008_{(f)}$	$1003_{(o)}$
	$827_{(m)}$	$843_{(F)}$	$831_{(f)}$

As bandas mais importantes no espectro no infravermelho são aquelas atribuídas ao grupo sulfonato. Com a formação dos compostos, as bandas de 1229, 1210 e 1051 cm^{-1} no espectro do ligante $Ba(DAS)_2$, associadas ao duplo estiramento assimétrico e ao estiramento simétrico, respectivamente, do grupo sulfonato (S=O), são deslocadas para 1247, 1202 e 1032 cm^{-1} para o composto A, e no espectro do composto B aparece em 1225 e 1205 e outra em 1033 cm^{-1}.

As bandas de 1172 e 1192 cm^{-1} do ligante, referentes ao estiramento assimétrico S=O também apresentam mudanças. A primeira aparece no espectro do composto A

em 1173 cm^{-1} e para o composto B esta não aparece, enquanto a segunda desaparece nos espectros de ambos os compostos. Todas as bandas no espectro infravermelho obtidas estão em boa concordância com os resultados previamente reportados e confirmam a identidade dos sulfonatos sintetizados [18, 46, 78, 79].

Como o ânion pode-se ligar ao centro metálico de vários modos (mono, bidentado, etc.), a espectroscopia de absorção na região de infravermelho foi utilizada com o objetivo de tentar obter informações estruturais mais detalhadas sobre a natureza da coordenação.

Os espectros dos compostos por serem semelhantes a aquele do ligante livre, apresentando desdobramentos e deslocamentos de bandas, evidenciam a complexação e sugerem mais de um modo de coordenação com o cátion metálico para o composto A, permitindo sugerir que a coordenação ocorre através de dois átomos de oxigênio do grupo sulfonato, ou seja, de forma bidentada. Já o espectro do composto B, sugere que a coordenação ocorre através de um átomo de oxigênio, isto é, se coordena de forma monodentada. No entanto, esta distinção entre os diferentes modos de coordenação do ânion não tem sido esclarecida nos dados de literatura.

4.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+}

4.2.2.1. ESPECTROS DE EXCITAÇÃO

O estudo da fotoluminescência dos sulfonatos de európio, neste trabalho, foi realizado com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (~298 K) e do nitrogênio líquido (77 K). Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 614 nm), Figuras 12-15. É importante ressaltar que houve diferenças entre os espectros registrados a 298 e 77K, principalmente devido à presença da banda atribuída à transição permitida $S_o \rightarrow S_1$ pertencente ao ligante (~290nm) no espectro a 298 K, Figuras 12 e 14, enquanto a 77K (Figuras 13 e 15), a intensidade desta diminui consideravelmente ou não aparece, indicando que o abaixamento da temperatura altera o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+}.

As Figuras 12 a 15 mostram os espectros de excitação dos sulfonatos de európio. Nota-se nos espectros uma banda larga, com máximos em torno de 290 nm, atribuída à transição permitida $S_o \rightarrow S_1$ pertencente ao ligante difenil-4- amina sulfonato ($C_{12}H_{10}NSO_3^-$). Pode-se ainda observar bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} relativas às transições eletrônicas $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (365 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, (394 nm), $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (525 nm).

De um modo geral, é observado nos espectros de excitação que as bandas intraconfiguracionais 4f do íon európio apresentam maior intensidade que a banda de absorção do ligante, indicando o pequeno potencial do ligante em atuar como antena no processo de transferência de energia Ligante-Eu^{3+}.

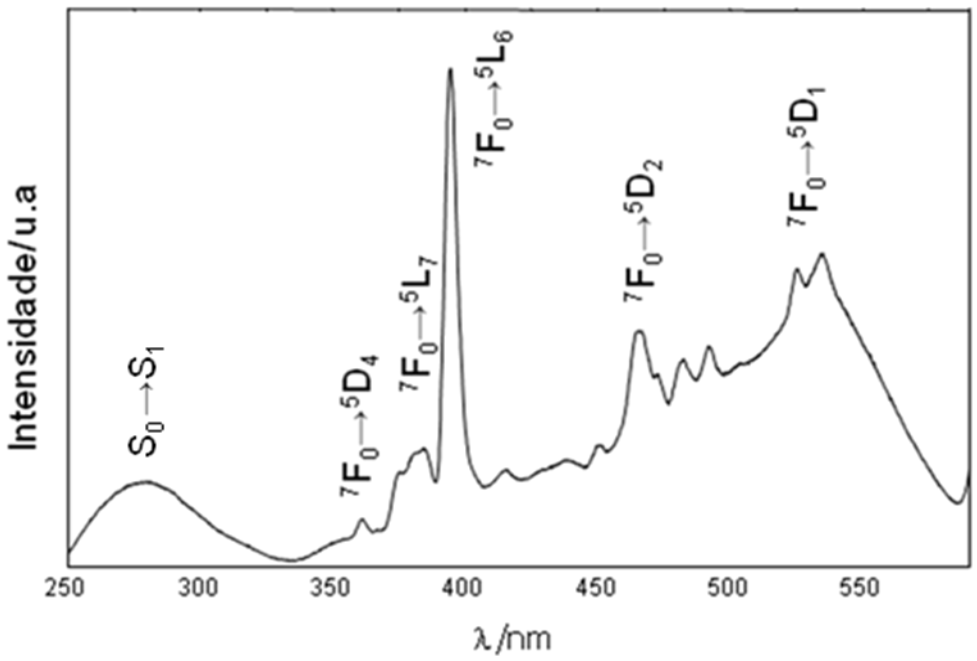


Figura 12. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 298K.

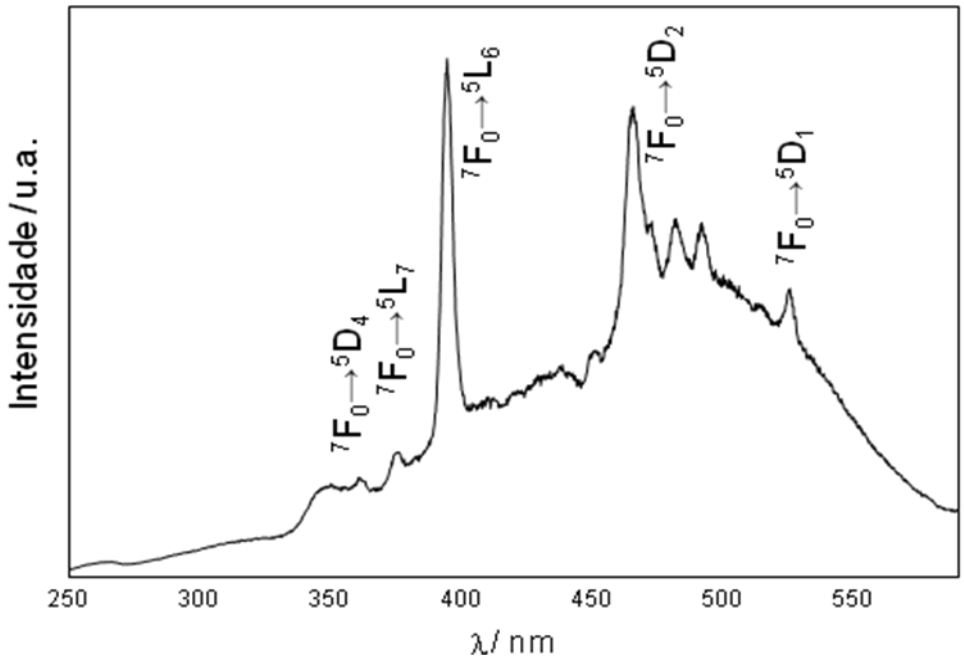


Figura 13. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 77K.

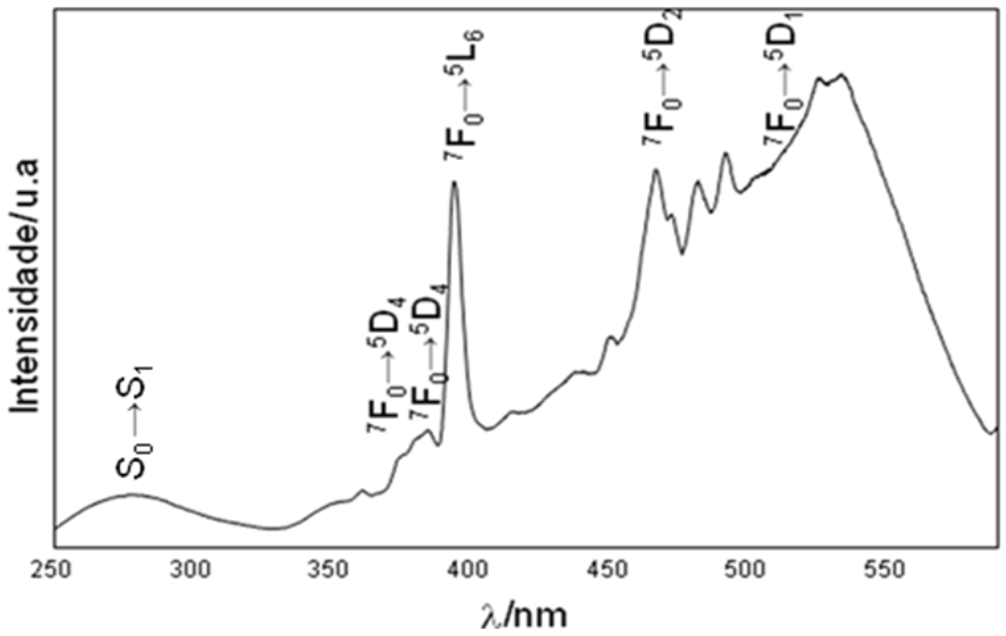


Figura 14. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=614nm) a 298K.

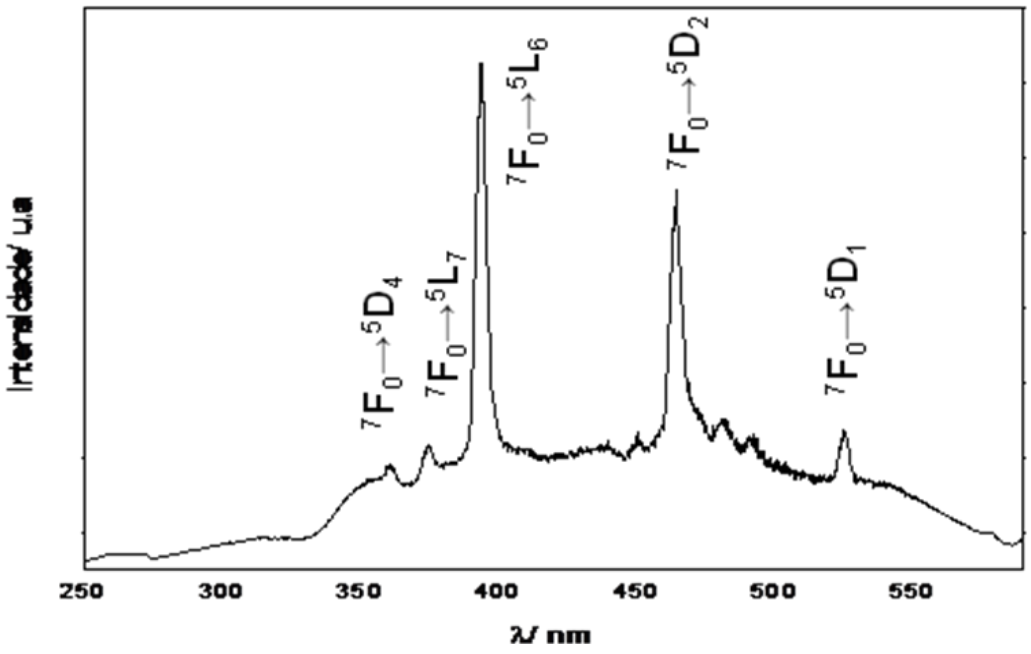


Figura 15. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=617nm) a 77K.

4.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Os espectros de emissão dos complexos foram registrados com excitação na transição intraconfiguracional $^{7}F_0 \rightarrow ^{5}L_6$ do íon európio (394nm) e na banda de excitação do ligante (~281nm).

Os espectros de emissão obtidos á temperatura ambiente **(**Figura 16), com excitação no estado tripleto do ligante difenil-4-amina sulfonato ($C_{12}H_{10}NSO_3^-$) não apresentaram bandas de emissão dos níveis $^{5}D_3$, $^{5}D_2$ e $^{5}D_1$. De acordo com Fonger e Struck [2, 4], tal processo está relacionado á alimentação dos estados de LMCT, que desloca a população $^{5}D_J$ (J=3,2,1) para o nível emissor $^{5}D_0$ de menor energia e leva a uma supressão de luminescência conforme o aumento da temperatura, na seguinte ordem: $^{5}D_3 > ^{5}D_2 > ^{5}D_1 > ^{5}D_0$.

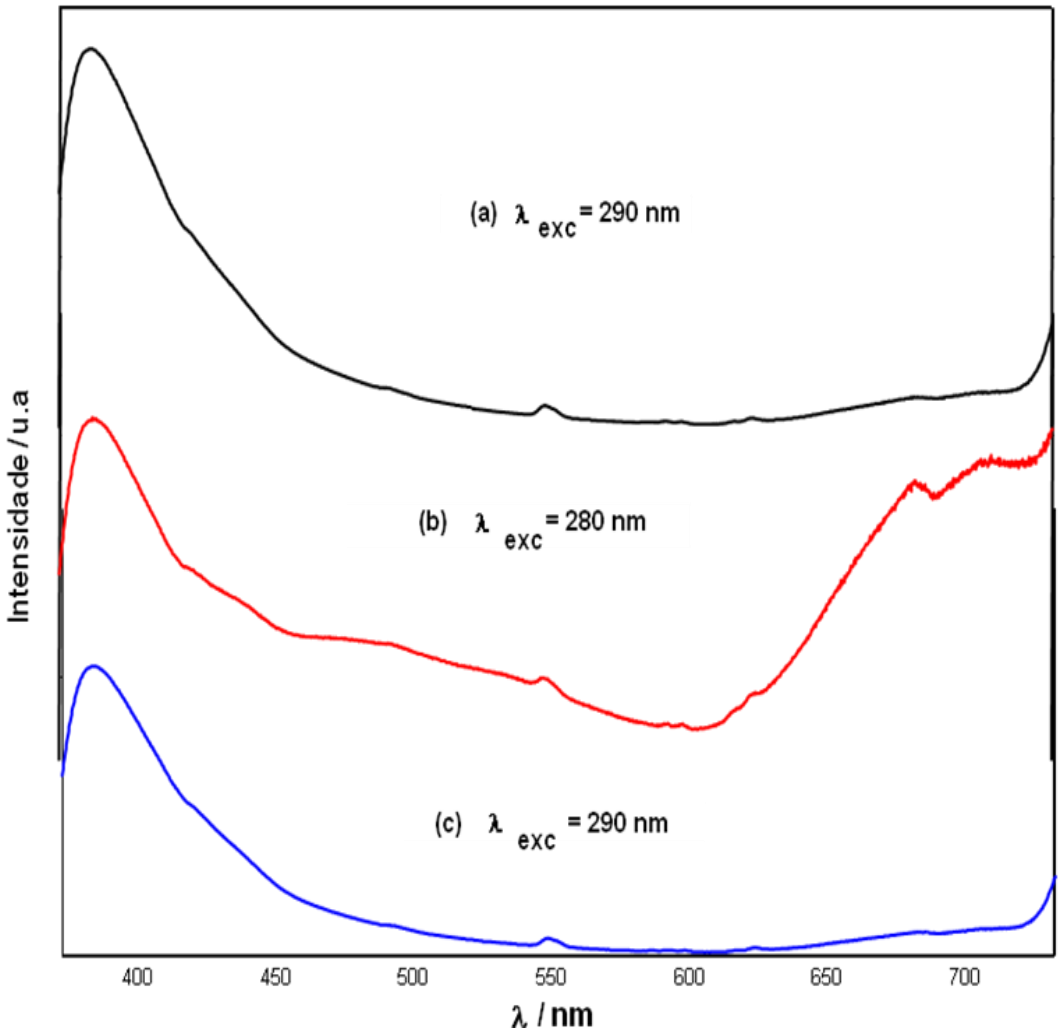


Figura 16. Espectros de emissão no estado sólido a 298K, com excitação via banda do ligante, do Composto A: (a) e (b) e do Composto B: (c).

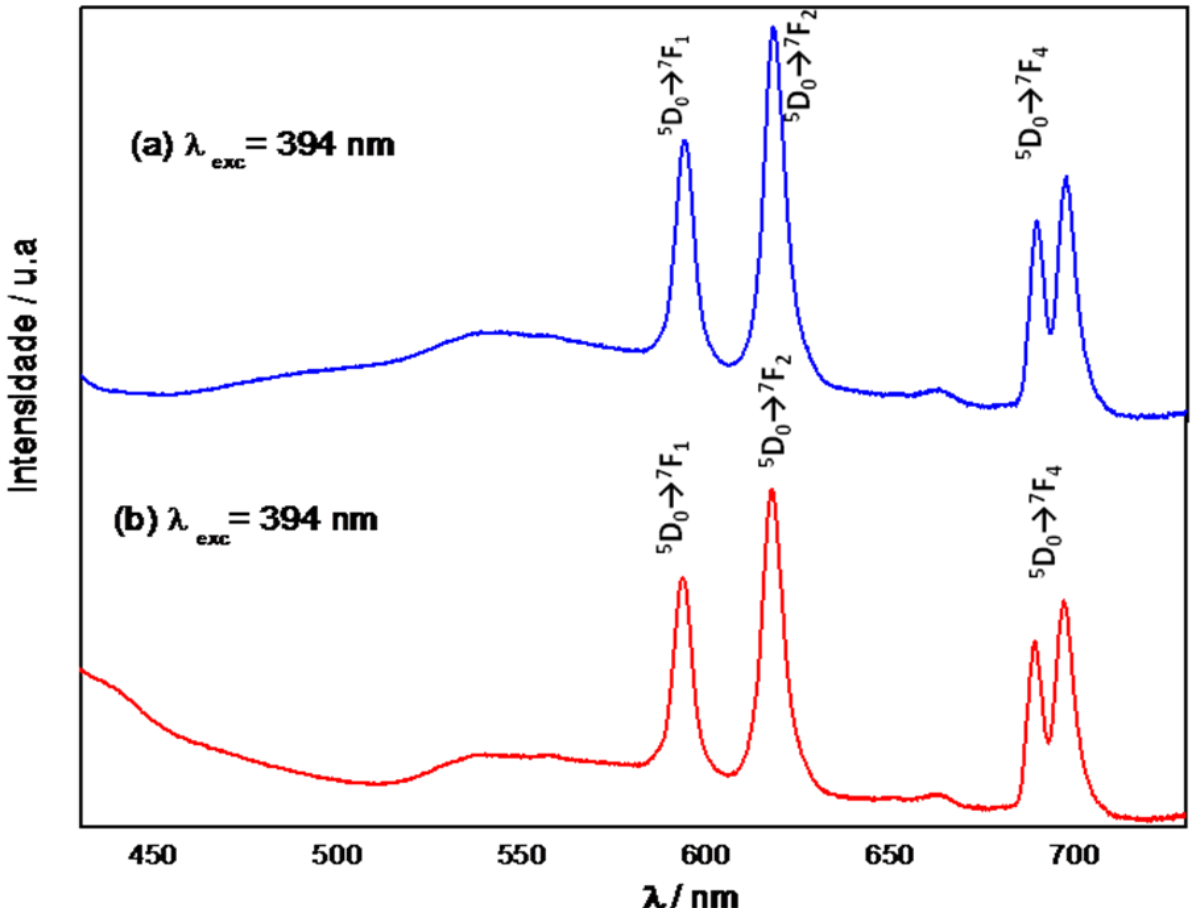


Figura 17. Espectros de emissão no estado sólido a 298K, com excitação via banda do íon európio (λ_{exc}= 394 nm), do composto A (a) e do composto B (b).

No caso dos espectros de emissão sob excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} (394nm) a 298 K (Figura 17) mostram as bandas finas correspondentes ás transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde J = 1, 2 e 4). Os espectros mostram as bandas referentes às transições do íon Eu^{3+} alargadas, não apresentando o número de desdobramentos dado pela regra de (2J+1)- componentes, indicando que o íon ocupa mais de um sítio de simetria.

Os espectros apresentam uma baixa intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ evidenciando o caráter centrossimétrico dos complexos A e B. Os pesquisadores consideram que quando as intensidades das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são maiores que as da $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitidas por DM e não se alteram com o ambiente), indicam ausência de centro de simetria [2, 4, 24, 51, 60]. Assim, para comparar a luminescência dos compostos de európio, um método muito utilizado é calcular a relação entre a área sob a curva de emissão da transição hipersensível

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permitida por dipolo elétrico forçado e a transição permitida por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Quanto maior o valor de I ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) / I ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), mais intensa é a cor vermelha da emissão, e quanto menor o valor desta relação, maior o caráter centrossimétrico, indicando que os complexos de Eu^{3+} apresentam centro de inversão [60], como evidenciado pelos espectros dos compostos A e B, que apresentam pouca diferença de intensidade entre as bandas destas transições.

Os espectros de emissão do composto A, obtidos á temperatura de N_2 líquido sob excitação no estado tripleto do ligante (~280 e 290 nm) e via transição do íon (394 nm) estão apresentados na Figura 18.

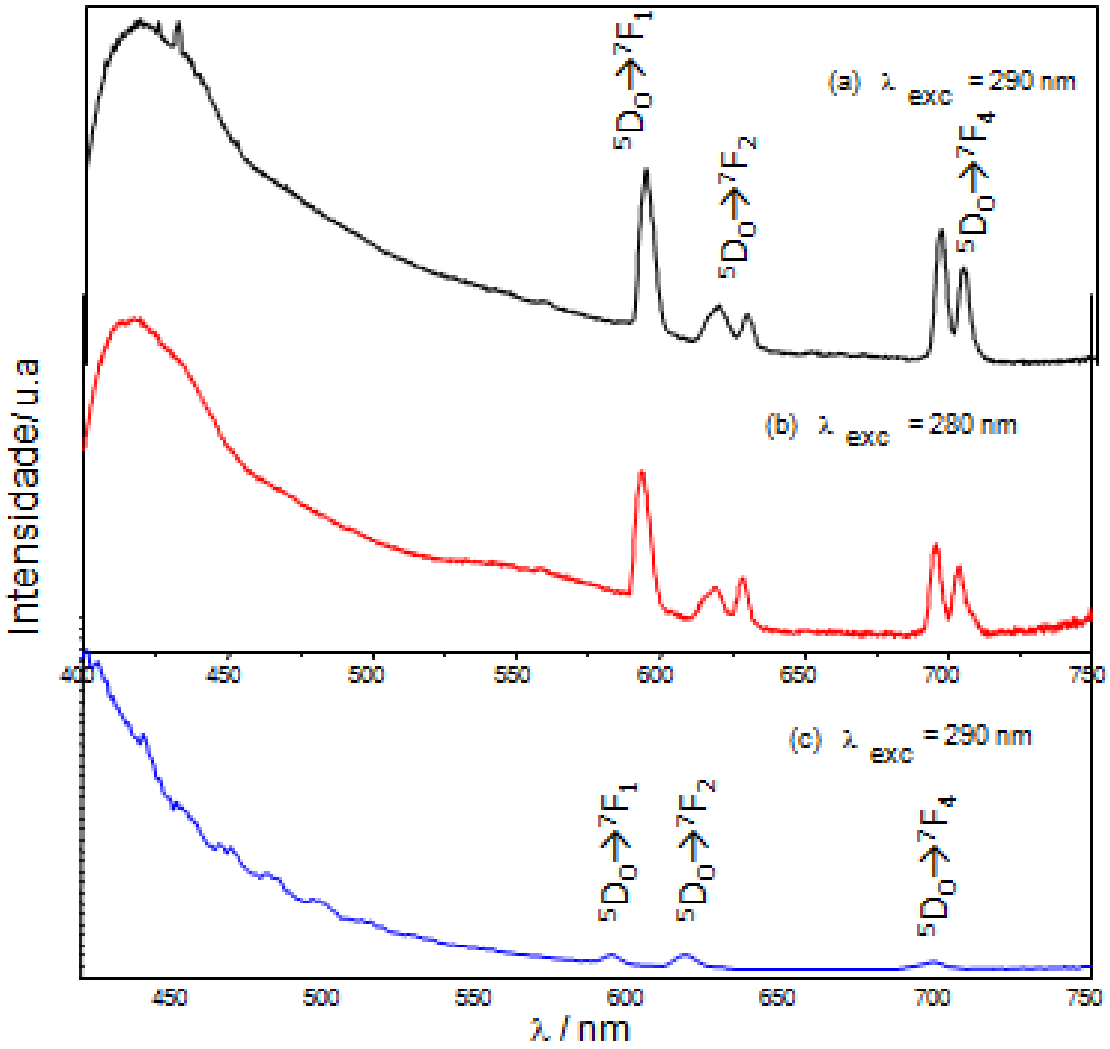


Figura 18. Espectros de emissão no estado sólido a 77K, com excitação via banda do ligante, do Composto A: (a) e (b) e do composto B (c).

Os espectros sob excitação em 280 e 290 nm do composto A, (Figura 18a e 18b),

mostram bandas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, de maior intensidade, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Os perfis das transições indicam que o íon Eu^{3+} no composto A ocupa mais de um sítio de simetria. Estes também evidenciam a presença da banda larga atribuída ao estado tripleto do ligante, o que indica que o grupo Difenil-4- Amina Sulfonato ($C_{12}H_{10}NSO_3^-$) não transfere energia eficientemente para o estado emissor do íon európio.

Para o composto B, no espectro com excitação via banda do ligante (Figura 18 c), mesmo a baixa temperatura (77K), as bandas correspondentes ás transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde J = 1, 2 e 4), apresentam baixa intensidade, sendo melhor observadas, neste caso, com ampliação da escala espectral. Logo a transferência de energia do estado tripleto do ligante para o íon Európio é menos eficiente no composto B.

Os espectros de emissão (λ_{exc}= 394 nm) dos compostos A e B a 77K, Figura 19, evidenciam transições correspondentes aos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Os espectros não apresentaram a banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, por ser uma transição proibida e apresentar sempre baixa intensidade. Os espectros não apresentam a banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. De acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu^{3+} é classificado nos grupos pontuais C_{nv}, C_n ou C_s, onde n= 1, 2, 3, 4 e 6, e n'=2, 3, 4 e 6.

As intensidades das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentam pouca diferença, indicando caráter centrossimétrico, como visto anteriormente nos espectros à temperatura ambiente [1, 31].

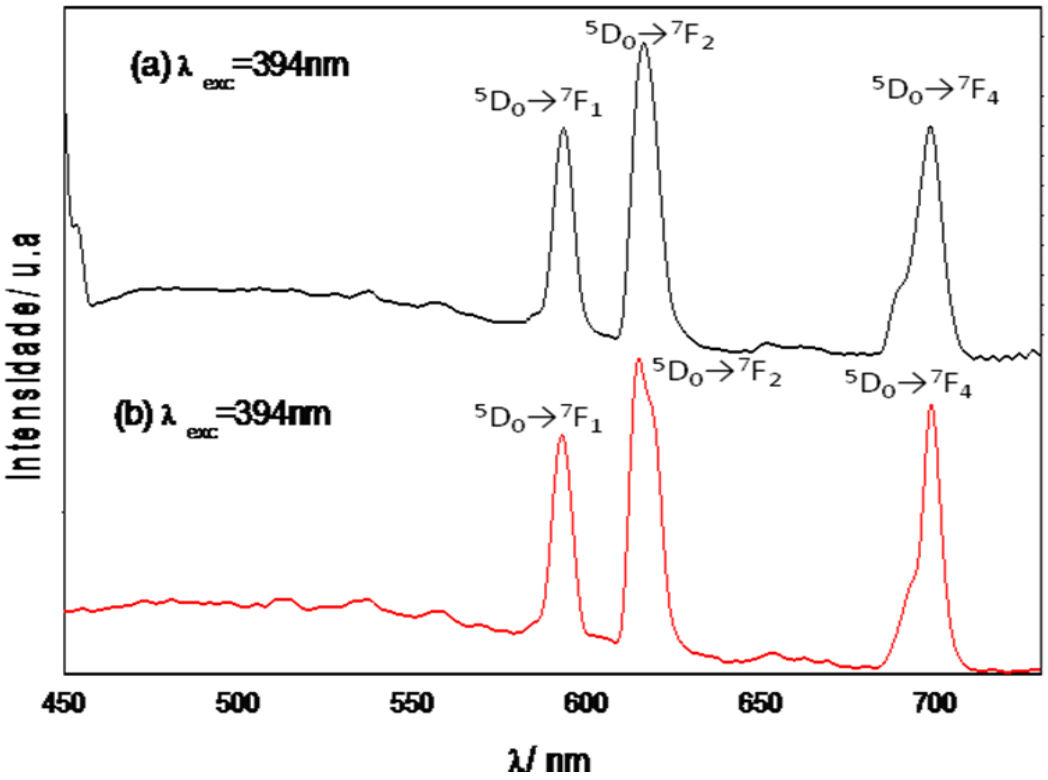


Figura 19. Espectros de emissão no estado sólido a 77K, com excitação via banda do íon európio (λ_{exc}= 394 nm), do Composto A (a) e do Composto B (b).

Baseando-se nos espectros de emissão dos complexos, pode-se sugerir que o íon Eu^{3+} nestes complexos se encontra em um ambiente centrossimétrico, numa simetria mais próxima de O_h.

Sabendo que o ligante pode se comportar de vários modos em relação ao íon central (monodentado, bidentado, tridentado...) e reconhecendo-se a simetria local do cromóforo [EuO_6] como octaédrica [57], e sabendo que, a estequiometria do composto A indica a presença de três ligantes, torna-se necessário reconhecer que a única possibilidade existente pelo ligante no composto A, é de comportar como bidentado, como suposto pelos espectros na região do infravermelho na seção 4.2.1.

Já para o composto B, a possibilidade existente pelo ligante, é de comportar como monodentado, como visto pelos espectros na região do infravermelho, porém com moléculas de água ocupando a primeira esfera de coordenação do íon metálico [2, 4, 51, 60]. O grupo sulfonato compete com as moléculas de água pela esfera de coordenação do íon metálico [4, 60] e ainda, os íons Ln^{3+} apresentam afinidade com

as moléculas de água [24, 50]. Como visto anteriormente, as bandas correspondentes ás transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde J = 1, 2 e 4) no espectro com excitação via banda do ligante (Figura 18) apresentam intensidade muito mais baixa para o composto B, indicando que a transferência de energia do ligante para o íon európio é menos eficiente neste composto do que no composto A. Diversos pesquisadores afirmam que a presença de moléculas de água ligadas ao metal, causam uma supressão da luminescência, devido ao acoplamento vibrônico dos níveis do íon lantanídeo com as moléculas de água, que apresentam canais de supressão, tais como, modos vibracionais de alta freqüência e estados eletrônicos com energia abaixo do nível emissor do íon Ln^{3+} [1, 2, 4, 31, 51, 60].

Assim, a presença do álcool na síntese não favorece a bicoordenação dos íons sulfonatos ao cátion, devido à intensificação da competição exercida por este e pela água pelo centro metálico.

Desde que o estado tripleto (T) tem apresentado um papel fundamental nos processos de transferência de energia intramolecular Ligante-Metal nos complexos de íons lantanídeos, a determinação da sua energia e dos fatores que a influencia, tem sido alvo de muitos estudos [1, 62, 80]. Esses estudos estão direcionados, principalmente, para os efeitos dos grupos substituintes no processo de transferência de energia Ligante-Metal. Estudos comparativos realizados por Yang e colaboradores [81], mostraram que a deslocalização dos elétrons π do sistema quelante diminui a energia dos estados tripletos e aumenta a estabilidade dos complexos em solução. Segundo estes autores, a rigidez dos complexos contribui significantemente para a eficiência no processo de sensibilização da luminescência do íon lantanídeo pela antena, o que explica uma melhor transferência de energia do ligante ($C_{12}H_{10}NSO_3^-$ - DAS^-) para o íon Eu^{3+} para o composto A, em que se comporta com bidentado.

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 20 e 21 **e** Figuras 22 e 23 apresentam as micrografias dos compostos A e B, em dois aumentos diferentes (5000 vezes e 15000 vezes), respectivamente.

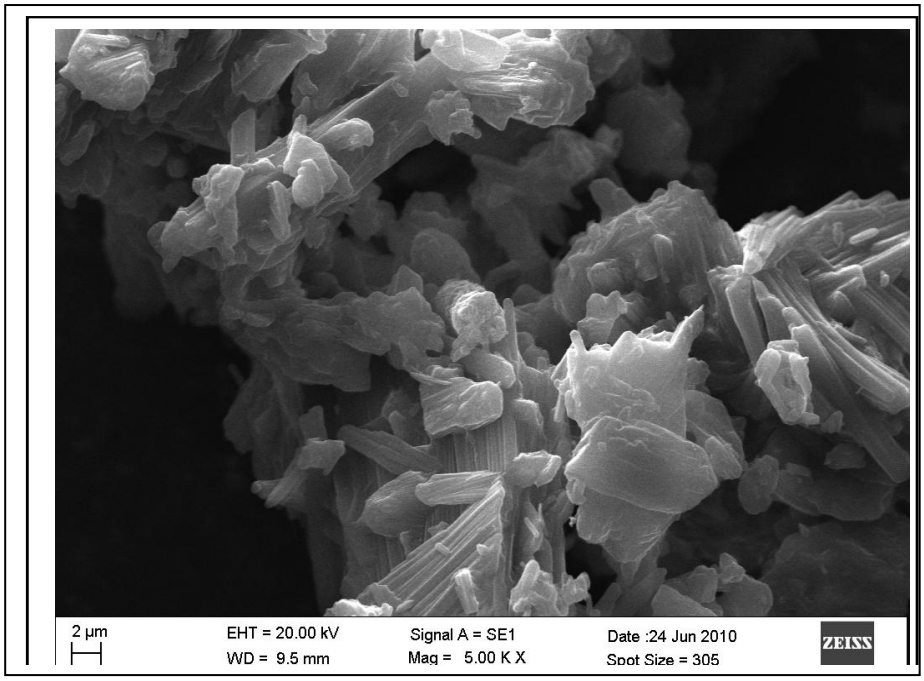


Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura do composto A, ampliada 5000 vezes.

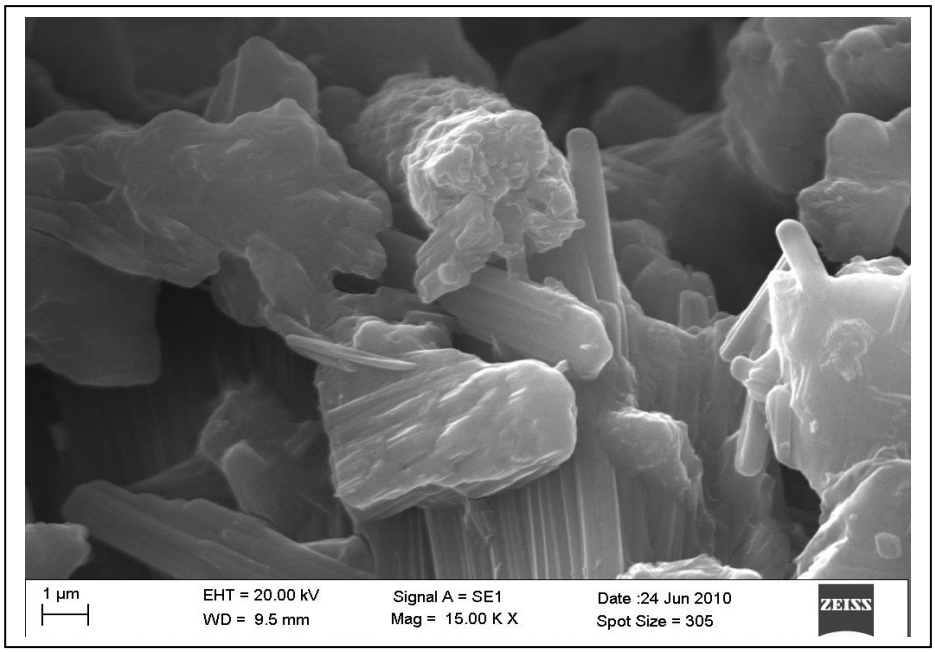


Figura 21. Micrografia eletrônica de varredura do composto A, ampliada 15000 vezes.

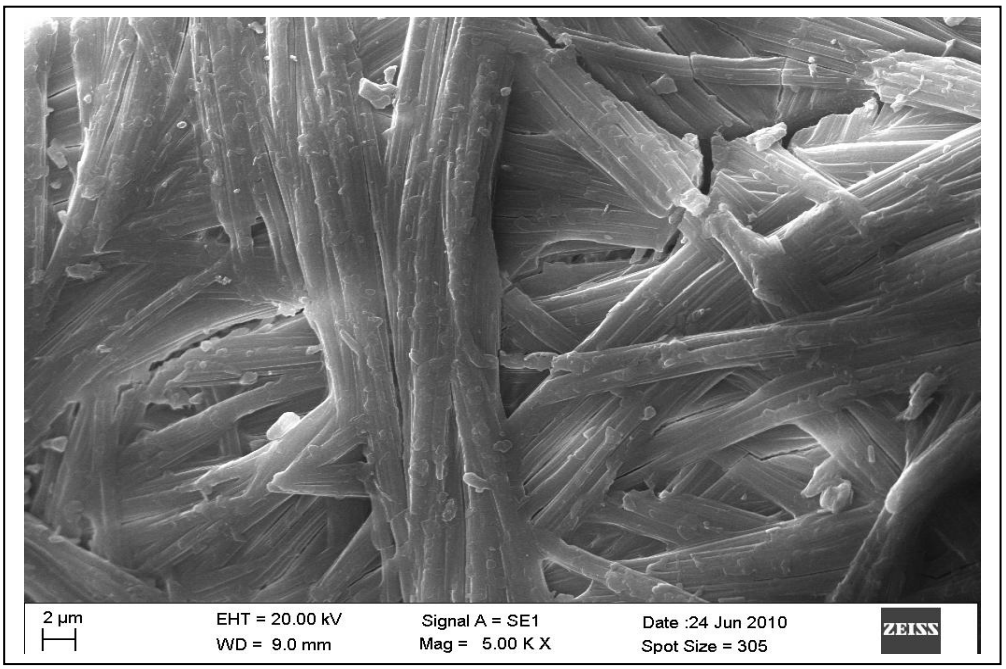


Figura 22. Micrografia eletrônica de varredura do composto A, ampliada 5000 vezes.

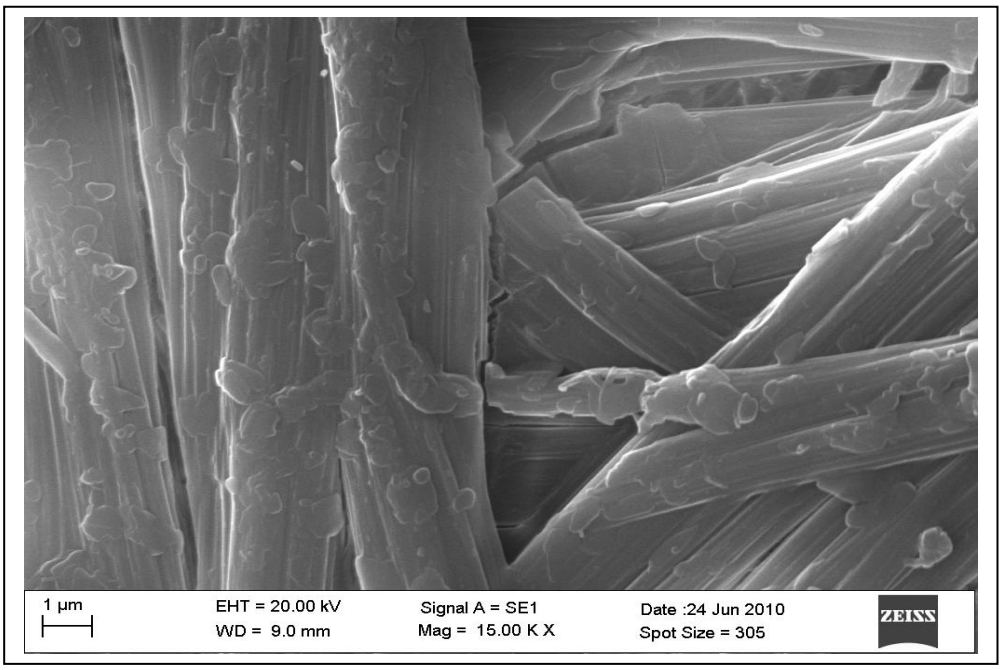


Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura do composto B, ampliada 15000 vezes.

As micrografias para o composto A mostram que as partículas se aglomeram e nenhuma tipificação morfológica pode ser detectada. Já o composto B apresenta uma morfologia bem definida, com suas partículas aglomeradas em forma de filetes. É possível também notar que o composto A apresenta uma estrutura micelar, característica de surfatante, enquanto o composto B apresenta uma estrutura mais polimérica.

4.3. ESTUDO TERMOANALÍTICO

Os compostos A e B, após terem sido sintetizados e caracterizados, foram submetidos a uma investigação sobre o seu comportamento térmico por termogravimetria. Neste estudo foram utilizados atmosfera dinâmica de ar, N_2 e H_2+Ar a uma razão de aquecimento de 10ºC. min^{-1} e vazão 50 mL. min^{-1}.

4.3.1. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE AR

As curvas TG/DTG do composto A sob atmosfera dinâmica de ar (Figura 24) evidenciaram que a decomposição ocorreu, de maneira geral, em cinco etapas com a presença de patamares indicativos da formação de intermediários termicamente estáveis.

.

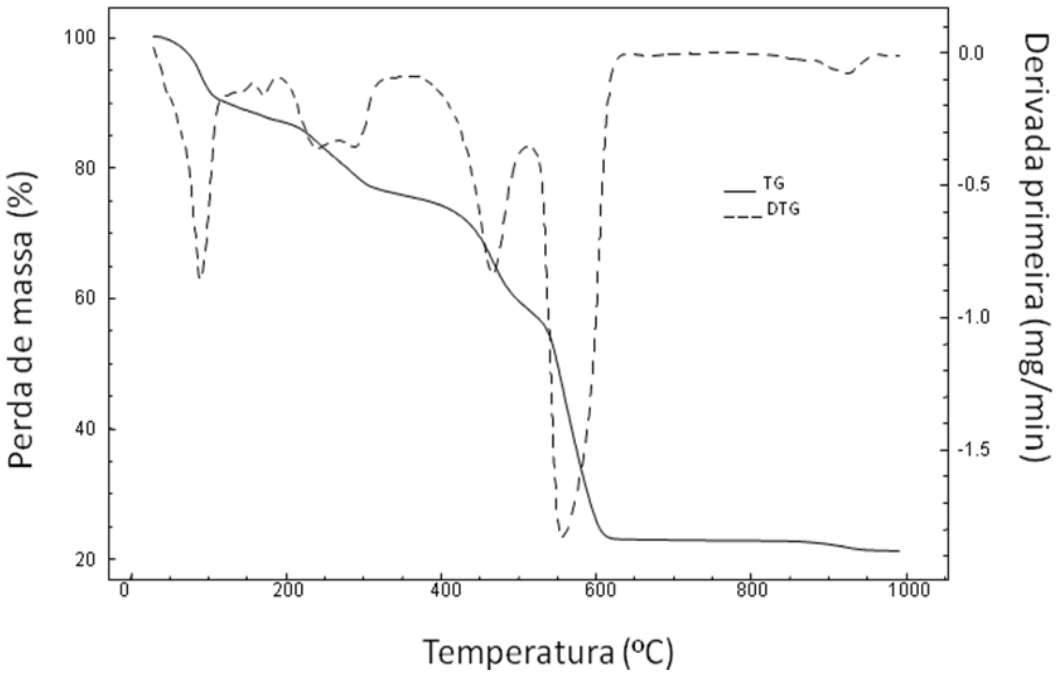


Figura 24. Curvas TG/DTG do composto A obtidas a 10ºC.min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de ar e massa de amostra entre 30 e 40 mg em cadinho de platina.

A primeira perda de massa corresponde à desidratação do composto no intervalo de 30 a 170ºC (Δm=12,02%). O composto anidro decompõe nas quatro etapas seguintes (170 e 1000ºC). No intervalo de (515-650ºC) ocorre uma perda de maneira mais abrupta (Δm=34,94%) formando um intermediário que a partir dos cálculos de

perda de massa pode-se propor a seguinte estequiometria: $Eu_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$ [24], há uma estabilização da curva até aproximadamente 800ºC. A última perda ocorre entre 800 e 1000ºC (Δm=1,93%), com a formação do $Eu_2O_2SO_4$.

A Tabela 9 contém as atribuições simuladas e os valores percentuais experimentais das etapas de perdas de massa das curvas TG/DTG do composto A.

Tabela 9. Simulação das perdas de massa do composto A [18, 46].

ΔT(ºC)	Atribuição	Δm= % experimental (calculado)	
30-170	Perda de 7 H_2O	12,06	(12,32)
170-350	Perda de 1 C_6H_5NH, 0,5 C_6H_4	12,20	(12,71)
350-515	Perda de 2 C_6H_5NH	17,78	(17,99)
515-650	Perda de 2,5 C_6H_4, 1,5 SO_2 e 0,75 SO_3	34,94	(33,84)
650-1000	Perda de 0,25 SO_3	1,93	(1,95)
30-1000	Perda de 7 H_2O, 3 C_6H_5NH, 3 C_6H_4, 1 SO_3 e 1,5 SO_2	78,91	(78,81)
Resíduo	0,5 $Eu_2O_2SO_4$	21,09	(21,19)

A decomposição térmica do composto B (Figura 25) também ocorreu em cinco etapas. A curva TG indica que a primeira perda de massa corresponde à desidratação do composto no intervalo de 30 a 170ºC (Δm=5,13%), havendo, entretanto, perda de água ainda em uma segunda etapa (170-350ºC), juntamente com parte orgânica. Nas terceira (350-504ºC) e quarta (504-732ºC) etapas, as perdas de massa de maneira são mais abruptas (Δm=23,99% e Δm=29,61%, respectivamente), com a formação, neste caso, de um oxissulfato de fórmula $Eu_2O(SO_4)_2$, segundo os cálculos de perda de massa. Este é então conduzido a dioxissulfato ($Eu_2O_2SO_4$) [24] entre 800 e 1000ºC (Δm=4,06%). A Tabela 10 contém as atribuições simuladas e os valores percentuais experimentais das etapas de perdas de massa das curvas TG/DTG do composto B.

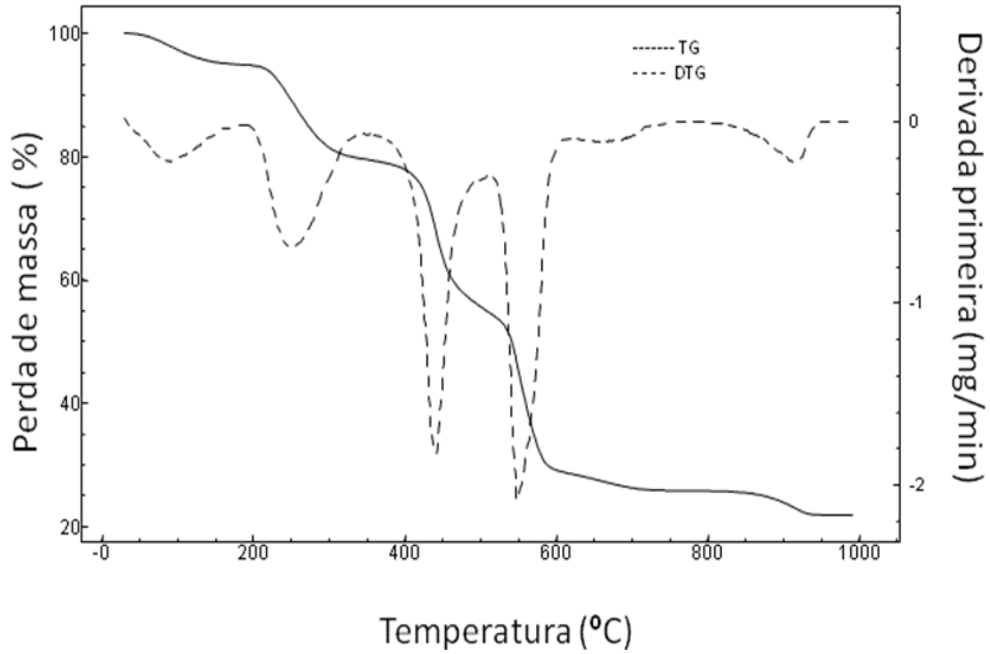


Figura 25. Curvas TG/ DTG do composto B obtidas a 10ºC.min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de ar e massa de amostra entre 30 e 40 mg em cadinho de platina.

Tabela 10. Simulação das perdas de massa do complexo B [18, 46].

ΔT(ºC)	Atribuição	Δm % experimental (calculado)
30-170	Perda de 3 H_2O	5,13 (5,47)
170-350	Perda de 2 H_2O, 0,5 C_6H_5NH e 1 C_6H_4	15,54 (16, 02)
350-504	Perda de 2,5 C_6H_5NH	23,99 (23, 32)
504-732	Perda de 2 C_6H_4, 1,5 SO_2 e 0,5 SO_3	29,61 (29,66)
732-1000	Perda de 0,5 SO_3	4,06 (3,98)
30-1000	Perda de 5 H_2O, 3 C_6H_5NH, 3 C_6H_4, 1,5 SO_2 e 1 SO_3	78,25 (78,45)
Resíduo	0,5 $Eu_2O_2SO_4$	21,75 (21,55)

4.3.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O comportamento espectral na região de infravermelho dos produtos intermediários do processo de decomposição térmica do composto A, sob atmosfera de ar e nas temperaturas de 130, 510, 650 e a 1000 ºC sob atmosfera de ar, definidos pelos picos da curva DTG, é apresentado na Figura 26.

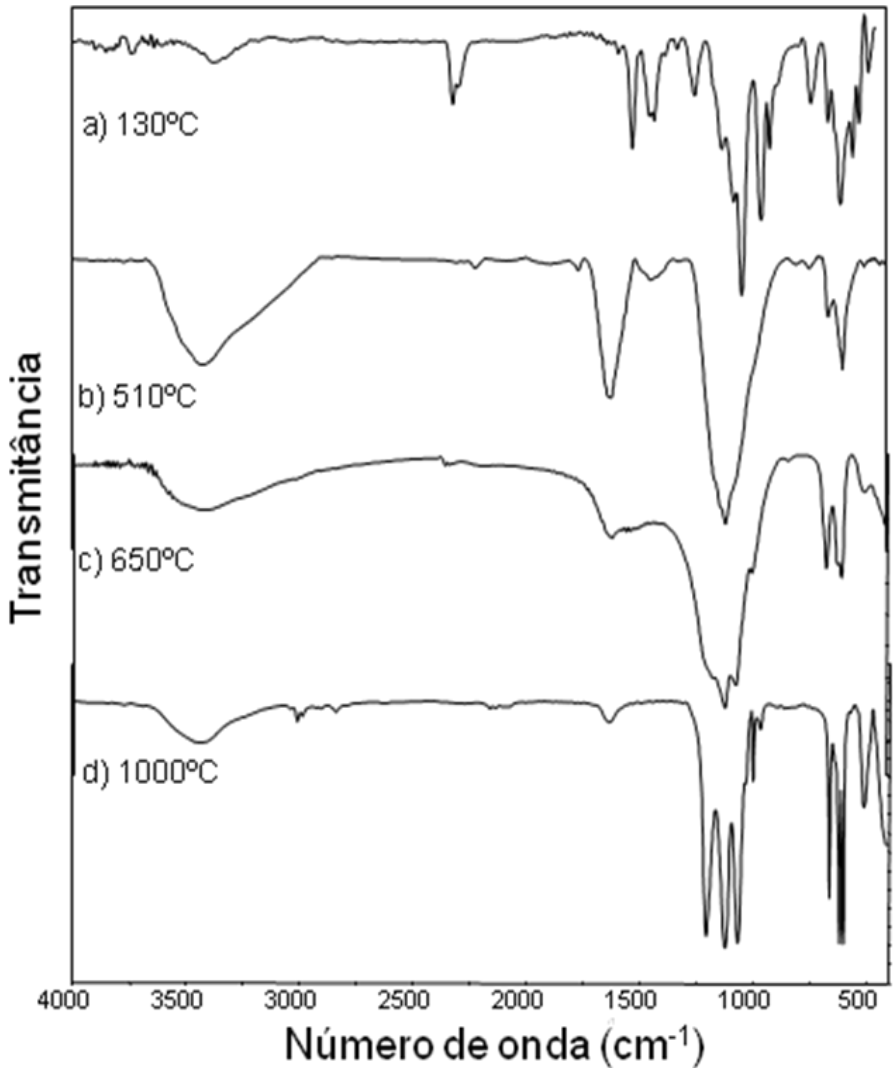


Figura 26. Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto A, com isoterma (a) a 130ºC, (b) 510ºC, (c) 650ºC e (d) 1000ºC.

O espectro no IV para o intermediário a 130ºC (Figura 26a) refere-se ao processo de

perda de massa ocorrida no intervalo de 30-170ºC e atribuída à desidratação do precursor. As bandas nas regiões entre 3450-3400 e 1632-1640 cm^{-1} (vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da água) aparecem consideravelmente fracas ou ausentes. Entretanto, nos espectros no IV dos intermediários a 510, 650 e 1000 ºC elas estão presentes em baixa intensidade devido à exposição ao ambiente e ao KBr [18, 24, 37, 46, 50, 77-79].

A simulação sobre as perdas de massa nas curvas TG/DTG (Tabela 9 e Figura 24) indica que até 510ºC foram observadas perdas (42,04%) atribuídas ás saídas de 7 mols de H_2O, 3 mols de C_6H_5NH e 0,5 mol de C_6H_4 [18, 46]. Assim, para este intermediário (Figura 26b) aparece no espectro de IV uma banda arredondada e fraca em 1443 cm^{-1} (flexão CH_3 assimétrico) e duas bandas muito fracas em 801 e 743 cm^{-1} (flexão C-H $_{arom.}$). As três bandas situadas respectivamente a 1111 cm^{-1} (forte), a 658 cm^{-1} (média) e 596 cm^{-1} (média) referem-se às vibrações dos íons SO_4^{-2} nos oxissulfatos [35, 36, 77-79].

No quarto estágio das curvas de TG/DTG (515-650°C) (Figura 24 e Tabela 9) observam-se perdas (34,94%) atribuídas às saídas de 2,5 mols de C_6H_4, 1,5 mols de SO_2 e 0,75 mols de moléculas de SO_3. A soma de todas as perdas dos quatro estágios (76,92%) encontrados nas curvas de TG/DTG (Tabela 9) deixa um resíduo (23,02%, MM= 470,7 g/mol) atribuído a 0,5 mol de $Eu_2O_{1,5}(SO_4)_{1,5}$ (23,08%, MM= 471,9 g/mol) conforme a literatura [24]. Assim, o espectro no IV para o intermediário a 650ºC (Figura 26c), contém bandas relativas ao grupo sulfato a 1113 e 1065 cm^{-1} e um conjunto de vibrações triplamente degeneradas e de menor intensidade à 598, 617 e 665 cm^{-1}, características dos oxissulfatos.

No intervalo do quarto e o quinto estágio a perda de massa é acrescida em apenas 1,93% (saída de 0,25 mol de SO_3) indicando que grande parte do composto final (dioxissulfato) já estará formado a temperaturas pouco acima de 650 ºC. O produto obtido a 1000ºC (Figura 26d), mostra no espectro no IV (1208-1067 cm^{-1}) um conjunto completo de bandas representadas por dois tripletes (1177, 1115, 1067 cm^{-1}) e (594, 618, 657 cm^{-1}) típicas dos oxissulfatos [24, 35, 36, 77-79].

Para o composto B, o estudo espectroscópico de absorção na região do infravermelho foi feito para os intermediários isolados a 130, 440, 770 e a 1000ºC

(Figura 27) e os seus espectros também indicaram bandas de absorção na região entre 3450 e 3400 cm^{-1} e 1620 cm^{-1}, características das vibrações de estiramento e deformação do grupo hidroxila da água, respectivamente.

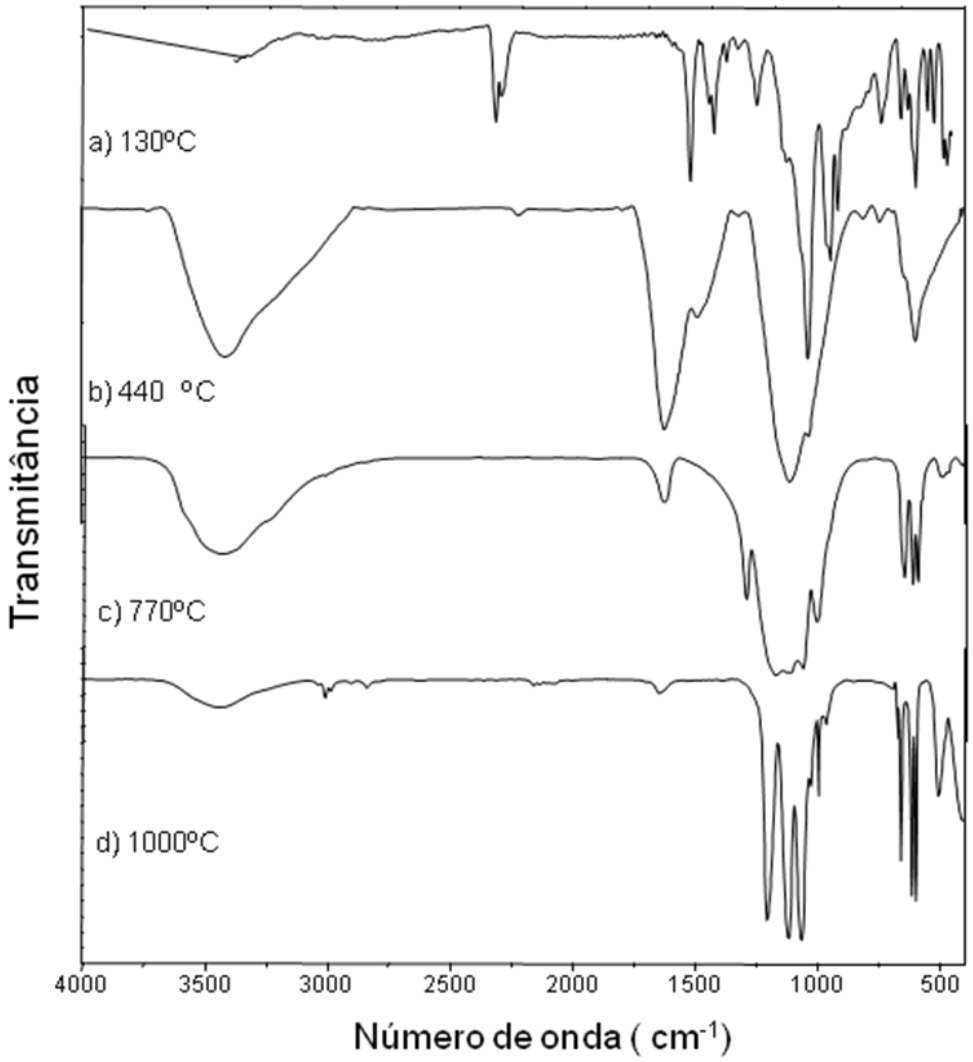


Figura 27. Espectros de absorção na região do infravermelho dos intermediários do composto B isolados a (a) 130, (b) 440, (c) 770 e (d) 1000ºC sob atmosfera dinâmica de ar.

O espectro no IV para o intermediário a 130ºC (Figura 27a) refere-se ao processo de perda de massa ocorrida no intervalo de 30-170ºC e atribuída à perda de 3 mols moléculas de água. As bandas nas regiões entre 3450-3400 e 1632-1640 cm^{-1} (vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da água) aparecem consideravelmente fracas ou ausentes. Entretanto, como proposto anteriormente (Tabela 10) outras duas moléculas de água saem na etapa seguinte.

A simulação sobre as perdas nas curvas TG/DTG (Figura 25 e Tabela 10) indica que até o terceiro estágio (350-504ºC) foram observadas perdas (44, 81%) atribuídas às saídas de 5 mols de moléculas de H_2O, 3 mols de moléculas de C_6H_5NH e um mol de C_6H_4. No espectro de infravermelho para este intermediário obtido a 440ºC (Figura 27b), uma banda em 1490 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C=C aromática e a outra à banda 1111 cm^{-1} ao estiramento S=O. Também aparecem duas bandas em 810 e 744 cm^{-1} atribuídas à torção da ligação C-H aromática e outra em 596 cm^{-1} correspondente à vibração dos íons sulfato. A existência destas bandas está em concordância com as atribuições feitas na simulação das perdas das curvas TG/DTG [18, 46, 77-79].

No quarto estágio das curvas (504-732°C) (Figura 25 e Tabela 10) observam-se perdas (29, 66%) referentes ás saídas de 2 mols de C_6H_4, 1,5 moles de SO_2 e 0,5 mol de SO_3. A soma de todas as perdas de massa dos quatro estágios (74,47%) encontrados nas curvas de TG/DTG (Tabela 10) deixa um resíduo (25,53%, MM= 503, 43 g/mol) atribuído a 0,5 mol de $Eu_2O(SO_4)_2$ (25,96%, MM= 511,91 g/mol) conforme a literatura [24]. De acordo com isto, o espectro no IV para o intermediário a 770ºC (Figura 27c), apresenta bandas características dos oxissulfatos bem definidas [24, 35, 36], a 1177, 1115, 1067 cm^{-1} juntamente com um conjunto de vibrações triplamente degeneradas e de menor intensidade a 654, 620, 600 cm^{-1} costumeiramente presentes nos oxissulfatos.

No intervalo do quarto e quinto estágio a perda de massa é acrescida em apenas 4,06% (saída de 0,5 SO_3) indicando que uma parte significativa do composto final (dioxissulfato) já estará formada a temperaturas acima de 770 ºC. O produto a 1000ºC (Figura 27d), mostra no IV (1208- 1067 cm^{-1}) um conjunto completo de bandas representadas por dois tripletes (1178, 1102, 1059 cm^{-1}) e (656, 618, 596 cm^{-1}) típicas dos oxissulfatos [24, 35, 36].

Nas curvas apresentadas para os dois compostos as diferenças constituem-se do número de mols de moléculas que saem em cada etapa, bem como no intervalo de temperatura de cada uma destas etapas. Notamos também que diferentes oxissulfatos de európio já estarão formados a temperaturas pouco acima de 650ºC para o composto A e 770ºC para o composto B. Finalmente conduzidos a dioxissulfatos ($Eu_2O_2SO_4$) entre estas temperaturas e 1000ºC.

Os produtos da decomposição foram analisados por difratometria de raios X, Figuras 28 e 29. Os difratogramas de raios x quando comparados com o banco de dados mostrou que os resíduos obtidos a 1000ºC para os dois compostos, A e B, é o mesmo e se trata do $Eu_2O_2SO_4$ [82].

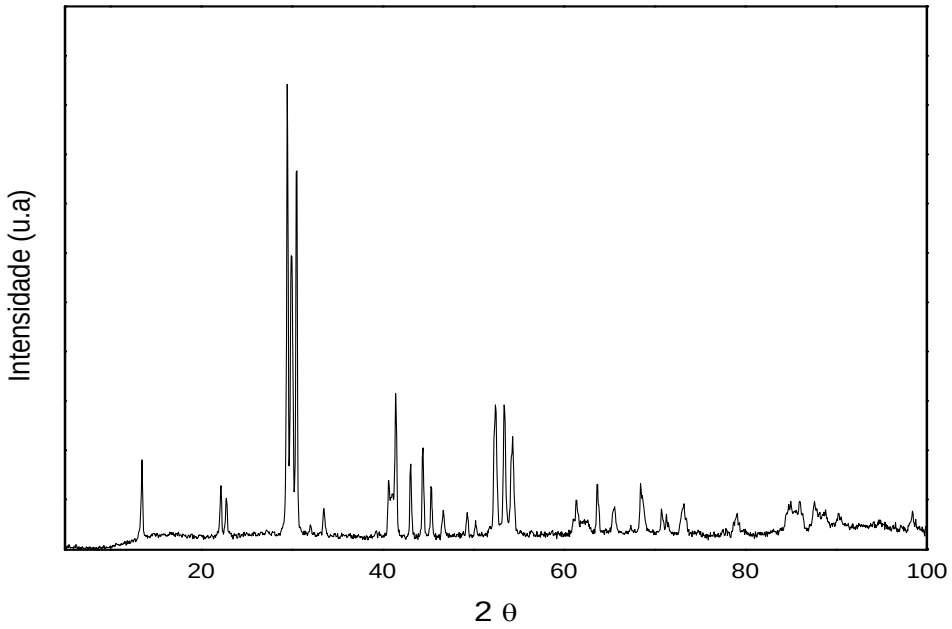


Figura 28. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de ar do composto A isolado a 1000ºC.

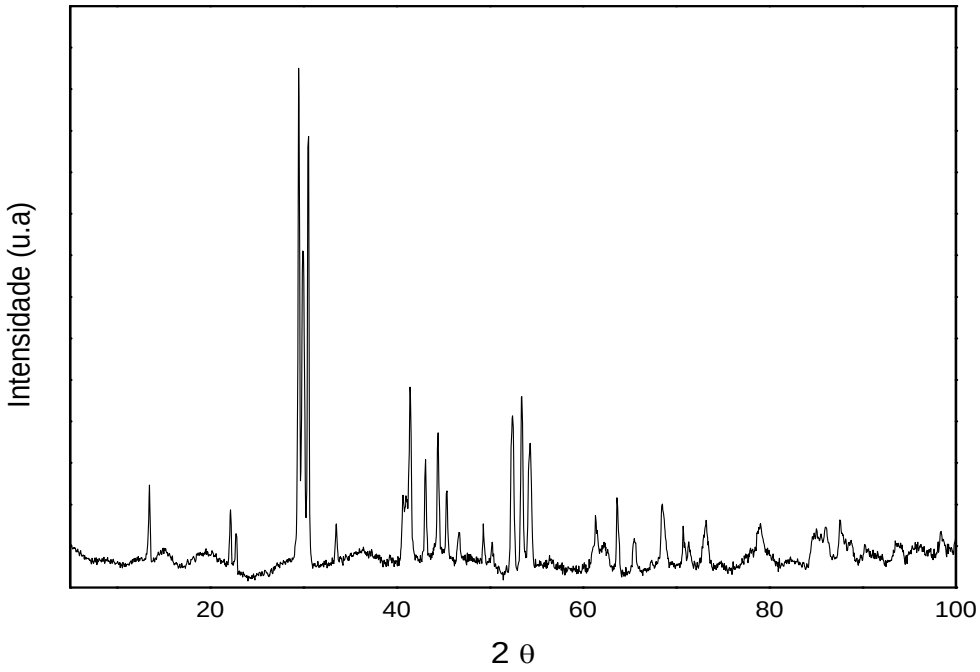


Figura 29. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de ar do composto B isolado a 1000ºC.

4.3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA A 1000ºC SOB AR POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 30 e 31 e Figuras 32 e 33 apresentam as micrografias em dois aumentos diferentes (5000 vezes e 15000 vezes) do produto ($Eu_2O_2SO_4$) da decomposição térmica dos compostos A e B.

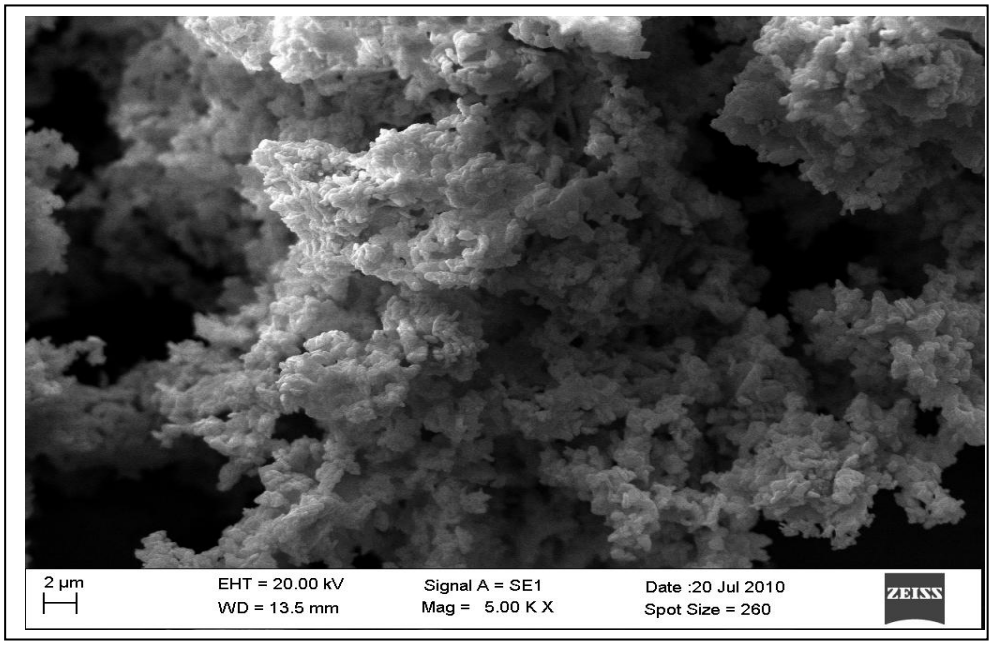


Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 5000 vezes.

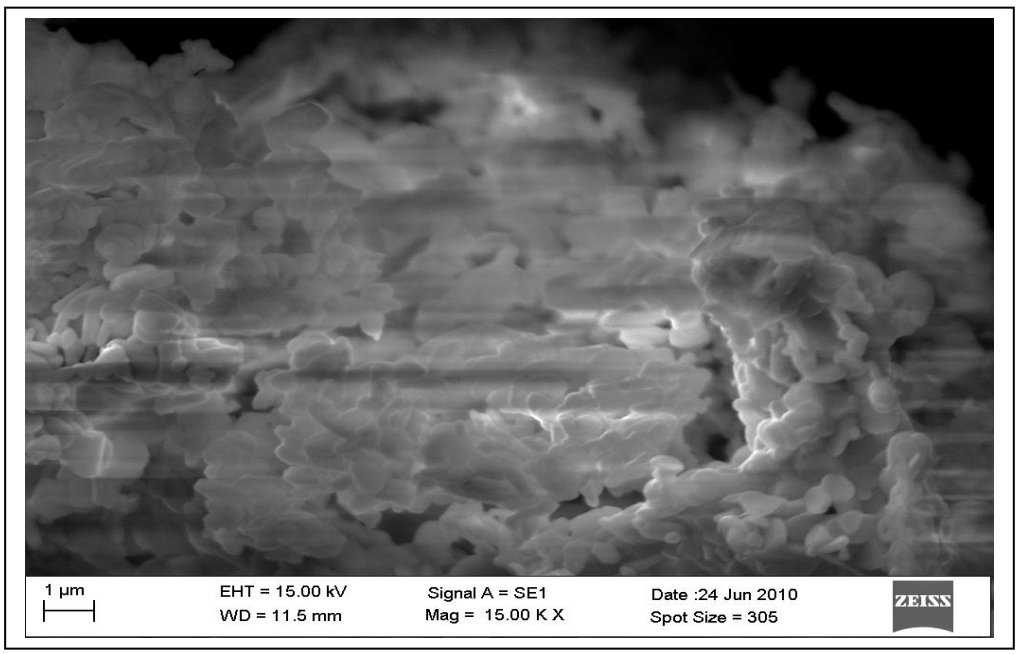


Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 15000 vezes.

Comparando-se as micrografias do produto de decomposição térmica do composto A (Figuras 30 e 31) e do composto B (Figuras 32 e 33), observa-se que não há muita diferença quanto ao tamanho da partícula, porém a porosidade dos aglomerados diminui para o $Eu_2O_2SO_4$ originário do composto B que apresenta partículas mais aglomeradas em uma estrutura polimérica em relação ao $Eu_2O_2SO_4$ do composto A, com uma maior porosidade.

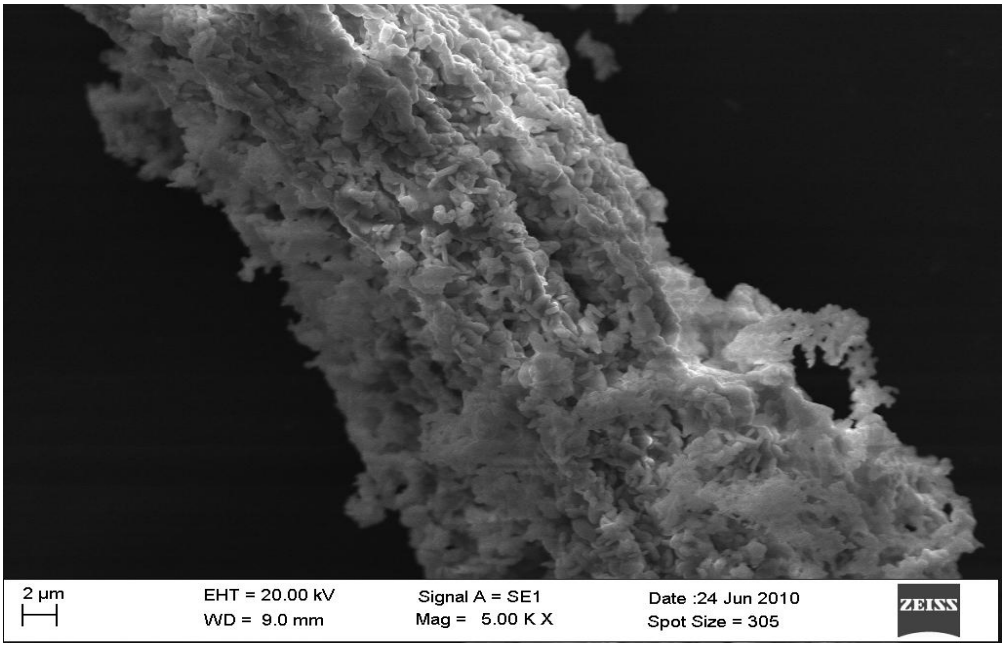


Figura 32. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 5000 vezes.

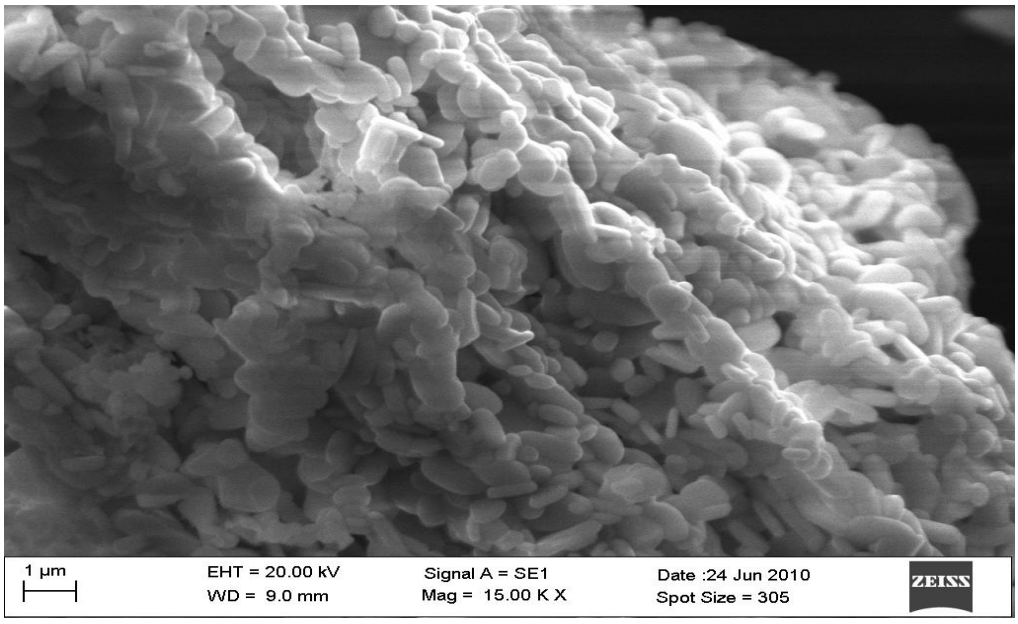


Figura 33. Micrografia eletrônica de varredura do $Eu_2O_2SO_4$ obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de ar, ampliada 15000 vezes.

4.3.1.3. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA A 1000ºC SOB AR POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

O estudo da fotoluminescência dos produtos da decomposição térmica dos sulfonatos de európio ($Eu_2O_2SO_4$) foi realizado com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (~298 K) e do nitrogênio líquido (77 K). Não houve diferenças significativas entre os espectros registrados a 298 e 77 K. No entanto, os espectros registrados a 77 K são melhor resolvidos, devido ao menor acoplamento vibrônico, facilitando a ilustração e interpretação dos dados espectroscópicos. Assim, os espectros de excitação e de emissão dos complexos de Eu^{3+} a 77 K estão apresentados nas Figuras 34 e 35 e Figuras 36 e 37, respectivamente.

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 617 nm) do íon Eu^{3+}. Os espectros mostraram uma banda larga atribuída à transição do íon Eu^{3+}, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm). Desta maneira, registraram-se os espectros de emissão fixando o $\lambda_{exc.}$ no monocromador de excitação em 394 nm.

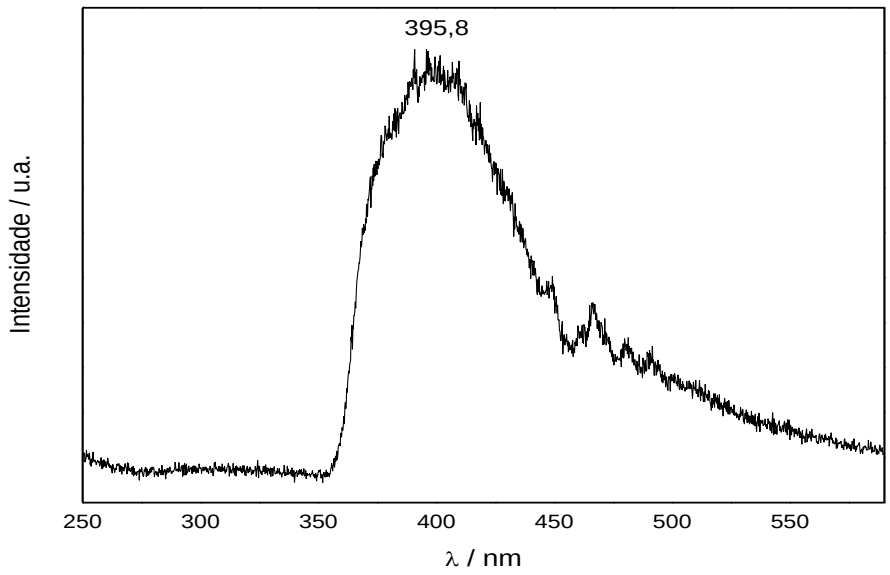


Figura 34. Espectro de excitação no estado sólido do composto A (λ_{em}=614nm) a 77K.

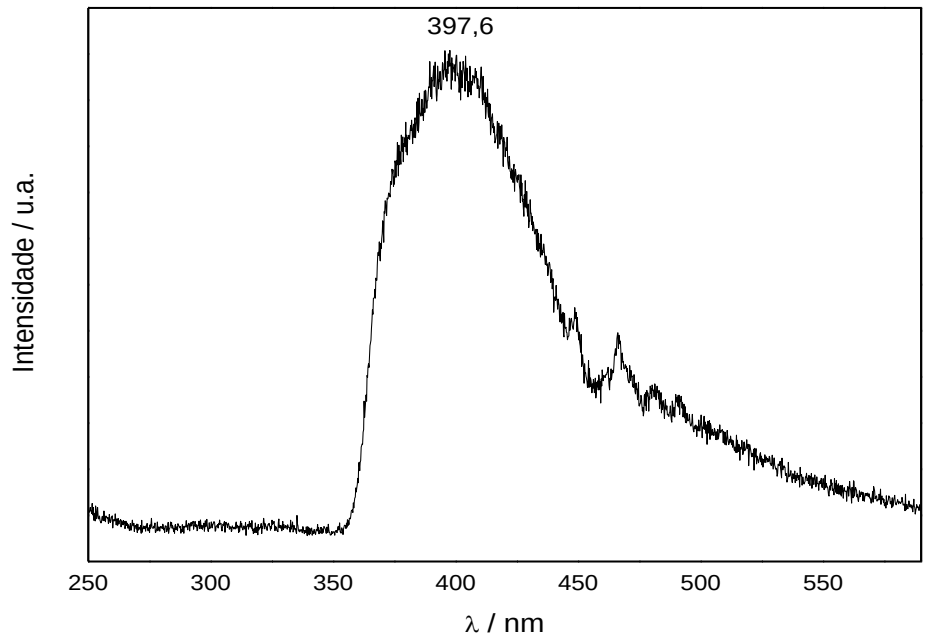


Figura 35. Espectro de excitação no estado sólido do composto B (λ_{em}=614nm) a 77K.

Os espectros de emissão do $Eu_2O_2SO_4$ obtido da decomposição térmica dos compostos A e B (Figuras 36 e 37), com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (λ_{ex} = 394 nm, 77 K) do íon Eu^{3+} apresentaram bandas finas relativas às transições $^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$ (onde J = 0-3 e J' = 0-4). Os espectros mostram linhas referentes às transições 4f-4f um pouco alargadas, sugerindo a existência de mais de um sítio de simetria local para o íon Eu^{3+}. Além disso, apresentam uma banda fraca referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. De acordo com a regra de seleção por simetria, essa transição só é permitida quando o Eu^{3+} é classificado nos grupos pontuais C_{nv}, C_n ou C_s, onde n= 1, 2, 3, 4 e 6, e n'=2, 3, 4 e 6. Uma intensidade baixa indica que o íon Eu^{3+} encontra-se em ambiente distorcido para as simetrias C_{nv}. Em relação à transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ na região de 605 a 630 nm à temperatura de N_2 líquido, os espectros apresentam duas banda para o composto A e três para o composto B, estando um pouco alargadas. Sabe-se que o número máximo de níveis permitidos é de 2J+1 componentes, assim o íon Eu^{3+} nos $Eu_2O_2SO_4$, obtidos da decomposição térmica dos compostos A e B, se encontra em um ambiente com mais de um sítio de simetria [1, 2, 4, 31, 51, 60].

Ambos $Eu_2O_2SO_4$ obtidos pela decomposição térmica dos compostos A e B apresentaram características higroscópicas e consequentemente seus espectros de emissão exibem bandas mais alargadas. Baseando-se nos espectros de emissão dos oxissulfatos ($Eu_2O_2SO_4$) obtidos dos compostos A e B, pode-se sugerir que o íon Eu^{3+} nestes produtos se encontra em um ambiente químico mais próximo de simetria C_{3v}.

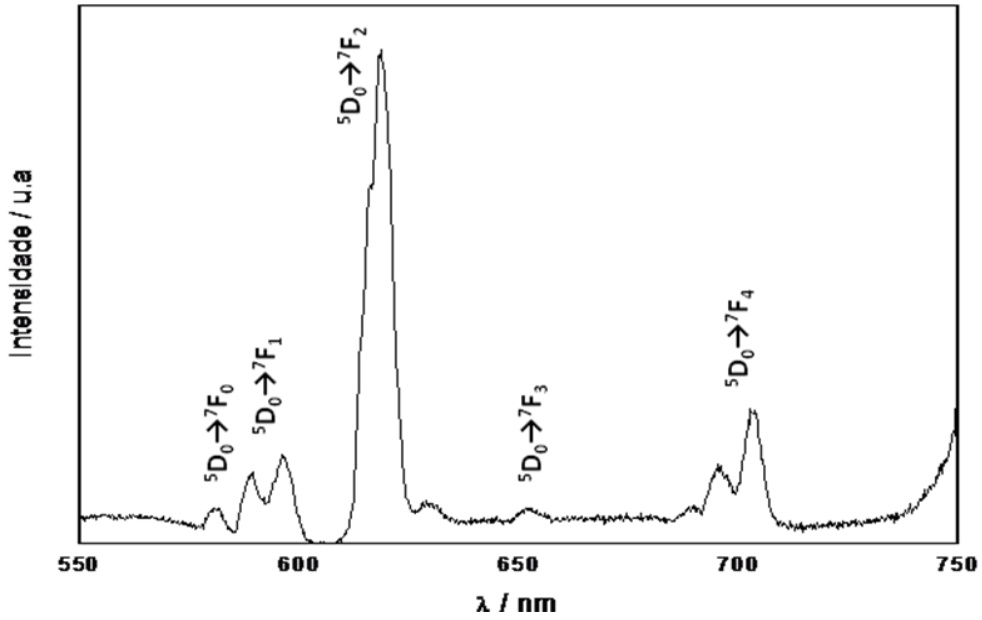


Figura 36. Espectros de emissão (λ_{exc}= 394 nm) a 77K do produto da decomposição do composto A sob atmosfera dinâmica de ar.

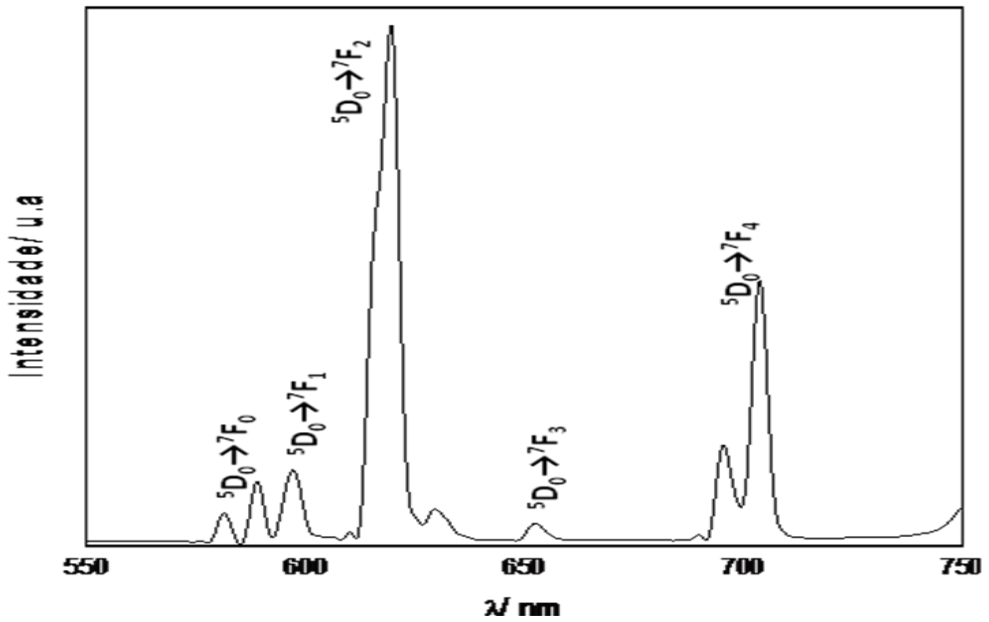


Figura 37. Espectros de emissão (λ_{exc}= 394 nm) a 77K do produto da decomposição do composto B sob atmosfera dinâmica de ar.

4.3.2. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE N_2

A Figura 38 mostra as curvas TG dos compostos A e B, obtidas utilizando-se massa de amostra da ordem de 30 mg, vazão de nitrogênio de 50 $mL.min^{-1}$, cadinho de platina, faixa de temperatura de 25 a 1000ºC e razão de aquecimento $10ºC.min^{-1}$.

A partir das curvas TG observa-se que o comportamento térmico dos compostos é semelhante. Inicialmente ocorre desidratação seguida da decomposição térmica dos compostos anidros. As curvas não evidenciaram o estabelecimento de patamares indicativos da formação de intermediários termicamente estáveis. Ao final do experimento, a massa residual correspondia a 22,24% para o composto A e para o composto B, 25,18%.

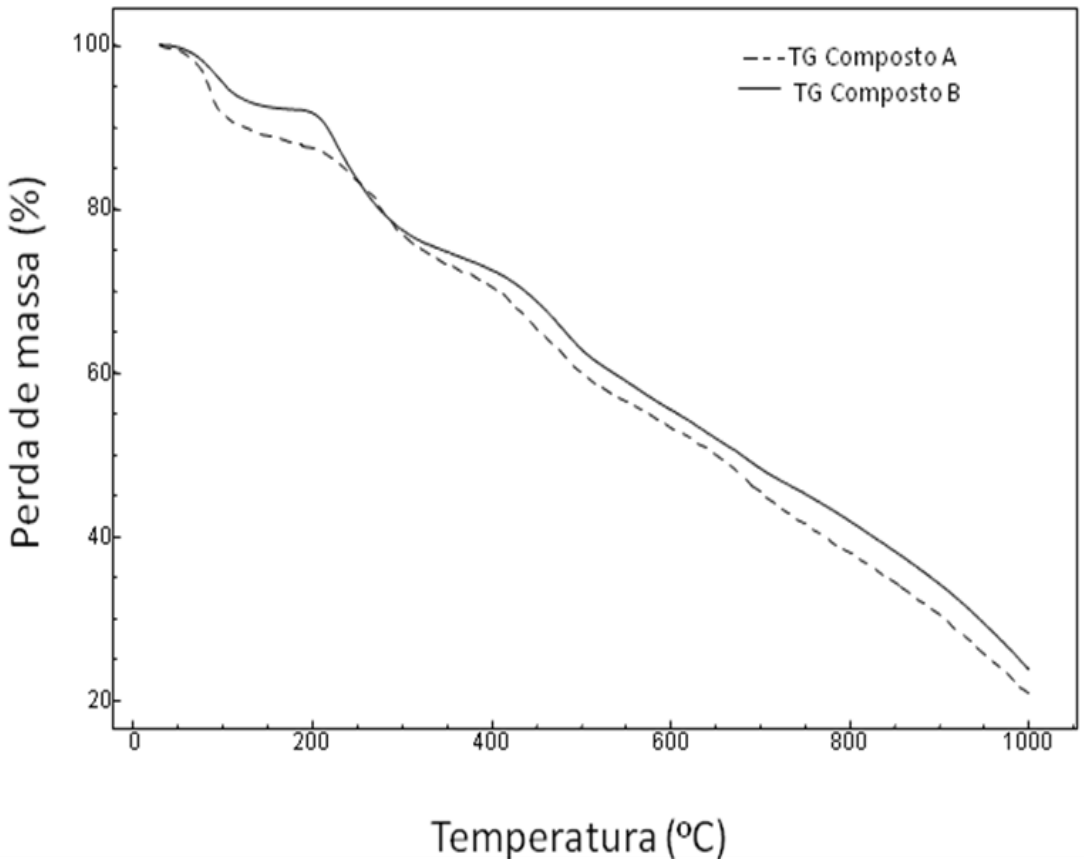


Figura 38. Curvas TG/DTG dos sulfonatos de európio, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2, a $10ºC.min^{-1}$, até 1000ºC.

Os produtos de decomposição térmica apresentaram-se com a coloração preta.

Foram feitos difratogramas de raios X (Figura 39) para os produtos da decomposição térmica sob atmosfera de N_2, que indicaram a formação de um resíduo de Eu_2O_2S [83], contendo impurezas de material amorfo (carbono elementar). Isso pode ter sido influenciado pela razão de aquecimento ou ao fluxo insuficiente para promover toda a decomposição.

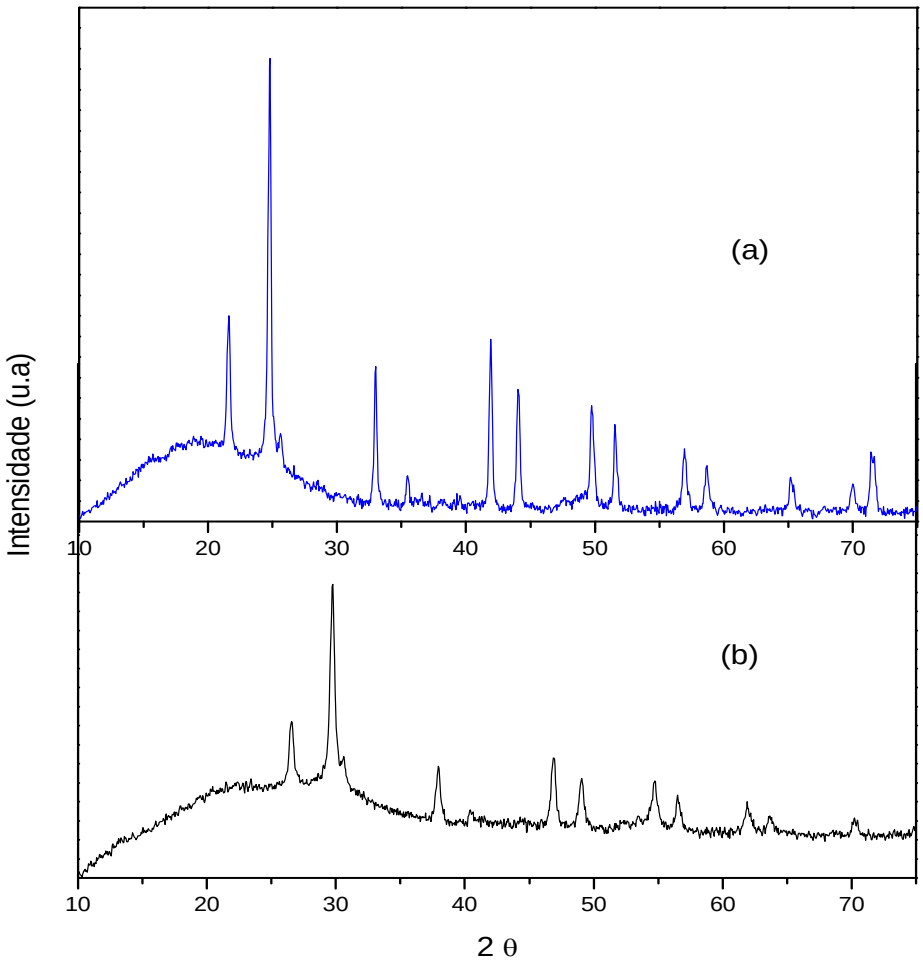


Figura 39. Difratogramas de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob N_2 (a) do composto A e (b) do composto B isolados a 1000ºC.

4.3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

As curvas DSC para os compostos foram obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de 50mL.min^{-1}, programação de temperatura de 25 a 550ºC. As amostras, com massa de aproximadamente 2 mg, foram introduzidas em cápsula de alumínio fechada e como referência uma cápsula vazia do mesmo material.

As curvas DSC apresentadas na Figura 40 apresentam picos endotérmicos característicos de um processo de desidratação, que ocorre na faixa de temperatura de 30 a 170ºC. Para o composto B esse evento está representado nitidamente por apenas um pico, permitindo concluir que a liberação de água ocorre em uma única etapa. A faixa de temperatura (30-170ºC) em que foram liberadas estas moléculas de água indica que não se trata de água coordenada ao centro metálico, mas água de cristalização.

Em relação ao composto A observam-se dois picos que são indicativos da presença de moléculas de água ligadas de formas diferentes, umas mais fracamente em relação às outras [24]. Uma observação mais cuidadosa da curva DTG para o composto A mostra que o pico atribuído á desidratação apresenta um ombro (Figura 24). A faixa de temperatura (30-170ºC) em que foram liberadas as moléculas de água não indica a possibilidade de se tratar de água coordenada ao centro metálico, mas sim água de cristalização. Isto também foi confirmado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de emissão na região do visível.

Observa-se nas curvas DSC após a desidratação, pequenos picos exotérmicos seguido de picos exotérmicos correspondentes à decomposição térmica. Isso se deve a etapa relativa a eventos sobrepostos que são característicos de reações consecutivas.

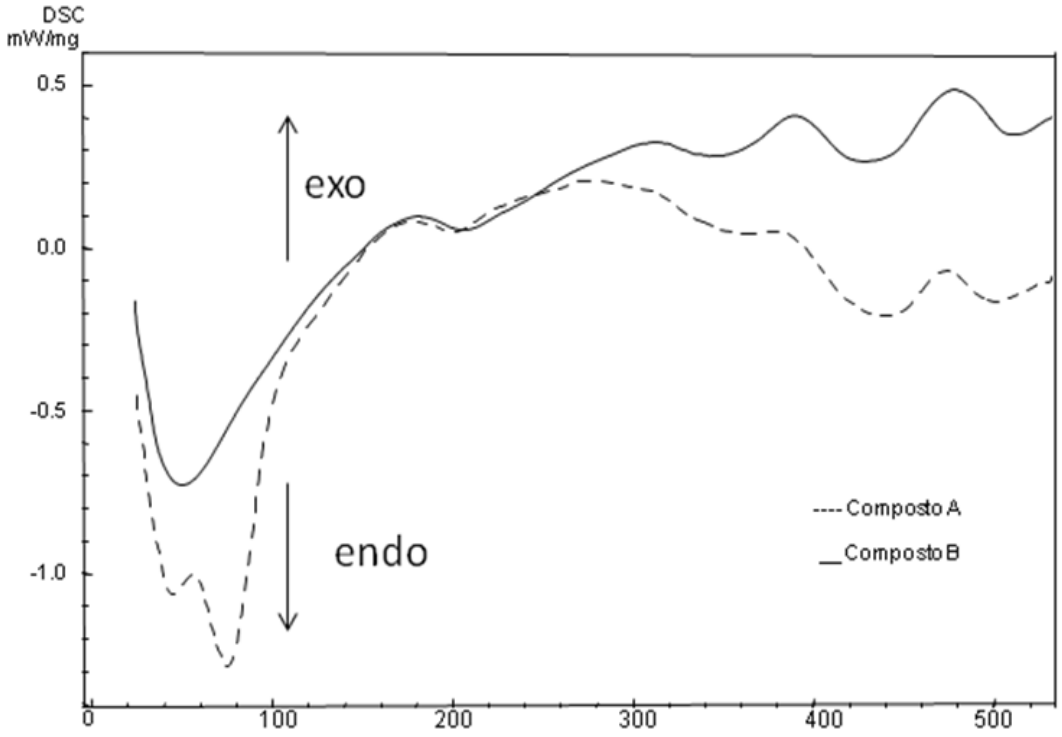


Figura 40. Curvas DSC dos compostos A e B, obtidas em atmosfera dinâmica de N_2, vazão de 50mL.min^{-1}.

4.3.4. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM ATMOSFERA DINÂMICA DE MISTURA GASOSA (H_2+Ar)

Um dos principais objetivos do trabalho corresponde à obtenção do oxissulfeto európio (Eu_2O_2S), usando como precursor o respectivo sulfonato.

Os oxissulfetos de lantanídeos, Ln_2O_2S possibilitam inúmeras aplicações do ponto de vista tecnológico.

A preparação e as propriedades desses compostos têm sido extensivamente estudadas. A maioria dos métodos de síntese utiliza-se da reação no estado sólido, variando-se a atmosfera e os reagentes fornecedores de sulfeto [24, 35, 36].

Vários pesquisadores têm procurado aperfeiçoar as condições de síntese destes materiais buscando a diminuição da temperatura de trabalho e utilizando agentes fornecedores de sulfeto menos tóxicos. Apesar desses estudos não serem um fato recente, o número de métodos disponíveis ainda é pequeno e os mais comumente usados baseiam-se na reação de óxidos de lantanídeos com agentes sulfurizantes [24, 37].

Recentemente, Santos e colaboradores [24, 37] estudaram uma metodologia alternativa para obtenção do oxissulfeto de lantânio dopado com európio, em que o oxissulfato de lantânio era obtido através da decomposição térmica do sulfato dopado sob atmosfera de ar e a partir deste obtém-se o oxissulfeto submetendo-o a uma atmosfera redutora, H_2+Ar.

Aqui, primeiramente utilizou-se uma atmosfera dinâmica capaz de conduzir os compostos A e B, ao respectivo oxissulfeto. Para isso, empregou-se uma atmosfera redutora constituída de mistura gasosa (H_2+Ar), o que resultou em algumas vantagens em relação aos métodos convencionais. Os sulfonatos de lantanídeos por serem compostos que possuem ânion contendo enxofre funcionam como um agente fornecedor de sulfeto, dispensando os sulfurizantes externos. O emprego da atmosfera redutora diminui drasticamente a poluição ambiente quando comparada com atmosferas de CO, H_2S, CS_2, etc. que são tóxicas.

As curvas TG, Figura 41, obtidas em atmosfera de mistura gasosa (H_2+Ar) indicam que a primeira perda de massa dos sulfonatos de európio corresponde à

desidratação até ~180ºC. Entre 180 e 1060ºC ocorre a decomposição térmica em duas etapas lentas, seguidas de uma muito rápida e, finalmente outro processo térmico ocorrendo lentamente com acentuada perda de massa. Ao término dos eventos térmicos observa-se um patamar indicativo da formação de oxissulfeto de európio (Eu_2O_2S).

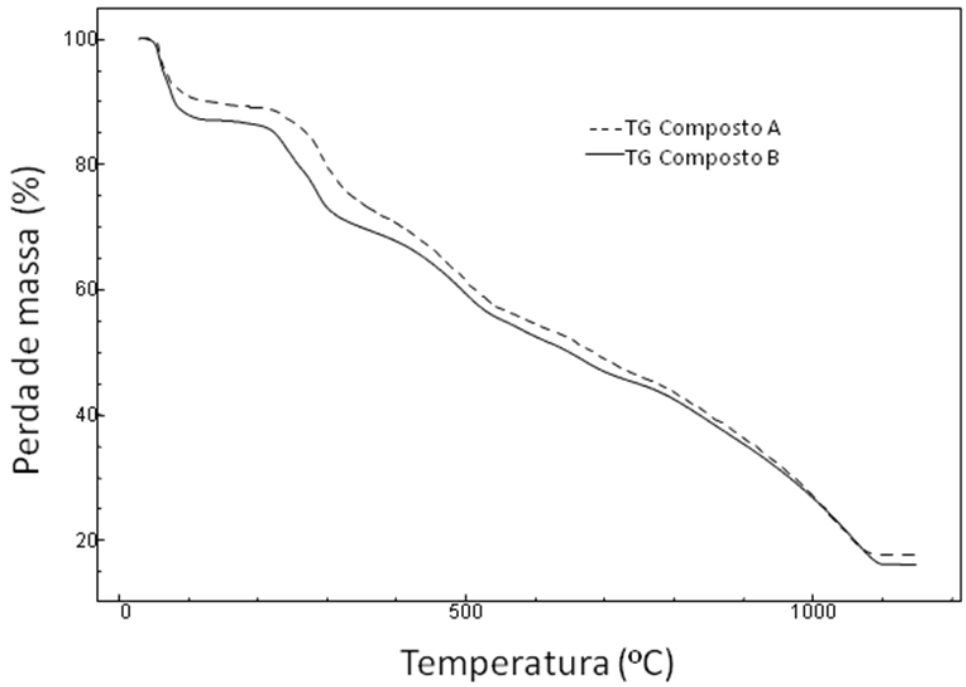


Figura 41. Curvas TG/DTG dos compostos A e B, obtidas em atmosfera dinâmica de H_2+Ar, a 10ºC.min^{-1}, até 1150ºC.

De acordo com os cálculos de perda de massa esperava-se para a formação do Eu_2O_2S um percentual de 18,00% (composto A) e 18,66% (composto B) no produto final, porém, evidenciam-se resíduos com percentuais experimentais de 17,26% para o composto A e 16, 21% para o composto B. Esse erro de ~1% para o resíduo do composto A e ~2% para o resíduo do composto B indica a presença de algum composto com massa inferior ao Eu_2O_2S.

Os difratogramas de raios X confirmaram a formação de Eu_2O_2S [83]. Para o resíduo do composto A (Figura 42), o difratograma de raios x mostrou linhas mais alargadas, que podem estar associadas a uma mistura de fases (Eu_2O_2S e Eu_2O_3, por exemplo) e/ou a uma maior porosidade que para o resíduo do composto B (Figura 43).

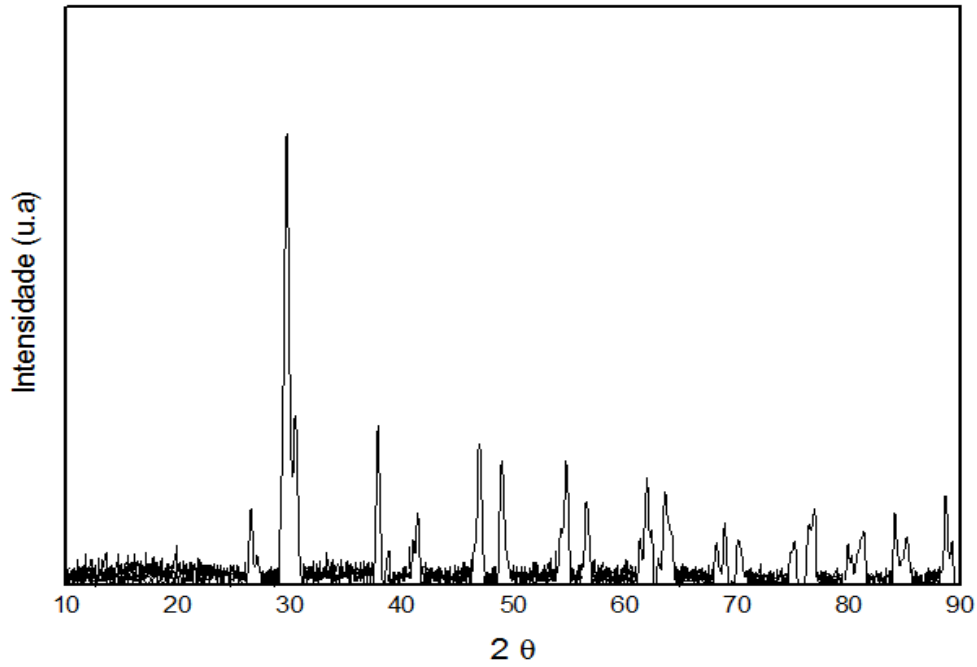


Figura 42. Difratograma de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, do composto A isolado a 1150ºC.

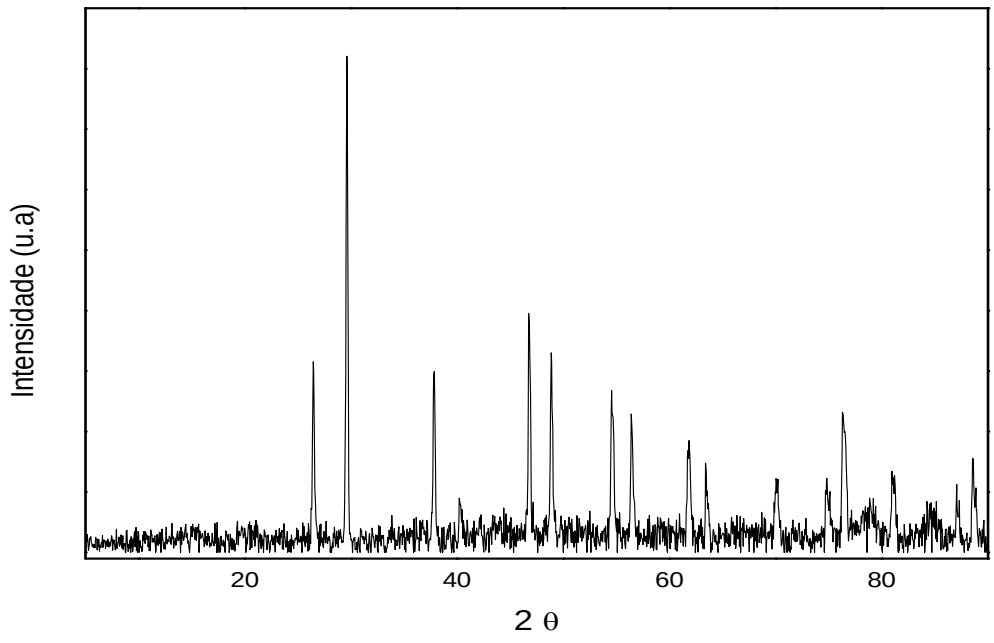


Figura 43. Difratogramas de raios x (método do pó) do produto da decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, do composto B isolado a 1150ºC.

4.3.4.1. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 44 e 45 **e** Figuras 46 e 47 apresentam as micrografias em dois aumentos diferentes (5000 vezes e 15000 vezes), do produto (Eu_2O_2S) da decomposição térmica dos compostos A e B em atmosfera dinâmica de H_2+Ar.

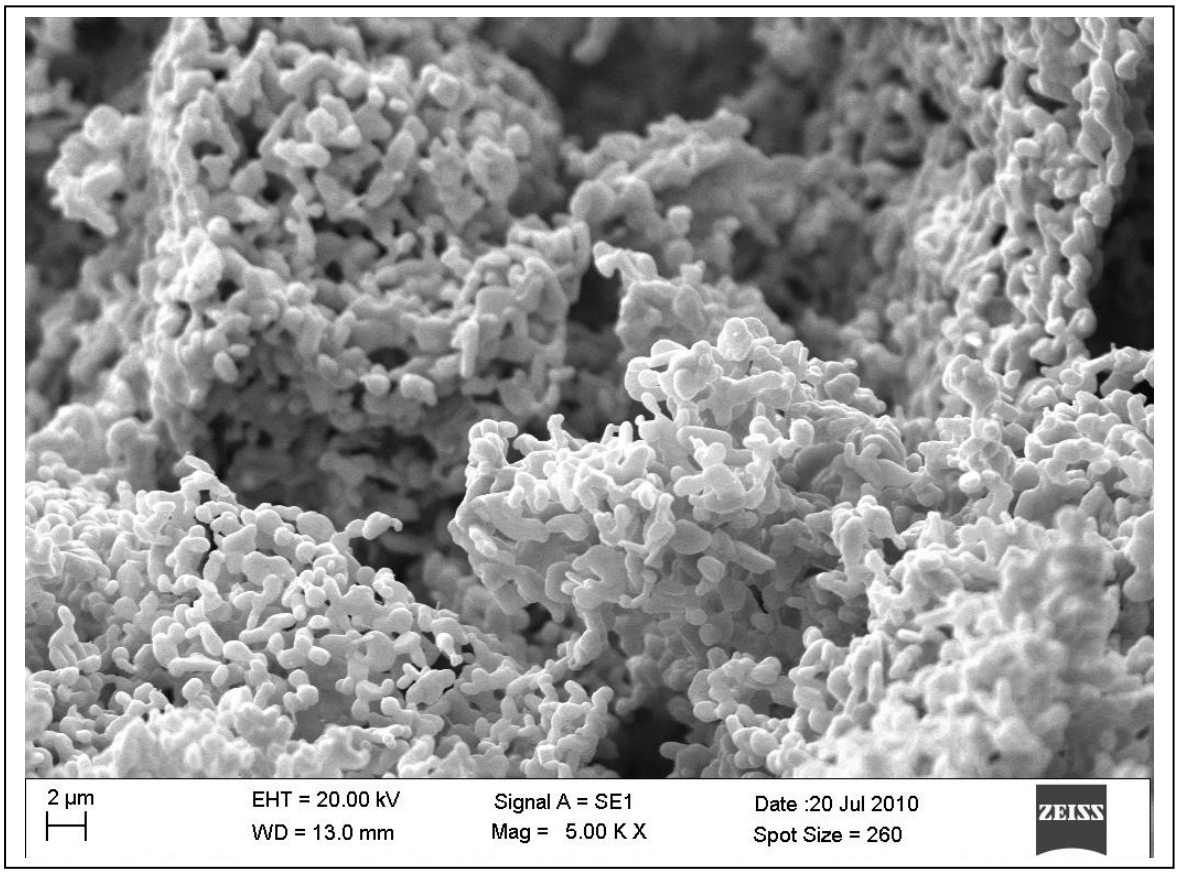


Figura 44. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 5000 vezes.

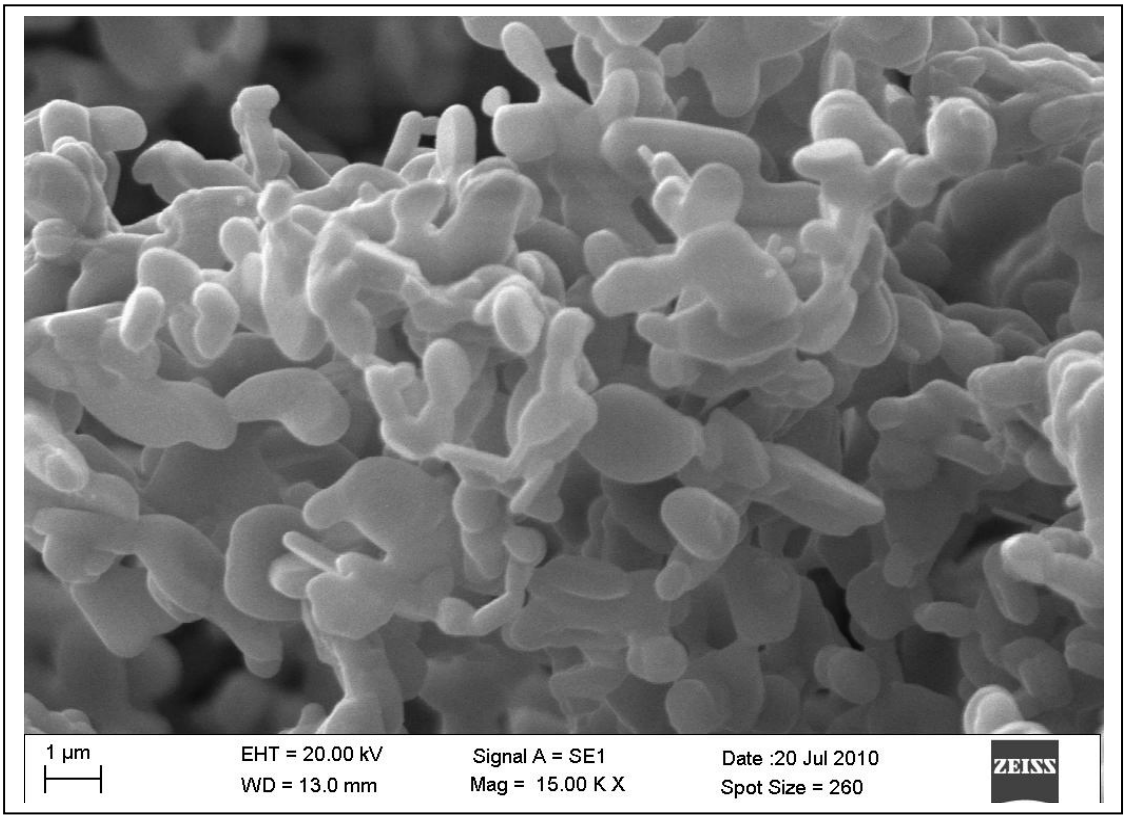


Figura 45. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto A sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 15000 vezes.

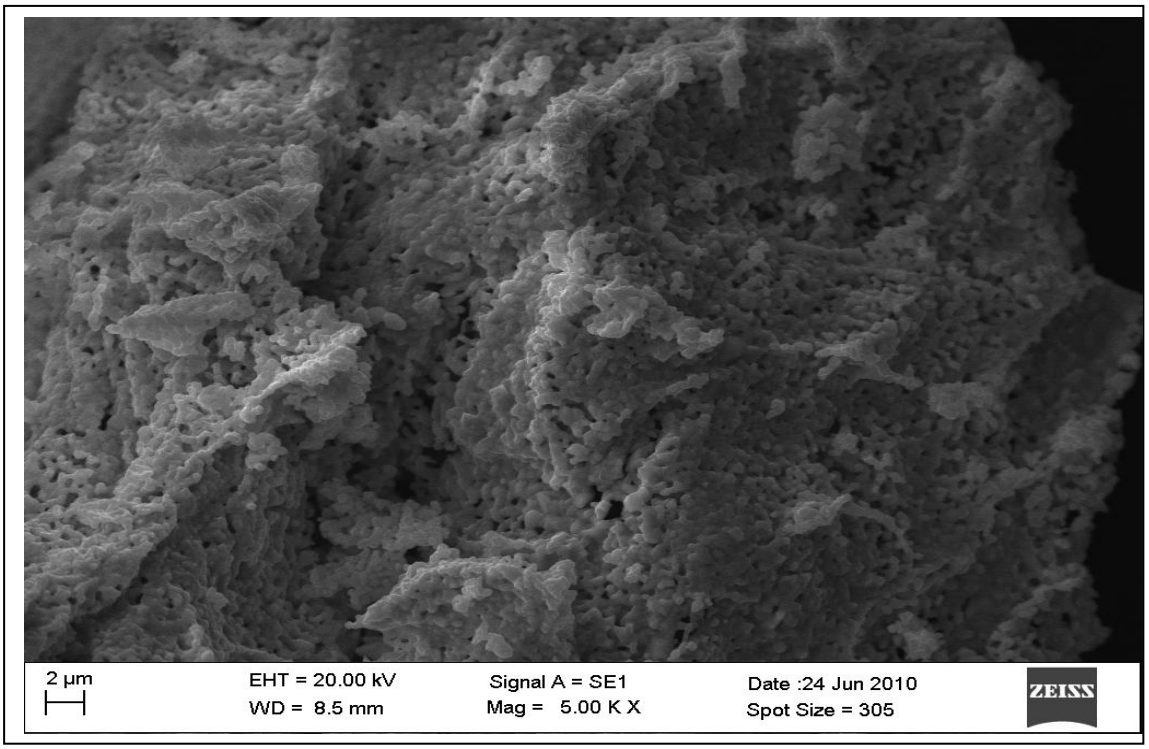


Figura 46. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 5000 vezes.

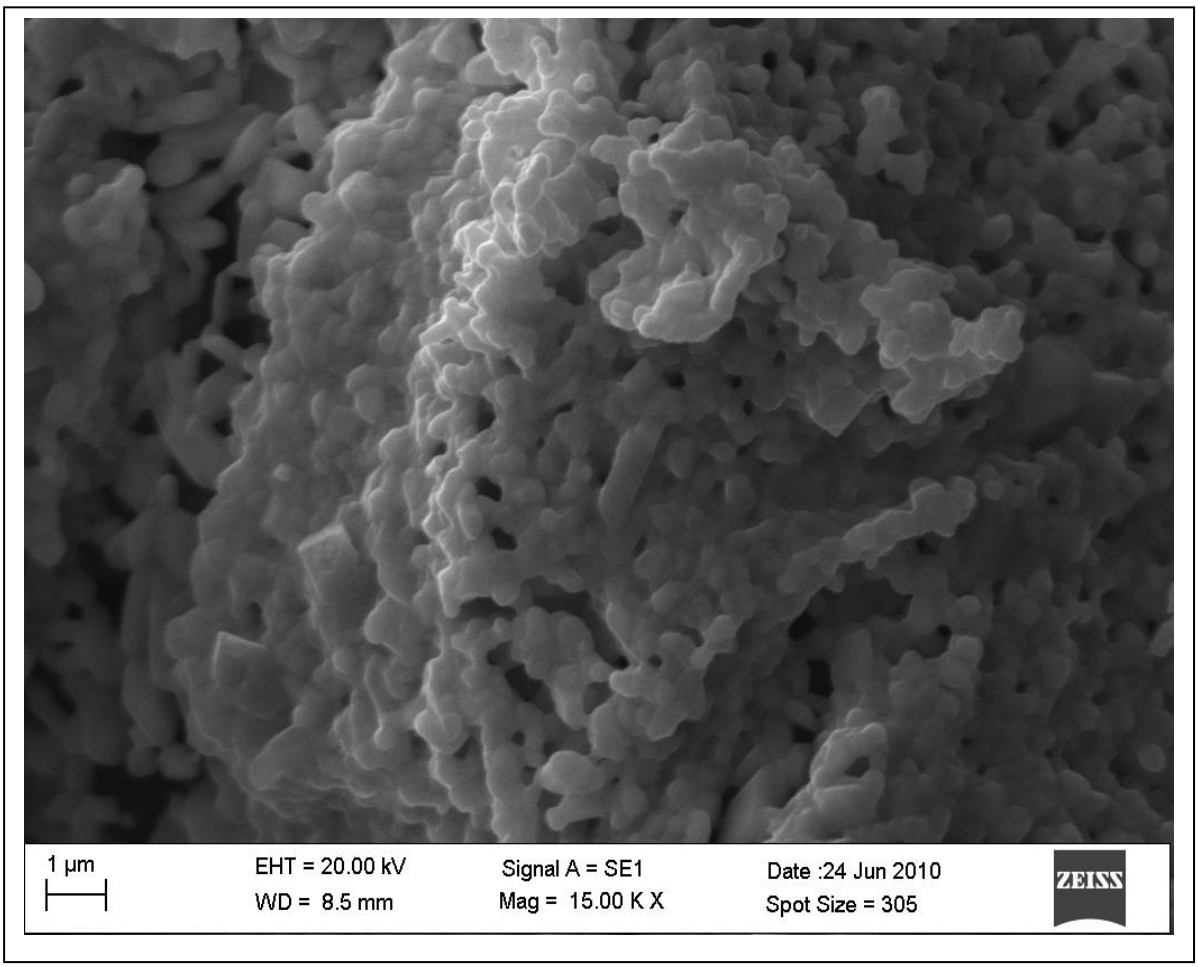


Figura 47. Micrografia eletrônica de varredura do Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto B sob atmosfera dinâmica de H_2+Ar, ampliada 15000 vezes.

Comparando-se as micrografias do composto Eu_2O_2S obtido pela decomposição térmica do composto A (Figuras 44 e 45) e do composto B (Figuras 46 e 47), observa-se, que há uma pequena diferença no tamanho das partículas, com o Eu_2O_2S obtido do composto A apresentando uma tamanho maior, com uma porosidade maior dos aglomerados. O Eu_2O_2S obtido do composto B apresenta partículas com tamanho menor, sem muito espaçamento, então com uma menor porosidade. Zhao [19], em seu trabalho de obtenção de Eu_2O_2S, pela decomposição térmica do Eu [(phen)-$(ddtc)_3$] (onde phen = fenantrolina e ddtc = dietilditiocarbamato), concluiu que a morfologia do compostos pode ser modulada por meio de seleção de surfatante e pelo uso de álcool.

4.3.5. CONVERSÃO $Eu_2O_2SO_4$ (OXISSULFATO) / Eu_2O_2S (OXISSULFETO)

A partir dos experimentos anteriores procurou-se modificar a metodologia, procedendo a decomposição térmica sob atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 $mL.min^{-1}$ e razão de aquecimento de 20ºC. min^{-1}) do composto A até a formação do oxissulfato, em 750ºC. Após resfriamento e troca de gases, este material foi submetido ao aquecimento controlado sob atmosfera dinâmica de mistura gasosa de H_2 (10%) e Argônio (Ar 90%).

A curva de TG referente ao processo de redução (Figura 48a) mostra uma perda de massa de 17,68% no intervalo entre 770 e 880ºC formando um resíduo de 82,32% em massa (MM= 355,56 g/mol), enquanto para a formação de Eu_2O_2S, a perda de massa deveria ser 14,82% com um resíduo correspondente a 85,18% (MM=367,9 g/mol). Assim, poderá haver mistura de fases para o produto formado.

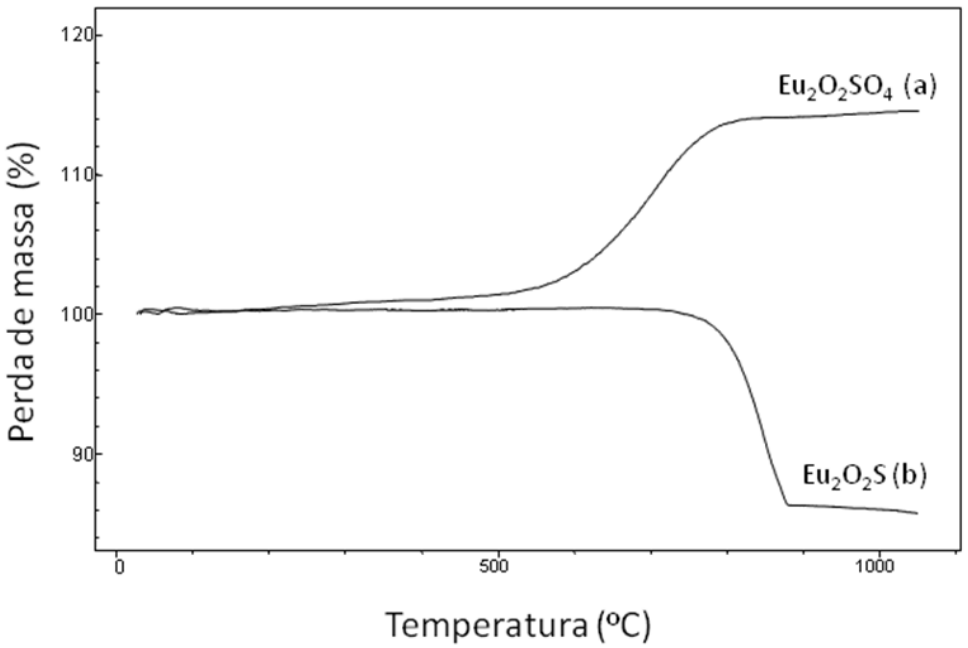


Figura 48. Curvas TG do intermediário do composto A obtidas a $10ºC.min^{-1}$, massa de amostra em torno de 10mg e vazão de 100 $mL.min^{-1}$ no processo de: (a) Redução, sob atmosfera de H_2+Ar do intermediário $Eu_2O_2SO_4$ isolado a 750ºC em atmosfera de ar, e (b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do Eu_2O_2S obtido em (a).

O reaquecimento controlado do material obtido a 1050ºC, evidenciado a partir da curva TG, Figura 48b, confirma a formação de Eu_2O_2S como fase predominante, uma vez que se observa o ganho de massa de massa (14,49%) característico do

processo de reoxidação com a conseqüente formação de oxissulfato entre 600 e 825ºC.

Resultados similares, mas não idênticos foram obtidos para os experimentos com o produto da decomposição térmica do composto B isolado a 1000ºC sob atmosfera dinâmica de ar, submetido a uma decomposição térmica sob atmosfera de mistura gasosa H_2/Ar, conforme a Figura 49.

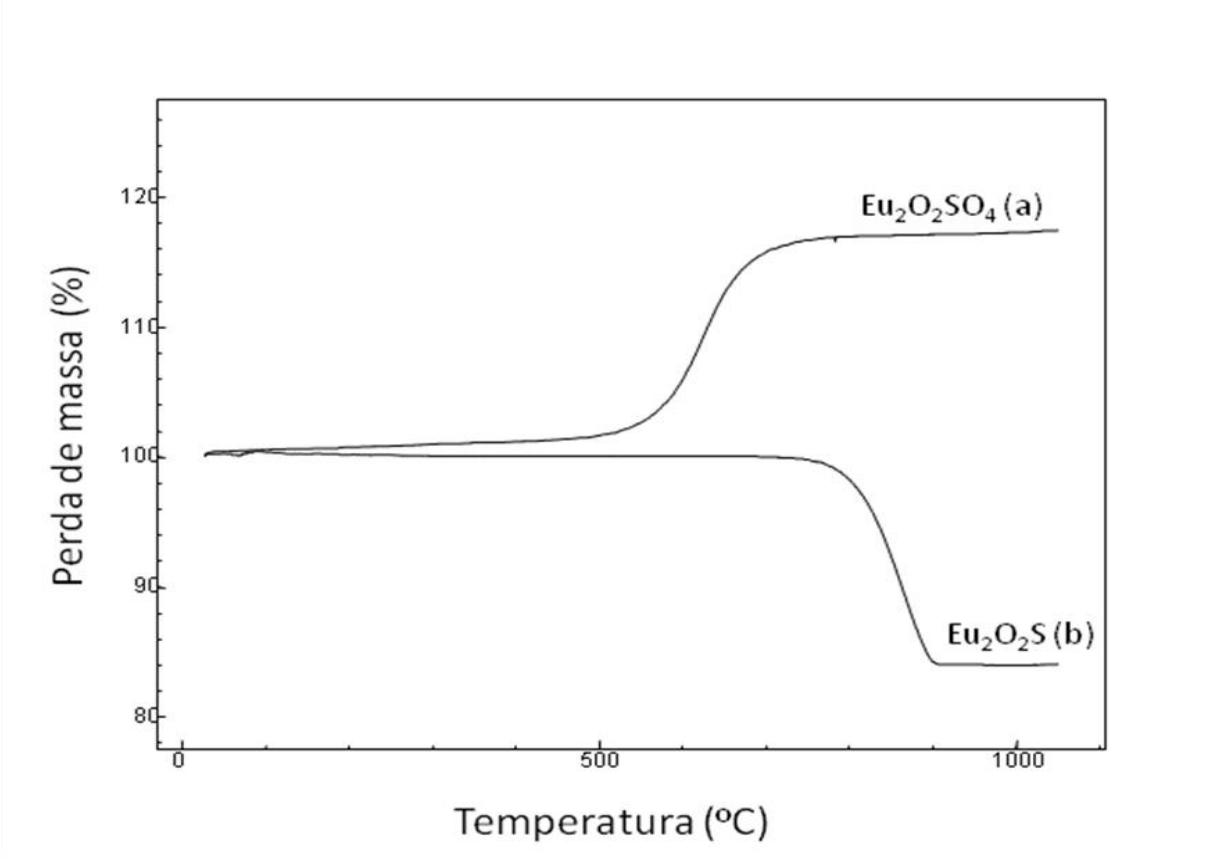


Figura 49. Curvas TG do intermediário do composto B obtidas a 10ºC.min^{-1}, massa de amostra em torno de 10mg e vazão de 50mL.min^{-1} no processo de: (a) Redução, sob atmosfera de H_2+Ar do intermediário $Eu_2O_2SO_4$ isolado a 1000ºC em atmosfera de ar; e (b) Oxidação, sob atmosfera de ar, do Eu_2O_2S obtido em (a).

A curva de TG referente ao processo de redução (Figura 49a) mostra uma perda de massa de 15,94% no intervalo entre 765 e 905ºC formando um resíduo de 84,06% em massa (MM= 363, 1 g/mol).

O reaquecimento controlado desse material sob atmosfera dinâmica de ar, evidenciado a partir da curva TG, Figura 49b, confirma a redução, uma vez que

apresenta o ganho de massa característico do processo de reoxidação com a formação de oxissulfato entre 595 e 780ºC. Este apresenta uma diferença de faixa de temperatura, para oxidação, de 45ºC em relação ao composto A.

Relativamente às faixas temperatura para obtenção do Eu_2O_2S, Leskelä e Niinistö [65], usaram para a decomposição térmica o $Eu_2(SO_3)_3.3H_2O$, encontrando uma faixa de 700-850ºC. As faixas encontradas neste trabalho foram: 770-880ºC para o composto A e 765-905ºC para o composto B.

Por outro lado, Suponitsky e Laptev [84] observaram faixa de temperatura para oxidação de Eu_2O_2S e respectiva formação de $Eu_2O_2SO_4$ entre 747-1047ºC. Também para a formação de $Eu_2O_2SO_4$, Machida et al [35, 36] obtiveram uma faixa de 800-1100ºC. As faixas de temperatura para obtenção do $Eu_2O_2SO_4$ encontradas neste trabalho apresentam temperaturas menores do que estas apresentadas por Machida et al e Suponitsky e Laptev [600-825ºC para o composto A e 595-780ºC para o composto B].

4.3.5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA CONVERSÃO $Eu_2O_2SO_4$ (OXISSULFATO) / Eu_2O_2S (OXISSULFETO)

O difratograma de raios X do produto da conversão $Eu_2O_2SO_4$/ Eu_2O_2S do composto A obtido a 1050ºC (Figura 50b), comparado com o banco de dados correspondente ao Eu_2O_2S [83], indicou a formação de Eu_2O_2S como fase predominante, porém observam-se linhas referentes ao Eu_2O_3. Isso pode indicar o início da decomposição do Eu_2O_2S para a formação do óxido de Európio (Eu_2O_3).

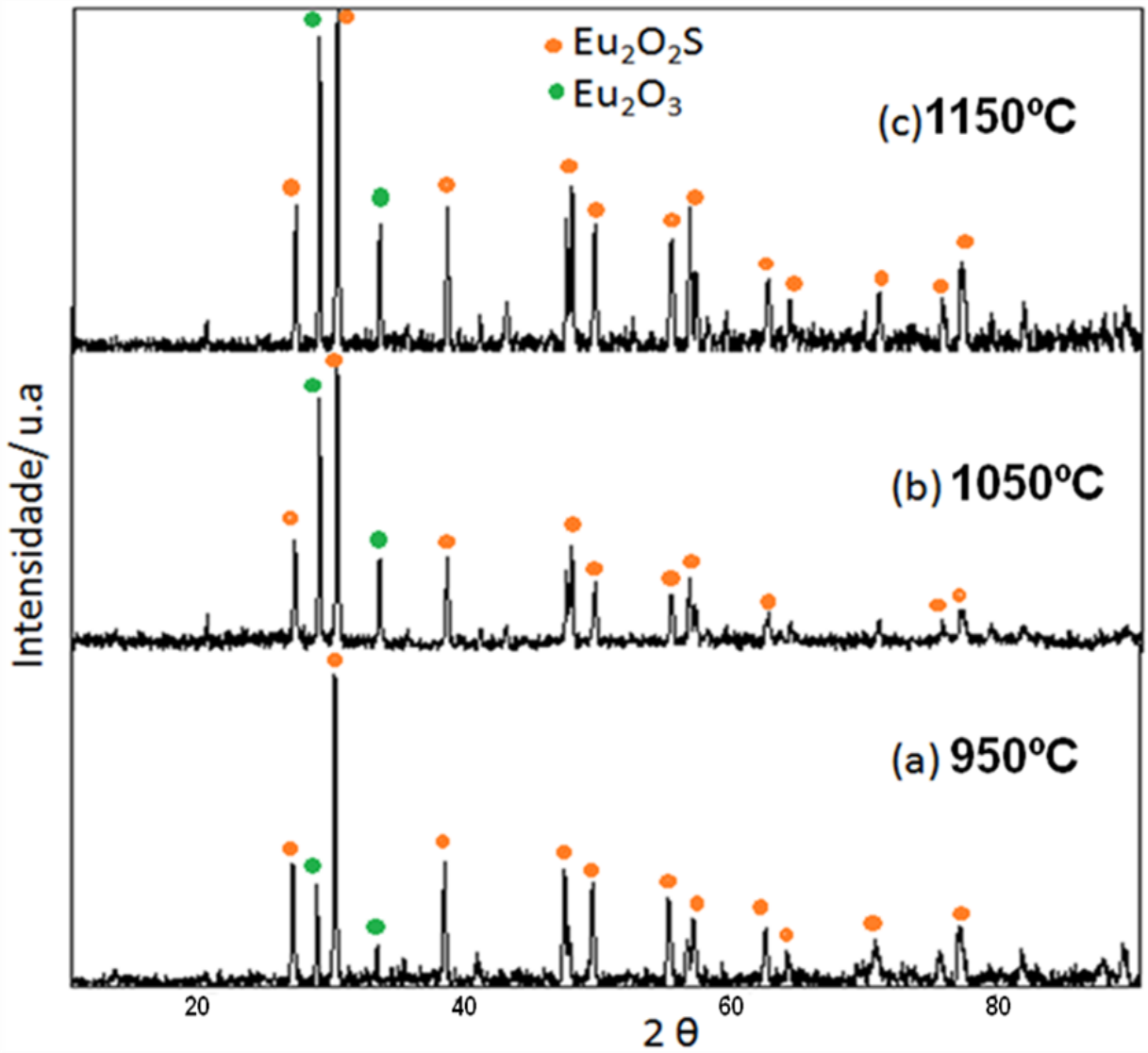


Figura 50. Difratogramas de raios x (método do pó) dos produtos da conversão $Eu_2O_2SO_4$/ Eu_2O_2S isolados a (a) 950, (b) 1050 e (c) 1150ºC, do Composto A.

Assim, foram feitos outros experimentos a 950ºC e a 1150ºC para a verificação deste fato. A perda de massa referente ao processo de redução até 950ºC foi de 15, 58%,

formando então um resíduo de 84,42% (MM= 364, 63 g/mol), mais próximo do valor do resíduo calculado para Eu_2O_2S, que é de 85, 18% (MM=367,92 g/mol). O difratograma de raios x para este produto obtido a 950ºC (Figura 50a) mostrou a formação de Eu_2O_2S como fase predominante, porém ainda com linhas referentes ao óxido em menor intensidade. Isso pode indicar que se fazendo uma isoterma abaixo desta temperatura, próximo à temperatura *endset* (T_{endset}), correspondente ao final extrapolado do evento térmico (redução), 880ºC, o Eu_2O_2S poderá ser obtido como única fase.

Já no experimento de conversão $Eu_2O_2SO_4$ (oxissulfato) / Eu_2O_2S (oxissulfeto) até a temperatura de 1150ºC, a perda de massa foi de 18, 89%, com um resíduo de 81,11% (MM=350, 33 g/mol). Para a formação de Eu_2O_3 o resíduo seria correspondente a 81, 48% (MM= 351,92 g/mol). O difratograma de raios x deste resíduo a 1150ºC (Figura 50c) mostra o aumento das linhas referentes ao óxido de Európio [85], confirmando que nesta temperatura começa a decomposição do Eu_2O_2S para formar o Eu_2O_3.

Para o produto da redução do $Eu_2O_2SO_4$ obtido do composto B a 1050ºC, o difratograma de raios X (Figura 51b) também indicou a formação de Eu_2O_2S [83] como fase predominante. Observa-se, porém, que há linhas referentes ao $Eu_2O_2SO_4$ e Eu_2O_3. Assim, foram feitos outros experimentos a 920ºC e a 1150ºC na tentativa de obter Eu_2O_2S como fase única.

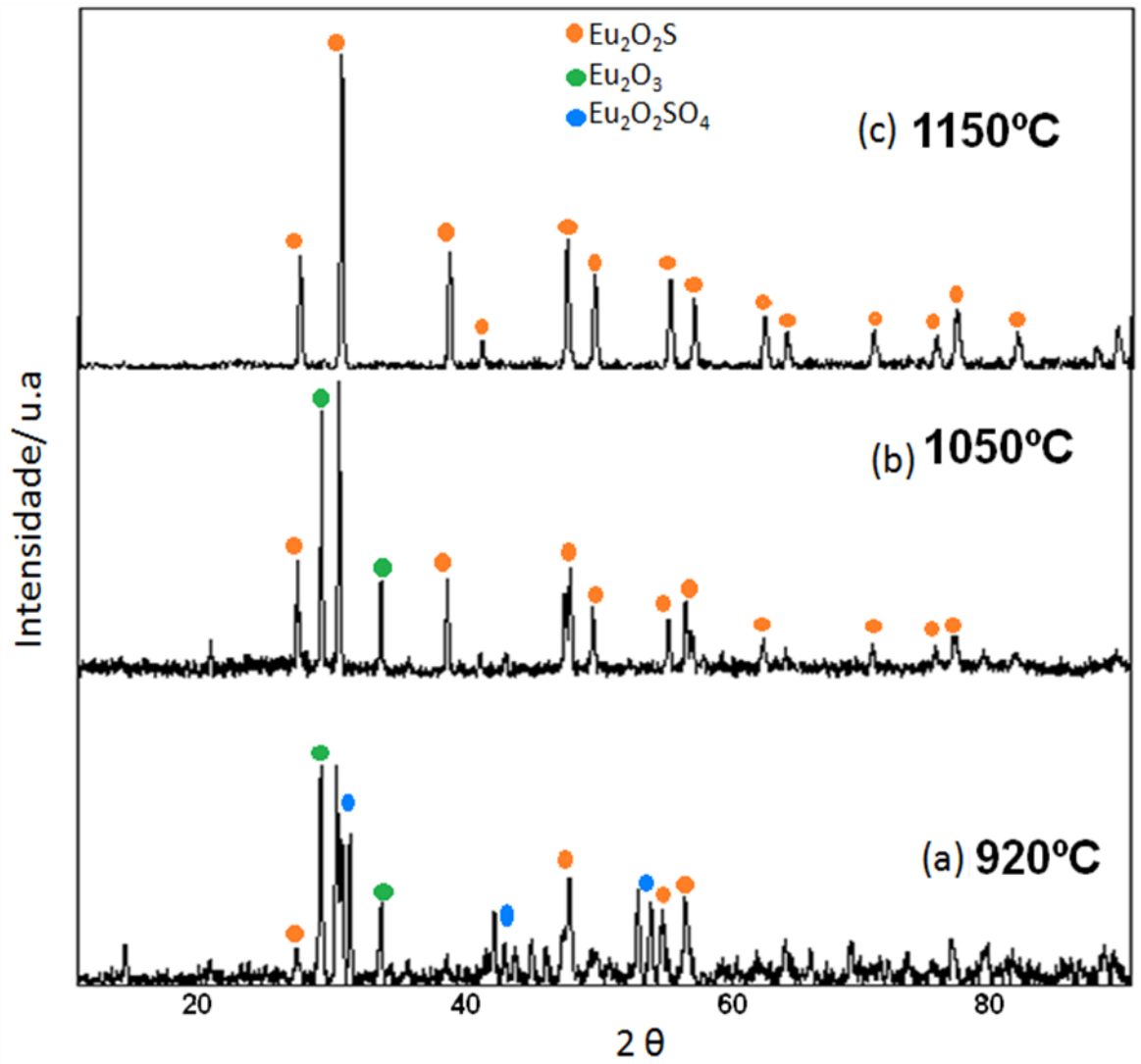


Figura 51. Difratogramas de raios x (método do pó) dos produtos da conversão $Eu_2O_2SO_4$/ Eu_2O_2S isolados a (a) 920, (b) 1050 e (c) 1150ºC, do Composto B.

A perda de massa referente ao processo de redução até 920ºC foi de 8,92%, formando então um resíduo de 91,08%. O difratograma de raios X (Figura 51a) para este produto mostrou linhas referentes ao $Eu_2O_2SO_4$ [82] e ao Eu_2O_2S [83], sendo então uma mistura dos dois compostos. Já no experimento de redução até a temperatura de 1150ºC, a perda de massa foi de 14, 92%, com um resíduo de 85,08% (MM=367, 48 g/mol). O difratograma de raios X deste produto (Figura 51c) indica a formação do Eu_2O_2S como única fase.

Então, para a obtenção do Eu_2O_2S pela redução do $Eu_2O_2SO_4$, uma temperatura maior será necessária para o composto B, 1150ºC, enquanto que para o resíduo da decomposição do composto A, a redução ocorre abaixo de 950ºC.

4.4. CONCLUSÓES GERAIS

Neste trabalho estudou-se a síntese e a caracterização de difenil-4-amina sulfonato de európio e o seu comportamento térmico por duas diferentes técnicas termoanalíticas (TG\DTG e DSC). Os compostos foram obtidos em meio aquoso (Composto A, de fórmula geral $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.7H_2O$) e em meio aquoso\etanólico (Composto B de fórmula geral $Eu(C_{12}H_{10}NSO_3)_3.5H_2O$). A titulação complexométrica com EDTA, método microanalítico usual, termogravimetria, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difratometria de raios x e espectroscopia de luminescência foram utilizadas para caracterizar os compostos e auxiliar na interpretação da origem dos eventos térmicos ocorridos em cada uma delas.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, além de confirmar as propriedades coordenantes do ânion $C_{12}H_{10}NSO_3^-$ em relação ao centro metálico, sugeriu o modo de coordenação bidentado para o composto A e monodentado para o composto B.

A partir dos espectros de emissão na região do visível para os compostos de európio foi possível sugerir a microssimetria mais provável, em torno do íon Eu^{3+}, como O_h tanto para o composto A quanto para o composto B. Ainda destes espectros, pôde-se considerar que o íon Eu^{+3} ocupa mais de um sítio de simetria, e que no caso do composto A, os íons sulfonatos atuam como ligante bidentado, enquanto que no composto B se comporta como monodentado.

Os resultados dos cálculos de variação de massa, extraídos das curvas TG, obtidas em atmosfera dinâmica de ar, mostraram que os produtos da decomposição térmica são os oxissulfatos. Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos produtos da decomposição térmica mostraram a formação do oxissulfato ao longo do aquecimento, apresentando o aparecimento das bandas referentes ao grupo sulfato dos oxissulfatos (440 ºC composto A e 510 ºC composto B). E o produto a 1000ºC mostrou um triplete de bandas relativas ao grupo sulfato que é característico dos oxissulfatos. Os difratogramas de raios x destes produtos foram comparados, apresentando concordância com os padrões de oxissulfatos. Ainda foi observado nos difratogramas de raios x, que os produtos, isolados a 1000ºC, apresentaram picos finos e definidos.

Os espectros de emissão dos produtos da decomposição térmica em ar, $Eu_2O_2SO_4$, mostraram, principalmente, bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais-$4f^N$ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,\,2,\,3,\,4}$. Estas bandas apresentaram-se um pouco alargadas, indicando mais de um sítio de simetria para o íon Eu^{3+}. Os desdobramentos dessas transições permitiram sugerir a microssimetria mais provável, como C_{3v} para ambos os produtos da decomposição térmica em ar.

Na decomposição térmica utilizando atmosfera dinâmica de N_2, observou-se que não ocorreu o estabelecimento de patamar indicativo de formação de intermediários termicamente estáveis até 1000ºC utilizando uma razão de aquecimento de 10ºC.min^{-1}. Foram feitos difratogramas de raios X dos produtos de decomposição térmica, que se apresentaram com a coloração preta, característico de processo de carbonização. Os difratogramas obtidos apresentaram-se semelhantes ao oxissulfeto de európio. Os processos de decomposição térmica foram acompanhados por DSC em atmosfera de N_2 até 600ºC. Pequenos picos exotérmicos seguidos de picos endotérmicos foram observados, relativos a eventos sobrepostos que são característicos de reações consecutivas.

Em relação à decomposição térmica do precursor em atmosfera de mistura gasosa (H_2 + Ar), os dados de TG/DTG, juntamente, com os espectros de absorção na região do infravermelho sugeriram oxissulfeto, como o produto de decomposição térmica, o que foi confirmado por difratometria de raios X. Porém, o oxissulfeto obtido pela decomposição do composto A apresentou um maior porosidade, evidenciado pelas linhas mais alargadas do difratograma de raios X e ainda observado pela microscopia eletrônica de varredura.

Em relação à conversão do oxissulfato ($Eu_2O_2SO_4$) a oxissulfeto (Eu_2O_2S), sob atmosfera de H_2+Ar, os resultados mostraram-se diferentes em relação ao composto A e B. Para o experimento com o oxissulfato do composto A nas temperaturas de 1050 e 1150ºC as perdas de massa foram maiores que a perda esperada para a formação do oxissulfeto, aproximando-se da perda de massa referente à obtenção do óxido. Os DRX comprovaram que nestas temperaturas há uma mistura de dois compostos (Eu_2O_3 e Eu_2O_2S), porém a fase Eu_2O_2S é dominante. Já para o produto da conversão a 950ºC, o DRX ainda mostra a presença do óxido.

Para a conversão do $Eu_2O_2SO_4$ do composto B a Eu_2O_2S, os dados mostram a obtenção de oxissulfeto a 1150ºC em fase única, enquanto que a 920 e 1050ºC há uma mistura de $Eu_2O_2SO_4$, Eu_2O_3 e Eu_2O_2S.

O reaquecimento dos produtos da redução em atmosfera de ar evidenciou o ganho de massa característico da re-oxidação (obtenção de $Eu_2O_2SO_4$). As faixas de temperatura em que isto ocorre apresentaram temperaturas menores do que aquelas apresentadas na literatura.

Os resultados obtidos para obtenção de Eu_2O_2S mostraram-se concordantes com as informações obtidas a partir das espécies isoladas por métodos que utilizam agentes sulfurizantes. Algumas vantagens foram obtidas em relação a estes métodos, como por exemplo: uma temperatura de trabalho relativamente baixa, um precursor que dispensa os agentes sulfurizantes externos e o emprego de uma atmosfera redutora diminuindo drasticamente a poluição ambiente quando comparado com atmosfera de CO, H_2S, CS_2, etc.

As curvas TG mostraram alguns eventos sobrepostos, evidenciando um processo de decomposição térmica aparentemente complexo, causando a saída de vários produtos voláteis simultaneamente.

Os resultados de diferentes análises mostram que a presença do álcool na síntese influencia na estrutura do composto, na simetria e na morfologia dos precursores, como indicado nas micrografias eletrônicas de varredura, o que também contribui para diferenças nas morfologias de seus produtos de decomposição térmica.

4.5. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

A partir do presente estudo podem-se criar novas possibilidades de pesquisas. Em vista disso, seguem algumas sugestões.

- Obtenção de monocristais para a determinação da estrutura das espécies.
- Utilizar a análise térmica diferencial (DTA) para melhor caracterizar os eventos térmicos que ocorrem quando da decomposição dos sais anidros.
- Estudar a cinética de decomposição térmica dos sais, buscando entender as diferenças nos processos ao longo da série.
- Estudar a viabilidade de caracterização dos voláteis formados durante o processo de decomposição térmica dos sulfonatos.
- Realizar ensaios termogravimétricos sob outras atmosferas gasosas redutoras (CO, por exemplo) visando à obtenção de oxissulfeto de európio e a sua conversão em oxissulfato também sob outras atmosferas oxidantes.
- Utilizar a espectroscopia de emissão na região do visível para caracterizar os intermediários da decomposição térmica obtidos sob diferentes atmosferas e temperaturas.
- Realizar uma avaliação sobre a área superficial e volume de poro dos oxissulfatos e oxissulfetos obtidos da decomposição térmica.
- Avaliar a influência do álcool sobre o tamanho e morfologia da partícula, utilizando proporções diferentes deste na síntese.
- Estudar o comportamento do precursor sob o ponto de vista de dopagem de polímeros.

4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TEOTONIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas.** Tese de Doutorado, USP, São Paulo, SP, 2004.

2. KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstatos e íons Terras Raras.** Tese de Doutorado, USP, São Paulo, SP, 2003.

3. RIST, Ø.; CARLSEN, P.H.J. Synthesis of Hydroxy Sulfonate Surfactants. **Molecules**, 10, 1169, 2005.

4. NIYAMA, E. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm, Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2008.

5. ZHANG, L.-H.; JIANG, H.; GONG, H.; SUN, Z.-L. Characteristics of thermal decomposition products of rare earth, alkali earth metal and transition metal P-toluenesulfonates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 79, 731, 2005.

6. WANG, M.; JIANG, H.; WANG, Z. C. Dehydration studies of Co(II), Cu(II) and Zn(II) methanesulfonates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 8, 751, 2006.

7. JEKNAVORIAN, A. A.; MABUD, M. A.; BARRY, E. F.; LITZAU, J. J. Novel pyrolysis-gas chromatography:mass spectrometric techniques for the characterization of chemical additives in portland cement and concrete. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 46, 85, 1998.

8. BHATTACHARYA, A.; DE., A. E DAS, S. Electrochemical preparation and study of transport properties of polypyrrole doped witch unsaturated organic sulfonates. **Polymer**, 37, 4375, 1996.

9. CAO, G.; MALLOUCK, T. E. Shape-Selective Intercalation Reactions of Layered Zinc and Cobalt Phosphonates. **Inorganic Chemistry**, 30, 1434, 1991.

10. PINNAVAIA, T. J.; Intercalated clay catalysts. **Science**, 220, 365, 1983.

11. ECKARD A.; RIFF I.; E WEAVER, J.; Formulation of soluble oils with synthetic and petroleum sulfonates. **Lubrication Engineering**, 53,17, 1997.

12. MIKULAN K. M.; ROSS, N. The relationship of various sodium sulfonates to their properties and their performance in soluble base products. **Lubrication Engineering**, 55, 21, 1999.

13. HAMDI, A. E. H.; WEDAD, A. A. M.; NAGUIB, SK. E NADER, A.G. Surfactant based on Aromatic Extract Sulfonate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 32, 1710, 1993.

14. NGUYEN, M. T.; KASAI, P.; MILLER, J. L. E DIAZ, A. F.; Synthesis and

Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers. **Macromolecules**, 27, 3625, 1994.

15. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: I. Synthesis and characterization of novel self-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, 104, 79, 1999.

16. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: II. Mechanistic approach and monomer reactivity ratios. **European Polymer Journal**, 35, 1229, 1999.

17. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; PIRES, J. M.; JORGE, F. E. Estrutura e Propriedades da Difenil-4-Amina Sulfonato de Sódio: Um Dopante de Filmes Condutores. **Química Nova**, 29, 977, 2006.

18. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; BIONDO, A.; MATOS, J. R.; MAZALI, I. O. Complexation of the Fe (III) and Fe (II) sulphates with diphenyl-4-amine barium sulphonate (DAS): Synthesis, thermogravimetric and spectroscopic studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 97, 289, 2009.

19. ZHAO, F.; YUAN, M.; ZHANG, W.; GAO, S. Monodisperse lanthanide oxysulfide nanocrystals. **Journal of American Chemistry Society**, 128, 11758, 2006.

20. LU, J. ; FAN, J. ; XU, R. ; ROY, S. ; ALI, N.; GAO, Y. Synthesis of alkyl sulfonate/alcohol-protected γ -Fe_2O_3 nanocrystals with narrow size distributions. **Journal of Colloid Interface Science**, 258, 427, 2003.

21. ZHONGHUA, W.; LIN, G.; QIANSHU, L. Surface atomic structures of Fe_2O_3 nanoparticles coated with cetyltrimethyl ammonium bromide and sodium dodecyl benzene sulphonate: an extended x-ray absorption fine-structure study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 11, 4961, 1999.

22. MOURA, M. F. V.; MATOS, J. R.; FARIAS, R. F. Thermal degradation study of gadolinium and lutetium methanesulfonates. **Termochimica Acta**, 414, 159, 2004.

23. HAYNES, D. A.; CHISHOLM, J. A.; JONES W.; MOTHERWELL, W. D. S. Supramolecular synthon competition in organic sulfonates: A CSD Survey. **Crystals Engeneering Communication**, 6, 95, 584, 2004.

24. 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.

25. BOMBÌN, M., GUERRERO, A., MARTINEZ-ZAPORTA, M., RAMIREZ, A., MENDEZ, A. J. Thermal decomposition of Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd(II) and Pb (II) hydroxy- toluenesulphonates. **Thermochimica Acta**, 224, 151, 1993.

26. GUERRERO, A.; RAMIREZ, A.; RAGEL, M.; JÉREZ, A. Synthesis and thermal decomposition of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Pb(II) *m*-benzenedisulphonates. **Thermochimica Acta**, 213, 199, 1993.

27. ARICO, E.M.; ZINNERA, L.B.; KANELLAKOPULOSB, B.; DORNBERGERB, E.;

REBIZANTEC, J.; APOSTOLIDISC, C. Structure and properties of hydrated La(III), Nd(III) and Er(III) methanesulfonates. **Journal of Alloys and Compounds**, 323, 39, 2001.

28. ARICO, E.M.; ZINNERA, L.B.; APOSTOLIDIS, C.; DORNBERGERB, E.; KANELLAKOPULOSB, B.; REBIZANT, J. Structures of the anhydrous Yb(III) and the hydrated Ce(III), Sm(III) and Tb(III) methanesulfonates. Journal **of Alloys and Compounds**, 249, 111, 1997.

29. THOMPSON, L.C. **Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths**. GSCHEIDNER, K. A.; EYRING, L. Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1979.

30. SINHA, S.P. **Complexes of the Rare Earths**. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1966.

31. BÜNZLI, J.C.G.; CHOPPIN, G.R. **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences**. Amsterdam: Ed. Elsevier, 1989.

32. LLANOS, J.; MUJICA, C.; HENRIQUEZ, A.; ROMERO, P. G.; MOLINS, E. Structure refinement of samarium monothio oxide. **Journal of Alloys Compounds**, 316, 90, 2001.

33. 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. **Journal of Alloys Compounds**, 451, 338, 2008.

34. LLANOS, J.; SÁNCHEZ, V.; MUJICA, C.; BULJAN, A. Synthesis, physical properties, and electronic structure of rare earths oxysulfides Ln_2O_2S (Ln= Sm, Eu). **Materials Research Bulletin**, 379, 2285, 2002.

35. MACHIDA, M.; KAWAMURA, K.; ITO, K.; IKEUE, K. Large -capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems. **Chemistry Materials**, 17, 1487, 2005.

36. 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. **Chemistry Materials**, 19, 954, 2007.

37. SANTOS, A. V.; SIMÕES, M.; SOUZA, A. G.; MATOS, J. R. Contribuição ao estudo de uma metodologia alternativa para obtenção de dioxissulfeto de terras raras. **Química Nova**, 24, 3, 320, 2001.

38. DELGADO, S.; MOLINA-ONTORIA, A.; MEDINA, M. E.; PASTOR, C. J., JIMÉNEZ-APARICIO, R.; PRIEGO, J. L.. An unexpected sulfinate–sulfonate mixed coordination polymer of copper (II). **Inorganic Chemistry Communications**, 9, 12, 1289, 2006.

39. VICENTINI, J. R. M. **Síntese e análise estrutural de novos polímeros de coordenação envolvendo seleninatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.** Dissertação de Mestrado, UFSM, Santa Maria, RS, 2007.

40. YANG, J.; LI, L.; MA, J.-F.; LIU, Y. Y.; MA, J.-C. Two new barium sulfonates with pillared layered structures. **Journal of Molecular Structure**. 788, 43, 2006.

41. YANG, J.; MA, J.-F.; WU, D.-M.; GUO, L.-P.; LIU, J.-F. Syntheses, crystal structures and characterization of divalent transition metal sulfonate complexes with o-phenanthroline. **Journal of Molecular Structure**, 657, 333, 2003.

42. HOFFART, D. J.; DALRYMPLE, S. A.; SHIMIZU, G. K. H. Structural Constraints in the Design of Silver Sulfonate Coordination Networks: Three New Polysulfonate Open Frameworks. **Inorganic Chemistry**, 44, 24, 8868, 2005.

43. SANTOS, C. O. P.; CASTELLANO, E. E.; MACHADO, L. C.; VICENTINI, G. Crystal Structures of Neodymium and Holmium Trifluoromethanesulfonate Enneahydrated. **Inorganica Chimica Acta**, 110, 83, 1985.

44. CHARBONNIER, F. Thermal behavior of some compounds of methanesulfonic acid with transition metals. **Thermochimica Acta**, 33, 31, 1979.

45. SANTOS, A.V.; MATOS, J.R. Dehydration studies of rare earth *p*-toluenesulfonate hydrates by TG/DTG and DSC. **Journal of Alloys and Compounds**, 344, 195, 2002.

46. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; LACERDA, J. A. S.; BALTHAR,V. O.; FULVIO, P. F.; FREITAS, J. C. C. Thermogravimetric And Spectroscopic Investigation Of The Reaction Products Between Sodium Diphenylamine-4- Sulfonate And Lanthanum (III) Chloride Hydrated. **Journal of Thermal Analisys and Calorimetry**, 75, 615, 2004.

47. MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York, N.Y.: Pergamon Press, 1975.

48. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgar Blucher, 1999.

49. ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq. Série Tecnologia Mineral, 66, 1994.

50. GOMES, A. C. R. **Estudo do comportamento térmico dos etanossulfonatos de terras raras.** Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, SP, 2004.

51. GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos compostos tetrakis (β-dicetonatos) de íons terras raras- Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Tm^{3+}.** Tese de doutorado, USP, São Paulo, SP, 2007.

52. PEARSON, R.G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, 85, 3533, 1963.

53. KLINK, S.I.; GRAVE, L.; REINHOUDT, D.N.; VAN VEGGEL, F.C.J. WERTS, M.H.V.; GEURTS, F.A.J.; HOFSTRAAT, J.M. A systematic study of the photophysical processes in polydentate triphenylene-functionalized Eu^{3+}, $Tb^{3+,}$ Nd^{3+}, Yb^{3+}, and Er^{3+} complexes. **Journal of Physics Chemistry**, 104, 5457, 2000.

54. AHRENS, B.; COTTON, S.A.; FEEDER, N.; NOY, O.E.; RAITHBY, P.R.; TEAT, S.J.; Structural variety in nitrite complexes of the heavy lanthanides with 2,2':6'2. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 9, 2027, 2002.

55. ZINNER, L.B.; AYALA, J.D.; DA SILVA, M.A.A.; BOMBIERI, G.; DELPRA, A. Synthesis, characterization, and structure of lanthanide picrate complexes with tetramethylenesulfoxide (TMSO). **Journal of Chemistry Crystallography**, 24, 445, 1994.

56. JUNK, P.C.; KEPERT, C.J.; LU, W.M.; SKELTON, B.W.; WHITE, A.H.; Aust. Structural Systematics of Rare Earth Complexes. XXI Polymeric Sodium Bis (thiodiglycolato) neodymiate (III). **Journal of Chemistry**, 52, 459, 1999.

57. MACHADO, L. C. **Compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e a NNNN- Tetrametiladipamida.** Tese de doutorado, São Paulo, SP, 1982.

58. SINHA, S.P. Structure and bonding in highly coordinated Lanthanide complexes. **Structure and Bonding**, 25, 69, 1976.

59. BRADLEY, D.C.; GHOTRA, J.S.; HART, F.A. Low co-ordination numbers in lanthanide and actinide compounds. Part I. The preparation and characterization of tris {bis (trimethylsilyl)-amido} lanthanides. **Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions**, 10, 1021, 1973.

60. COTTON, F.A. **Chemical Application of Group Theory**. New York: Wiley-Intercience, 1971.

61. FOSTER, D. R. & RICHARDSON, F. S. Magnetic circularly polarized luminescence of 9-coordinate europium(III) complexes in aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, 22, 3996, 1983. Apud [24].

62. SATO, S.; WADA, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β-diketone Chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 43, 7, 1955, 1970. Apud [1].

63. CASARI, B. M.; LANGER, V. Two $Ce(SO4)_2$ $.4H_2O$ polymorphs: Crystal structure and thermal behavior. **Journal of Solid State Chemistry**, 180, 1616, 2007.

64. POSTON JR., J.A.; SIRIWARDANE, R. V.; FISHER, E. P.; MILTZ, A. L. Thermal decomposition of the rare earth sulfates of cerium (III), cerium (IV), lanthanum (III) and samarium (III). **Applied Surface Science**, 214, 83, 2003.

65. LESKELÄ, M.; NIINISTÖ, L. Thermal decomposition of europium sulfite trihydrate in carbon monoxide. **Thermochimica Acta**, 37, 2, 125, 1980.

66. LESKELÄ, M.; NIINISTÖ, L. Thermal decomposition of rare earth oxysulfides in air. **Journal of Thermal Analysis**, 18, 307, 1980.

67. HAINES P. J. **Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems.** Glasgow: Backie Academic & Professional, 1995. Apud [37].

68. DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis**. New York: Elsevier, 2, 1963.

69. 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, 2009, 32-65.

70. MOHR, O. Potentiometric Titrations**. Mikrochemie**, 2, 154, 1930. Apud [1].

71. MORITA, I.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. Apud [1].

72. LYLE, S. J.; WITTS, A. D.; A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III). **Inorganica Chimica Acta**, 5, 481, 1971. Apud [1].

73. LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexiometric titration of yttrium and the lanthanons, I. A comparison of direct methods.**Talanta**, 10, 1177, 1963. Apud [1].

74. Shimadzu Corporation. **Manual de Instrução. Testing & Weighing Equipament Division**. Thermogravimetric Analyzer TGA-51H, 1995.

75. Shimadzu Corporation. **Manual de Instrução. Analytical Instruments Division.** Diferencial Scanning Calorimetry DSC-50, 1995.

76. CHARBONNIER, F. Thermal analysis of some hydrated cobalt (II) alkanesulfonates. **Thermochimica Acta**, 7, 217, 1973.

77. NAKANISHI, K.; SOLOMON, P.H. **Infrared Absorption Spectroscopy**. San Francisco, CA: Holden-Day, 1977.

78. BELLAMY, L. J. **The Infrared Spectra of Complex Molecules**. London: Chapman and Hall, 1980.

79. BRATERMAN, P.S.; XU, Z. P. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. **Journal of Materials Chemistry**, 13, 268, 2003.

80. BÜNZLI, J.C.G.; MORET, E.; FOIRET, V.; SCHENK, K. J; MINGZHAO, W.; LINPEI, J. Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β-diketonates and *o*-phenanthroline. **Journal of Alloys and Compounds**, 207, 107, 1994.

81. YANG, Y.S.; GONG, M. L.; LI, H. Y.; LEI, H. Y.; WU, S. L. Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions. **Journal of Alloys and Compounds**, 112, 207, 1994. Apud [10].

82. FIZ Karlsruhe ICSD Collection code 95819.

83. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 26 – 1418, 1996.

84. SUPONITSKY, Y. L.; LAPTEV, V. L. Thermodynamics of the formation of oxosulfides of rare-earth elements. **Russian Chemical Bulletin**, 46, 2, 279, 1997.

85. JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 34-392, 1996.