

HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO
ATIVADO COM EURÓPIO OU TÉRPIO
TRIVALENTES
COMO PRECURSOR
DE ÓXIDOS, OXISSULFETOS E SILICATOS
LUMINESCENTES

ANA MARIA PIRES

**Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Química de Araraquara**

**Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos**

**Co-orientadora:
Prof^a. Dr^a. Elizabeth B. Stucchi**

Araraquara
2001

COMISSÃO EXAMINADORA

PRESIDENTE: Profa Dra Marian Rosaly Davolos (Orientadora)

– Instituto de Química de Araraquara – UNESP

Profa Dra Teresa Dib Zambon Atvars

– Instituto de Química da UNICAMP.

Prof. Dr. Edson Roberto Leite

– LIEC - Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

– Instituto de Química da FCL da USP de Ribeirão Preto.

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

– Instituto de Química de Araraquara – UNESP

DATA DA DEFESA: 04 DE MAIO DE 2001

DADOS CURRICULARES

ANA MARIA PIRES

1 – DADOS PESSOAIS

1.1 **Nascimento:** 19/06/1970

1.2 **Nacionalidade:** brasileira

1.3 **Naturalidade:** Ribeirão Preto, São Paulo

1.4 **Estado Civil:** Solteira

1.5 **Filiação** **Pai:** Manuel Pires Correia **Mãe:** Trindade Soeira Pires

1.6 **Profissão:** Estudante

1.7 **Documento de identidade:** 18.576.873-8

1.8 **Cadastro de Pessoa Física:** 138853498-33

1.9 **Endereço:** Av. Arthur Bugni, 185, apt. 33, Bloco 6 – JD Vitória Araraquara, SP

1.10 **Endereço Profissional:** Rua Prof. Francisco Degni s/nº - Araraquara, SP

2 – FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 - Graduação:

- *Curso de Bacharelado em Química com Complementação Tecnológica*, concluído em Janeiro de 1992, no Instituto de Química de Araraquara.

- *Licenciatura em Curso de Ciências com Habilitação em Química*, concluído em Janeiro de 1993, no Instituto de Química de Araraquara.

2.2 – Pós-Graduação:

- *Mestrado em Química Inorgânica*, concluído em novembro de 1995.

- *Doutorado em Química*, concluído em maio de 2001.

(ambos no Instituto de Química, UNESP, Araraquara)

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; MALTA, O.L.M. Eu³⁺ - O²⁻ associates luminescence in barium orthosilicate. *Journal of Luminescence*, v.72-74, p.244-246, 1997.

PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; STUCCHI, E.B. Gd₂O₂S:Tb³⁺ phosphor with uniform spherical particles in powder and thin film, *Advances in Science and Technology*, v.27, p.451-458, 1999.

SIGOLI, F.A.; PIRES, A.M.; STUCCHI, E.B.; JAFELICCI JR, M.; DAVOLOS, M.R. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. *Química Nova*, v.23, n.5, p.627-631, 2000.

PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate, *Chemistry of Materials*, v.13, n.21-27, 2001.

PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; STUCCHI, E.B. Eu³⁺ as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001. (prelo)

BACCE, E.D.; PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR, M. Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001. (prelo)

4 – COLABORAÇÃO EM ANDAMENTO COM BOLSA:

"Silicatos de metais alcalino-terrosos dopados com európio".

Aluno: Jefferson Ferrari
Bolsista do CNPq/PIBIC

Local/Área: IQ-UNESP, Araraquara/Q. Inorgânica
Modalidade: iniciação científica

5 - OUTRAS INFORMAÇÕES BIOGRÁFICAS

Atividades Didáticas

Estágio docência - Disciplina de Química Inorgânica Experimental – Bacharelado em Química - 3º ano - 2º semestre de 1995.

Atividades de Divulgação

Apresentação da palestra "Materiais Luminescentes" sob orientação da Profª. Drª Marian Rosaly Davolos, em escolas de ensino médio nas cidades de Ibaté, Itapuí e Jaú durante o 1º semestre de 1997, na escola estadual de ensino médio de Taquaritinga no 2º semestre de 1997, no E.E.P.G Vitor Lacorte em Araraquara no 2º semestre de 1998, e na escola estadual de ensino médio da cidade de Ribeirão Bonito, 2º semestre de 2000, dentro do Programa de Palestra na Escola – Extensão às Escolas de ensino médio – CEUAC.

Colaboração em Curso

Curso Materiais Luminescentes: dos precursores aos dispositivos, sob responsabilidade da Profª Drª Marian Rosaly Davolos, ministrado no período de 12 a 16 de fevereiro de 2001 durante a XXI Escola de Verão em Química Orgânica e VI Escola de Verão em Química Inorgânica Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira, na Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química.

Título Honorífico e Prêmio

Certificado concedido pela SBQ pelo trabalho "Emissão vermelha, verde e azul em $\text{BaZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ " eleito como um dos cinco melhores painéis apresentados na seção de Química Inorgânica realizada durante a 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química de 27 a 30 de maio de 1996.

Autores: Ana Maria Pires e Marian Rosaly Davolos

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais na Forma de Apresentação Oral

GARCIA, M.; PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R. Efeito de microondas e da procedência da sílica na preparação do precursor trisoxalatossilicato de trietilamônio IN: 44ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 44, 1992, São Paulo. Resumos...São Paulo: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, CEQ-24, 1992, p.630. Suplemento de Ciência e Cultura, 1992, v.44, n.7.

PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; STUCCHI, E.B. KAWANO, Y. Filme espesso de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ou Eu^{3+} disperso em PMMA. IN: XXIII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas, MG. Seção Coordenada da Divisão de Química Inorgânica e de Materiais. Resumos...São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, v.1, p.; 2000.

Títulos e/ou Prêmios Concedidos a Trabalhos em Colaboração Apresentados por Outros Alunos

Certificado concedido pela SBQ a aluna de iniciação científica Juliana Flor pelo trabalho "Sílica esférica como precursor na síntese do cintilador oxiortossilicato de gadolínio dopado com cério" eleito como um dos cinco melhores painéis apresentados na seção de Química Inorgânica realizada durante a 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química de 25 a 28 de maio de 1999.

Autores: Juliana Flor, Ana Maria Pires e Marian Rosaly Davolos

Participações em Reuniões Científicas Internacionais

-*International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, ICL'96*, realizado em Praga, República Tcheca, no período de 18 a 23 de agosto de 1996.

-*9th International Conference on Modern Materials & Technologies (CIMTEC'98)*, realizado em Florença, na Itália, no período de 14-19 de junho de 1998.

-*2nd International Conference on Inorganic Materials (IM'00)* realizado em Santa Bárbara, Califórnia, USA, no período de 13-16 de setembro de 2000.

Participação em Colegiados

- Membro titular efetivo discente do Conselho de Pós-Graduação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP durante o ano de 1996 e início de 1997.
- Membro suplente discente do Conselho de Pós-Graduação do Instituto de Química de Araraquara-UNESP durante o ano de 1997.

a Deus, O responsável por Tudo e por Todos,

à toda minha família, em especial aos meus Pais e à minha irmã Cidinha, sem os quais nunca chegaria onde cheguei;

***a Marcos e sua família,
pela dedicação, confiança e amor de todos eles, sempre presentes em
minha vida ;***

***à minha Orientadora Marian Rosaly, a Mestra, a amiga, a
companheira, e muitas outras coisas que apenas palavras não
expressariam tudo o que deveria significar, após todos estes anos de
convivência, todo o saber compartilhado, e principalmente pelo seu
exemplo de vida,***

O Meu mais profundo e sincero Obrigado!!

AGRADECIMENTOS

- À Professora Dra. Elizabeth B. Stucchi pela amizade, incentivo e orientação, que apesar da escassez de tempo, foram momentos de extrema importância para o desfecho deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Miguel Jafelicci Jr., pelo apoio, pelas sugestões com relação a este trabalho, assim como pelas discussões enriquecedoras durante nossos seminários de grupo e acima de tudo sua amizade.
- Ao Professor Dr. Carlos O.P. Santos, pela amizade, disponibilidade para discussões e orientação na aplicação do método de Rietveld para refinamento estrutural.
- Ao Professor Dr. Osvaldo Serra, pela amizade, carinho e disponibilidade para medidas de luminescência em seu laboratório.
- Ao Professor Dr. Yoshio Kawano, pela colaboração e disponibilidade das medidas de espectroscopia Raman.
- Ao Professor Dr. Nilson Barelli, pela disponibilidade e empenho na utilização do tubo de raios X para testes relacionados a este trabalho.
- À Professora Dra. Ana Maria G. Massabni pelo carinho, amizade e sua grande contribuição neste trabalho, dada principalmente durante o exame de qualificação.
- Aos Professores Drs. Maria Pedrina Mattioli, Vânia M. Nogueira, e Regina G. Frem e Antonio E. Mauro pela amizade, carinho e incentivo durante todos estes anos.
- A todo corpo docente do Instituto de Química de Araraquara, em especial ao do Depto. de Química Inorgânica, com o qual mantive um convívio intenso desde a iniciação científica, durante o mestrado, e agora no doutorado, e que sempre contribuiu de alguma forma para o meu crescimento acadêmico.
- A todos os funcionários do Departamento de Química Inorgânica, em especial a Angela M.A. Lombardi, Fernanda C.S. Sahão, Irene A.A. Costa, Aparecida A. Alves, Valéria C.M.B. Scarmato, Regina C.M. Mazzi pelo empenho, colaboração, e amizade.
- Ao Ricardo J. Giagio e Neide Aparecida, pela obtenção dos difratogramas de raios X e ao Seu Sebastião, pelos dados de microscopia eletrônica de varredura.
- Ao técnico Francisco Rangel, operador do microscópio eletrônico de varredura do LIEC, da UFSCAR, pelo empenho e competência na realização das medidas, assim como aos responsáveis pelo equipamento pela viabilização destas medidas.
- Às Funcionárias da Seção de Pós-Graduação, Izolina, Sandra e Vilma, por todos os serviços prestados e pela dedicação.
- Aos Funcionários da Biblioteca deste Instituto, pela eficiência e atenção com relação a todos os serviços prestados, e em especial a Valeria A.M. Novelli, por sua dedicação extrema e

competência, principalmente quanto à exaustiva correção das Referências Bibliográficas.

- Aos companheiros do nosso grupo de Materiais Luminescentes, por ordem de tempo de "serviço", Fernando Ap. Sigoli, Sérgio L. Scarpari, Juliana Flor, Fabiana C. Andrade, Sergio A.M. Lima, Jefferson L. Ferrari, Willian Ferrari, Agnaldo S. Gonçalves, Érica Ferreira, Rogério Segatti pela amizade sincera de todos estes anos, uns a mais ou menos tempo que outros, mas sempre num sentimento crescente de união do grupo, tornando nosso convívio inesquecível.
- Ao "grupo do Miguel", Chico, Mogi, Laudemir, Rodrigo (Jata), Leandro, Marcelo (Babu), pela troca de conhecimento e claro, pela amizade.
- A todos dos grupos dos "Bio Inorgânicos", dos "Fotônicos", e dos "Organometálicos", e àqueles que passaram por eles, pelo convívio e amizade, em especial ao Pedrinho, Maurício, Massaro; a Rogéria, Marcelo (Pre), Luciano (Tatu), Daniela, Sílvia, Aldízio; e a Paula, Anderson (Congo), Adelino (Cutu), Eduardo (Chuck), Sandra, Katinha.
- Às minhas "quase" irmãs e eternas amigas Célia e Giseli, pela amizade, apoio, e dedicação, fundamentais para meu bom desempenho nestes anos de construção deste trabalho.
- À Andréa M. de Castro, pela intensificação de nossa amizade e convívio, e apoio fundamental principalmente na etapa final deste trabalho.
- Ao amigo do coração Maurício C. Palmieri, pelos anos de amizade, companheirismo e incentivo, tanto na parte profissional como pessoal.
- Aos sempre amigos Débora e Cia, Lúgia, Maura, Marquinho, Clizeide, Dileize, Estela, Denise, Édison, Claudinha, Ivan (Gaúcho), Cremildo, Marcelo Garcia e Cláudia, pela amizade e carinho de todas as horas.
- Aos meus eternos amigos do peito Simone (e Rachel), Márcia e Rubens, e Maria José, por nunca terem deixado de acreditar em meu potencial e na amizade que sinto por eles.
- A todos do I.Q., que tornaram esta instituição uma extensão da minha casa e Araraquara um lugar muito melhor para se viver.
- A(o) Assessor(a) deste projeto financiado pela FAPESP, cujas observações e questões sempre foram de grande valia para o enriquecimento deste trabalho.
- A banca examinadora, pela rica contribuição e valorização ainda maior deste trabalho.
- E finalmente, à FAPESP, tanto pela bolsa concedida, como pelo suporte financeiro pelo uso da Reserva Técnica, com a qual pôde-se suprir todo o material necessário para a realização deste projeto, além de possibilitar o intercâmbio científico e amadurecimento profissional resultantes da participação em congressos nacionais e internacionais.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
PRÓLOGO	xv
CAPÍTULO I - PRECURSOR HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO	01
I.1 - INTRODUÇÃO.....	03
I.1.a - Partículas Esféricas Monodispersas.....	03
I.1.b - Hidroxicarbonatos de Terras-Raras Hidratados.....	03
◆Preparação.....	03
◆Propriedades Físicas.....	06
I.2 - OBJETIVOS.....	10
I.3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	11
I.3.1 - Materiais e Métodos.....	11
I.3.1.a - Relação de Reagentes.....	11
I.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações.....	11
I.3.1.c - Obtenção dos Cloretos de Gadolínio, Európio e Térbio (GdCl ₃ , EuCl ₃ , TbCl ₃).....	10
I.3.1.d - Titulação das soluções de GdCl ₃ , EuCl ₃ e TbCl ₃	10
I.3.1.e - Obtenção de Hidroxicarbonato de Gadolínio Hidratado Nominalmente Puro [GdOH(CO ₃).nH ₂ O]	12
I.3.1.f - Obtenção de Hidroxicarbonato de Gadolínio Hidratado dopado com Európio ou com Térbio Trivalentes [GdOH(CO ₃):Eu ³⁺ .nH ₂ O ou GdOH(CO ₃):Tb ³⁺ .nH ₂ O].....	13
I.3.2 - Caracterização.....	16
I.3.2.a - Titulação Complexométrica do Produto Obtido.....	16
I.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	16
I.3.2.c - Difratomia de Raios X (DRX)	16
I.3.2.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	16
I.3.2.e - Análise Térmica Gravimétrica (TG e DTG) e Diferencial (DTA).....	17
I.3.2.f - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL).....	17
I.3.2.g - Microanálise Elementar.....	17
I.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
I.4.1- Titulação complexométrica com EDTA.....	18
I.4.2- Microanálise Elementar.....	19
I.4.3- Análise Térmica (TG, DTG, e DTA)	22
I.4.4- Difratomia de Raios X (DRX)	24
I.4.5- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV.....	25
I.4.6- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)	29
I.4.6.a - Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Nominalmente Puro.....	29
I.4.6.b - Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Dopado com Eu ³⁺	32
I.4.6.c - Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Dopado com Tb ³⁺	37
I.4.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
I.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS.....	47
I.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

CAPITULO II - ÓXIDO DE GADOLÍNIO	53
II.1 - INTRODUÇÃO	55
♦Óxidos de Terras-Raras.....	55
II.2 - OBJETIVOS	61
II.3 - PARTE EXPERIMENTAL	62
II.3.1 - Materiais e Métodos.....	62
II.3.1.a - Relação de Compostos.....	62
II.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações.....	62
II.3.1.c - Obtenção de Óxido de Gadolínio dopado com Európio ou Térbio (Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ ou Tb ³⁺) ou nominalmente puro (Gd ₂ O ₃)	62
II.3.2 - Caracterização.....	64
II.3.2.a - Difratomia de Raios X (DRX)	64
II.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	64
II.3.2.c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
II.3.2.d - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL)	65
II.3.2.e - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	65
II.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
II.4.1- Difratomia de Raios X (DRX)	66
II.4.1.a - Óxido de gadolínio nominalmente puro.....	66
II.4.1.b - Óxido de gadolínio dopado com Eu ³⁺	68
II.4.1.c - Óxido de gadolínio dopado com Tb ³⁺	78
II.4.2- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV.....	80
II.4.2.a - Óxido de gadolínio nominalmente puro.....	80
II.4.2.c - Óxido de gadolínio dopado com Eu ³⁺ ou Tb ³⁺	81
II.4.3- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)	82
II.4.3.a - Óxido de gadolínio dopado com Eu ³⁺	82
II.4.3.b - Óxido de gadolínio dopado com Tb ³⁺	93
II.4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	95
II.4.5- Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	100
II.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	102
II.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
CAPÍTULO III - OXISSULFETO DE GADOLÍNIO	109
III.1 - INTRODUÇÃO	111
III.1.1 - Oxissulfetos de terras-raras.....	111
III.1.1.a - Preparação de oxissulfetos.....	112
III.1.1.b - Estabilidade térmica, características estruturais e ópticas dos oxissulfetos de terras.....	113
III.1.1.c - Aplicação de luminóforos de oxissulfetos de terras-raras dopados.....	116
III.1.2 - Oxissulfatos de Terras-Raras.....	119
III.2 – OBJETIVOS	121

III.3 – PARTE EXPERIMENTAL	123
III.3.1 - Materiais e Métodos.....	122
III.3.1.a - Relação de Reagentes.....	122
III.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações.....	122
III.3.1.c - Obtenção de oxissulfeto de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$).....	122
III.3.1.d - Obtenção de Depósitos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Térbio ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$) ou com Eu^{3+} ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) em substrato de quartzo.	127
III.3.1.e Obtenção de Depósitos Espessos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Európio ou Térbio dispersos em PMMA.	128
III.3.2 - Caracterização.....	129
III.3.2.a - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	129
III.3.2.b - Difratomia de Raios X (DRX)	129
III.3.2.c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	130
III.3.2.d - Espectroscopia Raman Pontual.....	129
III.3.2.e - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL).....	130
III.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
III.4.1 - Oxissulfeto de Gadolínio.....	131
III.4.1.a - Difratomia de Raios X.....	131
Oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro.....	131
Oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+}	136
Oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+}	138
III.4.1.b - Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV).....	141
III.4.1.c - Espectroscopia de luminescência na região do UV-vis (EL)	147
❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+}	147
❖ Medidas de parâmetros de intensidade.....	154
❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+}	155
❖ Medidas de tempo de vida de decaimento de emissão.....	158
III.4.1.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	159
III.4.2 - Depósitos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Térbio ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$) ou com Eu^{3+} ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) em substrato de quartzo.....	162
III.4.2.a - Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)	162
III.4.2.b - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	168
III.4.3. Oxissulfetos dopados dispersos em PMMA.....	169
III.4.3.a. Espectroscopia Raman pontual.....	169
III.4.3.b. Espectroscopia de Luminescência no UV-vis.....	175
III.4.3.c - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	177
III.4.3.d - Espectroscopia vibracional de absorção na região do IV.....	177
III.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	179
III.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	180
CAPÍTULO IV SILICATO DE GADOLÍNIO	183
IV.1 - INTRODUÇÃO	185
IV.1.1 - Silicatos de terras-raras.....	185
❖ Introdução.....	185
❖ Estruturas contendo grupos SiO_4	185
❖ Sulfetossilicato de Gadolínio.....	187
IV.2 - OBJETIVOS	189

IV.3 - PARTE EXPERIMENTAL	190
IV.3.1 - Materiais e Métodos.....	190
IV.3.1.a - Relação de Reagentes.....	190
IV.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações.....	190
IV.3.1.c - Ensaio preliminares para preparação de Sulfetossilicato de Gadolínio.....	190
IV.3.1.d - Preparação de Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	192
IV.3.2 - Caracterização.....	193
IV.3.2.a - Difractometria de Raios X (DRX).....	193
IV.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	193
IV.3.2.c - Espectroscopia Raman Pontual.....	193
IV.3.2.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	193
IV.3.2.e - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL).....	194
IV.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	196
IV.4.4- Difractometria de Raios X (DRX).....	196
IV.4.4.a - Sulfetossilicato de Gadolínio.....	196
IV.4.4.b - Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	207
IV.4.5- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	212
IV.4.5.a - Sulfetossilicato de Gadolínio.....	212
IV.4.5.b - Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	220
IV.4.6- Espectroscopia Raman Pontual.....	221
IV.4.7- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL).....	226
IV.4.7.a - Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+}	226
IV.4.7.b - Silicato de Gadolínio dopado com Tb^{3+}	234
IV.4.7.c - Medidas de decaimento de emissão.....	235
IV.4.8- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	237
IV.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	243
IV.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	245
CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	247
SUMÁRIO	253
ANEXOS	255
1 - DETERMINAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS PARA PREPARAÇÃO DE HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO NOMINALMENTE PURO	257
2 - ESTIMATIVA DE NÚMERO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA DE HIDRATAÇÃO EM HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO	263
3 - TAMANHO DE PARTÍCULA, FORMA E DISTRIBUIÇÃO	265
4 - MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	273
5 - PARTÍCULAS DE SÍLICA ESFÉRICAS DE MICROEMULSÃO ANALISADAS POR "IMAGE CRAFT"	277
6 - Eu^{3+} AS A SPECTROSCOPIC PROBE ON PHOSPHORS BASED ON SPHERICAL FINE PARTICLE GADOLINIUM COMPOUNDS	289

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela I.1 - Combinações de parâmetros experimentais os quais resultam na formação de partículas monodispersas de $M(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ (d = diâmetro de partícula (moda); concentrações em $Mol L^{-1}$).	6
Tabela I.2 - Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio num volume total de $700 \cdot 10^{-3} L$.	13
Tabela I.3 - Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado, mantendo-se constantes temperatura ($80^\circ C$), tempo de termólise (3 horas), rotação (6 rpm), concentração de uréia ($0,25 Mol \cdot L^{-1}$), volume total de solução ($700 \cdot 10^{-3} L^{-1}$).	14
Tabela I.4 - Resultados obtidos para a titulação complexométrica considerando a formação de $GdOHCO_3 \cdot nH_2O$.	18
Tabela I.5 - Resultados obtidos para a titulação complexométrica dos hidroxicarbonatos dopados precipitados considerando-se a formação de $Gd_{1-x}Ln_xOHCO_3 \cdot nH_2O$, onde $Ln = Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} .	19
Tabela I.6 - Dados de microanálise de hidrogênio e carbono das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não.	21
Tabela I.7 - Intervalos de temperatura relacionados as perdas de massa observadas na curva TG e DTG (Figura IV.b.1) e as massas correspondentes a cada extremo de temperatura do intervalo considerado.	23
Tabela I.8 - Principais valores de d_{hkl} e intensidade relativa medido de duas amostras de hidroxicarbonato de gadolínio precipitadas, e de alguns compostos relacionados na literatura.	24
Tabela I.9 - Número de onda (cm^{-1}) e atribuições de bandas observadas nos espectros de absorção na região do IV de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro apresentados na Figura I.9.	25
Tabela I.10 - Vibrações fundamentais do grupo carbonato ligado covalentemente por um átomo de oxigênio na simetria C_{2v} (Gatehouse, et al., 1958).	26
Tabela I.11 - Intervalos de número de onda de bandas de absorção no infravermelho de carbonatos (cm^{-1}) (GATEHOUSE et al., 1958).	26
Tabela I.12 - Número de onda (cm^{-1}) e atribuições de bandas observadas em espectros de absorção na região do IV de compostos do tipo $A-M(OH)CO_3$ da literatura e do hidroxicarbonato obtido (Figura I.9).	26
Tabela I.13 - Principais transições observadas nos espectros de excitação e de emissão das amostras Gd_2O_3 , HG9, HGE1% e 5% e HGT1% e 5%. Referências consultadas: Carnall et al., 1989, Raukas et al., 2000.	42
Tabela I.14 - Valores de média, desvio padrão e moda a partir dos histogramas apresentados nas Figuras I.23 e I.24 encontrados para as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado dopado ou não.	46

CAPÍTULO II

Tabela II.1 - Informações sobre estrutura dos óxidos de gadolínio e de európio de acordo com Haire, Eyring, 1994.	57
Tabela II.2 - Condições de obtenção de óxido de gadolínio dopado ou não com európio ou térbio trivalentes.	63
Tabela II.3 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas dos produtos de decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidroxicarbonato não dopado.	67
Tabela II.4 - Principais valores de d_{hkl} da literatura das diferentes formas de Gd_2O_3 , assim como de uma amostra do óxido reagente da Aldrich.	67
Tabela II.5 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir difratogramas dos produtos da decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidroxicarbonato dopado com európio.	69
Tabela II.6 - Valores de d_{hkl} da literatura de Gd_2O_3 , e calculados dos difratogramas das amostras de óxido de gadolínio preparadas a partir da decomposição de hidroxicarbonato apresentadas na Figura II.7.	71

Tabela II.7 - Valores de d_{hkl} da literatura de Gd_2O_3 , e das amostras de óxido de gadolínio preparadas a partir da decomposição de oxalatos (Flor, 1998).	73
Tabela II.8 - Condições para coleta dos difratogramas de raios X, método do pó.....	76
Tabela II.9 - Parâmetros de refinamento de Rietveld e fatores de estrutura, Young and Wiles, 1982, de amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com európio trivalente.	78
Tabela II.10 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas, Figura II.11, dos produtos da decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidroxicarbonato dopado com Tb^{3+} e relacionadas na Tabela II.2.	79
Tabela II.11 - Condições de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissão e valores de tempo de vida calculados a partir destas curvas, através do ajuste de exponencial de primeira ordem das amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} , 1 a 5%.....	86
Tabela II.12 - Parâmetros calculados dos histogramas apresentados nas Figuras II.24 construídos a partir das medidas das fotomicrografias da partículas das amostras de óxido de gadolínio dopado ou não com európio,.....	96
Tabela II.13 - Análise de distribuição de tamanho de partículas para amostras de óxido de gadolínio dopado ou não utilizando o programa Image Craft.....	98
Tabela II.14 - Dados calculados a partir da desconvolução da curva observada nos espectros de EDX, Figura II.31.b, no intervalo de energia correspondente às linhas L do Eu (5,845 keV) e do Gd (6,056 keV).	101

CAPÍTULO III

Tabela III.1 - Intervalos de temperatura de decomposição para compostos de sulfato hidratados de Y, La, Gd e Lu (Haynes, Brown, 1968).	119
Tabela III.2 - Condições de preparo de amostras de Gd_2O_2S nominalmente puro.....	125
Tabela III.3 - Condições de preparo de amostras de Gd_2O_2S dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	126
Tabela III.4 - Filmes espessos de PMMA contendo oxissulfeto de gadolínio dopado preparados.....	128
Tabela III.5 - Valores de d_{hkl} da literatura (PDF) de Gd_2O_2S , $Gd_2O_2SO_4$ e Gd_2O_3	132
Tabela III.6 - Valores de d_{hkl} intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro cujas condições de preparação estão relacionadas na Tabela III.2. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2O_2S), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($Gd_2O_2SO_4$).	133
Tabela III.7 - Valores de d_{hkl} e intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} cujos detalhes das condições de preparação estão relacionadas na Tabela III.3. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2O_2S), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($Gd_2O_2SO_4$).	137
Tabela III.8 - Valores de d_{hkl} e intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2O_2S), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($Gd_2O_2SO_4$).	140
Tabela III.9 - Números de onda (cm^{-1}) de complexos de Sulfato de Co(III) (Nakamoto et al., 1957)..	141
Tabela III.10 - Fases ou espécies detectadas por DRX e IV nas amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} descritas na Tabela III.1.....	147
Tabela III.11 - Condições de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissão e tempo de vida calculados a partir destas curvas através do ajuste de exponencial de primeira ordem de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+}	158

CAPÍTULO IV

Tabela IV.1 - Condições de tentativas de obtenção de sulfetossilicato de gadolínio nominalmente puro.....	192
Tabela IV.2 - Condições de obtenção de silicato de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	193

Tabela IV.3 - Principais valores de d_{hkl} da literatura (JCPDS, 1999) de Gd_2SiO_5 monoclinico, $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita, Gd_2O_3 monoclinico e SiO_2 (tridimita e cristobalita).....	198
Tabela IV.4 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas primeiras tentativas de preparaçao de sulfetossilicato de gadolnio, descritas na Tabela IV.1, utilizando oxissulfeto como precursor obtido a partir de reaçao de hidroxicarbonato e vapor de enxofre. Atraves de comparacao com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificacao das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinico) e roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita).	219
Tabela IV.5 - Variaçoes de ajuste por ciclo obtidas a partir do refinamento utilizando o metodo de Rietveld para a amostra SSG8R, onde R_p e R_{wp} e o perfil e perfil ponderado, respectivamente, R_E e o perfil esperado, e S e qualidade do ajuste.....	206
Tabela IV.6 - Porcentagens em massa e em mols calculadas a partir do refinamento utilizando o metodo de Rietveld da amostra SSG8R para cada fase considerada.	206
Tabela IV.7 - Parâmetros de Cella unitaria teóricos (Felsche, 1973 e f.nº 43-1015 e 40-0287) e calculados para cada fase a partir do refinamento utilizando o metodo de Rietveld para a amostra SSG8R.	206
Tabela IV.8 - Números de onda em cm^{-1} correspondentes à absorçao máxima dos espectros de oxioortossilicatos de terras-raras apresentados na Fig. IV.14. (Lazarev, 1972).	213
Tabela IV.9 - Números de onda em cm^{-1} correspondentes à absorçao máxima dos espectros dos produtos dos testes de preparaçao de sulfetossilicato de gadolnio descritos na Tabela III.3. Também incluiu-se valores de oxioortossilicatos de terras-raras apresentados por Lazarev, 1972.	216
Tabela IV.10 - Números de onda em cm^{-1} correspondentes à absorçao máxima dos espectros dos produtos dos testes de preparaçao de sulfetossilicato de gadolnio descritos na Tabela III.3. Também incluiu-se valores de oxioortossilicatos de terras-raras apresentados por Lazarev, 1972.	218
Tabela IV.11 - Números de onda em cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais na região do IV para moléculas do tipo Z_2XY_2 (Nakamoto, 1970).....	221
Tabela IV.12 - Valores e atribuicoes das bandas dos espectros de emissao de Eu^{3+} nos compostos Gd_2SiO_5 e $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ apresentados por Hölsa et al., 1986 e Simoneti, 1996.	231
Tabela IV.13 - Condiçoes de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissao e tempo de vida calculados a partir destas curvas através do ajuste de exponencial de primeira ordem de amostras de silicato de gadolnio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}	236

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura I.1 - Dependência observada das fases de carbonatos estáveis com a variação de M.	7
Figura I.2 - Seção da estrutura cristalina proposta para A-Nd(OH)CO ₃ (Irmiler et al., 1994).	8
Figura I.3 - Projeções da estrutura proposta para A-M(OH)CO ₃ e estrutura da ancilita no plano (100) (Irmiler et al., 1994).	9
Figura I.4 - Fluxograma representativo da preparação de GdOHCO ₃ :Eu ³⁺ ou Tb ³⁺ .nH ₂ O.....	15
Figura I.5 - Curvas TG e DTG obtidas da amostra HG9 (massa inicial =8,4689 mg).	22
Figura I.6 - Curva DTA obtida da amostra HG9.	23
Figura I.7 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro descritas na Tabela I.2.	25
Figura I.8 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras HGE5% e HGT5% representativos de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com Eu ³⁺ ou Tb ³⁺ obtidos, assim como da amostra HG9, hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro cujas especificações estão nas Tabelas I.2 e I.3.	28
Figura I.9 - Diagrama de níveis de energia representado de Ln ³⁺ :LaF ₃ , baseado em energias de campo cristalino computadas no intervalo de 0-50 000 cm ⁻¹ , onde Ln ³⁺ equivale a Eu, Gd e Tb (Reproduzido de Carnall, et al., 1989).	29
Figura I.10 - Espectros medidos à temperatura ambiente (a) de excitação e (b) de emissão da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro denominada HG9, fixando-se emissão em 420 nm e excitação em 275,5 nm, respectivamente.	30
Figura I.11 - Espectros de Gd ₂ O ₃ 99,9% ALDRICH obtidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se emissão em 483,2 e 610,6 nm, respectivamente e (b) de emissão fixando-se excitação em 276 nm. Na parte (a) o espectro de excitação em um quadro pontilhado é a ampliação da região entre 330 e 600 nm, quando a emissão é fixada em 610,6 nm, que corresponde à transição ⁵ D ₀ ⇒ ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ presente neste reagente como impureza.....	31
Figura I.12 - Espectros de excitação de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu ³⁺ fixando-se emissão em 614 nm (transição ⁵ D ₀ ⇒ ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺), medidos à temperatura ambiente.....	33
Figura I.13 - Espectros de emissão de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu ³⁺ fixando-se excitação em (a) 264 nm (transferência de carga O ²⁻ ⇒Eu ³⁺), (b) 395 nm (transição ⁷ F ₀ ⇒ ⁵ L ₆ do íon Eu ³⁺) e (c) 274 nm (transição ⁸ S⇒ ⁶ I _{3/2} do íon Gd ³⁺), medidos à temperatura ambiente.	33
Figura I.14 - Espectros de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu ³⁺ medidos à temperatura ambiente.(a) de excitação fixando-se emissão em 470 nm (b) e de emissão fixando-se excitação em 370 nm.....	34
Figura I.15 - Espectros de excitação fixando-se emissão em 614 nm (transição ⁵ D ₀ ⇒ ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺) medidos à temperatura ambiente.....	36
Figura I.16 - Gráficos da relação entre intensidade observada em comprimentos de onda específicos e a porcentagem nominal de dopante das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com európio a partir dos espectros de: a) excitação da Figura I.15, com emissão fixa em 614 nm e comprimento de onda monitorado na banda de Transferência de Carga (TC) e b) emissão da Figura I.13.b, com excitação fixa em 395 nm e comprimentos de onda monitorados em energias correspondentes às transições ⁵ D ₀ ⇒ ⁷ F _{0,1,2 e 4} do íon Eu ³⁺	36
Figura I.17 - Espectros de excitação de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb ³⁺ fixando-se emissão em 542 nm (transição ⁵ D ₄ ⇒ ⁷ F ₅ do íon Tb ³⁺), medidos à temperatura ambiente.....	37
Figura I.18 - Espectros de emissão de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb ³⁺ fixando-se excitação em (a) 240 nm (4f⇒5d Tb ³⁺), (b) 274 nm (transição ⁸ S⇒ ⁶ I _{3/2} do íon Gd ³⁺), medidos à temperatura ambiente.....	38
Figura I.19 - Espectros de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb ³⁺ medidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se emissão em 450 nm e (b) espectros de emissão fixando-se excitação em 369 nm.	39

Figura I.20- (a) Espectros de excitação fixando-se emissão em 544 nm (transição $^5D_4 \leftrightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+}) medidos à temperatura ambiente e (b) gráfico representativo da relação entre intensidade de emissão com excitação em 240 nm e % nominal de dopante das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com európio a partir dos espectros de excitação da Figura I.20.a.	40
Figura I.21 - Histogramas de diâmetro médio de partícula determinado para as amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} , e uma fotomicrografia utilizada em cada caso para a determinação do diâmetro de partícula	44
Figura I.22 - Histogramas de diâmetro médio de partícula determinado para as amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Tb^{3+} , e uma fotomicrografia representativa utilizada em cada caso para a determinação do diâmetro de partícula.	45
Figura I.22 - Gráfico da % nominal de dopante em função do diâmetro médio de partículas relativos às amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puras ou dopadas.....	46

CAPÍTULO II

Figura II.1- Temperaturas de transformação polimórfica para sesquióxidos de lantanídeos (Foex, Traverse 1966b, Warshaw, Roy 1961 - reproduzido de Haire, Eyring, 1994).....	56
Figura II.2 - Representações das estruturas dos óxidos de terras-raras tipo-A (a), tipo B (b) e tipo-C (c). (Eyring, Holmberg, 1963, modificado de Haire, Eyring, 1994).....	57
Figura II.3 - Dois sítios de diferentes simetrias do íon de terra-rara trivalente (M^{3+}) em M_2O_3 do tipo-C (sistema cúbico). (modificado de Forest, Ban, 1969).....	58
Figura II.4 - Fluxograma representativo da preparação de Gd_2O_3 e $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ou Tb^{3+}	64
Figura II.5 - Difratogramas de raios X obtidos de amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de gadolínio não dopado, citadas na Tabela II.2, medidos com tempo de integração de 1 s. O tempo de aquecimento total de cada amostra está indicado na Figura.	66
Figura II.6 - Difratogramas de raios X obtidos com tempo de integração de 1s das amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio, assim como das amostras nominalmente puras OG8 e OG8R, todas descritas na Tabela II.2.	69
Figura II.7 - Difratogramas de raios X de amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} obtidos com tempo de integração de 3 s.	70
Figura II.8 - Difratogramas de raios X das amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com Ce^{3+} a partir da decomposição térmica de oxalato a $800^\circ C$, duas horas (Flor, 1998).....	72
Figura II.9 - Gráficos de Rietveld finais para amostras (a) óxido de gadolínio nominalmente puro preparado a partir de hidroxicarbonato, OG9 e (b) óxido de gadolínio nominalmente puro preparado a partir de oxalato. Os gráficos das amostras dopadas com európio apresentam formas similares. A linha pontilhada na forma de pontos representa os dados observados, enquanto que o padrão calculado está representado na forma de linha contínua; a linha mais abaixo é a diferença entre as intensidades calculadas mínimas observadas. Os traços verticais indicam as posições calculadas para as reflexões de Bragg.	77
Figura II.10 - Gráficos de HW (largura) versus POSN (posição de 2θ) para cada plano de difração) obtidos a partir do refinamento de Rietveld para amostras não dopadas de óxido de gadolínio preparadas a partir de hidroxicarbonato, OG9, e a partir de oxalato, assim como amostras dopadas com európio em diferentes concentrações preparadas a partir de hidroxicarbonato. ..	77
Figura II.11 - Difratogramas de raios X obtidos das amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonatos de gadolínio dopado com diferentes concentrações de Eu^{3+} e Tb^{3+} , relacionadas na Tabela II.2.	79
Figura II.12 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos produtos preparados a partir da decomposição térmica de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio relacionadas na Tabela III.2.	80
Figura II.13 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos dos produtos preparados a partir da decomposição térmica de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado e relacionadas na Tabela II.2.	81

- Figura II.14** - (a) Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente dos óxidos de gadolínio dopados com európio descritos na Tabela II.2 fixando-se o comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (611 nm) (b) ampliação dos espectros de excitação da Fig. II.14.a na região de 300 a 600 nm para visualização das transições características do íon Eu^{3+} 82
- Figura II.15** - (a) Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos óxidos de gadolínio dopados com európio fixando-se o comprimento de onda de excitação na transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon európio. (b) Espectro de emissão obtido à temperatura do nitrogênio líquido do óxido de gadolínio dopado com európio 5% (OGE5a) fixando-se o comprimento de onda de excitação na transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon európio (396 nm). A fenda de emissão utilizada foi 0,1 mm e a fenda de excitação 0,5 mm, incremento 0,02 nm. Na região ampliada foram indicadas as transições referentes a cada sítio, onde 0-0 (C_2) = $^5D_0 \Rightarrow ^7F_0 \text{Eu}^{3+}$ (C_2), 0-0 (S_6) = $^5D_0 \Rightarrow ^7F_0 \text{Eu}^{3+}$ (S_6), 0-1 (C_2) = $^5D_0 \Rightarrow ^7F_1 \text{Eu}^{3+}$ (C_2), 0-1 (S_6) = $^5D_0 \Rightarrow ^7F_1 \text{Eu}^{3+}$ (S_6) e 0-2 (C_2) = $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2 \text{Eu}^{3+}$ (C_2). 84
- Figura II.16** - (a) Curvas de decaimento de intensidade de emissão obtidas para a amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}) e variando-se o comprimento de onda de excitação (250 nm = transferência de carga oxigênio-európio, 275 nm = transição $^8S \Rightarrow ^6J$ do íon gadolínio e 396 nm = transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon európio). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 3 mm, flash após o tempo inicial de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms. (b) retas obtidas a partir da linearização das exponenciais, a partir das quais calculou-se o tempo de vida de estado excitado τ 85
- Figura II.17** - Curvas de decaimento de intensidade de emissão da amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}) e variando-se o comprimento de onda de excitação (250 nm = transferência de carga oxigênio-európio, 275,5 nm = transição $^8S \Rightarrow ^6J$ do íon gadolínio, 394 nm = transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon európio e 467 nm = transição $^7F \Rightarrow ^5D_2$ do íon európio). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 2 mm, flash após o tempo inicial de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms. 87
- Figura II.18** - Diagramas de níveis de energia do íon Eu^{3+} esquemáticos representando (a) excitação na banda de transferência de carga; (b) excitação no estado 5L_6 do íon Eu^{3+} e (c) diagrama de coordenada de configuração esquemático para o íon Eu^{3+} em matriz de Gd_2O_3 89
- Figura II.19** - Curva de decaimento de intensidade de emissão da amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2(\text{Eu}^{3+})$ e excitação em 250 nm (TC $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 3 mm, atraso de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms. 89
- Figura II.20** - Tempo de vida de decaimento em função da porcentagem nominal de dopante da amostra OGE5a calculados das medidas onde foram fixados comprimento de onda de excitação e de emissão em 394 e 611,2 nm, respectivamente. 92
- Figura II.21**- Espectros de óxido de gadolínio dopado com térbio medidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão na transição $^5D_4 \Rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (542 nm) e (b) de emissão fixando-se excitação na posição correspondente a transição f-d do Tb^{3+} (~278 nm), respectivamente, 93
- Figura II.22** - Algumas fotomicrografias utilizadas para a determinação do diâmetro de partícula das amostras (a) OG9; (b) OGE1a; (c) OGE2; (d) OGE3; (e) OGE4 e (f) OGE5a. 95
- Figura II.23** - Histogramas representativos do diâmetro de partículas determinado para as amostras (a) OG9; (b) OGE1a; (c) OGE2; (d) OGE3; (e) OGE4 e (f) OGE5a. 95
- Figura II.24** - Exemplos de fotos obtidas para algumas amostras de óxido de gadolínio (Tabela II.2) e que foram tratadas pelo programa Image Craft. 97
- Figura II.25** - Histogramas representativos do diâmetro de partículas determinado utilizando-se o programa *Image Craft* para as amostras OG9 (a); OGE1a (b); OGE2 (c); OGE3 (d); OGE4 (e) e OGE5a (f). 97
- Figura II.26** - Distribuição de tamanho médio das partículas de amostras de óxido de gadolínio não dopado e dopado com 1 a 5% de európio, utilizando os métodos de análise (a) através do programa Image Craft e (b) através da comparação partícula a partícula com a escala das fotomicrografias medidas, método este descrito no início deste item. 98
- Figura II.27** - Fotomicrografias de amostras de óxido de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} (Tabela II.2), (a) OG9, (b) OGE1a, (c) OGE2, (d) OGE3, (e) OGE4 e (f) OGE5a. 99

- Figura II.28** - (a) Espectros de EDX obtidos para as amostras de óxido de gadolínio dopadas ou não com európio com voltagem de aceleração de 20 keV e ângulo de “takeoff” de $24,10^\circ$. Em todos os espectros o sinal coletado máximo foi em torno de 3000 FS (fótons por segundo); (b) Ampliação do intervalo de energia abrangendo as linhas L dos átomos de Gd e de Eu dos espectros de EDX da Figura II.30.a. A curva observada foi desconvoluída fixando-se os valores das linhas L características do Gd e do Eu (6,056 e 5,845 keV, respectivamente) e a área correspondente a cada contribuição foi calculada. Na Tabela II.14 estão listados os valores encontrados para cada amostra.....101
- Figura II.32** - Gráfico de porcentagem nominal de európio com relação a porcentagem calculada por EDX (Tabela II.14) das amostras de óxido de gadolínio dopadas ou não.....101

CAPÍTULO III

- Figura III.1**- Os dois tipos de arranjos tetraédricos em oxissulfetos de terras-raras. (reproduzido de Laruelle, 1982).111
- Figura III.2** - Estrutura de cela unitária de Gd_2O_2S mostrando gadolínio com número de coordenação 7 (Brixner, 1987).114
- Figura III.3** - Sistemas utilizados na preparação de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro (Gd_2O_2S) ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ($Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ ou Tb^{3+}) a partir de amostras hidroxicarbonato de gadolínio hidratado nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}123
- Figura III.4** - Exemplo de curva de variação de pH em função do tempo observada durante a preparação de oxissulfeto de gadolínio a partir da reação de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado (amostra HG9) e vapor de enxofre, resultando no produto OSG1. (ver Tabela III.2).....124
- Figura III.5** - Fluxograma representativo da preparação de Gd_2O_2S nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} 125
- Figura III.6** - Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio não dopado à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.2.....132
- Figura III.7** - Difrátogramas de raios X obtidos das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.138
- Figura III.8** - Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado com térbio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.139
- Figura III.9** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não com európio ou térbio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas nas Tabelas III.2. III.3.....142
- Figura III.10** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras de oxissulfeto de gadolínio não dopado cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.2 (a) na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , (b) ampliação da região de 1000 a 400 cm^{-1}143
- Figura III.11** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.145
- Figura III.12** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.146
- Figura III.13** - Espectros de excitação à temperatura ambiente obtidos das amostras dopadas com Eu^{3+} , fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} [OSGE3 (611 nm), OSGE3bR (625 nm), OSGE3 (618 nm), OSGE1aR (623 nm), OSGE1aR1 (625 nm), OSGE4 (618 nm) e OSGE4R (625 nm)] (a) na região de 200 a 600 nm e (b) na região de 390 a 410 nm para facilitar a visualização da transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} 148

Figura III.14 - Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras dopadas com Eu^{3+} , fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^7\text{F} \Rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} [OSGE3 (394 nm), OSGE3bR (396 nm), OSGE3 (394 nm), OSGE1aR (394 nm), OSGE1aR1 (394 nm), OSGE4 (394 nm) e OSGE4R (396 nm)].	149
Figura III.15 - Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra OSGE1a antes e após reaquecimento, descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \Rightarrow {}^7\text{F}_{10u2}$ do íon Eu^{3+} (a) região entre 200 e 600 nm e (b) região de 390 a 600 nm para facilitar a visualização das transições do íon Eu^{3+} .	151
Figura III.16 - Espectros de emissão à temperatura ambiente da amostra OSGE1a antes e após reaquecimento, cujas condições estão descritas na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7\text{F} \Rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon európio.	152
Figura III.17 - (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras OSGE2a, OSGE3b, OSGE4 e OSGE5a, antes e após os reaquecimentos descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \Rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (625 nm, com exceção da amostra OSG4 onde fixou-se emissão em 618 nm). (b) Ampliação da região entre 390 e 410 nm dos espectros da Figura III.17.a com indicação da posição da transição ${}^7\text{F} \Rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} .	153
Figura III.18 - Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras OSGE2a, OSGE3b, OSGE4 e OSGE5a antes e após os reaquecimentos descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7\text{F} \Rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon európio (396 nm, com exceção da amostra OSGE4, com excitação em 394,4 nm).	154
Figura III.19 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição a transição ${}^5\text{D}_4 \Rightarrow {}^7\text{F}_5$ (544 nm) do íon térbio das amostras OSGT1a, OSGT2a, OSGT3b, antes e após os reaquecimentos, cuja descrição das condições de preparação estão na Tabela III.3, (a) na região entre 200 e 500 nm e (b) na região entre 300 e 300 nm para melhor visualização das transições neste intervalo.	155
Figura III.20 - Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras OSGT4a, OSGT5, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5\text{D}_4 \Rightarrow {}^7\text{F}_5$ (542 nm para amostra OSGT5 e 544 nm para as demais) do íon térbio, antes e após os reaquecimentos, cuja descrição das condições de preparação estão na Tabela III.3.	156
Figura III.21 - Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^8\text{S} \Rightarrow {}^6\text{I}$ (275 nm) do íon Gd^{3+} de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} cujas condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.	157
Figura III.22 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} (ver Tabela III.3) obtidas, todas anteriormente ao reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S .	159
Figura III.23 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto obtidas, todas após reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S e temperatura de 1000°C .	160
Figura III.24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto dopadas obtidas após reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S sob temperatura de 800°C .	161
Figura III.25 - Espectros de luminescência à temperatura ambiente da amostra OSGE3 e do depósito em quartzo utilizando uma suspensão desta amostra em parafina (FOSGE3): (a) excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \Rightarrow {}^7\text{F}_2$ (628 nm) do íon európio; (b) emissão fixando-se o comprimento de onda de excitação correspondente à banda de transferência de carga oxigênio-európio (266 nm).	163
Figura III.26 - Espectros de luminescência à temperatura ambiente da amostra OSGT3, do depositado em quartzo utilizando uma suspensão desta amostra em parafina (FQOSGT3), e da amostra de óxido de gadolínio dopado com Tb^{3+} OGT1aC: (a) excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão correspondente à transição ${}^5\text{D}_4 \Rightarrow {}^7\text{F}$ (543 nm) do íon térbio; (b) emissão fixando-se o comprimento de onda de excitação correspondente à banda f-d do Tb (278 nm).	164
Figura III.27 - Espectros de excitação à temperatura ambiente dos depósitos FQOSGE3a e FQOSGE3aS e da amostra OSGE3bR, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \Rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon európio.	165

Figura III.28 - Espectros de excitação dos depósitos FQOSGT3 e FQOSGT3a e da amostra OSGT3bR fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_4 \Rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon térbio à temperatura ambiente	166
Figura III.29 - Espectros de emissão à temperatura ambiente de: (a) depósitos FQOSGE3a e FQOSGE3aS e da amostra OSGE3bR fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^7F \Rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} (394 e 396 nm), à transição $^8S \Rightarrow ^6P$ do íon Gd^{3+} (312 nm) e à TC em ~245 nm à temperatura ambiente e (b) depósitos FQOSGT3 e FQOSGT3a e da amostra OSGT3bR fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \Rightarrow ^6I$ do íon Gd^{3+}	166
Figura III.30 - Fotomicrografias de MEV do depósito FOSGE3, obtido a partir da dispersão da amostra OSGE3 em parafina em suporte de quartzo.	168
Figura III.31 - Fotomicrografias de MEV do depósito FOSGT3 com ampliação de (a) 15.000 e (b) 10.000, e (c) amostra OSGT3, a partir da qual obteve-se o material por deposição em substrato de quartzo.	168
Figura III.32 - Foto do campo observado para a focalização do laser obtida durante a medida de espectros Raman do depósito espesso Depósito: Eu^{3+} (1).	170
Figura III.33 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; amostra de oxissulfeto OSGE4aR; e o depósito espesso Depósito: Eu^{3+} (1) onde a amostra OSGE4aR foi dispersa, focalizando um grão. * indica resíduo de solvente, diclorometano.	171
Figura III.34 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras de oxissulfeto de gadolínio não dopado descritas na Tabela III.2.	172
Figura III.35 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: hidroxicarbonato de gadolínio (HG9), óxido de gadolínio (OG8R), enxofre em pó (S_8), mistura das fases oxissulfato e oxissulfeto de gadolínio (OSGT5), oxissulfeto de gadolínio (OSG6), mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio (OSG6R), oxissulfeto de gadolínio (OSG7R) e oxissulfeto de gadolínio dopado com 4% de Eu^{3+} . (OSGE4aR).	173
Figura III.36 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; e dos depósitos espessos onde a amostra OSGE4aR foi dispersa, Depósito: Eu^{3+} (1), Depósito: Eu^{3+} (2), Depósito: Eu^{3+} (4), focalizando região 1 grão, e região 2 entre os grãos, onde predomina o polímero.	174
Figura III.37 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; do depósito espesso onde a amostra OSGT4bR foi dispersa, Depósito: Tb^{3+} (4), focalizando duas regiões, grão e entre os grãos.	174
Figura III.38 - Espectros de excitação à temperatura ambiente: (a) amostra de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ OSGE4aR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção dos depósitos denominados Depósito: Eu^{3+} (2) e Depósito: Eu^{3+} (5), fixando-se comprimento de onda de emissão na transição $^5D_0^7F_2$ do íon Eu^{3+} , 625 nm; (b) amostra de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ OSGT4bR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção do depósito denominado Depósito: Tb^{3+} (2) fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_4^7F_5$ (545 nm) do íon Tb^{3+}	175
Figura III.39 - Espectros de emissão à temperatura ambiente, onde (a) amostra de oxissulfeto dopado com Eu^{3+} OSGE4aR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção dos Depósitos denominados Depósito: Eu^{3+} (2) e Depósito: Eu^{3+} (5), fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^7F^5L_6$ do íon Eu^{3+} , 396 nm; (b) amostra de oxissulfeto dopado com Tb^{3+} OSGT4bR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção do depósito denominado Depósito: Tb^{3+} (2) fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S^6I$ (275 nm) do íon Gd^{3+}	176
Figura III.40 - Microscopia eletrônica de varredura de depósitos espessos de oxissulfeto dopado disperso em PMMA.	177
Figura III.41 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos de uma amostra de PMMA puro na forma de depósito, de espessura na ordem de 1 mm, antes e depois da exposição durante 4 horas a um feixe de radiação X contínua, gerada por um tubo de molibdênio a 30 kV, 20 mA.	178

CAPÍTULO IV

- Figura IV.1-** Diagrama esquemático dos diferentes tipos de silicatos de terras-raras, assim como a representação das simetrias dos sítios das celas unitárias com número de coordenação 7 e 9 para $Gd_{9,33\ 0,67}(SiO_4)_6O_2$ (a), e para Gd_2SiO_5 (b) (adaptado de Felsche, 1973).187
- Figura IV.2** - Sistema utilizado na preparação de sulfetossilicato de gadolínio a partir de oxissulfeto e sílica.191
- Figura IV.3** - Fluxograma representativo da tentativa de preparação de sulfetossilicato de gadolínio, $Gd_2(SiO_4)_S$ nominalmente puro.192
- Figura IV.4** - Diagrama de intervalo de estabilidade de compostos 1:1 e 7:9 em função da temperatura e do tamanho do lantanídeo. (reproduzido de Bondar, 1982).196
- Figura IV.5** - Difratogramas de raios X obtidos das amostras não dopadas descritas na Tabela IV.1 preparadas a partir da reação entre oxissulfeto de gadolínio e sílica, em diferentes temperaturas. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33\ 0,67}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 1 s.201
- Figura IV.6** - Difratogramas de raios X obtidos das amostras não dopadas descritas na Tabela IV.1, todas preparadas sob a temperatura de $1100^\circ C$. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33\ 0,67}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 1 s.201
- Figura IV.7** - Difratograma de raios X da amostra não dopada SSG8R, descrita na Tabela IV.1, obtido com tempo de integração de 3 s no Difrátometro Horizontal com ânodo rotatório.204
- Figura IV. 8-** Perfis de difração da amostra SSG8R gerados pelo programa DBWS 98-07 para o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld. O programa utilizado para visualizar os gráficos é o DMPLOT, Marciniak, 1997. Curva cinza escuro: perfil experimental; curva ciano: perfil da fase apatita; curva rosa: perfil da fase óxido monoclinica; curva azul: perfil da fase oxioortossilicato monoclinica; curva vermelha: perfil de ajuste calculado; curva cinza claro: diferença entre os perfis experimental e calculado. 205
- Figura IV.9** - Difratogramas de raios X obtidos (a) das amostras dopadas com 4% de Eu^{3+} e descritas na Tabela IV.2, assim como da amostra não dopada SSG7R, Tabela IV.1, (b) das amostras dopadas com Eu^{3+} e descritas na Tabela IV.2, e da amostra não dopada SSG8R, Tabela IV.1, e uma amostra de $Gd_2SiO_5:Er^{3+}$ preparada por Camargo, 2000, a partir da reação dos óxidos em atmosfera inerte e temperatura de $1450^\circ C$, 30 h. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33\ 0,67}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 3 s.210
- Figura IV.10** - Difratogramas de raios X obtidos das amostras dopadas com Tb^{3+} e descritas na Tabela IV.2, assim como da amostra não dopada SSG8R, Tabela IV.1, todas preparadas sob a temperatura de $1100^\circ C$. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 monoclinico), vermelha ($Gd_{9,33\ 0,67}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinico), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 3 s.211
- Figura IV.11** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de oxioortossilicatos de terras-raras (pastilhas de KBr, 5 mg): 1) $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, 2) $Gd_2(SiO_4)O$, 3) $Yb_2(SiO_4)O$. (reproduzido de Lazarev, 1972).212
- Figura IV.12** - Tipos de simetria para as vibrações internas do ânion SiO_4^{4-} . As simetrias ativas no espectro IV estão grifadas. (reproduzido de Lazarev, 1972).214
- Figura IV.13** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos dos produtos dos testes de preparação de sulfetossilicato de gadolínio descritos na Tabela IV.1.216
- Figura IV.14** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV do produto obtido da mistura de óxido de gadolínio e sílica comerciais à temperatura de $1100^\circ C$, atmosfera de H_2S , SSG7R, e para uma amostra de oxissulfeto de gadolínio, OSG8R (Capítulo III).217

Figura IV.15 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV (a) dos produtos obtidos a partir da mistura de oxissulfeto e sílica às diferentes temperaturas (SSG1R, SSG2R, SSG3R e SSG4R a 1100°C, 1450°C, 1200°C e 1300°C respectivamente) mais a amostra obtida da mistura dos óxidos comerciais (SSG7R); (b) das amostras não dopadas, preparadas a 1100°C, todas descritas na Tabela IV.1.....	218
Figura IV.16 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV da amostra SSG8R, obtida a partir da mistura de oxissulfeto e sílica à temperatura de 1100°C, da amostra obtida da mistura dos óxidos comerciais, SSG7R e de uma amostra preparada por Flor, 1998, obtida dos óxidos comerciais a 1450°C, 30 h, sob atmosfera de argônio.....	219
Figura IV.17 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos produtos obtidos a partir da reação de oxissulfeto dopado e sílica a 1100°C descritas na Tabela IV.2, assim como das amostras não dopadas SSG7R e SSG8R, Tabela IV.1.....	220
Figura IV.18 - Regiões características de compostos contendo enxofre e haletos, reproduzida de Nakamoto, 1970.	222
Figura IV.19 - Espectros Raman pontuais de: hidroxicarbonato de gadolínio (HG9), óxido de gadolínio (OG8R), enxofre em pó (S ₈), mistura das fases oxissulfato e oxissulfeto de gadolínio (OSGT5), oxissulfeto de gadolínio (OSG6), mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio (OSG6R), oxissulfeto de gadolínio (OSG7R) e oxissulfeto de gadolínio dopado com 4% de Eu ³⁺ (OSGE4aR).....	222
Figura IV.20 - Espectros Raman pontuais de: Gd ₂ SiO ₅ , monoclinico, preparado por Flor, 1998, amostra SSG7R, preparada a partir da mistura dos óxidos comerciais em atmosfera de H ₂ S e na temperatura de 1100°C, e uma amostra de oxissulfeto de gadolínio, OSG6.	223
Figura IV.21 - Espectros Raman pontuais (a) dos produtos obtidos da mistura de oxissulfeto e sílica às diferentes temperaturas (SSG8R, SSG2R, SSG3R e SSG4R a 1100°C, 1450°C, 1200°C e 1300°C respectivamente) mais a amostra obtida a partir da mistura dos óxidos comerciais (SSG7R) e a amostra de Gd ₂ SiO ₅ estrutura monoclinica obtido por Flor, 1998, e (b) da amostra OSG6, caracterizada como oxissulfeto de gadolínio, amostra OSGT5R, caracterizada como oxissulfato de gadolínio dopado com Tértbio, e dos produtos SSG1R, SSG6R e SSG8R obtidos da mistura de oxissulfeto e sílica a temperatura de 1100°C sob atmosfera de vapor de enxofre, e ao ar 15 horas, e ao ar, 30 horas, respectivamente.....	225
Figura IV.22 - Espectros de excitação das amostras SSGE4a e SSGE4b fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo de intensidade da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ , 614 nm, à temperatura ambiente.....	227
Figura IV.23 - Espectros de emissão obtidos da amostra SSGE4a e SSGE4b fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ⁷ F→ ⁵ L ₆ do íon Eu ³⁺ , 393,3 nm, à temperatura ambiente.	228
Figura IV.24 - Espectros de excitação das amostras SSGE4a e SGE4 fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo de intensidade da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ , 614 nm, à temperatura ambiente.....	229
Figura IV.25 - Espectros de emissão obtidos das amostras SSGE4a e SGE4 fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ⁷ F→ ⁵ L ₆ do íon Eu ³⁺ , 393,3 nm, à temperatura ambiente.	230
Figura IV.26 - Espectros de emissão obtidos da amostra SSGE4a variando-se comprimento de onda de excitação nas posições correspondentes à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ do íon Eu ³⁺ desdobrada em 579,2 e 578,8 nm, na região da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	231
Figura IV.27 - Espectros de excitação da amostra SSGE4a variando-se comprimento de onda de emissão em posições correspondentes à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ , à temperatura ambiente.....	232
Figura IV.28 - Espectros de excitação das amostras SSGE3, SSGE4a, e SSGE5, fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon Eu ³⁺ , 614 nm, à temperatura ambiente.....	233
Figura IV.29 - Espectros de emissão obtidos das amostras SSGE3, SSGE4a, e SSGE5, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ⁷ F→ ⁵ L ₆ do íon Eu ³⁺ , 393,3 nm, à temperatura ambiente.	233
Figura IV.30 - Espectros de (a) excitação fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ (544 nm) do íon Tb ³⁺ , (b) emissão fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ⁸ S→ ⁶ I (274 nm) do íon Gd ³⁺ , das amostras SSGT4a e SSGT4b à temperatura ambiente.	235

Figura IV.31 - Espectros de emissão fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \rightarrow ^6I$ (274 nm) do íon Gd^{3+} , das amostras SSGT3, SSGT4a e SSGT5 à temperatura ambiente.	235
Figura IV.32 - Fotomicrografia dos materiais de partida (a) SiO_2 comercial, da 60 HR Merck (b) exemplo de oxissulfeto de gadolínio, amostra OSGE5d (c) SiO_2 com partículas esféricas preparadas a partir de microemulsão por Flor, 2000.	237
Figura IV.33 - Fotomicrografias de amostras de silicato dopado ou não com Eu^{3+} descritas nas Tabelas IV.1 e IV.2.	238
Figura IV.34 - Representação de tetraedros SiO_4 presentes na estrutura de sílica, onde “●” indica os átomos de oxigênio, sendo que as espécies Si^{4+} localizam-se no centro dos tetraedros. (Reproduzido de Ropp, 1991).	239

RESUMO

Precursor $\text{GdOHCO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} (1-5at%) com partículas esferoidais e distribuição estreita de tamanho foi preparado utilizando-se o método de precipitação homogênea a partir da termólise da uréia. As amostras preparadas são não cristalinas, com diâmetro médio de 140 a 220 nm. Este material foi precursor de óxidos, oxissulfetos e estes de silicatos luminescentes, decompondo-se a óxido a 750°C . Composição, características morfológicas, ópticas e estruturais foram estudadas para todos os produtos, assim como a avaliação da viabilidade de aplicação em radiologia médica. Gd_2O_3 Eu^{3+} ou Tb^{3+} (1-5at%) preparado a partir do precursor, apresenta sistema cristalino cúbico, com partículas esferoidais e distribuição estreita de tamanho e diâmetro médio no intervalo de 100 a 200 nm. Observa-se um decréscimo do tamanho com a presença de Eu^{3+} e uma contração da cela unitária no Gd_2O_3 nominalmente puro. A contração da cela unitária está relacionada às características do precursor utilizado, o qual deve resultar em um óxido com defeitos ou com uma pureza de fase maior. $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ Eu^{3+} ou Tb^{3+} (1-5at%) com as mesmas características morfológicas também foi preparado a partir da reação do precursor com vapor de enxofre e posterior aquecimento em atmosfera de H_2S . A presença de impurezas foi também investigada utilizando-se o íon Eu^{3+} como sonda estrutural espectroscópica. Depósitos espessos formados por $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado disperso em PMMA foram obtidos, sendo que as propriedades ópticas do luminóforo são as mesmas antes e após a preparação do depósito. Testes iniciais de exposição do polímero à dose contínua de raios X sugerem que a combinação oxissulfeto e PMMA possa ser aplicada na fabricação de telas intensificadoras de raios X. No sistema envolvendo silicatos, verifica-se que a reação entre $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e SiO_2 a 1100°C por 30 horas resulta em Gd_2SiO_5 , estrutura monoclinica, com a presença de impurezas. Desta forma, o uso de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ como precursor abaixa a temperatura de formação da fase gerando um produto super reativo. Não há indícios da formação da fase sulfetossilicato, ou seja, $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{S}$, mesmo sob atmosfera de H_2S . O precursor $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, então, apresenta características interessantes para a preparação de Gd_2SiO_5 monoclinico dopado para aplicação como material luminescente. Amostras obtidas de silicato dopado a partir da reação entre $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado e SiO_2 (comercial ou com forma esférica obtida por microemulsão) também resulta na fase Gd_2SiO_5 monoclinica com a presença de impurezas. Quando se tem Eu^{3+} no sistema, o desdobramento

observado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ confirma a substituição de mais de um sítio cristalográfico na estrutura do material.

ABSTRACT

GdOHCO₃.1H₂O doped with Tb³⁺ or Eu³⁺ (1-5at%) with powder spherical shaped particles and homogeneous narrow size distribution were prepared by using homogeneous precipitation. The prepared samples are non crystalline, with medium diameter in the range of 220 to 140 nm. They were used as precursors for oxides and oxysulfides, and those for luminescent sulfide silicates or silicates. Thermal decomposition of GdOHCO₃.1H₂O to result on Gd₂O₃ and Gd₂O₂S was performed at 750°C. Composition, morphological and optical properties were studied for all products as well as their application availability. Gd₂O₃ doped with 1-5% of Eu³⁺ or Tb³⁺, cubic system, and type C structure, with monodispersed spherical particles prepared from basic carbonate precursor presented medium diameter in the range of 100 to 200 nm. It is observed a decrease of the size with the presence of Eu³⁺ and an unit cell contraction of the non-doped oxide compound. This plan contraction may be related to the monodispersed basic carbonate precursor features. Gd₂O₂S doped with 1-5% of Eu³⁺ or Tb³⁺ with monodispersed spherical particles were also prepared from basic carbonate and vapor of sulfur reaction and annealing in the presence of H₂S. The presence of impurities was also investigated by using the ion Eu³⁺ as a spectroscopic structural probe. Thick films formed by doped Gd₂O₂S dispersed on PMMA were prepared. The optical properties of the phosphor are the same after the film preparation, so the method applied does not change phosphor features. Initial tests performed by exposing the PMMA film a continuous X-ray dose suggest that this combination involving oxysulfide and PMMA is available to be applied in X-rays intensifying screens. In the silicate system, the reaction between Gd₂O₂S and SiO₂ at 1100°C for 30 hours resulted on a composition with the main phase being Gd₂SiO₅, monoclinic structure. Therefore, the use of Gd₂O₂S as precursor generates a super reactive product that decreases the temperature formation of this phase. However, there is no indication of sulfide silicate formation, even under sulfur vapor or H₂S atmosphere. Then, the precursor Gd₂O₂S presents interesting characteristics for the preparation of doped monoclinic Gd₂SiO₅ for luminescent field application. Doped silicate sample starting from Gd₂O₂S and SiO₂ (commercial or with precipitated with spherical particles) reaction also resulted on a mixture of phases, however always with the majority phase being monoclinic Gd₂SiO₅. The optimum doping ion concentration

was 4%, and in the case of Eu^{3+} doped ones, and the splits observed in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition confirmed the presence of more than one crystallographic site in the material structure.

PRÓLOGO

Atualmente materiais luminescentes ou luminóforos são utilizados em vários campos de aplicação, desde materiais básicos até produtos e equipamentos que envolvam alta tecnologia. A busca de novos materiais é uma meta constante, mas o estudo e o aperfeiçoamento daqueles já existentes também é fundamental para aumentar eficiência e gerar conhecimento. Dentre as aplicações destes materiais, muitas delas requerem dispositivos na forma de filmes delgados ou não, onde o luminóforo preferencialmente deve possuir características adequadas, como forma esférica e alto grau de homogeneidade. Isso se deve ao fato das propriedades ópticas dos materiais luminescentes serem inteiramente dependentes da composição, estrutura e características morfológicas.

Desta forma, neste trabalho, escolheu-se estudar compostos na forma de pó a base do elemento gadolínio por este fazer parte do universo de materiais luminescentes já aplicados atualmente, como oxissulfeto dopado com térbio, principalmente na radiologia médica, portanto passível de aperfeiçoamento. Também surge o estudo da possibilidade de obtenção de novos materiais, como sulfetossilicatos dopados, utilizando como precursor o próprio oxissulfeto com propriedades melhoradas. E neste caso, também a preparação do oxiorrossilicato de gadolínio partindo-se do oxissulfeto, já que é um tipo de luminóforo extremamente utilizado atualmente em diversas aplicações. E com relação ao oxissulfeto, que representa o ponto estratégico central do trabalho, optou-se por utilizar como precursor hidroxicarbonato de gadolínio dopado, por apresentar características que viabilizam o controle morfológico na sua obtenção que são conservadas após sua decomposição para formação de outros compostos.

Dentre os métodos de obtenção de partículas esféricas coloidais monodispersas disponíveis para preparação do precursor hidroxicarbonato, escolheu-se a utilização da precipitação homogênea, na qual se usa a termólise da uréia como meio reacional. Neste tipo de precipitação, as partículas esféricas são obtidas através de hidrólise forçada ou da liberação lenta de íons a partir da decomposição da uréia.

Com relação aos íons dopantes utilizados na preparação destes materiais, os íons térbio e európio trivalentes foram estrategicamente escolhidos devido às

potencialidades de aplicação que estes dopantes conferem as matrizes à base do íon gadolínio, principalmente no caso do íon térbio. Outro fator fundamental na escolha do íon európio trivalente foram suas propriedades de sonda espectroscópica que tornam possíveis estudos mais aprofundados de todos os materiais preparados. A variação na porcentagem nominal de dopante na obtenção dos luminóforos contendo európio e térbio trivalente também foi feita para complementação dos estudos quanto à influência deste parâmetro nas propriedades espectroscópicas de cada sistema.

Assim, para facilitar a leitura e proporcionar um melhor entendimento do assunto apresentado, o texto foi dividido em quatro capítulos, onde em cada um deles faz-se uma descrição detalhada dos materiais preparados.

No Capítulo 1 aborda-se a preparação e caracterização do precursor hidroxicarbonato de gadolínio não dopado ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ; no Capítulo 2 são apresentados os resultados de óxido de gadolínio dopado ou não; no Capítulo 3, por sua vez, tem-se a preparação e caracterização de oxissulfeto de gadolínio dopado ou não, assim como a obtenção de filmes utilizando os pós obtidos; e finalmente, no Capítulo 4, são apresentados os resultados com relação à obtenção de silicatos de gadolínio dopados ou não.

CAPÍTULO I

PRECURSOR HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO

I.1 – INTRODUÇÃO

I.1.a - Partículas Esféricas Monodispersas

O interesse na preparação de partículas monodispersas tem crescido rapidamente devido às aplicações de alta tecnologia, como, por exemplo, em dispositivos de gravação de última geração, que requerem partículas magnéticas anisotrópicas de tamanho e cristalinidade definidos. A cor, pureza, e outras propriedades de pigmentos podem ser precisamente controladas se eles são formados por partículas uniformes. Se estas, por sua vez, além de uniformes forem esféricas, as características ópticas podem ser calculadas com exatidão (Her, et. al., 1992). No caso de materiais luminescentes, analogamente, partículas uniformes monodispersas com forma esférica são também preferencialmente desejadas, principalmente tratando-se de aplicações destes materiais na elaboração de dispositivos ópticos a base de filmes, por exemplo, telas intensificadoras de raios X (Brixner, 1987).

Dentre os vários processos para a obtenção de partículas esféricas monodispersas, tem-se o método via precipitação homogênea. Neste método é feito o controle dos processos químicos em soluções, as quais levam a formação de compostos no estado sólido (Matijevic, 1992). Os hidroxicarbonatos hidratados de terras raras têm mostrado um comportamento satisfatório com relação a este tipo de método de precipitação, além de serem precursores interessantes para materiais luminescentes.

I.1.b - Hidroxicarbonatos de Terras-Raras Hidratados

◆Preparação

De acordo com Irmiler et al., 1994, hidroxicarbonatos hidratados do tipo $M(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ com razão molar OH/CO_3^{2-} entre 0,93 e 1,07 foram preparados por D'Assunção et al., 1989, para toda série dos elementos terras-raras. Soluções aquosas dos cloretos, com excesso de uréia, foram lentamente aquecidas à ebulição, mantendo-as por duas horas após precipitação para rendimento quantitativo. Terminado este período a suspensão foi deixada em repouso por 24 horas; depois os precipitados foram filtrados, lavados com água livre de íons cloreto e secos até massa constante sob cloreto de cálcio anidro. De acordo com as análises químicas combinadas com termogravimetria (para determinar n a partir da perda de massa acima de 473 K), foi estabelecida a seguinte classificação dos compostos:

$M(OH)CO_3 \cdot nH_2O$	n (grau de hidratação)
cristalino c/ M = La a Pr, Sm e Gd	0,5
cristalino c/ M = Nd	1
não cristalino sob difração de raios X c/ M = Y, Tb a Lu	1
amorfo c/ M = Eu	1,5

Diferentes valores para n foram obtidos por D'Assunção, et al., 1993 a partir dos dados de TG (Análise Termogravimétrica), onde $n = 1,25$ para $M = Y, Eu$ e $0,5$ para $M = Nd$, usando o mesmo processo de preparação descrito em D'Assunção et al., 1989.

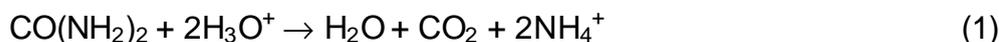
Hidroxicarbonatos com a composição aproximada de $M(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ ($M = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y, La, Ce, Nd$) foram preparados por Akinc et al., 1987 e 1988, por precipitação homogênea a partir de soluções $0,025 \text{ Mol.L}^{-1}$ do nitrato de terra-rara correspondente e $0,54 \text{ Mol.L}^{-1}$ em uréia à aproximadamente 90°C (em ebulição por uma hora após precipitação). Os produtos foram determinados como sendo cristalinos para $M = La, Ce, Nd, Pr, Sm$ e Eu . Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos pós secos revelaram partículas com formato regular bem desenvolvidas, com o tamanho decrescendo gradualmente indo de lantânio (6 a $10 \mu\text{m}$) a európio ($\sim 2 \mu\text{m}$). Todos os compostos têm estrutura semelhante à da ancilita através de dados de difratometria de raios X, método do pó. Para $M = Y, Gd, Dy, Ho, Er$ e Yb , foram obtidas partículas esféricas não cristalinas por difração de raios X, com distribuição de partícula de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ para $M = Gd, Dy, Ho$, $0,2 \mu\text{m}$ para Er e $0,1 \mu\text{m}$ para Yb .

Precipitação homogênea de partículas coloidais de hidroxicarbonato utilizando-se uréia foi realizada sob diferentes condições de pH e de temperatura por Kang et al., 1992. Neste trabalho os autores obtiveram esferas polidispersas, não cristalinas por difração de raios X, assim como partículas de outras formas. A formação e caracterização destas partículas foram descritas para $M = Pr, Nd$ ou para misturas de $Pr-Nd$ coloidais. O método também é aplicável para $M = Sm$ e para sistemas mistos $Sm-Ce, Sm-Nd, Yb-Pr$, e $Yb-Nd$. A composição e homogeneidade de forma e de tamanho das esferas coloidais foram estabelecidas por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDXS), análise térmica, difração de raios X e de elétrons, e microscopia eletrônica de alta resolução (MEAR).

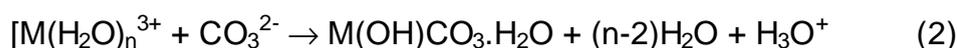
Compostos cristalinos $M_2(OH)_{6-2x}(CO_3)_x \cdot nH_2O$ com $M = Pr$ a Dy e $X = 2,16$ a $2,02$, Caro et al., 1966, foram obtidos a partir de soluções ácidas de nitrato dos terras-raras a quente na presença de uréia (condições de gradual aumento de pH e de pressão de CO_2). Neste trabalho foi verificado que a cristalinidade e o grau de

hidratação dependeram da temperatura de precipitação e das condições de secagem (umidade relativa do ar).

A preparação de partículas coloidais de hidroxicarbonatos de terras raras com distribuição estreita de tamanho, envolvendo precipitação a partir de soluções homogêneas de uréia é então um método bastante conveniente. Neste método, íons H_3O^+ , os quais aceleram a decomposição da uréia de acordo com a seguinte reação:

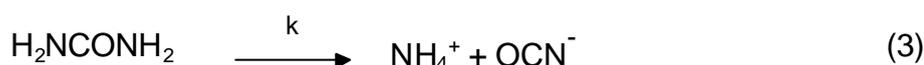


podem ser formados pela precipitação de hidroxicarbonatos. Segundo Matijevic, Hsu, 1987, a precipitação pode ser descrita formalmente por:

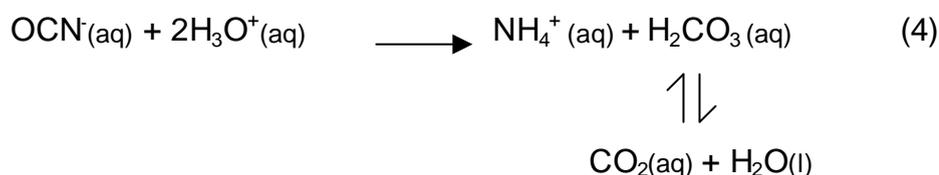


Her, et. al., 1992 propuseram um modelo cinético no caso da preparação de hidroxicarbonato de ítrio monodisperso a partir da decomposição lenta da uréia, o qual é descrito a seguir.

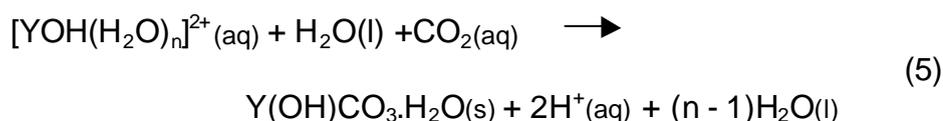
A temperaturas acima de 100°C soluções aquosas de uréia resultam em íons amônio e cianato:



onde k é a constante de velocidade de primeira ordem. Em soluções suficientemente ácidas, o íon cianato reage rapidamente de acordo com:



Considerando a teoria dos ácidos de Brønsted, íons ítrio em solução formam o aquacomplexo $[Y(H_2O)_n]^{3+}$, que mesmo com sua baixa acidez resulta no íon $[YOH(H_2O)_n]^{2+}$, liberando íons hidronium em solução. Os íons hidronium liberados promovem a decomposição da uréia, Equação (4). Desta forma, a precipitação de hidroxicarbonato de ítrio pode ser descrita por:



A liberação controlada de íons carbonato provoca a precipitação, uma vez que a supersaturação crítica em termos das concentrações dos reagentes é atingida.

Usualmente, somente os elementos terras-raras mais pesados, os quais tendem a formar precipitados não cristalinos quando analisados pela técnica de difração de raios X, produzem partículas esféricas de hidroxicarbonatos. Em contraste com os resultados de Akinc et al., 1987, 1988, e Chou et al., 1992, relataram a geração de partículas de hidroxicarbonato esféricas também para M = La a partir de soluções de uréia e condições hidrotérmicas apropriadas.

Condições de preparação foram estudadas para partículas $M(OH)CO_3 \cdot nH_2O$ esféricas com M = Ce, Sm a Tb por Matijevic, Hsu, 1987. Especialmente para M = Gd os parâmetros foram otimizados com respeito às concentrações iniciais de Gd^{3+} e de uréia, à temperatura T e tempo t de reação, o pH inicial (pH_{INI}) e a natureza do ânion suporte em MX_3 . Via de regra, partículas com formas uniformes podem ser preparadas em um intervalo estreito de concentrações dos reagentes e de pH (entre 5 e 6). A 85°C foi obtida a distribuição mais estreita de tamanho de partícula com rendimento quantitativo. Na Tabela I.1 a seguir estão listadas as combinações típicas de parâmetros experimentais os quais resultam na formação de partículas monodispersas de $M(OH)CO_3 \cdot H_2O$, não cristalinas por difração de raios X.

Tabela I.1 - Combinações de parâmetros experimentais os quais resultam na formação de partículas monodispersas de $M(OH)CO_3 \cdot H_2O$ (d = diâmetro de partícula (moda); concentrações em $Mol L^{-1}$).

MX_3	$[M^{3+}] \times 10^3$	[uréia]	$[HSO_4^-]$	pH_{INI}	t / h	T / °C	d / μm	Ref.
YCl_3	15	0,33	—	—	2	85	0,31	Aiken et al., 1988
Y^{3+}/Ce^{3+}	15/5	0,5	—	—	2	90	0,12	“
Y^{3+}/Ce^{3+}	5/15	0,5	—	—	2	90	0,09	“
$Ce(NO_3)_3$	8	1,3	—	6,0	2	85	— ¹⁾	Matijevic, Hsu, 1987
$Sm(NO_3)_3$	5	2,0	—	—	1	85	0,05	“
$Sm(NO_3)_3$	5	0,5	—	—	1	85	0,25	“
$EuCl_3$	6	1,7	0,3	5,4	1	85	0,15	“
$EuCl_3$	6	0,4	0,3	5,3	1	85	0,25	“
$GdCl_3$	6	0,005	—	5,2	2	85	0,52	“
$GdCl_3$	6	0,2	0,1	4,6	2	85	0,18	“
$Gd(NO_3)_3$	5	0,5	—	—	2	85	0,27	“
$TbCl_3$	14	1,7	—	5,8	1	85	0,18	“
$TbCl_3$	6	0,4	—	5,5	1	85	0,28	“
$GdCl_3$	6	0,5	—	5	2	80	0,11	Santos, 1993.

¹⁾ cristalino, elipsóides de fórmula $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$

O procedimento experimental efetuado por Matijevic, Hsu, 1987, envolveu o envelhecimento na temperatura T das misturas de soluções de sais de terras-raras e uréia em tubos de teste selados, seu posterior resfriamento a temperatura ambiente, centrifugação, resuspensão dos precipitados em banho de ultra-som por várias vezes, e finalmente secagem a vácuo por 48 horas. Em trabalho desenvolvido em nosso laboratório, SANTOS, 1993, através de levantamento de dados na literatura e estudo sistemático para obtenção de hidroxicarbonato de gadolínio ou de ítrio

dopados com európio ou térbio, adaptou um método de preparação de partículas monodispersas, sendo que as condições adotadas no caso de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado estão também citadas na Tabela I.1. Neste caso a termólise, ou seja, o aquecimento da mistura de soluções do cloreto de gadolínio e de uréia foram colocadas em banho termostatizado num evaporador rotatório, controlando-se também a rotação do balão para homogeneização do meio.

◆ **Propriedades Físicas**

Compostos do tipo $M(OH)CO_3$, de acordo com dados de difração de raios X, podem ser divididos em dois grupos. Caro, 1971 propôs a designação A- $M(OH)CO_3$ e B- $M(OH)CO_3$ devido a correspondência com os dados de estrutura cristalina dos minerais ancilita, ortorrômbico ou bastnasita, hexagonal, respectivamente. Ancilita tem um composição variável de $M'''_x A''_{2-x} (CO_3)_2 (OH)_x \cdot (2-x)H_2O$, onde $M''' = La, Ce$; e $A'' = Ca, Sr$. Os hidroxicarbonatos (composição aproximadamente $M(OH)CO_3$) foram identificados através de dados difratometria de raios X, método do pó como possuindo uma estrutura do tipo ancilita para $M = La, Ce, Nd$ (Akinc, Sordelet, 1987), e Pr a Eu (AIKEN et al., 1988). Já as distâncias interplanares obtidas a partir dos difratogramas de raios X de $M(OH)CO_3 \cdot 0,5H_2O$ ($M = La, Ce, Pr, Sm, Gd$) e $Nd(OH)CO_3$ aparentemente formam uma série isomórfica (D'Assunção et al., 1989). As composições, intensidades relativas, e distâncias interplanares tabeladas neste trabalho são similares àquelas dos hidroxicarbonatos do tipo ancilita. Na Fig. I.1 é colocado um esquema representando a dependência observada das fases de carbonatos estáveis com a variação de M.

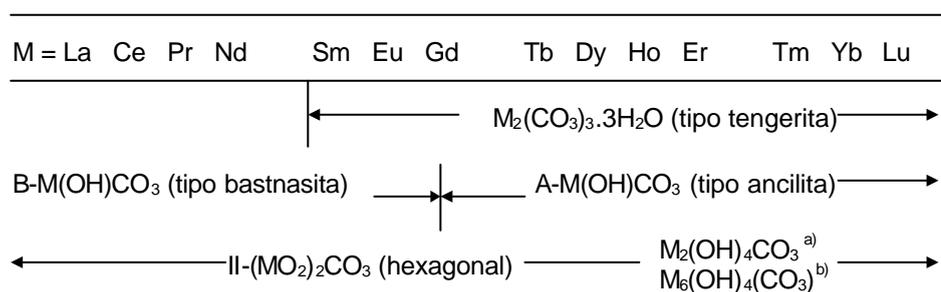


Figura I.1 - Dependência observada das fases de carbonatos estáveis com a variação de M.
^{a)} Monoclínico ^{b)} Ortorrômbico. (Irmiler et al., 1994).

Um modelo estrutural para $A\text{-Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$ (composição $\text{Nd}(\text{OH})_{1,042}(\text{CO}_3)_{0,979} \cdot 0,428\text{H}_2\text{O}$) foi desenvolvido por Dexpert, Caro, 1974, a partir da estrutura da aragonita, correlacionando com dados de compostos do tipo $A\text{-M}(\text{OH})\text{CO}_3$, e também considerando resultados de espectroscopia e fatores estéricos. De acordo com este modelo, o composto cristaliza-se na forma ortorrômbica, grupo espacial $\text{Pm}cn\text{-}D_{2h}^{16}$ (Nº 62, série padrão Pnma) e $Z = 4$ com as constantes de rede $a = 4,953 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $b = 8,477 \pm 0,003 \text{ \AA}$ e $c = 7,210 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Nd possui nove oxigênios coordenados a ele. O poliedro NdO_9 é derivado de um prisma trigonal monoencapsulado (simetria local C_s) formado por sete oxigênios de carbonatos ($d(\text{Nd-O})$ de 2,578 a 2,704 \AA) e mais os grupos hidróxido em ambas faces triangulares ($d(\text{Nd-O}) = 2,476 \text{ \AA}$). O modelo é constituído de cadeias lineares ao longo do eixo a formadas por neodímio alterando-se com oxigênios pertencentes às espécies hidróxido. O arranjo relativo destas cadeias resulta em gaiolas de neodímio (com uma seção transversal aproximadamente retangular) de composição total $(\text{NdOH})_n^{2n+}$. Estas gaiolas encapsulam os íons carbonatos (Fig. 1.2) as quais são descritas como planos entre planos metálicos como na estrutura tipo aragonita.

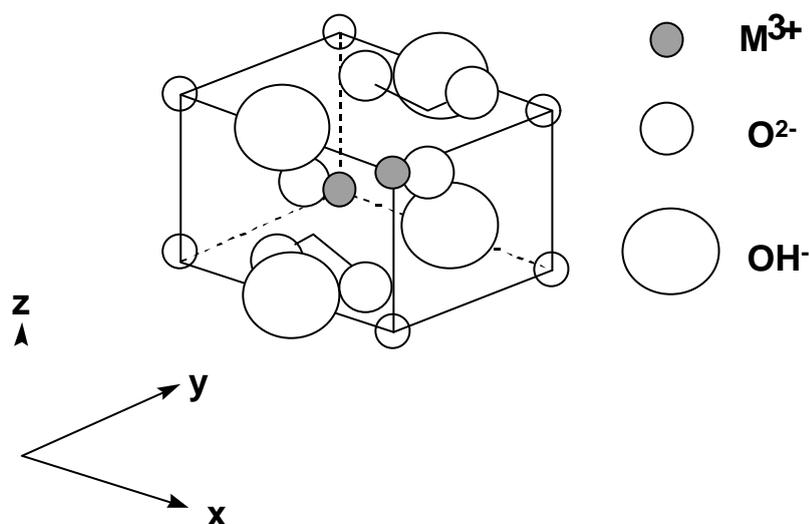


Figura 1.2 - Seção da estrutura cristalina proposta para $A\text{-Nd}(\text{OH})\text{CO}_3$ (Irmiler et al., 1994).

Os grupos carbonatos estão consideravelmente distantes sendo paralelos aos planos dos átomos metálicos, o que pode ser mais bem visualizado através da Figura 1.3. Ligação de hidrogênio é proposta entre OH^- e o oxigênio do íon carbonato ($d = 2,52 \text{ \AA}$) em concordância com dados de absorção na região do infravermelho. O modelo estrutural é incompatível com a presença de alguma água adicional de cristalização.

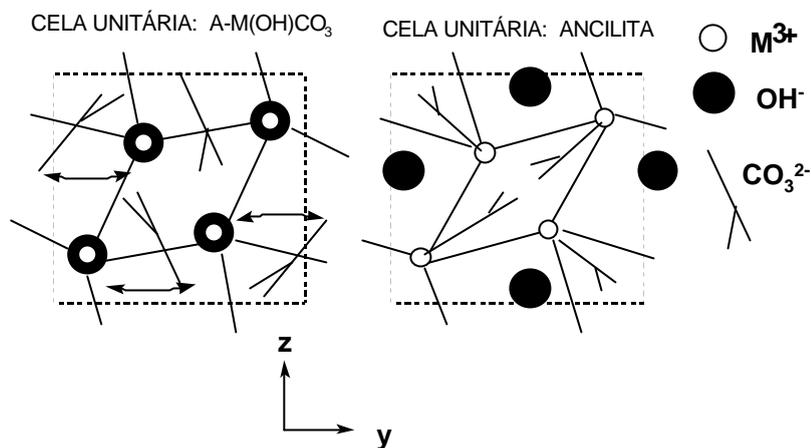


Figura I.3 - Projeções da estrutura proposta para A-M(OH)CO₃ e estrutura da ancilita no plano (100) (Irmiler et al., 1994).

A estrutura da ancilita foi estabelecida por Dal Negro, et al., 1975, pela determinação estrutural através de dados de difratometria de raios X de um monocristal de um mineral de composição $(\text{La,Ce})_{1,38}(\text{Sr,Ca})_{0,62}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{1,38} \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$, grupo espacial Pmcn-D_{2h}¹⁶ (No. 62, série padrão Pnma), $Z = 2$, $a = 5,03(1)$, $b = 8,53(1)$, $c = 7,29(1)$ Å. Os átomos do metal e oxigênios do grupo OH⁻ e H₂O (=03) estão desordenados em seus respectivos sítios cristalográficos.

I.2 – OBJETIVOS

*Estabelecimento das melhores condições para obtenção de partículas monodispersas esféricas de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado puro e dopado em diferentes porcentagens em mol (1, 2, 3, 4 e 5%) com európio ou térbio trivalentes.

*Caracterização espectroscópica dos compostos preparados.

*Estudo da influência da dopagem no diâmetro médio das partículas.

I.3 – PARTE EXPERIMENTAL

I.3.1 – Materiais e Métodos

I.3.1.a - Relação de Reagentes

- Ácido Clorídrico Concentrado (HCl) p.a. - MERCK
- Ácido Oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) p.a. - MERCK
- Alaranjado de Xilenol - MERCK
- Etilenodiaminotetraacetato de sódio (EDTA) p.a. - MERCK
- Hidróxido de Amônio (NH_4OH) p.a. - MERCK
- Nitrato de Prata (AgNO_3) p.a. - MERCK
- Óxido de Európio (Eu_2O_3) 99,99 % -Aldrich
- Óxido de Gadolínio (Gd_2O_3) 99,9 % - Aldrich
- Óxido de Térbio (Tb_4O_7) 99,99 % - Aldrich
- Uréia Cristalina (NH_2CONH_2) extra pura – MERCK

I.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações

- Aparelho de Ultra-som THORNTON, modelo T14.
- Balança Analítica Mettler AE 240
- Bomba de Vácuo - TECNAL - modelo TE - 058 (Vácuo aplicado: 600 mmHg)
- Medidor de pH - modelo DMPH-2 - DIGIMED
- Membrana de Nitrato de Celulose - tamanho de poro 0,2 μm - Whatman®
- Microbureta de pistão METHRON HERIZAU
- Evaporador rotatório BÜCHI, modelo R124, equipado com controle de velocidade de rotação (5 a 240 rpm) e conectado a um banho termostatzado modelo B-480.

I.3.1.c – Obtenção dos Cloretos de Gadolínio, Európio e Térbio (GdCl_3 , EuCl_3 , TbCl_3)

Massas previamente calculadas de Gd_2O_3 , Eu_2Cl_3 e Tb_4O_7 para o preparo de soluções $0,01 \text{ Mol.L}^{-1}$ de GdCl_3 e $0,001 \text{ Mol.L}^{-1}$ de EuCl_3 e TbCl_3 , foram dissolvidas em HCl 1 Mol.L^{-1} em excesso sob aquecimento à quase ebulição em cápsula de porcelana. Os volumes das soluções foram reduzidos a quase secura para eliminação do excesso de HCl e subsequente adicionou-se água desionizada. As soluções foram então transferidas para balões volumétricos de $250 \cdot 10^{-3} \cdot \text{L}^{-1}$, completando-se o volume com água desionizada.

I.3.1.d - Titulação das soluções de GdCl₃, EuCl₃ e TbCl₃ (Gushikem et al., 1973)

Transferiu-se 10.10⁻³ L da solução de GdCl₃ aproximadamente 0,01 Mol.L⁻¹ em um balão de 25.10⁻³ L, completando-se o volume. No caso dos cloretos de európio e de térbio as soluções preparadas com aproximadamente 0,001 Mol.L⁻¹ foram diretamente tituladas, sem necessidade de diluição. Nos três casos, foram retiradas 3 alíquotas de 5.10⁻³ L e estas transferidas para erlemmeyers de 50.10⁻³ L, juntamente com 10.10⁻³ L de tampão acetato (pH = 6). Adicionou-se o indicador alaranjado de xilenol e titulou-se com solução padrão de EDTA 1.10⁻² Mol.L⁻¹.

I.3.1.e - Obtenção de Hidroxicarbonato de Gadolínio Hidratado Nominalmente Puro [GdOH(CO₃).nH₂O]

Um volume previamente calculado de solução de GdCl₃ considerando-se a concentração determinada pela titulação com EDTA foi misturado a uma solução 1 Mol.L⁻¹ de uréia, completando-se o volume para 700.10⁻³ L. As quantidades de cada reagente em cada precipitação efetuada encontram-se listadas na Tabela I.2. A solução resultante foi transferida para balão de fundo redondo com capacidade de 1 L e o pH ajustado para 5 adicionando-se solução 10% de hidróxido de amônio (NH₄OH). O balão de fundo redondo contendo a solução reacional foi colocado em evaporador rotatório com banho termostatizado para ser efetuada a termólise, sendo que as condições tais como tempo, temperatura e rotação do balão estão também discriminadas na Tabela I.2 no caso de cada precipitação. Ao término do tempo estabelecido de termólise, o balão foi retirado do evaporador rotatório e deixado em sala climatizada durante no mínimo 12 horas. Após este período mediu-se o pH do conteúdo do balão, testou-se o sobrenadante com solução de ácido oxálico concentrada para constatação da presença ou não de íons Gd³⁺ e finalmente filtrou-se a mistura utilizando-se membrana de nitrato de celulose em funil de porcelana sob vácuo. O precipitado foi lavado com água desionizada até teste negativo de cloreto utilizando nitrato de prata como indicador. Em seguida transferiu-se o precipitado para dessecador contendo sílica gel como secante; após uma secagem prévia, este foi colocado em béquer previamente tarado, monitorando-se a secagem através de pesagens periódicas até massa constante (variação mínima de ± 0,0002 g).

Como se pode observar pelos dados da Tabela I.2, várias amostras de hidroxicarbonato de gadolínio foram preparadas para o estabelecimento das condições consideradas ideais para a posterior preparação das amostras dopadas,

variando-se os parâmetros de precipitação. Após o estudo e análise das amostras obtidas, definiu-se que os parâmetros mais adequados para preparação de hidroxicarbonato de gadolínio com partículas esféricas são aqueles utilizados para a amostra denominada HG9. O procedimento efetuado para a escolha destes parâmetros está descrito com mais detalhes no ANEXO 1, sendo que a técnica utilizada para a mesma foi a microscopia eletrônica de varredura.

Tabela I.2 - Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio num volume total de $700 \cdot 10^{-3}$ L.

símbolo da termólise	[GdCl ₃] /10 ⁻³ Mol.L ⁻¹	[uréia] /Mol.L ⁻¹	[uréia]/ [GdCl ₃]	pH (ajustado)	tempo /min	temp. /°C	rotação /rpm
*HG1	3,00	0,25	83	5,07	120	80	16
HG2	3,06	0,25	82	5,06	120	80	16
HG3	3,00	0,25	83	4,98	120	90	16
HG4	2,98	0,25	84	5,02	120	80	6
HG5	3,03	0,25	83	4,93	120	90	6
HG6	2,99	0,25	84	5,06	180	80	16
HG7	3,00	0,25	83	4,99	180	90	16
HG8	6,00	0,46	77	5,01	120	80	6
HG9	3,03	0,25	82,5	4,96	180	80	6
HG10	3,12	0,50	160,3	4,88	180	80	6
HG11	3,00	0,25	83	3,99	120	90	20
HG12	3,00	0,25	83	5,01	180	80	6
HG13	3,00	0,25	83	5,02	180	80	6

*Esta amostra foi a única onde o balão de fundo redondo foi colocado no banho termostatizado quando a temperatura já estava em 80°C. Para as demais amostras, o balão foi colocado no banho desde o início do aquecimento, quando a temperatura ainda estava próxima da ambiente (~25°C).

I.3.1.f - Obtenção de Hidroxicarbonato de Gadolínio Hidratado dopado com Európio ou com Térbio Trivalentes [GdOH(CO₃):Eu³⁺.nH₂O ou GdOH(CO₃):Tb³⁺.nH₂O]

Volumes previamente calculados de soluções de concentração conhecida de GdCl₃ e de EuCl₃ ou de TbCl₃ de forma a resultarem numa dopagem de 1, 2, 3, 4, e 5 % de Eu³⁺ ou Tb³⁺ em mol, foram adicionados a uma solução 1 Mol.L⁻¹ de uréia, completando-se o volume para $700 \cdot 10^{-3}$ L. As quantidades de cada reagente em cada precipitação efetuada para os hidroxicarbonatos dopados estão listadas na Tabela I.3. A solução resultante foi transferida para balão de fundo redondo com capacidade de 1 L e o pH ajustado para 5 adicionando-se solução 10% de hidróxido de amônio (NH₄OH). O balão de fundo redondo contendo a solução reacional foi colocado no evaporador rotatório com banho termostatizado para ser efetuada a termólise. As condições utilizadas foram as mesmas da amostra HG9, 180 minutos de tempo de termólise, mantendo-se 80°C e rotação de 6 rpm, de acordo com a investigação dos melhores parâmetros descrita no ANEXO 1. Ao término do tempo estabelecido de termólise, foi utilizado o mesmo procedimento para preparação de hidroxicarbonato nominalmente puro, descrito no item anterior. No fluxograma

esquematizado na Fig. I.4 encontra-se resumido todo o procedimento efetuado na preparação de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro e dopado.

Tabela I.3 - Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado, mantendo-se constantes temperatura (80°C), tempo de termólise (3 horas), rotação (6 rpm), concentração de uréia (0,25 Mol.L⁻¹), volume total de solução (700.10⁻³L⁻¹).

símbolo da termólise	% de dopagem	[GdCl ₃] /10 ⁻³ Mol.L ⁻¹	[EuCl ₃] /10 ⁻³ Mol.L ⁻¹	[TbCl ₃] /10 ⁻³ Mol.L ⁻¹	pH inicial (ajustado)
HGE1%	1	2,97	0,03	—	5,08
HGE2%	2	2,94	0,06	—	5,02
HGE3%	3	2,91	0,09	—	4,92
HGE4%	4	2,88	0,12	—	5,00
HGE5%	5	2,85	0,15	—	5,02
HGT1%	1	2,97	—	0,03	5,08
HGT2%	2	2,94	—	0,06	4,91
HGT3%	3	2,91	—	0,09	4,92
HGT4%	4	2,88	—	0,12	5,04
HGT5%	5	2,85	—	0,15	5,02
HGE1%b	1	2,97	0,03	—	5,01
HGE2%b	2	2,94	0,06	—	5,02
HGE3%b	3	2,91	0,09	—	5,04
HGE4%b	4	2,88	0,12	—	5,01
HGE5%b	5	2,85	0,15	—	5,01
HGT1%b	1	2,97	—	0,03	5,00
HGT2%b	2	2,94	—	0,06	4,99
HGT3%b	3	2,91	—	0,09	5,02
HGT4%b	4	2,88	—	0,12	4,99
HGT5%b	5	2,85	—	0,15	5,01

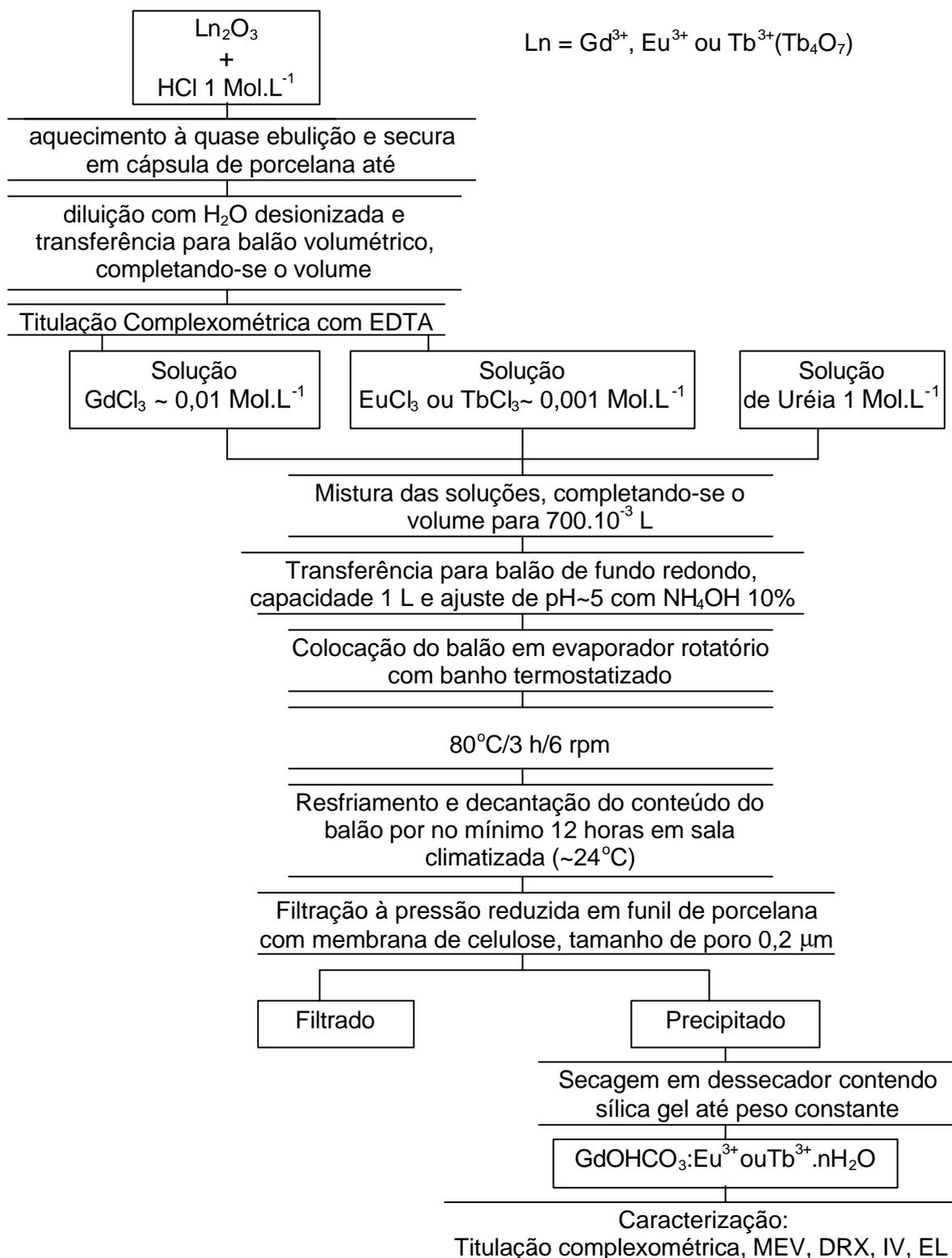


Figura I.4 - Fluxograma representativo da preparação de $\text{GdOHCO}_3 \cdot \text{Eu}^{3+} \text{ ou } \text{Tb}^{3+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

I.3.2 – Caracterização

I.3.2.a - Titulação Complexométrica do Produto Obtido

Aproximadamente 0,01 g de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado preparado, dopado ou não, foi dissolvido adicionando-se quantidade estequiométrica de HCl 0,1 Mol.L⁻¹ (e eventualmente gotas de HCl 1 Mol.L⁻¹ para facilitar a dissolução) sob aquecimento brando. A solução resultante foi transferida para balão volumétrico de 25.10⁻³ L, completando-se o volume. Retirou-se três alíquotas de 5.10⁻³ L cada, transferindo-as para erlemmeyers de 50.10⁻³.L⁻¹ juntamente com 10.10⁻³ L de tampão acetato de amônio, pH = 6. Adicionou-se o indicador alaranjado de xilenol e titulou-se com solução padrão de EDTA 1.10⁻² Mol.L⁻¹.

I.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos das amostras na forma de pó, pastilhas em KBr (aproximadamente 1:90, amostra : KBr, com pressão de cerca de 10 kbar) na região de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 1 cm⁻¹, utilizando-se o espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Spectrum 2000.

I.3.2.c - Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras na forma de pó em suporte de vidro, no difratômetro SIEMENS D5000, no intervalo de 2θ de 4° a 70°, com incremento de 0,02° e tempo de integração de 1 s. Utilizou-se fendas de 2,2 e 0,6 mm, radiação Kα de Cu e monocromador de grafite.

I.3.2.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330A. As amostras foram suspensas em querosene (testou-se acetona, água e querosene, ver ANEXO 1) sob ação de banho de ultra-som. Colocou-se 1 gota da suspensão em suporte metálico previamente recoberto com uma película de mica e deixou-se secar em dessecador contendo sílica gel. As amostras depois de secas foram metalizadas com ouro utilizando-se um *Sputter Coater* Baltec SCD 050.

Para estimativa do diâmetro médio de partículas, para cada amostra a suspensão do pó em querosene foi feita em duplicata, obtendo-se no mínimo duas

fotos de campos diferentes para uma amostragem de cada suspensão metalizada, totalizando para cada amostra quatro fotos.

I.3.2.e - Análise Térmica Gravimétrica (TG e DTG) e Diferencial (DTA)

As curvas de TG e DTA foram obtidas somente da amostra HG9, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão 150 cm³/min) em cadinho de alumina utilizando-se α -alumina como referência. A razão de aquecimento foi de 20°C/min e o equipamento utilizado Célula DTA-1700, PERKIN-ELMER 7/4 SYSTEM.

I.3.2.f - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL)

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se o Espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de radiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e Fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As amostras sólidas na forma de pó foram colocadas em células de janelas soltas Q.S. de quartzo de 0,1 mm de espessura cada, com 0,1 mm de caminho óptico. As células contendo os pós compactados, tendo uma superfície o mais homogênea possível, foram imobilizadas em um suporte de metal e este colocado em um porta amostra no interior do compartimento de amostra no espectrofluorímetro. A detecção da radiação foi feita sob o ângulo de 24,5° em relação ao feixe da radiação incidente, e as fendas dos monocromadores de excitação e de emissão foram ajustadas em 0,5 mm. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho - s/r) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema de detecção óptica e eletrônica do aparelho (chamado M-CORRECT). Quando necessário, utilizou-se filtros com absorção abaixo de 370 ou 399 nm.

I.3.2.g - Microanálise Elementar

Foram realizadas as microanálises para determinação da porcentagem de H e C nas amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não. As análises foram feitas no Laboratório de Apoio Técnico deste Instituto, num equipamento da CE Instruments, Modelo EA 1110 - CHCS-O.

I.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.4.1- Titulação complexométrica com EDTA

Na Tabela I.4 estão listados os valores determinados pela titulação com EDTA da concentração de gadolínio para as amostras de hidroxicarbonato hidratadas nominalmente puras. A partir da concentração de gadolínio e considerando a fórmula $GdOHCO_3 \cdot nH_2O$, estimou-se o número de moléculas de água de hidratação, n . Um exemplo do cálculo efetuado está apresentado no ANEXO 2.

Analisando-se os dados da Tabela I.4, observa-se que o número de moléculas de água de hidratação estimado é de aproximadamente 1 (um) para quase todas as amostras de hidroxicarbonato preparadas, com exceção das amostras HG3 e HG12. Santos, 1993, encontrou através de análises químicas, tais como absorção atômica e análise elementar, a seguinte estequiometria para o composto de gadolínio: $Gd(OH)_{0,85}(CO_3)_{1,1} \cdot 1,1H_2O$. Desta forma, verifica-se a reprodutibilidade do método de precipitação homogênea quanto a preparação de monohidratos, apesar da observação de duas amostras com valor de n menor. Neste caso, deve-se ressaltar que este tipo de composto pode sofrer uma variação no coeficiente de hidratação em função das condições de secagem, como observado por D'Assunção, 1989.

Tabela I. 4 - Resultados obtidos para a titulação complexométrica considerando a formação de $GdOHCO_3 \cdot nH_2O$.

amostra	pH final (após termólise)	massa / g obtida	massa / g p/ titulação	$[Gd^{3+}]$ / $10^{-3} Mol.L^{-1}$	n (H_2O)	n (H_2O) aproximado
HG1	6,5	0,2015	0,01007	1,638	0,653	1
HG2	6,6	0,3670	0,01018	1,630	0,864	1
HG3	8,5	0,4557	0,00995	1,640	0,468	0,5
HG4	6,6	0,4622	0,01028	1,610	1,174	1
HG5	8,42	0,4493	0,01006	1,584	1,100	1
HG6	7,63	0,4556	0,01093	1,736	0,976	1
HG7	8,77	0,4918	0,01018	1,630	0,863	1
HG8	7,02	1,0057	0,01024	1,610	1,119	1
HG9	7,9	0,4786	0,01025	1,585	1,355	1
HG10	8,42	0,4322	0,01112	1,77	0,95	1
HG11	8,32	0,4434	0,01120	1,81	0,74	1
HG12	7,76	0,4663	0,01083	1,78	0,51	0,5
HG13	7,63	0,4880	0,01105	1,79	0,71	1

O mesmo procedimento de análise do número de moléculas de água de hidratação foi feito para as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio hidratadas dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Neste caso, a fórmula utilizada para a estimativa de n foi $Gd_{1-x}Ln_xOHCO_3 \cdot nH_2O$, com $Ln = Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} , e $x = 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ ou $0,05$ considerando-se a dopagem efetiva para a determinação do peso molecular do material anidro. No ANEXO 2 também está incluído um exemplo do cálculo efetuado e na Tabela I.5 estão listados os resultados obtidos para estas amostras dopadas.

Tabela I.5 - Resultados obtidos para a titulação complexométrica dos hidroxicarbonatos dopados precipitados considerando-se a formação de $Gd_{1-x}Ln_xOHCO_3 \cdot nH_2O$, onde $Ln = Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} .

amostra	pH final (após termólise)	massa / g obtida	massa / g p/ titulação	$[Ln^{3+}]$ / $10^{-3} Mol.L^{-1}$	n (H ₂ O)	n (H ₂ O) aproximado
HGE1	7,85	0,4413	0,01076	1,704	1,144	1
HGE2	7,72	0,4449	0,01102	1,77	0,83	1
HGE3	7,63	0,4542	0,01208	1,92	0,98	1
HGE4	7,43	0,4673	0,01166	1,87	0,85	1
HGE5	7,36	0,4846	0,01008	1,636	0,692	1
HGT1	7,80	0,4460	0,01201	1,940	0,741	1
HGT2	7,94	0,4213	0,01546	2,474	0,870	1
HGT3	7,63	0,4579	0,01023	1,742	0,0323	0,03
HGT4	7,67	0,4784	0,01339	2,16	0,76	1
HGT5	7,53	0,4639	0,01074	1,694	1,069	1
HGE1b	7,44	0,4592	0,01076	1,70	1,05	1
HGE2b	7,41	0,4618	0,01109	1,77	0,68	1
HGE3b	7,46	0,4466	0,01001	1,62	0,72	1
HGE4b	7,40	0,4523	0,01007	1,63	0,73	1
HGE5b	7,01	0,4728	0,01040	1,68	0,73	1
HGT1b	7,59	0,4738	0,01151	1,80	1,23	1
HGT2b	7,66	0,4466	0,01122	1,77	1,07	1
HGT3b	7,52	0,4219	0,01093	1,75	0,86	1
HGT4b	7,41	0,3391	0,01106	1,78	0,79	1
HGT5b	7,61	0,4367	0,01426	2,28	0,88	1

Observa-se pelos dados da Tabela I.5 que mesmo no caso da obtenção de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado dopado a reprodutibilidade do método quanto a formação de monohidratos é mantida. A variação observada na amostra denominada HGT3 pode ser devido a algum problema de ordem experimental, e optou-se por não repetir a análise para preservar a amostra para futura utilização como precursora.

I.4.2- Microanálise Elementar

Na Tabela I.6 tem-se os valores da porcentagem de carbono e de hidrogênio encontrados na análise das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro ou dopado.

Analisando-se os resultados das microanálises, Tabela I.6, observa-se uma variação entre a porcentagem de hidrogênio e de carbono calculada e a da encontrada experimentalmente. Estes resultados estão compatíveis com aqueles obtidos por Santos, 1993, como mencionado anteriormente, onde a fórmula determinada foi $Gd(OH)_{0,85}(CO_3)_{1,1} \cdot 1,1H_2O$. Além da variação no grau de hidratação, neste tipo de composto a não estequiometria também é possível, havendo espécies OH^- e CO_3^{2-} em proporções variadas, também verificado por D'Assunção, 1989, através de dados de termogravimetria (TG).

Esta variação também pode estar relacionada com pequenas modificações na estrutura as quais podem ocorrer durante o processo de formação do

hidroxicarbonato. No meio reacional de uma precipitação homogênea, inicialmente são gerados ao mesmo tempo todos os núcleos, e estes lentamente crescem até um ponto crítico no qual pode-se considerar a partícula formada. Ghose, 1964, no caso específico de hidroxicarbonatos de zinco sintéticos, discute a ocorrência de diferentes modificações durante seu preparo, das quais duas delas resultando em fases com empilhamento ordenado e desordenado da estrutura do tipo hidrozincita. No caso deste estudo, foi verificado que as composições destas preparações não são constantes, em geral com a fase desordenada contendo menos CO_3^{2-} e mais OH^- do que a fase ordenada. O envelhecimento da fase desordenada na presença de CO_2 , no entanto, converte-a na fase ordenada. Estes fatos foram explicados com base na estrutura, onde os grupos carbonatos são os responsáveis pela junção das camadas complexas. A troca destes grupos carbonatos por alguns íons OH^- , portanto, facilitaria a ocorrência de erros randômicos na seqüência destas camadas, levando à fase desordenada. O envelhecimento com CO_2 , efetivamente, reconstitui a estrutura. Também foi mencionado neste trabalho que hidroxicarbonatos de zinco sintéticos sempre contém alguma água, a maioria da qual estando adsorvida na superfície. No entanto, uma parte pode ser estrutural, com as moléculas de água estando localizadas em canais paralelamente ao plano [001] e entre filas de grupos carbonato.

No caso de hidroxicarbonato de gadolínio, podemos considerar o modelo estrutural para A-Nd(OH)CO_3 desenvolvido por Dexpert e Caro, 1974, a partir da estrutura da aragonita, o qual foi sucintamente descrito no item Introdução deste Capítulo 1. Neste modelo, a estrutura é constituída de cadeias lineares ao longo do eixo *a*, formadas pelo lantanídeo alternando-se com oxigênios do grupo OH^- . As “gaiolas” do lantanídeo resultantes, $(\text{NdOH})_n^{2n+}$, encapsulam os íons carbonatos. Apesar deste modelo não ser compatível com a presença de moléculas de água adicionais de cristalização, nada impede que defeitos possam ocorrer durante a formação da estrutura, através de trocas semelhantes como as descritas para hidroxicarbonato de zinco, resultando em composições ligeiramente diferentes de uma partícula para outra. Deve-se lembrar também que este modelo apresentado para A-Nd(OH)CO_3 foi construído com base em compostos cristalinos, cuja estrutura final da partícula deve apresentar diferenças quando comparada à compostos com características não cristalinas. No método de precipitação empregado neste trabalho, o hidroxicarbonato de gadolínio obtido é não cristalino, o que será demonstrado posteriormente no item I.4.3 através da técnica de DRX. Mesmo assim,

a possibilidade de encapsulamento de água pode ser considerada, e se realmente ocorre, juntamente com a água podem acompanhar moléculas de CO₂ dissolvidas. Portanto, as diferenças encontradas nas quantidades de hidrogênio e de carbono entre as amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não podem ser devido tanto à ocorrência de trocas na estrutura entre CO₂ e íons OH como aprisionamento de moléculas de água e de CO₂, ou ambos efeitos combinados.

Na maioria dos casos observados na Tabela I.6 o valor encontrado para a porcentagem de hidrogênio está abaixo do esperado, portanto é viável considerar que esteja ocorrendo troca de íons OH⁻ por íons CO₃²⁻ em ponte ou bidentado. O excesso de carbono detectado, por sua vez, confirma o excesso de íons CO₃²⁻.

Tabela I.6 - Dados de microanálise de hidrogênio e carbono das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não.

amostra	% de Carbono	% de Hidrogênio	amostra	% de Carbono	% de Hidrogênio
HGE1	5,32	0,98	HGE1b	5,40	1,41
HGE2	5,44	1,42	HGE2b	5,56	1,43
HGE3	5,94	1,01	HGE3b	5,39	1,39
HGE4	5,43	1,12	HGE4b	5,43	1,29
HGE5	5,23	1,02	HGE5b	5,48	1,24
HGT1	5,28	1,00	HGT1b	5,72	1,22
HGT2	5,06	1,39	HGT2b	5,50	1,12
HGT3	5,54	1,29	HGT3b	5,45	1,08
HGT4	5,23	1,09	HGT4b	5,60	1,05
HGT5	5,24	1,01	HGT5b	5,73	0,97
HG9	5,27	1,09			
HG13	5,86	0,92			
GdOHCO₃.1H₂O	4,76	1,20			
Gd_{1-x}Ln_{1-x} OHCO₃.1H₂O	"	"			

I.4.3- Análise Térmica (TG, DTG, e DTA)

Foram obtidas curvas TG (Termogravimetria), DTG (Termogravimetria Diferencial) e DTA (Análise Termogravimétrica Diferencial) para a amostra HG9 (ver Tabela I.2), Figuras I.5 e I.6, com o objetivo de conhecer o comportamento do hidroxicarbonato de gadolínio preparado quanto a decomposição térmica e estabelecer a melhor temperatura de trabalho para posterior utilização deste como precursor de óxido e de oxissulfeto de gadolínio.

D'Assunção, et al. (1989) propuseram uma seqüência de reações que ocorrem durante a decomposição térmica de carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio. Para o caso de $Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O$ cristalino foram descritas as seguintes equações, com os respectivos intervalos de temperatura em que ocorrem:

- ♦ $Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow Gd_2O_2CO_3 + CO_2 + 3H_2O$ (1) 220-463°C
- ♦ $Gd_2O_2CO_3 \rightarrow Gd_2O_{(2-x)}(CO_3)_{(1-x)} + xCO_2$ (2) 463-550°C
- ♦ $Gd_2O_{(2-x)}(CO_3)_{(1-x)} \rightarrow Gd_2O_3 + (1-x) CO_2$ (3) 550-642 °C

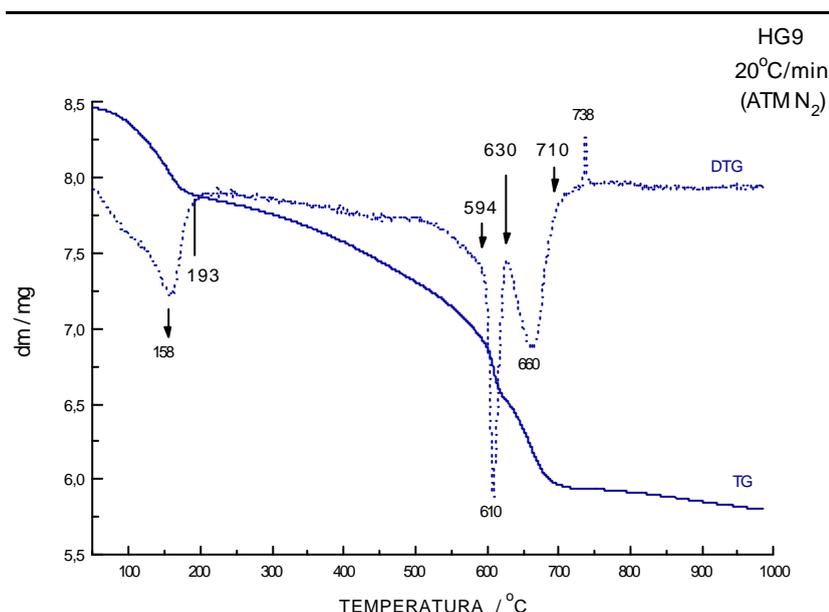


Figura I.5 - Curvas TG e DTG obtidas da amostra HG9 (massa inicial =8,4689 mg).

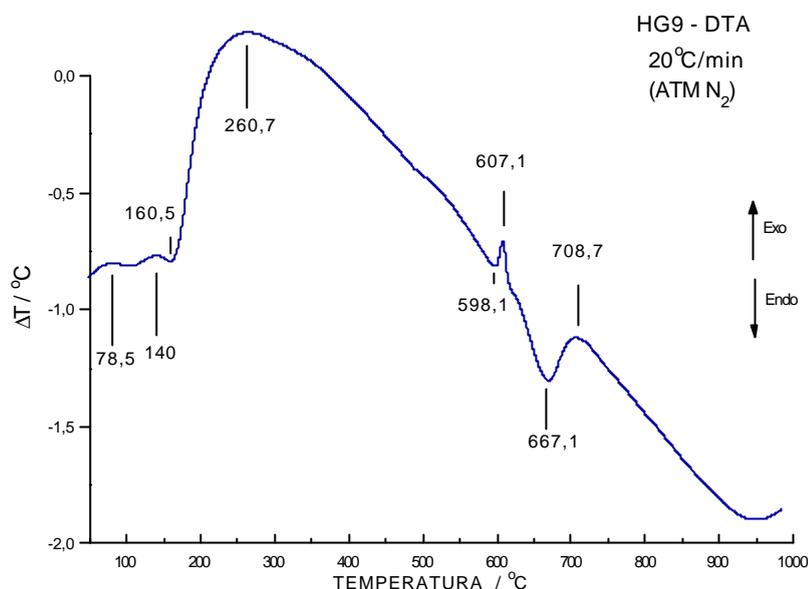


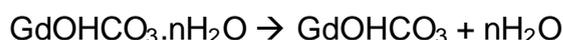
Figura I.6- Curva DTA obtida da amostra HG9.

No caso da amostra HG9, onde é proposta a fórmula mínima $GdOHCO_3 \cdot nH_2O$, a partir das curvas TG e DTG representadas na Figura I.5, observam-se três principais perdas de massa nos seguintes intervalos de temperatura, descritos na Tabela I.7.

Tabela I.7 - Intervalos de temperatura relacionados as perdas de massa observadas na curva TG e DTG (Figura IV.b.1) e as massas correspondentes a cada extremo de temperatura do intervalo considerado

intervalo de temperatura	massa correspondente / mg	Dm total / mg
inicial	8,4689	
❖ 50-193°C	7,8771	0,5918
❖ 594-630°C	6,5147	1,3624
❖ 630-710°C	5,9129	0,6018

Supondo que a variação de massa com relação ao primeiro intervalo de temperatura listada na Tabela I.7 corresponda apenas a perda de água de hidratação do hidroxicarbonato segundo a reação:



através de cálculos considerando esta estequiometria, chega-se a um valor de *n* de aproximadamente 1, concordando com os dados obtidos por titulação complexométrica.

A temperatura de reação considerada apropriada para utilização de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado como precursor de óxido e de oxissulfeto de gadolínio a partir da análise térmica da amostra HG9 é de 750°C, pois nas curvas não se observa acima desta temperatura mais nenhuma transformação.

I.4.4- Difractometria de Raios X (DRX)

Através da técnica de difratometria de raios X é possível observar que as amostras precipitadas de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro ou dopado com európio ou térbio são não cristalinas sob o ponto de vista desta técnica. As amostras HG3 e HG4, no entanto, apresentam um pico de reflexão significativo, quase na mesma posição, são. Na tentativa de sua atribuição, consultou-se na literatura compostos os quais eventualmente poderiam formar-se ou permanecerem como impurezas. Os valores de d_{hkl} tanto das amostras obtidas como dos compostos encontrados na literatura estão listados na Tabela I.8.

Analisando-se os dados da Tabela I.8, é possível apenas afirmar que a distância interplanar de aproximadamente 7 Å observada para as amostras HG3 e HG4 não pode estar relacionada com a formação de hidroxicarbonato de gadolínio cristalino, nem com a permanência de cloreto de gadolínio ou de uréia. Exclui-se também a possibilidade de formação do óxi-carbonato cristalino. Porém, a existência de picos próximos de 7 Å em carbonatos hidratados, indica a possível formação destes ou de uma espécie semelhante, embora a distância interplanar relativa ao plano de maior intensidade não seja observada nestas amostras HG3 e HG4.

Tabela I.8 - Principais valores de d_{hkl} e intensidade relativa medido de duas amostras de hidroxicarbonato de gadolínio precipitadas, e de alguns compostos relacionados na literatura.

composto	d_{hkl} / Å	I/I ₀	Referência
HG3	7,03	100	este trabalho
HG4	7,12	100	"
Gd ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ .nH ₂ O	4,17	100	D'Assunção et al, 1989
	3,60	81	
GdCl ₃	5,37	51	PDF 42-0986
	6,3995	100	
	2,5193	100	
Gd ₂ O(CO ₃) ₂ .H ₂ O	3,4557	80	PDF 43-0604
	4,2170	100	
	3,6200	79	
Gd ₂ (CO ₃) ₃ .2,59H ₂ O	2,0210	48	PDF 31-0525
	3,9200	100	
	3,8200	60	
Gd ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	7,6500	60	PDF 37-0821
	3,9200	100	
	7,6200	63	
CH ₄ N ₂ O	5,700	60	PDF 37-1464
	3,9943	100	
	3,0458	28	
	3,6170	22	

I.4.5- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV

Os espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro estão representados na Figura I.7. Nestes espectros é possível observar a presença de bandas características tanto do íon carbonato assim como dos grupos hidroxila presentes. Para a atribuição dos modos vibracionais detectados e listados na Tabela I.9, utilizou-se dados da literatura os quais estão descritos nas Tabelas I.10-I.12.

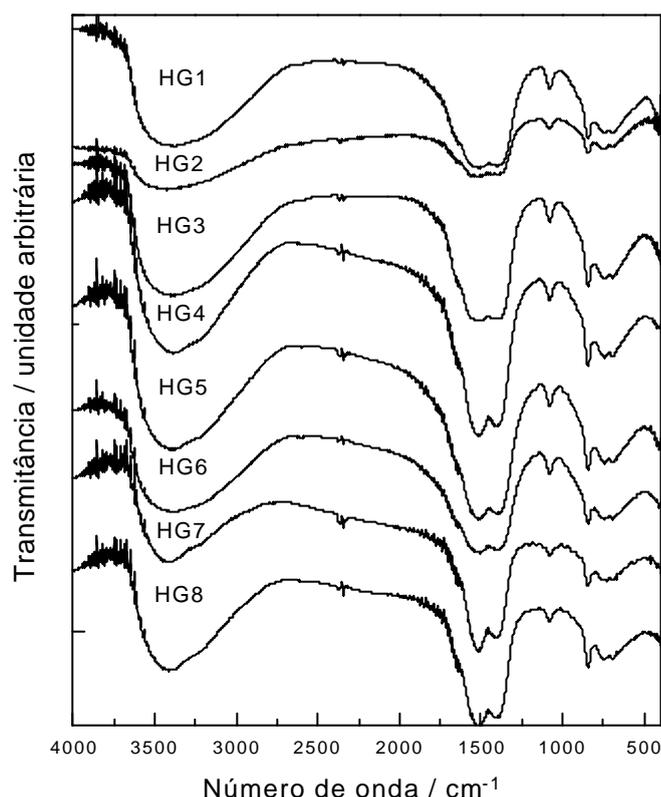


Figura I.7 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro descritas na Tabela I.2.

Tabela I.9 - Número de onda (cm^{-1}) e atribuições de bandas observadas nos espectros de absorção na região do IV de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro apresentados na Figura I.9.

atribuição	\mathbf{n}'_5 rock. planar	\mathbf{n}'_3 \mathbf{dCO}_2	\mathbf{n}'_6 rock. não planar	\mathbf{n}'_2 \mathbf{nCO}	\mathbf{n}'_1 $\mathbf{n}_s\mathbf{CO}_2$	\mathbf{n}'_4 \mathbf{n}_{as}	\mathbf{n}_{OH}
\mathbf{N}° de onda / \mathbf{cm}^{-1}	690	740	847	1082	1373	1550	3169, 3481

Tabela I.10 - Vibrações fundamentais do grupo carbonato ligado covalentemente por um átomo de oxigênio na simetria C_{2v} (Gatehouse, et al., 1958).

Tipo	Raman	Infravermelho	Designação	Atribuição
A ₁	ativa	ativa	V ₃	δCO_2
A ₁	"	"	V ₁	$\nu_s CO_2$
A ₁	"	"	V ₂	νCO
B ₂	"	"	V ₆	rock. não planar
B ₁	"	"	V ₄	ν_{as}
B ₁	"	"	V ₅	rock. planar

Tabela I. 11 – Intervalos de número de onda de bandas de absorção no infravermelho de carbonatos (cm^{-1}) (GATEHOUSE et al., 1958).

Tipo de carbonato	n_3	n_1	n_2	n_4
Simplex	1470-1420	1090-1047	890-820	750-680
	OH	n_4	n_1	n_2
Básico	3390-3270	1515-1470	1425-1325	1049-1047
Complexo	—	1577-1483	1338-1260	1082-1055
Ácido	3300-3200	1660-1655	1410-1400	1050-1021
Orgânico	—	1630-1620	1370-1295	1050-1010
		1870-1750	1280-1252	1021-969
				840-830
				793-774
				705-998
				—

Tabela I.12 – Número de onda (cm^{-1}) e atribuições de bandas observadas em espectros de absorção na região do IV de compostos do tipo A-M(OH)CO₃ da literatura e do hidroxicarbonato obtido (Figura I.9).

M	n'_5	n'_3	d_{OH}	n'_6	n'_2	n'_1	n'_4	n_{OH}	adicional	Ref.
Y	700	715	730	810,	1100	1450	1540	3450	-	TAREEN et al.,
				845						1980
La	696	712	723	804,	1074	1416	1485	3444	-	SUN, et al.,
				858						1986
Nd	697,	723	-	815,	1078	1425	1495	3450	1770,	CARO, et al.,
	712			857					1805	1972
Gd	685	743	-	848	1079	1405	1510	3235	1650	este trabalho
								3410	(d_{OH})	

De acordo com Gatehouse, et al., 1958, o espectro de carbonatos iônicos simples cristalinos pode ser interpretado relacionando-o com um dos dois tipos de estrutura possíveis, calcita ou aragonita, dependendo do composto onde está inserido. Estes dois grupos de compostos tem sido há muito tempo estudados, sendo que suas diferenças principais são resultantes do acoplamento intermolecular do modo de deformação fora do plano (ν_2) e da simetria mais baixa no cristal considerado.

Nakamoto et al., 1957, apresentou o espectro de absorção no IV de três compostos de carbonato de cobalto trivalente e fez atribuições com referência ao íon carbonato. Eles mostraram que a coordenação através do grupo carbonato causa o aparecimento de uma banda a qual é inativa para o íon carbonato livre, e o

desdobramento do modo degenerado ν_3 , pelo abaixamento da simetria do ligante. Duval, et al., 1943, examinaram alguns carbonatos complexos de cobalto bi e trivalente e cobre bivalente, observando o aparecimento de uma nova banda de absorção, ν_2 , na região de 1050 cm^{-1} . Miller, Wilkins, 1952, relataram o espectro de três carbonatos hidrogenados (hidrogeno carbonatos de amônio, sódio e potássio) os quais são muito semelhantes àqueles onde o ânion é carbonato e mostram a perda de degenerescência de ν_2 , resultando no aparecimento de bandas nas regiões de $1660\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) e $1410\text{-}1295\text{ cm}^{-1}$ (ν_1).

Os espectros de muitos carbonatos básicos têm sido relatados, mostrando semelhanças àqueles dos complexos os quais possuem o ânion carbonato. Aparentemente a ligação de hidrogênio nestes compostos causa o abaixamento da simetria do grupo carbonato de D_{3h} para C_{2v} . Tabelas de frequências fundamentais do grupo carbonato e suas atribuições específicas em vários sistemas apresentados por Gatehouse, et al., 1958, estão reproduzidos nas Tabelas I.10 e I.11.

No caso dos grupos hidroxila observados, além daquele característico do próprio hidroxicarbonato, há contribuição das águas de hidratação. Como pode ser observado nos espectros da Figura I.7, a banda na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} apresenta um máximo em 3410 e um ombro em 3235 cm^{-1} . Esta região é uma região típica tanto do ν_{OH} do grupo OH^- quanto do grupo OH das moléculas de H_2O de hidratação. No entanto, geralmente a banda referente ao grupo OH^- apresenta-se na forma de uma banda fina e com um certo deslocamento em relação a outra. Desta forma, e com base nos outros trabalhos citados nas Tabelas I.10 a I.13, propõe-se que o máximo em 3410 cm^{-1} seja referente ao grupo hidroxila e o ombro em 3235 cm^{-1} , assim como o alargamento da banda, ao grupo OH das moléculas de H_2O de hidratação, cuja presença é confirmada pelo aparecimento do ombro largo em 1650 cm^{-1} atribuído à δ_{OHO} .

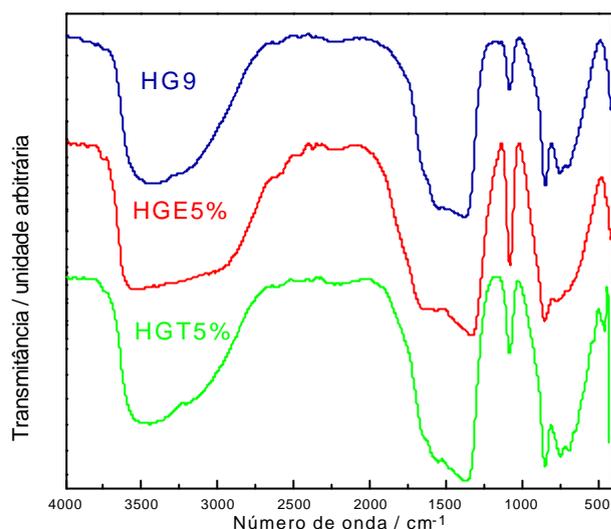


Figura I.8 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras HGE5% e HGT5% representativos de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} obtidos, assim como da amostra HG9, hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro cujas especificações estão nas Tabelas I.2 e I.3.

No caso das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , na Figura I.8 estão representados apenas dois espectros no IV, um relativo a cada tipo de dopante (amostras HGE5 e HGT5, ver Tabela I.3), como apresentado no item anterior para difratometria de raios X. Comparando-se os espectros das amostras dopadas com a amostra nominalmente pura, Figura I.8, observa-se novamente que a introdução do dopante não parece resultar em nenhuma alteração nos modos vibracionais detectados.

I.4.6- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)

I.4.6.a – Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Nominalmente Puro

O diagrama de níveis de energia do íon gadolínio, principal cátion constituinte das amostras de hidroxicarbonato monohidratado nominalmente puro ou dopado, assim como dos íons ativadores utilizados, está representado na Figura I.9.

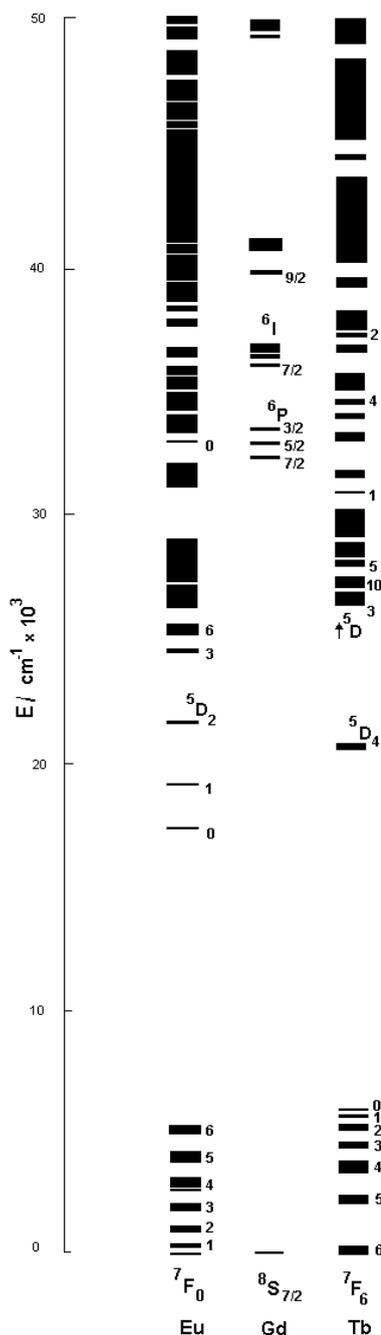


Figura I.9 - Diagrama de níveis de energia representado de Ln³⁺:LaF₃, baseado em energias de campo cristalino computadas no intervalo de 0-50 000 cm⁻¹, onde Ln³⁺ equivale a Eu, Gd e Tb (Reproduzido de Carnall, et al., 1989).

De acordo com o diagrama representado na Figura I.9, no íon gadolínio as transições eletrônicas ocorrem apenas acima de $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (ou abaixo de 333 nm), originárias dos níveis de energia 6P e 6I principalmente, e na forma de linhas finas, por serem transições de natureza f-f. Portanto ele não deve apresentar transições na região do visível. Desta forma, obteve-se os espectros de luminescência de excitação e de emissão da amostra HG9 de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro, Figura I.10, representando as demais.

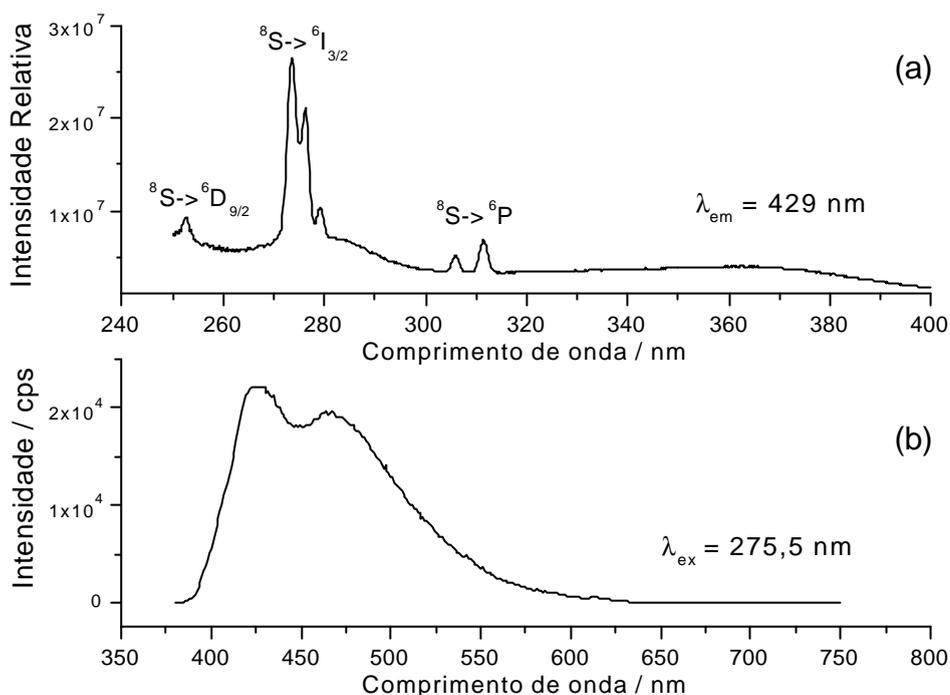


Figura I.10 - Espectros medidos à temperatura ambiente (a) de excitação e (b) de emissão da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro denominada HG9, fixando-se emissão em 420 nm e excitação em 275,5 nm, respectivamente.

Na Figura I.10.a observa-se as transições características do íon Gd^{3+} , cujas atribuições estão incluídas no próprio espectro de excitação. No entanto, no espectro de emissão representado na Figura I.10.b há o aparecimento de uma banda larga na região entre 400 a 550 nm quando a excitação é fixada na transição ${}^8S \rightarrow {}^6I_{3/2}$ do íon Gd^{3+} . Esta emissão pode estar relacionada à espécies presentes no hidroxicarbonato precipitado remanescentes da termólise efetuada. Estas espécies, como, por exemplo, radicais inorgânicos resultantes da termólise da uréia poderiam estar associadas ou simplesmente adsorvidas na superfície do hidroxicarbonato, e possuiriam níveis de energia nesta faixa responsáveis pela emissão anômala de baixa intensidade. Esta é uma suposição baseada em trabalhos anteriores de Dafinova, Stoyanova, 1987; Stoyanova, et al., 1989; Degen, et al., 1990, e Bacce, 1999, sobre a identificação de emissão na região do visível do radical CO_2^- estabilizado em carbonatos de íons alcalino terrosos.

Somente para confirmar se esta emissão anômala observada na amostra de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro não é oriunda de contaminação por outro íon terra rara presente no óxido de gadolínio utilizado como reagente de partida, obteve-se os espectros de emissão do óxido comercial, Figura I.11.

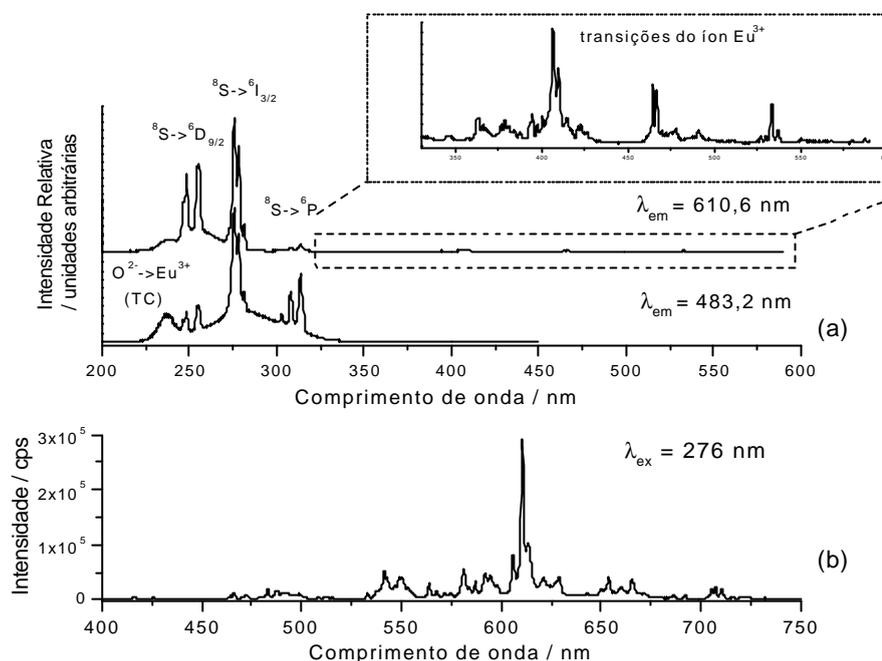


Figura I.11 - Espectros de Gd_2O_3 99,9% ALDRICH obtidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se emissão em 483,2 e 610,6 nm, respectivamente e (b) de emissão fixando-se excitação em 276 nm. Na parte (a) o espectro de excitação em um quadro pontilhado é a ampliação da região entre 330 e 600 nm quando a emissão é fixada em 610,6 nm, que corresponde à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} presente neste reagente como impureza.

Analisando-se a Figura I.11, verifica-se que no reagente utilizado, Gd_2O_3 , o íon Eu^{3+} está presente como impureza. Quando a excitação é fixada na transição ${}^8S \rightarrow {}^6I_{3/2}$ do íon Gd^{3+} observa-se no espectro de emissão, Figura I.11.b, as transições características do íon Eu^{3+} , ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$, além de uma série de linhas provavelmente relativas à presença de outros íons em menor quantidade. Nos espectros de excitação, variando-se o comprimento de onda de emissão, Figura I.11.a, também se detecta transições relativas ao íon Gd^{3+} mais as do íon Eu^{3+} com intensidade relativa muito inferior. No entanto, não é detectada nenhuma emissão na forma de banda larga na região do visível. Portanto a emissão anômala encontrada na amostra de hidroxicarbonato nominalmente puro não é proveniente da contaminação do óxido utilizado como reagente, corroborando para a proposição de que esta emissão seja oriunda de espécies geradas durante a termólise.

Na amostra de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro, amostra HG9, não se detecta a presença do íon Eu^{3+} presente no reagente utilizado devido a interferência das moléculas de água de hidratação na primeira

esfera de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} , as quais levam à diminuição da intensidade das emissões deste íon ativador por processos multifonon. A precipitação homogênea, por sua vez, é um método que resulta na purificação do material final, portanto a quantidade de Eu^{3+} que deve estar presente no hidroxicarbonato precipitado é inferior aquela do reagente de partida, dificultando ainda mais sua detecção.

I.4.6.b – Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Dopado com Eu^{3+}

Na Figura I.12 estão representados os espectros de excitação de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com európio no intervalo de concentração de 1 a 5%. Para a obtenção destes espectros fixou-se o comprimento de onda de emissão na transição do íon európio mais intensa (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) observada no espectro de emissão. Verifica-se em todos os casos, na região entre 200 e 300 nm, o aparecimento de uma banda larga atribuída à transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ juntamente com transições na forma de linhas relativas ao íon gadolínio. Na região acima de 300 nm as demais linhas são relativas às transições tanto do íon európio como do íon gadolínio e estão especificadas tanto na própria Figura I.12 como na Tabela I.13. Através da comparação entre os espectros de excitação obtidos comprova-se, pela similaridade tanto em posição quanto em intensidade relativa entre as transições observadas em cada espectro, a reprodutibilidade quanto à preparação dos hidroxicarbonatos. Como o íon európio é muito sensível ao ambiente em que se encontra, se houvesse a formação de compostos diferentes em cada precipitação provavelmente seriam observados deslocamentos e diferenças nas intensidades relativas das transições deste lantanídeo em cada espectro.

Os espectros de emissão obtidos fixando-se excitação na banda de transferência de carga, Figura I.13.a, em uma transição atribuída ao íon gadolínio, Figura I.13.b, e na transição mais intensa do íon európio, Figura I.13.c, apresentam comportamento idêntico considerando-se as diferentes dopagens. As principais atribuições encontram-se também descritas na Tabela I.13 assim como nas Figuras citadas.

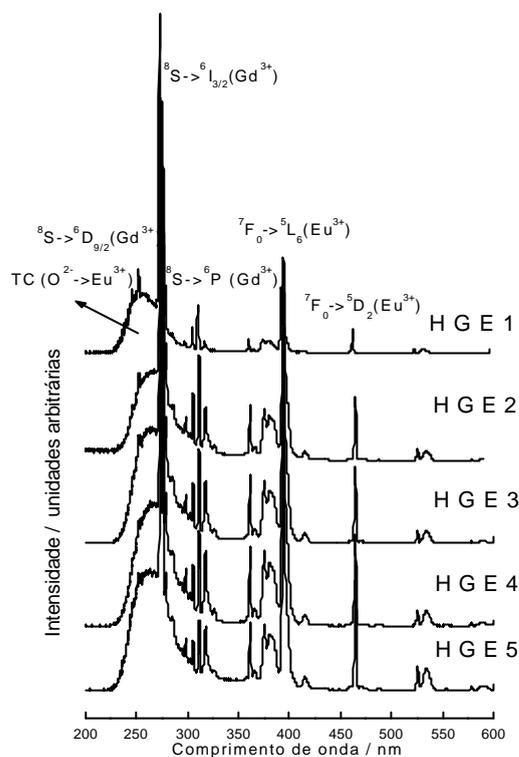


Figura I.12 - Espectros de excitação de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu^{3+} fixando-se emissão em 614 nm (transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}), medidos à temperatura ambiente.

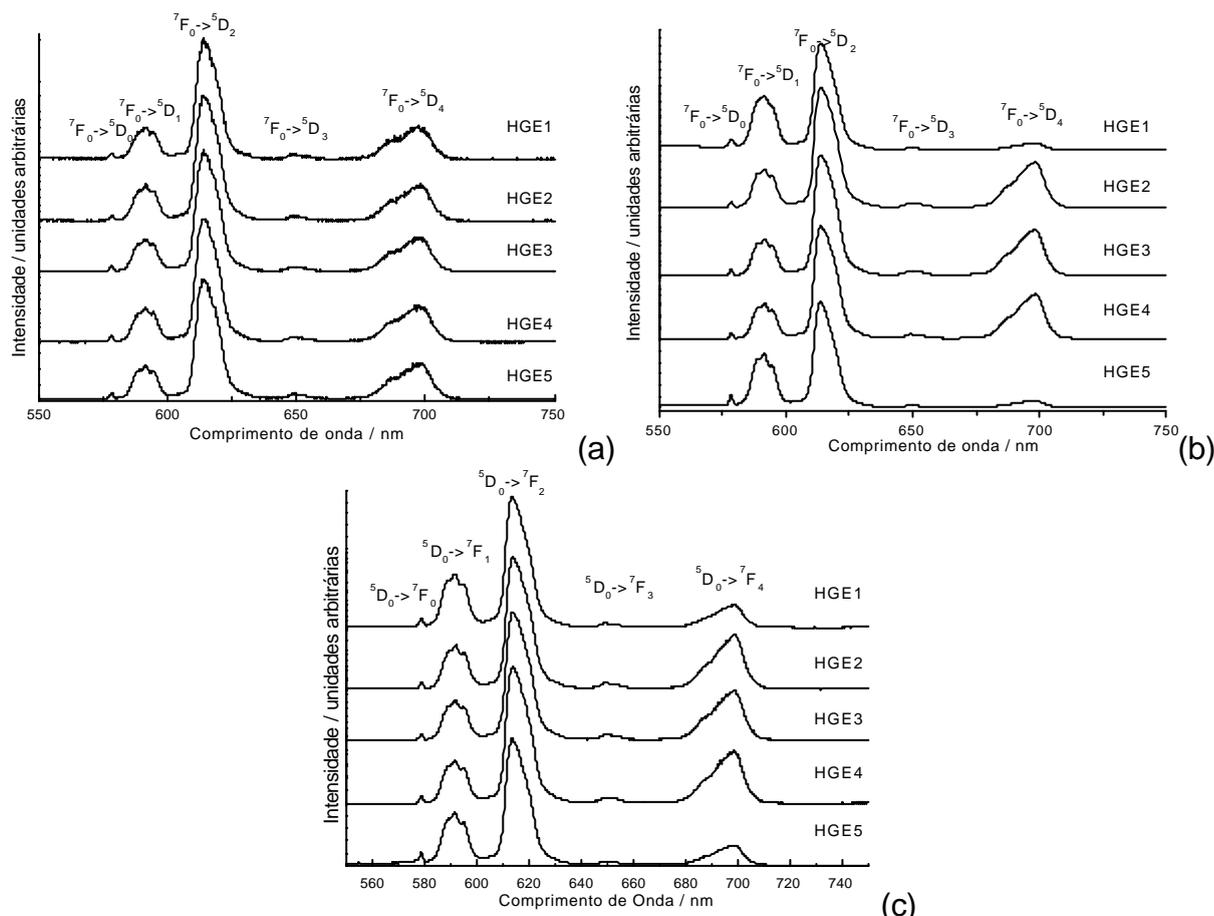


Figura I.13 - Espectros de emissão de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu^{3+} fixando-se excitação em (a) 264 nm (transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$), (b) 395 nm (transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+}) e (c) 274 nm (transição $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}_{3/2}$ do íon Gd^{3+}), medidos à temperatura ambiente.

Em alguns espectros de emissão destas amostras dopadas fixando-se excitação em 395 nm, observou-se a presença de bandas largas semelhantes àsquelas identificadas na amostra HG9 nominalmente pura (Figura I.10) com máximo de emissão em torno de 470 nm. Desta forma foram obtidos espectros de excitação fixando-se emissão neste comprimento de onda (470 nm), os quais estão representados na Figura I.14.a. Na Figura I.14.b estão representados os espectros de emissão fixando-se excitação no máximo da banda observada nos espectros da Figura I.14.a.

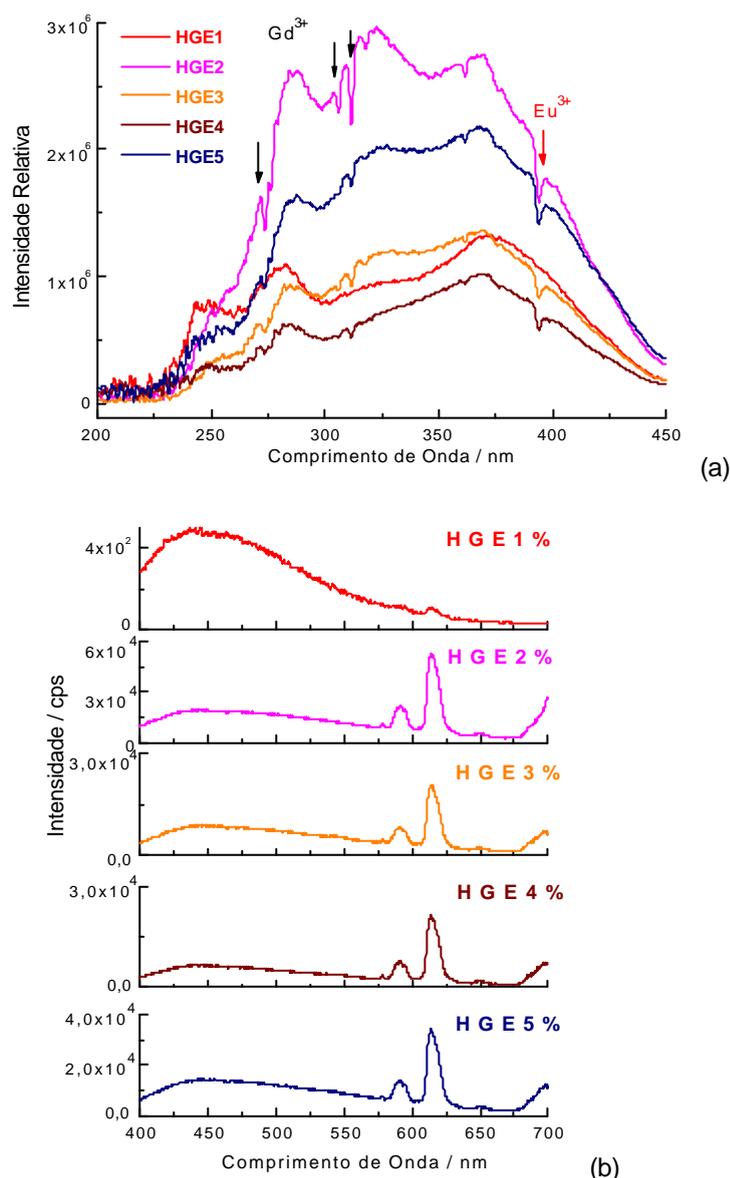


Figura I. 14 - Espectros de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Eu^{3+} medidos à temperatura ambiente.(a) de excitação fixando-se emissão em 470 nm (b) e de emissão fixando-se excitação em 370 nm.

As transições observadas na Figura I.14.a não são características nem do íon európio(III) nem do íon gadolínio. Pode-se observar no espectro de excitação, Figura I.14.a, que a banda é larga e de baixa intensidade e o mecanismo pelo qual ocorre

compete com a excitação tanto do íon Gd^{3+} , como do íon Eu^{3+} , pois há nesta banda picos negativos, ou reabsorções, correspondentes à excitação destes íons. Nos espectros de emissão, Figura I.14.b, as intensidades de emissão relativa à banda larga e ao íon Eu^{3+} são inversamente proporcionais, indicando haver uma competição entre os mecanismos de emissão. A princípio, como foi discutido no item anterior I.4.6.a, a natureza desta transição pode estar relacionada à presença de radicais remanescentes da termólise efetuada na preparação das amostras. A redução de Eu^{3+} à Eu^{2+} neste caso, durante a precipitação do hidroxicarbonato, é improvável.

Para o estudo qualitativo da influência da porcentagem de dopante nas características espectroscópicas dos hidroxicarbonatos dopados preparados, foram obtidos os espectros de excitação com emissão fixa em 614 nm (emissão mais intensa do íon európio) na região específica onde a banda de transferência de carga é observada, Figura I.15. Para a comparação das intensidades relativas destas bandas de transferência de carga nos compostos com diferentes porcentagens de európio tomou-se o cuidado de obter-se todos os espectros no mesmo dia e em seqüência para minimizar o erro relativo ao desgaste da emissão da lâmpada com o tempo. Desta forma é possível fazer-se uma associação qualitativa de intensidade da banda e concentração de európio presente na amostra.

Analisando-se os espectros da Figura I.15 pode-se construir um gráfico qualitativo relacionando intensidade de emissão em uma posição comum (no caso a transição de T.C. em 253 nm) de excitação em função da porcentagem nominal de dopante, Figura I.16.a. Neste caso, a porcentagem nominal de dopagem considerada ideal para preparação de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio é 3% em mol, por ter apresentado o maior valor de intensidade de emissão. Nesta transição de transferência de carga, no entanto, os processos de competição são muitos e podem ser diferentes daqueles relacionados às transições f-f no íon Eu^{3+} . Desta forma, quando é feita a análise do espectro de emissão com excitação fixada em uma transição f-f do íon európio, pode-se observar outros efeitos. A partir da Figura I.13.b, apresentada anteriormente, selecionou-se comprimentos de onda específicos de emissões características do íon Eu^{3+} com excitação na transição ${}^7F \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm) e construiu-se um gráfico representado na Figura I.16.b. Em todas as transições monitoradas, a concentração que apresenta maior intensidade de emissão é a de 4% em dopagem nominal, e não 3%, como verificado através do gráfico da Figura I.16.a. Portanto, fica evidente que dependendo do tipo de processo

monitorado, pode-se investigar diferentes comportamentos quanto à intensidade de emissão. E a determinação da concentração ótima em relação à intensidade maior, por sua vez, fica dependente do tipo de aplicação específica a qual destina-se o composto estudado. Vale a pena ressaltar que este tipo de abordagem quanto ao comportamento observado da intensidade de emissão com as diferentes porcentagens de dopante é um assunto ainda em discussão.

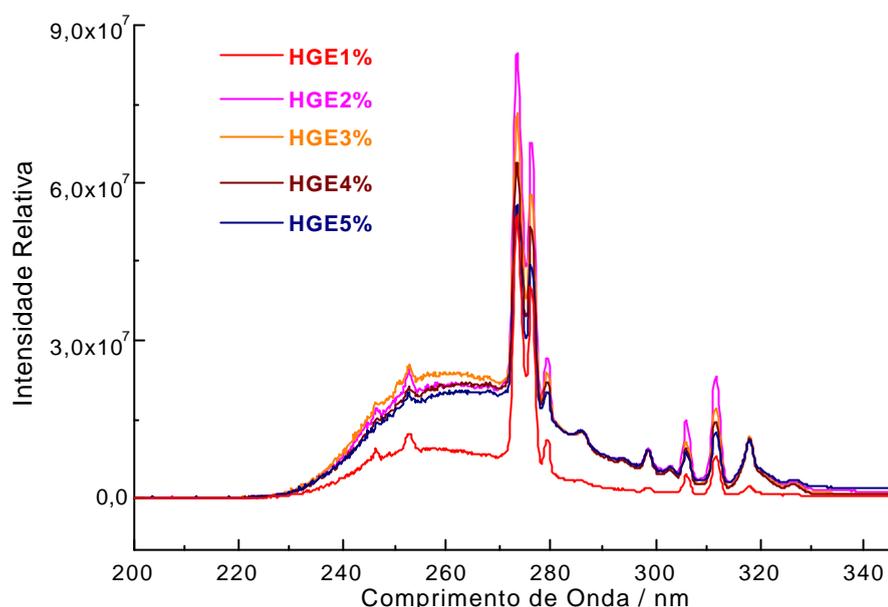


Figura I. 15 - Espectros de excitação fixando-se emissão em 614 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}) medidos à temperatura ambiente.

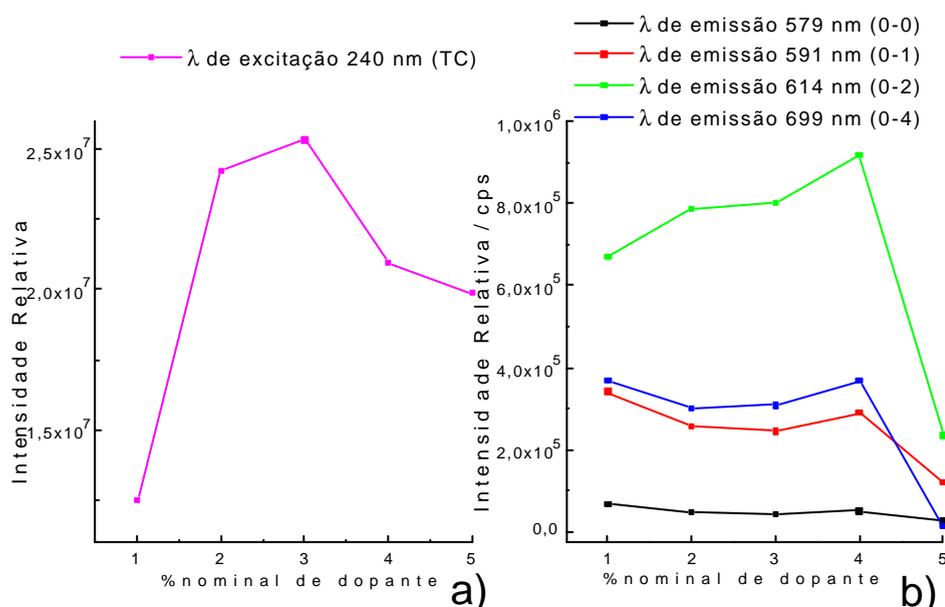


Figura I.16 - Gráficos da relação entre intensidade observada em comprimentos de onda específicos e a porcentagem nominal de dopante das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com európio a partir dos espectros de: a) excitação da Figura I.15, com emissão fixa em 614 nm e comprimento de onda monitorado na banda de Transferência de Carga (TC) e b) emissão da Figura I.13.b, com excitação fixa em 395 nm e comprimentos de onda monitorados em energias correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ e 4 do íon Eu^{3+} .

I.4.6.c – Hidroxicarbonato de Gadolínio Monohidratado Dopado com Tb^{3+}

Os espectros de excitação obtidos das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com térbio fixando-se comprimento de onda de emissão na transição mais intensa do íon térbio, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, estão representados na Figura I.17. É possível observar o aparecimento de uma banda entre 225 e 250 nm atribuída à transição $4f \rightarrow 5d$ do Tb^{3+} , juntamente com transições características do íon gadolínio. Na Tabela I.13 estão relacionadas às atribuições das principais transições observadas nestes espectros. Como no caso do íon Eu^{3+} discutido anteriormente, não se constata nenhuma diferença quanto à energia e à intensidade relativa entre as diferentes transições em cada espectro quando se compara os hidroxicarbonatos dopados com diferentes concentrações de térbio.

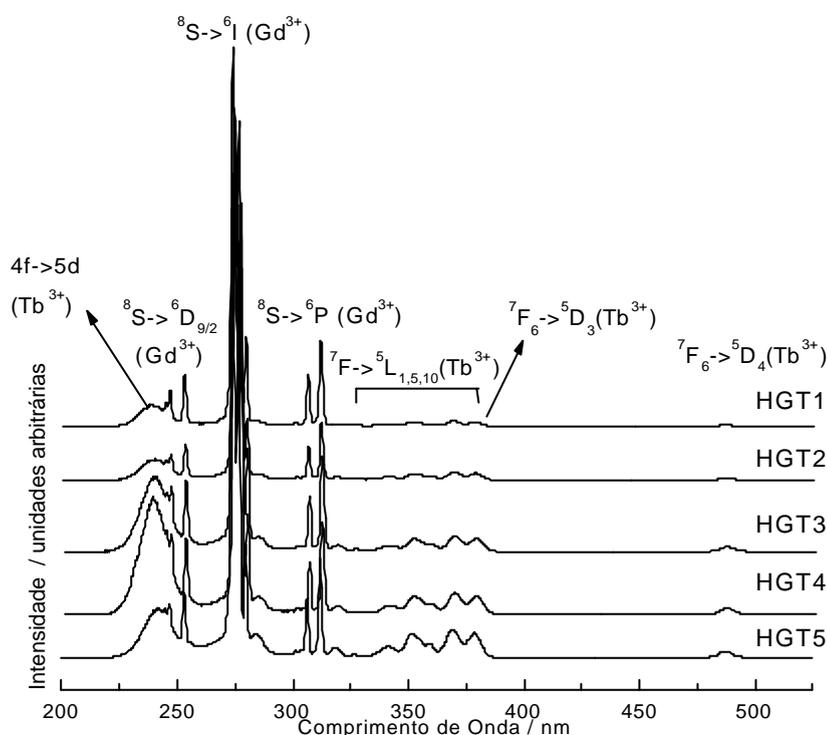


Figura I. 17 - Espectros de excitação de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb^{3+} fixando-se emissão em 542 nm (transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do íon Tb^{3+}), medidos à temperatura ambiente.

Nos espectros de emissão obtidos fixando-se comprimento de onda de excitação correspondente à transição $4f \rightarrow 5d$ do Tb^{3+} , Figura I.18.a e à transição mais intensa do íon gadolínio, Figura I.18.b, também não apresentam diferenças quanto ao valor de energia e de intensidade relativa entre as emissões observadas em cada espectro comparando-se as diferentes porcentagens do dopante. As atribuições destas transições observadas nos espectros de emissão também estão listadas na Tabela I.13.

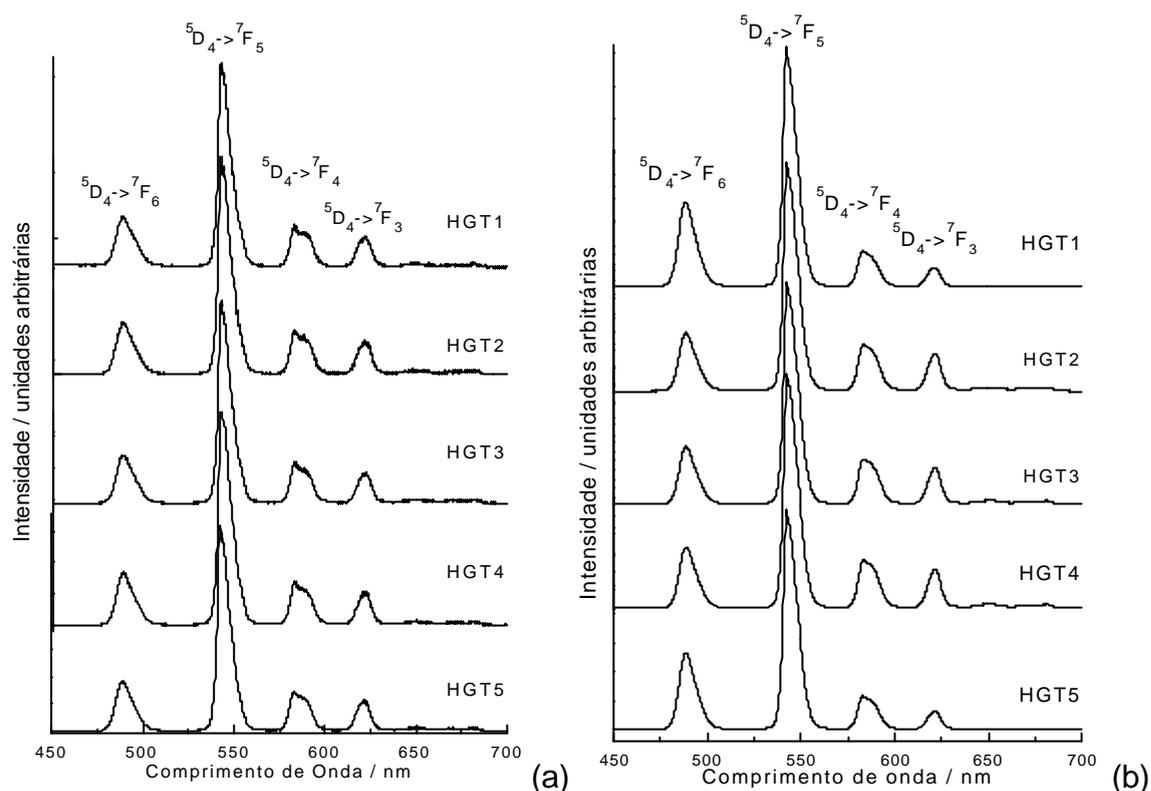


Figura I.18 - Espectros de emissão de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb^{3+} fixando-se excitação em (a) 240 nm ($4f \rightarrow 5d$ Tb^{3+}), (b) 274 nm (transição $^8S \rightarrow ^6I_{3/2}$ do íon Gd^{3+}), medidos à temperatura ambiente utilizando filtro de 370 nm.

Para verificar o aparecimento ou não da transição anômala observada nas amostras de hidroxicarbonato dopadas com európio e atribuída à presença de radicais, obteve-se os espectros de excitação com emissão fixa em 450 nm, Figura I.19.a, das amostras dopadas com térbio. Também se mediu o respectivo espectro de emissão, Figura I.19.b, fixando-se o comprimento de onda de excitação em uma das bandas largas observadas nos espectros da Figura I.19.a. É interessante notar que praticamente não se observa a banda larga no espectro de emissão, entre 400 e 500 nm, porém nos espectros de excitação detecta-se bandas largas e irregulares independente da porcentagem de dopante. Uma provável atribuição seria a presença de radicais remanescentes da termólise, como discutido no item anterior.

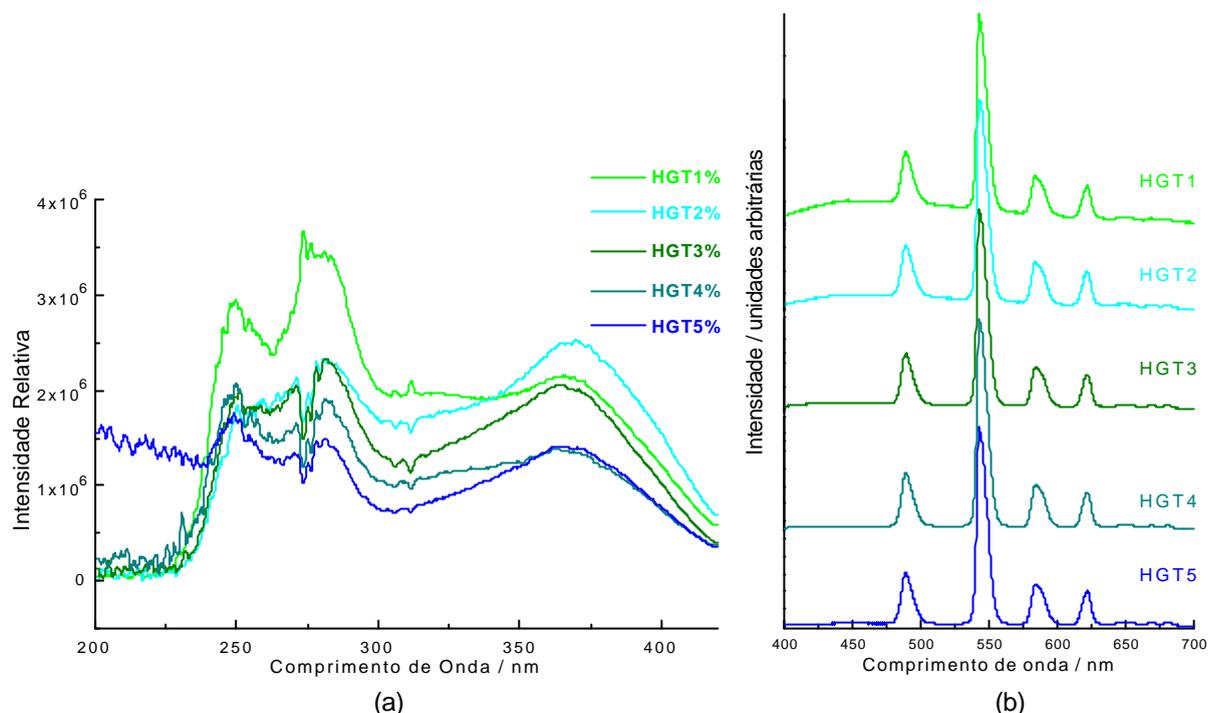


Figura I.19 - Espectros de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado dopado com 1 a 5% de Tb³⁺ medidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se emissão em 450 nm e (b) espectros de emissão fixando-se excitação em 369 nm.

Novamente para o estudo qualitativo da influência da porcentagem de dopante nas características espectroscópicas de hidroxicarbonato de gadolínio, foram obtidos os espectros de excitação com emissão fixa em 542 nm (emissão mais intensa do íon térbio) na região específica onde a banda de transição 4f→5d do Tb³⁺ é observada, Figura I.20.a. Para a comparação qualitativa entre as intensidades relativas nos compostos com diferentes porcentagens de térbio também se tomou o devido cuidado de obter-se todos os espectros no mesmo dia e em seqüência para minimizar o erro relativo ao desgaste da lâmpada com o tempo. Desta forma fez-se também uma associação qualitativa de intensidade da banda e concentração de térbio presente nas amostras. Construiu-se então um gráfico qualitativo relacionando intensidade da banda em uma posição comum, no caso 240 nm, e porcentagem nominal de dopante, Figura I.20.b.

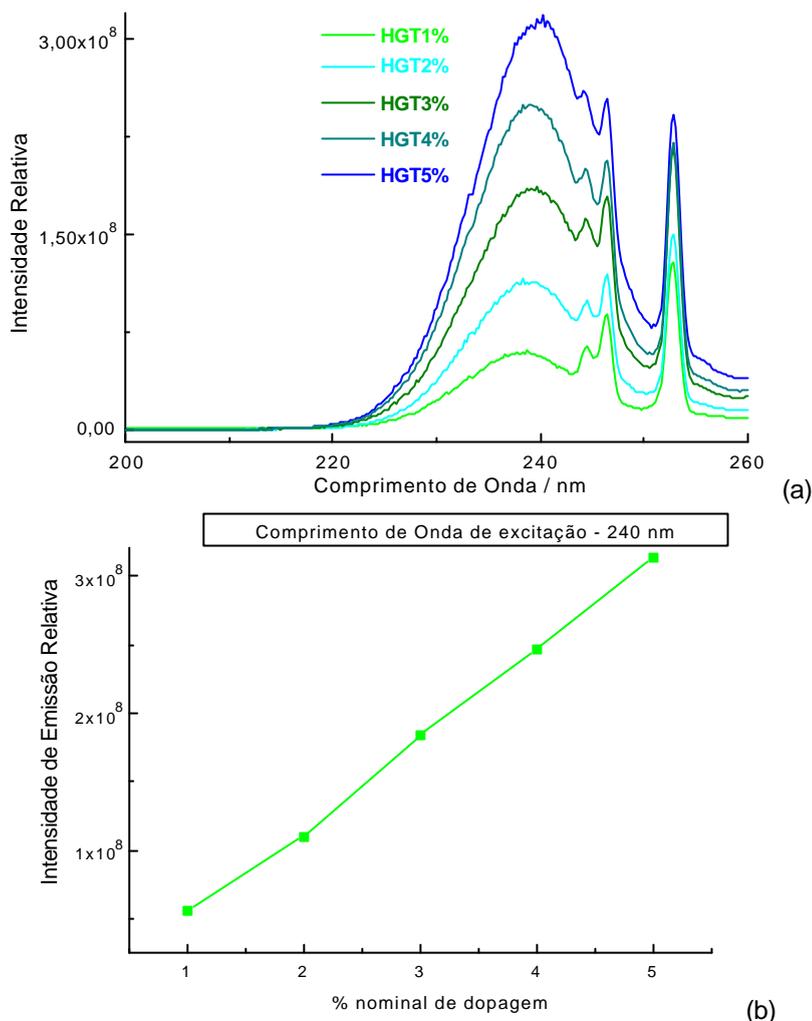


Figura I. 20- (a) Espectros de excitação fixando-se emissão em 544 nm (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+}) medidos à temperatura ambiente e (b) gráfico representativo da relação entre intensidade de emissão com excitação em 240 nm e % nominal de dopante das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopadas com európio a partir dos espectros de excitação da Figura I.20.a.

Fica evidente através deste gráfico, Figura I.20.b, que o comportamento do íon térbio quanto a supressão da emissão por concentração é bem diferente do íon Eu^{3+} . Neste ponto se fez necessário discutir um pouco mais sobre os fatores que afetam o fenômeno de supressão da luminescência por concentração.

Segundo Blasse e Grabmaier, 1994, quanto maior a proximidade entre espécies ativadoras de mesma natureza, ou seja, quanto maior a concentração, maior a probabilidade de ocorrer migração de energia entre elas, e conseqüente perda de emissão por processos não radiativos através do encontro de sítios supressores presentes no sistema. Desta forma, a supressão da emissão por concentração está diretamente relacionada com a velocidade de transferência de energia entre as espécies consideradas, e neste caso, a transferência entre espécies ativadoras de mesma natureza, por exemplo, $Eu^{3+}-Eu^{3+}$ ou $Tb^{3+}-Tb^{3+}$. Generalizando, a transferência de energia entre íons ativadores iguais apresenta

uma dependência com a temperatura um tanto quanto complexa. Devido ao alargamento não homogêneo, íons ativadores de mesma natureza não são exatamente ressonantes, e seus níveis de energia apresentam pequenos desemparelhamentos. Para que possa ocorrer migração de energia entre os níveis não emparelhados, é então necessária a atuação de fônons. À temperatura ambiente as linhas são alargadas, possibilitando a ocorrência de fônons, os quais permitem então a migração de energia entre níveis não emparelhados de íons de mesma natureza. No entanto, a temperaturas muito baixas, a migração de energia via fônons é dificultada ou até mesmo evitada, portanto o processo de supressão da emissão por concentração não ocorre. Para íons idênticos, processos envolvendo um-fonon não são muito relevantes; no entanto, processos envolvendo dois-fonons têm probabilidade muito maior. Um deles, o chamado processo não ressonante em dois sítios, apresenta dependência com a temperatura de T^3 . Já o processo ressonante de um-sítio, o qual envolve um nível de maior energia, resulta em uma dependência do tipo $\exp(-\Delta E/kT)$, onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis relativos à transição óptica considerada. Em sistemas onde se tem a presença de íons Eu^{3+} , deve-se considerar a possibilidade de transferência envolvendo os níveis 7F_1 e 5D_0 . Quando a distância Eu-Eu é maior do que 5 Å, interações de troca tornam-se não efetivas, e somente interações multipolares são relevantes, mas ao mesmo tempo muito fracas. Se as distâncias Eu-Eu são menores do que 5 Å, as interações de troca são efetivas, ocorrendo migração de energia entre as espécies. Para compostos de Tb^{3+} , a situação não é essencialmente diferente, mas a dependência com a temperatura da velocidade de transferência de energia apresenta outro comportamento, devido ao fato dos níveis 7F_6 e 5D_4 estarem correlacionados por uma transição óptica com um poder de absorção maior do que os níveis 7F_0 e 5D_0 no caso do íon Eu^{3+} .

No caso então das amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com térbio, observa-se no gráfico da Figura I.20.b que no intervalo de concentração estudado, não ocorre supressão da emissão por concentração, como observado para as amostras dopadas com Eu^{3+} , Figura I.16. Portanto, pode-se supor que nestas condições, a transferência de energia entre íons Tb^{3+} é dificultada pela diferença de energia entre os níveis 7F_6 e 5D_4 ser maior do que no caso do íon Eu^{3+} , evitando a migração de energia até um centro supressor. Desta forma, a dopagem nominal ótima no caso do íon térbio neste composto deve ser acima de 5%.

Tabela I. 13 - Principais transições observadas nos espectros de excitação e de emissão das amostras Gd₂O₃, HG9, HGE1% e 5% e HGT1% e 5%. Referências consultadas: Carnall et al., 1989, Raukas et al., 2000.

Gd ₂ O ₃		HG9		HGE1% e 5%		HGT1% e 5%		atribuição
EXC	EM	EXC	EM	I observado / nm		EXC	EM	
				219-263		230-308		
				263-305				
				300-394		311-400		
238						242		
						245		
247						246		
249								
255/256		253		253		253		⁸ S → ⁶ D _{9/2}
		274		274		274		⁸ S → ⁶ I
276/278				276		276		"
281		279		279		279/285		"
				299				
303/308		306	306	306		301/306		⁸ S → ⁶ P
314	313/314/315	312	311	312/318	311	312/318		"
						341		⁷ F → ⁵ L ₁
						351		⁷ F → ⁵ L ₅
						359		⁷ F → ⁵ L ₁₀
				362				⁷ F → ⁵ L
						369		⁷ F ₆ → ⁵ D ₃
				375		378		⁷ F → ⁵ L / ⁷ F ₆ → ⁵ D ₃
				382				⁷ F → ⁵ L
				394				⁷ F → ⁵ L ₆
					404			
	416			415				⁷ F → ⁵ D ₃
	417							
	426							
			400			400		
			550			560		
	434					435		
	450							
	467			465				⁷ F → ⁵ D ₂
	472							
	484							
	487					487	489	
	492							
	509							
				526/533				⁷ F → ⁵ D ₁
	542						544	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅
	550							
	564							
						578		⁵ D ₀ → ⁷ F ₀
	582							"
							584	⁵ D ₄ → ⁷ F ₄
	593					591		⁵ D ₀ → ⁷ F ₁
	611					614		⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ / ⁵ D ₄ → ⁷ F ₃
								"
								"
	654/666					650		⁵ D ₀ → ⁷ F ₃
								"
		707				698		⁵ D ₀ → ⁷ F ₄

azul ⇒ transições atribuídas ao íon Gd³⁺

vermelho ⇒ transições atribuídas ao íon Eu³⁺

verde ⇒ transições atribuídas ao íon Tb³⁺

preto ⇒ transições não identificadas

I.4.7- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi uma técnica que auxiliou tanto no estabelecimento do conjunto de melhores parâmetros de termólise para a obtenção dos hidroxicarbonatos de gadolínio quanto para um levantamento estatístico qualitativo do diâmetro de partícula médio apresentado pelas amostras obtidas. O critério de estabelecimento das condições de preparação está descrito no ANEXO1, portanto neste item será apresentado o estudo relativo ao diâmetro médio das partículas.

Existe uma série de técnicas capazes de estimar o tamanho médio de partícula, sendo que algumas delas estão descritas no ANEXO 3. Em alguns métodos de contagem de tamanho há a necessidade de uma quantidade de amostra relativamente grande, chegando as vezes a 1 g. No entanto, na preparação de hidroxicarbonato neste trabalho, o rendimento médio em cada termólise é em torno de 0,4 g. Desta forma, a técnica de MEV é a mais indicada para este tipo de análise, pois uma quantidade pequena de amostra é suficiente para obtenção das fotomicrografias, não comprometendo a utilização do hidroxicarbonato como precursor de outros materiais.

Para cada amostra de hidroxicarbonato dopado ou não foram obtidas quatro fotomicrografias, conforme procedimento descrito no item I.3.2.d. As fotos foram digitalizadas e utilizadas para a contagem e medida do diâmetro das partículas observadas. A estimativa do diâmetro foi feita através do seguinte método: as fotos foram digitalizadas, ampliadas 6 vezes do seu tamanho original, e através da sobreposição de uma grade, mediu-se o diâmetro de cada partícula. É um estudo comparativo, e qualquer distorção que ocorra na imagem, seja oriunda da foto original ou não, incorre em um erro mínimo, já que todas foram analisadas da mesma maneira. Os dados coletados foram analisados através da construção de histogramas de frequência (%) em função de diâmetro de partícula (μm), os quais estão nas Figuras I.21 e I.22, juntamente com uma foto representativa para facilitar a visualização dos resultados.

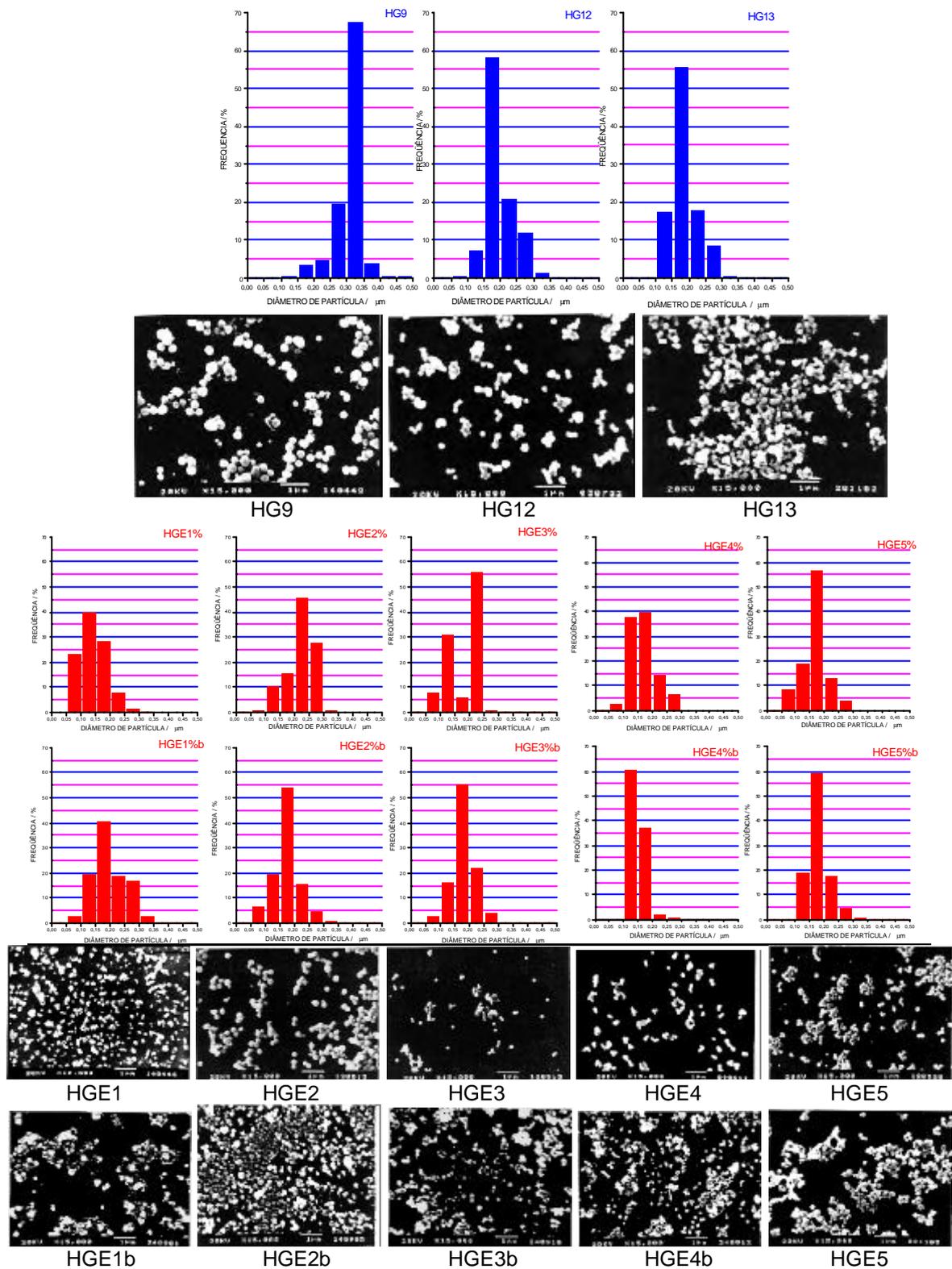


Figura I. 21 - Histogramas de diâmetro médio de partícula determinado para as amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} , e uma fotomicrografia utilizada em cada caso para a determinação do diâmetro de partícula

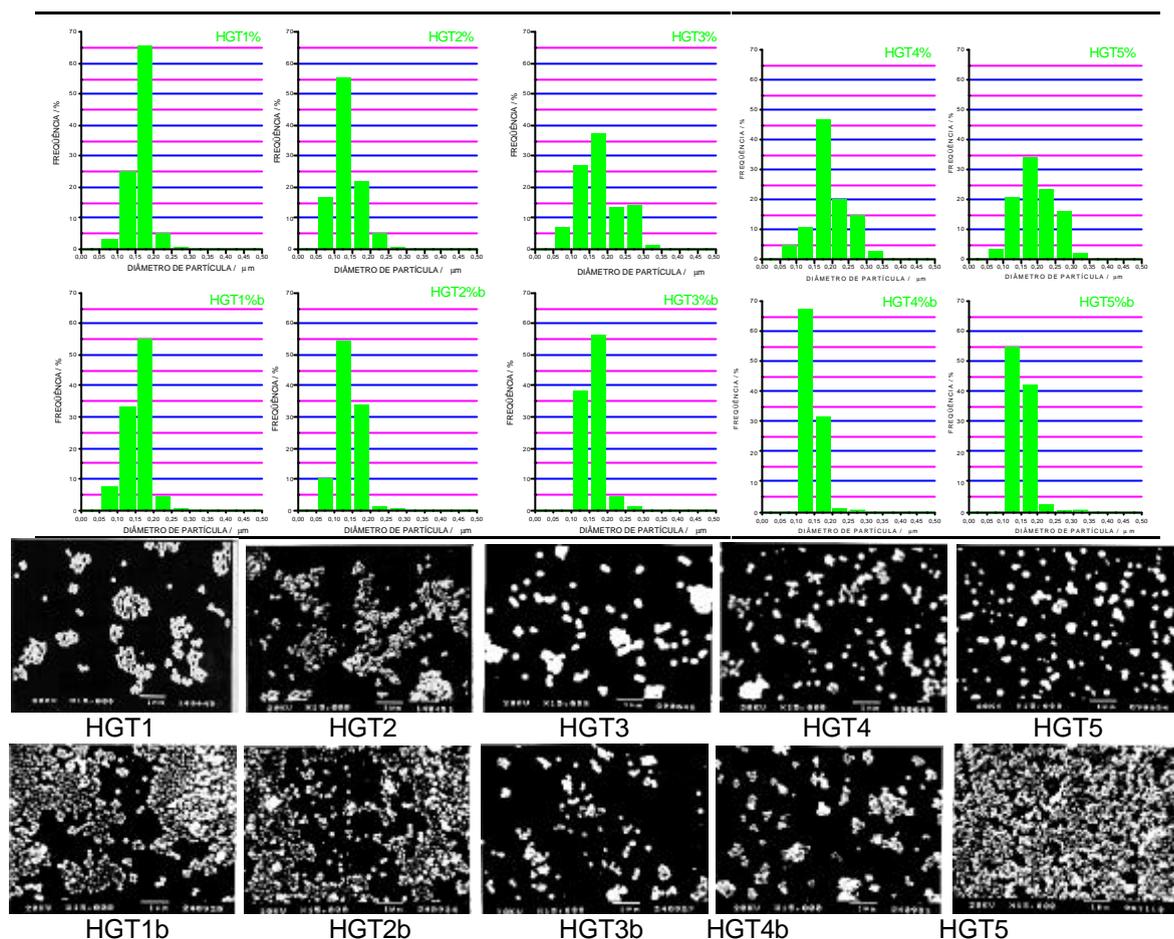


Figura I.22 - Histogramas de diâmetro médio de partícula determinado para as amostras preparadas de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Tb^{3+} , e uma fotomicrografia representativa utilizada em cada caso para a determinação do diâmetro de partícula.

Na Tabela I.13 estão relacionados os valores encontrados de média, desvio padrão e moda a partir dos histogramas apresentados nas Figuras I.21 e I.22.

Comparando-se os dados obtidos para as amostras nominalmente puras, Tabela I.13, observa-se que os valores determinados da amostra HG9 são os mais discrepantes e não são reproduzidos nas demais amostras. Já as amostras HG12 e HG13 apresentam valores próximos, portanto pode-se estabelecer como diâmetro médio no caso de amostras nominalmente puras aproximadamente $0,2 \mu m$, com moda entre $0,15$ e $0,20 \mu m$.

Verifica-se que não há uma regularidade quando se compara amostras de mesma dopagem nominal, quer sejam dopadas com Eu^{3+} ou com Tb^{3+} . No entanto, todos os valores encontrados situam-se em uma faixa restrita, 220 a 140 nm, demonstrando que o método de precipitação neste caso resulta em uma distribuição estreita de tamanho de partículas. Isto pode ser melhor verificado através da análise

do gráfico da Figura I.23, onde se representou o diâmetro médio de partícula para cada porcentagem de dopante em função da porcentagem nominal.

Tabela I.14 – Valores de média, desvio padrão e moda a partir dos histogramas apresentados nas Figuras I.23 e I.24 encontrados para as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio hidratado dopado ou não.

amostra	média	moda	desvio	tamanho máximo	tamanho mínimo	número de partículas medido
HG9	0,31	0,30-0,35	0,05	0,45	0,10	543
HG12	0,20	0,15-0,20	0,04	0,35	0,09	723
HG13	0,18	0,15-0,20	0,04	0,32	0,10	597
HGE1%	0,14	0,10-0,15	0,04	0,34	0,06	983
HGE2%	0,22	0,20-0,25	0,05	0,34	0,09	579
HGE3%	0,21	0,20-0,25	0,06	0,25	0,06	407
HGE4%	0,17	0,15-0,20	0,04	0,30	0,09	299
HGE5%	0,17	0,15-0,20	0,04	0,28	0,06	771
HGT1%	0,16	0,15-0,20	0,03	0,30	0,07	513
HGT2%	0,14	0,10-0,15	0,04	0,30	0,06	691
HGT3%	0,18	0,15-0,20	0,05	0,38	0,09	686
HGT4%	0,19	0,15-0,20	0,05	0,34	0,06	683
HGT5%	0,19	0,15-0,20	0,05	0,36	0,09	638
HGE 1%b	0,19	0,15-0,20	0,05	0,41	0,09	507
HGE2%b	0,17	0,15-0,20	0,04	0,38	0,09	1445
HGE3%b	0,18	0,15-0,20	0,03	0,28	0,09	593
HGE4%b	0,14	0,15-0,20	0,03	0,26	0,10	1013
HGE5%b	0,18	0,15-0,20	0,04	0,32	0,10	468
HGT1%b	0,15	0,15-0,20	0,03	0,25	0,09	1315
HGT2%b	0,14	0,10-0,15	0,03	0,28	0,09	1126
HGT3%b	0,15	0,15-0,20	0,03	0,29	0,10	735
HGT4%b	0,14	0,10-0,15	0,03	0,26	0,10	754
HGT5%b	0,15	0,10-0,15	0,03	0,32	0,10	709

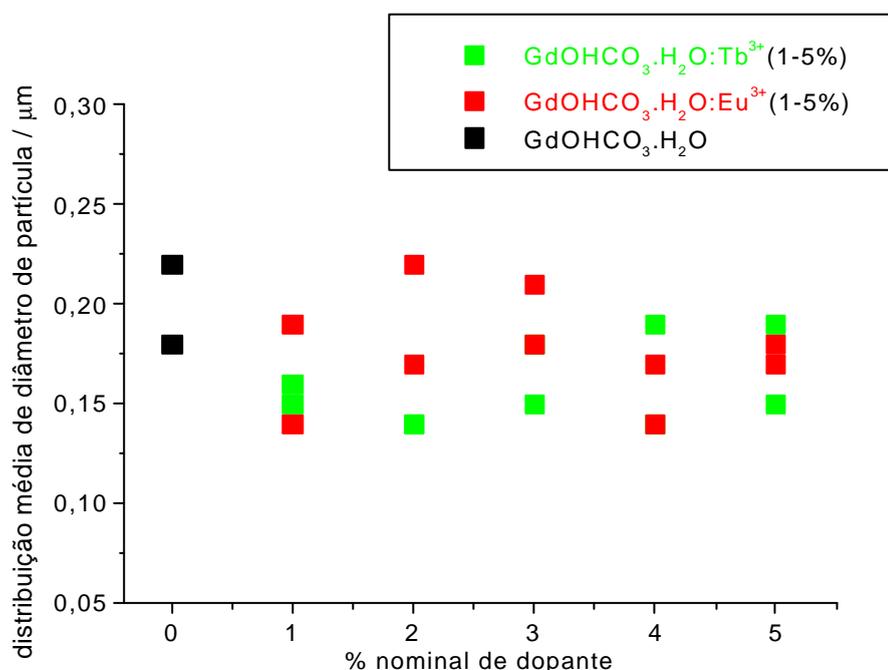


Figura I.23 - Gráfico da % nominal de dopante em função do diâmetro médio de partículas relativos às amostras de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puras ou dopadas.

I.5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Através dos dados obtidos a partir de titulação complexométrica e microanálise elementar verifica-se a reprodutibilidade da técnica de precipitação homogênea na preparação de hidroxicarbonato de gadolínio com uma água de hidratação aproximadamente, concordando com os resultados apresentados por SANTOS, 1993. No caso específico das microanálises efetuadas, observa-se que na maioria dos casos o valor encontrado para a porcentagem de hidrogênio está abaixo do esperado, portanto pode-se considerar que esteja ocorrendo troca de íons OH^- por íons CO_3^{2-} , justificando o excesso de carbono detectado.

Nos espectros vibracionais de absorção na região do IV as bandas esperadas e características do íon carbonato coordenado assim como dos grupos hidroxilas presentes são identificadas. Também se observa que há uma diferenciação na região atribuída ao estiramento OH, resultado de uma combinação do íon hidroxila presente no composto e das águas de hidratação coordenadas.

A técnica de difratometria de raios X confirma a obtenção de hidroxicarbonato de gadolínio não cristalino, e as análises termogravimétricas confirmam a obtenção de monohidratos e estabelecem que a temperatura de decomposição ideal para utilização deste composto como precursor de óxidos e oxissulfetos é de 750°C .

Utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica, as principais informações quanto à forma e distribuição de tamanho de partícula são obtidas. Visando aplicação em radiologia médica, dentre as condições testadas para a preparação de partículas com diâmetro de partícula relativamente homogêneo, as que resultam em faixa de tamanho relativamente maior deve-se fixar a temperatura de 80°C , velocidade de rotação de 16 rpm e o tempo de 3 horas de termólise. Esses então são os parâmetros utilizados então para o preparo de todas as amostras dopadas.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para medidas de diâmetro de partícula das amostras precipitadas de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro ou dopado. Os histogramas construídos a partir dos diâmetros medidos fornecem dados como moda, média e desvio padrão. Os valores determinados de diâmetro médio situam-se em uma faixa restrita, 220 a 140 nm, demonstrando que o método de precipitação neste caso resulta em uma distribuição estreita de tamanho de partícula.

Em espectroscopia de luminescência, o estudo realizado para as amostras de hidroxicarbonato dopadas demonstra uma similaridade tanto em posição quanto em intensidade relativa entre as transições observadas em cada espectro, portanto

caracterizando a reprodutibilidade espectroscópica quanto à preparação dos hidroxicarbonatos. Os estudos comparativos e qualitativos das intensidades relativas entre as diferentes porcentagens de dopagem nominal indicam que no caso do európio a porcentagem nominal ótima é 4% (acima disso ocorre a supressão por concentração) e no caso do íon térbio a série estudada possui uma intensidade de emissão crescente com a concentração de dopante. O valor máximo de concentração com intensidade máxima de emissão no caso do íon térbio neste tipo de composto deve estar acima de 5% em porcentagem nominal.

Para as amostras não dopadas também foram realizados estudos de luminescência, e que indicam a presença de radicais provenientes da termólise na amostra de hidroxicarbonato nominalmente puro. A presença destes radicais explicaria a observação de uma luminescência anômala na região do azul. Mesmo nas amostras dopadas esta luminescência na região do azul também é detectada quando a excitação é fixa em 370 nm, porém com intensidade relativa às transições dos íons dopantes presentes muito mais baixa.

I.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIKEN, B.; HSU, W.P.; MATIJEVIC, E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds .3. yttrium(III) and mixed yttrium(III)-cerium(III) systems. *Journal of the American Ceramic Society*, v.71, n.10, p. 845-853, 1988.
- AKINC, M.; SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. *Advanced Ceramic Materials*, v.2, n.3A, p. 232-8, 1987.
- AKINC, M.; SORDELET, D.; MUNSON, M. *Adv. Ceram. Mater.*, 3, p. 211-6 1988. apud: IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- BACCE, E. D. *Orto-silicato de estrôncio dopado com európio trivalente: dos precursores ao material luminescente*. 126 f. 1999. Trabalho (Iniciação à Pesquisa Científica) -Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- BRIXNER, L. H. New x-ray phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, v.16, n.3-4, p.253-281, 1987.
- CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S.; Systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single-crystal LaF₃. *Journal of Chemical Physics*, v.90, p. 3443-3457, 1989.
- CARO, P.; EYRING, L.; KORDS, J.; BURNHAM, D.A.; FELMLEE, T.L.; STONE, G.D.; WARMKESSEL. J.M.; WEBER, G.R.; SAWYER, J.O. (COO-1109-22[1966] Paper No. 8, p. 1/42, 1/10, 19; N.S.A. 20 [1966] No. 38869). apud IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- CARO, P.; LEMAITRE-BLAISE, M.; DEXPERT, H.; SAWYER, J.; Isomorphic rare earth hydroxycarbonate (Ln(OH)CO₃ (Ln= rare earths) of bastnaesite fluorocarbonate LnFCO₃. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l Academie des Sciences serie C*, 272, 1, p. 57-59, 1971. apud IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- CARO, P.E.; SAWYER, J.O.; EYRING, L. Infrared-spectra of rare-earth carbonates. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular Spectroscopy A*, v.28, n.6, p. 1167-1173, 1972.
- CHOU, K.-S.; LIN, C.-H.; HOH, Y.-C.; MIAO, Y.-W. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*; 22, p. 241/6, 1991. In: Chem. Abstr., v.116, n.28635, 1992. apud IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- D'ASSUNÇÃO, L.M.; GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. Thermal-decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium. *Thermochimica Acta*, v.137, n.2, p. 319-330, 1989.
- D'ASSUNÇÃO, L.M.; IONASHIRO, M.; RASERA, D.E.; GIOLITO, I. Thermal-decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium in CO₂ atmosphere. *Thermochimica Acta*, v.219, n.225-233, p. 225-33, 1993.

- DAFINOVA, R.; M.; STOYANOVA, R. K. Fluorescence of alkaline-earth carbonates. *Journal of Materials Science Letters*, v.6, n.3, p. 254-256, 1987.
- DAL NEGRO, A.; ROSSI, G.; TAZZOLI, V. Crystal-structure of ancylite, $(RE)_x(Ca,Sr)_{2-x}(CO_3)_2(OH)_x(2-x)H_2O$. *American Mineralogist*, v.60, n.3-4, p.280-284, 1975. apud IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- DEGEN, J.; SCHMIDTKE, H.-H.; STOYANOVA, R.; ANGELOV, S.; ATANASOV, M. Emission-spectra of CO_2^- Radicals, stabilized in $SrCO_3$ obtained by thermal-decomposition of $SrC_2O_4 \cdot H_2O$. *Chemical Physics*, v.147, n.2-3, p.415-420, 1990.
- DEXPERT, H.; CARO, P. Determination of crystal-structure of variety of hydroxycarbonates of rare-earths $LnOHCO_3$ ($Ln=NA$). *Materials Research Bulletin*, v.9, n.11, p. 1577-1585, 1974.
- DUVAL; DUVAL; LECONTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 10, p.517, 1943, apud GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, L. E.; NYHOLM, R.S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *Journal Chemical Society*, p.3137-3142, 1958.
- GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, L. E.; NYHOLM, R.S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *Journal Chemical Society*, p.3137-3142, 1958.
- GHOSE, S. Crystal structure of hydrozincite $Zn_5(OH)_6CO_3$. *Acta Crystallographica*, v.17, n.8, p.1051, 1964.
- GUSHIKEM, Y.; AIROLDI, C.; ALVES, O.L. Di-butyramide adducts of lanthanide perchlorates. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.35, p.1159-1169, 1973. apud MASSABNI, A.M.G., Síntese e propriedades espectrais de complexos de fosfinóxidos com lantanídeos, 1976. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- HER, Y-S.; MATIJEVIC, E.; WILCOX, W.R.; BAILEY, O.G.; FISCHMAN, G.S. Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders .2. sintering. *Journal of Materials Science Letters*, v.11, n.23, p.1629-1632, 1992
- IRMLER, M.; KOEPEL, C.; PSCHIEDL, H.; WARKENTIN, E.; Rare earth elements, C12b, compounds with carbon, system number 19. In: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. 8th ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- KANG, Z. C.; LI, T. Z.; EYRING, L. The preparation and characterization of hydroxycarbonate colloidal particles of individual and mixed rare-earth elements. *Journal of Alloys and Compounds*, v.181, p.477-82, 1992.
- MATIJEVIC, E. Monodispersed inorganic colloids - achievements and problems. *Pure and Applied Chemistry*; v.64, n.11, p. 1703-1707, 1992.
- MATIJEVIC, E.; HSU, W. P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds .1. gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III). *Journal of Colloid and Interface Science.*; 118, 2, p. 506-523, 1987.
- MILLER F.A.; WILKINS, C.H.; Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions - their use in qualitative analysis. *Analytical Chemistry*, v.24, n.8, p.1253-1294, 1952. apud GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, L. E.; NYHOLM, R.S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *Journal Chemical Society*, p.3137-3142, 1958.

NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; TANAKA, S.; KOBAYASHI, M. Infrared spectra of metallic complexes .4. comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v.79, n.18, p.4904-4908, 1957.

POWDER Diffraction File PDF-2 database sets 1-44. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, . c 1988. PDF numbers 42-0986, 43-0604, 31-0525, 37-0821, 37-1464. CD-ROM.

RAUKAS, M.; MISHRA, K.C.; PETERS, C.; SCHMIDT, P.C.; JOHNSON, K.H.; CHOI, J.; HAPPEK, U.; Electronic structure and associated properties of $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$. *Journal of Luminescence*, v.87-89, p.980-982, 2000.

SANTOS, M. F. *Estudo de precursores para materiais luminescentes: hidroxicarbonatos de ítrio e de gadolínio dopados*. 1993. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

STOYANOVA, R.; ANGELOV, S.; DAFINOVA, R. Identification of the center of self-activated luminescence in strontium carbonate by doping with lithium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.50, n.1, p. 95-97, 1989.

CAPÍTULO II

ÓXIDO DE GADOLÍNIO

II.1 – INTRODUÇÃO

◆Óxidos de Terras-Raras

Os estudos sobre o polimorfismo de óxidos de terras-raras foram iniciados na década de 20 por Goldshimidt, Ulrich e Barth, mais precisamente em 1925. Segundo Roth & Schneider, 1960, já no fim da década de 50 outros pesquisadores estudaram algumas fases de óxidos de terras-raras utilizando síntese hidrotérmica e encontraram algumas discrepâncias com relação ao trabalho original de Goldshimidt et al. No trabalho inicial, Goldshimidt et al. dividiu os óxidos de terras-raras em três principais tipos polimórficos, A, B e C. Os óxidos com cátions de terras-raras maiores (tipo-A) foram identificados como possuindo sistema cristalino hexagonal, aqueles com cátions menores (tipo-C), sistema cúbico, e os óxidos intermediários (tipo-B) tinham simetria desconhecida. Nenhum dado de difração de raios X foi apresentado para polimorfos do tipo A ou B e somente parâmetros de cela unitária foram fornecidos para polimorfos cúbicos do tipo-C. As estruturas dos tipos A e C foram primeiramente relatadas por Zachariasen em 1928, e Pauling, no mesmo ano, sugeriu uma estrutura diferente para óxidos de terras-raras do tipo-A, com sua estrutura sendo confirmada por Koehler e Wollan em 1953 através de difração de nêutrons. No caso dos óxidos do tipo-B, estes foram originalmente observados por Goldshimidt et al. em duas diferentes formas, B₁ e B₂, sendo tipo-B₂ designada como a forma à temperatura mais baixa, porém nunca sendo observada uma única fase. Como nenhum dado de difração de raios X foi fornecido para esta fase, assim como para outras, havia muita dificuldade por parte de outros pesquisadores na sua identificação.

Desta forma, Roth e Schneider, 1960, estudaram o sistema e fizeram comparações com os dados presentes até então na literatura. Especificamente no caso de Gd₂O₃, estes autores relataram que Goldshimidt et al. haviam encontrado para este composto a forma do tipo-C sendo estável a 600° e a 750°C. No entanto, seus padrões de difração de raios X de óxido de gadolínio, os quais tinham sido aquecidos a 800° e 900°C, mostraram fortes linhas de uma fase cristalina a qual tinha aparentemente simetria mais alta e foi chamada de óxido do tipo B₂. Cristal do tipo-B₁, estrutura monoclinica, foi observado por Goldshimidt et al. em um espécime aquecido a 1300°C. Guentert e Mozzi, em 1958, relataram experimentos a alta temperatura de difração de raios X com Gd₂O₃ e a forma monoclinica, identificada como B₁ por Goldshimidt et al., não ocorria a 1200°C, mas era parcialmente formada

a 1400°C. Eles concluíram que seus resultados indicaram a transição direta da forma cúbica para monoclinica, sem nenhuma evidência para a existência da forma do tipo-B₂.

No trabalho de Roth e Schneider, 1960, a transformação C-B em Gd₂O₃ foi observada em aquecimentos de alguns dias na temperatura de aproximadamente 1250°C. Novamente nenhuma evidência do tipo-B₂ foi encontrada, sugerindo talvez que a fase B₂ fosse simplesmente causada por impurezas. Através do aquecimento de uma pastilha de Gd₂O₃ do tipo-B monoclinico à 1200°C por duas semanas, os autores concluíram que há o aparecimento de uma fase metaestável A-Gd₂O₃ e que a transformação C-B não é reversível. Na Figura II.1 está representado um diagrama da temperatura versus raio do cátion, ilustrando melhor as relações de estabilidade das formas polimórficas A, B e C dos sesquióxidos de terras-raras e na Figura II.2 estão representadas as estruturas das formas polimórficas existentes. Na Tabela II.1 resumiu-se as principais informações sobre estrutura dos diferentes óxidos de gadolínio estudados.

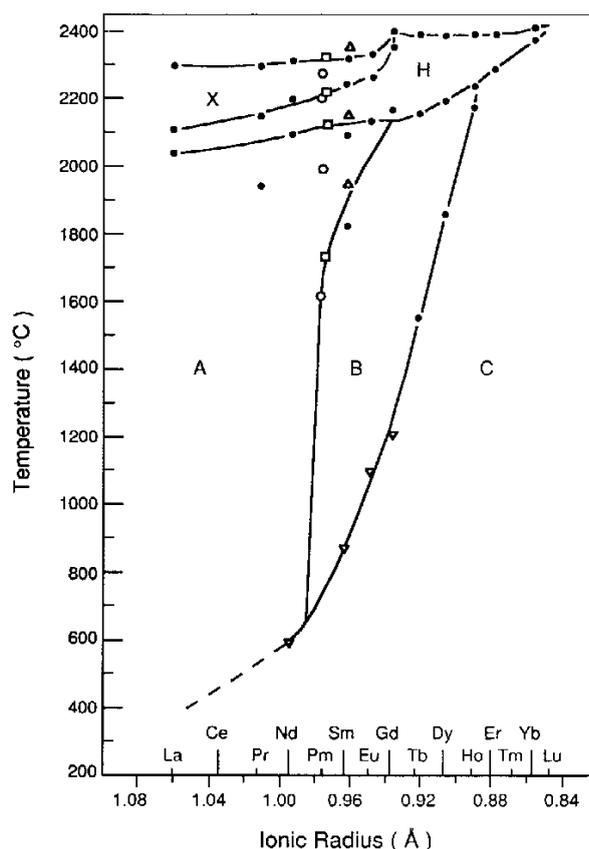


Figura II.1– Temperaturas de transformação polimórfica para sesquióxidos de lantanídeos (Foex, Traverse 1966b, Warshaw, Roy 1961 – reproduzido de Haire, Eyring, 1994).

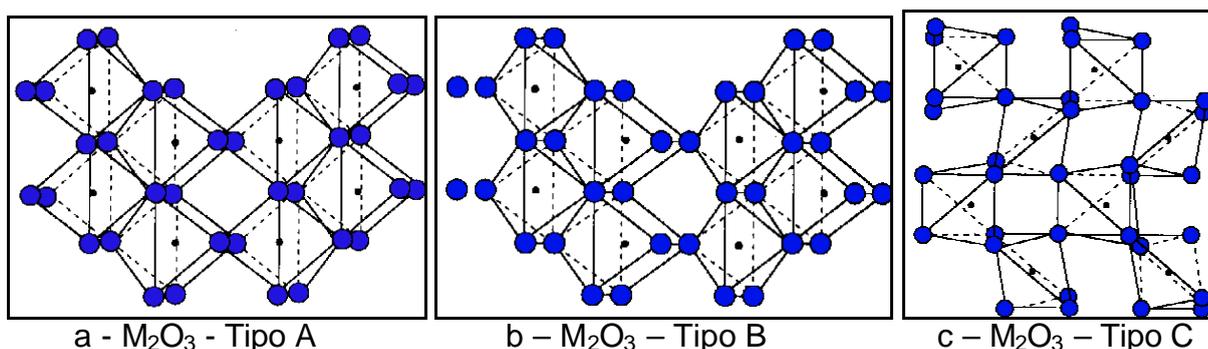


Figura II.2 – Representações das estruturas dos óxidos de terras-raras tipo-A (a), tipo B (b) e tipo-C (c). (Eyring, Holmberg, 1963, modificado de Haire, Eyring, 1994).

Tabela II. 1 – Informações sobre estrutura dos óxidos de gadolínio e de európio de acordo com Haire, Eyring, 1994.

estrutura tipo	grupo espacial	óxido	parâmetros de cela unitária			
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	b(°)
Monoclínica - B	C2/m, No.12I.T.	Gd ₂ O ₃	14,061(13)	3,566(6)	8,760(7)	100,10
		Eu ₂ O ₃	14,1105	3,6021	8,808	100,037
Cúbica - C	Ia $\bar{3}$, No.206 I.T.	Gd ₂ O ₃	10,8122			
		Eu ₂ O ₃	10,869			

Os óxidos de alguns dos elementos terras-raras, como se sabe, são excelentes matrizes hospedeiras para ativadores trivalentes, apresentando propriedades luminescentes. Desta forma torna-se fundamental a correlação entre estrutura cristalina e propriedades ópticas destes materiais. Dmitrienko, et al., 1991, por exemplo, estudaram a influência da estrutura cristalina nas propriedades luminescentes de Eu³⁺ em soluções sólidas de Y₂O₃-Gd₂O₃-La₂O₃. Neste sistema, a variação na composição da solução pode influenciar tanto a cor de sua emissão como a eficiência de luminescência dentro de certos limites, e a adição de um componente com estrutura consideravelmente diferente, no caso La₂O₃, pode não somente deslocar o máximo de emissão, mas também provocar transformações estruturais alterando as propriedades ópticas.

Já Forest, Ban, 1969, estudaram a emissão de Eu³⁺ a partir de dois sítios de diferentes simetrias em Y₂O₃:Eu³⁺, onde se espera que o íon Eu³⁺ ocupe substitucionalmente sítios de Y³⁺. A estrutura cristalina do óxido de ítrio, como já mencionado anteriormente, é do tipo-C, com cada Y³⁺ rodeado por seis íons óxido localizados nos vértices de um cubo. Dois dos vértices estão vazios e podem tanto se localizar em um mesmo plano do cubo ou em planos opostos formando em ambos os casos uma diagonal, resultando em dois sítios com diferentes simetrias, chamados de C₂ e S₆, respectivamente. A cela unitária consiste de dois tipos de

camadas de íons Y^{3+} alternadas, uma composta somente por sítios C_2 e a outra composta de igual número de sítios S_6 e C_2 ; a razão de C_2 para S_6 é de 3 para 1. Estes sítios estão representados na Figura II.3.

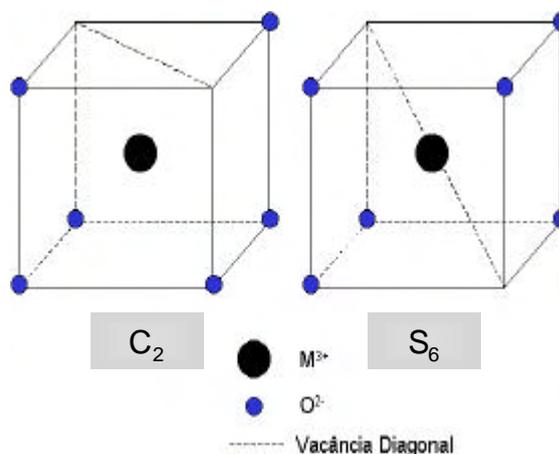


Figura II. 3 – Dois sítios de diferentes simetrias do íon de terra-rara trivalente (M^{3+}) em M_2O_3 do tipo-C (sistema cúbico). (modificado de Forest, Ban, 1969).

Segundo Forest, Ban, 1969, existem evidências baseadas em estudos paramagnéticos em $Y_2O_3:Yb^{3+}$, realizados por Mandel, 1963, e estudos de luminescência em $Y_2O_3:Bi^{3+}$ efetuados por Toma, Palunco, 1968, de que em luminóforos de Y_2O_3 o ativador substitui ambos íons C_2 e S_6 . Mas a detecção de ambos é dificultada devido a efeitos da simetria do sistema nas transições do íon Eu^{3+} . Como é sabido, a interação com o campo cristalino desdobra os níveis da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} , a qual remove parcial ou completamente a degenerescência do momento angular (efeito Stark) produzindo uma estrutura fina para cada transição do íon livre. Porém com o efeito de blindagem dos elétrons $5s5p$ nos elétrons $4f^6$, os desdobramentos Stark são pequenos comparados com o acoplamento spin-órbita. Vale a pena lembrar que o desdobramento máximo de um nível não pode exceder $2J + 1$, portanto o estado 5D_0 do íon Eu^{3+} é sempre único. Outro efeito que ocorre é que o campo cristalino determina em parte os estiramentos do oscilador das transições $4f^6$. No caso do íon livre, todas as configurações $4f^6$ têm a mesma paridade, portanto somente transições de dipolo magnético e quadrupolo são permitidas. Já as transições de dipolo elétrico são proibidas pela regra de seleção de Laport. No entanto, interações com o campo cristalino introduzem termos na energia potencial, e dependendo da simetria, podem alterar a paridade do estado. Para simetrias nas quais não há um centro de inversão estes termos são ímpares e conseqüentemente, a regra de seleção de paridade é quebrada, permitindo as transições de dipolo elétrico. As regras de seleção para transições de dipolo envolvendo um estado fundamental ou emissor $J=0$, as quais são aplicáveis

para nível 5D_0 do íon Eu^{3+} são: $\Delta J = \pm 1$ para transições de dipolo magnético e $\Delta J = 2, 4, 6$ para transições de dipolo elétrico.

No espectro de emissão do íon Eu^{3+} ambos tipos de transições de dipolo são encontradas. Por exemplo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de dipolo magnético e a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de dipolo elétrico. Quando o íon Eu^{3+} encontra-se em sítio com centro de inversão, como no caso da simetria S_6 na matriz de M_2O_3 do tipo-C, a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é suprimida e somente deveria ser observada a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Já ocupando sítios sem centro de inversão, como por exemplo, com a simetria C_2 (Figura II.3), deveria observar-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como sendo a mais provável e a mais intensa. Como na matriz de M_2O_3 considerada existem as duas possibilidades, simetrias C_2 e S_6 , a emissão do íon Eu^{3+} é composta pelos dois tipos de transição, podendo ser detectada através das suas diferentes naturezas. No trabalho publicado por Buijs et al., 1987, os autores levaram em consideração estas diferenças para estudarem transferência de energia entre íons Eu^{3+} em matrizes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ e Eu_2O_3 , com sítios cristalográficos distintos.

Óxido de gadolínio, mais especificamente, tem sido largamente utilizado em diversos tipos de aplicações, tais como aditivo para sinterização em fase líquida em algumas cerâmicas, Kolistsch et al., 1997, como filme protetor em tela em painéis com visores de plasma, Koiwa, et al., 1996, ou em catálise para produção de alguns compostos orgânicos, Hussein, 1994. Quando ativado com Eu^{3+} ou Nd^{3+} , torna-se um luminóforo cristalino efetivo, apresentando catodoluminescência, Dmitrienko, et al., 1991 e propriedades de laser, Brenier, et al., 1999, respectivamente.

De acordo com Haire, et al., 1994, embora os sesquióxidos possam ser sintetizados pela reação direta de seus elementos, não é um método preferível porque a preparação de metais puros é muito difícil. O método mais indicado é através da decomposição de alguns compostos em ar ou oxigênio, incluindo hidróxidos, nitratos, carbonatos, formiatos, oxalatos, acetatos, citratos, cloretos e sulfatos. Os mais utilizados são os compostos de oxalato e hidróxidos. As temperaturas de decomposição de precursores para formação de Gd_2O_3 estrutura cúbica ou monoclínica (tipos C ou B) estão listadas a seguir.

Precursor	Hidróxidos	Nitrato (estado sólido)	Nitrato (fluxo)	Carbonato
T / °C, Tipo	750, C	780, C; 670, C	430, C	700, C; 620, C
Precursor	Oxalato	Fluoreto	Cloreto	Sulfato
T / °C, Tipo	740, C; 700, C; 670, C	1240, C+B	865, C	1280, B

Contudo, óxidos de terras-raras obtidos a partir de carbonatos básicos na forma de esferas coloidais monodispersas têm recebido uma atenção considerável para a formação de corpos cerâmicos densos de óxidos. No caso de dispositivos luminescentes, o interesse em luminóforos a base de óxidos de terras-raras dopados com distribuição de tamanho estreita, propriedades de não aglomeração, e morfologia esférica, resultando em materiais com características luminescentes de alta qualidade também têm crescido. Desta forma, Matijevic et al., 1987, 1992 e Akinc et al., 1987, tem desenvolvido os procedimentos necessários para preparar esferas coloidais de carbonatos básicos de terras-raras, como mencionado no Capítulo 1. Kang et al., 1992, e 1995, assim como Qian et al., 1995, publicaram estudos sobre os produtos de decomposição de sistemas de esferas de carbonatos básicos de misturas coloidais de terras-raras, sendo que foi observada à baixa temperatura a formação de óxidos de terras-raras com estrutura do tipo cúbica do tipo C. Mais recentemente, Kang et al., 1999, obteve o luminóforo $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ de estrutura do tipo C e partículas com esfericidade, tamanho na ordem de submicrons características de não agregação utilizando processo contínuo de “*spray-pyrolysis*”^{*}.

^{*} “*spray-pyrolysis*” = processo no qual filme ou partículas de um material é obtido pelo impacto de um fluxo de gotículas da solução do precursor em uma tela rotatória do substrato metálico, a qual é aquecida pelo fluxo de corrente elétrica. As gotículas são produzidas em uma pequena câmara por um atomizador vibratório piezoeletrônico, localizando na base da câmara e transportadas por um fluxo de ar. (Fernández, et al., 1997)

II.2 – OBJETIVOS

- *Obtenção e caracterização de óxido de gadolínio dopado com 1, 2, 3, 4 e 5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} a partir dos correspondentes hidroxicarbonatos precipitados.
- *Estudo da influência da dopagem no diâmetro médio das partículas.

II.3 – PARTE EXPERIMENTAL

II.3.1 – Materiais e Métodos

II.3.1.a - Relação de Compostos

- Amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} precipitadas e apresentadas no Capítulo I.
- AP - Argônio de alta pureza - 99,999% - AIR LIQUIDE BRASIL. Especificações (concentração em mol): Argônio 99,999%; oxigênio < 1,0 PPM, H_2O < 2,0 PPM.
- AP - Argônio de alta pureza - 99,998% - White Martins
- Argônio AGI: Argônio gasoso industrial - AIR LIQUIDE BRASIL. Especificações (concentração em mol): Argônio 99,99%; oxigênio < 10,0 PPM, H_2O < 10,0 PPM, Total < 100,00 PPM.
- H_2/N_2 : mistura padrão de calibração de H_2 (3%) e N_2 (Q.S.) da Oxi-Paulista.
- Solução Ácida de V^{2+} em amálgama de zinco preparada a partir de metavanadato de Amônio (NH_4VO_3) p.a. - MERCK, ácido clorídrico 1 M (HCl) p.a. Merck, - ALDRICH, zinco (Zn) p.a. MERCK e óxido de mercúrio (HgO) - MERCK

II.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações

- Aparelho de Ultra-som THORNTON, modelo T14.
- Balança Analítica Mettler AE 240
- Forno Túnel Inclinável, marca EDG, modelo FT - 20/5P (90 mm diâmetro, 200 mm profundidade, 2000 Watts de potência), controlador EDGCON - 5P.

II.3.1.c – Obtenção de Óxido de Gadolínio dopado com Európio ou Térbio ($\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+}) ou nominalmente puro (Gd_2O_3)

Para obtenção dos óxidos de gadolínio puros ou dopados utilizou-se como precursores hidroxicarbonatos de gadolínio precipitados, apresentados no Capítulo I, através de decomposição de estado sólido sob atmosfera de argônio, redutora de hidrogênio ou CO, ou ar estático, como especificado na Tabela II.2, em tubo de quartzo e barquinhas de alumina. Variou-se tempo e temperatura e atmosfera para o estabelecimento das melhores condições de preparo. O fluxograma representativo da preparação de óxido puro ou dopado está na Figura II.4.

O argônio utilizado nas preparações foi passado em uma linha de purificação com frascos lavadores contendo solução ácida de Cr^{2+} em amálgama de zinco, água desionizada, solução saturada de hidróxido de bário, e torres de secagem contendo cal sodada e sílica gel com indicador, para retirada de traços de oxigênio, vapores ácidos, dióxido de carbono, e água, respectivamente.

Tabela II. 2 - Condições de obtenção de óxido de gadolínio dopado ou não com európio ou térbio trivalentes

símbolo	precursor	temperatura (°C)	tempo (h)	velocidade// aquecimento (°C/min)	atmosfera
OG1	HG12	750	2	5	argônio
OG2	HG6	900	“	“	“
OG2R	OG2	“	“	“	“
OG3	HG6	800	“	“	“
OG4	“	900	4	“	“
OG5	HG7	950	“	“	“
OG6	HG8	950	“	“	“
OG6R	OG6	“	“	“	“
OG7	HG8	900	“	30	“
OG8	“	750	“	“	“
OG8R	OG8	“	24	30	ar
OG9	HG8	“	4	30	“
OGE1	HGE1b	“	2	5	argônio
OGE1a	HGE1b	“	4	30	“
OGE2	HGE2b	“	4	30	“
OGE3	HGE3b	“	2	30	“
OGE4	HGE4b	“	4	30	“
OGE4a	HGE4	“	4	“	ar
OGE5	HGE5b	“	2	5	“
OGE5a	HGE5b	“	4	30	“
OGT1	HGT1b	“	2	5	“
OGT1a	HGT1b	“	4	30	“
OGT1ac	OGT1a	“	2	30	*Ar/CO
OGT1b	HGT1b	“	“	“	**H ₂ /N ₂
OGT5	HGT5b	“	2	5	argônio
OGT5a	HGT5b	“	4	30	“
OGT5ac	OGT5a	“	2	30	*Ar/CO
OGT5b	HGT5b	“	“	“	**H ₂ /N ₂

*Ar/CO: para gerar atmosfera redutora de CO foi colocada uma barquinha contendo carvão ativo em pó na entrada do forno tubular, dentro do tubo de quartzo e utilizou-se fluxo de Ar para o arraste do CO gerado pelo aquecimento do carvão.

** H₂/N₂: Durante a rampa de aquecimento foi utilizado fluxo de Argônio e somente após 30 minutos na temperatura de 750°C iniciou-se o fluxo redutor de uma mistura padrão de calibração de H₂ (3%) e N₂ (Q.S.) da Oxi-Paulista. Durante o resfriamento somente voltou-se a utilizar fluxo de Ar abaixo de 300°C.

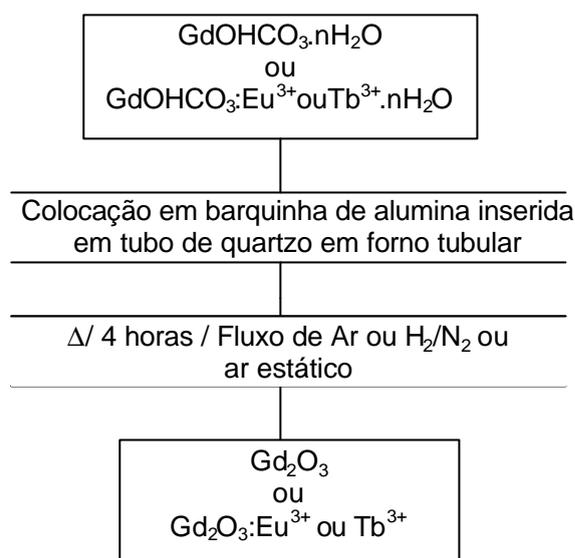


Figura II. 4 - Fluxograma representativo da preparação de Gd_2O_3 e $Gd_2O_3 \cdot Eu^{3+}$ ou Tb^{3+}

II.3.2 – Caracterização

II.3.2.a - Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó, em suporte de vidro, num difratômetro SIEMENS D500, no intervalo de 2θ de 4° a 70° , com incremento de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 ou 3 s, o que está especificado nas Figuras com os difratogramas. Utilizou-se fendas de 2,2 e 0,6 mm, radiação $K\alpha$ de Cu e monocromador de grafite.

II.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos das amostras na forma de pó, pastilhas em KBr (aproximadamente 1:90, amostra : KBr, com pressão de cerca de 10 Kbar) na região de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando-se o espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Spectrum 2000.

II.3.2.c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os equipamentos utilizados foram o Microscópio Eletrônico de Varredura TOPCON - SM-300 (Instituto de Química - UNESP), e Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss DSM 940A do "Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica" (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, operado pelo técnico F.L.C. Rangel. As amostras foram suspensas em querosene sob ação de banho de ultra-som. Colocou-se 1 gota da suspensão em suporte metálico previamente recoberto com lamínula de vidro e deixou-se secar em dessecador contendo sílica

gel. As amostras depois de secas foram metalizadas com ouro utilizando-se o *Sputter Coater* Baltec SCD 050, e observadas ao microscópio.

Para estimativa do diâmetro médio de partículas, cada amostra de óxido de gadolínio dopado ou não na forma de pó foi suspensa em querosene em duplicata. Aplicou-se o mesmo método descrito para as amostras de hidroxicarbonato, Capítulo 1, e também se utilizou um programa chamado Image Craft, o que está devidamente descrito no item referente aos resultados e discussão relativos a esta técnica.

II.3.2.d - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL)

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se o Espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de radiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e Fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As amostras sólidas na forma de pó foram colocadas em células de janelas soltas Q.S. de quartzo de 0,1 mm de espessura cada, com 0,1 mm de caminho óptico. As células contendo os pós compactados, tendo uma superfície o mais homogênea possível, foram imobilizadas em um suporte de metal e este colocado em um porta amostra no interior do compartimento apropriado no espectrofluorímetro. A detecção da radiação foi feita em ângulo de $24,5^\circ$ em relação ao feixe da radiação incidente. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho - s/r) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema de detecção óptica e eletrônica do aparelho (chamado M-CORRECT).

Em medidas realizadas à temperatura do N_2 líquido utilizou-se Dewar no qual inseriu-se a amostra em tubo selado de quartzo com parafilme.

Medidas de tempo de vida e espectros resolvidos no tempo foram feitas utilizando-se o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro, equipado com lâmpada de xenônio pulsada EG&GFX-265 (5J/pulso, $\frac{1}{2}$ largura de pulso de 3 μ s).

II.3.2.e – Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As medidas de EDX foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura TOPCON - SM-300, utilizando uma sonda PGT – Princenton Gamma-Tech (PRISM) Digital Spectrometer do I.Q. UNESP, Araraquara. Uma pequena quantidade do pó das amostras foi colocada em fita de carbono dupla face e esta aderida em suporte de níquel.

II.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.4.1- Difratomia de Raios X (DRX)

II.4.1.a – Óxido de gadolínio nominalmente puro

Os difratogramas de raios X dos produtos obtidos a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de gadolínio nominalmente puro citados na Tabela II.2 estão representados na Figura II.5. As distâncias interplanares, d_{hkl} , calculados a partir dos valores de 2θ observados encontram-se listados nas Tabela II.3. Na Tabela II.4 tem-se os valores tabelados de d_{hkl} para as diferentes formas cristalinas da fase Gd_2O_3 .

As amostras não dopadas de óxido de gadolínio foram obtidas com o objetivo de estabelecer-se as melhores condições de preparação dos óxidos dopados. Comparando-se os resultados experimentais da Tabela II.3 com os dados da literatura, Tabela II.4, conclui-se que todas as decomposições térmicas a partir de hidroxicarbonato resultam na formação de óxido de sistema cristalino cúbico. Portanto, com relação à variação nas condições de preparação, constata-se que nem temperatura, nem tempo de decomposição e nem velocidade de aquecimento influenciam na formação da fase. Pode-se apenas verificar que, com o aumento no tempo de aquecimento total das amostras, aparentemente há uma maior definição e intensidade dos picos de difração, que provavelmente indica o aumento de cristalinidade no sistema.

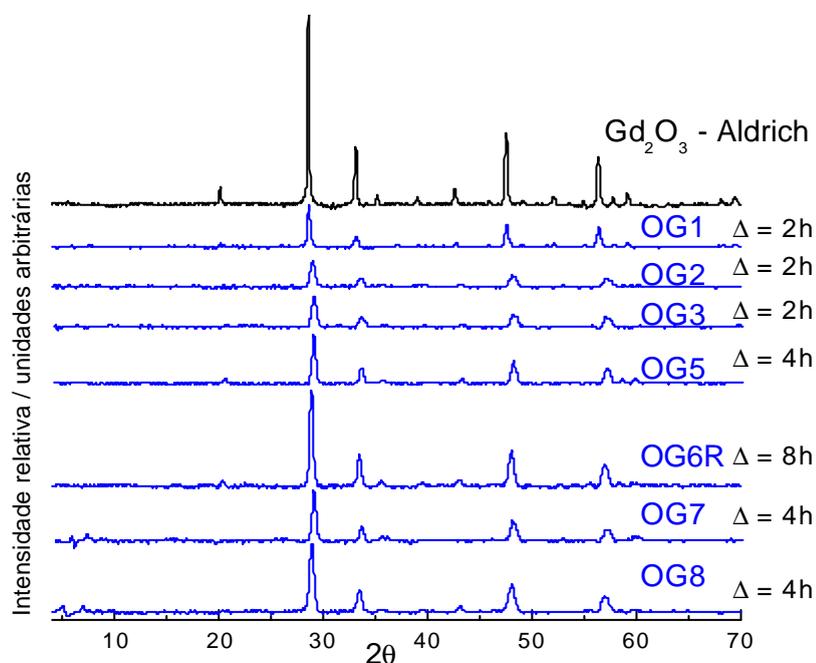


Figura II.5 - Difratomias de raios X obtidas de amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de gadolínio não dopado, citadas na Tabela II.2, medidos com tempo de integração de 1 s. O tempo de aquecimento total de cada amostra está indicado na Figura.

Tabela II.3 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas dos produtos de decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidroxicarbonato não dopado.

OG1		OG2		OG3		OG5		OG6R		OG7	
d_{hkl} Å	I/I _o										
4,3889	08	3,0720	100	4,3501	05	4,3522	08	4,3523	07	4,3660	07
3,1102	100	2,6596	37	3,0820	100	3,0833	100	3,0843	100	3,6718	03
2,6943	30	2,0882	06	2,6695	30	2,6707	34	2,6717	33	3,0891	100
2,1124	08	1,6083	31	2,2821	05	2,5203	05	2,5190	06	2,6751	32
1,9728	04			2,0954	07	2,0965	11	2,2828	03	2,5319	06
1,9076	54			1,8899	41	1,8904	47	2,0975	08	2,2861	04
1,7510	05			1,6123	31	1,6128	34	1,8907	41	2,1010	05
1,6645	05					1,5769	04	1,8344	02	1,8939	43
1,6276	47					1,5454	07	1,7346	04	1,7369	05
1,5911	05							1,6501	03	1,6145	28
1,5574	09							1,6132	27	1,5473	05
1,3501	06							1,5784	04		
								1,5456	03		

Tabela II.4 - Principais valores de d_{hkl} da literatura das diferentes formas de Gd₂O₃, assim como de uma amostra do óxido reagente da Aldrich.

*Gd ₂ O ₃ (PDF 42-1465)		**Gd ₂ O ₃ (PDF 43-1015)		***Gd ₂ O ₃ (PDF 43-1014)		Gd ₂ O ₃ (Aldrich)	
d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
5,9400	06	3,4020	19	5,4070	<1	4,402	09
3,9920	06	3,1580	91	4,4140	05	3,116	100
3,4340	05	3,0330	90	3,1210	100	2,886	01
3,4080	16	2,9650	96	2,8900	01	2,699	31
3,1670	71	2,8750	60	2,7030	32	2,545	05
3,0400	77	2,8370	<1	1,9742	01	2,303	04
2,9700	100	2,8220	98	1,9115	35	2,203	01
2,8780	60	2,7550	100	1,8544	01	2,119	07
2,8300	81	2,3070	18	1,7541	02	1,973	02
2,7610	77	2,1930	17	1,7097	01	1,909	37
2,3130	12	2,1310	53	1,6685	02	1,852	02
2,1990	16	2,0690	01	1,6301	13	1,753	05
2,1350	37	1,9765	01	1,5943	03	1,707	01
1,9176	36	1,9137	58	1,5607	05	1,667	02
1,7016	28	1,6976	39	1,4449	01	1,629	25
1,6665	18	1,6637	17	1,3516	03	1,593	04
1,5731	10	1,5708	17			1,560	06
1,5414	15	1,5371	20			1,528	01
1,4389	04	1,4375	06			1,471	01
1,3626	02	1,3606	02			1,444	02
						1,372	03
						1,351	04

* Gd₂O₃: Sistema monoclinico, grupo espacial C2/m (12), a:14,095(2), b:3,5785(1) e c: 8,7692(6) (1990).

** Gd₂O₃: Sistema monoclinico, grupo espacial C2/m (12), a: 14,061, b: 3,566 e c: 8,76 (1991).

*** Gd₂O₃: Sistema cúbico, grupo espacial Ia3 (206), a: 10,813 (1991).

Desta forma, óxido de gadolínio cúbico é obtido independentemente das condições de síntese testadas, porém com um deslocamento de aproximadamente 0,02 Å das distâncias interplanares entre a amostra não dopada e o óxido cúbico indexado na literatura para valores menores. Este deslocamento será discutido mais detalhadamente no decorrer deste item.

A partir destes resultados e também da análise dos espectros vibracionais na região do IV, os quais estão discutidos no próximo item, pode-se estabelecer duas condições básicas para a obtenção dos óxidos dopados: temperatura de 750°C e tempo de 2 ou 4 horas com velocidade de aquecimento de 5 ou 30 min. Como a formação da fase é observada em ambas condições, escolheu-se a temperatura menor para preparação dos óxidos dopados, de forma que o método seja vantajoso quanto ao gasto de energia.

II.4.1.b – Óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+}

Os difratogramas de raios X obtidos das amostras resultantes do produto de decomposição de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com Eu^{3+} estão na Figura II.6. Na Tabela II.5 estão listados os valores das distâncias interplanares calculados para cada amostra dopada, incluindo os valores das amostras OG8 e OG8R nominalmente puras para comparação.

Analisando-se os dados da Tabela II.5 e comparando-se com os valores da literatura da Tabela II.4, confirma-se a preparação de óxido de gadolínio com sistema cristalino cúbico para todos os casos. Como mencionado no item anterior, observa-se um deslocamento para valores menores de aproximadamente 0,02 Å das distâncias interplanares entre a amostra não dopada e as amostras de óxido de gadolínio dopado com európio. Tentou-se investigar se esta distorção observada na rede poderia ser revertida sob efeito de temperatura e de tempo, aquecendo-se a amostra OG8 por 24 horas à 800°C em atmosfera de ar, resultando na amostra OG8R. No entanto, os valores de d_{hkl} permanecem inalterados. Apenas para demonstrar que o deslocamento não está relacionado à calibração do equipamento ou à preparação da amostra, repetiu-se o difratograma misturando-se um padrão, no caso NaCl, e não se observa nenhum deslocamento com relação a este padrão.

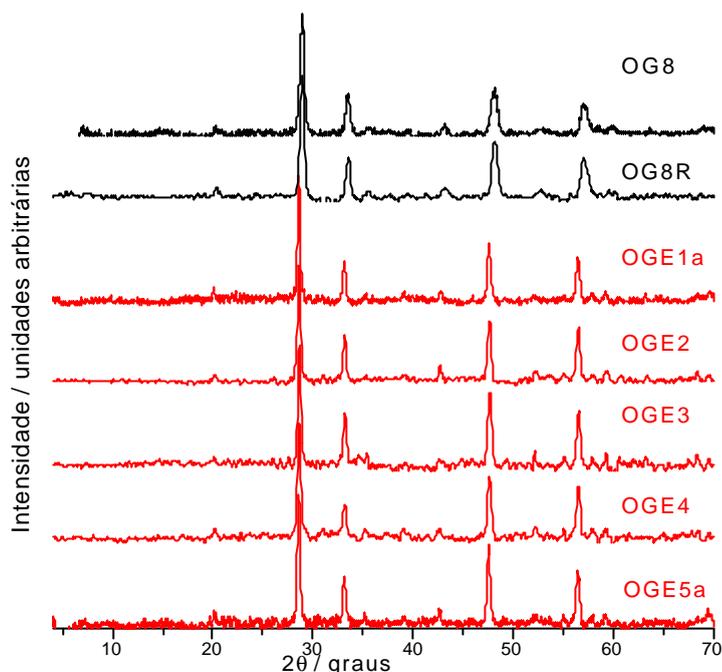


Figura II.6 - Difratomogramas de raios X obtidos com tempo de integração de 1s das amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidróxido de gadolínio dopado com európio, assim como das amostras nominalmente puras OG8 e OG8R, todas descritas na Tabela II.2.

Tabela II.5 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir difratogramas dos produtos da decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidróxido de gadolínio dopado com európio.

OG8		OG8R		OGE1a		OGE2		OGE3		OGE4		OGE5a	
d_{hkl} Å	I/I_0	d_{hkl} Å	I/I_0	d_{hkl} Å	I/I_0	d_{hkl} Å	I/I_0						
4,3708	04	4,3521	11	4,4132	08	4,3660	10	4,3671	59	4,3720	17	4,3996	07
3,6216	02	3,6405	07									3,6326	05
												3,3961	07
3,0864	100	3,0880	100	3,1195	100	3,1165	100	3,2203	20	3,1195	100	3,1222	100
		2,8393	09					2,9293	18				
						2,8783	14						
2,6752	34	2,6704	38	2,7025	35	2,6966	42	2,7031	40	2,6989	37	2,7031	35
								2,5950	18				
2,5275	04	2,5248	10	2,5469	05	2,5532	10	2,5379	20	2,5417	17	2,5525	04
										2,4092	12		
2,2780	04			2,3070	06	2,3059	10			2,3074	15	2,3041	04
2,0978	07	2,0948	12	2,1159	08	2,1150	16	2,1223	19	2,1165	54	2,1219	10
1,8912	40	1,8899	50	1,9105	51	1,9096	64	1,9065	54	1,9120	17	1,9118	57
		1,7359	10	1,7560	04	1,7467	13	1,7509	18	1,7500	19	1,7532	04
						1,6683	14	1,6668	20	1,6665	19	1,6678	06
1,6160	25	1,6144	40	1,6268	41	1,6298	54	1,6287	57	1,5571	23	1,6301	45
1,5765	03			1,5937	06	1,5913	14	1,5947	21			1,5945	06
1,5436	03	1,5382	13	1,5607	09	1,5580	17	1,5574	25			1,5609	07
						1,5264	14	1,5290	22				
1,3642	02			1,4707	04	1,4659	16	1,4713	20				
						1,3712	17	1,3723	25	1,3703	17	1,3523	06
				1,3502	04	1,3539	18	1,3515	21				

Para melhorar a qualidade dos dados e auxiliar na investigação da origem do deslocamento observado nas distâncias interplanares de amostras de óxido de gadolínio nominalmente puro, repetiu-se os difratogramas de amostras de óxido de

gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} utilizando-se um tempo de integração maior de 3 s. Neste caso, a amostra de óxido de gadolínio nominalmente puro utilizada para comparação é a amostra OG9. Esta amostra foi obtida a partir do precursor hidroxicarbonato nas mesmas condições de tempo e de temperatura de decomposição, porém em atmosfera de ar para evidenciar a não influência da atmosfera de preparação. Na Tabela II.6 estão listadas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas, Figura II.7, obtidos para estas amostras. Como esperado, a amostra OG9 apresenta distâncias interplanares com valores menores do que as da fase indexada na literatura, reproduzindo os dados anteriores.

Dentre os fatores os quais poderiam resultar em deslocamentos de planos de difração, aqueles relacionados à calibração do equipamento ou ao acondicionamento da amostra para a medida já foram descartados. As condições experimentais de preparação do óxido, por sua vez, ou seja, a influência do tempo e da temperatura de aquecimento, já está devidamente discutida no item anterior, II.4.1.a. Neste caso, é verificado que mesmo com a variação da temperatura de preparação, 750, 800, 900 e 950°C, observa-se em todos os casos o deslocamento nos valores das distâncias interplanares.

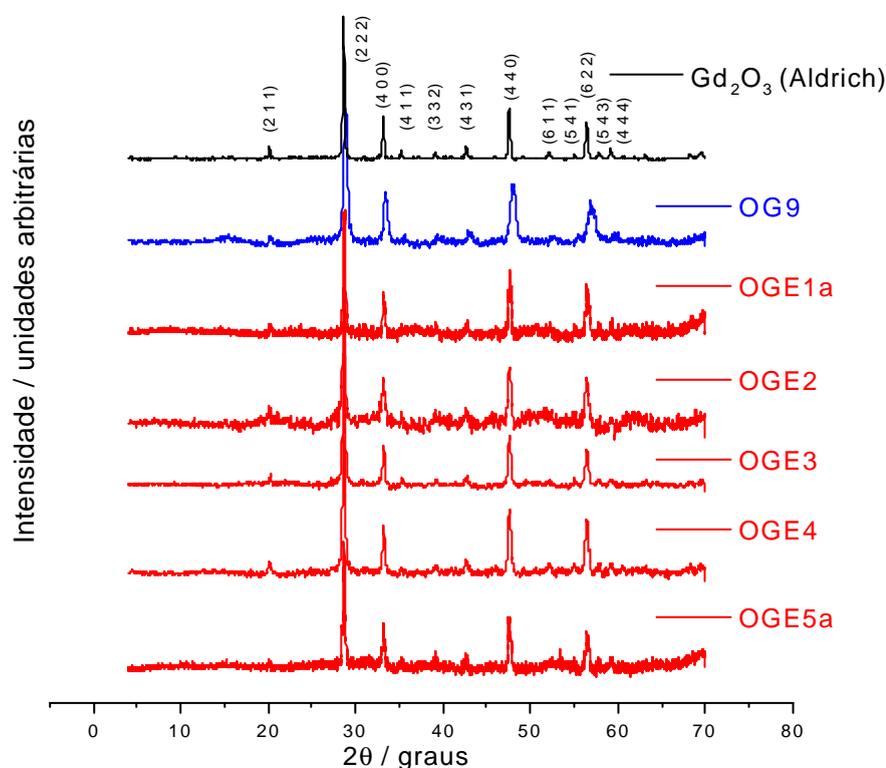


Figura II.7 - Difratogramas de raios X de amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} obtidos com tempo de integração de 3 s.

Tabela II.6 - Valores de d_{hkl} da literatura de Gd_2O_3 , e calculados dos difratogramas das amostras de óxido de gadolínio preparadas a partir da decomposição de hidroxicarbonato apresentadas na Figura II.7.

h k l	* Gd_2O_3 (PDF 43-1014)		Gd_2O_3 (Aldrich)		OG9		OGE1a	
	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
2 0 0	5,4070	<1						
2 1 1	4,4140	05	4,402	09	4,3789	12	4,3825	11
2 2 2	3,1210	100	3,116	100	3,0906	100	3,1083	100
3 2 1	2,8900	01	2,886	01				
4 0 0	2,7030	32	2,699	31	2,6768	42	2,6958	37
4 1 1	2,5490	03	2,545	05	2,5126	14	2,5412	11
3 3 2	2,3050	02	2,303	04	2,2889	13	2,2947	12
4 2 2	2,2070	<1	2,203	01				
1 3 4	2,1210	04	2,119	07	2,1037	15	2,1134	15
1 2 5	1,9742	01	1,973	02			1,9687	12
4 4 0	1,9115	35	1,909	37	1,8942	49	1,9066	52
4 3 3	1,8544	01	1,852	02			1,8476	12
6 1 1	1,7541	02	1,753	05	1,7387	14	1,7483	14
0 2 6	1,7097	01	1,707	01				
1 4 5	1,6685	02	1,667	02			1,6659	15
6 2 6	1,6301	13	1,629	25	1,6156	38	1,6280	43
6 3 1	1,5943	03	1,593	04			1,5945	15
4 4 4	1,5607	05	1,560	06	1,5417	17	1,5575	18
5 4 3	1,5292	01	1,528	01				
6 3 3	1,4715	01	1,471	01			1,4665	11
6 4 2	1,4449	01	1,444	02			1,4372	10
1 5 6	1,3733	01	1,372	03				
8 0 0	1,3516	03	1,351	04			1,3517	14
h k l	OGE2		OGE3		OGE4		OGE5a	
	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
2 0 0	5,9081	08						
2 1 1	4,4003	16	4,3850	14	4,4043	13	4,3950	09
2 2 2	3,1131	100	3,1107	100	3,1144	100	3,1121	100
4 0 0			2,6958	35	2,6970	43	2,6974	41
4 1 1	2,5412	23	2,5405	14	2,5412	13	2,5412	12
3 3 2	2,3005	22	2,2954	11	2,2947	14	2,3064	11
1 3 4	2,1183	24	2,1156	13	2,1183	18	2,1134	14
1 2 5							1,9399	12
4 4 0	1,9084	57	1,9085	43	1,9087	55	1,9093	53
6 1 1	1,7613	26	1,7515	12	1,7483	17	1,7515	12
0 2 6							1,7106	12
1 4 5	1,6717	26	1,6671	14	1,6659	18	1,6659	14
6 2 6	1,6297	49	1,6283	33	1,6285	52	1,6286	40
6 3 1	1,5919	28	1,5928	13	1,5919	20	1,5978	14
4 4 4	1,5564	27	1,5574	12	1,5599	19	1,5578	18
5 4 3							1,5298	12
6 3 3			1,4700	12				

* Gd_2O_3 : Sistema cúbico, grupo espacial Ia3 (206), a: 10,813 (1991).

Já a influência ou não do tempo de aquecimento foi testada com o reaquecimento da amostra OG8 por 24 horas a 800°C, e verifica-se um estreitamento dos perfis de difração, mas com a permanência do deslocamento dos planos. Portanto as condições experimentais envolvidas na decomposição de hidroxicarbonato a óxido não são responsáveis por este deslocamento.

Outro fator poderia ser a proveniência do óxido de gadolínio, ou seja, o método de preparação quanto ao tipo de precursor. Para verificar, então, se esta

alteração nas distâncias interplanares é independente ou não do tipo de método empregado, no caso hidroxicarbonatos obtidos via precipitação homogênea a partir da termólise de uréia, comparou-se os dados com outro método de precipitação. Flor, 1998, em seu trabalho de monografia desenvolveu o estudo de alguns métodos alternativos para a preparação do cintilador oxiortossilicato de gadolínio dopado com cério. Para obtenção dos precursores puros e dopados com cério, utilizou-se precipitação via oxalato de gadolínio. Desta forma, mediu-se os difratogramas de raios X de amostras obtidas a partir da decomposição térmica de oxalato de gadolínio nominalmente puro e dopado com 1% de cério, a 800°C, duas horas, em atmosfera de ar. Os oxalatos, por sua vez, foram precipitados através do aquecimento entre 80 e 90° de soluções dos cloretos de gadolínio e de cério preparadas a partir dos reagentes comerciais da Aldrich, Gd_2O_3 99,9% e $CeCl_3$ 99,999%, adicionando lentamente solução aquosa de ácido oxálico (3% Merck) sob agitação mecânica constante. As distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas destas amostras representados na Figura II.8 estão listadas na Tabela II.7.

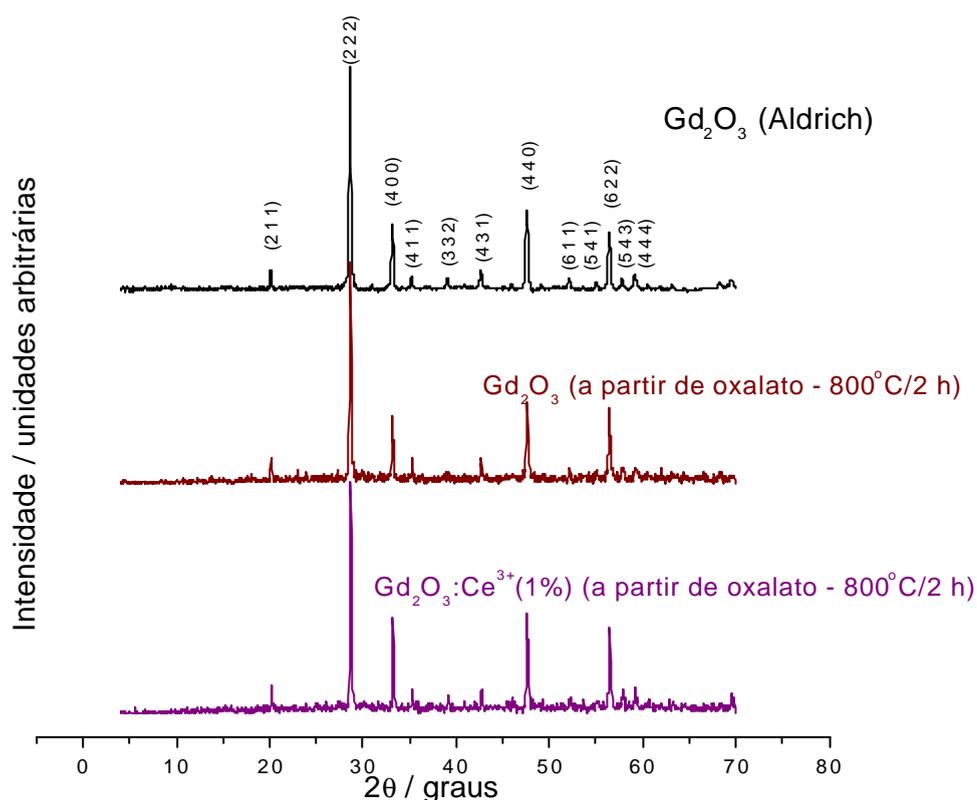


Figura II.8 - Difratogramas de raios X das amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com Ce^{3+} a partir da decomposição térmica de oxalato a 800°C, duas horas (Flor, 1998).

Tabela II.7 - Valores de d_{hkl} da literatura de Gd_2O_3 , e das amostras de óxido de gadolínio preparadas a partir da decomposição de oxalatos (Flor, 1998).

h k l	Gd_2O_3 (PDF43-1014)		Gd_2O_3 (Aldrich)		* Gd_2O_3		* $Gd_2O_3:Ce^{3+}1\%$	
	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
2 0 0	5,4070	<1						
2 1 1	4,4140	05	4,402	09	4,3952	10	4,3878	10
2 2 2	3,1210	100	3,116	100	3,1121	100	3,1071	100
3 2 1	2,8900	01	2,886	01	2,8864	04	2,8235	05
4 0 0	2,7030	32	2,699	31	2,6975	29	2,6923	42
4 1 1	2,5490	03	2,545	05	2,5431	08	2,5385	11
3 3 2	2,3050	02	2,303	04			2,2985	08
4 2 2	2,2070	<1	2,203	01	2,2017	04	2,2001	04
1 3 4	2,1210	04	2,119	07	2,1174	11	2,1147	12
1 2 5	1,9742	01	1,973	02			1,9687	06
4 4 0	1,9115	35	1,909	37	1,9082	37	1,9069	44
4 3 3	1,8544	01	1,852	02	1,8491	05	1,8471	06
6 1 1	1,7541	02	1,753	05	1,7516	07	1,7484	07
0 2 6	1,7097	01	1,707	01			1,7058	04
1 4 5	1,6685	02	1,667	02	1,6654	06	1,6628	06
6 2 6	1,6301	13	1,629	25	1,6282	28	1,6273	35
6 3 1	1,5943	03	1,593	04	1,5920	08	1,5913	10
4 4 4	1,5607	05	1,560	06	1,5564	07	1,5584	09
5 4 3	1,5292	01	1,528	01			1,5269	06
6 3 3	1,4715	01	1,471	01			1,4693	06
6 4 2	1,4449	01	1,444	02				
1 5 6	1,3733	01	1,372	03	1,3714	04		
8 0 0	1,3516	03	1,351	04	1,3499	04	1,3509	07

* óxidos obtidos a partir da decomposição térmica a 800°C, duas horas de seus oxalatos. (Flor, 1998).

Observa-se nos difratogramas das amostras de óxido de gadolínio preparadas a partir de oxalato, Figura II.7, que não há deslocamento nas distâncias interplanares com relação aos valores indexados na literatura. Portanto a contração dos planos atômicos do óxido de gadolínio pode ser dependente do método de precipitação para preparação do precursor.

Uma última hipótese que poderia explicar a causa dos deslocamentos dos planos seria o aparecimento de defeitos decorrentes de não estequiometria ou outros defeitos de rede ou pontuais. No caso de não estequiometria, esta possibilidade não é provável, já que o íon Gd^{3+} pela sua configuração semi-preenchida, não se reduz e nem se oxida. Já no caso do óxido de gadolínio dopado com Ce^{3+} mencionado na Tabela II.7 e Figura II.8, é possível a formação de Ce^{3+} e Ce^{4+} , com composições intermediárias que poderiam resultar em um composto não estequiométrico. No entanto, também neste caso, não se observa deslocamento dos planos. Os defeitos de rede ou pontuais, por outro lado, podem ser gerados por vacâncias ou pela presença de impurezas no sistema, e como todos os planos sofreram deslocamento, seria um defeito do tipo homogêneo. Vacâncias de oxigênio foram consideradas em Y_2O_3 por Jollet, et al., 1991, e demonstradas por cálculos teóricos e por medidas experimentais de espectros de absorção de raios X na banda

k de Y e de O e por XPS. No entanto as vacâncias de oxigênio foram produzidas por aquecimento do óxido a 1770°C por 2 a 10 horas. Normalmente as impurezas mais comuns encontradas em óxido de gadolínio são outras terras-raras, e no caso do óxido de gadolínio cúbico indexado na literatura (PDF 43-1014) especificamente, é citado que existe a presença de menos que 0,1% de Eu^{3+} e Sm^{3+} e traços de Tb^{3+} . Európio e samário são maiores do que o íon gadolínio, a presença deles poderia causar uma expansão da cela unitária, refletindo no aumento dos planos de difração nos resultados da literatura. Ao incluir-se európio na composição do óxido para preparação das amostras dopadas a partir de hidroxicarbonato, as distâncias interplanares apresentam-se idênticas à da fase descrita na literatura (ver novamente Tabela II.6). Este fato sugere então que na fase indexada na literatura a presença de outras terras-raras resulta no aumento na cela unitária do composto.

Após todas estas considerações e argumentações, pode-se concluir que dentre os fatores citados apenas o método de precipitação para preparação do precursor poderia resultar na explicação do deslocamento dos planos, de duas formas. A primeira seria em termos do mecanismo de formação de um óxido com características estruturais diferentes, ou seja, como são obtidas partículas com tamanho reduzido da ordem de 100 nm, sua área superficial é alta, e a superfície pode conter grupos hidroxilas substituindo íons óxido que justificariam a presença de vacâncias de gadolínio para a manutenção da eletroneutralidade. Apesar da presença de hidroxilas no óxido tratado termicamente não ser detectada por IV, pode ter ocorrido o aparecimento de vacâncias que são compensadas por vacâncias de oxigênio durante o aquecimento. Portanto, o óxido de gadolínio preparado a partir de hidroxicarbonato pode apresentar vacâncias de cátions e de ânions que resultariam na diminuição das distâncias interplanares.

A outra forma de explicar este fato está relacionado ao método de precipitação resultar em um composto com menor contaminação de outros lantanídeos. O óxido de gadolínio nominalmente puro neste trabalho é preparado a partir da dissolução do óxido comercial para formação do cloreto, posterior precipitação homogênea com velocidade controlada pela liberação lenta de carbonato no meio através da decomposição da uréia, e por fim decomposição do hidroxicarbonato. É um processo que resulta na purificação do material de partida. Já na preparação de óxidos a partir da decomposição de oxalato, apesar da precipitação deste precursor também ser utilizada para purificação de materiais, o processo envolve uma nucleação rápida por saturação do meio com ácido oxálico,

portanto gerando partículas grandes e com possibilidade de arraste de outros íons em solução.

Para uma investigação mais aprofundada dos produtos obtidos a partir de hidroxicarbonato ou oxalato com ou sem dopagem, fez-se um estudo utilizando-se o método de Rietveld para simulação dos difratogramas e determinação dos parâmetros de rede. Uma discussão mais detalhada deste método está apresentada no Anexo 4.

As condições de coleta dos dados para os difratogramas, método do pó, representados nas Figuras II.7 e II.8, Tabela II.7, estão especificadas na Tabela II.8.

Para o refinamento utilizou-se o programa DBWS-9807 (Young et al., 1998) o qual é uma atualização da versão DBWS-9411, descrita por Young et al., 1995. O refinamento para todos os óxidos de gadolínio foi iniciado partindo-se do modelo de estrutura cristalina para a estrutura cúbica do tipo C do Gd_2O_3 obtido a partir do Powder Diffraction File PDF 43-1014: grupo espacial $Ia\bar{3}$, $a = 10.813$, posições atômicas para for Gd1 em 8b, Gd2 em 24d com $x = -0.03243$, e O em 48e com $x = 0.391$, $y = 0.1518$, e $z = 0.37545$ e deslocamento atômico isotrópico $B = 0.25$ (Gd1), $B = 0.21$ (Gd2), e $B = 0.5$ (O). O refinamento foi realizado para os parâmetros de cela unitária, para largura total a meia altura, *FWHM* (*full-width-at-half-maximum*), assim como para a posição atômica. Os deslocamentos atômicos foram fixos nos valores da literatura. Os parâmetros finais do refinamento de Rietveld estão resumidos na Tabela II.9 e na Figura II.9 estão representados dois exemplos dos gráficos de Rietveld obtidos. Na Tabela II.10 estão listados os parâmetros de estrutura derivados do refinamento de Rietveld tanto das amostras dopadas como não dopadas de óxido de gadolínio.

Apesar da qualidade dos dados em termos de R_e , $R_e > 20\%$, não ser ideal, foi possível conseguir parâmetros de cela unitária razoavelmente bons para observar uma significativa diferença entre as amostras não dopadas preparadas a partir de hidroxicarbonato e as demais. A diferença com relação aos valores de *FWHM* entre amostras dopadas e não dopadas foi considerada somente para avaliar diferenças em tamanho de cristalito. Assim, analisando os gráficos representados na Figura II.10, observa-se que a amostra não dopada a partir de hidroxicarbonato, OG9, deve apresentar o menor tamanho de cristalito e grande presença de defeitos e a amostra não dopada a partir de oxalato, o maior tamanho de cristalito. Desta forma, a presença do íon európio como dopante tende a aumentar o tamanho de cristalito

quando hidroxicarbonato de gadolínio monodisperso é utilizado como precursor para o preparo do óxido correspondente.

Na Tabela II.9, os parâmetros de cela unitária a , V and d_x , indicam a contração da cela unitária do óxido de gadolínio nominalmente puro obtido a partir do precursor hidroxicarbonato. Esta contração dos planos, discutida anteriormente e confirmada aqui, também pode estar relacionada com o grau de cristalinidade discutido anteriormente. Desta forma, a fonte do óxido de gadolínio, ou seja, o método de preparação relacionado ao tipo de precursor, deve realmente ter um papel fundamental na contração dos planos. Os dados de difração de raios X do óxido preparado a partir de oxalato não apresentam deslocamento nas distâncias interplanares e seus parâmetros de rede são idênticos aos valores da literatura indexados. Observando-se a Figura II.10, o óxido a partir de oxalato apresenta o maior grau de cristalinidade. Assim, a contração dos planos atômicos do óxido de gadolínio deve ser dependente do método de precipitação do precursor em termos do mecanismo de formação de um óxido com características estruturais diferentes.

Tabela II.8 – Condições para coleta dos difratogramas de raios X, método do pó

Tipo de radiação, fonte	raios X, Cu
Potência do instrumento	45 kV, 35 mA
Goniômetro	SIEMENS D5000 com monocromador de grafite secundário
Detector	Cintilador
Fenda divergente	2 mm
Fenda de recepção	0.6 mm
Fenda de espalhamento	2 mm
Temperatura	25°C
Forma do espécimen	Pó compactado horizontalmente em um porta amostra do difratômetro
Intervalo de 2θ	4° – 70°
Incremento	0.02° (2θ)
Tempo de integração	3 s

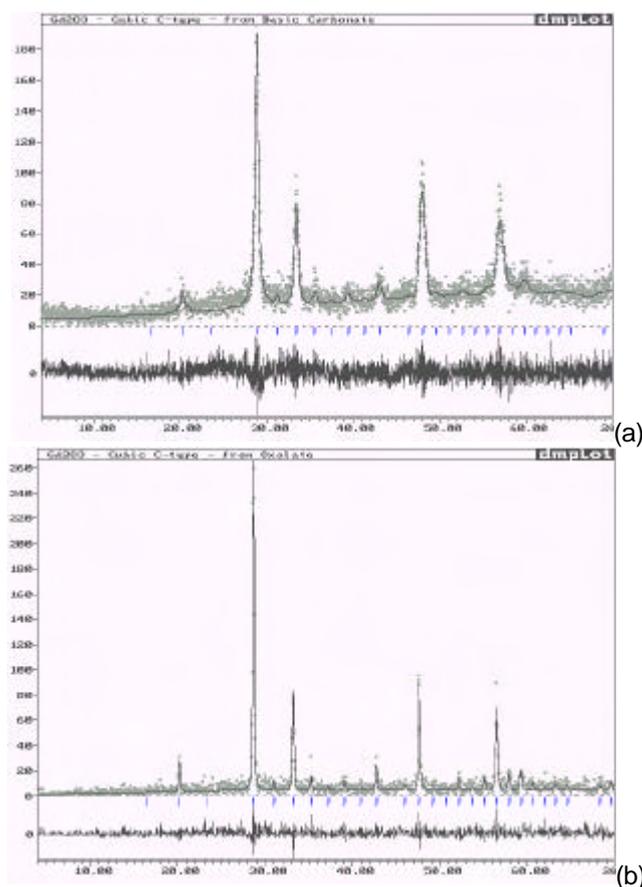


Figura II.9 - Gráficos de Rietveld finais para amostras (a) óxido de gadolínio nominalmente puro preparado a partir de hidroxicarbonato , OG9 e (b) óxido de gadolínio nominalmente puro preparado a partir de oxalato. Os gráficos das amostras dopadas com európio apresentam formas similares. A linha pontilhada na forma de pontos representa os dados observados, enquanto que o padrão calculado está representado na forma de linha contínua; a linha mais abaixo é a diferença entre as intensidades calculadas mínimas observadas. Os traços verticais indicam as posições calculadas para as reflexões de Bragg.

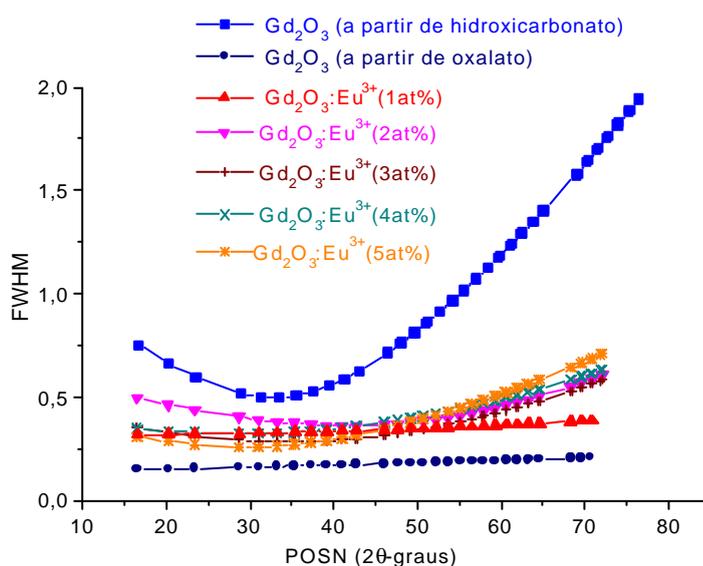


Figura II.10 – Gráficos de *FWHM* (*full-width-at-half-maximum*) versus *POSN* (posição de 2θ para cada plano de difração) obtidos a partir do refinamento de Rietveld para amostras não dopadas de óxido de gadolínio preparadas a partir de hidroxicarbonato, OG9 e a partir de oxalato, assim como amostras dopadas com európio em diferentes concentrações preparadas a partir de hidroxicarbonato.

Tabela II.9 – Parâmetros de refinamento de Rietveld e fatores de estrutura, Young and Wiles, 1982, de amostras preparadas de óxido de gadolínio dopado ou não com európio trivalente.

	OG9*	Gd ₂ O ₃ **	OGE1a	OGE2
a (Å)	10.722(4)	10.817(2)	10.820(2)	10.819(4)
V (Å) ³	1232.7(8)	1265.6(5)	1266.5(4)	1266.3(9)
d _x (g/cm ³)	7.814	7.610	7.605	7.474
^a R _P (%)	18.31	29.82	20.60	19.79
^b R _{WP} (%)	24.97	39.84	27.84	26.20
^c R _E (%)	21.93	34.49	25.85	22.72
^d S=R _{WP} /R _E	1.14	1.15	1.08	1.15
^e d-W D	1.72	1.57	1.76	1.54
N ^o . de observações	3301	1321	3301	3301
N ^o . de parâmetros	16	16	16	16

	OGE3	OGE4	OGE5a
a (Å)	10.825(2)	10.820(2)	10.820(3)
V (Å) ³	1268.3(5)	1266.8(5)	1266.7(5)
d _x (g/cm ³)	7.594	7.603	7.604
R _P (%)	17.37	18.77	22.17
R _{WP} (%)	23.13	25.67	29.32
R _E (%)	19.63	22.48	26.82
S=R _{WP} /R _E	1.18	1.14	1.09
^a d-W D	1.43	1.79	1.62
N ^o . de observações.	3301	3301	3301
N ^o . de parâmetros.	16	16	16

$$^a R_p = \sum |y_{io} - y_{ic}| / (\sum y_{io})$$

$$^b R_{wp} = \left[\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2}$$

$$^c R_E = \left[(N - P) / (\sum w_i y_{io}^2) \right]^{1/2};$$

$$^d \text{GoF} = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / (N - P) = (R_{wp} / R_E)^2$$

^eDurbin-Watson statistic, d, (Hill and Flack, 1987) .

$$d = \left(\sum_{i=2}^N (Y_i - Y_{i-1})^2 \right) / \sum_{i=1}^N Y_i^2$$

onde $D y_i = w_i (y_{io} - y_{ic})$

* Gd₂O₃ a partir de hidroxicarbonato

**Gd₂O₃ a partir de oxalato

$y_{io} y_{ic} \Rightarrow$ intensidades observada e calculada;

N \Rightarrow número de observações estatísticas independentes

P \Rightarrow número de parâmetros dos mínimos quadrados

w \Rightarrow peso = 1/ y_{io}

II.4.1.c – Óxido de gadolínio dopado com Tb³⁺

Os resultados referentes às amostras dopadas com Tb³⁺ estão apresentados na Figura II.11 e Tabela II.10. Pode-se observar que houve a formação da fase óxido com estrutura cúbica, e sem os deslocamentos presentes nas amostras não dopadas, mesmo variando-se o tempo de aquecimento e a velocidade. Foram testadas diferentes atmosferas para as amostras contendo Tb³⁺ por terem apresentado coloração amarela, dopadas com 1%, e marrom clara, dopadas com 5%. Esta coloração indica a presença de Tb⁴⁺, portanto estabilização do térbio neste estado de oxidação ao invés de somente Tb³⁺, o qual possui as propriedades luminescentes desejadas. As atmosferas redutoras de CO e H₂ foram utilizadas na tentativa de estabilização somente de Tb³⁺, porém em todos os casos obteve-se amostras com coloração ainda amarela e marrom. No caso da amostra com 5% a

coloração é mais escura devido a presença de Tb³⁺ em maior quantidade do que com relação a amostra dopada com 1%. Em termos de formação da fase, a presença ou não de atmosfera redutora também não resultou em alterações significativas.

Tabela II.10 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas, Figura II.11, dos produtos da decomposição térmica a alta temperatura de amostras de hidroxicarbonato dopado com Tb³⁺ e relacionadas na Tabela II.2.

OGT1a		OGT1ac		OGT1b		OGT5a		OGT5ac		OGT5b	
d_{hkl} Å	I/I _o										
		5,2170	02					4,7399	04		
4,3933	06	4,4136	05	4,4159	06			4,4206	10	3,9592	05
		3,7880	03	3,5469	03						
3,1129	100	3,1181	100	3,1171	100	3,1110	100	3,1201	100	3,1190	100
2,6973	32	2,7018	31	2,7010	33	2,6966	36	2,7014	34	2,7032	33
2,5432	04	2,5448	03	2,5471	07			2,5453	07		
2,2984	04	2,3050	04					2,3025	03		
2,1164	06	2,1183	08	2,1209	08	2,1190	09	2,1239	11	2,1219	07
1,9080	51	1,9105	48	1,9100	10	1,9073	60	1,9105	53	1,9101	54
1,7497	04	1,7531	04	1,7538	07			1,7533	07	1,7513	06
1,6666	03	1,6661	03	1,6694	05			1,6680	05	1,6666	05
1,6278	37	1,6292	32	1,6299	46	1,6275	53	1,6297	40	1,6293	47
1,5917	05	1,5926	04	1,5945	07	1,5917	06	1,5949	06	1,5937	09
1,5593	09	1,5597	05	1,5599	09	1,5573	10	1,5602	08	1,5588	08
				1,4715	003					1,5289	05
1,3510	03	1,3511	05	1,3522	04			1,3499	04	1,3510	07

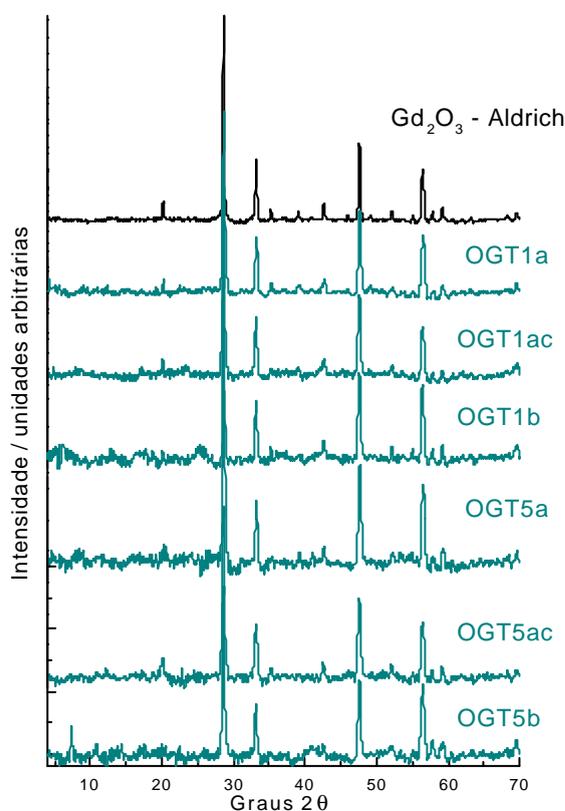


Figura II.11 - Difratogramas de raios X obtidos das amostras preparadas a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonatos de gadolínio dopado com diferentes concentrações de ou Tb³⁺ e, relacionadas na Tabela II.2

II.4.2- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV

II.4.2.a – Óxido de gadolínio nominalmente puro

Na Figura II.12 estão os espectros na região do IV obtidos das amostras preparadas de óxido de gadolínio não dopado com o objetivo de se estabelecer as condições mais favoráveis para a preparação dos óxidos dopados, como mencionado no item II.4.1. Incluiu-se também o espectro do óxido comercial.

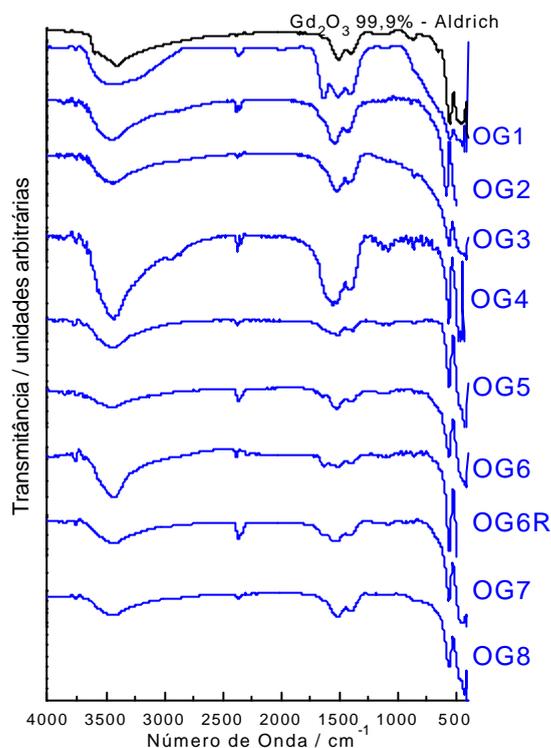


Figura II.12 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos produtos preparados a partir da decomposição térmica de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio relacionadas na Tabela III.2.

De um modo geral, observa-se em todos os casos a presença na região entre 1600 e 1400 cm^{-1} de uma banda desdobrada em três e atribuída à presença do íon carbonato. As atribuições de modos vibracionais do íon carbonato estão apresentadas no capítulo I, item I.4.5, Tabelas I.9 a I.11. Mesmo aumentando-se tempo, temperatura e velocidade de aquecimento, ainda detecta-se esta espécie. Por se tratar de um composto susceptível à absorção de CO_2 , também presente no ar atmosférico, e pelo óxido comercial também possuir esta contaminação, considera-se a temperatura mais baixa de decomposição (750°C) e o tempo maior de 4 horas como as condições preferenciais para preparação de óxidos dopados, corroborando com os dados de difratometria de raios X. Abaixo de 600 cm^{-1} , os modos vibracionais observados são característicos do estiramento do grupo Gd-O, em especial a banda fina em torno de 560 cm^{-1} . Esta vibração é particularmente

importante na identificação desta fase em sistemas com misturas de compostos que estão discutidos nos capítulos posteriores.

II.4.1.c – Óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+}

Na Figura II.13 estão representados espectros representativos de amostras de óxido de gadolínio dopadas com Eu^{3+} , além dos espectros das amostras dopadas com Tb^{3+} e descritas na Tabela II.2.

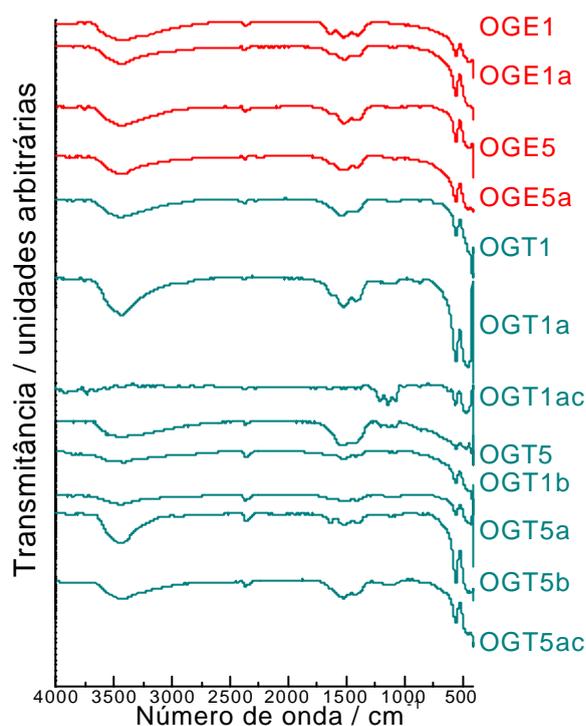


Figura II.13 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos dos produtos preparados a partir da decomposição térmica de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado e relacionadas na Tabela II.2.

Independentemente do método de preparação, também se observa a presença de modos vibracionais característicos do grupo carbonato na região entre 1400 e 1600 cm^{-1} . Em apenas duas amostras, OGT1ac e OGT5a, observa-se também uma banda desdobrada em três na região entre 800 e 1000 cm^{-1} , atribuída a presença do grupo sulfato. No Capítulo III, item III.2, está devidamente discutida a natureza e atribuição desta banda. No caso da amostra OGT1ac, o carvão ativo utilizado para gerar a atmosfera de CO poderia estar contaminado com enxofre, ou compostos sulfurados, resultando no aparecimento de sulfato. Já para a amostra OGT5a, pode ter havido também uma contaminação por problemas de ordem experimental, pois nesta síntese o tubo de quartzo utilizado foi o mesmo empregado nas sínteses de oxissulfeto. Nos demais casos este detalhe foi considerado e separou-se um tubo específico para reações sem a presença de enxofre.

II.4.3- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)

II.4.3.a – Óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+}

Na Figura II.14 estão representados os espectros de excitação e de emissão das amostras preparadas de óxido de gadolínio dopadas com európio, descritas na Tabela II.2.

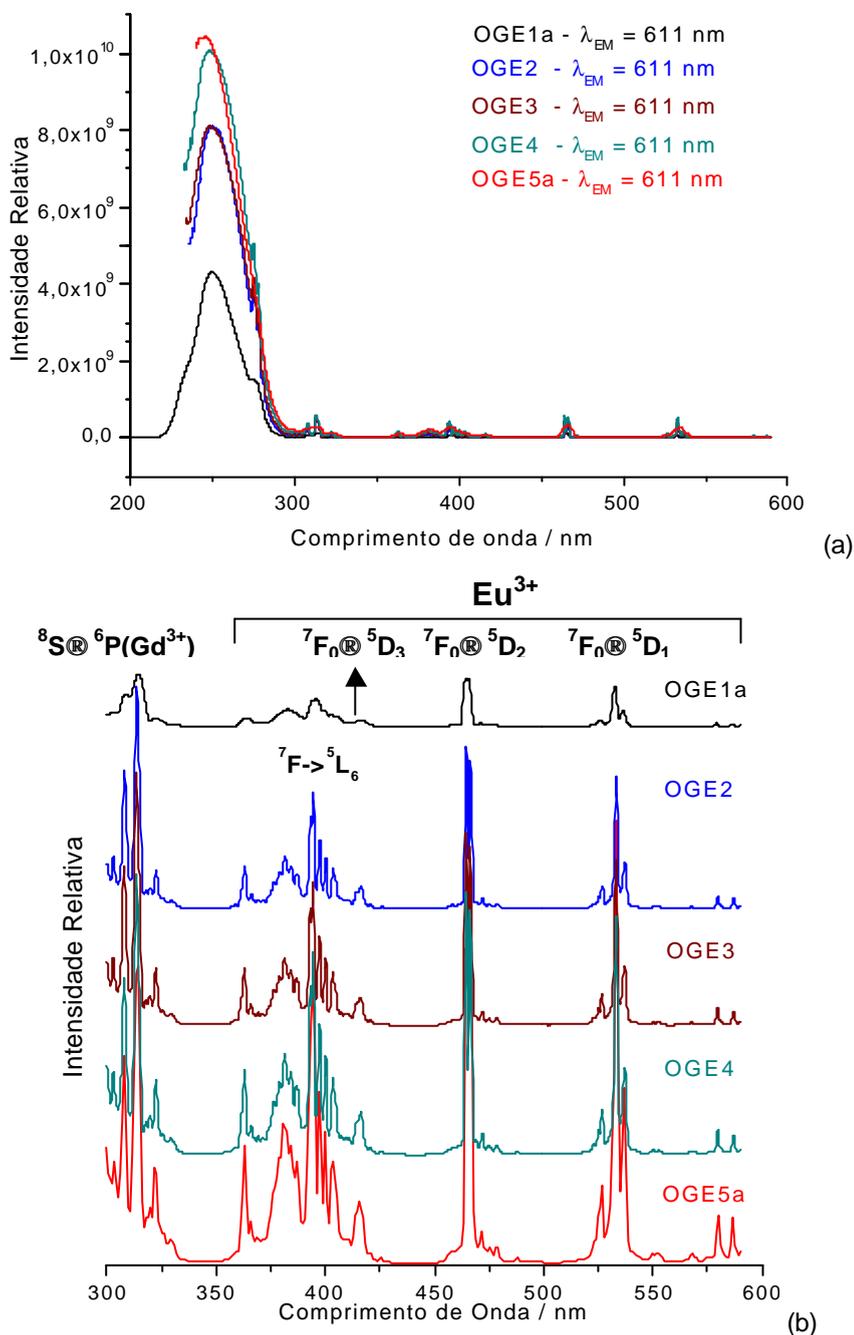
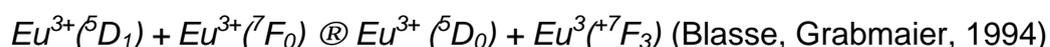


Figura II.14 - (a) Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente dos óxidos de gadolínio dopados com európio descritos na Tabela II.2 fixando-se o comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (611 nm) (b) ampliação dos espectros de excitação da Fig. II.14.a na região de 300 a 600 nm para visualização das transições características do íon Eu^{3+} .

Nos espectros de excitação representados na Figura II.14.a observa-se principalmente uma banda larga com máximo em aproximadamente 250 nm atribuída à transferência de carga oxigênio-európio. As demais transições são aquelas características às transições internas f-f do íon gadolínio (${}^8S \rightarrow {}^6I$ e ${}^8S \rightarrow {}^6P$) as quais ocorrem devido à transferência de energia $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, além das transições referentes ao íon európio. Na Figura II.14.b tem-se uma ampliação desta região e suas atribuições. Os valores de energia destas transições são idênticos, havendo apenas diferenças de intensidade de emissão. Analisando-se qualitativamente, observa-se que há um aumento crescente de intensidade de luminescência com o aumento da concentração nominal de dopante.

Como mencionado no item II.1, óxido de gadolínio com sistema cristalino cúbico apresenta dois sítios com simetria C_2 e S_6 possíveis de serem ocupados pelo íon Eu^{3+} . Desta forma pode-se diferenciar em alguns casos qual transição é correspondente a cada sítio. Buijs, et al., 1987, estudaram as propriedades do íon Eu^{3+} nos dois sítios cristalográficos de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ e Eu_2O_3 . Segundo estes autores, observando-se a região da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (520-530 nm) a partir de espectros de excitação e de emissão com maior resolução e à baixa temperatura pode-se distinguir as linhas pertencentes aos íons $Eu^{3+}(S_6)$ e íons $Eu^{3+}(C_2)$. Em espectros de emissão, transições ocorrendo a partir do nível 5D_0 de ambos tipos de Eu^{3+} podem estar presentes. Em concentrações muito baixas de Eu^{3+} , linhas fracas a partir do nível 5D_1 mais energético também podem ser detectadas. Estas linhas desaparecem com o aumento da concentração de Eu^{3+} devido à relaxação cruzada que ocorre no sistema entre íons Eu^{3+} suficientemente próximos. Neste caso, a emissão do nível 5D_1 de um íon $Eu^{3+}(1)$ é suprimida pela transferência da diferença de energia entre os níveis 5D_0 - 5D_1 do íon $Eu^{3+}(2)$, a qual é promovida para o nível 7F_3 . Esta relaxação cruzada pode ser representada pela relação a seguir.



Na Figura II.15.a estão os espectros de emissão medidos à temperatura ambiente, e observa-se as transições características do íon európio, com o mesmo comportamento de aumento de intensidade de emissão com aumento da concentração nominal de dopante quando comparado aos espectros de excitação. Para uma melhor identificação e atribuição das transições observadas de acordo com o trabalho de Buijs, et al., 1987, mediu-se um espectro de emissão à temperatura do nitrogênio líquido da amostra OGE5a, o qual está representado na Figura II.15.b. Nesta Figura estão indicadas as transições referentes a cada sítio

crystallográfico em que o íon Eu^{3+} se encontra. Como era esperado, de acordo com as regras de seleção para estas transições discutidas no item I.1, a intensidade das linhas referentes ao Eu^{3+} (C_2) são maiores do que Eu^{3+} (S_6), e neste último caso observa-se principalmente transições de dipolo magnético por haver centro de inversão neste tipo de simetria.

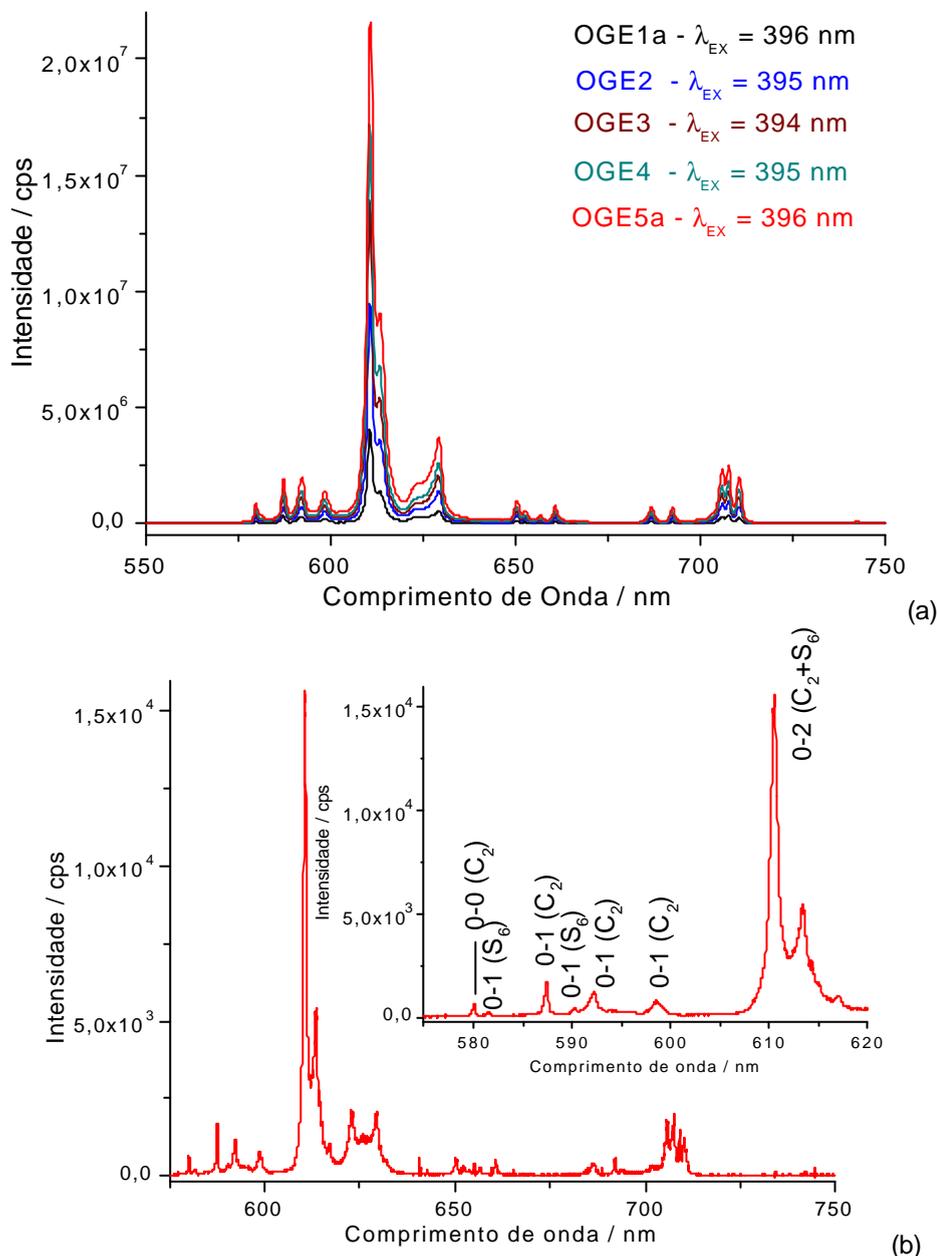


Figura II.15 – (a) Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente dos óxidos de gadolínio dopados com európio fixando-se o comprimento de onda de excitação na transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon európio. **(b)** Espectro de emissão obtido à temperatura do nitrogênio líquido do óxido de gadolínio dopado com európio 5% (OGE5a) fixando-se o comprimento de onda de excitação na transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon európio (396 nm). A fenda de emissão utilizada foi 0,1 mm e a fenda de excitação 0,5 mm, incremento 0,02 nm. Na região ampliada foram indicadas as transições referentes a cada sítio, onde $0-0(\text{C}_2) = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 \text{Eu}^{3+}(\text{C}_2)$, $0-0(\text{S}_6) = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0 \text{Eu}^{3+}(\text{S}_6)$, $0-1(\text{C}_2) = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 \text{Eu}^{3+}(\text{C}_2)$, $0-1(\text{S}_6) = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 \text{Eu}^{3+}(\text{S}_6)$ e $0-2(\text{C}_2) = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 \text{Eu}^{3+}(\text{C}_2)$.

Medidas de cinética de emissão foram feitas primeiramente para a amostra OGE5a, com o objetivo de investigar melhor o sistema e comparar com os dados

encontrados na literatura. Na Figura II.16 estão as curvas obtidas e os valores de tempo de vida calculados, sempre medido-se em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e variando-se a posição de excitação.

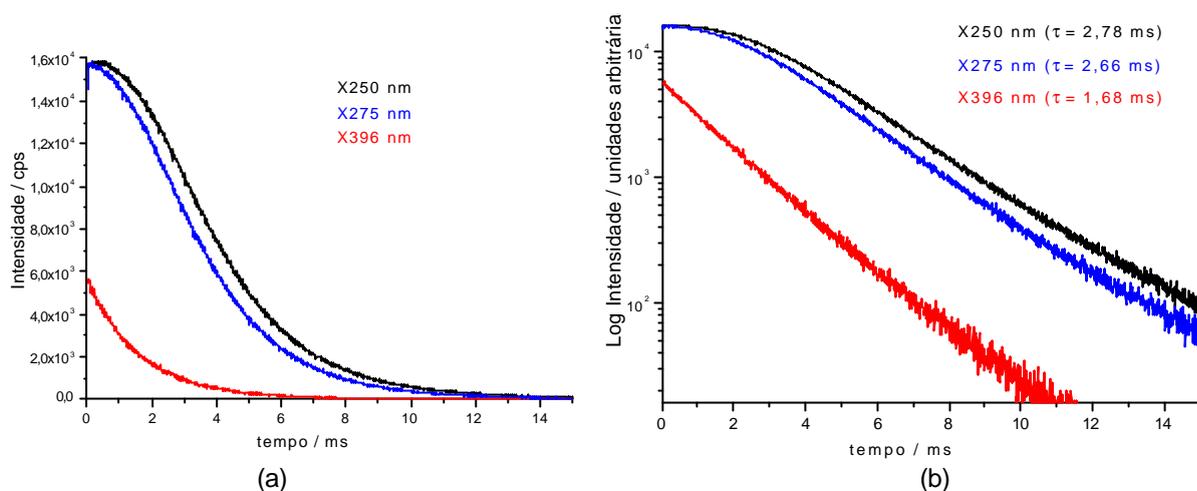


Figura II.16 – (a) Curvas de decaimento de intensidade de emissão obtidas para a amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+}) e variando-se o comprimento de onda de excitação (250 nm = transferência de carga oxigênio-európio, 275 nm = transição ${}^8S \rightarrow {}^6J$ do íon gadolínio e 396 nm = transição ${}^7F \rightarrow {}^5L_6$ do íon európio). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 3 mm, flash após o tempo inicial de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms. (b) retas obtidas a partir da linearização das exponenciais, a partir das quais calculou-se o tempo de vida de estado excitado τ .

Devido à variação encontrada de valores de tempo de vida com diferentes energias de excitação, Figura II.16, repetiu-se as medidas para a mesma amostra variando-se o valor da janela e do atraso iniciais e aumentando-se o número de pulsos por segundo para resultar em uma intensificação do sinal. Escolheu-se também outras posições de excitação, 467 nm, relativa à transição do íon Eu^{3+} mais afastada da banda de transferência de carga, ${}^7F \rightarrow {}^5D_2$, e 275,5 nm, relativa à transição característica do íon Gd^{3+} ${}^8S \rightarrow {}^6I$, para comparação. Estas medidas também foram feitas para as demais amostras de Gd_2O_3 dopadas com diferentes porcentagens nominais de Eu^{3+} . Os valores de tempo de vida de decaimento calculados assim como as condições de medida utilizadas estão descritas na Tabela II.11. Na Figura II.17 tem-se um exemplo das diferentes curvas de decaimento medidas para a amostra OGE5a fixando-se a excitação em posições diferentes.

Analisando-se os valores de tempo de vida calculados e listados na Tabela II.11 observa-se que em todas as amostras, independentemente da porcentagem nominal de dopante, o tempo de vida é maior quando a excitação é fixada na banda de transferência de carga $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$. No caso da amostra OGE5a, onde se variou o atraso e a janela temporal, é possível comparar os tempos de vida calculados para uma mesma excitação e emissão e verificar que não há diferenças significativas

entre eles, ou seja, a variação do atraso e da janela temporais não é responsável pelo aumento no tempo de vida quando a excitação é fixada em 250 ou 275,5 nm.

Esse tipo de fenômeno, onde se observa a variação do tempo de vida de decaimento com diferentes comprimentos de onda de excitação monitorando-se uma dada emissão, já havia sido observado em outros sistemas investigados pelo grupo. Mas a aceitação da argumentação sugerida para explicar este fato tem sido motivo de muita controvérsia. Recentemente, Malta, 1998, mencionou este tipo de comportamento anômalo e que está fazendo estudos teóricos relacionados aos tempos de vida de decaimento de emissão envolvendo posições de excitação diferentes, para propor um mecanismo que explique a influência dos processos de relaxação e de transferência de energia em sistemas contendo lantanídeos. Quando estes estudos forem publicados poderão ser aplicados no caso destas amostras de óxido de gadolínio dopadas com Eu^{3+} .

Tabela II.11 – Condições de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissão e valores de tempo de vida calculados a partir destas curvas, através do ajuste de exponencial de primeira ordem das amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} , 1 a 5%.

Amostra	Atraso*/ms	Janela**/ms	$\lambda_{\text{Excitação}}/ \text{nm}$	$\lambda_{\text{Emissão}}/ \text{nm}$	Tempo de vida (τ) / ms
OGE1a	0,04	1,0	467	611,2	1,4
	0,04	1,0	394	611,2	1,4
	0,04	1,0	275,5	611,2	2,2
	0,04	1,0	250	611,2	2,6
OGE2	0,04	1,0	467	611,2	1,3
	0,04	1,0	394	611,2	1,3
	0,04	1,0	275,5	611,2	2,0
	0,04	1,0	250	611,2	2,4
OGE3	0,04	1,0	467	611,2	1,7
	0,04	1,0	394	611,2	1,6
	0,04	1,0	275,5	611,2	2,9
	0,04	1,0	250	611,2	3,4
OGE4	0,04	1,0	467	611,2	1,8
	0,04	1,0	394	611,2	1,7
	0,04	1,0	275,5	611,2	3,0
	0,04	1,0	250	611,2	3,4
OGE5a	0,04	1,0	467	614	1,6
	0,04	1,0	394	614	1,5
	0,04	1,0	275,5	614	2,3
	0,04	1,0	250	614	2,5
	0,001	1,0	250	614	2,5
	1,0	1,0	250	614	2,2
	0,04	0,1	250	614	2,6
	0,04	1,0	467	611,2	1,6
	0,04	1,0	394	611,2	1,6
	0,04	1,0	275,5	611,2	2,2
	0,04	1,0	250	611,2	2,3

*atraso = atraso inicial para o início da contagem de fótons emitidos.

**janela = intervalo temporal durante o qual contagem de fótons é feita.

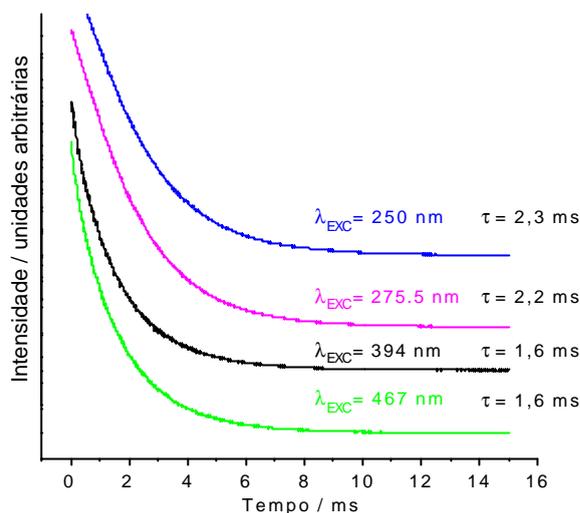


Figura II.17 - Curvas de decaimento de intensidade de emissão da amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}) e variando-se o comprimento de onda de excitação (250 nm = transferência de carga oxigênio-európio, 275,5 nm = transição $^8S \rightarrow ^6J$ do íon gadolínio, 394 nm = transição $^7F \rightarrow ^5L_6$ do íon európio e 467 nm = transição $^7F \rightarrow ^5D_2$ do íon európio). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 2 mm, flash após o tempo inicial de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms.

Para auxiliar, então, na discussão qualitativa da variação dos valores de tempo de vida de decaimento de emissão encontrados, é pertinente introduzir aqui algumas considerações e conceitos básicos relacionados a este assunto, de acordo com Porter, 1975.

O tempo de vida do estado emissor é calculado a partir da medida de decaimento de luminescência. Considerando-se que N_{j0} é o número de espécies no estado excitado j no tempo $t = 0$, e que por emissão espontânea de um fóton essas espécies decaem para o estado fundamental i , segundo um processo de primeira ordem, pode-se escrever:

$$d \frac{N_j}{dt} = -k N_{j0} \tag{01}$$

ou

$$N_j(t) = N_{j0} e^{-k_j t} \tag{02}$$

Como a intensidade da luminescência é proporcional a N , a relação (02) pode ser escrita como:

$$I_j(t) = I_{j0} e^{-k_j t} \tag{03}$$

e

$$k_j = 1/\tau_0 \tag{04}$$

onde:

$I_j(t)$ = intensidade de emissão no tempo t ;

I_{j0} = intensidade de emissão no tempo $t = 0$;

τ_0 = tempo de vida da transição radiativa, tempo de vida radiativo, inerente, intrínseco ou natural; e

k_j = constante de velocidade do decaimento $j \rightarrow i$

Experimentalmente, quando há apenas um único tipo de decaimento, a intensidade de emissão decai exponencialmente:

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-t/\tau} \quad (05)$$

Onde τ = tempo de vida medido ou tempo de vida médio; representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair $1/e$ da população original. Esse τ não deve ser confundido com τ_0 . Para τ_0 , supõe-se que o único processo de decaimento é a luminescência. Sabendo-se que o processo radiativo não é o único dos processos fotofísicos de desativação, τ é diferente de τ_0 . Por definição, ainda segundo Porter, 1975, o tempo de vida do estado excitado é igual ao recíproco da probabilidade total de despopulação de estado. Escreve-se então:

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{jrad}} \quad (06)$$

e

$$\tau = \frac{1}{k_{jrad} + k_{j\bar{r}ad}} \quad (07)$$

onde:

k_{jrad} = constante de velocidade do processo de emissão, geralmente representado por k_{flu} ou k_{fos} , e

$k_{j\bar{r}ad}$ = soma das constantes dos processos fotofísicos não radiativos referentes ao nível emissor.

Então se pode escrever para o decaimento luminoso de um estado j :

$$I_j(t) = I_{j0} e^{-\frac{1}{\sum_j k_j} \cdot t} \quad (08)$$

com

$$\tau = \frac{1}{\sum_j k_j} \quad (09)$$

Desta forma, o tempo de vida medido é inversamente proporcional então à soma das constantes de velocidades de processos radiativos e não radiativos relacionados ao decaimento de um nível no estado excitado para o estado fundamental. No caso dos processos não radiativos, principalmente, os estados vibracionais associados ao sistema eletrônico podem afetar diretamente a velocidade de decaimento, interferindo no tempo de vida final medido, e o processo de desativação por multifonon é um deles. Também processos de transferência de energia do tipo relaxação cruzada podem ser importantes quando há distâncias favoráveis entre os centros ativadores. As amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} , como mencionado anteriormente, apresentam um aumento significativo do tempo de vida de decaimento ao mudar-se o comprimento de onda de excitação de uma transição f-f característica do íon Eu^{3+} (394 ou 467 nm) para a transição

atribuída à transferência de carga $O^{2-}-Eu^{3+}$ (250 nm), mantendo-se o comprimento de onda de emissão na mesma posição (611 nm).

Quando a excitação é feita em energia alta, no caso 40.000 cm^{-1} (250 nm), há a promoção de elétrons do estado fundamental para a banda de transferência de carga, deslocada do ponto de equilíbrio, o que está representado na Figura II.18.a. O decaimento até o nível emissor se dá por processos não radiativos. Desta forma, o tempo de população do nível emissor pode até ser detectado na curva de decaimento de emissão na forma de uma subida no início da exponencial, o que é observado quando se aumenta a fenda de excitação em 250 nm na medida da curva, Figura II.19.

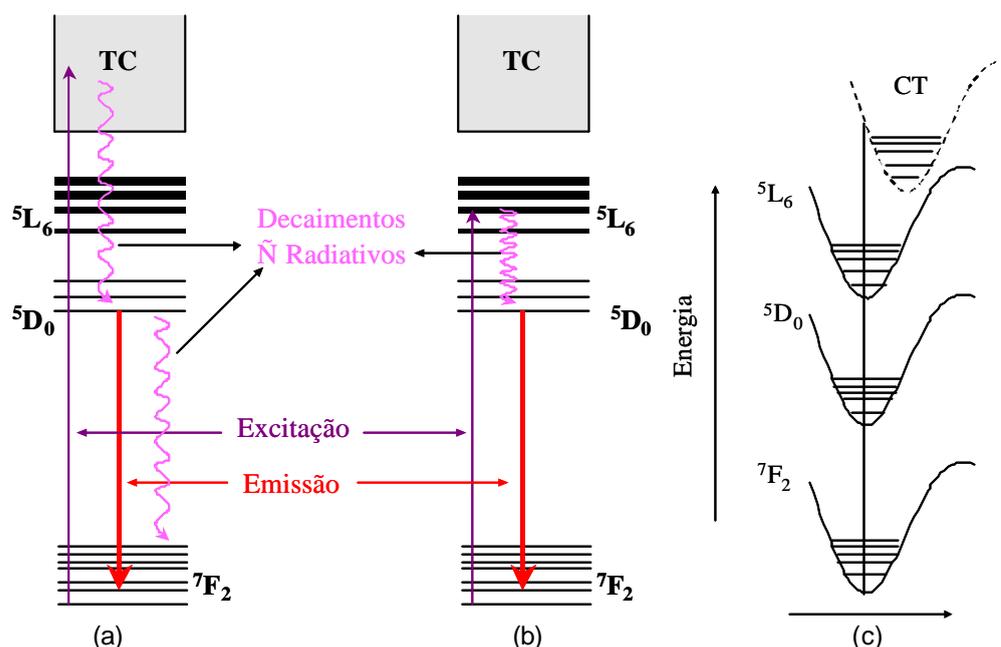


Figura II.18 – Diagramas de níveis de energia do íon Eu^{3+} esquemáticos representando (a) excitação na banda de transferência de carga; (b) excitação no estado 5L_6 do íon Eu^{3+} e (c) diagrama de coordenada de configuração esquemático para o íon Eu^{3+} em matriz de Gd_2O_3 .

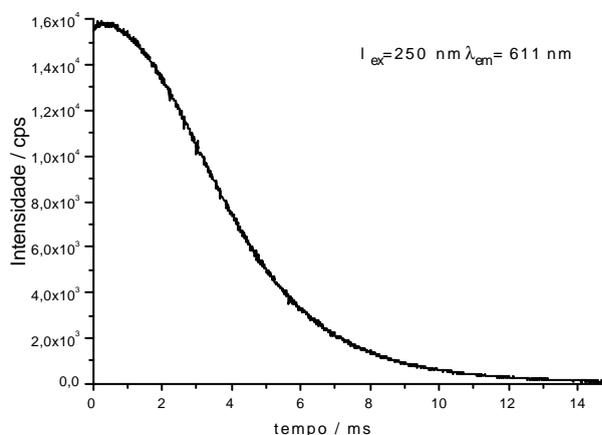


Figura II.19 - Curva de decaimento de intensidade de emissão da amostra OGE5a fixando-se emissão em 611 nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2(Eu^{3+})$) e excitação em 250 nm (TC $O^{2-}-Eu^{3+}$). Neste caso utilizou-se fenda de emissão 1 mm e de excitação 3 mm, atraso de 0,04 ms e janela inicial de 1 ms.

Este tempo de “subida” observado na Figura II.19 não deve interferir no tempo de decaimento de emissão a partir da transição monitorada (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Os processos de decaimento não radiativos que ocorrem a partir do estado emissor 5D_0 envolvem uma série de níveis eletrônicos intermediários que podem acoplar-se à estados vibracionais associados. A própria transição de transferência de carga envolve a ligação Eu-O, e conseqüentemente deve ser afetada pela interação dos modos vibracionais relativos à esta ligação. Portanto, a constante de velocidade dos processos de decaimento não radiativos do nível emissor deve diminuir, resultando em um aumento no tempo de vida medido. Quando a excitação é feita diretamente em níveis internos do íon Eu^{3+} , no caso no nível 5L_6 em 394 nm, como representado na Figura II.18.b, o decaimento não radiativo para o nível emissor 5D_0 envolve um número menor de níveis intermediários, e todos característicos do íon Eu^{3+} , portanto a possibilidade de acoplamento com estados vibracionais é reduzida, e a constante de velocidade dos processos não radiativos do nível emissor é maior, diminuindo o tempo de vida medido. Deve-se lembrar que as distâncias médias de equilíbrio entre coordenadas de configuração de estado fundamental e excitado são as mesmas para transições f-f e portanto diferente para transições de transferência de carga, como representado na Figura II.18.c. A excitação por transferência de carga envolve diferentes níveis vibracionais e que podem não estar atuando como nos demais casos na desativação não radiativa do nível emissor. Desta forma no caso da excitação via transferência de carga, o $k_{j\text{rad}}$ é menor e o τ maior.

Também se analisando os valores da Tabela II.11 pode-se verificar, comparando-se entre os tempos de vida medidos para uma determinada excitação e emissão, que em termos gerais há uma relação do tempo de vida de decaimento com o aumento da porcentagem nominal de dopante. Na Figura II.20 tem-se um gráfico de porcentagem nominal de dopante em função do tempo de vida de decaimento para um dos exemplos onde se fixou o comprimento de onda de excitação em 394 nm e de emissão em 611,2 nm. Observa-se que as amostras dopadas com 1, 3 e 4% de Eu^{3+} apresentam um aumento crescente do tempo de vida. As amostras dopadas com 2 e 5%, no entanto, não seguem esta ordem. A ordem crescente de tempo de vida de óxido de gadolínio dopado é 2, 1, 3, 5 e 4% de Eu^{3+} . Para tentar explicar esta seqüência, deve-se considerar que, a princípio, com o aumento de centros emissores, aumenta-se também a probabilidade de transferência de energia entre estes centros, acarretando um aumento no tempo de vida do estado excitado. No entanto, se uma concentração crítica é atingida, ou uma

distância mínima entre os centros emissores é ultrapassada, a probabilidade de transferência de energia entre os centros emissores excede a probabilidade de emissão, e a energia de excitação repetidamente vai de um ativador para o outro. Como a matriz hospedeira não é perfeita, pode conter tipos diferentes de sítios ou defeitos, provocados também pela dopagem com maiores concentrações, a energia de excitação pode ser perdida através destes defeitos na superfície, em deslocamentos, em defeitos pontuais, como impurezas etc. A eficiência de emissão diminui, e os valores de tempo de vida tendem a diminuir, pois os processos não radiativos aumentam. No caso abordado, se os compostos estivessem próximos à perfeição e a tendência fosse aumentar o tempo de vida, a amostra dopada com 2% deveria apresentar um tempo de vida maior do que a de 1%, por teoricamente ter uma concentração maior de centros emissores, portanto maior transferência entre eles. Em termos de tamanho de partícula, esta amostra 2% apresentou uma diminuição de diâmetro considerável em relação à dopada com 1%, e quase se igualou com o tamanho médio da amostra dopada com 3%, o que está apresentado no item posterior sobre microscopia eletrônica de varredura. Tendo um diâmetro menor, a probabilidade do íon Eu^{3+} em maior concentração estar na superfície é maior, e também a formação de aglomerados onde a distância Eu-Eu é menor é possível, portanto ocorrendo uma heterogeneidade na distribuição dos centros emissores. Esta proximidade e defeitos em função de aglomeração de alguns centros pode estar favorecendo a perda por transferência, portanto estaria abaixando o tempo de vida de decaimento medido. Isto não é verificado para as amostras dopadas com 3 e 4%, talvez pelos centros estarem mais homoganeamente distribuídos. Já no caso da amostra dopada com 5%, o aumento excessivo da concentração começa a ser fundamental na proximidade dos centros emissores, diminuindo então o tempo de vida de decaimento. Neste caso, para tentativa de confirmação se o dopante está ou não concentrado na superfície da partícula, poderiam ser feitas medidas de espectroscopia fotoeletrônica induzida de raios X.

Um outro modo de interpretar estes resultados seria a consideração de que no óxido de gadolínio com estrutura cúbica existe uma proporção de sítios com simetria C_2 e S_6 de 3 para 1. Íons Eu^{3+} ocupando sítios C_2 devem apresentar um tempo de vida de emissão menor do que íons Eu^{3+} ocupando sítios S_6 , devido às diferenças de natureza dos mecanismos das transições envolvidas em cada caso, já mencionadas na introdução deste capítulo. À medida que se aumenta a concentração de Eu^{3+} no sistema, aumenta-se também a probabilidade de ocupação

de sítios com simetria S_6 , portanto pode-se estar observando nos valores experimentais de tempo de vida calculados para as amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} uma maior contribuição de transições características do íon Eu^{3+} ocupando sítios S_6 .

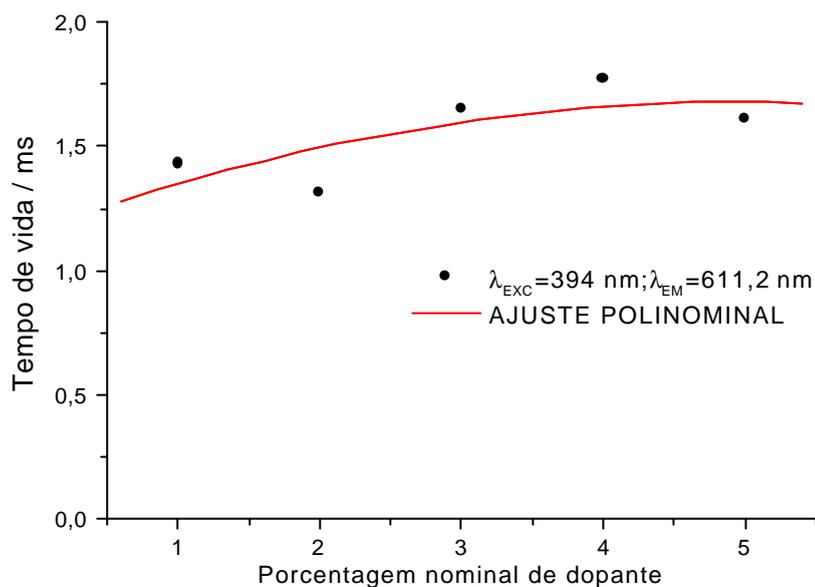


Figura II.20 - Tempo de vida de decaimento em função da porcentagem nominal de dopante da amostra OGE5a calculados das medidas onde foram fixados comprimento de onda de excitação e de emissão em 394 e 611,2 nm, respectivamente.

II.4.3.b – Óxido de gadolínio dopado com Tb^{3+}

Na Figuras II.21 estão os espectros de excitação e de emissão das amostras de óxido de gadolínio dopado com térbio.

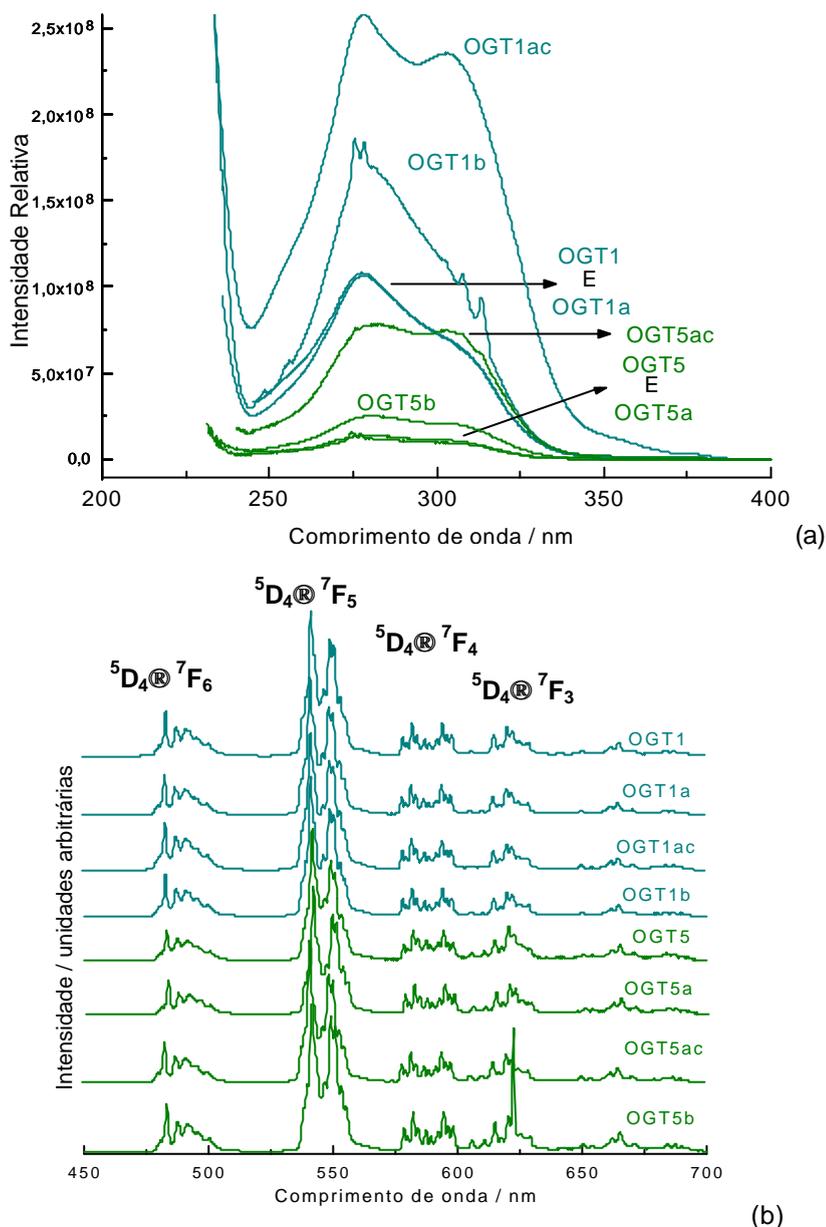


Figura II.21- Espectros de óxido de gadolínio dopado com térbio medidos à temperatura ambiente (a) de excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (542 nm) e (b) de emissão fixando-se excitação na posição correspondente a transição f-d do Tb^{3+} (~278 nm), respectivamente,

Nos espectros de excitação apresentados na Figura III.21.a observa-se em todas as amostras transições internas dos íon Tb^{3+} e Gd^{3+} (raias finas acima de 300 nm) e duas bandas largas entre 200 e 300 nm a princípio atribuídas à f-d do íon Tb^{3+} . Primeiramente, analisando-se qualitativamente a relação entre as intensidades de emissão observadas em função das condições de obtenção e a porcentagem de dopagem, nota-se que ao contrário do comportamento das amostras dopadas com Eu^{3+} , neste caso as amostras dopadas com 1% de Tb^{3+} apresentam maior

intensidade de emissão relativamente àquelas dopadas com 5%. Isto é devido à presença de íons térbio no estado de oxidação (IV), identificado pela coloração amarelo e marrom apresentada pelas amostras. Através da coloração mais escura, percebe-se que nas amostras dopadas com 5% de térbio há uma maior quantidade de térbio no estado de oxidação IV. Desta forma, o Tb^{4+} deve estar atuando como dissipador de emissão, o que explicaria a diminuição de intensidade de emissão de amostras com maior concentração do dopante em relação às de menor concentração. Outro fator interessante observado quanto à intensidade é o efeito da atmosfera de síntese. Em ambas dopagens (1 e 5%) a presença de atmosfera redutora, quer seja de hidrogênio ou CO, leva a estabilização de uma maior quantidade de íons Tb^{3+} , portanto as intensidades de emissão são relativamente maiores do que as amostras preparadas sob atmosfera de Ar. Comparando-se, agora, os espectros de excitação das amostras com a mesma porcentagem de dopante obtidas sob atmosfera de argônio, variando-se tempo e velocidade de aquecimento, ou seja, amostras OGT1 e OGT1a, e OGT5 e OGT5a, observa-se que não há diferenças entre suas características ópticas.

Com relação à atribuição das duas bandas largas observadas nos espectros de excitação a f-d do íon térbio, existe ainda muita polêmica em torno deste assunto. Em um trabalho de Dirksen, Blasse, 1993, foi apresentado um espectro de excitação de um composto dopado com Tb^{3+} ($Ca_4GdO(BO_3)_3:Tb$). Neste espectro, onde se fixou comprimento de onda na emissão no 5D_4 do Tb, os autores observaram: uma banda de excitação forte em aproximadamente 255 nm e atribuída à 4f- \rightarrow 5d do Tb^{3+} , cuja forma foi modificada pelas linhas de excitação do Tb^{3+} e do Gd^{3+} e outra banda 4f- \rightarrow 5d do Tb^{3+} de excitação fraca com máximo em aproximadamente 310 nm (sob linhas do Gd^{3+}), a qual é a componente $\Delta S = 1$ desta transição. Os autores ainda comentam que a banda forte observada na região de 255 nm é interessante por coincidir com a posição energética da lâmpada de mercúrio a baixa pressão, e por situar-se em energia mais baixa do que usualmente Tb^{3+} apresenta em boratos. Isto é explicado pela influência da covalência dos íons oxigênio. Nos espectros representados na Figura III.21.a, pode-se atribuir as bandas observadas de acordo com o trabalho citado acima, sendo que neste caso o íon Tb^{3+} também se encontra em uma estrutura contendo íons oxigênio. Na Figura III.21.b, onde estão representados os espectros de emissão correspondentes a excitação em 278 nm (f-d mais intensa), observa-se as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3}$ do íon Tb^{3+} .

II.4.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de verificar a existência ou não de uma relação entre porcentagem nominal de dopante e tamanho de partícula, do mesmo modo realizado para as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado, Capítulo 1, fez-se a medida do diâmetro médio das partículas das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio no intervalo de 1 a 5 % em porcentagem nominal de Eu^{3+} . Nas Figuras II.23 estão representados os histogramas obtidos a partir das medidas realizadas e na Tabela II.12 estão listados os parâmetros obtidos.

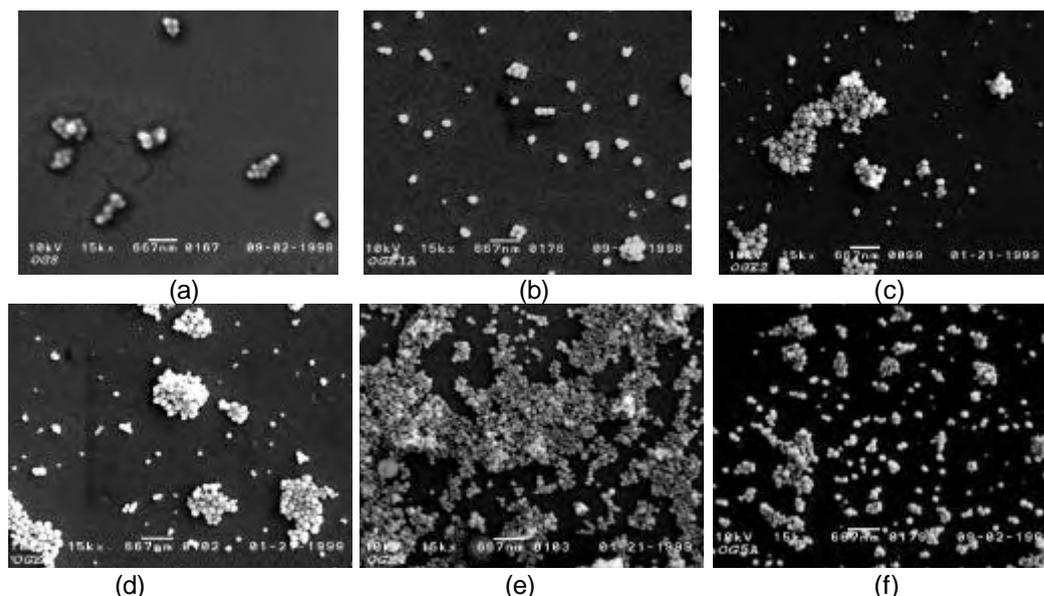


Figura II.22 – Algumas fotomicrografias utilizadas para a determinação do diâmetro de partícula das amostras (a) OG9; (b) OGE1a; (c) OGE2; (d) OGE3; (e) OGE4 e (f) OGE5a.

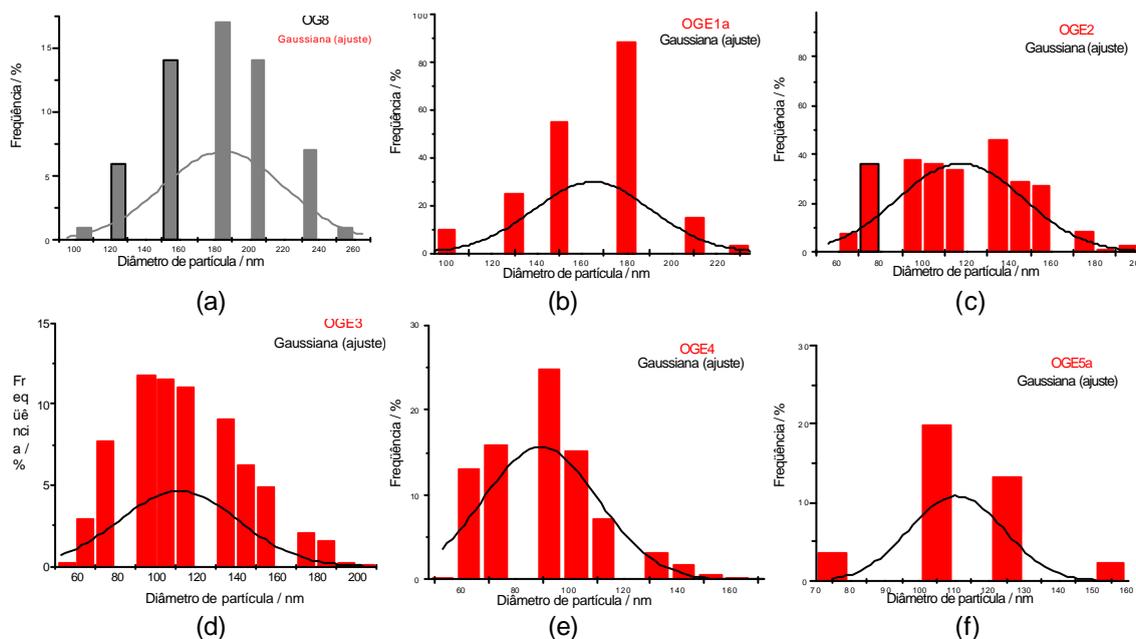


Figura II.23 - Histogramas representativos do diâmetro de partículas determinado para as amostras (a) OG9; (b) OGE1a; (c) OGE2; (d) OGE3; (e) OGE4 e (f) OGE5a.

Tabela II.12 – Parâmetros calculados dos histogramas apresentados nas Figuras II.24 construídos a partir das medidas das fotomicrografias da partículas das amostras de óxido de gadolínio dopado ou não com európio,.

Amostra	Média (nm)	Moda (nm)	Desvio	tamanho máximo	tamanho mínimo	Número de Partículas Medido
OG8	180	181-188	33	257	103	60
OGE1a	165	176-183	26	230	103	197
OGE2	115	101-108	30	196	52,3	496
OGE3	115	92-98	29	209	52,3	696
OGE4	91,0	88-96	20	167	51	820
OGE5a	112	101-108	19	154	77	394

Para complementação do estudo de análise de distribuição de tamanho e confirmação ou não dos resultados discutidos até então, realizou-se nova determinação do diâmetro médio de partículas das amostras de óxido de gadolínio dopadas ou não com Eu^{3+} com a utilização do programa *Image Craft*. Este programa faz entre outras coisas a medida da distribuição de tamanho de partículas a partir de fotomicrografias, no entanto a qualidade das fotos é de extrema importância. Desta forma também foi necessária a realização de novas medidas de MEV para obtenção de fotos com qualidade suficiente para aplicação do programa. Este trabalho de análise de tamanho de partículas utilizando o programa *Image Craft* foi iniciado no grupo pela mestrandia Juliana Flor, a qual aplicou esta técnica ao sistema de sílica a partir de microemulsão por ela estudado. Foi possível, então, em conjunto, a elaboração de um artigo descrevendo o método de medida da distribuição de tamanho de partículas o qual foi submetido como trabalho completo para publicação no 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica e II Simpósio Brasileiro de Cerâmica Eletro-Eletrônica, realizado no período de 31 de maio a 04 de junho de 2000 na cidade de São Pedro, SP. O artigo, para fins de ilustrar como é feita a análise, está reproduzido no ANEXO 5. Quanto a análise das amostras de óxido de gadolínio, são apresentadas apenas algumas fotomicrografias utilizadas na aplicação do programa como exemplo, além da tabela descrevendo os resultados obtidos.

Para a aplicação do programa para análise de distribuição de tamanho, foram preparadas, em suportes de microscopia, duplicatas de cada amostra de óxido de gadolínio e obtidas em torno de 10 fotos para cada uma delas. O número de fotos variou conforme a concentração de partículas em cada foto, pois para a análise ser confiável, no mínimo 500 partículas devem ser consideradas.

Na Figura II.27 estão representadas algumas fotos obtidas para algumas amostras de óxido e que foram tratadas pelo programa *Image Craft*. Em todos os casos a ampliação feita foi de 20.000 vezes, utilizando-se 20 kV.

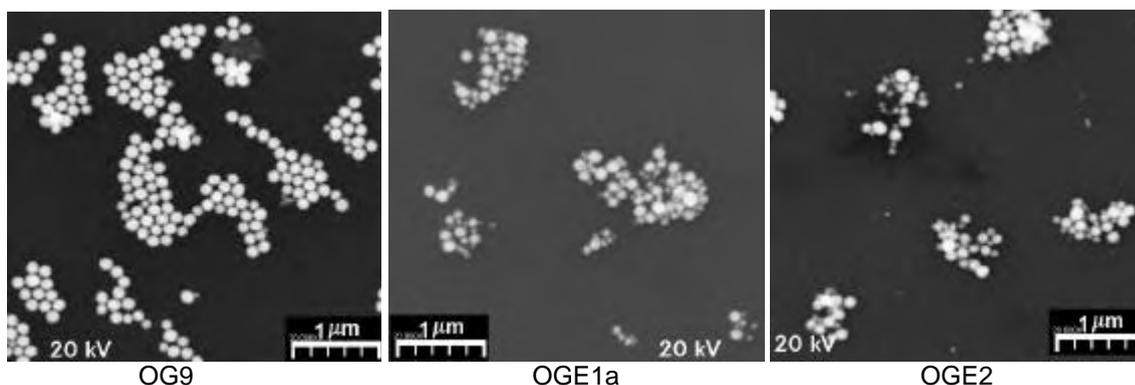


Figura II.24 – Exemplos de fotos obtidas para algumas amostras de óxido de gadolínio (Tabela II.2) e que foram tratadas pelo programa Image Craft.

Os resultados obtidos a partir da utilização do programa Image Craft estão representados na Tabela II.13, e os histogramas para cada amostra na Figura II.28. Na Figura II.29 estão representadas graficamente a média e mediana do diâmetro médio das partículas em função da porcentagem nominal de dopante e incluiu-se o gráfico obtido pelo método de contagem descrito no início deste item e também utilizado para amostras de hidroxicarbonato para comparação.

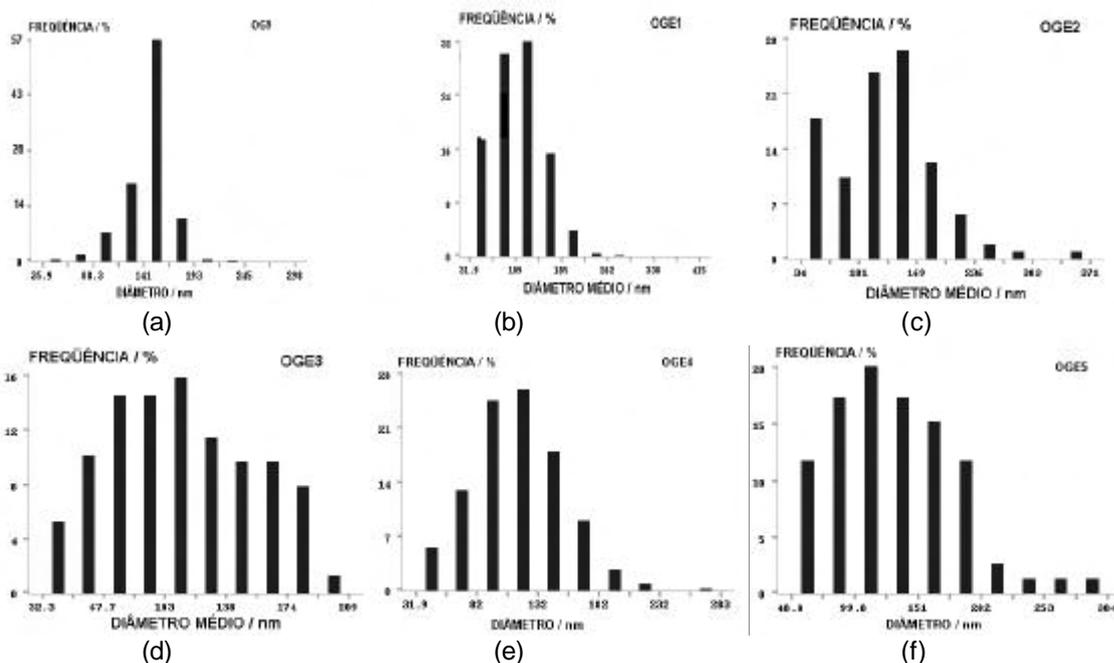


Figura II.25 - Histogramas representativos do diâmetro de partículas determinado utilizando-se o programa Image Craft para as amostras OG9 (a); OGE1a (b); OGE2 (c); OGE3 (d); OGE4 (e) e OGE5a (f).

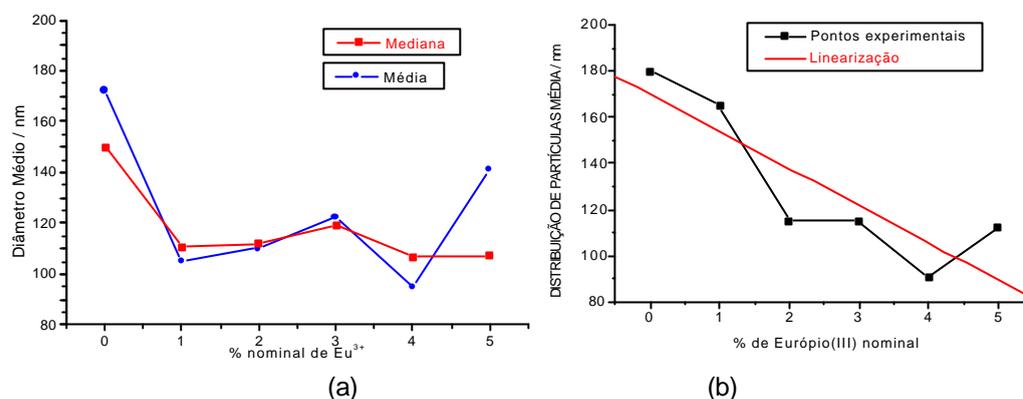


Figura II.26 –Distribuição de tamanho médio das partículas de amostras de óxido de gadolínio não dopado e dopado com 1 a 5% de európio, utilizando os métodos de análise (a) através do programa Image Craft e (b) através da comparação partícula a partícula com a escala das fotomicrografias medidas, método este descrito no início deste item.

Tabela II.13 – Análise de distribuição de tamanho de partículas para amostras de óxido de gadolínio dopado ou não utilizando o programa Image Craft.

amostra		média	mediana	mínimo	máximo	desvio padrão
OG9	N ^o partículas	700	700	1	1399	404
	Diâmetro médio (nm)	146,10	150,05	35,89	297,82	24,90
	Aspecto forma	1,29	1,12	1,00	45,00	1,85
OGE1a	N ^o partículas	564	564	1	1126	325
	Diâmetro médio (nm)	112,59	110,84	31,88	415	43,96
	Aspecto forma	1,32	1,19	1,00	19	0,88
OGE2	N ^o partículas	723	723	1	1445	417
	Diâmetro médio (nm)	115,00	112,09	33,04	370,54	46,08
	Aspecto forma	1,37	1,20	1,00	46	1,54
OGE3	N ^o partículas	976	976	1	1950	563
	Diâmetro médio (nm)	121,15	119,24	32,35	330,99	45,29
	Aspecto forma	1,33	1,21	1,00	36,00	1,08
OGE4	N ^o partículas	994	994	1	1987	674
	Diâmetro médio (nm)	107,43	106,75	31,88	282,61	33,41
	Aspecto forma	1,34	1,23	1,00	13,00	0,60
OGE5a	N ^o partículas	490	490	1	980	283
	Diâmetro médio (nm)	130,43	128,35	34,01	303,78	46,37
	Aspecto forma	1,56	1,25	1,00	46,00	2,05

Observa-se que em ambos os métodos é verificada que há a diminuição considerável do tamanho das partículas com a inclusão de európio como dopante. No entanto, o método através do programa *Image Craft* sugere que esta diminuição não é linear com a dopagem, como havia sido interpretado na primeira análise. Pelo fato da utilização do programa *Image Craft* envolver a manipulação de fotomicrografias com maior magnificação e definição das partículas pode-se considerar que este método tenha uma maior confiabilidade do que o outro utilizado.

Para uma melhor visualização da forma das partículas das amostras de óxido de gadolínio obtidas obteve-se fotomicrografias com ampliação de 50.000 vezes. Estas fotos estão representadas na Figura II.30.

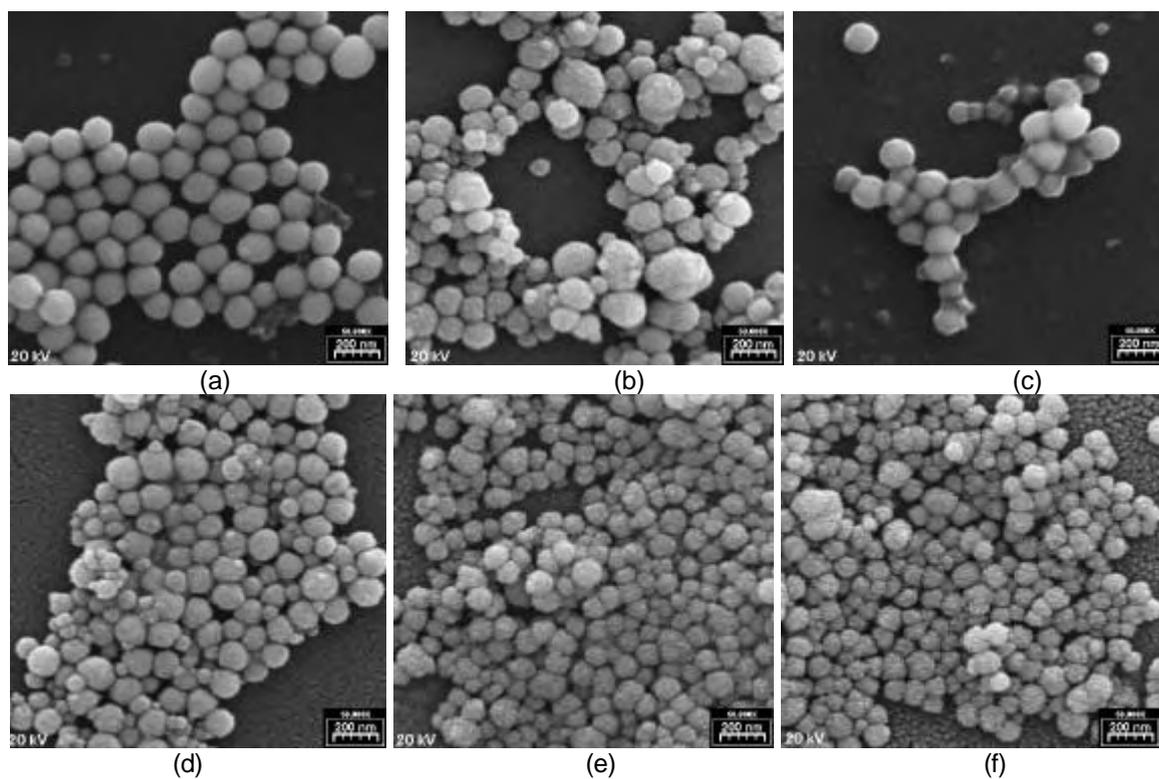


Figura II.27 – Fotomicrografias de amostras de óxido de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} (Tabela II.2), (a) OG9, (b) OGE1a, (c) OGE2, (d) OGE3, (e) OGE4 e (f) OGE5a.

II.4.5- - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Para confirmação das várias proposições feitas com relação ao deslocamento das distâncias interplanares, e também da variação do tamanho de partícula com a presença do dopante, foi estabelecida a necessidade de quantificação ou determinação das impurezas presentes nas amostras preparadas de óxido de gadolínio. No entanto, a utilização de técnicas tais como espectroscopia via plasma ou absorção atômica torna-se inviável devido a pouca quantidade de amostra. Desta forma, optou-se pela realização de medidas de EDX, pois é uma técnica que requer uma quantidade ínfima de amostra e a qual consegue identificar com bastante eficiência os átomos presentes principalmente na superfície no composto em questão. No entanto, a análise quantitativa dos elementos depende de uma série de fatores, tais como energia incidente, quantidade de fótons coletados, e poder de penetração do feixe que, devem ser os mesmos em todas as medidas. No caso do elemento Eu, presente como dopante no sistema, suas linhas detectadas são muito próximas e até coincidentes com as do Gd, elemento em maior quantidade na matriz, portanto sua determinação não pode ser feita quantitativamente, mas apenas comparativamente.

Na Figura II.31.a estão representados os espectros de EDX obtidos para uma amostra nominalmente pura (OG9) de óxido de gadolínio preparado a partir de hidroxicarbonato, assim como das amostras dopadas com Eu^{3+} . Como se pode observar, as linhas detectadas são coincidentes com os elementos presentes nos óxidos, com exceção do Ni, que é proveniente do suporte metálico e faz parte da composição do compartimento de amostra do equipamento. Somente no caso da amostra nominalmente pura verifica-se a presença de linhas coincidentes com o elemento itérbio, estando estas ausentes nas amostras dopadas com európio.

Para a análise comparativa da porcentagem de európio presente em cada amostra, escolheu-se as linhas $L\alpha$ de Eu e de Gd com pico máximo em 5,845 e 6,056 keV, respectivamente, as quais são observáveis com energia mínima em torno de 10 kV. Na Figura II.31.b a região onde se observam as linhas $L\alpha$ está ampliada, e fez-se a decomposição da curva considerando os máximos característicos de cada elemento. Desta forma estimou-se a porcentagem de európio presente em cada amostra considerando-se a curva total sendo a soma das contribuições da linha $L\alpha$ do elemento Gd mais a do elemento Eu. Na Tabela II.14 estão listados os valores obtidos, e no gráfico da Figura II.32 estão representados os valores da porcentagem nominal em relação a calculada. Observa-se que os valores encontrados estão

compatíveis com a porcentagem esperada, portanto o método de análise mostrou-se eficiente para este tipo de comparação.

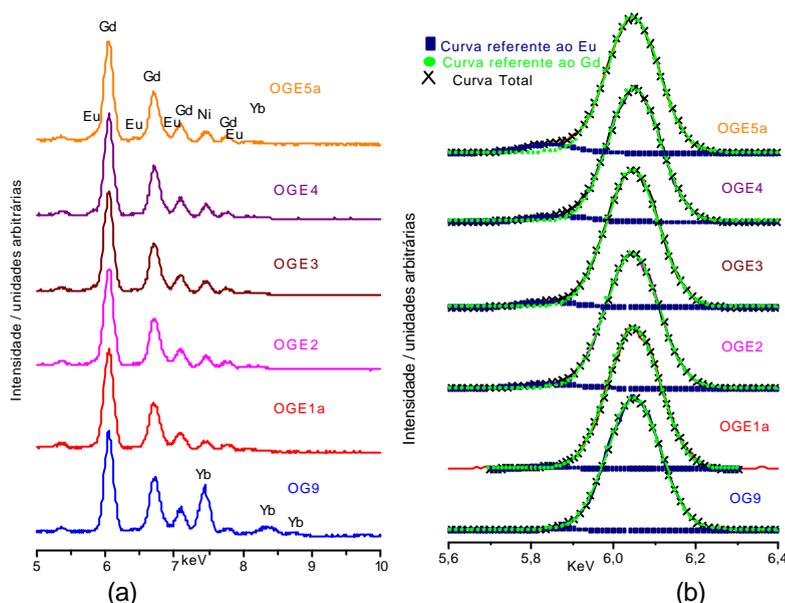


Figura II.28 – (a) Espectros de EDX obtidos para as amostras de óxido de gadolínio dopadas ou não com európio com voltagem de aceleração de 20 keV e ângulo de “takeoff” de $24,10^\circ$. Em todos os espectros o sinal coletado máximo foi em torno de 3000 FS (fótons por segundo); (b) Ampliação do intervalo de energia abrangendo as linhas $L\alpha$ dos átomos de Gd e de Eu dos espectros de EDX da Figura II.30.a. A curva observada foi desconvoluída fixando-se os valores das linhas $L\alpha$ características do Gd e do Eu (6,056 e 5,845 keV, respectivamente) e a área correspondente a cada contribuição foi calculada. Na Tabela II.14 estão listados os valores encontrados para cada amostra.

Tabela II.14 – Dados calculados a partir da desconvolução da curva observada nos espectros de EDX, Figura II.31.b, no intervalo de energia correspondente às linhas $L\alpha$ do Eu (5,845 keV) e do Gd (6,056 keV).

amostra	Eu			Gd		
	centro pico/ keV	área	%	centro pico/keV	área	%
OG9	5,8755	2,0840	0,5	6,0485	410,813	99,5
OGE1a	5,8301	12,108	2,6	6,0459	460,10	97,4
OGE2	5,8469	19,134	3,3	6,0439	563,96	96,7
OGE3	5,8436	24,808	4,1	6,0447	574,46	95,9
OGE4	5,8666	28,816	5,2	6,0489	521,38	94,8
OGE5a	5,8408	34,349	5,8	6,0452	562,85	94,2

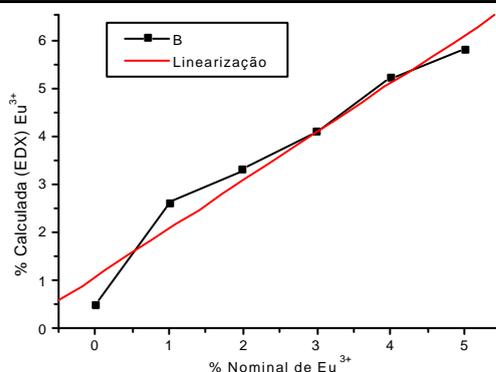


Figura II.29 - Gráfico de porcentagem nominal de európio com relação a porcentagem calculada por EDX (Tabela II.14) das amostras de óxido de gadolínio dopadas ou não.

II.5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

As amostras de óxido de gadolínio preparadas através da decomposição térmica de hidroxicarbonato, dopado e não dopado, resultam na formação de óxido de sistema cristalino cúbico, estrutura tipo C. Esta fase é observada independentemente das condições de síntese. Verifica-se para as amostras nominalmente puras uma diminuição nas distâncias interplanares em relação aos valores tabelados, ou seja, a contração dos planos e empacotamento dos íons na estrutura, o que pode estar relacionado com o método de preparação do óxido partindo-se da decomposição de hidroxicarbonato não cristalino. A partir dos dados de DRX apresentou-se o método de Refinamento de Rietveld para obtenção dos parâmetros de cela unitária. Confirma-se, então, a diminuição dos parâmetros de cela unitária do óxido de gadolínio nominalmente puro obtido a partir da decomposição de precursor hidroxicarbonato.

Por espectroscopia na região do IV verifica-se que o aumento na temperatura e tempo de síntese não chega a eliminar a presença do íon carbonato, desta forma escolheu-se para a preparação das amostras dopadas a temperatura mais baixa e testou-se tempo, velocidade de aquecimento e atmosfera. Também para as amostras dopadas não se consegue a eliminação do íon carbonato. E as atmosferas redutoras de CO e H₂ no caso das amostras dopadas com Tb³⁺ não são suficientes para redução completa do íon Tb. Também é possível identificar bandas características da ligação Gd-O na região abaixo de 600 cm⁻¹.

Por espectroscopia de luminescência das amostras dopadas pode-se estudar as transições características dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺ em diferentes concentrações. Para as amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu³⁺, a intensidade de emissão é maior para aquelas dopadas com 5%, como esperado. Já as amostras dopadas com 1% de Tb³⁺ apresentam emissão com intensidade maior, pois o efeito da dissipação de emissão causado pela presença de Tb⁴⁺ no sistema é mais pronunciado em amostras com 5% de dopante. Também se observa o aparecimento de duas bandas 4f->5d do Tb³⁺. Para as amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu³⁺ também se fez medidas de tempo de vida de decaimento de emissão, através das quais pode-se estabelecer uma relação entre porcentagem de dopante e tempo de vida. Foi verificada também a variação do tempo de vida com a utilização de diferentes posições de excitação, sugerindo uma nova interpretação para mecanismos envolvendo processos radiativos e não radiativos.

Utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura, caracterizou-se a forma das partículas como sendo esférica, como do precursor, e estudou-se a distribuição de tamanho de partículas para amostras de óxido nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} aplicando-se dois métodos. O primeiro, a partir da medida comparativa individual das partículas utilizando-se ampliação da foto digitalizada. O segundo, aplicando-se um programa chamado “Image Craft”. Não se realizou o mesmo estudo para amostras dopadas com Tb^{3+} devido à presença de Tb^{4+} como contaminante, o que poderia mascarar e dificultar a interpretação dos resultados. Aplicando-se o primeiro método de estimativa do diâmetro médio de partículas verifica-se que as amostras de óxido de gadolínio, produtos de decomposição térmica de hidroxicarbonatos obtidos por precipitação homogênea, apresentam uma diminuição do tamanho médio das partículas em função do aumento da concentração de európio. A análise executada de distribuição de tamanho médio das partículas utilizando o segundo método, que aplica o programa Image Craft, confirma a diminuição do tamanho médio com a inclusão de európio na composição de óxido de gadolínio obtido a partir de precursor hidroxicarbonato, e sugere que esta diminuição não seja linear com a dopagem. Como a diminuição de tamanho das partículas do óxido de gadolínio nominalmente puro para o dopado com 1% de Eu^{3+} é muito significativa, é mais provável que o dopante deva estar localizado mais na superfície das partículas. À medida que a concentração de Eu^{3+} é aumentada, pode estar havendo aglomerações na superfície, o que explicaria o efeito de diminuição com a concentração ser não linear.

Através das análises de EDX das amostras de óxido de gadolínio dopado ou não e determinação por comparação da porcentagem de Eu^{3+} presente em cada uma delas, confirma-se que há um aumento crescente da porcentagem nominal de dopante esperada com a concentração determinada. No entanto, a distribuição de dopante nas partículas não foi observada por EDX e não foram feitas medidas de espectroscopia fotoeletrônica induzida de raios X para avaliação dessa distribuição.

II.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKINC, M.; SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. *Advanced Ceramic Matererials*, v.2, n.3A, p. 232-8, 1987.
- BRENIER, A.; BOULON, G. Laser heated pedestal growth and spectroscopic investigations of Nd³⁺-doped Gd₂O₃ single crystal fibers. *Journal of Luminescence*, v.82, p.285-289, 1999.
- BUIJS, M.; MEYRINK, A.; BLASSE, G. Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺ and Eu₂O₃. *Journal of Luminescence*, v.37, p.9-20, 1987.
- DIRKSEN, G.J.; BLASSE, G.; Tetracalcium gadolinium oxoborate (Ca₄GdO(BO₃)₃) as a new host lattice for luminescent materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v.191, n.1, p.121-126, 1993.
- DMITRIENKO, A.O.; AKMAEVA, I.A.; RUDNEVA, N.V.; BOL'SHAKOV, A.F. Influence of crystal structure on the luminescence properties of Y₂O₃-Gd₂O₃-La₂O₃ solid solutions. *Neorganicheskie Materialy*, v.27, n.5, p.988-991, 1991.
- EYRING, L.; HOLMBERG, B.; Ordered phases and nonstoichiometry in the rare earth oxide systems. In: GOULD R.F. (Ed.). *Advances in chemistry*. Washington: American Chemical Society, 1963. v..39, p.46. apud HAIRE, R.G.; EYRING, L. Comparisons of the binary oxides. c.125, p.413-505. In: GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L., CHOPIN G.R.; LANDER, G.R. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Berlin: Elsevier, 1994. v.18.
- FERNÁNDEZ, J.L.; CHIALVOL, G.; CHIALVO, A.C. Ruthenium dioxide films on titanium wire electrodes by spray pyrolysis: preparation and electrochemical characterization. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p.1323-1327, 1997.
- FLOR, J. *Alguns métodos alternativos para a preparação do cintilador oxiorrossilicato de gadolínio dopado com cério*. 1998. Monografia (Bacharelado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- FOEX, M.; TRAVERSE, J.P. Etude du polymorphisme des sesquioxides de terres rares a haute temperature. *Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie*, v.89, p.184, 1966. apud Haire, R.G.; Eyring, L. Comparisons of the binary oxides. c.125, p.413-505. In: GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L., CHOPIN G.R.; LANDER, G.R. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Berlin: Elsevier, 1994. v.18.
- FOREST, H.; BAN, G. Evidence for Eu³⁺ emission from two symmetry sites in Y₂O₃:Eu³⁺. *Journal of the Electrochemical Society*, v.116, n.4, p.474-478, 1969.
- GOLDSCHMIDT, V. M.; ULRICH, F.; BARTH, T. Geochemical distribution of the elements, Pt. IV. On the crystal structure of the oxides of the rare earth metals. *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. Natury. Kl.*; n.5, 1925. apud ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standarts – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.
- GREENWOOD, I.W.; The growth of dispersed precipitates in solutions, *Acta Met.*, v.4, p.243-248, 1965. apud YANG, X.; RAHAMAN, M.N. Thin films by consolidation and sintering of nanocrystalline powders. *Journal of European Ceramic Society*, v.17, p.525-535, 1997.

- GUENTERT, O. J.; MOZZI, R. L. The monoclinic modification of gadolinium sesquioxide Gd_2O_3 . *Acta Crystallographica*, v.11, p.746, 1958. apud ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.
- HAIRE, R.G.; EYRING, L. Comparisons of the binary oxides. c.125, p.413-505. In: GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L., CHOPIN G.R.; LANDER, G.R. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Berlin: Elsevier, 1994. v.18.
- HILL, R. J. , FLACK, H. D. The use of the Durbin-Watson d-statistic in Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v.20, p.356-361, 1987.
- HUSSEIN, G.A.M. Formation, characterization, and catalytic activity of gadolinium oxide. Infrared spectroscopic studies. *Journal of Physical Chemistry*, v.98, p.9657-9664, 1994.
- JOLLET, F.; NOGUERA, C.; GAUTIER, M.; THROMAT, N.; DURAUD, J-P. Influence of oxygen vacancies on the electronic structure of yttrium oxide. *Journal of the American Ceramical Society*, v.74, n.2, p.358-64, 1991.
- KANG, Y.C.; PARK, S.B.; LENGGORO, I.W.; OKUYAMA, K. $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with spherity, submicron size and non-aggregation characteristics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.60, p.379-384, 1999.
- KANG, Z. C.; MCKELVY, M. J. AND EYRING, L. Study of the decomposition of colloidal mixed rare earth hydroxycarbonate spheres by conventional thermal treatment and by electron-beam irradiation within a high-resolution microscope. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, v.616, p.125-132, 1992.
- KANG, Z. C.; LI, T. Z.; EYRING, L. The preparation and characterization of hydroxycarbonate colloidal particles of individual and mixed rare-earth elements. *Journal of Alloys and Compounds*, v.181, p.477-82, 1992.
- KANG, Z.C.; EYRING, L. Sintering in colloidal particles of rare earth hydroxycarbonate and its decomposition products. *Journal of Alloys and Compounds*, v.225, p.190-192, 1995.
- KOEHLER, W.C.; WOLLAN, E.O.; Neutron diffraction study of the structure of the A-form of the rare earth sesquioxides. *Acta Crystallographica*, v.6, p.741, 1953. apud ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.
- KOIWA, I.; KANEHARA, T. AND MITA, J. Application of screen-printed rare earth oxide protective film to alternating-current plasma display panels. *Electronics and Communications in Japan, Part 2*, v.79, n.8, p.31-40, 1996.
- KOLITSCH, U.; SEIFERT, H.J.; ALDINGER, F. Phase relationships in the system $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. *Journal of the Alloys Compounds*; v.257, p.104-114, 1997.
- LIFSHITZ, I.M. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, v.19, p.35-50, 1961. apud YANG, X.; RAHAMAN, M.N. Thin films by consolidation and sintering of nanocrystalline powders. *Journal of European Ceramic Society*, v.17, p.525-535, 1997.

- LUIZ, J.M. *Oxissulfetos de lantânio e ítrio ativados por európio: $(Ln_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ - síntese e caracterização*. 1989. 145 f. (Dissertação de Mestrado)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- MALTA, O.L. Prof. Dr. da Universidade Federal de Pernambuco. comunicação interna, 1998.
- MANDEL, M. Paramagnetic resonance of Yb^{3+} in yttrium oxide. *Applied Physics Letters*, v.2, n.10, p.1971-198, 1963. apud FOREST, H.; BAN, G. Evidence for Eu^{3+} emission from two symmetry sites in $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v.116, n.4, p.474-478, 1969.
- MATIJEVIC, E. Monodispersed inorganic colloids - achievements and problems. *Pure and Applied Chemistry*, v.64, n.11, p.1703-1707, 1992.
- MATIJEVIC, E.; HSU, W. P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds .1. gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III). *Journal of Colloid and Interface Science*, v.118, n.2, p.506-523, 1987.
- PAULING, L. The crystal structure of the A-modification study of the rare-earth sesquioxides, *Zeitschrift fur Kristallographie*. v.69, p.415, 1928. apud ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.
- PORTER, G.B. Kinetic of photophysical processes. In: ADAMSON, A.W.; FLEISCHAUER, P.D. *Concepts of inorganic photochemistry*. New York: Wiley-Interscience Publications, 1975, 439 p. apud DAVOLOS, M.R. *Complexos de manganês(II) e fosfinóxidos*. 1983. 355 f. Doutorado (Doutor em Ciências na área de Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- POWDER Diffraction File PDF-2 database sets 1-44. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, c 1988. PDF numbers 42-1465, 43-1015, 43-1014. CD-ROM.
- QIAN, H.T.; RUAN, S.K.; KANG, Z.C.; SU, M.Z. Preparation and structure of monodispersed superfine particles of complex rare earth oxides and oxysulfides. *Chemical Journal of Chinese Universities*, v.16, n.5, p.661-665, 1995.
- ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.
- TOMA, S.Z.; PALUMBO, D.T.; Emission and excitation spectra of some bismuth activated phosphors. *Journal of the Electrochemical Society*, v.115, n.3, p.C63-64, 1968. apud FOREST, H.; BAN, G. Evidence for Eu^{3+} emission from two symmetry sites in $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v.116, n.4, p.474-478, 1969.
- WAGNER, C.; Theori der alterung von nierderschlägen durch umlösen, *Z. Elektrochemie*, v.65, p.581-591, 1961. apud YANG, X.; RAHAMAN, M.N. Thin films by consolidation and sintering of nanocrystalline powders. *Journal of European Ceramic Society*, v.17, p.525-535, 1997.
- WARSHAW, I.; ROY, R. Polymorphism of rare earth sesquioxides; *Journal of Physical Chemistry*, 65, 11, 2048-&, 1961. apud HAIRE, R.G.; EYRING, L. Comparisons of the binary oxides. c.125, p.413-505. In: GSCHNEIDNER, K.A.;

EYRING, L., CHOPIN G.R.; LANDER, G.R. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Berlin: Elsevier, 1994. v.18.

YANG, X.; RAHAMAN, M.N. Thin films by consolidation and sintering of nanocrystalline powders. *Journal of European Ceramic Society*, v.17, p.525-535, 1997.

YOUNG, R. A.; AND WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld analysis, *Journal of Applied Crystallography*, v.15, p.430-438, 1982.

YOUNG, R.A. Rietveld analyses program DBWS-970, copyright 1998, upgrade of: YOUNG, R.A.; SAKTIJIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and main frame computers. *Journal of Applied Crystallography*, v.28, p.366-7, 1995. YOUNG, R.A. The Rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, v.28, p.366-7, 1995.

ZACHARIANSEN, W. H. Investigations of the crystal structure of the sesquioxides and the ABO_3 compounds, *Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat. Natury. Kl.*; n° 4, 1928. apud ROTH, R. S.; SCHNEIDER, S. J. Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions. *Journal of Research of the National Bureau of Standarts – A. Physics and Chemistry*, v.64A, n.4, p.309-316, 1960.

CAPÍTULO III

OXISSULFETO DE GADOLÍNIO

III.1 – INTRODUÇÃO

III.1.1 - Oxissulfetos de terras-raras

Oxissulfetos de terras-raras, segundo Laruelle, 1982, são compostos estáveis com estudos iniciados previamente por Zachariasen, 1949, o qual descreveu compostos isoestruturais de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ e plutônio. Sua descrição refere-se somente a ligações dos elementos terras-raras com átomos não metálicos. Ele observou que as distâncias TR-O são pequenas, enquanto as distâncias TR-S são maiores do que aquelas calculadas a partir dos raios iônicos, concluindo que as ligações TR-O são mais fortes do que as ligações TR-S. Nestes oxissulfetos, o íon de terras-raras formam camadas de TR-O, e entre duas camadas está arranjada uma rede hexagonal plana de enxofre, a qual é responsável pelo parâmetro a . Esta camada tem as mesmas características descritas por Caro, 1966, o qual coletou dados referentes a um grande número de compostos contendo terras-raras e oxigênio com a fórmula geral $(\text{TRO})_n\text{X}$, onde X pode ser enxofre, mas também oxigênio, halogênio, carbonato, ortoborato, etc.

Em tal camada, o átomo de oxigênio central é um híbrido sp^3 e os vértices do tetraedro são ocupados pelos átomos de terras-raras. Dois arranjos dos tetraedros são possíveis, os quais derivam da estrutura da fluorita. No primeiro, chamado C3, a simetria é ternária e a base do triângulo de cada tetraedro é paralela à lamela. No segundo, chamado C4, a simetria é tetragonal e duas arestas ortogonais opostas de cada tetraedro estão nos planos limitando as camadas. Em ambos casos, os tetraedros partilham todas as suas arestas com a camada. Com um tetraedro regular de tamanho idêntico, os arranjos C3 e C4 ocupam exatamente o mesmo volume. A altura de C3 é $a\sqrt{2}/\sqrt{3} = 0,816a$, a altura de um tetraedro, enquanto que a altura de C4 é $a\sqrt{2} = 0,707a$, a distância entre duas arestas opostas, Figura III.1.

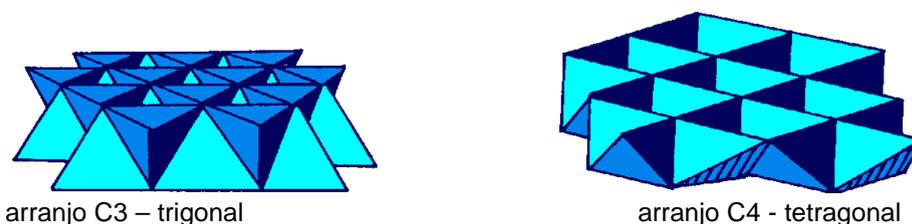


Figura III.1– Os dois tipos de arranjos tetraédricos em oxissulfetos de terras-raras. (reproduzido de Laruelle, 1982).

Segundo artigo de revisão de Leskelä, 1980, a existência de uma série isoestrutural de oxissulfetos de terras-raras, com a fórmula $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR = Y mais os

lantanídeos) já é conhecida há muito tempo. Biltz, 1911, preparou esta série com sucesso, e Pitha et al., 1947, descobriu que oxissulfeto de lantânio podia ser ativado com outros íons terras-raras ou bismuto trivalente para emissão de luz sob excitação de radiação UV. Desde então, oxissulfetos de terras-raras tem sido intensivamente investigados e utilizados em muitas aplicações como luminóforos. Em geral os luminóforos de oxissulfetos de terras-raras contém um cátion hospedeiro e um íon terra-rara trivalente como ativador. O cátion hospedeiro pode ser ítrio, lantânio ou lutécio, os quais, devido as suas configurações eletrônicas, não absorvem radiação eletromagnética. Gadolínio, apesar de apresentar absorção na região do UV, também é utilizado para esta função, pois ele não emite radiação na região do visível. Outros íons terras-raras são utilizados como ativadores, resultando em oxissulfetos com emissão de diferentes cores, de acordo com a escolha do ativador. Por exemplo, oxissulfetos ativados com európio trivalente e samário emitem luz vermelha, e aqueles ativados com disprósio, hólmio e érbio emitem luz verde amarelada. Térbio e praseodímio trivalentes estão associados com emissão verde e oxissulfetos ativados com túlio e neodímio emitem na região do azul. Cério e itérbio não emitem nestas matrizes na região do visível.

III.1.1.a - Preparação de oxissulfetos

Em Leskelä, 1980, os métodos de preparação de oxissulfetos de terras-raras utilizados até então são mencionados. De acordo com este autor, a preparação de oxissulfetos de terras-raras luminescentes depende principalmente da introdução de um íon ativador na rede cristalina da matriz de oxissulfeto. Assim, o número de métodos disponíveis é limitado, e os mais comuns são:

- (i) reação de óxidos de terras-raras com agentes sulfurizantes tais como H_2S e CS_2 ;
- (ii) redução de sulfatos ou sulfitos de terras-raras com hidrogênio ou monóxido de carbono;
- (iii) reações entre óxidos de terras-raras e sulfetos;
- (iv) misturas de óxidos de terras-raras e compostos de metais alcalinos terrosos e enxofre, os quais atuam como fundentes.

Nos métodos (ii) e (iv) os óxidos de terras-raras, ativador e matriz, são inicialmente dissolvidos e então coprecipitados como sulfitos no método (ii) e oxalatos no método (iv). O íon ativador é introduzido na rede cristalina da matriz, e uma solução sólida é obtida antes do estágio final da preparação. No método (ii) os sulfitos precipitados são reduzidos a oxissulfetos utilizando-se fluxo de hidrogênio ou

monóxido de carbono e aquecimento entre 700 e 800°C. No método (iv), os oxalatos obtidos são aquecidos a óxido ao ar e misturados a materiais fundentes, tais como carbonatos alcalinos, fosfato de potássio e enxofre. Os sulfatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfetos, polissulfetos, sulfeto ácido, tiocianatos e formatos de metais alcalinos também podem ser utilizados, sendo que a mistura de óxido e fundente deve ser aquecida a 1100-1200°C pelo menos por uma hora para resultar no oxissulfeto.

Os oxissulfetos são geralmente produzidos em escala industrial através do uso de fundentes sulfurizantes porque a homogeneidade do produto é facilmente controlada. A inconveniência deste método é a possibilidade da permanência de óxido no produto. Em escala de laboratório o método de redução de sulfito (ii) é satisfatório e os produtos geralmente são mais puros do que os obtidos pelo método de fundente (iv). Por outro lado, a desvantagem do método (ii) é a possibilidade de formação de outros sulfetos durante a reação. Európio, em particular, pode ser reduzido a monossulfeto, EuS. Isto é indesejável na produção de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, por exemplo, porque a concentração de európio na rede do oxissulfeto decresce e a cor roxa do EuS reduz a luminescência do oxissulfeto.

III.1.1.b - Estabilidade térmica, características estruturais e ópticas dos oxissulfetos de terras-raras.

Oxissulfetos de terras-raras oxidam a oxissulfatos, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, quando aquecidos ao ar entre 500 e 700°C, dependendo do terra-rara (Leskelä, 1980). Desta forma, por oxidarem facilmente a altas temperaturas e na presença de pequenas quantidades de ar, eles devem ser preparados em atmosfera inerte ou redutora. Em nitrogênio e argônio os oxissulfetos suportam aquecimentos até 1300°C e sob vácuo (4,05 Pa) a pelo menos 1000°C sem alterações na massa.

Todos os oxissulfetos de terras-raras, com exceção do escândio, tem a mesma estrutura cristalina, pertencendo ao sistema cristalino hexagonal, com grupo espacial $\text{P}\bar{3}m1$ (nº 164) (Brixner, 1987). Oxissulfeto de escândio tem uma superestrutura com um eixo c de ordem dois e grupo espacial $\text{P}6_3 / mmc$ (Leskelä, 1980). $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, cuja estrutura de cela unitária é mostrada na Figura III.2, especificamente apresenta os seguintes parâmetros de cela unitária:

$$a = 3,8514(5) \text{ \AA}$$

$$c = 6,667(2) \text{ \AA}$$

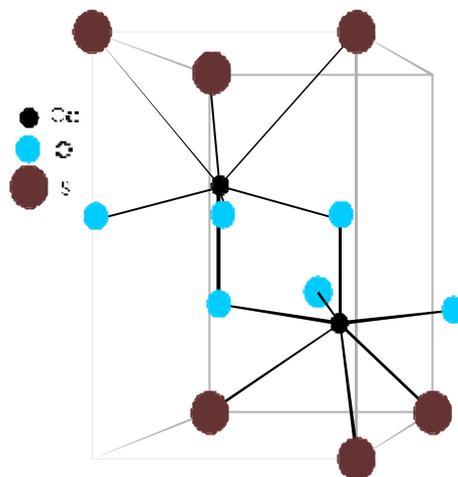


Figura III.2 - Estrutura de célula unitária de Gd_2O_2S mostrando gadolínio com número de coordenação 7 (Brixner, 1987).

Desde que os oxissulfetos de terras-raras são isoestruturais, é de se esperar que formem soluções sólidas uns com os outros. No entanto, de acordo com estudos de Leskelä, 1980, a solubilidade dos sólidos depende da diferença entre os raios iônicos dos íons terras-raras. Se a diferença relativa entre o raio iônico dos íons terras-raras envolvidos ($(r_{TR}^{3+} - r_{TR}^{3+})/r_{TR}^{3+}$) for menor do que 9%, a solubilidade é completa. Quando a relação entre o raio iônico excede 10%, existirá uma região com duas fases no sistema, ou seja, duas soluções sólidas diferentes, ambas hexagonais e que podem ser indexadas com dois diferentes grupos de parâmetros de rede cristalinos hexagonais. Os parâmetros da célula unitária destas duas fases não se alteram mesmo se a concentração do íon terra-rara for mudada. Em oxissulfetos de íons terras-raras dopados, a concentração do ativador é sempre pequena o suficiente para que sua solubilidade na matriz de oxissulfeto seja completa. Em aplicações práticas, algumas vezes dois ou mais cátions hospedeiros são utilizados ao invés de um. Desta forma é importante que as solubilidades entre os compostos formados pelos cátions hospedeiros envolvidos sejam bem conhecidas.

A concentração do ativador em oxissulfetos de terras-raras não interfere, então, na solubilidade do sistema. No entanto, como na maioria dos luminóforos, a quantidade de dopante afeta a intensidade de luminescência final do oxissulfeto em questão. O conceito de supressão por concentração já vem sendo discutido no decorrer deste texto, mas é pertinente aqui introduzir uma discussão mais detalhada, aproveitando a abordagem deste assunto feita por Leskelä, 1980. De acordo com este autor, a supressão de luminescência de luminóforos inorgânicos é devido a interações multipolares eletrostáticas ou magnéticas entre os íons ativadores.

Quando a supressão é resultante da interação magnética, a intensidade de emissão, I , depende da concentração do ativador de acordo com a equação 1.

$$I = c (1 - c)^Z \quad (\text{eq. 1})$$

onde c é a concentração do ativador em fração molar e Z é o número de vizinhos mais próximos do sítio catiônico (para oxissulfetos $Z=12$), portanto depende da estrutura local onde o íon está inserido. Quando a supressão é devido à interação multipolar eletrostática, a intensidade de emissão, I , é função da concentração do ativador de acordo com a equação:

$$I = B c (1 + b(c)^q)^{-1} \quad (\text{eq.2})$$

onde B e b são constantes e o parâmetro q é diferente para diferentes tipos de interações: 6, 8, 10 para dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo, respectivamente.

Ainda, segundo Leskelä, 1980, o mecanismo de supressão por concentração para a luminescência de Eu^{3+} em matrizes de oxissulfeto de terras-raras é diferente para as transições a partir de diferentes níveis. A transição do estado 5D_1 é suprimida por interações dipolo-dipolo ($\theta = 6$) e aquelas a partir principalmente do estado 5D_2 por interações dipolo-quadrupolo ($\theta = 8$). A supressão das transições a partir do estado 5D_0 , no entanto, segue a equação 1. Então todas as transições possuem individualmente uma concentração ótima do ativador, ou seja, a concentração na qual a intensidade de luminescência é máxima. Os valores ótimos variam de 2 a 4% em mol de európio.

Leskelä, 1980, mencionou ainda que outros fatores também podem influenciar a concentração ótima para a luminescência de Eu^{3+} em oxissulfetos. A concentração correspondente à emissão mais brilhante varia com o tipo de excitação, sendo mais baixa quando raios catódicos são utilizados como excitação do que quando se utiliza radiação ultravioleta. O comprimento de onda da excitação na região do UV tem uma influência menor na determinação da concentração ótima do ativador, mas a intensidade total de emissão depende fortemente do comprimento de onda utilizado. Ozawa et al., 1971 e 1976, observaram que o tamanho das partículas também afeta a concentração ótima do ativador em oxissulfetos. Utilizando-se a excitação via raios catódicos, uma diminuição da concentração ótima com o aumento do tamanho das partículas foi verificada.

Leskelä, 1980 também coloca que a cor e intensidade de emissão do íon európio dependem muito mais do seu grau de concentração em matrizes de oxissulfetos do que em outros luminóforos vermelhos mais comuns, tais como

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $YVO_4:Eu^{3+}$. Através de medidas realizadas sob excitação de raios catódicos, foi observado que a relação entre a intensidade de emissão de $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ é linear com a concentração do ativador no intervalo de 1 a 10%, diminuindo com o aumento da concentração. A concentração de Eu^{3+} utilizada em oxissulfetos de ítrio é de 3-6 mol%; um luminóforo tipicamente comercial de Y_2O_2S contém 3,6 mol% de Eu^{3+} o qual resulta em uma emissão intensa vermelha. Quando a concentração de Eu^{3+} é menor do que 2 mol%, a emissão no visível é na região do amarelo, mudando para vermelha com o aumento da concentração do ativador.

III.1.1.c - Aplicação de luminóforos de oxissulfetos de terras-raras dopados

Desde a descoberta de que certas redes cristalinas dopadas com terras-raras possuem eficiência de conversão de radiação de alta energia em luz visível muito maior do que luminóforos convencionais, o desenvolvimento de dispositivos ópticos em diversos campos de aplicação não parou de crescer. Segundo Caticha-Ellis, 1980, a luminescência de sólidos dopados com terras-raras excitados por raios X foi investigada primeiramente por Makovsky, et al., 1962, e pouco depois por Derr, Gallagher, 1964, que utilizaram como excitação raios X e radiações nucleares (α , β , γ , e η). O efeito encontrado foi tão sensível à presença de traços de terras-raras que a emissão passou a ser uma ferramenta analítica para detecção de traços de concentração de até 10^{-9} (Linares, et al., 1965).

Na indústria, as três áreas de aplicação que mais se destacaram com relação ao uso de luminóforos a base de terras-raras foram: 1) tubos de raios catódicos para uso doméstico, militar, e industrial, 2) telas intensificadoras de raios X em medicina e radiografia industrial e 3) lâmpadas fluorescentes (TECOTZKY, 1981). Especificamente no caso de oxissulfetos de terras-raras dopados, a segunda área de aplicação foi a mais contemplada. Segundo RABATIN, 1981, por muitos anos a maioria das telas intensificadoras continham luminóforos a base de $CaWO_4$. Após uma série de melhoramentos com relação à sua eficiência e morfologia, atingiu-se um limite quanto à velocidade das telas no registro de imagens radiológicas com qualidade satisfatória. A partir, então, dos novos luminóforos contendo terras-raras, tais como $La_2O_2S:Tb^{3+}$, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, $BaFCl:Eu^{3+}$, e $LaOBr:Tm^{3+}$, foi possível obter uma eficiência consideravelmente maior sob excitação de raios X. Algumas propriedades físicas destes luminóforos para raios X têm importantes efeitos na qualidade da imagem final do ponto de vista do radiologista. Estas propriedades físicas incluem: absorção de raios X, eficiência de conversão, características da

emissão, densidade absoluta, tamanho e forma de partícula e índice de refração. Por exemplo, o luminóforo $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$, emissor na região verde do espectro visível, foi primeiramente descrito por Tecotzky, 1968. Utilizando processos de preparação convencionais, pode-se obter este luminóforo na forma de pó cristalino com morfologia de poliedros quase perfeitos. Sua densidade é alta, $7,34 \text{ g.cm}^{-3}$, e possui forte absorção de raios X na borda K do gadolínio, 50 keV, a qual está dentro do intervalo de energia utilizada em diagnóstico em radiologia (Issler, Torardi, 1995).

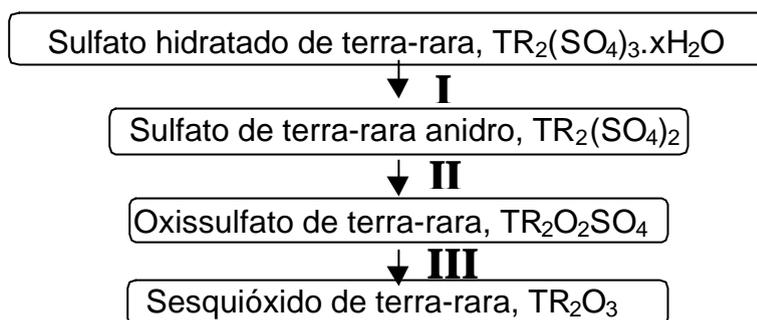
Sua eficiência de conversão é de aproximadamente 15%, muito mais alta do que para CaWO_4 (6,5%) e emite no verde e no azul através principalmente da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ do íon Tb^{3+} . (Morlotti et al., 1997). Em combinação com um filme sensível a estas cores, este luminóforo torna-se aplicável em telas intensificadoras com grande superioridade. A única característica que ainda pode ser aperfeiçoada é a morfologia, onde a forma esférica é considerada a ideal, com distribuição de tamanho homogênea e controlada, proporcionando um empacotamento mais eficiente na confecção das telas e melhorando as propriedades ópticas do material.

Desta forma, a disponibilidade de sistemas consistindo de partículas uniformes em tamanho e forma tem sido um pré-requisito para muitos dispositivos luminescentes, e novas rotas sintéticas têm sido desenvolvidas para atingir este objetivo. Como apresentado no Capítulo 1, hidroxicarbonato de terras-raras é um exemplo de precursor utilizado em procedimentos alternativos que resultam em materiais, tais como óxidos ou oxissulfetos na forma de pó com partículas uniformes e esféricas, Vila, et al., 1997 e Pires, et al., 1999. Por outro lado, a evolução microestrutural de materiais inorgânicos sintetizados por decomposição pirolítica de precursores freqüentemente ocorre através de etapas de transformações multi-estágio as quais envolvem diferentes formas e níveis de metaestabilidade, i.e., nanocristalinidade, formação de fases alternadas cristalinas e não cristalinas, e extensão de solubilidade (Levi, 1998). Além do mais, precursores com partículas finas implicam alta área superficial assim como alta energia superficial, aumentando a reatividade do sistema e resultando em um grande número de impurezas. Desta forma, durante as transformações, a presença de impurezas deve ser monitorada para garantir a pureza óptica e um bom desempenho final do material. Uma das impurezas bastante comum na obtenção de oxissulfetos, além da fase óxido já apresentada no Capítulo II, é a fase oxissulfato. Por este motivo incluiu-se no item III.1.2 algumas das principais características deste composto considerado como impureza em sistemas de oxissulfetos de terras-raras dopados ou não.

Recentemente, trabalhos como o de Koch, Rosenfeld, 1999, ainda continuam dando grande importância ao estudo e à aplicação das telas luminescentes como conversoras de raios X em luz visível em dispositivos de imagem de raios X, assim como conversoras de feixes de elétrons em luz visível em tubos de raios catódicos (TRCs). Segundo Issler, Torardi, 1995, em particular, telas de luminóforos na forma de pó tem sido utilizadas devido a sua versatilidade em serem facilmente depositados em substratos grandes, curvos, ou mesmo flexíveis. Além do que a luz é muito mais eficientemente emitida a partir de telas contendo pó do que em telas com filmes finos. O tamanho de grão destes pós tipicamente varia entre 1 a 10 μm e a espessura de tais telas a partir de 5 μm para aplicações de imagem de alta resolução. No caso de telas intensificadoras de raios X, uma folha na base do material, geralmente polietileno tereftalato, é recoberta com uma camada do luminóforo misturada com um polímero e um revestimento externo de plástico para proteger a camada de luminóforo de abrasão, sujeira, etc. Neste contexto, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ é um dos melhores luminóforos conhecidos para aplicação em radiologia devido às suas inúmeras características já citadas anteriormente. No entanto, atualmente, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ também tem recebido muito mais atenção devido a sua proposição como sendo um novo luminóforo para telas conversoras, o qual emite luz vermelha pela irradiação térmica de nêutrons (Nittoh, et al., 1999). Pela aplicação deste luminóforo em combinação com o já utilizado $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ em radiografias, imagens a partir de nêutrons e raios X podem ser separadas, possibilitando, entre outras inúmeras aplicações, uma inspeção detalhada e não destrutiva de produtos industriais. Desta forma, sistemas contendo oxissulfeto de gadolínio dopado despertam ainda hoje um grande interesse em muitas aplicações.

III.1.2 - Oxissulfatos de Terras-Raras

Como já mencionado anteriormente, oxissulfatos de terras-raras são impurezas bastante comuns na obtenção de oxissulfetos, e por este motivo estão incluídas aqui algumas das suas principais características. De acordo com Haynes, Brown, 1968, Wendlandt e colaboradores (1958, 1961 e 1962) investigaram a termodecomposição de sulfatos de terras-raras usando termo análise diferencial (DTA) e análise gravimétrica (TGA). Os sulfatos hidratados, principalmente octa-hidratados, foram cristalizados a partir de suas soluções à temperatura ambiente. A decomposição térmica em ar seguiu o seguinte esquema:



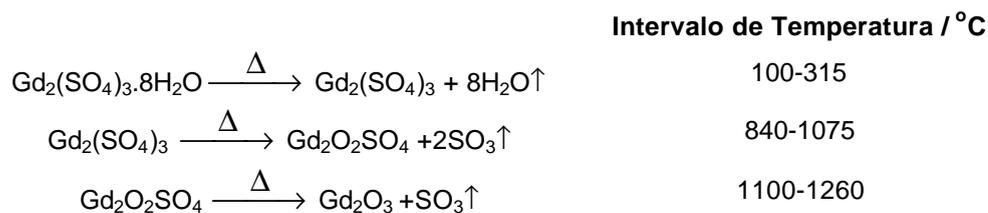
Os intervalos de temperatura no qual cada uma destas reações ocorre para compostos de ítrio, lantânio, gadolínio e lutécio estão apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Intervalos de temperatura de decomposição para compostos de sulfato hidratados de Y, La, Gd e Lu (Haynes, Brown, 1968).

material de partida	intervalo reacional (°C)		
	I	II	III
Y ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	70-195	920-1124	1124-1248
La ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	50-265	890-1096	> 1400
Gd ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	110-260	858-1014	1163-1390
Lu ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	100-220	instável	Completo por 1144

Através das técnicas de DTA e TGA, Haynes, Brown, 1968, estabeleceram que os sulfatos de terras raras decompõem-se em duas etapas: primeiro, dois equivalentes moleculares de SO₃ são expelidos, e então em temperatura mais alta, o SO₃ final é liberado. O intervalo de temperatura separando estas duas etapas varia com o cátion terra-rara envolvido. As fases oxissulfato de ítrio e de lutécio são ambas instáveis ou estáveis somente em um intervalo específico de temperatura, tornando impossível sua preparação no estado puro. Os compostos de oxissulfatos de lantânio e de gadolínio, no entanto, possuem maior estabilidade e foram preparados pelo aquecimento do sulfato correspondente a 1100°C por algumas horas, sendo que La₂O₂SO₄ é estável no intervalo de 1025°C a 1275°C e Gd₂O₂SO₄

de 990 a 1125°C. A seguir têm-se as reações químicas as quais descrevem a decomposição de sulfato de gadolínio a oxissulfato:



Segundo Ballestracci, Mareschal, 1967, os oxissulfatos de terras-raras são todos isomórficos, possuindo estrutura ortorrômbica, grupo espacial P4mm ou P422. Para oxissulfato de gadolínio, de térbio e de európio os parâmetros de cela unitária estão dados a seguir.

Composto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a/b	V(Å ³)
Gd ₂ O ₂ SO ₄	4,179	4,052	12,98	1,031	219,8
Eu ₂ O ₂ SO ₄	4,195	4,072	13,07	1,030	223,3
Tb ₂ O ₂ SO ₄	4,166	4,038	12,88	1,031	216,7

III.2 – OBJETIVOS

* Obtenção, caracterização e estudo de oxissulfeto de gadolínio dopado com 1, 2, 3, 4 e 5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} a partir dos correspondentes hidroxicarbonatos precipitados.

* Obtenção de depósitos em suportes adequados de partículas de oxissulfeto preparado visando aplicação em telas intensificadoras de raios X.

III.3 – PARTE EXPERIMENTAL

III.3.1 – Materiais e Métodos

III.3.1.a - Relação de Reagentes

- Amostras de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} precipitadas, e apresentadas no Capítulo I.
- Enxofre em pó (S_8)- Caal
- AP - Argônio de alta pureza - 99,999% - AIR LIQUIDE BRASIL. Especificações (concentração em mol): Argônio 99,999%; oxigênio < 1,0 PPM, H_2O < 2,0 PPM.
- AP - Argônio de alta pureza - 99,998% - White Martins
- Argônio AGI: Argônio gasoso industrial - AIR LIQUIDE BRASIL. Especificações (concentração em mol): Argônio 99,99%; oxigênio < 10,0 PPM, H_2O < 10,0 PPM, Total < 100,00 PPM.
- H_2/N_2 : mistura padrão de calibração de H_2 (3%) e N_2 (Q.S.) da Oxi-Paulista.
- Solução Ácida de V^{2+} em amálgama de zinco preparada a partir de metavanadato de Amônio (NH_4VO_3) p.a. - MERCK , ácido clorídrico 1 M (HCl) p.a. Merck, - ALDRICH, zinco (Zn) p.a. MERCK e óxido de mercúrio (HgO) - MERCK

III.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações

- Aparelho de Ultra-som THORNTON, modelo T14.
- Balança Analítica Mettler AE 240
- Forno Tubular, montado por LUIZ, 1989, resistência KANTHAL AI B & S 18, alimentado por um equipamento de potência TIRISTHERM III; controle de temperatura por um medidor eletrônico digital de saída contínua THERMICON TH 9020.
- Forno Túnel Inclinável, marca EDG, modelo FT - 20/5P (90 mm diâmetro, 200 mm profundidade, 2000 Watts de potência), controlador EDGCON - 5P.
- Medidor de pH - modelo DMPH-2 - DIGIMED

III.3.1.c – Obtenção de oxissulfeto de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$)

Os primeiros ensaios para a preparação de oxissulfeto de gadolínio, Figura III.3.a, foram baseados em procedimento descrito em VILA, 1995, e Vila et al., 1997, a partir da reação do hidroxicarbonato hidratado e vapor de enxofre sob aquecimento. No entanto, a adaptação inicial do método utilizando vapor de enxofre em síntese de oxissulfetos dopados a partir de oxalatos, foi feita por Serra, Lellis, 1980. O sistema inicialmente utilizado para as preparações, representado na Figura III.3.a, com o decorrer do desenvolvimento deste trabalho passou por modificações, eliminando-se a utilização do forno auxiliar, o que está devidamente discutido no item relativo a resultados e discussão. Desta forma, na Figura III.3.b, está representado o sistema modificado e o qual passou a ser utilizado preferencialmente nas preparações da fase oxissulfeto.

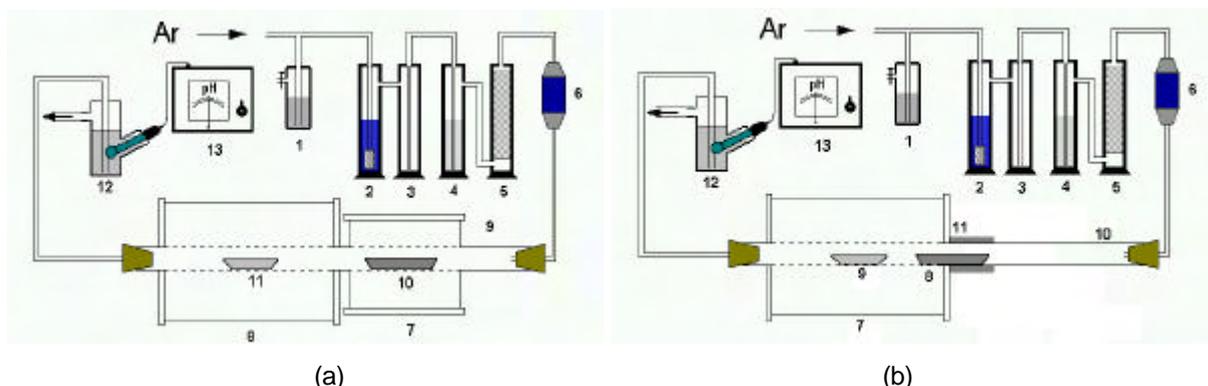


Figura III.3 – Sistemas utilizados na preparação de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro (Gd_2O_2S) ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ($Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ ou Tb^{3+}) a partir de amostras hidróxido de gadolínio hidratado nominalmente puro ou dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

(a) Sistema inicial

• **1 - 6** **▮** **Linha de purificação de Argônio:**

- 1 - borbulhador de segurança contendo mercúrio (regulador de pressão)
- 2 - frasco lavador contendo solução ácida de V^{2+} e amálgama de zinco para retirada de traços de $O_2(g)$.
- 3 - frasco de segurança.
- 4 - frasco lavador contendo solução saturada de $Ba(OH)_2$ para retirada de traços de $CO_2(g)$.
- 5 - Torre de secagem contendo óxido de cálcio.

6 - Frasco indicador contendo sílica gel.

• **7 - 13** **▮** **Sistema reacional :**

- 7 - Forno tubular (auxiliar).
- 8 - Forno túnel inclinável (de trabalho).
- 9 - Tubo de quartzo.
- 10 - Barquinha de alumina contendo enxofre em pó.
- 11 - Barquinha de alumina contendo hidróxido de gadolínio hidratado.
- 12 - Frasco borbulhador contendo solução de hidróxido de amônio ($pH = 9,0$) em contato com um eletrodo de $Ag/AgCl$.
- 13 - Medidor de pH.

(b) Sistema modificado

• **1 - 6** **▮** **mesma do item (a)**

• **7 - 13** **▮** **Sistema reacional:**

- 7 - Forno túnel inclinável (de trabalho)
- 8 - Barquinha de alumina contendo enxofre em pó.
- 9 - Barquinha de alumina contendo hidróxido de gadolínio hidratado.
- 10 - Tubo de quartzo.
- 11 - Lã de vidro ou papel alumínio
- 12 - Frasco borbulhador contendo solução de hidróxido de amônio ($pH = 9,0$) em contato com um eletrodo de $Ag/AgCl$.
- 13 - Medidor de pH.

Nos primeiros ensaios, hidróxido de gadolínio monohidratado dopado ou não com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , previamente preparado como descrito no Capítulo I, foi transferido para barquinha de alumina, a qual foi inserida em tubo de quartzo no interior do forno principal (11 da Figura III.3.a). Em outra barquinha colocou-se enxofre em pó numa relação 1:20 de hidróxido de gadolínio: enxofre, e esta também foi inserida no tubo de quartzo, sendo posicionada entre a entrada do forno principal e a saída do forno auxiliar (deve-se observar que na Figura III.3.a representou-se apenas a etapa posterior em que a barquinha com enxofre encontra-se posicionada dentro do forno auxiliar). Trinta minutos antes do início do aquecimento do forno principal manteve-se fluxo de Ar com velocidade aproximada de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, para eliminação de possíveis traços de O_2 no sistema. Após este período, iniciou-se o

aquecimento do forno principal numa razão de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e simultaneamente o forno auxiliar foi estabilizado no intervalo de temperatura de 200 a 300°C . Quando o forno principal atingiu a temperatura de trabalho de 750°C (determinada através de dados de TG e DTA apresentados no Capítulo I, item I.4.3), o forno auxiliar foi deslocado para a posição da barquinha contendo enxofre (10 da Figura III.3.a), iniciando-se a vaporização de enxofre e subsequente arraste pelo fluxo de Ar, mantido com velocidade de fluxo em torno de $170\text{ cm}^3/\text{min}$. Todo o processo de aquecimento foi monitorado através da variação de pH observada pelo borbulhamento dos vapores arrastados na solução de hidróxido de amônio, inicialmente em pH 9, medido em pHmetro (13 na Figura III.3.a). O final da reação foi determinado no momento em que não se observou mais variação de pH, mantendo-se a temperatura de 780°C mais duas horas para reaquecimento, seguida de resfriamento também sob fluxo de Ar. Na Figura III.4 encontra-se representado um exemplo do gráfico de pH em função do tempo, obtido a partir da variação de pH da solução de hidróxido de amônio, onde fica claro o início e término da reação e formação da fase oxissulfeto.

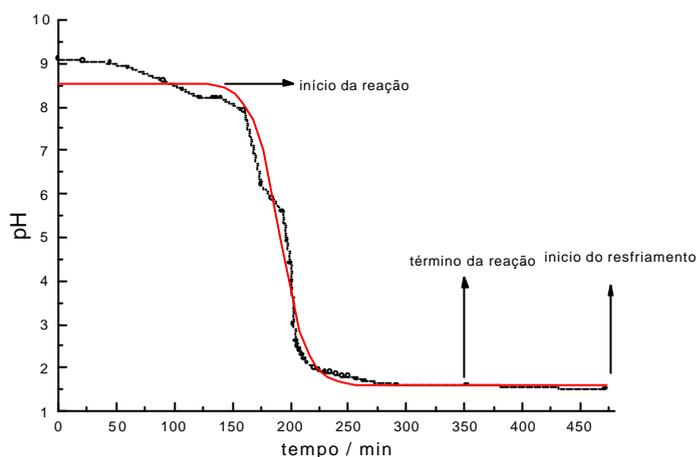


Figura III.4 – Exemplo de curva de variação de pH em função do tempo observada durante a preparação de oxissulfeto de gadolínio a partir da reação de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado (amostra HG9) e vapor de enxofre, resultando no produto OSG1. (ver Tabela III.2)

Após efetuar algumas preparações, verificou-se a possibilidade de simplificação do método modificando-se o sistema apresentado na Figura III.3.a. Esta modificação consistiu na eliminação do forno auxiliar, sendo que a barquinha contendo enxofre, quando a temperatura do forno atingiu 700°C , foi posicionada na entrada do forno de trabalho, como indicado na Figura III.3.b. Foi necessário envolver o tudo de quartzo na posição indicada na Figura III.3.b (número 11) com lã de vidro ou papel alumínio para conservar o calor ao redor da barquinha e garantir que o enxofre vaporizasse lentamente.

Durante o estudo e caracterização das amostras de oxissulfeto preparadas, o que está devidamente discutido no item III.4, verificou-se a necessidade de reaquecimento do produto obtido na reação entre vapor de enxofre e hidroxicarbonato em atmosfera redutora de H₂S. Neste caso, o sistema utilizado foi o mesmo apresentado na Figura III.3.b, no entanto o fluxo gasoso a partir da temperatura de 700°C foi de uma mistura 1:3 de H₂:N₂. Desta forma, ao entrar em contato com o vapor de enxofre produzido pelo aquecimento do sistema, H₂S é formado in situ. Na saída do sistema, ao invés de borbulhar o gás produzido em solução amoniacal, substituiu-se por uma solução saturada de KOH para captação do excesso de gás sulfídrico. Nas Tabelas III.2 a III.4 estão listadas as amostras obtidas a partir da reação do precursor hidroxicarbonato e enxofre assim como as condições de preparação em cada caso. Na Figura III.5 está representado um fluxograma resumindo todo o procedimento descrito de preparo da fase de oxissulfeto de gadolínio puro ou dopado com Eu³⁺ ou Tb³⁺.

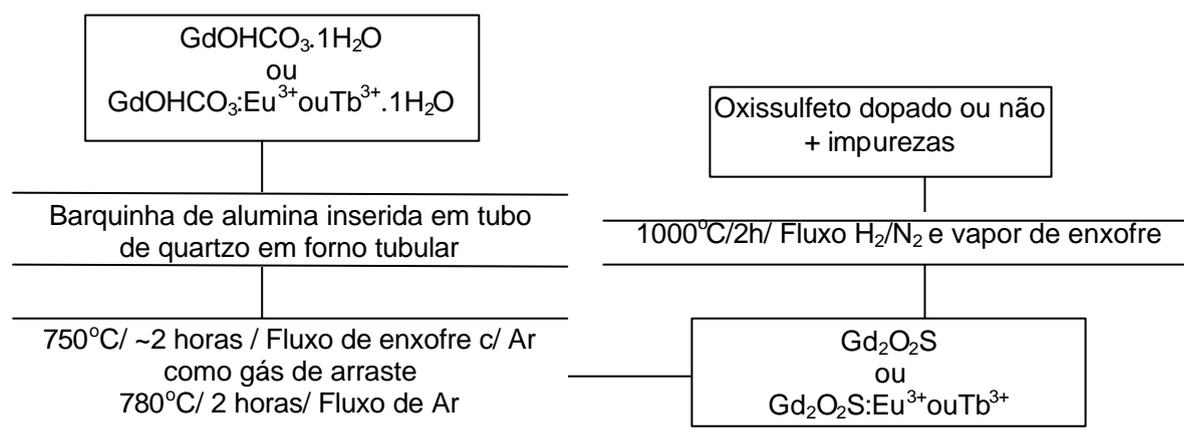


Figura III.5 - Fluxograma representativo da preparação de Gd₂O₂S nominalmente puro ou dopado com Eu³⁺ ou Tb³⁺.

Tabela III.2 – Condições de preparo de amostras de Gd₂O₂S nominalmente puro.

símbolo	precursor	1º patamar		2º patamar		atmosfera
		T/°C	t/h	T/°C	t/h	
*OSG1	HG9	750	2	750	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
*OSG2	"	"	"	790	"	Ar(AGI)+S _{vapor}
*OSG3	HG13	"	"	"	"	Ar(AP-ALB)+S _{vapor}
*OSG4	HG12	"	"	"	"	Ar(AP-ALB)+S _{vapor}
OSG5	HG7	"	"	"	"	Ar(AP-ALB)+S _{vapor}
OSG6	HG3	"	"	"	"	Ar(AP-ALB)+S _{vapor}
OSG6R	OSG6	1000	"	—	—	1H ₂ :3N ₂
OSG7	HGM	750	"	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSG7R	OSG7	1000	"	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSG8	HGM	750	"	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSG8R	OSG8	1000	"	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}

AGI = Argônio gasoso industrial - AIR LIQUIDE BRASIL

AP-ALB = Argônio de alta pureza AIR LIQUIDE BRASIL

HGM = Mistura de amostras de hidroxicarbonato de gadolínio não dopado preparadas durante a etapa de adequação do método.

* amostras preparadas utilizando sistema representado na Figura III.3.a.

Tabela III.3 – Condições de preparo de amostras de Gd₂O₂S dopado com Eu³⁺ ou Tb³⁺.

símbolo	precursor	1º patamar		2º patamar		atmosfera
		T/°C	t/h	T/°C	t/h	
* OSGE1	HGE1	750	2	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGE2	HGE2	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGE3	HGE3	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGE4	HGE4	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGE4R	OSGE4	1000	2	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
* OSGE5	HGE5	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE1a	HGE1b	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE1aR	OSGE1a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂
OSGE1aR1	OSGE1a	“	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE2a	HGE2b	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE2aR	OSGE2a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE3a	HGE3	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE4a	HGE4b	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE4aR	OSGE4a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE5a	HGE5b	750	“	790	2	Ar(AP-WM)+S _{vapor}
OSGE3b	HGE3b	“	“	“	“	Ar(AP-WM)+S _{vapor}
OSGE3bR	OSGE3b	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE4b	HGE4b	750	“	790	2	Ar(AP-WM)+S _{vapor}
OSGE4bR	OSGE4b	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE3c	HGE3b	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE3cR	OSGE3c	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE3d	HGE3	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE3dR	OSGE3d	800	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE5b	HGE5b	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE5bR	OSGE5b	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE5c	HGE5b	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE5cR	OSGE5c	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGE5d	HGE5	750	“	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGE5dR	OSGE5dR	800	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
símbolo	precursor	1º patamar		2º patamar		atmosfera
		T/°C	t/h	T/°C	t/h	
* OSGT1	HGT1	750	2	790	2	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGT2	HGT2	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
* OSGT3	HGT3	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT4	HGT4	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT5	HGT5	“	“	“	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT5R	OSGT5	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT1a	HGT1	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT1aR	OSGT1a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT2a	HGT2b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OST2aR	OSGT2a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT3a	HGT3	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT3aR	OSGT3a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT4a	HGT4b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT4aR	OSGT4a	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT2b	HGT2b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT2bR	OSGT2b	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT3b	HGT3b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT3bR	OSGT3b	1000	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT3c	HGT3b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT3cR	OSGT3c	800	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}
OSGT5a	HGT5b	750	“	790	“	Ar(AGI)+S _{vapor}
OSGT5aR	OSGT5a	800	“	—	—	1H ₂ :3N ₂ +S _{vapor}

AGI = Argônio gasoso industrial - AIR LIQUIDE BRASIL

AP-WM = Argônio de alta pureza White Martins

* amostras preparadas utilizando sistema representado na Figura III.3.a

III.3.1.d – Obtenção de Depósitos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Térbio ($Gd_2O_2S:Tb^{3+}$) ou com Eu^{3+} ($Gd_2O_2S:Eu^{3+}$) em substrato de quartzo.

Para dispersão da amostra de oxissulfeto na forma de pó e deposição em substrato de quartzo utilizou-se parafina líquida como meio. Em um teste inicial suspendeu-se 0,01 mg da amostra OSGE3% em 10 ml de parafina líquida sob ação de ultra-som. Desta suspensão foram obtidos 2 depósitos em substrato de quartzo utilizando-se *dip-coating*, com tempo de imersão de 2 s, parada de 300 s, velocidade de $99,9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e 10 deposições. Posteriormente os depósitos suportados em quartzo foram aquecidos a 700°C por 2 h em forno mufla para eliminação da parafina. Por espectroscopia de luminescência observou-se a emissão do Eu^{3+} nos depósitos obtidos suportados em quartzo e por microscopia eletrônica de varredura constatou-se a distribuição das partículas no depósito. Desta forma, 0,04 mg da amostra escolhida para obtenção do depósito de $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, OSGT3, por apresentar características espectroscópicas e estruturais adequadas, foi suspensa em 10 ml de parafina líquida sob ultra-som. Desta suspensão também se obteve 2 depósitos em substrato de quartzo, e o tratamento subsequente foi semelhante ao descrito para o depósito da amostra OSGE3. Este depósito em substrato de quartzo obtido foi denominado **FOSGT3**, e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência. Outros depósitos de uma amostra de oxissulfeto de gadolínio dopada com Eu^{3+} também foram preparados, através da suspensão de 0,02 mg da amostra OSGE3a em 5 ml de parafina líquida sob ação de 1 hora e meia de ultra-som. Desta suspensão obteve-se 2 depósitos em substrato de quartzo, nas mesmas condições anteriores de *dip-coating*. Posteriormente, para eliminação da parafina, o depósito denominado **FQOSGE3a** foi aquecido a 700°C por 2 h em forno mufla sob atmosfera de ar estático e o depósito denominado **FQOSGE3aS** foi aquecido a 700°C por 2 h em tubo de quartzo inserido em forno tubular sob atmosfera de vapor de enxofre utilizando-se argônio como gás de arraste (mesmo sistema utilizado para preparação dos oxissulfetos). Também se obteve um depósito a partir de uma suspensão da amostra OSGT3a utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. O depósito preparado, denominado FOSGT3aS, foi tratado termicamente nas mesmas condições do depósito **FQOSGE3aS**, e caracterizado por espectroscopia de luminescência.

III.3.1.e Obtenção de Depósitos Espessos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Európio ou Térbio dispersos em PMMA.

Nestas preparações substituiu-se o meio dispersante utilizado anteriormente (parafina) na preparação de depósitos por uma solução do polímero poli ((metacrilato de metila)) $[-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-]_n$ (PMMA) em diclorometano.

Preparou-se uma solução de PMMA em diclorometano dissolvendo-se 2,5 g do polímero em $100 \cdot 10^{-3}$ L do solvente. Em um balão volumétrico de $25 \cdot 10^{-3}$ L transferiu-se $7 \cdot 10^{-3}$ L da solução preparada e adicionou-se 0,020g de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} . Deixou-se a mistura sob banho de ultra-som (balão fechado) durante aproximadamente 30 minutos para suspensão do pó. A suspensão foi transferida para placa de Petri e deixada em repouso para evaporação do solvente. Houve a sobra de corpo de fundo no balão onde a mistura foi feita, desta forma suspendeu-se novamente o sólido remanescente com $14 \cdot 10^{-3}$ L da solução do polímero e deixou-se mais 30 minutos em banho de ultra-som. O pó suspenso foi também transferido para placa de Petri para evaporação do solvente. Repetiu-se este procedimento mais duas vezes. Todas as placas contendo a suspensão, após evaporação do solvente, foram mantidas em congelador para facilitar a remoção do depósito espesso resultante, de espessura em torno de 1 mm. O mesmo procedimento descrito anteriormente foi realizado para a amostra de oxissulfeto dopada com térbio. Na Tabela III.4 estão resumidas as condições de preparo em cada caso, as quais incluem tempo de ação do ultra-som, trituração prévia ou não da amostra, volume de solução de PMMA utilizado e massa inicial de oxissulfeto dispersa.

Tabela III.4 – Depósitos espessos de PMMA contendo oxissulfeto de gadolínio dopado preparados.

terminologia	Amostra de oxissulfeto dispersa	V (PMMA) (10^{-3} L)	tempo))) (h)
DEPÓSITO:Eu ³⁺ (1)	0,0200 g OSGE4aR s/ cominuição	7	0,5
DEPÓSITO:Eu ³⁺ (2)	Pó remanescente da preparação do DEPÓSITO:Eu ³⁺ (1)	7	6
DEPÓSITO:Eu ³⁺ (3)	Pó remanescente da preparação do DEPÓSITO:Eu ³⁺ (2)	7	6
DEPÓSITO:Eu ³⁺ (4)	Pó remanescente da preparação do DEPÓSITO:Eu ³⁺ (3)	7	6
DEPÓSITO:Eu ³⁺ (5)	0,0106 g OSGE4aR c/ trituração	5	6
DEPÓSITO:Tb ³⁺ (1)	0,0208 g OSGE4bR s/ trituração	7	0,5
DEPÓSITO:Tb ³⁺ (2)	Pó remanescente da preparação do DEPÓSITO:Tb ³⁺ (2)	7	6

III.3.2 – Caracterização

III.3.2.a - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos das amostras na forma de pó, pastilhas em KBr (aproximadamente 1:90, amostra : KBr, com pressão de cerca de 10 Kbar) na região de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando-se o espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Spectrum 2000.

III.3.2.b - Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó em suporte de vidro, num difratômetro SIEMENS D500, no intervalo de 2θ de 4° a 70° , com incremento de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 1 s. Utilizou-se fendas de 2,2 e 0,6 mm, radiação $K\alpha$ de Cu e monocromador de grafite.

III.3.2.c - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os equipamentos utilizados foram o Microscópio Eletrônico de Varredura TOPCON - SM-300 (Instituto de Química - UNESP), Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss DSM 940A do “Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica” (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, operado pelo técnico F.L.C. Rangel e Microscópio de Varredura Zeiss (West Germany) Mod. D5M960 (Instituto de Física - USP - São Carlos). Para as medidas, as amostras foram suspensas em querosene sob ação de banho de ultra-som. Colocou-se 1 gota da suspensão em suporte metálico previamente recoberto com lamínula de vidro e deixou-se secar em dessecador contendo sílica gel. As amostras depois de secas foram metalizadas com ouro utilizando-se um *Sputter Coater* Baltec SCD 050.

III.3.2.d - Espectroscopia Raman Pontual

Os espectros das amostras foram obtidos na região de 200 a 2000 cm^{-1} utilizando-se o Raman Imaging Microscope RENISHAW System 3000 Modelo 127-35, com laser de He-Ne da Spectra Physics de 40 mW de saída com emissão em 632,82 nm, do Instituto de Química da USP-SP, com a colaboração do Prof. Dr. Yoshio Kawano.

III.3.2.e - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL)

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se o Espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de radiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e Fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As amostras sólidas na forma de pó foram colocadas em células de janelas soltas Q.S. de quartzo de 0,1 mm de espessura cada, com 0,1 mm de caminho óptico. As células contendo os pós compactados, tendo uma superfície o mais homogênea possível, foram imobilizadas em um suporte de metal e este colocado em um porta amostra no interior do compartimento apropriado no espectrofluorímetro. A detecção da radiação foi feita sob o ângulo de $24,5^\circ$ em relação ao feixe da radiação incidente. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho - s/r) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema de detecção óptica e eletrônica do aparelho (chamado MRECT).

Medidas de tempo de vida e espectros resolvidos no tempo foram feitas utilizando-se o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro, equipado com lâmpada de xenônio pulsada EG&GFX-265 (5J/pulso, $\frac{1}{2}$ largura de banda de 3 μ s).

III.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.4.1 – Oxissulfeto de Gadolínio

Na preparação de oxissulfetos de gadolínio a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonatos na forma de partículas esféricas e distribuição estreita de tamanho, através das análises de DRX, IV e espectroscopia de luminescência acompanhou-se a formação da fase desejada. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para comprovação na manutenção da forma esférica dos produtos obtidos nestas preparações.

III.4.1.a – Difratometria de Raios X

❖ *Oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro*

Os difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de amostras de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro citadas na Tabela III.2 estão representados na Figura III.6. As distâncias interplanares (valores de d_{hkl}) calculadas a partir dos valores de 2θ observados encontram-se listadas nas Tabela III.76. Comparou-se os valores das distâncias interplanares experimentais com dados da literatura, listados na Tabela III.5, das fases com maior probabilidade de formação juntamente com a fase desejada, oxissulfeto.

Analisando-se os dados da Tabela III.6 observa-se que em algumas amostras há a presença das fases óxido e/ou oxissulfato de gadolínio. Deve-se lembrar que o sistema reacional aplicado até a amostra denominada OSG4, ver Tabela III.2, foi aquele onde se utiliza o forno auxiliar, descrito na Figura III.3.a. A partir da amostra OSG5 modificou-se o sistema, eliminando-se a necessidade do forno auxiliar, Figura III.3.b. Pode-se concluir então que a proposição de modificação no sistema reacional é adequada, já que as fases residuais são identificadas com maior frequência antes da modificação do sistema. Desta forma todas as demais preparações foram feitas utilizando-se o sistema modificado.

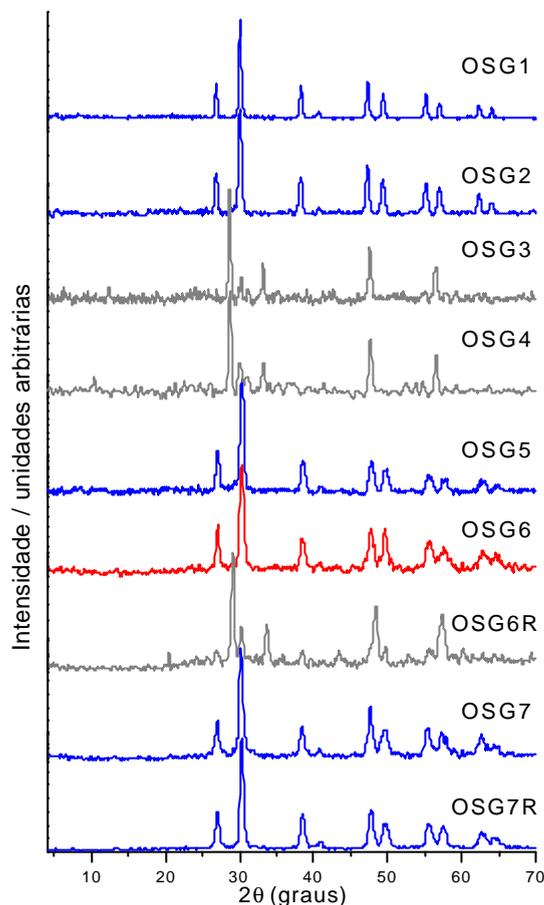


Figura III.6 - Difratomogramas de raios X das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio não dopado à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.2.

Tabela III.5 - Valores de d_{hkl} da literatura (PDF) de Gd_2O_2S , $Gd_2O_2SO_4$ e Gd_2O_3 .

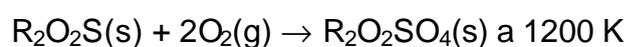
Gd_2O_2S (f.nº 26-1422)		$Gd_2O_2SO_4$ (f.no 41-0683)		$Gd_2O_2SO_4$ (f.no 29-0613)		* Gd_2O_3 (f.nº 43-1014)		Gd_2O_3 (Aldrich)	
d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
6,6700	<1	6,5100	15	6,5300	35	5,4070	<1	4,402	09
3,3400	35	3,0200	100	3,9900	25	4,4140	05	3,116	100
2,9850	100	2,9600	100	3,8800	18	3,1210	100	2,886	01
2,3590	30	2,8300	65	3,0100	100	2,8900	01	2,699	31
2,2220	06	2,2100	10	2,9200	100	2,7030	32	2,545	05
1,9260	40	2,0830	20	2,6600	14	1,9742	01	2,303	04
1,8500	25	2,0650	10	2,2000	18	1,9115	35	2,203	01
1,6680	25	2,0280	20	2,1900	20	1,8544	01	2,119	07
1,6180	18	1,9790	15	2,1700	50	1,7541	02	1,973	02
1,4920	14	1,9320	10	2,0900	20	1,7097	01	1,909	37
1,4580	08	1,7320	45	2,0300	30	1,6685	02	1,852	02
1,3340	08	1,7080	30	1,9900	16	1,6301	13	1,753	05
1,2610	08	1,6740	30	1,8900	10	1,5943	03	1,707	01
1,2390	18	1,5000	15			1,5607	05	1,667	02
						1,4449	01	1,629	25
						1,3516	03	1,593	04
								1,560	06
								1,528	01
								1,471	01
								1,444	02
								1,372	03
								1,351	04

* Gd_2O_3 : Sistema cúbico, grupo espacial Ia3 (206), a: 10,813 (1991).

Tabela III.6 - Valores de d_{hkl} intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio nominalmente puro cujas condições de preparação estão relacionadas na Tabela III.2. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2O_2S), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($Gd_2O_2SO_4$).

OSG1		OSG2		OSG3		OSG4		OSG5	
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,320	40	5,4880	05	7,1839	07	20,4920	07	3,6325	03
2,970	100	3,3220	39	3,1143	100	8,5445	11	3,2954	32
2,350	34	2,9719	100	2,9608	24	5,5859	08	2,9456	100
2,218	08	2,3509	35	2,8706	12	4,6841	08	2,3324	26
1,921	41	2,2157	06	2,6968	30	4,1725	12	2,2040	04
1,844	25	1,9214	44	1,9092	46	3,9502	09	1,9007	26
1,664	27	1,8451	33	1,6674	08	3,4277	09	1,8316	19
1,614	17	1,6635	29	1,6283	36	3,1100	10	1,6525	15
1,488	15	1,6150	23	1,5900	05	2,9792	0	1,5943	10
1,453	12	1,4883	19	1,5604	07	2,8819	30	1,4747	07
		1,4534	10			2,6778	13	1,4371	03
						2,5419	27		
						1,9065	08		
						1,7433	52		
						1,7031	09		
						1,6753	10		
						1,6252	11		
						1,5571	37		
							05		
OSG6		OSG6R		OSG7		OSG7R		OSG8R	
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,7746	15	4,3411	31	3,3559	20	3,2940	41	6,6138	08
3,3083	43	3,6807	20	3,0672	13	3,2582	19	3,2964	37
3,2853	38	3,4892	18	3,0111	42	2,9549	100	2,9551	100
3,0864	15	3,2008	14	2,9665	100	2,3393	35	2,3352	38
2,9592	95	3,0640	100	2,9526	87	2,3276	36	2,2150	10
2,9379	100	2,9617	44	3,3435	36	1,9121	31	1,9054	40
2,3963	18	2,8613	16	1,9099	53	1,9031	38	1,8364	27
2,3407	31	2,7803	18	1,7376	14	1,8395	26	1,8281	28
2,3219	31	2,7334	15	1,6571	30	1,8312	26	1,6612	25
1,9328	15	2,6657	44	1,6077	26	1,6549	26	1,6498	29
1,9029	42	2,6459	36	1,6027	27	1,6078	23	1,6029	22
1,8860	31	2,3481	26	1,5658	13	1,4805	20	1,4827	21
1,8638	20	2,3297	24	1,4829	29	1,4734	17	1,4376	16
1,8398	38	2,2413	11	1,4472	20				
1,8226	32	2,1733	10						
1,8103	15	1,9895	13						
1,6658	26	1,8773	49						
1,6461	37	1,8278	21						
1,4988	15	1,6120	35						
1,4883	25	1,6066	53						
1,4498	20	1,5086	16						
1,3906	15	1,4474	17						
		1,4412	16						
		1,4221	18						
		1,3874	13						
		1,3765	14						
		1,3528	21						
		1,3463	19						

Com relação à presença da fase oxissulfato, como descrito no item III.1.5, Haynes, Brown, 1968, determinaram que oxissulfato de gadolínio é um composto estável, no intervalo de 990 a 1125°C. Segundo Jacob, et al., 1987, estudos termogravimétricos anteriores indicaram qualitativamente a seqüência de etapas na oxidação de oxissulfetos de terras-raras em ar, os quais oxidam-se a seus respectivos oxissulfatos a altas temperaturas. Estes por sua vez decompõem-se aos seus respectivos óxidos aumentando-se o aquecimento em ar, sendo que sua decomposição pode começar antes da oxidação completa do oxissulfeto. Os oxissulfatos de terras-raras mais pesados decompõem-se a óxidos a temperaturas mais baixas do que os elementos mais leves. Através dos gráficos da mudança da energia padrão de Gibbs para a reação:



Em função do número atômico do elemento terra-rara e da variação de ΔH° para a oxidação de oxissulfetos a oxissulfatos também com o número atômico do elemento terra-rara, Jacob, et al., 1987 demonstraram que a estabilidade de oxissulfato relativa ao oxissulfeto decresce com o aumento do número atômico ou diminuição do diâmetro atômico do íon terra-rara trivalente. O poder de polarização do íon terra-rara aumenta com o decréscimo do raio e o poder de polarização maior dos íons terras-raras mais pesados leva a uma desestabilização maior das estruturas relativamente abertas dos oxissulfatos em relação às estruturas mais empacotadas dos oxissulfetos. Gadolínio, com número atômico 64, portanto, possui alto poder de polarização e deve apresentar uma menor estabilidade da fase oxissulfato em relação à fase oxissulfeto. Este comportamento é confirmado, pois Haynes, Brown, 1968, que obtiveram com êxito oxissulfeto de gadolínio pelo aquecimento de oxissulfato a 1000°C por duas horas em uma atmosfera inerte a qual continha uma pequena porcentagem por volume de H_2 e H_2S .

Desta forma, durante o processo de formação de oxissulfeto de gadolínio, a presença de traços de oxigênio, eventual ausência de atmosfera de enxofre, ou até fatores dependentes da própria característica da amostra precursora, apesar de todos os cuidados tomados e manutenção do mesmo procedimento em todas as preparações, pode resultar na formação concomitante da fase oxissulfato. É importante ressaltar que, como pode ser observado nos dados da Tabela III.2, testou-se em diversas preparações fluxo de argônio com pureza maior. No entanto, a detecção de contaminantes mesmo nestes casos garante que a utilização de gás industrial purificado pela linha não é a causa da formação de fases indesejadas.

Como há a possibilidade do próprio oxissulfato atuar como precursor de oxissulfeto, utilizando-se uma atmosfera levemente redutora contendo H_2S , optou-se por reaquecer as amostras preparadas a partir da decomposição de hidroxicarbonato na temperatura de $1000^\circ C$, duas horas, como descrito por Haynes, Brown, 1968, modificando o fluxo gasoso com atmosfera redutora de H_2/N_2 e pelo aquecimento de enxofre sólido. Nesse caso, gera-se sulfeto de hidrogênio in situ e em concentrações diminutas, evitando problemas ambientais e de toxicidade pela sua utilização. A preparação direta do oxissulfeto a partir de hidroxicarbonato nestas condições ($1000^\circ C$, duas horas, atmosfera redutora e de enxofre) foi descartada pelo fato de na decomposição do hidroxicarbonato haver a liberação de CO , CO_2 e H_2O , compostos estes que podem reagir abruptamente com H_2 ou provocar a formação de fases indesejadas.

Num trabalho de Baybarz, et al., 1974, foi mencionado que os autores obtiveram oxissulfeto de gadolínio pelo aquecimento de oxissulfato sob atmosfera redutora de 4 por cento de H_2 -Ar. Desta forma testou-se estas condições na tentativa de recuperação da amostra OSG6, a qual apresentou a presença de mistura de fases. O reaquecimento desta amostra a $1000^\circ C$, duas horas, somente em atmosfera redutora, sem a presença de vapor de enxofre, resultou na amostra denominada OSG6R. No entanto, nesta amostra OSG6R detecta-se uma mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio. Já a amostra OSG7 foi reaquecida em atmosfera de enxofre e $H_2:N_2$, e observa-se a eliminação da fase contaminante oxissulfato. Portanto, confirma-se a necessidade da utilização de vapor de enxofre e produção in situ de H_2S para eliminação das fases indesejadas. O reaquecimento de todas as amostras de oxissulfeto preparadas, independente de terem ou não apresentado fases contaminantes, foi então incluído ao procedimento para a padronização do método de obtenção e posterior comparação.

❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+}

Os difratogramas de raios X de amostras representativas de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} citadas na Tabela III.3 estão representados na Figura III.7. As distâncias interplanares (valores de d_{hkl}) calculadas a partir dos valores de 2θ observados encontram-se listadas nas Tabela III.7. Comparou-se os valores das distâncias interplanares experimentais com dados da literatura, listados na Tabela III.5, como efetuado no caso das amostras nominalmente puras.

A partir da amostra OSGE5 todas as demais foram preparadas utilizando-se o sistema modificado e representado na Figura III.3.b. Analisando-se os dados da Tabela III.7 e Figura III.7, observa-se que, como verificado para as amostras não dopadas, em alguns casos as fases óxido e oxissulfato são observadas juntamente com a fase oxissulfeto. Após o tratamento térmico em atmosfera de H_2S , no entanto, as fases contaminantes são eliminadas. No caso da amostra OSGE1aR o reaquecimento foi feito somente em atmosfera redutora de H_2 , sem a presença de vapor de enxofre. Como no caso da amostra OSG6R mencionada anteriormente, a fase óxido de gadolínio predomina nestas condições, mais uma vez indicando a necessidade da presença de H_2S para favorecimento da fase oxissulfeto.

Tabela III.7 - Valores de d_{hkl} e intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} cujos detalhes das condições de preparação estão relacionadas na Tabela III.3. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$).

OSGE1%		OSGE2		OSGE3		OSGE4		OSGE4R	
d_{hkl} Å	I/I _o								
9,3759	26	9,3667	07	6,4706	21	9,3953	14	3,3338	49
3,3299	39	3,1116	100	3,8392	22	3,1144	100	2,9829	100
2,9790	100	2,6963	32	3,1087	90	2,9880	21	2,8999	24
2,3547	34	2,1141	10	2,9921	97	2,6965	33	2,3559	54
2,2197	07	1,9081	52	2,8962	100	1,9093	45	1,9266	58
1,9232	38	1,7512	05	2,1561	44	1,8485	05	1,8471	52
1,8458	29	1,6277	44	2,0214	31	1,7056	08	1,6678	44
1,6657	30	1,5935	06	1,9059	48	1,6764	07	1,6163	40
1,6161	22	1,5579	08	1,7317	46	1,6274	35	1,5094	18
1,4902	17			1,7032	46			1,4923	31
1,4534	10			1,6765	47			1,4540	29
				1,6274	43			1,4295	18
				1,5560	17			1,4155	25
				1,4516	17				
OSGE5		OSGE1aR		OSGE1aR1		OSGE2a		OSGE2aR	
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,8743	37	4,4032	23	2,1944	19	3,3307	30	3,3239	41
3,1157	65	4,2471	15	2,1291	29	2,9857	100	2,9738	100
2,9874	100	3,7343	18	1,9555	19	2,3575	47	2,3594	38
2,9111	86	3,3280	13	1,9118	73	1,9256	38	1,9241	44
2,6847	30	3,1569	39	1,8522	23	1,8485	31	1,8462	41
2,1651	28	3,1152	100	1,7597	27	1,6673	40	1,6677	38
2,0287	21	3,0345	48	1,7025	36	1,6165	26	1,4880	29
1,9086	39	2,9674	40	1,6273	40	1,4916	31	1,4533	32
1,7348	43	2,8713	29	1,5407	26				
1,7062	36	2,8243	44	1,4892	29				
1,6791	37	2,7545	44	1,4798	26				
1,6260	28	2,6985	45	1,4405	19				
		2,4943	18	1,4065	23				
		2,3862	16	1,3725	18				
		2,3573	11	1,3488	24				
OSGE3b		OSGE3bR		OSGE5a		OSGE5aR			
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,3206	43	3,3098	36	3,3269	31	3,3311	32		
2,9742	100	2,9639	100	2,9773	100	2,9781	100		
2,6350	16	2,3478	40	2,3520	35	2,3546	41		
2,3570	35	1,9177	48	1,9232	39	1,9243	61		
2,2229	16	1,8447	37	1,8465	29	1,8498	33		
2,0398	11	1,6616	44	1,6656	25	1,6671	32		
1,9235	50	1,6114	31	1,6155	24	1,6186	20		
1,8464	34	1,4875	29	1,4894	18	1,4906	29		
1,7625	11	1,4486	19	1,4569	04	1,4549	22		
1,6641	35								
1,6168	32								
1,4881	24								

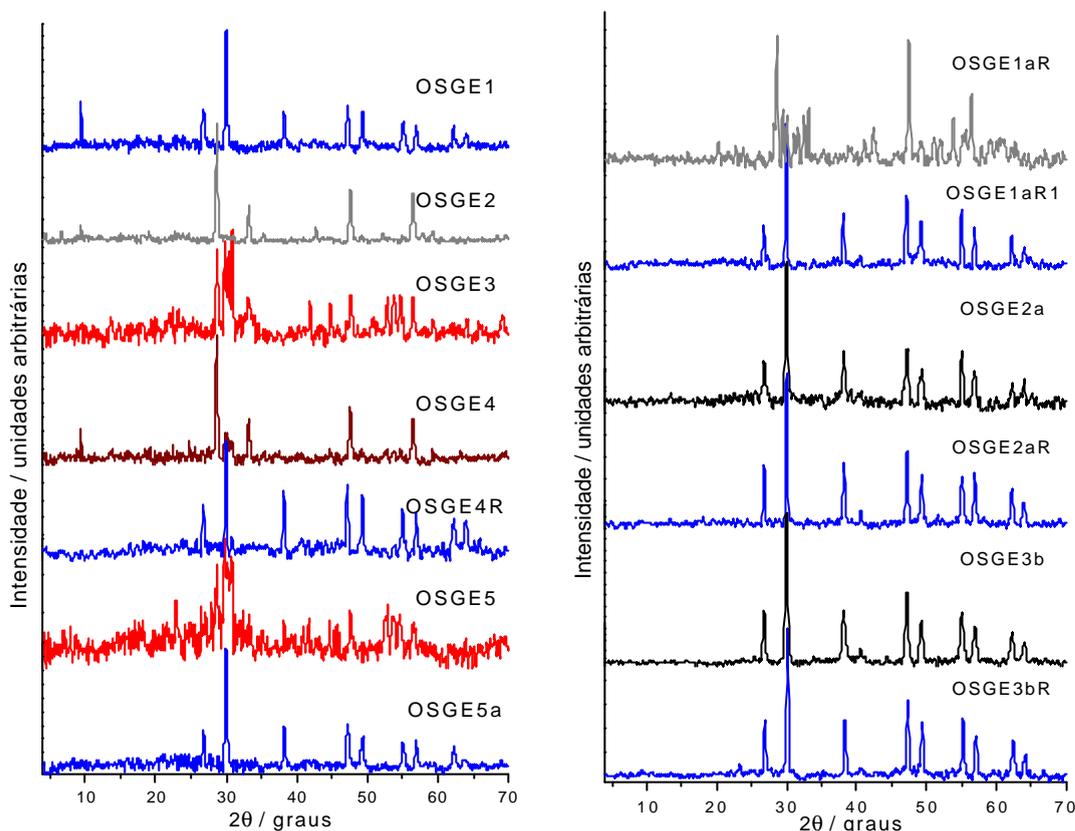


Figura III.7 - Difratoformas de raios X obtidos das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.

❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+}

Os difratogramas de raios X de amostras representativas de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} citadas na Tabela III.3 estão representados na Figura III.8. As distâncias interplanares (valores de d_{hkl}) calculadas a partir dos valores de 2θ observados encontram-se listadas nas Tabela III.8. Comparou-se os valores das distâncias interplanares experimentais com dados da literatura, listados na Tabela III.5, como efetuado no caso das amostras nominalmente puras e dopadas com Eu^{3+} . No caso das amostras dopadas com Tb^{3+} é observado o mesmo comportamento das amostras anteriormente discutidas. O reaquecimento em atmosfera de H_2S é necessário para obtenção da fase oxissulfeto sem presença de óxido ou oxissulfato.

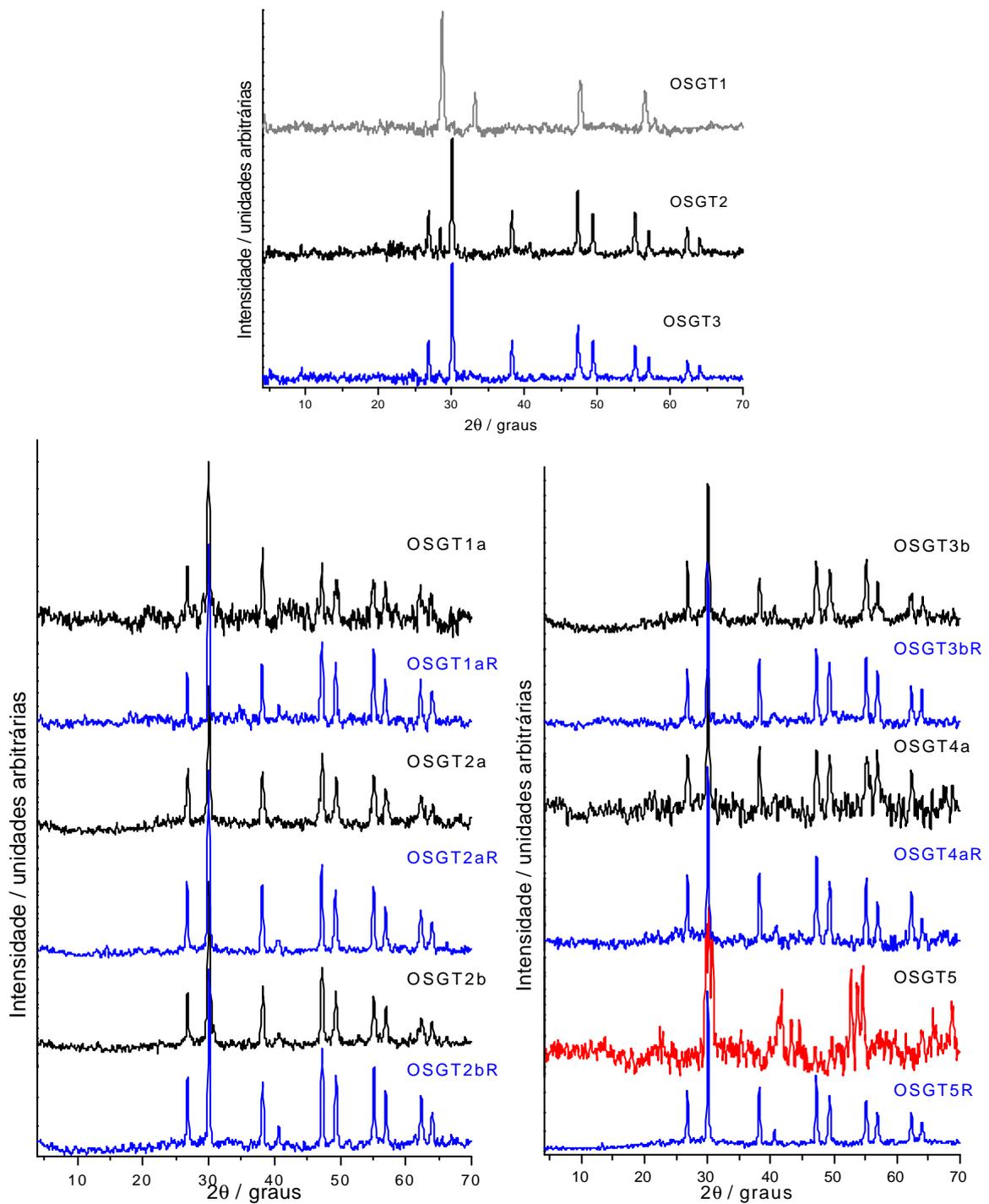


Figura III.8 - Difrátogramas de raios X das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado com térbio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.

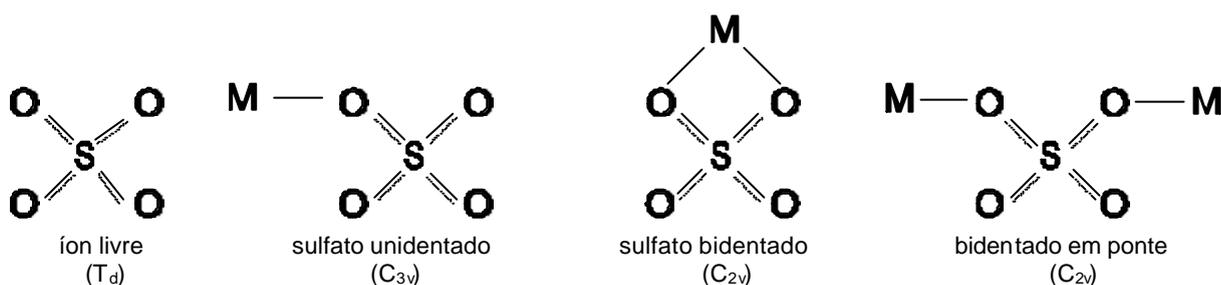
Tabela III.8 - Valores de d_{hkl} e intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas preparações de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela III.5), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2O_2S), cinza (Gd_2O_3) e vermelha ($Gd_2O_2SO_4$).

OSGT1		OSGT2		OSGT3%		OSGT1a		OSGT1aR	
d_{hkl} Å	I/I _o								
4,3937	05	3,5030	09	9,4153	06	3,3264	59	3,3324	34
3,1099	10	3,3190	38	3,3195	31	2,9835	100	2,9784	100
2,6966	0	3,1398	16	2,9700	100	2,3502	49	2,3584	38
2,1132	31	2,9728	100	2,3496	31	1,9207	46	2,2175	15
1,9077	07	2,3496	35	1,9205	45	1,8534	29	1,9225	48
1,6277	46	2,2136	10	1,8446	33	1,6661	47	1,8473	35
1,5912	32	1,9220	55	1,6639	30	1,6167	48	1,6644	39
1,5604	07	1,8457	35	1,6147	19	1,4595	34	1,6179	31
	09	1,6645	37	1,4881	16			1,4911	33
		1,6150	25	1,4525	08			1,4552	24
		1,4893	26						
		1,4529	14						
OSGT2a		OSGT2aR		OSGT2b		OSGT2bR		OSGT3%b	
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,3190	45	3,3346	38	3,9557	14	3,3241	42	3,3272	59
2,9772	100	2,9804	100	3,3301	37	2,9735	100	2,9701	100
2,3481	38	2,3573	35	2,9754	100	2,3530	39	2,3436	37
2,2213	15	1,9255	47	2,3490	39	2,2184	16	1,9145	47
1,9221	56	1,8484	33	1,9236	52	1,9227	57	1,8451	47
1,8435	41	1,6658	35	1,8452	38	1,8452	42	1,6669	49
1,6674	39	1,6178	26	1,7286	23	1,6649	46	1,6140	41
1,4837	30	1,4906	24	1,6660	41	1,6157	32		
		1,4550	17	1,6136	35	1,4883	30		
				1,4530	30	1,4531	23		
OSGT3bR		OSGT4%a		OSGT4aR		OSGT5		OSGT5R	
d_{hkl} Å	I/I _o								
3,3267	42	2,9719	100	3,3228	44	3,9700	38	6,6506	05
2,9730	100	2,3513	62	2,9721	100	3,8932	41	3,3244	36
2,3524	41	1,9227	72	2,3519	45	3,0025	94	2,9730	100
1,9212	46	1,8466	52	2,2028	1	2,9570	100	2,3531	44
1,8479	39	1,6169	66	1,9195	4	2,9043	91	2,2199	15
1,6650	44	1,4880	52	1,8453	52	2,1620	69	1,9233	47
1,6137	34	1,4532	45	1,6644	37	2,0833	41	1,8459	35
1,4888	28			1,6163	41	1,7319	78	1,6648	32
1,4543	28			1,4901	30	1,7069	81	1,6178	21
				1,4536	37	1,7025	75	1,6152	24
					22	1,6777	63	1,4901	25
						1,5077	41	1,4539	17
						1,4188	56		

III.4.1.b – Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (IV)

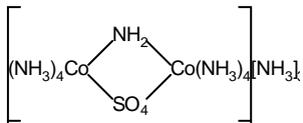
De acordo com os dados apresentados sobre difratometria de raios X, as amostras preparadas de oxissulfeto de gadolínio, dopadas ou não, antes do reaquecimento em atmosfera de H₂S apresentam fases indesejadas, tais como óxido e oxissulfato de gadolínio. A identificação da presença de óxido de gadolínio através de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho é possível mediante observação ou não da banda fina em torno de 560 cm⁻¹, relativa ao estiramento Gd-O, mencionada no item II.4.2.a.

Com relação à fase oxissulfato, segundo Nakamoto, 1986, o íon sulfato livre pertence ao grupo pontual de alta simetria T_d. Dos quatro modo vibracionais fundamentais, somente ν₃ e ν₄ são ativos na região do IV. Se a simetria do íon é abaixada pela formação de ligações, as vibrações degeneradas desdobram-se e os modos ativos no Raman aparecem no espectro no IV. O abaixamento de simetria causado pela ligação é diferente para sulfatos unidentados e bidentados, como pode ser observado a seguir:



Na Tabela III.9 estão colocados os números de onda típicos observados em complexos de sulfato de Co(III) obtidos por Nakamoto et al., 1957.

Tabela III.9 - Números de onda (cm⁻¹) de complexos de Sulfato de Co(III) (Nakamoto et al., 1957).

composto	simetria	n ₁ (A1) (n _s)	n ₂ (A1) (p)	n ₃ (E) (n _d)	n ₄ (E) (d _d)
Íon SO ₄ ²⁻ livre	T _d	—	—	1104 (vs) ^a	613 (s)
[Co(NH ₃) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	T _d	973 (vw)	—	1130-1140 (vs)	617 (s)
[Co(NH ₃) ₅ (SO ₄)]Br	C _{3v}	970 (m)	438 (m)	{ 1032-1044 (s) 1117-1143 (s)	{ 645 (s) 604 (s)
	C _{2v}	995 (m)	462 (m)	{ 1050-1060 (s) 1170 (s) 1105 (s)	{ 641 (s) 610 (s) 571 (m)

^a vs: muito forte; s: forte; m: média; w: fraca; vw: muito fraca.

Comparando-se os dados citados na Tabela III.90 com os modos vibracionais observados nos espectros de algumas das amostras de oxissulfeto obtidas e representados na Figura III.9, pode-se fazer a atribuição das bandas detectadas, o que está indicado na própria Figura III.9.

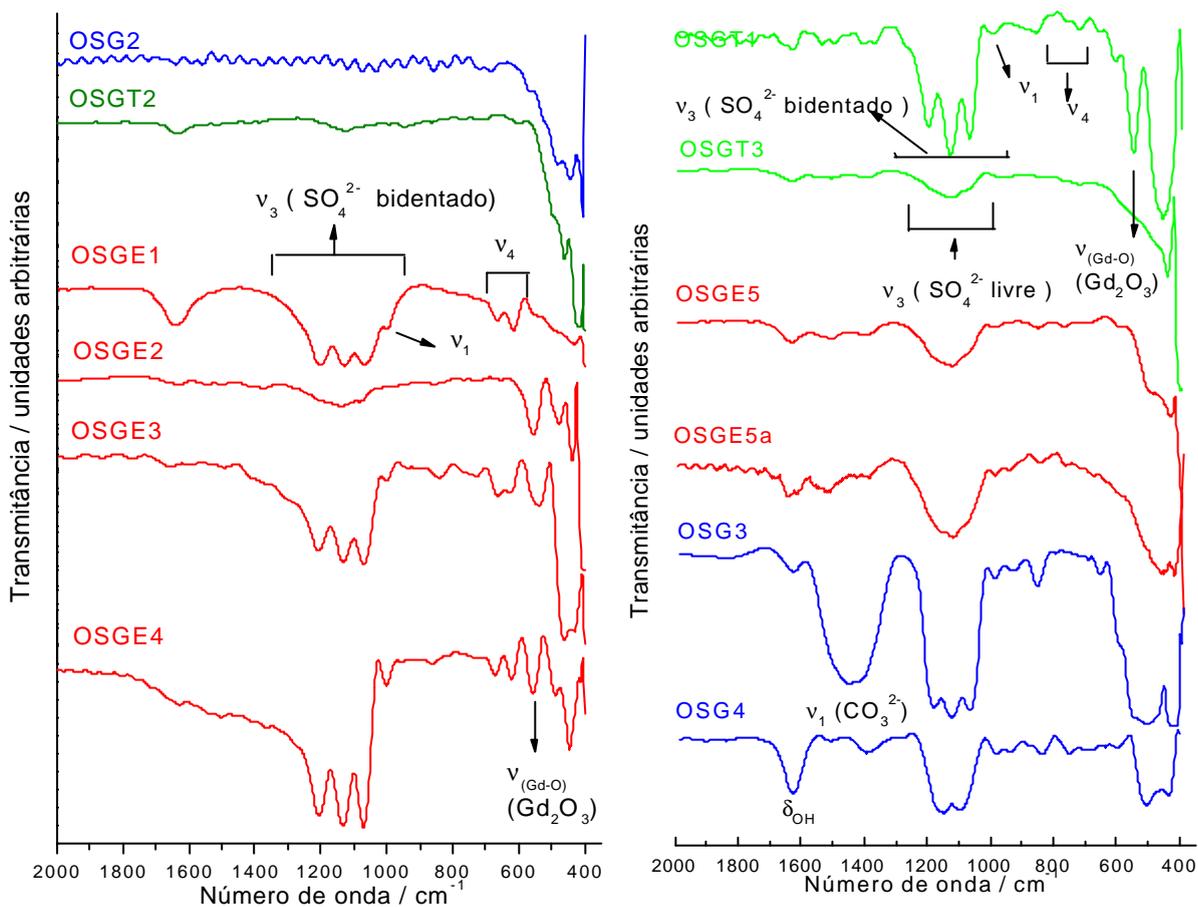


Figura III.9 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras preparadas a partir de reação de vapor de enxofre com hidroxicarbonato de gadolínio dopado ou não com európio ou térbio à alta temperatura cujos detalhes de condições de preparação estão descritas nas Tabela III.2. III.3.

Na Figura III.10.a estão representados os espectros vibracionais na região do IV de algumas das amostras de oxissulfetos de gadolínio não dopadas preparadas e descritas na Tabela III.3.

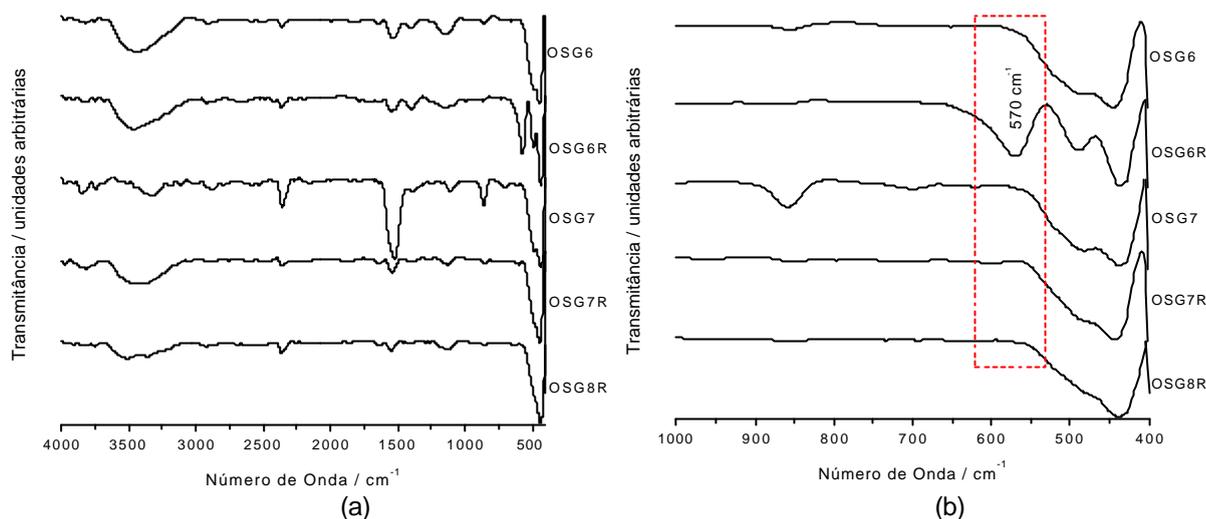


Figura III.10 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras de oxissulfeto de gadolínio não dopado cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.2 (a) na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, (b) ampliação da região de 1000 a 400 cm⁻¹.

Analisando-se a Figura III.10 observa-se que o reaquecimento das amostras OSG6 e OSG7 (OSG6R e OSG7R) leva a uma diminuição da intensidade das bandas observadas na região entre 1400 e 1600 cm⁻¹ e atribuídas aos modos vibracionais característicos do grupo carbonato. O espectro no IV da amostra OSG6R na mesma Figura, no entanto, apresenta a banda fina em 570 cm⁻¹ característica de modos vibracionais Gd-O relativos à presença da fase óxido concordando com os dados de DRX. Portanto por esta técnica realmente é possível identificar espécies tanto da fase óxido quanto da fase oxissulfato de gadolínio.

Nas Figuras III.11 III.12 estão representados os espectros vibracionais na região do IV para amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com európio e com térbio, respectivamente, evidenciando a necessidade do reaquecimento em atmosfera redutora de H₂S para eliminação da presença de óxido e oxissulfato. Nas amostras reaquecidas observa-se permanência da banda simples na região em torno de 1180 cm⁻¹, característica de SO₄⁴⁻ livre.

Segundo Lazarev, 1972, o espectro na região do IV de oxissulfatos de terras-raras, Ln₂(SO₄)O₂, os quais foram estudados para o intervalo de La a Yb, não mostraram indicativos da existência de muitos tipos de estrutura. A estabilidade de uma mesma estrutura em compostos de Ln₂(SO₄)O₂ numa larga região de raio iônico de cátions Ln³⁺ pode ser considerada como uma indicação da perda de empacotamento; como um resultado disso não existe condições críticas requerendo uma transformação para a estrutura de outro tipo para qualquer membro da série. Esta idéia está de acordo com o fato de que, para um largo intervalo de raio dos cátions Ln³⁺, existe uma perda relativa da forma hexagonal do ortossulfato de terra-

rara, e também com a ausência (característica para espectros de oxissulfatos) de qualquer desdobramento (“Davydov”) das bandas vibracionais do íon $[\text{SO}_4]^{2-}$, apesar do grande desdobramento das vibrações degeneradas (e a ativação de vibrações proibidas para um tetraedro regular) associada com a falta de simetria local. A ausência do desdobramento “Davydov”, como verificado pelo contorno relativamente simétrico e estreito das bandas das vibrações internas, pode ser atribuída ao enfraquecimento do acoplamento entre as vibrações dos cátions complexos como um resultado do aumento da distância $\text{SO}_4\text{—Ln}$. Quando varia-se o lantanídeo na ordem de La à Yb varia-se também o estiramento da ligação, o que reflete num aumento da intensidade das vibrações inativas para simetria Td. É interessante notar que quanto ao número de bandas, três delas são atribuídas ao $\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$ na região de 1250 a 1050 cm^{-1} , uma banda relativa ao $\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$ em aproximadamente 1000 cm^{-1} , três bandas associadas à $\delta_{\text{as}}\text{SO}_4(\text{F2})$ entre 700 e 600 cm^{-1} , e duas bandas do $\delta_{\text{s}}\text{SO}_4(\text{E})$ entre 550 e 400 cm^{-1} . Suas localizações permitem a identificação de mais uma banda observada acima de 700 cm^{-1} devido a vibrações de ligações Ln-O envolvendo os ânions oxigênio “adicionais” O^{2-} , enquanto as vibrações de rede remanescentes evidentemente encontram-se abaixo de 400 cm^{-1} . A frequência comparativamente alta da vibração $\nu_{\text{Ln-O}^{2-}}$ indica o caráter parcialmente covalente das ligações formadas pelos “íons” O^{2-} com os lantanídeos, mas é claramente insuficientemente alta para sugerir a formação de um complexo de “cátions lantanídicos” com uma ligação múltipla Ln-O.

Diante desta explanação, nas amostras de oxissulfeto de gadolínio onde se observou uma banda não desdobrada na região entre 800 a 1000 cm^{-1} , poderia ser pensado que se trata de uma vibração referente ao $\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$ da fase contaminante oxissulfato de gadolínio. No entanto, a amostra OSGT5, Figura III.12 identificada por DRX como tendo a fase oxissulfato presente, apresentou a banda desdobrada em três na região de entre 1000 e 1500 cm^{-1} . Com o reaquecimento desta amostra em atmosfera redutora e de enxofre (OSGT5R), é verificado por DRX que há conversão satisfatória para a fase oxissulfeto. Seu espectro no IV, por sua vez, apresenta apenas uma pequena banda na mesma região e não desdobrada. O que se pode propor, então, é quando estes compostos considerados não são puros, apresentando misturas, a influência das outras fases no espectro do oxissulfato leva ao desdobramento da banda entre 800 a 1000 cm^{-1} , resultado no abaixamento de simetria do sistema. Nas amostras onde esta banda não está desdobrada e encontra-se menos intensa, deve tratar-se do íon livre ou apenas traços do próprio

oxissulfato. Neste caso a amostra OSGE4, por exemplo, caracterizada por difratometria de raios X, Tabela III.7, como sendo uma mistura de óxido e oxissulfeto, por apresentar a banda entre 800 a 1000 cm^{-1} desdobrada, Figura III.11, pode-se concluir que há a presença de oxissulfato o qual não foi detectado por DRX.

No espectro da amostra OSGE1aR, Figura III.11, tem-se o mesmo caso discutido anteriormente para a amostra OSG6R, reaquecida nas mesmas condições. Há a presença de uma banda fina em 570 cm^{-1} característica de modos vibracionais Gd-O, confirmando os dados de DRX onde se identifica a fase óxido, sistema cúbico, como predominante neste sistema.

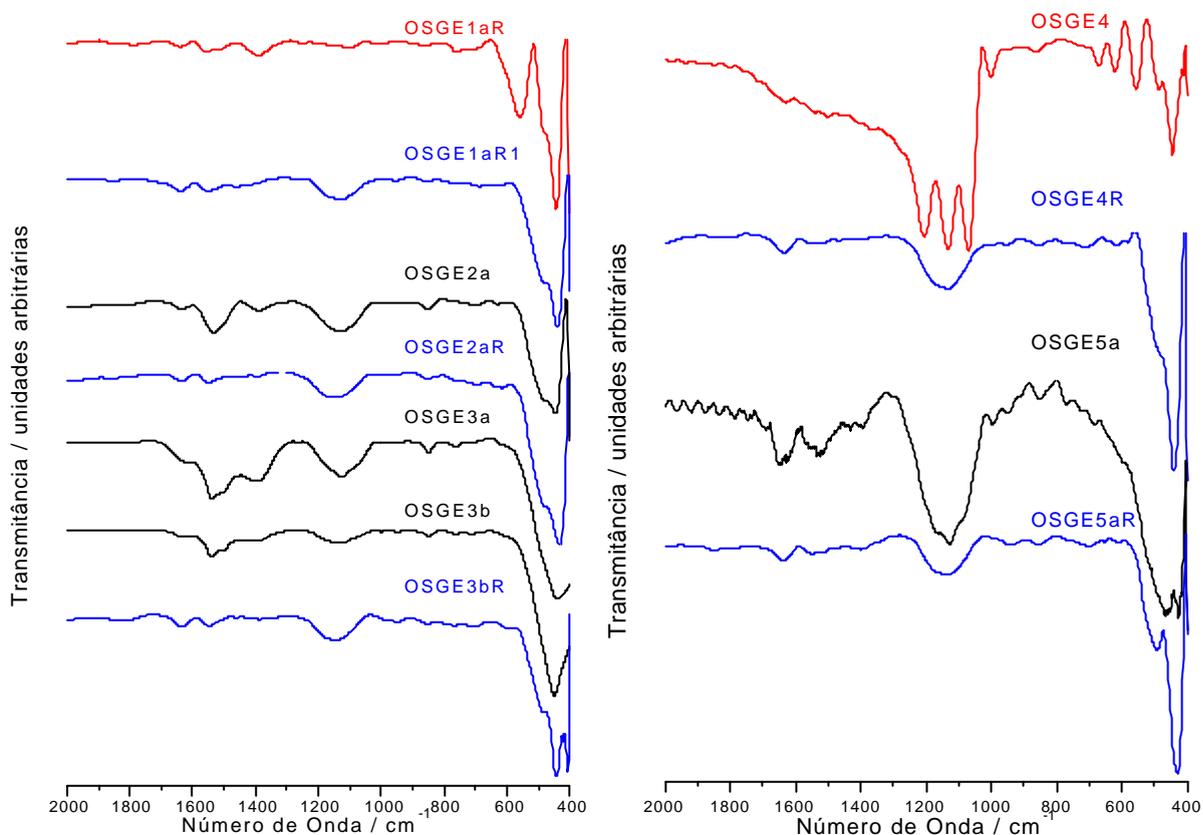


Figura III.11 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^3 cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.

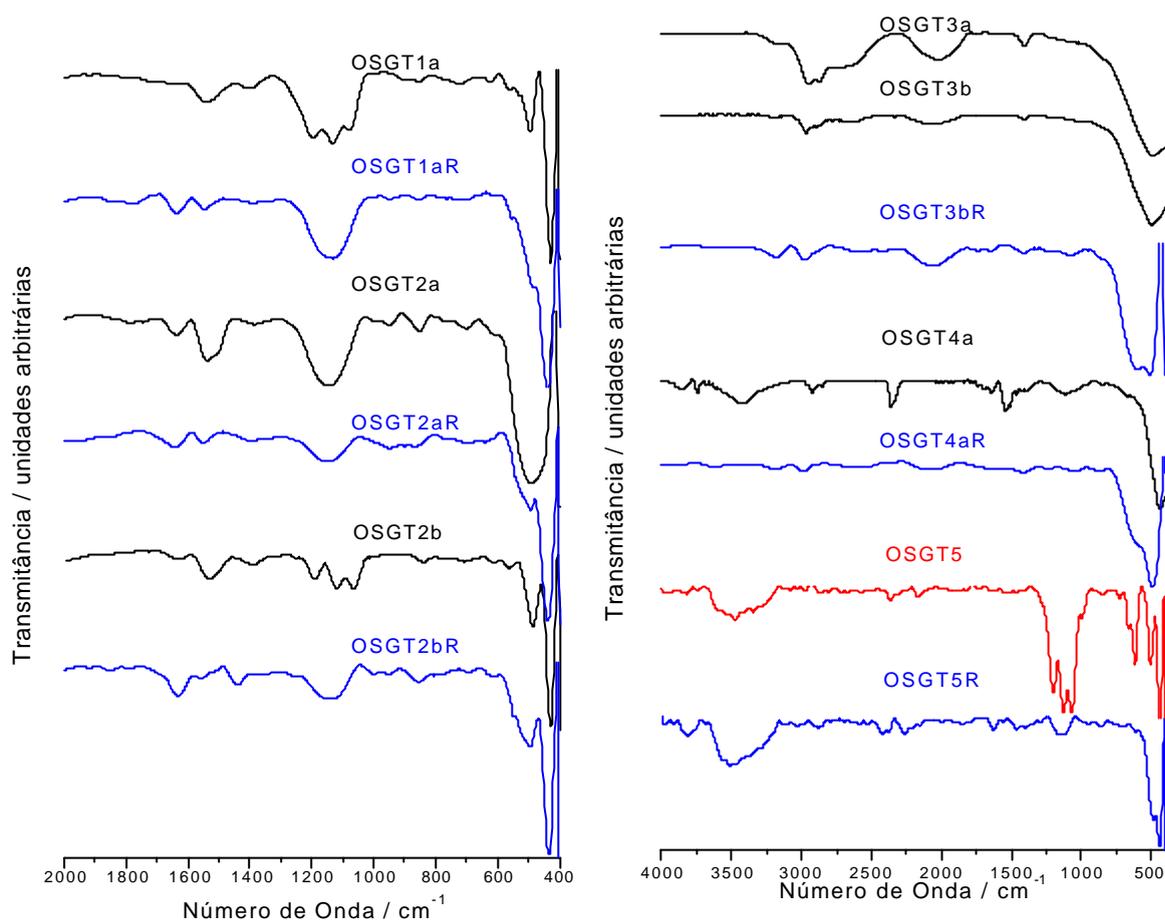


Figura III.12 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb³⁺ cujos detalhes de condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.

III.4.1.c – Espectroscopia de luminescência na região do UV-vis (EL)

❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+}

Como já mencionado neste texto, um dos objetivos principais de ter-se optado pela preparação de oxissulfetos dopados com Eu^{3+} foi a utilização deste terra-rara como sonda espectroscópica, elucidando o ambiente químico em que ele se encontra para entendimento da dopagem. Através das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia vibracional de absorção na região do IV, anteriormente discutidas, pode-se investigar o sucesso ou não da modificação do método de preparação de oxissulfeto de gadolínio através da inclusão de reaquecimento das amostras sob atmosfera redutora. Em alguns casos, a espectroscopia no IV apresenta-se mais sensível do que a difratometria no que se refere à detecção da presença de sulfato como contaminante. Na Tabela III.10 a seguir utilizando-se estas duas técnicas estão resumidas as informações obtidas com relação aos tipos de fases presentes ou contaminantes nas amostras dopadas com Eu^{3+} representativas, com o intuito de posterior comparação com os dados de espectroscopia de luminescência. Assim será possível evidenciar potencialidade ou não do íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica neste sistema.

Tabela III.10 – Fases ou espécies detectadas por DRX e IV nas amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} descritas na Tabela III.1.

amostra	fases ou espécies detectadas	
	DRX	IV
OSGE1aR	OSE + O	O+OSE
OSGE1aR1	OSE	OSE+SO ₄ (traços)
OSGE2a	OSE	OSE+SO ₄ (traços)+CO ₃ ²⁻ (traços)
OSGE2aR	OSE	OSE+SO ₄ (traços)
OSGE3b	OSE + OSA	OSE+SO ₄ (traços)+CO ₂ (traços)
OSGE3bR	OSE	OSE+SO ₄ (traços)
OSGE4	OSE+O	OSE+O+SO ₄ (forte)
OSGE4R	OSE+OSA	OSE+SO ₄ (traços)
OSGE5a	OSE	OSE+SO ₄ (forte)+CO ₃ ²⁻ (traços)
OSGE5aR	OSE	OSE+SO ₄ (traços)

OSE = oxissulfeto de gadolínio
OSA = oxissulfato de gadolínio

No caso da técnica de IV, verifica-se que praticamente todas as amostras apresentam sulfato como contaminante, apesar deste não ter sido detectado em alguns casos por DRX. Mas a forma das bandas na região do IV observadas de sulfato, com variação de intensidade e formato (desdobradas ou não), deixaram dúvidas quanto à presença da fase oxissulfato ou apenas de sulfato como impureza adsorvido na superfície.

Para auxiliar na interpretação dos dados espectroscópicos, reuniu-se os espectros de excitação e de emissão de amostras dopadas com Eu^{3+} as quais foram

identificadas por difratometria como possuindo somente a fase óxido, somente a fase oxissulfeto, uma mistura de óxido e de oxissulfeto e uma mistura de oxissulfato, óxido e oxissulfeto. Estes espectros estão representados nas Figuras III.13 e III.14.

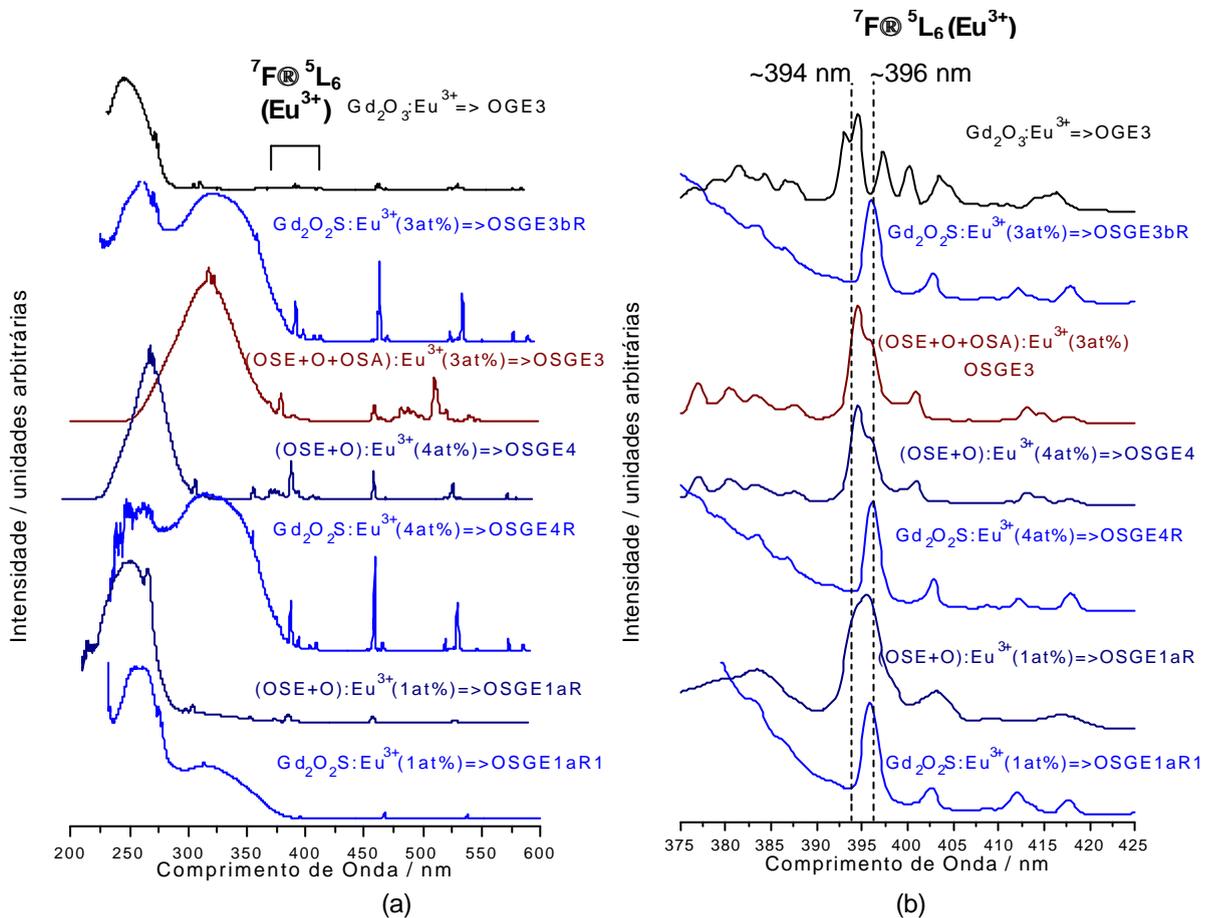


Figura III.13 - Espectros de excitação à temperatura ambiente obtidos das amostras dopadas com Eu³⁺, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu³⁺ [OGE3 (611 nm), OSGE3bR (625 nm), OSGE3 (618 nm), OSGE1aR (623 nm), OSGE1aR1 (625 nm), OSGE4 (618 nm) e OSGE4R (625 nm)] (a) na região de 200 a 600 nm e (b) na região de 390 a 410 nm para facilitar a visualização da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu³⁺.

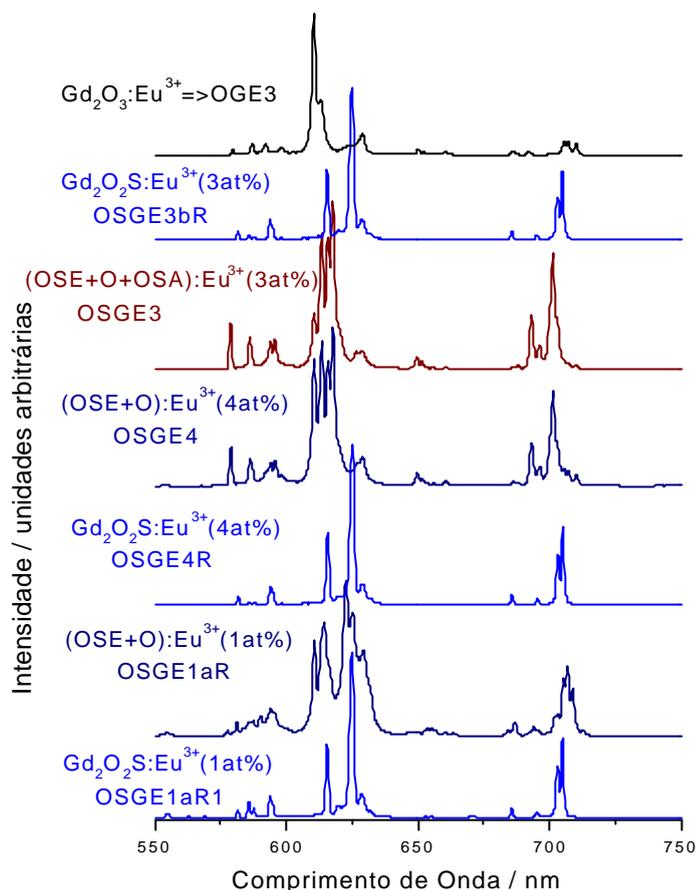


Figura III.14 - Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras dopadas com Eu^{3+} , fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} [OGE3 (394 nm), OSGE3bR (396 nm), OSGE3 (394 nm), OSGE1aR (394 nm), OSGE1aR1 (394 nm), OSGE4 (394 nm) e OSGE4R (396 nm)].

Na região ampliada da Figura III.13 é possível observar com clareza as diferenças tanto de posição quanto de número de componentes da transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em cada caso. Para a amostra OGE3 mencionada no Capítulo II, que corresponde à $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3 at%), observa-se esta transição desdobrada, com máximo de excitação em 394 nm e outro pico de menor intensidade em 393 nm, devido à presença dos dois sítios previstos para a estrutura de óxido cúbica. Em seu espectro de emissão, representado na Figura III.14, como discutido anteriormente, observa-se um máximo de emissão para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 611 nm. Na amostra seguinte, OSGE3bR, identificada por DRX como sendo oxissulfeto de gadolínio, e apresentando traços de sulfato no espectro no IV, observa-se no espectro de excitação um único pico em 396 nm referente à transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e no espectro de emissão um máximo em 625 nm correspondente a uma das componentes da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A amostra OSGE3, por sua vez, identificada por DRX como possuindo as três fases em questão (óxido, oxissulfeto e oxissulfato), como era esperado apresentou a transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ desdobrada exatamente nas posições

características da fase óxido (394 nm) e da fase oxissulfeto (396 nm). No entanto, seu espectro de emissão apresentou um máximo de emissão em 618 nm, com número de linhas referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ superior ao das amostras anteriores, indicando um ambiente muito menos simétrico provavelmente causado pela distorção das estruturas consideradas pela presença de várias fases. É possível observar também um pequeno pico alargado em torno de 625 nm devido à presença de oxissulfeto no sistema. Mas ainda não se pode afirmar que as demais linhas detectadas entre 610 e 620 nm seriam provenientes de Eu^{3+} em óxido e em oxissulfato, ou apenas de Eu^{3+} em óxido com estrutura distorcida. A amostra OSGE4, identificada por DRX como tendo as fases óxido e oxissulfato, e por IV fortes indícios da presença de oxissulfato, resultou em espectros de emissão e de excitação idênticos ao da amostra OSGE3, portanto indicando que a banda triplamente degenerada observada no espectro no IV deva ser referente à presença de oxissulfato na amostra. Após o reaquecimento, a amostra OSGE4R possui características espectrais idênticas às da amostra OSGE3bR, ambas identificadas por DRX como sendo oxissulfeto.

A amostra seguinte, OSGE1aR, devido à presença apenas das fases óxido e oxissulfeto, fato este confirmado tanto por DRX como por IV, pode ser utilizada para demonstrar que realmente as amostras OSGE3 e OSGE4 são exemplos de uma mistura de oxissulfato, óxido e oxissulfeto. Seu espectro de excitação apresenta apenas um pico alargado com máximo em aproximadamente 395 nm, provavelmente devido à combinação das transições oriundas de Eu^{3+} em óxido e em oxissulfeto. Mas seu espectro de emissão é bem distinto daquele observado para as amostras OSGE3 e OSGE4, com dois conjuntos de componentes da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em posições distintas, um entre 610 e 620 nm e outro entre 620 e 625 nm. O primeiro conjunto é atribuído ao íon Eu^{3+} em óxido e o segundo em oxissulfeto, ambos com um número maior de componentes do que nas amostras “puras”. A componente mais intensa com emissão em 618 nm detectada nas amostras OSGE3 e OSGE4 não é observada nesta amostra OSGE1aR, portanto fica evidenciado que a origem desta componente deva ser atribuída à presença de oxissulfato nos sistemas.

Realizando esta análise considerando-se as transições f-f do íon Eu^{3+} , portanto, facilita-se à interpretação dos resultados obtidos para as demais amostras preparadas. Porém as bandas de transferência de carga (TC) observadas também podem ser utilizadas para diferenciação das fases presentes ou auxiliar nesta

diferenciação. A banda de TC $O^{2-}-Eu^{3+}$ ocorre com máximo em torno de 260 nm. Já a TC correspondente à transição $S^{2-}-Eu^{3+}$ é deslocada para um máximo em aproximadamente 360 nm. No caso de amostras com oxissulfato (OSGE3 e OSGE4), esta banda não foi observada, indicando que o Eu^{3+} não deve possuir S^{2-} como seu vizinho mais próximo. Quando há o aparecimento da TC $S^{2-}-Eu^{3+}$ confirma-se a predominância da fase oxissulfeto em detrimento das demais.

Na Figura III.15 estão reproduzidos os espectros de excitação das amostras OSGE1aR e OSGE1aR1, acrescentando-se o espectro da amostra original OSGE1a, antes do reaquecimento. Também se variou o comprimento de onda de emissão fixado no caso da amostra OSGE1aR para o monitoramento seletivo das fases presentes. A amostra OSGE1a não foi analisada nem por espectroscopia no IV, nem por DRX, pois somente através de seus espectros de excitação e de emissão (Figura III.16) pode-se verificar a não formação da fase oxissulfeto e conseqüente necessidade de realização de um reaquecimento em atmosfera redutora. Pelas características espectrais semelhantes às das amostras OSGE3 e OSGE4, conclui-se que esta amostra OSGE1a possui uma mistura das três fases, óxido, oxissulfato e oxissulfeto.

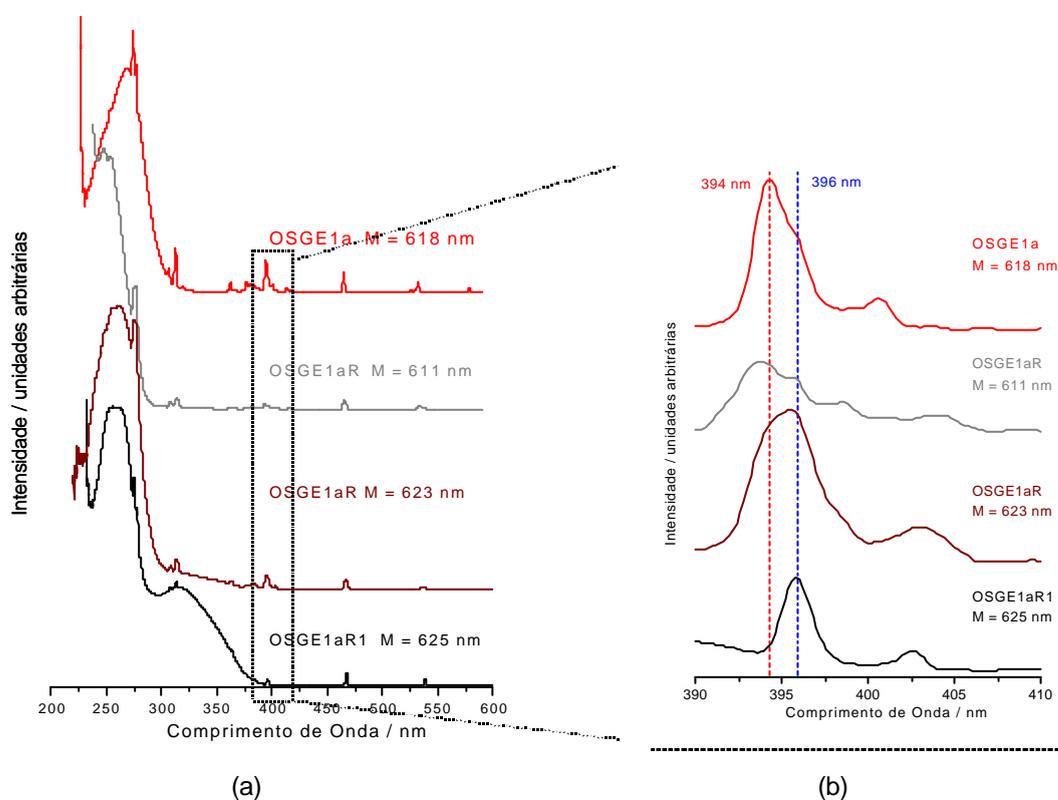


Figura III.15- Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra OSGE1a antes e após reaquecimento, descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{10u2}$ do íon Eu^{3+} (a) região entre 200 e 600 nm e (b) região de 390 a 600 nm para facilitar a visualização das transições do íon Eu^{3+} .

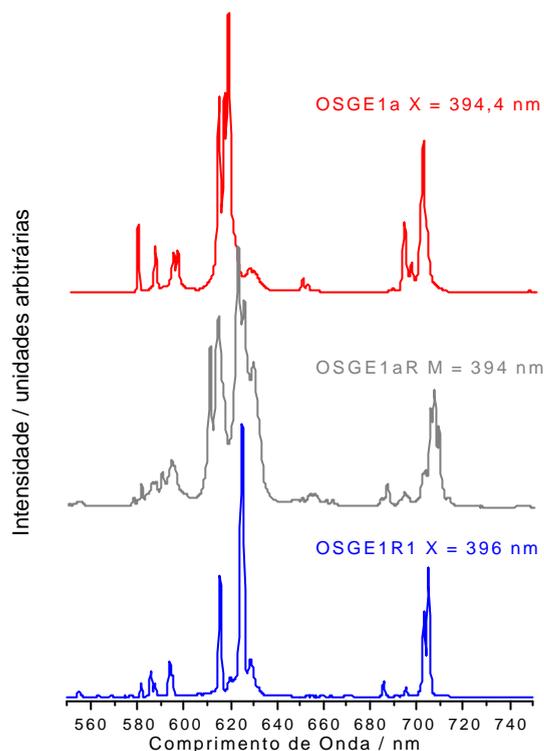


Figura III.16 - Espectros de emissão à temperatura ambiente da amostra OSGE1a antes e após reaquecimento, cujas condições estão descritas na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7F \rightarrow {}^5L_6$ do íon európio.

Nas Figuras III.17 e III.18 estão representados os espectros de excitação e de emissão, respectivamente, das amostras com dopagem nominal acima de 1% preparadas, antes e após o reaquecimento em atmosfera redutora. Comparando-se os espectros de excitação Figura III.17, verifica-se que após o reaquecimento as amostras que originalmente possuíam características espectrais da fase oxissulfeto mantiveram-nas, mas com intensificação da banda TC relativamente às transições f-f do íon Eu^{3+} . Também se observa uma melhor definição entre as duas bandas TC e uma equivalência em suas intensidades relativas. As demais transições f-f do íon Eu^{3+} não apresentaram variação. Nos espectros de emissão, Figura III.18, não se observa nenhuma diferença quanto à posição e número de linhas detectadas, somente a intensificação das linhas, comparando-se qualitativamente.

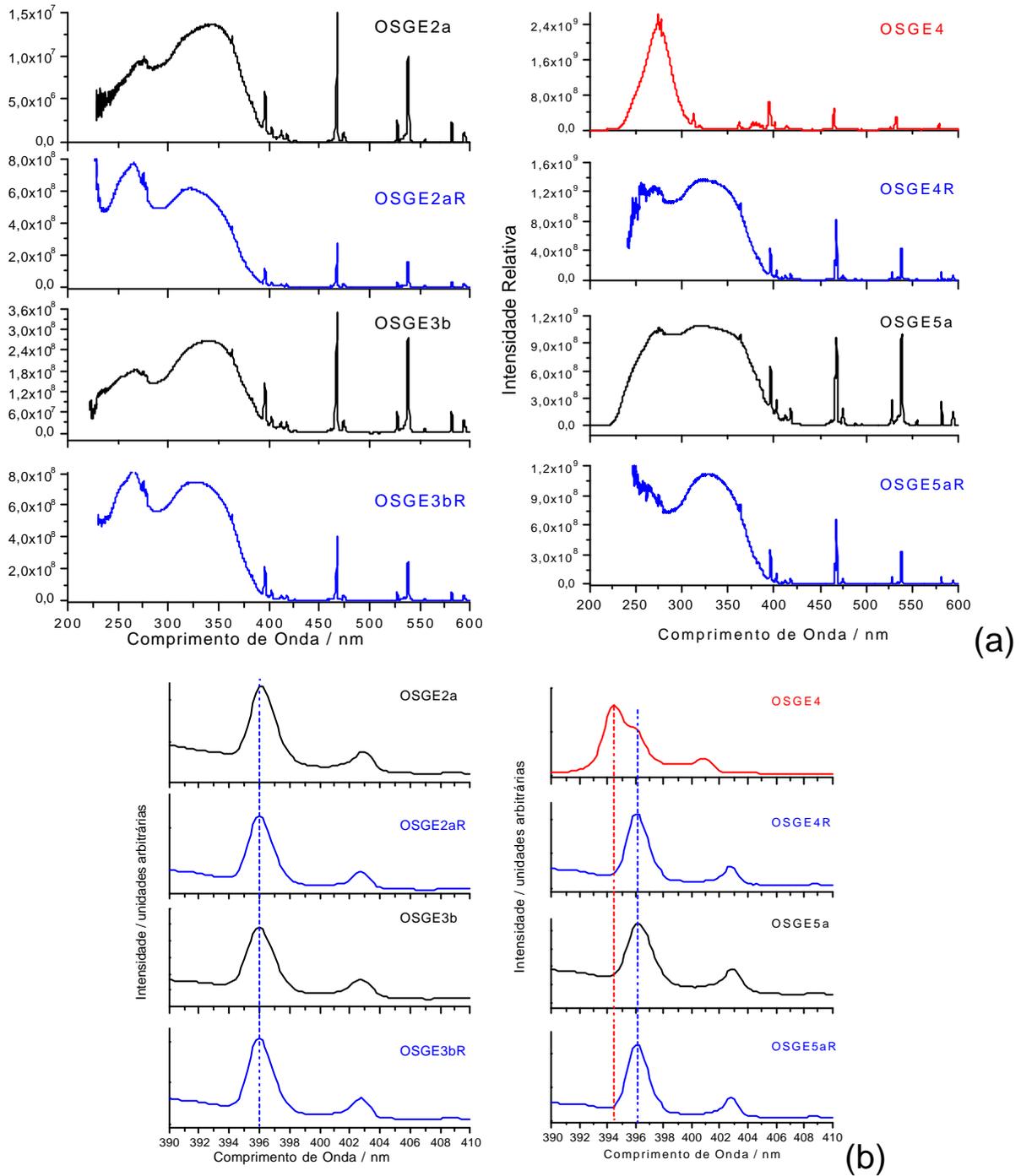


Figura III.17 - (a) Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras OSGE2a, OSGE3b, OSGE4 e OSGE5a, antes e após os reaquecimentos descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} (625 nm, com exceção da amostra OSG4 onde fixou-se emissão em 618 nm). (b) Ampliação da região entre 390 e 410 nm dos espectros da Figura III.17.a com indicação da posição da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} .

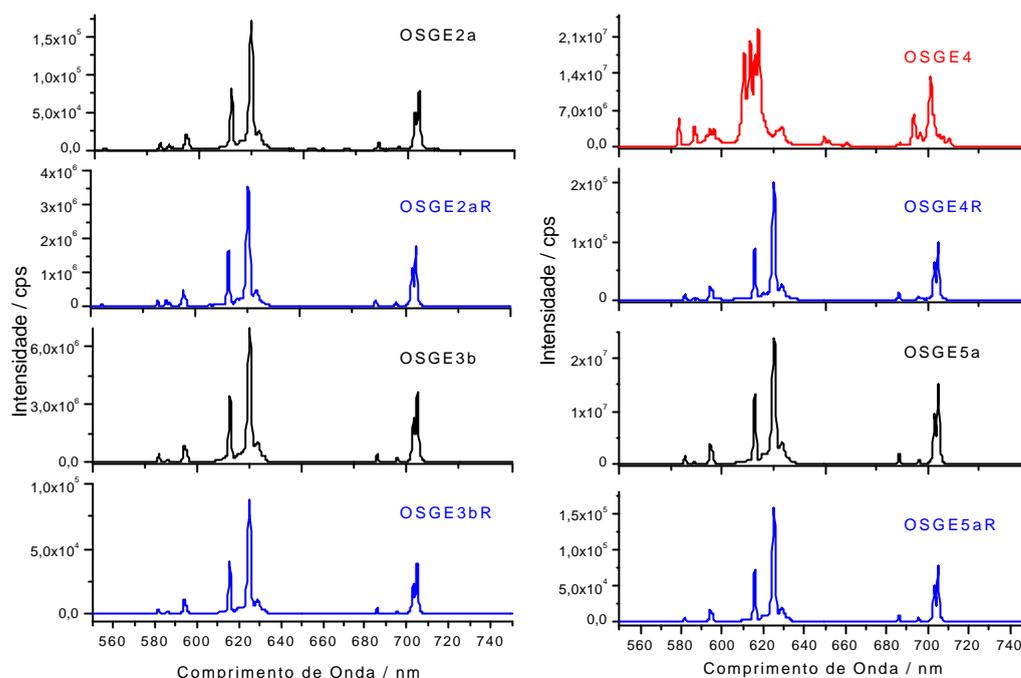


Figura III.18 - Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras OSGE2a, OSGE3b, OSGE4 e OSGE5a antes e após os reaquecimentos descritos na Tabela III.3, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7F \rightarrow {}^5L_6$ do íon európio (396 nm, com exceção da amostra OSGE4, com excitação em 394,4 nm).

♦ Medidas de parâmetros de intensidade

Dentre os modelos teóricos que abordam a espectroscopia de íons lantanídeos é comum a estimativa de parâmetros relacionados à emissão destes íons, tais como coeficiente de emissão espontânea, relação entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e parâmetros de intensidade. A partir de dados experimentais, tais como a área e baricentro das transições mencionadas, e de programas adequados, estes parâmetros são estimados. No entanto, geralmente o cálculo é feito para o íon Eu^{3+} em compostos com uma única fase, possibilitando estudos quanto ao mecanismo envolvido nas transições e por consequência quanto à vizinhança mais próxima do terra-rara.

Nas discussões anteriores está estabelecido que a espectroscopia de luminescência combinada com outras técnicas possibilita a identificação das fases presentes nos óxidos e oxissulfetos de gadolínio preparados neste trabalho. Desta forma, escolheu-se amostras com a mesma porcentagem nominal de dopante dentre as obtidas e caracterizadas que pudessem representar cada fase separadamente, óxido, oxissulfeto e oxissulfato, e amostras que contivessem uma mistura delas. No caso dos óxidos, também foram selecionadas para estudo as amostras nas diferentes concentrações nominais de Eu^{3+} , para comparação. A partir dos espectros de emissão destas amostras, calculou-se a área e o baricentro correspondente a

cada transição do íon Eu^{3+} . No ANEXO 6 está incluído o artigo completo, Pires et al., 2001, abordando as propriedades de sonda do íon Eu^{3+} nos sistemas estudados, onde se incluiu a estimativa dos parâmetros de intensidade.

❖ Oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+}

A maioria das amostras preparadas de oxissulfeto dopado com térbio foi caracterizada como possuindo a fase oxissulfeto antes do reaquecimento, com exceção da amostra OSGT5, caracterizada como oxissulfato. Os espectros de excitação e destas amostras antes e depois do reaquecimento estão representados nas Figuras III.19 e III.20.

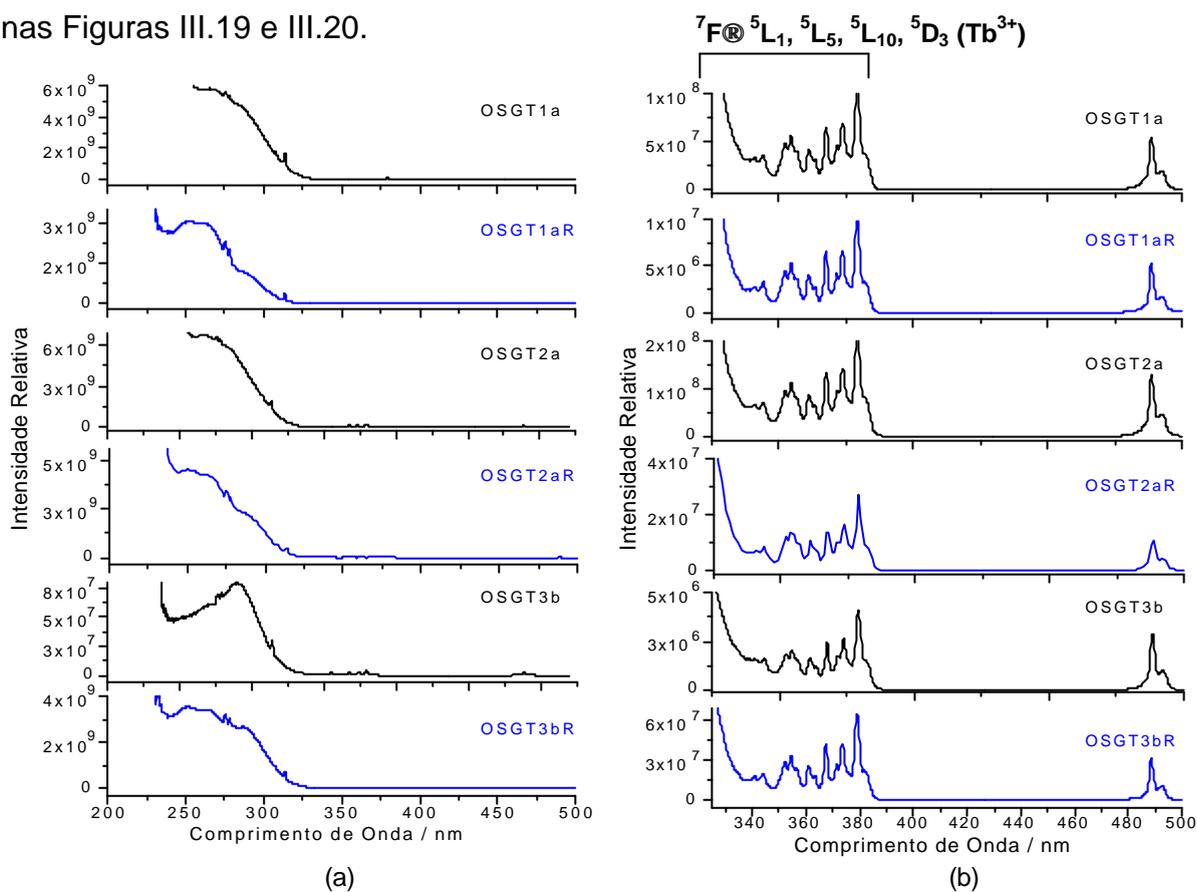


Figura III.19 - Espectros de excitação à temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm) do íon térbio das amostras OSGT1a, OSGT2a, OSGT3b, antes e após os reaquecimentos, cuja descrição das condições de preparação estão na Tabela III.3, (a) na região entre 200 e 500 nm e (b) na região entre 300 e 300 nm para melhor visualização das transições neste intervalo.

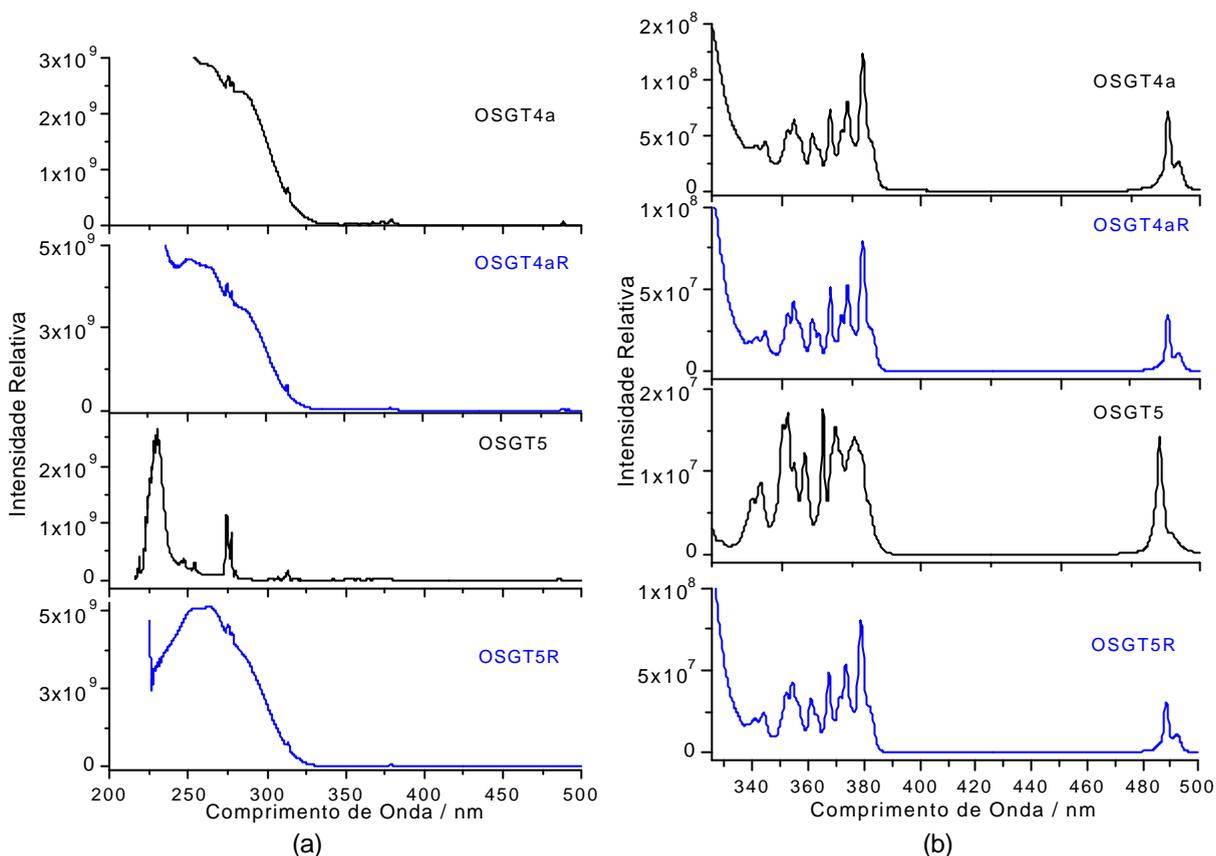


Figura III.20- Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras OSGT4a, OSGT5, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm para amostra OSGT5 e 544 nm para as demais) do íon térbio, antes e após os reaquecimentos, cuja descrição das condições de preparação estão na Tabela III.3.

As linhas estreitas observadas nestes espectros de excitação são relativas às transições f-f características dos íons Gd^{3+} e Tb^{3+} . A banda larga observada abaixo de 300 nm, por analogia aos trabalhos de Dirksen, Blasse, 1993, e Raukas et al., 2000, é atribuída à uma transição f-d do íon Tb^{3+} . Porém, em um trabalho de Morlotti et al., 1997, o qual assim como Raukas et al., 2000 que apresentaram um estudo sobre o próprio composto $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$, foi mencionado que nesta matriz o Tb^{3+} apresenta um espectro de excitação, emissão fixa em 543 nm, com três regiões distintas. Acima de 350 nm, transições f-f do íon Tb^{3+} ; entre 280 e 320 nm, excitações aos níveis $^6I_{7/2}$, $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} seguidas pela migração de energia dentro da subrede de Gd^{3+} e transferência em uma etapa para Tb^{3+} ; e, finalmente, abaixo de 250 nm, uma excitação a estados do íon oxigênio mais internos, o que corresponde a transições de transferência de carga. Neste caso, a transferência de energia para centros de Tb^{3+} é provavelmente atingida pela difusão de elétrons livres e buracos e sua captura em sítios de Tb^{3+} . Neste trabalho, então, não é mencionada a possibilidade da presença da banda f-d do íon Tb^{3+} e, também não há referência à detecção de nenhuma banda larga abaixo de 300 nm. No entanto, o trabalho mais

recente de Raukas et al., 2000, parece ser um estudo mais rigoroso, e confere maiores indícios de que a atribuição da banda larga mais provavelmente deve tratar-se de transição f-d do íon Tb^{3+} . Portanto a atribuição da banda observada nos oxissulfetos preparados ainda não é certa baseada em dados da literatura.

Na Figura III.21 estão representados os espectros de emissão de amostras dopadas com Tb^{3+} , antes e depois do reaquecimento. São observadas as transições características do íon Tb^{3+} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_{5,3,3}$, e não se verifica alterações quanto à posição e número de componentes em cada grupo de transições, salvo para a amostra OSGT5, caracterizada como oxissulfato. Porém em alguns casos ocorreu uma diminuição da intensidade de emissão após o reaquecimento, reforçando a possibilidade de criação de defeitos eletrônicos que dissipariam a energia de emissão. No caso do íon Tb^{3+} a atmosfera redutora é favorável, a qual evita a oxidação de Tb^{3+} para Tb^{4+} , portanto a diminuição de intensidade observada está relacionada somente ao aumento da cristalinidade.

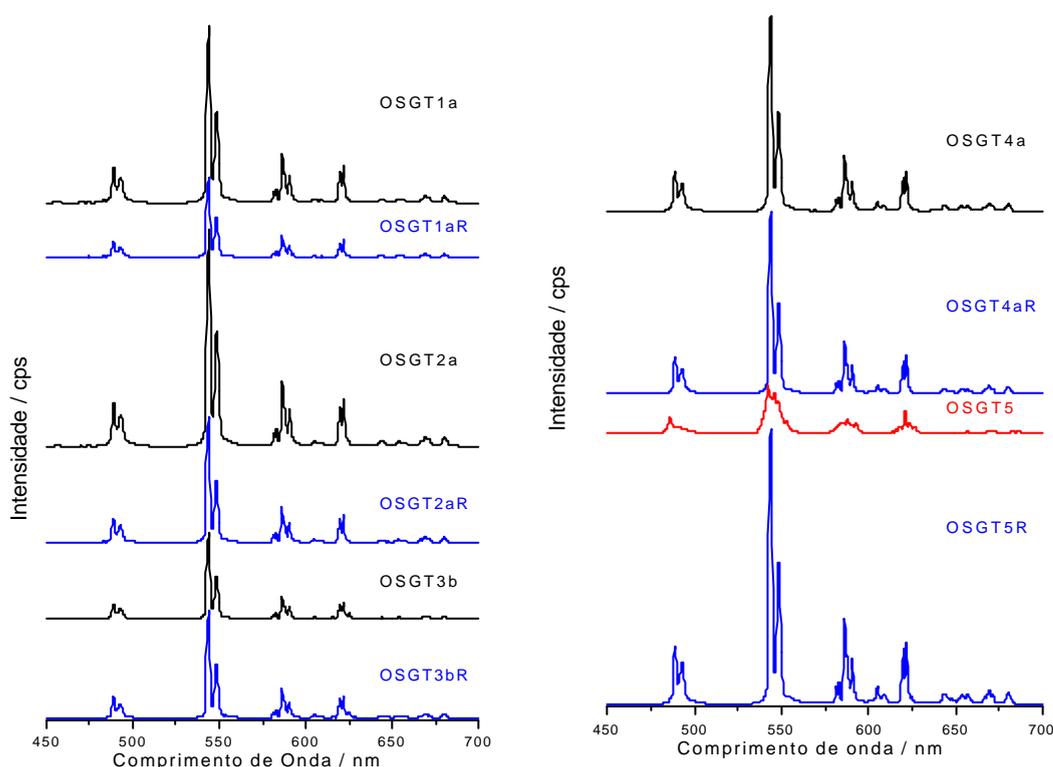


Figura III.21- Espectros de emissão à temperatura ambiente fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \rightarrow ^6I$ (275 nm) do íon Gd^{3+} de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} cujas condições de preparação estão descritas na Tabela III.3.

❖ **Medidas de tempo de vida de decaimento de emissão**

Medidas de tempo de vida de decaimento de emissão foram realizadas para amostras representativas de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Variou-se o comprimento de onda de excitação, fixando-se a emissão na transição de maior intensidade. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela III.11.

Tabela III.11 - Condições de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissão e tempo de vida calculados a partir destas curvas através do ajuste de exponencial de primeira ordem de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} .

amostra	atraso* /ms	janela** /ms	I _{Excitação} / nm	atribuição	I _{Emissão} / nm	atribuição	Tempo de vida (t) / ms
OSGE3dR	0,04	10	397	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6(\text{Eu}^{3+})$	625	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	0,78(2)
	0,04	10	330	$(\text{TC})\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	625	"	0,82(1)
	0,04	10	266	$(\text{TC})\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	625	"	0,90(2)
	0,04	10	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	625	"	0,87(2)
	0,04	10	468	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2(\text{Eu}^{3+})$	625	"	0,77(1)
OSGE5dR	0,04	10	396,4	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6(\text{Eu}^{3+})$	544	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	0,69(2)
	0,04	10	330	$(\text{TC})\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	544	"	0,75(1)
	0,04	10	266	$(\text{TC})\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$	544	"	0,80(2)
	0,04	10	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	544	"	0,79(2)
	0,04	10	468	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2(\text{Eu}^{3+})$	544	"	0,69(1)
OSGT3cR	0,01	2,0	264	$4\text{f} \rightarrow 5\text{d}(\text{Tb}^{3+})$	544	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5(\text{Tb}^{3+})$	1,19(2)
	0,01	2,0	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	544	"	1,21(1)
	0,01	2,0	287	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	544	"	1,28(1)
	0,01	2,0	330	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_1(\text{Tb}^{3+})$	544	"	0,96(3)
	0,01	2,0	379	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3(\text{Tb}^{3+})$	544	"	0,97(2)
OSGT5cR	0,01	2,0	264	$4\text{f} \rightarrow 5\text{d}(\text{Tb}^{3+})$	544	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5(\text{Tb}^{3+})$	1,02(1)
	0,01	2,0	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	544	"	1,04(1)
	0,01	2,0	287	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	544	"	1,11(2)
	0,01	2,0	330	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_1(\text{Tb}^{3+})$	544	"	0,82(2)
	0,01	2,0	379	${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3(\text{Tb}^{3+})$	544	"	0,82(2)

*atraso = atraso inicial para o início da contagem de fótons emitidos.

**janela = intervalo temporal durante o qual contagem de fótons é feita.

Observa-se pelos dados da Tabela III.11 que o tempo de vida apresenta valores ligeiramente menores quando a excitação é feita em transições características do íon dopante. Este comportamento é observado tanto no caso das amostras dopadas com Eu^{3+} como das dopadas com Tb^{3+} , como verificado para amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} discutidas no Capítulo II, item II.4.3.a. Ainda comparando-se com amostras de óxido de gadolínio, cujos dados de tempo de vida encontram-se na Tabela II.12, o tempo de vida para amostras de oxissulfeto dopadas com Eu^{3+} é praticamente a metade do valor encontrado para as amostras de óxido de gadolínio dopadas com Eu^{3+} . A diminuição do tempo de vida é devido ao aumento da covalência do sistema envolvendo oxissulfeto de gadolínio, tornando as transições mais permitidas do que no sistema onde existem apenas ligações Eu-O.

III.4.1.d – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura III.22 estão representadas as fotomicrografias obtidas para amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} antes do reaquecimento em atmosfera de H_2S .

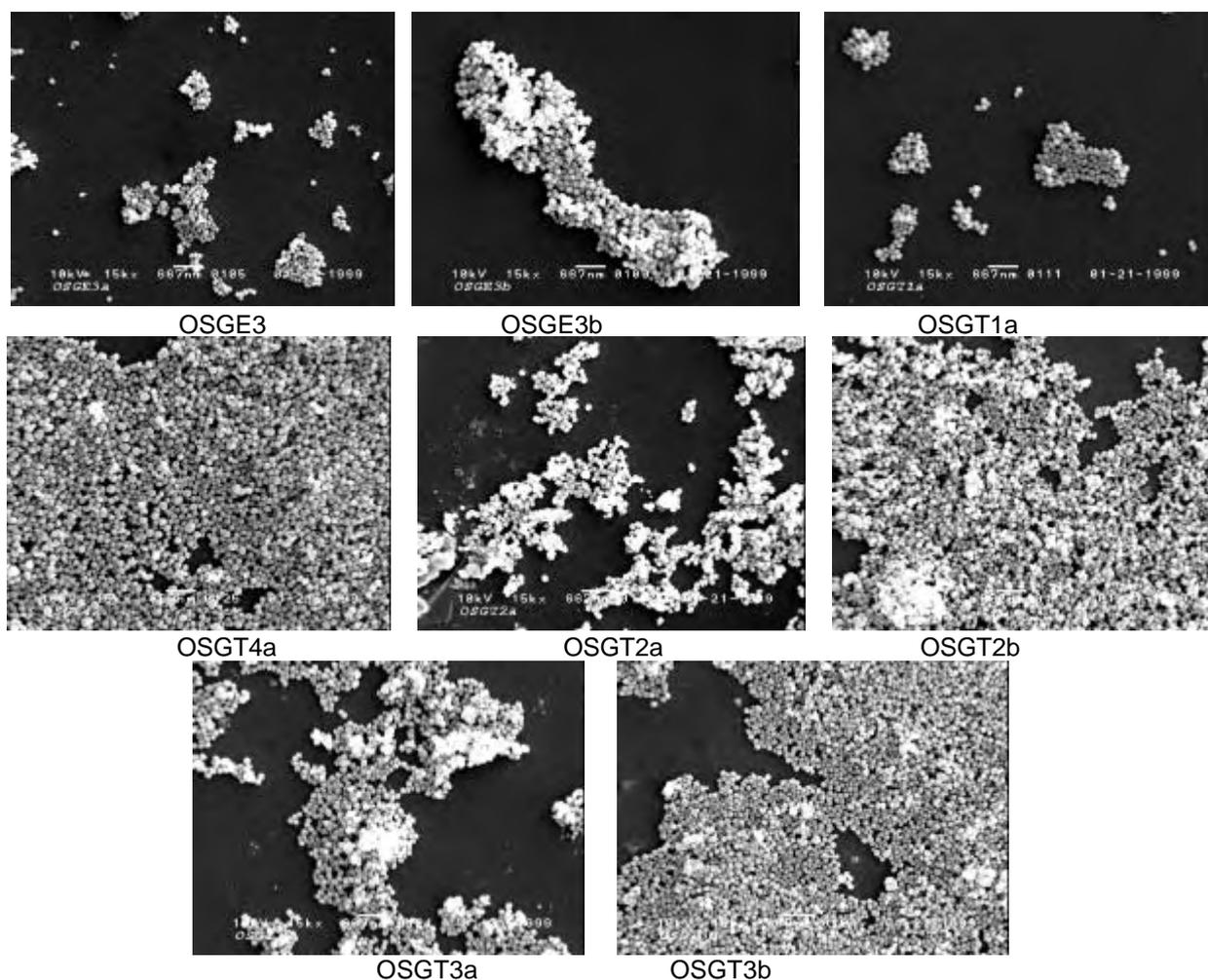


Figura III.22 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} (ver Tabela III.3) obtidas, todas anteriormente ao reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S .

Confirma-se pelas fotomicrografias representadas na Figura III.22 que a forma das partículas é esférica, como observado para os precursores hidroxicarbonato e também para os óxidos preparados, discutidos nos Capítulos I e II, respectivamente. É possível concluir também que a distribuição de tamanho é estreita, mesmo não tendo sido feito um estudo mais aprofundado como realizado para amostras de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} . Estas fotomicrografias são auto-ilustrativas da semelhança em tamanho e forma, assim como da possibilidade de empacotamento denso deste material.

Para uma melhor caracterização quanto à forma das partículas das amostras de oxissulfeto reaquecidas sob atmosfera de H_2S e temperatura de 1000°C , realizou-

se MEV utilizando-se ampliação de 50000 vezes como efetuado para as amostras de óxido de gadolínio apresentadas anteriormente. Estas fotomicrografias estão representadas na Figura III.23.

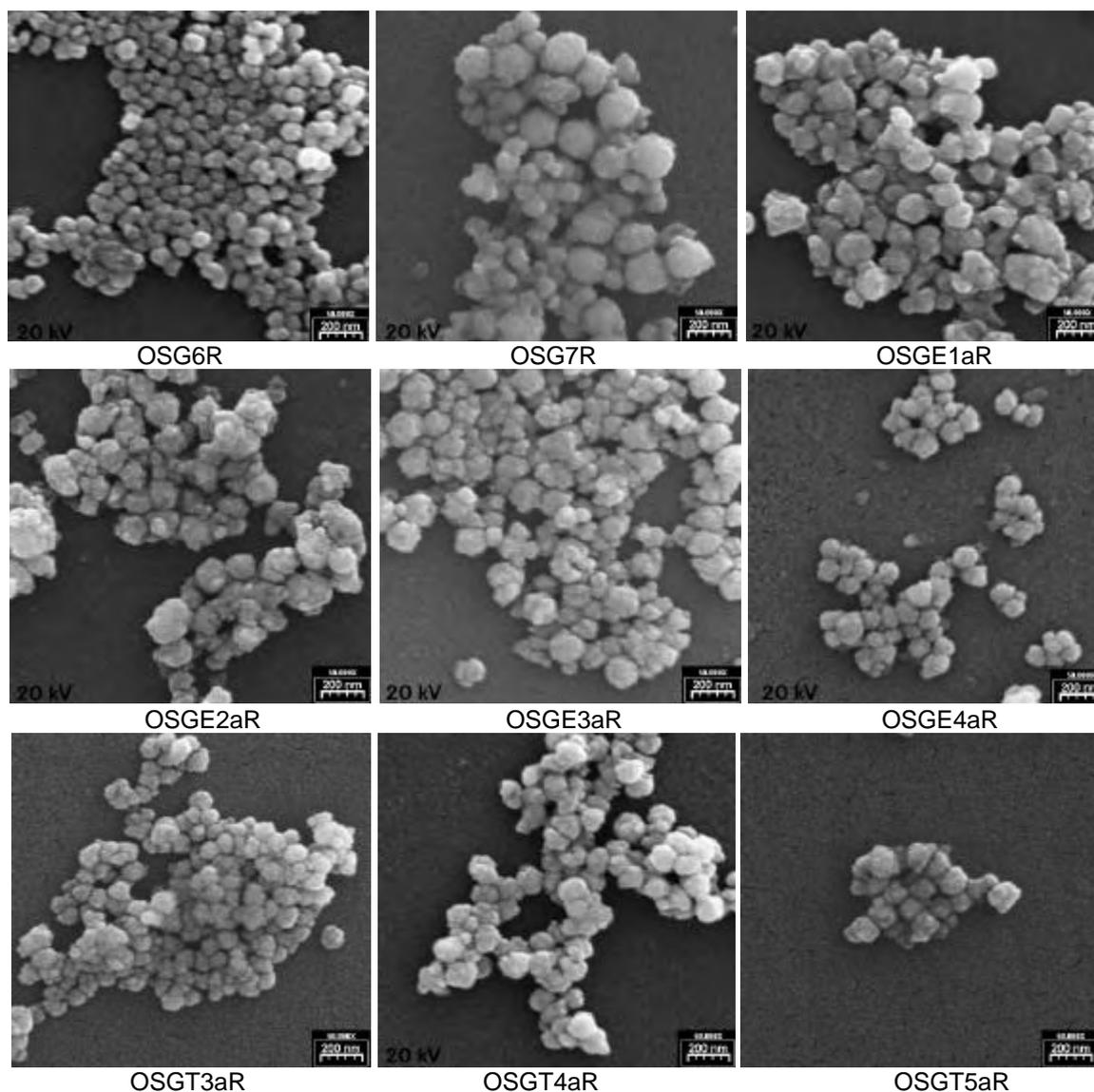


Figura III.23 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto obtidas, todas após reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S e temperatura de $1000^\circ C$.

As amostras de oxissulfeto antes do tratamento térmico a $1000^\circ C$, Figura III.23, apresentam partículas com forma esférica bem definida, considerando a resolução e ampliação feitas nestes casos. No entanto, nas amostras após tratamento térmico, Figura III.23, observa-se através desta ampliação de 50.000 vezes, que as partículas apresentam uma forma esférica com pequenas distorções. Desta forma, conclui-se que o tratamento térmico empregado é drástico o suficiente para provocar essa pequena alteração na forma. Portanto amostras OSGE3d, OSGE5d, OSGT3c e OSGT5c foram preparadas diminuindo-se o reaquecimento de $1000^\circ C$ para $800^\circ C$. Na Figura IV.24 estão as fotomicrografias obtidas para

amostras OSGE5d e OSGT5c, confirmando que o tratamento térmico a 800°C diminui a deformação das partículas originariamente esféricas.

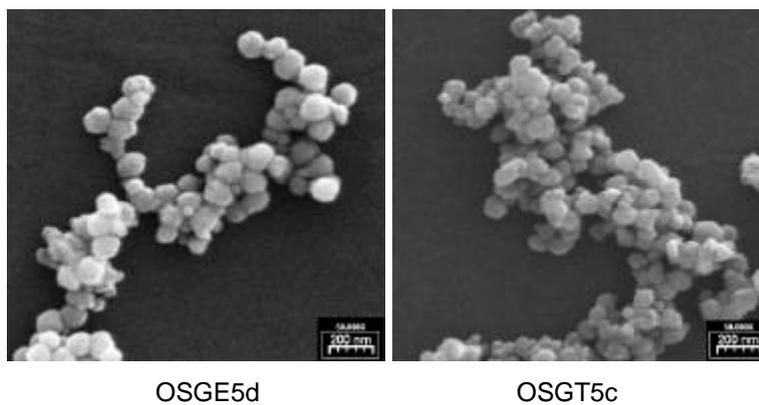


Figura III.24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de oxissulfeto dopadas obtidas após reaquecimento em atmosfera redutora de H_2S sob temperatura de 800°C.

III.4.2 – Depósitos de Oxissulfeto de Gadolínio dopado com Térbio ($Gd_2O_2S:Tb^{3+}$) ou com Eu^{3+} ($Gd_2O_2S:Eu^{3+}$) em substrato de quartzo.

Após a preparação e caracterização das amostras na forma de pó com partículas esféricas de oxissulfeto de gadolínio dopado, a dispersão deste material em um substrato é importante para uma avaliação preliminar do comportamento espectroscópico, da estabilidade e da distribuição das partículas do material em condições específicas.

A escolha do substrato para dispersão do pó foi em função da viabilização de medidas de luminescência utilizando fonte de radiação UV sem absorção da mesma. Desta forma escolheu-se substrato de quartzo. Para dispersão do pó, testou-se várias combinações, na busca de um meio com viscosidade suficiente para estabilização das partículas em suspensão tempo suficiente para deposição através da técnica de dip-coating. Para não resultar em decomposição da fase oxissulfeto, evitou-se o uso de meios agressivos e que necessitassem aquecimento ou condições drásticas para dispersão. Assim chegou-se ao teste da utilização da parafina líquida, que se mostrou adequada para estabilização das partículas em suspensão mesmo depois de encerrada a ação de ultra-som. No entanto sua eliminação foi necessária para evitar interferência nas medidas de luminescência. Desta forma fez-se o tratamento térmico dos depósitos para decomposição da parafina. A seguir estão descritos os resultados relativos à preparação destes depósitos.

III.4.2.a – Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)

Os primeiros depósitos obtidos utilizando-se parafina como dispersante (FOSGE3 e FOSGT3) foram tratados termicamente para eliminação da parafina em atmosfera de ar estático a 700°C. Nas Figuras III.25 III.26 estão representados os espectros de excitação e de emissão destes depósitos comparando-se com espectros das amostras originárias na forma de pó. A intensidade do depósito, como esperado, é muito menor do que a da amostra na forma de pó, portanto estes foram ajustados para a comparação das transições observadas.

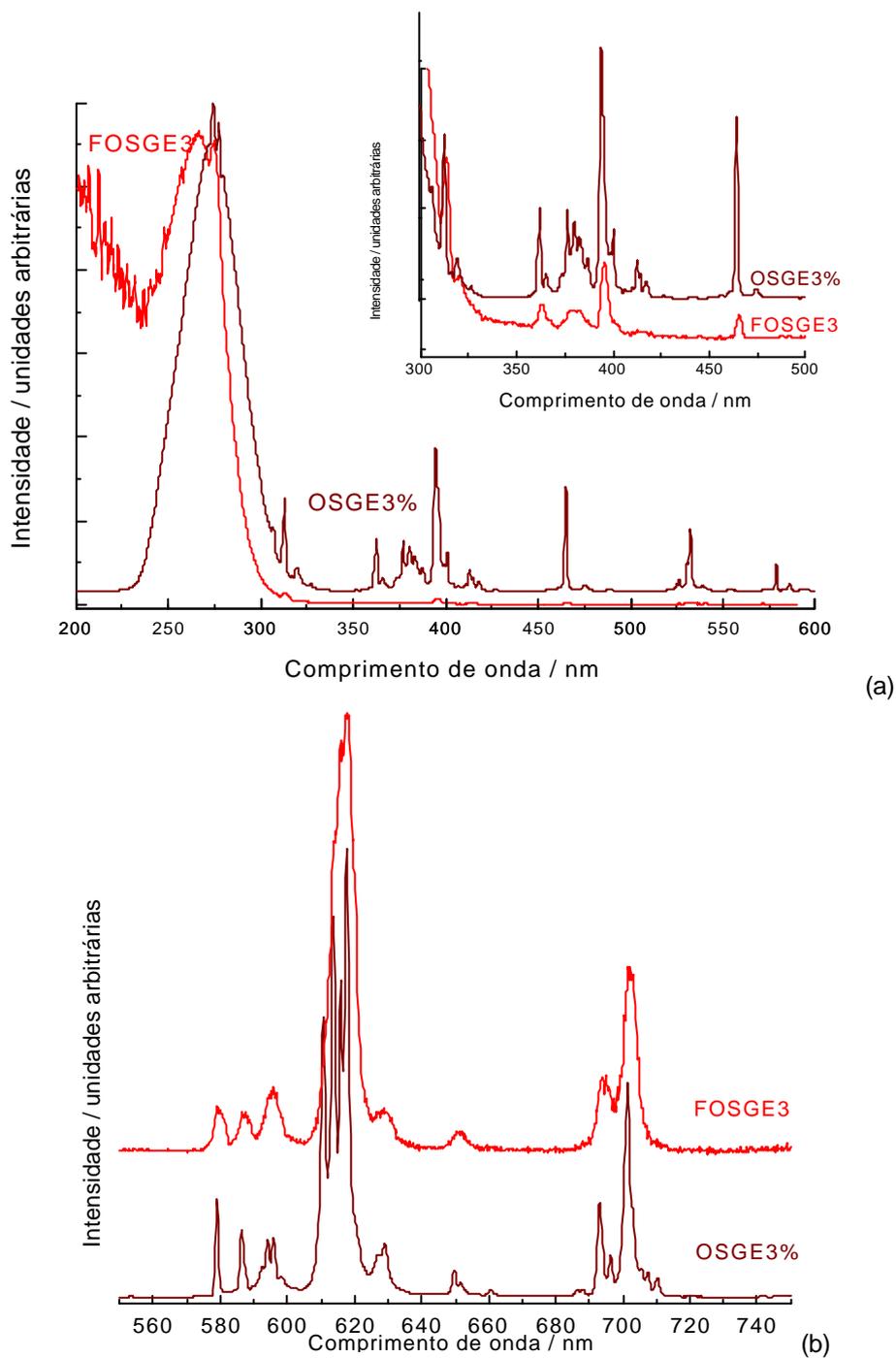


Figura III.25 - Espectros de luminescência à temperatura ambiente da amostra OSGE3 e do depósito depositado em quartzo utilizando uma suspensão desta amostra em parafina (FOSGE3): (a) excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (628 nm) do íon európio; (b) emissão fixando-se o comprimento de onda de excitação correspondente à banda de transferência de carga oxigênio-európio (266 nm).

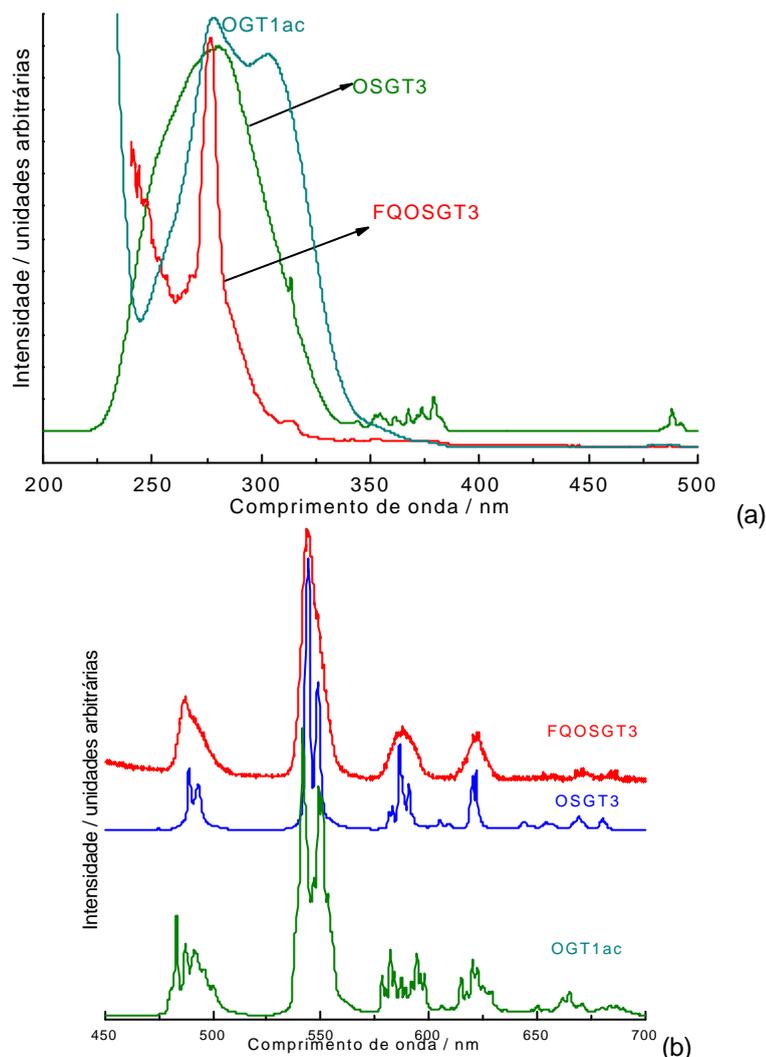


Figura III.26 – Espectros de luminescência à temperatura ambiente da amostra OSGT3, do depósito depositado em quartzo utilizando uma suspensão desta amostra em parafina (FQOSGT3), e da amostra de óxido de gadolínio dopado com Tb^{3+} OGT1aC: (a) excitação fixando-se o comprimento de onda de emissão correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F$ (543 nm) do íon térbio; (b) emissão fixando-se o comprimento de onda de excitação correspondente à banda f-d do Tb (278 nm).

Em termos gerais, os depósitos apresentam as mesmas transições observadas na amostra originária, porém sem a mesma resolução espectral devido a baixa intensidade, salvo em alguns casos onde se observou deslocamento de bandas, principalmente na região da banda de transferência de carga. Para investigar se estes depósitos possuíam a fase oxissulfeto dispersa no suporte de quartzo, ou houve alteração da fase em virtude do tratamento térmico, utilizou-se as propriedades de sonda do íon Eu^{3+} . Como discutido no item referente aos oxissulfetos dopados com Eu^{3+} , cada tipo de composto estudado apresentou características espectrais distintas, podendo ser feita a atribuição da fase presente através da comparação de seus espectros de excitação e de emissão. Desta forma, obteve-se dois depósitos dopados com Eu^{3+} , um onde o tratamento térmico para eliminação da parafina foi feito em ar (FQOSGE3a) e outro no qual manteve-se

atmosfera de enxofre (FQOSGE3aS). Também se preparou um depósito de oxissulfeto dopado com térbio na mesma atmosfera de vapor de enxofre (FQOSGT3a). Os espectros de excitação e de emissão destes depósitos estão representados nas Figuras III.27 a III.29.

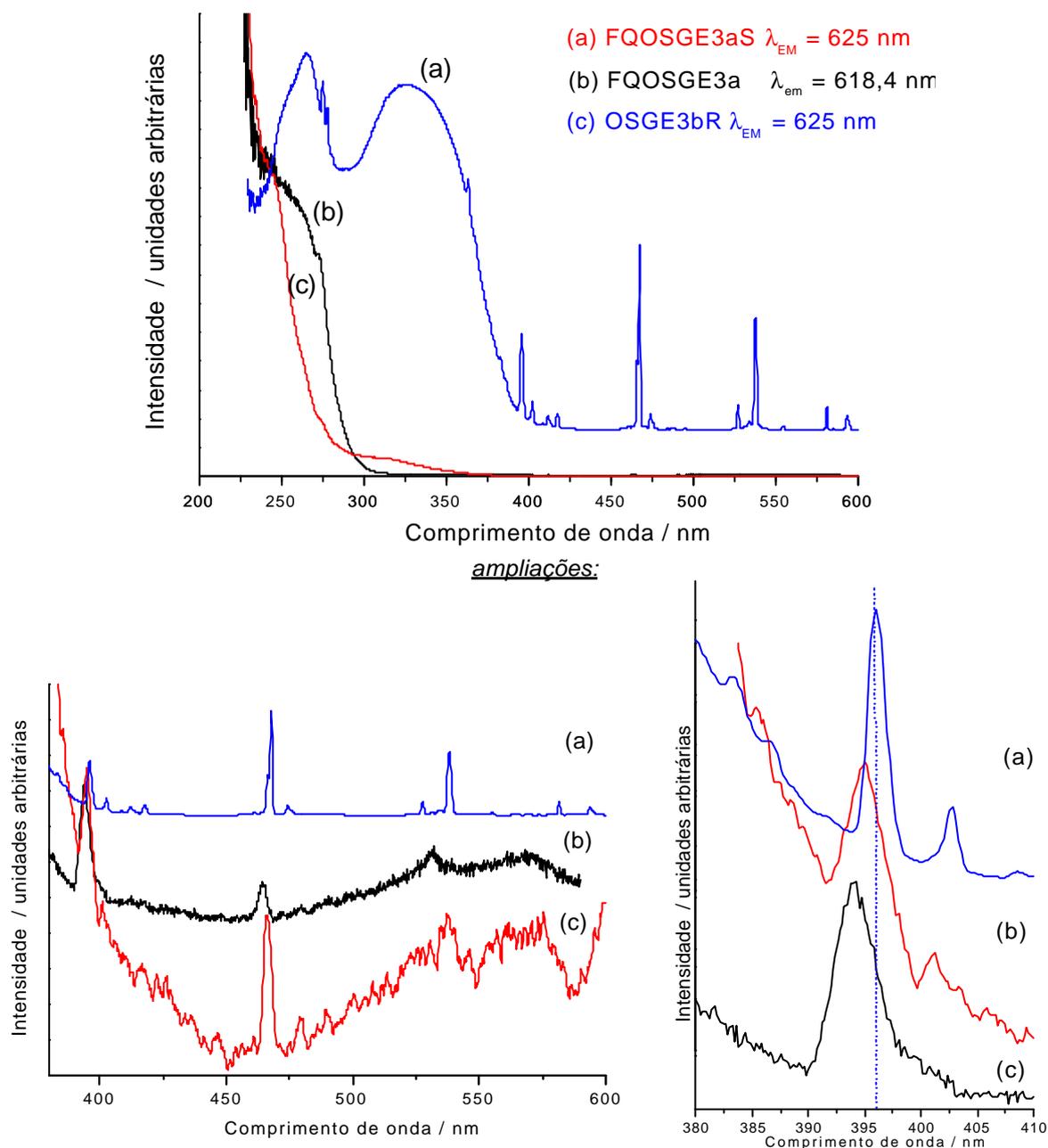


Figura III.27 - Espectros de excitação à temperatura ambiente dos depósitos FQOSGE3a e FQOSGE3aS e da amostra OSGE3bR, fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio. As regiões entre 350 e 600 nm e 380 e 410 nm foram ampliadas para melhor visualização das transições.

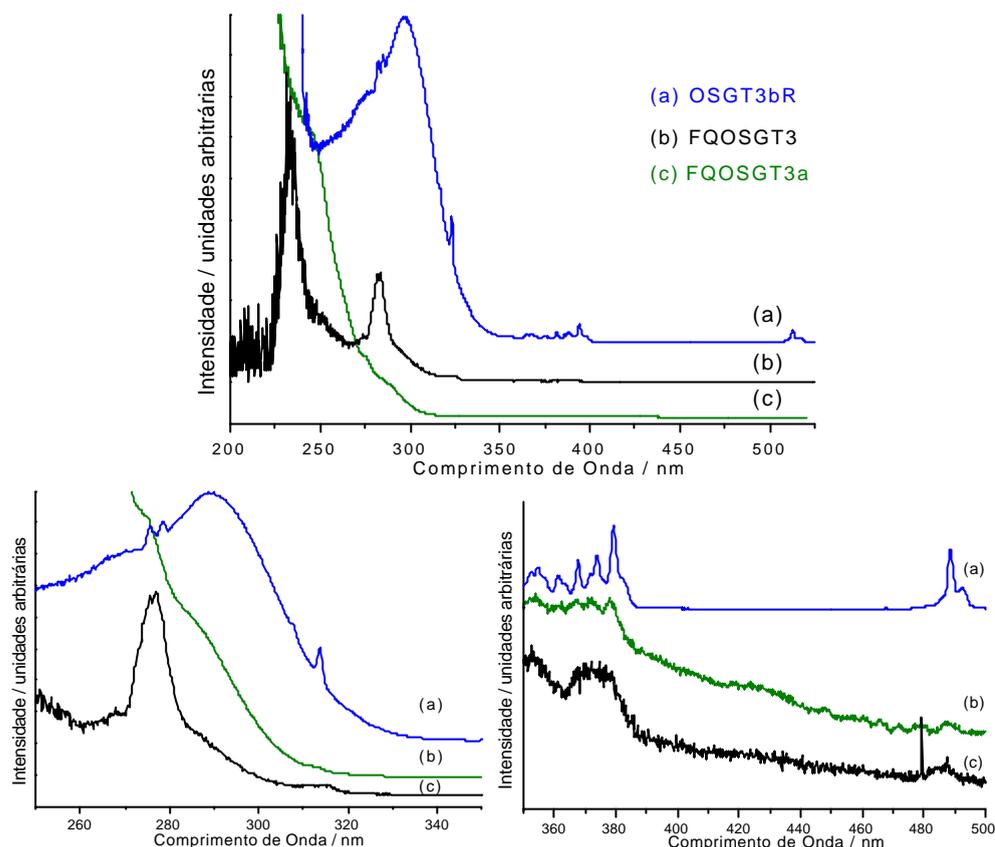


Figura III.28 - Espectros de excitação dos depósitos FQOSGT3 e FQOSGT3a e da amostra OSGT3bR fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon térbio à temperatura ambiente. As regiões entre 230 e 350 nm e 350 e 500 nm foram ampliadas para facilitar a visualização das transições.

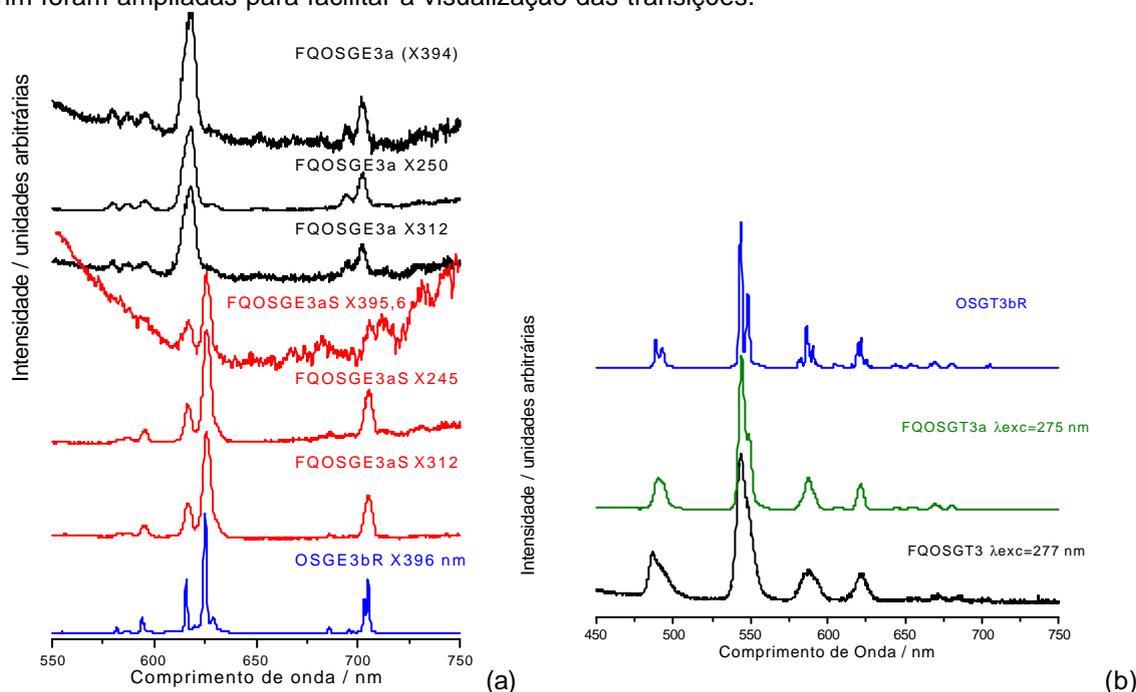


Figura III.29 - Espectros de emissão à temperatura ambiente de: (a) depósitos FQOSGE3a e FQOSGE3aS e da amostra OSGE3bR fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^7F \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} (394 e 396 nm), à transição $^8S \leftrightarrow ^6P$ do íon Gd^{3+} (312 nm) e à TC em ~ 245 nm à temperatura ambiente e (b) depósitos FQOSGT3 e FQOSGT3a e da amostra OSGT3bR fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \rightarrow ^6I$ do íon Gd^{3+}

Comparando-se os espectros obtidos dos depósitos contendo a amostra dopada com Eu^{3+} com uma amostra caracterizada como oxissulfeto (OSGE3bR), Figuras III.27 e III.29.a, pode-se verificar tanto pelos espectros de excitação quanto de emissão que o depósito obtido sem atmosfera de vapor de enxofre possui características muito semelhantes à fase oxissulfato, e não oxissulfeto. Já quando o tratamento térmico foi realizado sob atmosfera de enxofre, houve a detecção da emissão característica de Eu^{3+} na fase oxissulfeto, em 625 nm, embora no espectro de excitação a transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ não esteja posicionada exatamente no comprimento de onda característico desta fase. Este fato sugere que deva haver uma contaminação ou com a fase óxido ou com a fase oxissulfato. Portanto é necessária a utilização de atmosfera de enxofre para que não haja oxidação de oxissulfeto à oxissulfato, e também de um fluxo redutor de H_2 , como realizado para as amostras de oxissulfeto.

No caso do depósito contendo oxissulfeto de gadolínio dopado com Tb^{3+} , através do espectro de excitação obtido para o depósito tratado termicamente com atmosfera de enxofre (FQOSGT3a), Figura III.28, pode-se observar que a banda larga situada abaixo de 300 nm deslocou-se para região mais próxima daquela presente na amostra caracterizada como oxissulfeto (OSGT3bR). Este fato sugere que a atmosfera de enxofre inibiu parcialmente a oxidação do oxissulfeto à óxido ou oxissulfato. As demais linhas características das transições f-f do térbio e do gadolínio estão em baixa intensidade e com pouca definição. Já nos espectros de emissão, Figura III.29.b, pode-se apenas verificar que aparentemente há uma melhor formação da fase no caso da amostra FQOSGT3a pelo estreitamento e início de melhor definição do desdobramento dos picos. Mas as características espectrais do térbio não são tão elucidativas quanto às do íon európio; por analogia a esse, portanto, sugere-se que neste caso também a utilização de atmosfera redutora seja necessária para manutenção da fase oxissulfato.

III.4.2.b – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura III.30 estão representadas as fotomicrografias obtidas do depósito FOSGE3 em uma visão panorâmica, ampliação de 5.000 vezes, e localizada, ampliação de 10.000 vezes.

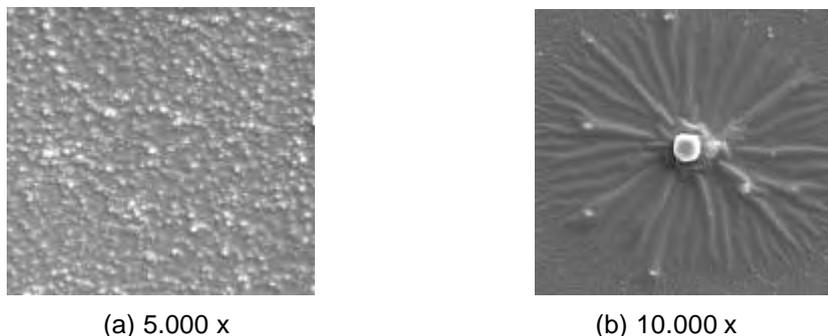


Figura III.30 – Fotomicrografias de MEV do depósito FOSGE3, obtido a partir da dispersão da amostra OSGE3 em parafina em suporte de quartzo.

Analisando-se a Figura III.30.a, verifica-se que há uma distribuição homogênea das partículas esféricas na superfície do substrato de quartzo. Já na Figura III.30.b, através da ampliação de um campo, observa-se a presença de estrias ao redor de uma partícula devido à provável permanência de parafina. Na Figura III.31 estão representadas as fotomicrografias do depósito FQOSGT3 assim como do pó da amostra utilizada OSGT3. Observa-se que o depósito também apresenta uma distribuição homogênea, sendo que na Figura III.31.b verifica-se um contorno ao redor de cada partícula, provavelmente também devido à permanência de parafina.

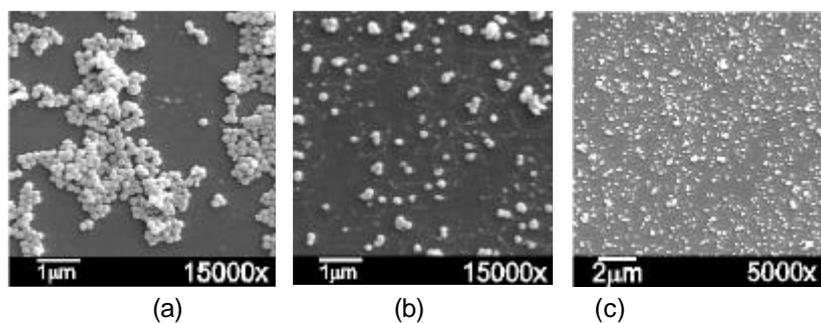


Figura III.31 – Fotomicrografias de MEV do depósito FOSGT3 com ampliação de (a)15.000 e (b)10.000, e (c) amostra OSGT3, a partir da qual obteve-se o depósito por deposição em quartzo.

Através, então, da técnica de MEV, pode-se concluir que o método utilizando dip-coating é adequado para dispersão das partículas e obtenção de depósitos finos em substrato de quartzo. No entanto a necessidade de eliminação da parafina, ou seja, do meio dispersante, como verificado por espectroscopia de luminescência, requer tratamento térmico à temperatura alta em atmosfera de H_2S . Desta forma, a seguir, estão apresentados os resultados obtidos na preparação de depósitos espessos em PMMA, o qual pode ser utilizado como próprio substrato das partículas dispersas.

III.4.3. Oxissulfetos dopados dispersos em PMMA

No caso das preparações de depósitos espessos de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} dispersos em PMMA, as técnicas utilizadas para caracterização foram espectroscopia Raman pontual e no IV, espectroscopia de luminescência e microscopia eletrônica de varredura. A seguir estão discutidos os resultados referentes a cada técnica.

III.4.3.a. Espectroscopia Raman pontual

Os primeiros testes de dispersão de oxissulfeto de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} em PMMA foram realizados com o objetivo de verificar se o meio dispersante, solução de PMMA em diclorometano, altera ou interage com o material disperso. Desta forma realizou-se medidas de espectros Raman pontuais de um depósito espesso de PMMA e de PMMA contendo oxissulfeto preparados segundo procedimento descrito no item III.3.1.e.

A espectroscopia Raman, segundo Kroschwitz, 1990, é uma técnica muito utilizada na caracterização de polímeros. Quando compostos possuem sistemas unidimensionais, aplica-se a teoria de grupos lineares para analisá-los. Muitas descrições úteis em espectroscopia de polímeros referem-se à análise de grupo da cadeia polimérica em termos de grupo linear porque as cadeias do polímero isoladas podem ser pensadas de uma maneira geral como estruturas lineares. Na realidade, pode-se considerar que o sistema polimérico é composto por dois subgrupos de um grupo espacial tridimensional: o fator de grupo, o qual é o grupo pontual da unidade em repetição, e o grupo translacional. O fator de grupo é isomórfico com o grupo pontual cristalográfico e é conseqüentemente muito útil porque as interações moleculares transversas ao eixo da cadeia são usualmente pequenas e podem ser negligenciadas. Assim têm-se somente os movimentos internos da unidade em repetição acoplados ao grupo de translações unidimensionais paralelos à cadeia. Muitos dos movimentos internos da unidade em repetição são independentes da cadeia e conseqüentemente podem ser tratados como movimentos moleculares isolados. Desta forma, os modos normais de uma cadeia polimérica podem ser interpretados como se sua unidade de repetição fosse uma molécula isolada para muitos modos vibracionais. Desta maneira, a interpretação dos espectros foi baseada considerando-se a molécula de metacrilato de metila, a unidade de repetição do PMMA.

Na medida de espectroscopia Raman pontual é possível selecionar regiões do depósito espesso a serem investigadas, sendo que na Figura III.32 tem-se uma foto relativa ao campo observado no caso da amostra FPOSGE4(1). Nesta foto, obtida com a ampliação de microscópio ótico, observa-se grãos do material disperso no polímero transparente, e pôde-se focalizar o feixe do laser em um grão e em uma região com menor quantidade de oxissulfeto.

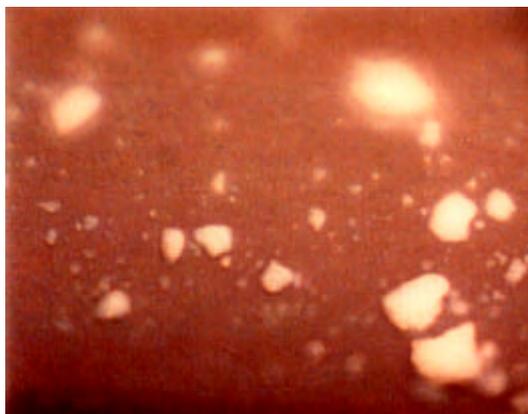


Figura III.32 – Foto do campo observado para a focalização do laser obtida durante a medida de espectros Raman do depósito espesso Depósito:Eu³⁺(1).

Na Figura III.33 tem-se os espectros Raman do polímero PMMA, do depósito espesso onde a amostra OSGE4aR foi dispersa, Depósito:Eu³⁺(1), e da amostra na forma de pó do oxissulfeto dopado utilizado. Os espectros da Figuras III.33 relativos ao depósito espesso foram obtidos neste caso focalizando-se o grão, sendo que as atribuições indicadas na Figura foram feitas de acordo com Silverstein, et al., 1994.

Pode-se observar na Figura III.33 que não há diferenças entre os espectros Raman do oxissulfeto antes e depois da dispersão, portanto não há interação detectável da fase dispersa com o meio, nem alterações causadas pelo tratamento em ultra-som com a solução do polímero em diclorometano. No entanto, deve-se fazer uma consideração com relação a banda desdobrada em aproximadamente 1600 cm⁻¹ e atribuída anteriormente ao estiramento assimétrico de um grupo carbonato ácido, composto este presente provavelmente por absorção de CO₂ do ambiente. Vale a pena lembrar que o grupo carbonato, com simetria D_{3h}, ao ligar-se com um hidrogênio, passa a assumir simetria C_{2v} ou C_s, e neste caso o estiramento assimétrico $\nu_4(E')$ perde a degenerescência e desdobra-se em $\nu_4(A_1+B_2)$ no caso de C_{2v} e $\nu_4(A'+A')$ no caso de C_s (Nakamoto, 1970). Como o oxissulfeto preparado a partir da reação de hidroxicarbonato na presença de vapor de enxofre é posteriormente tratado termicamente a 1100°C em atmosfera de H₂S (H₂ reagindo in situ com S_{vapor}), é razoável pensar que o carbonato presente como resíduo possa ser

protonado, por isso observa-se uma banda desdobrada (pico em 1590 e em 1634 cm^{-1} aproximadamente).

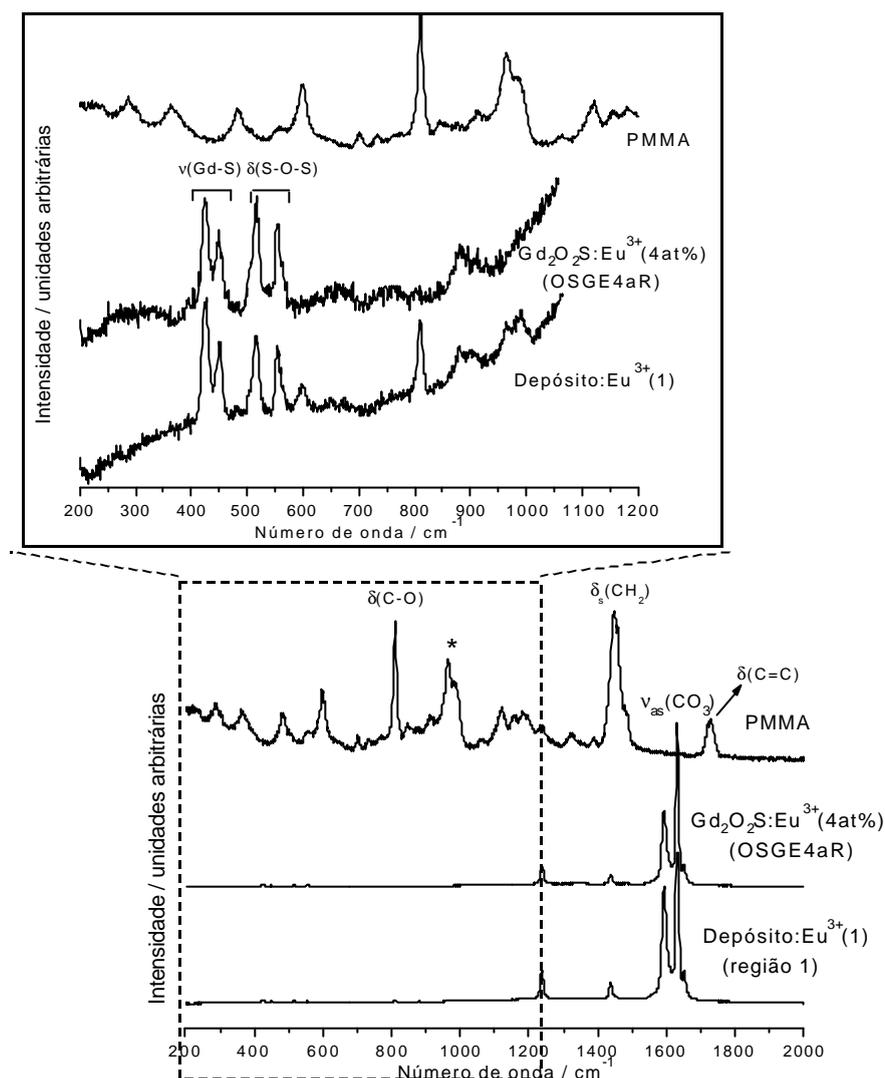


Figura III.33 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; amostra de oxissulfeto OSGE4aR; e o depósito espesso Depósito: Eu^{3+} (1) onde a amostra OSGE4aR foi dispersa, focalizando um grão. * indica resíduo de solvente, diclorometano.

A explicação sobre a banda desdobrada na região de 1600 cm^{-1} pode ser complementada através da espectroscopia vibracional de absorção na região do IV. Na Figura III.34 estão representados os espectros no IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio não dopadas, já discutidos anteriormente. Nesta Figura III.34 ampliou-se a região atribuída ao estiramento assimétrico do grupo carbonato ácido e destacou-se em vermelho a banda associada a este modo vibracional. Como é possível observar, na amostra OSG7 antes do tratamento térmico em atmosfera de H_2S detecta-se apenas uma banda simples entre 1600 e 1400 cm^{-1} . Após o tratamento térmico ocorre a protonação deste grupo carbonato, e verifica-se que esta banda na amostra OSG7R desdobra-se em duas. Na amostra OSG8R, já

tratada termicamente em atmosfera ácida, esta banda desdobrada também é observada. No caso das amostras OSG6 e OSG6R, um pequeno desdobramento já é observado antes do tratamento térmico, o qual não se altera muito com o mesmo, mas deve-se lembrar que esta amostra foi tratada termicamente apenas na presença de hidrogênio molecular, portanto um meio menos agressivo para ocasionar a protonação. A própria reação do hidroxicarbonato com vapor de enxofre pode então também resultar na formação deste carbonato ácido.

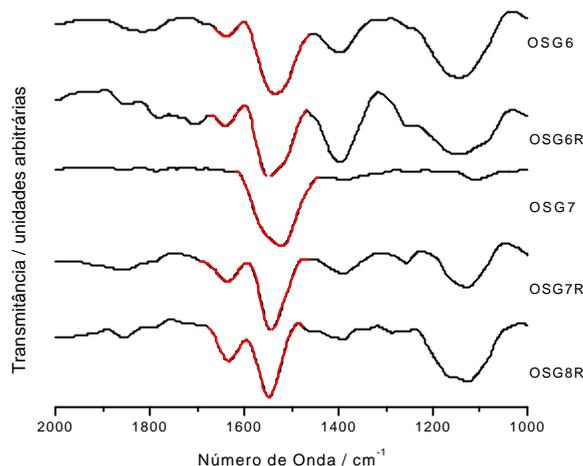


Figura III.34 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras de oxissulfeto de gadolínio não dopado descritas na Tabela III.2.

A presença desta banda atribuída ao estiramento assimétrico do grupo carbonato ácido, então, está devidamente justificada. No entanto, esta vibração é detectada no espectro Raman da amostra OSGE4aR, Figura III.35, com uma intensidade relativa muito superior aos demais modos, diferentemente do que foi observado para amostras não dopadas de oxissulfeto (Figura III.34). Este comportamento também não foi observado em espectros vibracionais de absorção na região do IV de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} . O aumento de intensidade desta banda nos espectros Raman em presença de Eu^{3+} , se a amostra apresenta absorção no visível na região do vermelho, poderia ser resultante do efeito Raman ressonante. O Raman ressonante apresenta seu efeito máximo de intensificação de banda quando se excita a amostra com a radiação que coincide com o máximo da banda de absorção eletrônica da amostra. Se por exemplo, a excitação é feita com uma radiação longe da banda de absorção eletrônica, provavelmente a banda não será observada ou se for, terá intensidade muito baixa. A intensificação da banda só acontecerá com os modos vibracionais associados ao cromóforo responsável pela absorção eletrônica, as demais bandas aparecerão com intensidades baixas. O íon Eu^{3+} neste sistema apresenta transições em torno de 580 nm, e o estiramento do grupo carbonato ocorre em 172

aproximadamente 1543 e 1630 cm^{-1} . Somando-se a energia do laser incidente, 15802,3 cm^{-1} (~633 nm) com estas vibrações, tem-se correspondentemente em comprimento de onda valores de 576 e 574 nm, respectivamente, os quais estão próximos da absorção eletrônica do íon Eu^{3+} . Outra possibilidade, é que se pode ter um dado grupo funcional com duas conformações, como no caso do carbonato ácido com simetria C_{2v} ou C_s , e que em presença de Eu^{3+} , ele apresenta apenas uma conformação e assim a intensidade da banda correspondente aquela conformação deve aumentar.

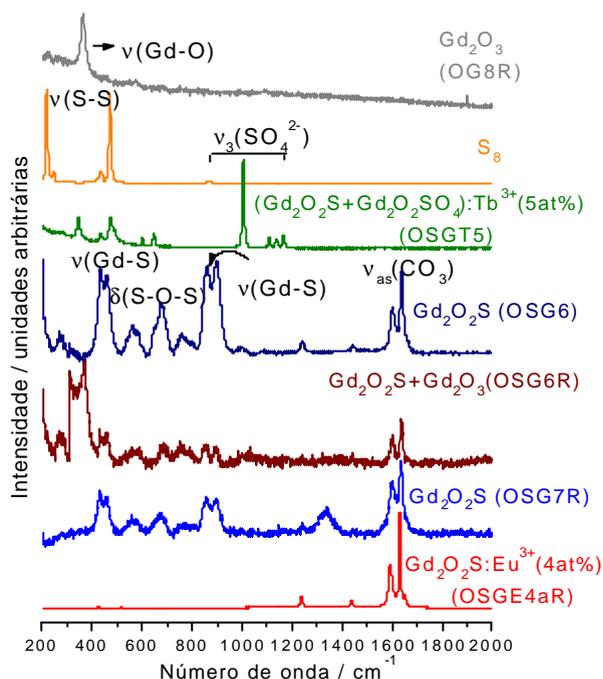


Figura III.35 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: hidroxicarbonato de gadolínio (HG9), óxido de gadolínio (OG8R), enxofre em pó (S_8), mistura das fases oxissulfato e oxissulfeto de gadolínio (OSGT5), oxissulfeto de gadolínio (OSG6), mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio (OSG6R), oxissulfeto de gadolínio (OSG7R) e oxissulfeto de gadolínio dopado com 4% de Eu^{3+} (OSGE4aR).

Retomando a discussão sobre os depósitos espessos de oxissulfeto dispersos em PMMA, mediu-se os espectros Raman dos demais depósitos denominados Depósito: Eu^{3+} (2) e Depósito: Eu^{3+} (4) e comparou-se com o depósito denominado Depósito: Eu^{3+} (1) e com o polímero puro, o que está representado na Figura III.36. Para cada depósito espesso, mediu-se um espectro focalizando-se o grão de oxissulfeto e outro uma região entre os grãos onde há predominância do polímero. Observa-se novamente que não há diferenças entre os espectros dos depósitos espessos, portanto o tempo maior de ultra-som utilizado na preparação do depósito espesso Depósito: Eu^{3+} (4) também não resulta em alterações nas propriedades do material nem do polímero.

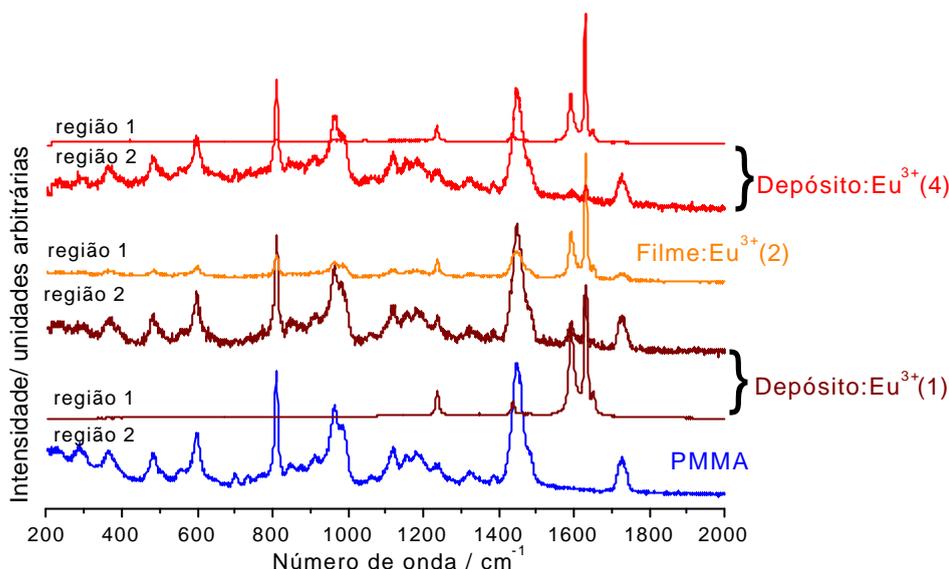


Figura III.36 - Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; e dos depósitos espessos onde a amostra OSGE4aR foi dispersa, Depósito:Eu³⁺(1), Depósito:Eu³⁺(2), Depósito:Eu³⁺(4), focalizando região 1 grão, e região 2 entre os grãos, onde predomina o polímero.

No caso dos depósitos espessos obtidos a partir da dispersão da amostra OSGT4bR, ou seja, oxissulfeto dopado com Tb³⁺, os espectros Raman medidos apresentaram fluorescência da amostra. Estes espectros estão representados na Figura. III.37. Desta forma não é possível a observação das vibrações características do oxissulfeto e presença ou não de carbonato como no caso da amostra dopada com Eu³⁺. Considerando-se que o comportamento deste material é semelhante ao do oxissulfeto dopado com Eu³⁺, pode-se assumir que neste caso também a dispersão do luminóforo em solução de PMMA também não deva resultar em alterações da composição original.

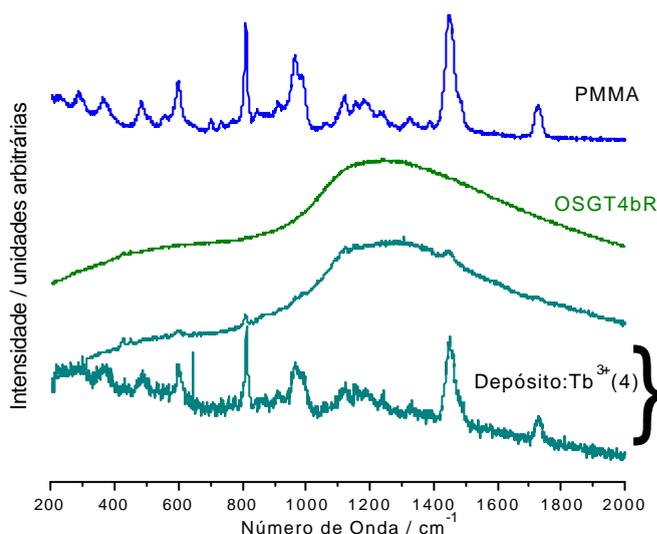


Figura III.37- Espectros vibracionais Raman pontuais de: amostra de PMMA polimerizado a partir de uma solução do mesmo em diclorometano; do depósito espesso onde a amostra OSGT4bR foi dispersa, Depósito:Tb³⁺(4), focalizando duas regiões, grão e entre os grãos.

III.4.3.b. Espectroscopia de Luminescência no UV-vis

Os espectros de excitação à temperatura ambiente dos depósitos de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} dispersos em PMMA estão nas Figuras III.38.a e III.38.b, respectivamente. Nestas Figuras estão incluídos o espectro da amostra de oxissulfeto dopado antes da formação do depósito e as atribuições das transições observadas. A comparação entre as diferentes transições observadas no espectro de excitação, relacionadas a cada íon ativador antes e após a dispersão em PMMA, indica que não há alterações em seu comportamento óptico após a preparação do depósito.

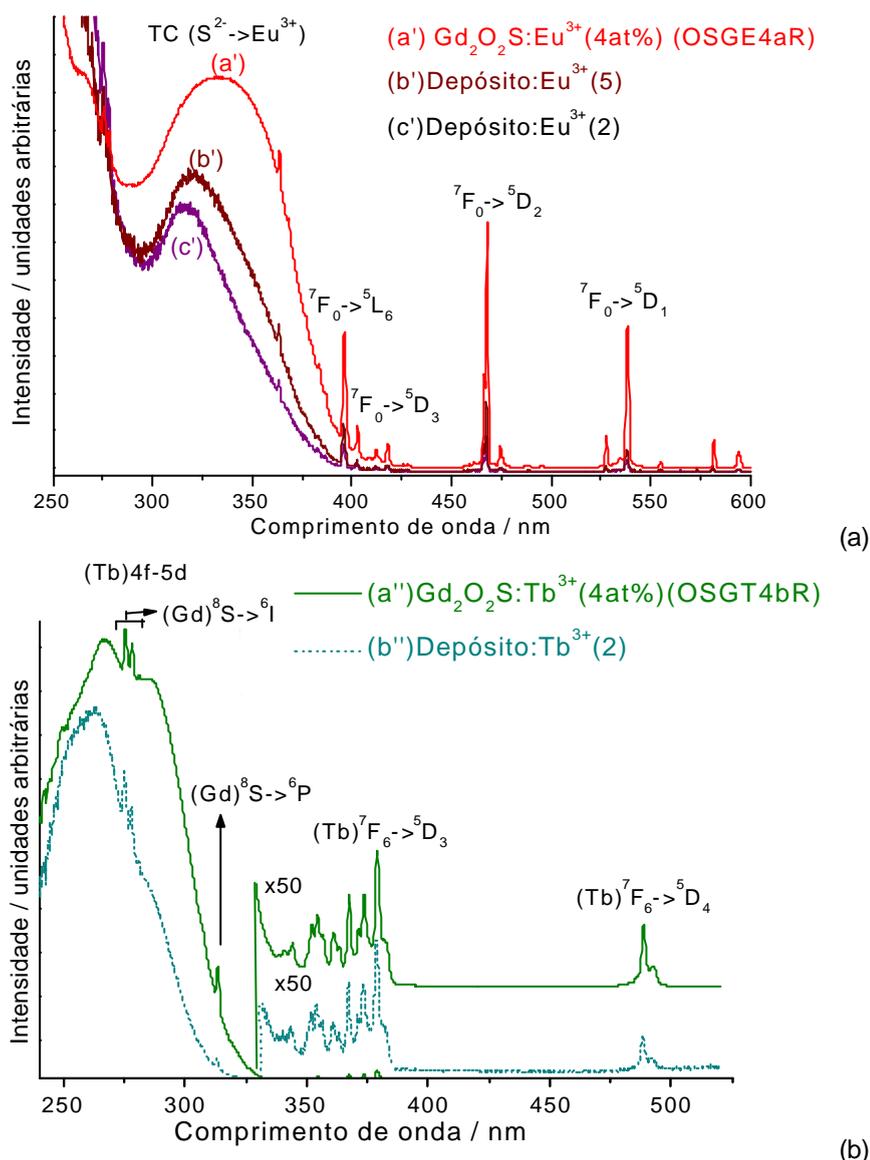


Figura III.38- Espectros de excitação à temperatura ambiente: (a) amostra de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ OSGE4aR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção dos depósitos denominados Depósito:Eu³⁺(2) e Depósito:Eu³⁺(5), fixando-se comprimento de onda de emissão na transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ do íon Eu^{3+} , 625 nm; (b) amostra de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ OSGT4bR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção do depósito denominado Depósito:Tb³⁺(2) fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $5D_4 \rightarrow 7F_5$ (545 nm) do íon Tb^{3+} .

A mesma análise pode ser feita utilizando-se os espectros de emissão representados na Figura III.39. Considerando o íon Eu^{3+} como uma sonda espectroscópica, não há diferenças na intensidade relativa ou posição de energia deste íon dopante no depósito de PMMA, indicando que o método utilizado na preparação destes depósitos não resulta em modificações no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Estes resultados corroboram com os dados de espectroscopia Raman. No caso dos depósitos contendo Tb^{3+} , a mesma conclusão é obtida, complementando os dados de espectroscopia Raman.

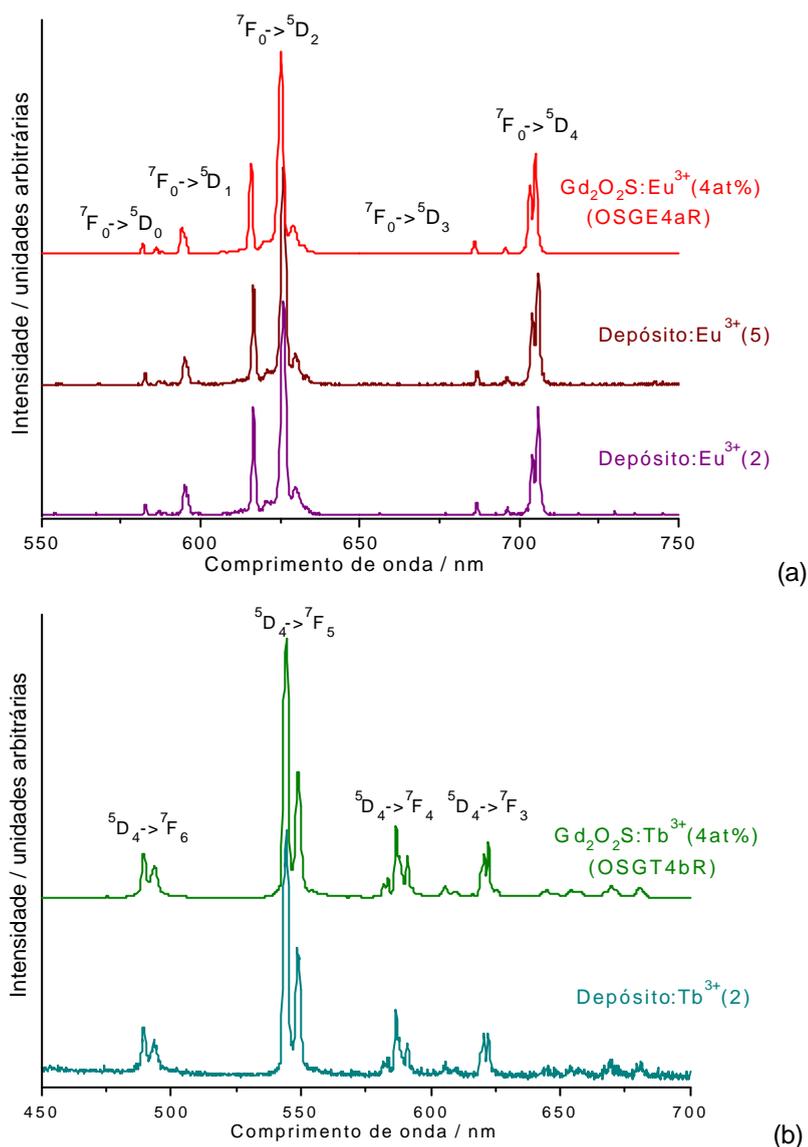


Figura III.39 - Espectros de emissão à temperatura ambiente, onde (a) amostra de oxissulfeto dopado com Eu^{3+} OSGE4aR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção dos depósitos denominados Depósito: Eu^{3+} (2) e Depósito: Eu^{3+} (5), fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^7\text{F} \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , 396 nm; (b) amostra de oxissulfeto dopado com Tb^{3+} OSGT4bR antes da dispersão em PMMA e após a obtenção do depósito denominado Depósito: Tb^{3+} (2) fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}$ (275 nm) do íon Gd^{3+} .

III.4.3.c – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização por MEV dos depósitos espessos descritos na Tabela III.4 está representada na Figura III.40. É possível observar que a qualidade do depósito denominado Depósito:Eu³⁺(5) em relação ao depósito Depósito:Eu³⁺(2) é muito maior. Portanto a utilização de maior tempo de ultra-som é fundamental para que a dispersão das partículas seja mais homogênea. Já no caso do depósito Depósito:Tb³⁺(2), o tempo de ultra-som utilizado é suficiente para uma boa dispersão do pó, não sendo necessário outra preparação. Verifica-se também que no depósito dopado com térbio a concentração de partículas é bem maior, porém deve-se lembrar que para o depósito Depósito:Eu³⁺(5) utilizou-se a metade da massa de oxissulfeto para preparação do depósito dopado com térbio.

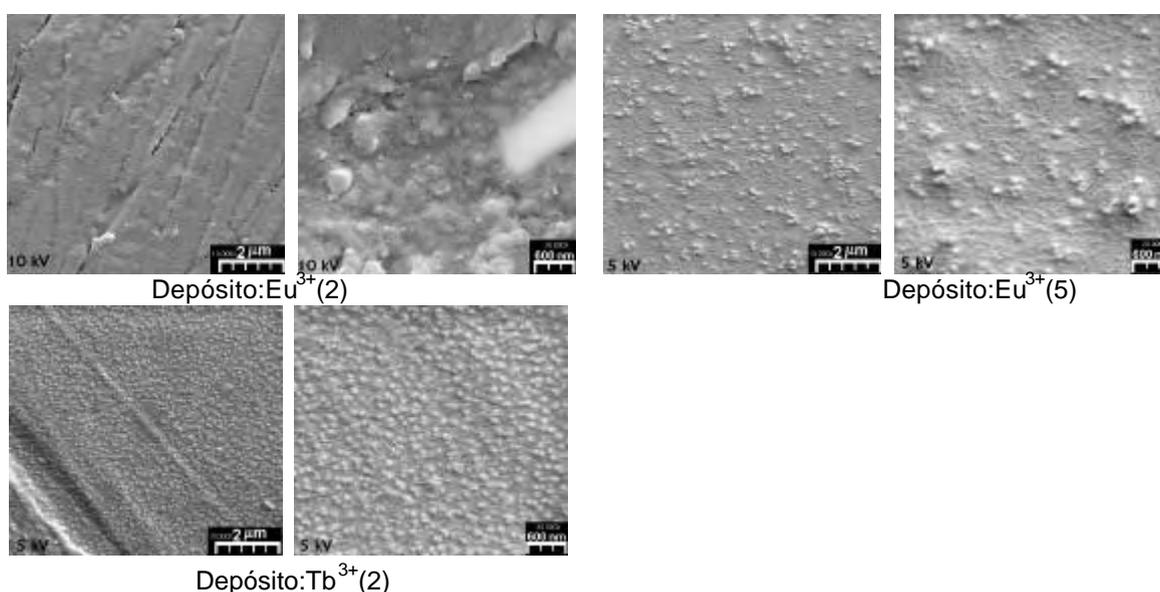


Figura III.40 – Microscopia eletrônica de varredura de depósitos espessos de oxissulfeto dopado disperso em PMMA.

III.4.3.d – Espectroscopia vibracional de absorção na região do IV

Para um estudo preliminar sobre a estabilidade do polímero PMMA frente à radiação X utilizada em radiologia, realizou-se um teste de exposição de uma amostra do polímero puro, sem a presença de oxissulfeto, a um feixe de raios X por 4 horas. Uma película do polímero foi fixada de forma a receber neste tempo um feixe produzido por um tubo de molibdênio, ddp de 30 kV e corrente de 20 mA. Geralmente, em estudos envolvendo materiais aplicados em radiologia médica, como o de Kandarakis, et al., 1998, a faixa de energia utilizada de raios X está entre 50 e 150 kV. Desta forma, compostos a base do íon gadolínio, o qual apresenta a borda de absorção da banda *K* em 50,2 keV, são bastante adequados para este tipo de aplicação.

Neste trabalho, no entanto, mesmo utilizando uma energia menor, 30 kV, do que aquela usualmente aplicada em radiologia, para o estudo do comportamento do polímero frente à radiação X, pode-se ter uma idéia da resistência do material em relação à este tipo de radiação.

Na tentativa, então, de verificar se o PMMA apresenta ou não alguma degradação após exposição à radiação X, nestas condições, fez-se medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do IV do polímero antes e depois da exposição. Na Figura III.41 estão representados estes espectros no IV.

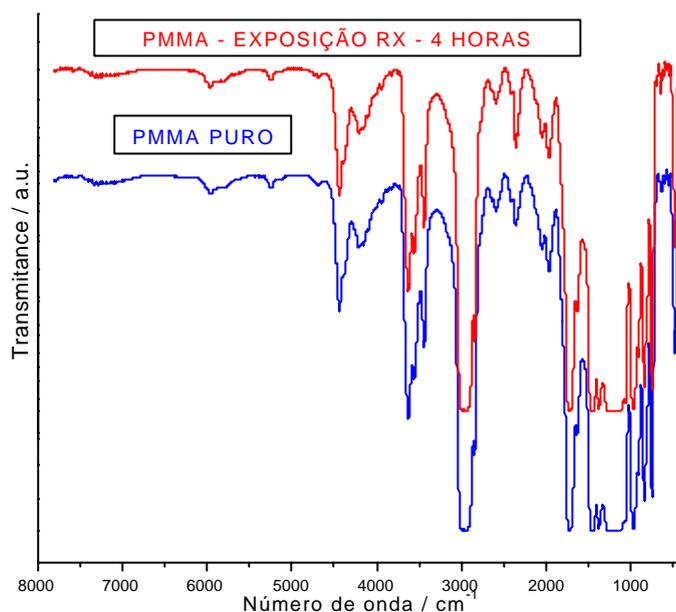


Figura III.41 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos de uma amostra de PMMA puro na forma de depósito, de espessura na ordem de 1 mm, antes e depois da exposição durante 4 horas a um feixe de radiação X contínua, gerada por um tubo de molibdênio a 30 kV, 20 mA.

Pode-se observar, analisando-se a Figura III.41, que não há diferenças nos modos vibracionais do poli(metacrilato de metila) antes e depois da exposição à radiação X, embora o material sem diluição tenha provocado saturação das bandas mais intensas. Portanto este estudo preliminar indica que este sistema pode ser bastante promissor para ser utilizado em radiologia médica como suporte do material luminescente e obtenção das telas intensificadoras.

III.5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Através da análise em conjunto dos resultados de DRX, IV, EL e MEV, verifica-se que, para a obtenção de oxissulfeto de gadolínio dopado com 1, 2, 3, 4 e 5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} com forma esférica a partir dos correspondentes hidroxicarbonatos precipitados, é necessário um tratamento térmico posterior na presença de H_2S gerado pela reação de H_2 e vapor de S. Na determinação das fases contaminantes presentes, o íon Eu^{3+} tem um papel fundamental, atuando como sonda estrutural espectroscópica.

Na preparação de depósitos a partir de amostras de oxissulfeto de gadolínio dopado com partículas esféricas visando aplicação em telas intensificadoras de raios X, verifica-se que a parafina é um bom meio dispersante, mas a necessidade de tratamento térmico a alta temperatura para sua eliminação dificulta o processo.

A partir de medidas de espectroscopia Raman assim como de espectroscopia de luminescência verifica-se que as amostras de oxissulfeto de gadolínio dopadas com Eu^{3+} ou com Tb^{3+} dispersas em PMMA não apresentam alterações espectroscópicas, portanto o método é viável para preparação posterior de depósitos ou mesmo de telas utilizando o próprio PMMA como suporte.

A princípio, os testes iniciais de exposição do polímero à dose contínua de raios X indicam que este material é viável na fabricação de telas contendo o oxissulfeto dopado com partículas esféricas.

III.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALLESTRACCI, R.; MARESCHAL, J. Etude structurale de sulfates basiques de terres rares et d'ittrium, *Material Research Bulletin*. v.2, p.993-998, 1967.
- BAYBARZ, R.D.; FAHEY, J.A.; HAIRE, R.G. The preparation, crystal structures and some properties of californium oxysulfate and oxysulfide. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.36, p.2023-2027, 1974.
- BILTZ, W. *Z. Anorg. Chem.*; 71, p. 427, 1911. apud LESKELÄ, M. *Research paper*. Helsinki: University of Technology, 1980. v.64.
- BRIXNER, L. H. New X-ray phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, v.16, n.3-4, p.253-281, 1987.
- CARO, P. Sur l'existence apparente dun ion complexe $\text{Ln}_2\text{O}_2^{+2}$ ou LnO^+ dans de nombreux composés des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences Serie C*, v.262, n.12, p.992, 1966. apud LARUELLE, P. Two metal oxysulfides formed with rare-earths. *Annales de Chimie-Science des Materiaux*, v.7, n.2-3, p.119-130, 1982.
- CATICHA-ELLIS, S.; ALVAREZ, A. G.; TORRIANI, I.; LILUESMA, E. G. *Desenvolvimento de alguns fósforos de alta eficiência quântica e suas aplicações em telas reforçadoras de imagens radiológicas*. In: *Simpósio sobre Pesquisas Básicas e Aplicadas em Química e Ciência dos Materiais no Desenvolvimento da Indústria Nacional*, 1980. Anais...Publicação ACIESP n.25.
- DERR, V. E.; GALLAGHER, J. J. *Quantum electronics Paris 1963 Conference*. Columbia: Univ. Press. 1964. p.817. apud CATICHA-ELLIS, S.; ALVAREZ, A. G.; TORRIANI, I.; LILUESMA, E. G. *Desenvolvimento de alguns fósforos de alta eficiência quântica e suas aplicações em telas reforçadoras de imagens radiológicas*. In: *Simpósio sobre Pesquisas Básicas e Aplicadas em Química e Ciência dos Materiais no Desenvolvimento da Indústria Nacional*, 1980. Anais...Publicação ACIESP n.25.
- DIRKSEN, G.J.; BLASSE, G.; Tetracalcium gadolinium oxoborate ($\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) as a new host lattice for luminescent materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v.191, n.1, p.121-126, 1993.
- HAYNES, J.W.; BROWN, J.J. Preparation and luminescence of selected Eu^{3+} -activated rare earth-oxygen-sulfur compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v.115, n.10, p.1060, 1968.
- ISSLER, S.L.; TORARDI, C.C. Solid-state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v.229, n.1, p.54-65, 1995.
- JACOB, K.T.; AKILA, R.; SHUKLA, A.K. Oxygen potentials for the oxidation of rare earth oxysulfides to oxysulfates, *Journal of Solid State Chemistry*, v.69, p.109-115, 1987.
- KANDARAKIS, I.; CAVOURAS, D.; KANELLOPOULOS, E.; NOMICOS, C.D.; PANAYIOTAKIS, G.S. Experimental determination of detector gain, zero frequency detective quantum efficiency, and spectral compatibility of phosphor screens: comparison of $\text{CsI} : \text{Na}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$ for medical imaging applications. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, v.417, n.1, p.86-94, 1998.
- KOCH, A.; ROSENFELDT, H. Powder-phosphor screens combined with interference filters for X-ray imaging with increase brightness. *Nuclear Instruments &*

- Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, v.432, n.2-3, p.358-363, 1999.
- KROSCWITZ, J.I. (Ed.) *Polymers: polymer characterization and analysis*. New York: John Wiley and Sons, 1990.
- LARUELLE, P. Two metal oxysulfides formed with rare-earths. *Annales de Chimie-Science des Materiaux*, v.7, n.2-3, p.119-130, 1982.
- LAZAREV, A.N. *Vibrational spectra and structure of silicates*. New York: Consultants Bureau, 1972. 302 p.
- LESKELÄ, M. *Research paper*. Helsinki: University of Technology, 1980. v.64.
- LEVI, C.G. Metastability and microstructure evolution in the synthesis of inorganics from precursors. *Acta Materialia*, v.46, n.3, p.787-800, 1998.
- LINARES, R. C.; SCHROEDER, J. B.; HURLBUT, L. A. Applications of X-ray excited optical fluorescence to analytical chemistry. *Spectrochimica Acta*, v.21, n.11, p.1915-&, 1965. apud CATICHA-ELLIS, S.; ALVAREZ, A. G.; TORRIANI, I.; LILUESMA, E. G. *Desenvolvimento de alguns fósforos de alta eficiência quântica e suas aplicações em telas reforçadoras de imagens radiológicas*. In: *Simpósio sobre Pesquisas Básicas e Aplicadas em Química e Ciência dos Materiais no Desenvolvimento da Indústria Nacional*, 1980. Anais...Publicação ACIESP n.25.
- LUIZ, J.M. *Oxissulfetos de lantânio e ítrio ativados por európio: $(Ln_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ - síntese e caracterização*. 1989. 145 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- MAKOVSKY J.; LOW, W.; YATSIV, S. Excitation of optical fluorescence spectra of transition elements by means of X-rays. *Physics Letters*, v.2, n.4, p.186-187, 1962. apud CATICHA-ELLIS, S.; ALVAREZ, A. G.; TORRIANI, I.; LILUESMA, E. G. *Desenvolvimento de alguns fósforos de alta eficiência quântica e suas aplicações em telas reforçadoras de imagens radiológicas*. In: *Simpósio sobre Pesquisas Básicas e Aplicadas em Química e Ciência dos Materiais no Desenvolvimento da Indústria Nacional*, 1980. Anais...Publicação ACIESP n.25.
- MORLOTTI R.; NIKL M.; PIAZZA M.; BORAGNO C. Intrinsic conversion efficiency of X-rays to light in $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ powder phosphors. *Journal of Luminescence*, v.72-4, p.772-774, 1997.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2nd ed.; New York: John Wiley & Sons, 1970.
- NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; TANAKA, S.; KOBAYASHI, M. Infrared spectra of metallic complexes .4. comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v.79, n.18, p.4904-4908, 1957. apud NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- NITTOH K.; TAKAHARA T.; YOSHIDA T.; TAMURA T. Discriminated neutron and X-ray radiography using multi-color scintillation detector. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, v.428, n.2-3, p.583-588, 1999.

- PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; STUCCHI, E.B. Gd₂O₂S:Tb³⁺ phosphor with uniform spherical particles in powder and thin film. *Advances in Science and Technology*, v.27, p.451, 1999.
- PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R.; STUCCHI, E.B. Eu³⁺ as a Spectroscopic Probe on Phosphors based on Spherical Fine Particle Gadolinium orthosilicate. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001 (submetido).
- PITHA, J. J.; SMITH, A. L.; WARD, R. The preparation of lanthanum oxysulfide and its properties as a base material for phosphors stimulated by infrared. *Journal of the American Chemical Society*, v.69, n.8, p.1870-1871, 1947. apud LESKELÄ, M. *Research paper*. Helsinki: University of Technology, 1980. v.64.
- POWDER Diffraction File PDF-2 database sets 1-44. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, . c 1988. PDF numbers 26-1422, 41-0683, 29-0613, 43-1014. CD-ROM.
- RAUKAS, M.; MISHRA, K.C.; PETERS, C.; SCHMIDT, P.C.; JOHNSON, K.H.; CHOI, J.; HAPPEK, U. Electronic structure and associated properties of Gd₂O₂S:Tb³⁺. *Journal of Luminescence*, v.87-89, p.980-982, 2000.
- SERRA, O.A.; LELLIS, F.T.P. *Um novo método de preparação de oxissulfetos de lantânio dopado com európio: (La_{1-x}Eu_x)₂O₂S*. In: 2º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. 1986. p.36. Livro de Resumos...
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5th ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.
- TECOTZKY, M. *Industrial applications of rare earth phosphors*. In: Rare Earth Conference, 15. 1981, Rolla. Proceedings...
- VILA, L.D. *Obtenção de oxissulfetos de ítrio puros e dopados com európio, a partir de hidroxicarbonatos*. 1995. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- VILA, L.D.; STUCCHI, E.B.; DAVOLOS, M.R. Preparation and characterization of uniform, spherical particles of Y₂O₂S and Y₂O₂S:Eu. *Journal of Materials Chemistry*, v.7, n.10, p.2113-2116, 1997.
- WENDLANDT, W.W. The thermal decomposition of yttrium and the rare earth metal sulphate hydrates. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.7, n.1-2, p.51-54, 1958. apud HAYNES, J.W.; BROWN, J.J. Preparation and luminescence of selected Eu³⁺-activated rare earth-oxygen-sulfur compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v.115, n.10, p.1060, 1968.
- WENDLANDT, W.W.; GEORGE, T.D. A differential thermal analysis study of the dehydration of the rare-earth(III) sulphate hydrates - the heats of dehydration. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.19, n.3-4, p.245-250, 1961. apud HAYNES, J.W.; BROWN, J.J. Preparation and luminescence of selected Eu³⁺-activated rare earth-oxygen-sulfur compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v.115, n.10, p.1060, 1968.
- WENDLANDT, W.W.; NATHANS, M.W. The thermal decomposition of the rare-earth sulphates - thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to 1400-degrees-C. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.24, p.868-879, 1962. apud HAYNES, J.W.; BROWN, J.J. Preparation and luminescence of selected Eu³⁺-activated rare earth-oxygen-sulfur compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, v.115, n.10, p.1060, 1968.

ZACHARIANSEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of Ce_2O_2S , La_2O_2S and Pu_2O_2S . *Acta Crystallographica*, v.2, n.60, 1949

CAPÍTULO IV

SILICATO DE GADOLÍNIO

IV.1 – INTRODUÇÃO

IV.1.1 - Silicatos de terras-raras

♦ Introdução

Segundo Felsche, 1973, o número de silicatos de terras-raras (TR) conhecidos é relativamente grande. Como o raio iônico dos íons terras-raras varia de 1,17 a 1,00 Å (La...Lu), as estruturas cristalinas destes silicatos consistem de ânions poliatômicos isolados tais como: SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$. Os cátions nestes sistemas, por sua vez, podem apresentar número de coordenação de 6 a 10 em relação aos átomos de oxigênio. Os primeiros resultados de estudos completos sobre sistemas binários do tipo $\text{TR}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ descreviam silicatos de composição $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$, $2\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ e $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Com a introdução de métodos de difratometria de raios X em monocristais houve um certo progresso no entendimento do caráter altamente polimórfico destes compostos. Por exemplo, a análise da estrutura cristalina de compostos do tipo $2\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ possibilitou a identificação da verdadeira composição como sendo $7\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$. Os cristais apresentavam uma deficiência catiônica do tipo da estrutura da oxiapatita $\text{TR}_{9,33}\text{O}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Subseqüentemente as estruturas cristalinas de compostos de silicatos de terras-raras do tipo 1:1 e 1:2 foram estudadas. Dois diferentes tipos de estruturas foram identificados em compostos 1:1 do tipo $\text{TR}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ e sete formas polimórficas para compostos $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, a maioria do tipo $\text{TR}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Muitos dos compostos binários foram preparados através de reação de estado sólido a partir da mistura dos correspondentes óxidos, com a utilização de fluxo em alguns casos para melhoramento do método. Já alguns compostos ternários, tais como $\text{NaTR}(\text{SiO}_4)$ e $\text{Na}_3\text{TR}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, foram sintetizados sob condições hidrotérmicas.

♦ Estruturas contendo grupos SiO_4

As diversas estruturas de ortossilicatos contendo grupos SiO_4 tetraédricos isolados podem ser divididas em dois diferentes grupos. O primeiro deles inclui os chamados oxiorossilicatos, $\text{TR}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, os quais contêm dois diferentes tipos de ânions, os íons silicatos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e íons oxigênios (O^{2-}) não ligados ao silício na estrutura. Todos os compostos binários de composição $1\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$ pertencem a este grupo o qual apresenta dois diferentes tipos de estrutura. Uma é estável para os íons terras-raras grandes de La a Tb, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, e é denominada de estrutura do tipo A, e a outra é característica dos íons terras-raras menores compreendidos de Dy a Lu, grupo espacial $\text{B2}/\text{b}$, denominada de estrutura do tipo B.

Os compostos de composição $7\text{TR}_2\text{O}_3\text{-}9\text{SiO}_2$, os quais cristalizam-se com estrutura hexagonal do tipo da apatita, grupo espacial $P6_3/m$, para toda a série dos lantanídeos de La à Lu, também são considerados oxiortossilicatos.

O segundo grupo dos ortossilicatos de terras-raras consiste de estruturas contendo somente ânions SiO_4^{4-} tetraédricos isolados. No entanto, aparentemente por razões estequiométricas, compostos binários deste tipo existem somente com terras-raras divalentes. Por exemplo, são conhecidos compostos de Eu^{2+} , análogos para Sm^{2+} e Yb^{2+} .

Desta forma, existem dois tipos de oxiortossilicato de gadolínio. Quando a composição é $1\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}1\text{SiO}_2$, ou seja, $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, apresenta estrutura monoclinica do tipo A, grupo espacial $P2_1/c$, e cátions com coordenação 7 e 9. Já quando a composição é 7:9, sua fórmula é $\text{Gd}_{9,33} \text{O}_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ e é isoestrutural da apatita, ou seja, cristaliza-se com uma deficiência catiônica do tipo da estrutura da apatita com o íon O^{2-} extra, não ligado ao silício, substituindo os ânions F^- , OH^- na posição do principal canal na estrutura comum da apatita. Sua estrutura é a hexagonal e o grupo espacial $P6_3/m$. As apatitas, desta forma, apresentam um tipo de estrutura que está sujeita à substituição aniônica, incorporação de cátions, deficiência catiônica assim como aniônica; portanto é difícil trabalhar com estes compostos por apresentarem estequiometria complexa. Na Figura IV.1 tem-se um diagrama esquemático resumindo os principais tipos de estrutura da família dos silicatos de terras-raras.

Com relação à Figura IV.1 é interessante fazer uma descrição mais detalhada dos sítios existentes no composto Gd_2SiO_5 . No sítio com número de coordenação igual a 9, o íon gadolínio, $\text{Gd}(1)$, encontra-se ligado a um íon de oxigênio isolado e a seis íons silicatos tetraédricos através de dois átomos de oxigênio em dois deles e através de um em quatro deles. A distância média de ligação gadolínio-oxigênio é 2,49 Å. No sítio com número de coordenação sete, o íon gadolínio, $\text{Gd}(2)$, está ligado a três íons óxido isolados e a três íons silicato tetraédricos, através de dois átomos de oxigênio em um deles e através de um átomo de oxigênio em dois deles. A distância média gadolínio-oxigênio é 2,39 Å sendo menores as distâncias gadolínio-oxigênio onde o íon óxido está isolado.

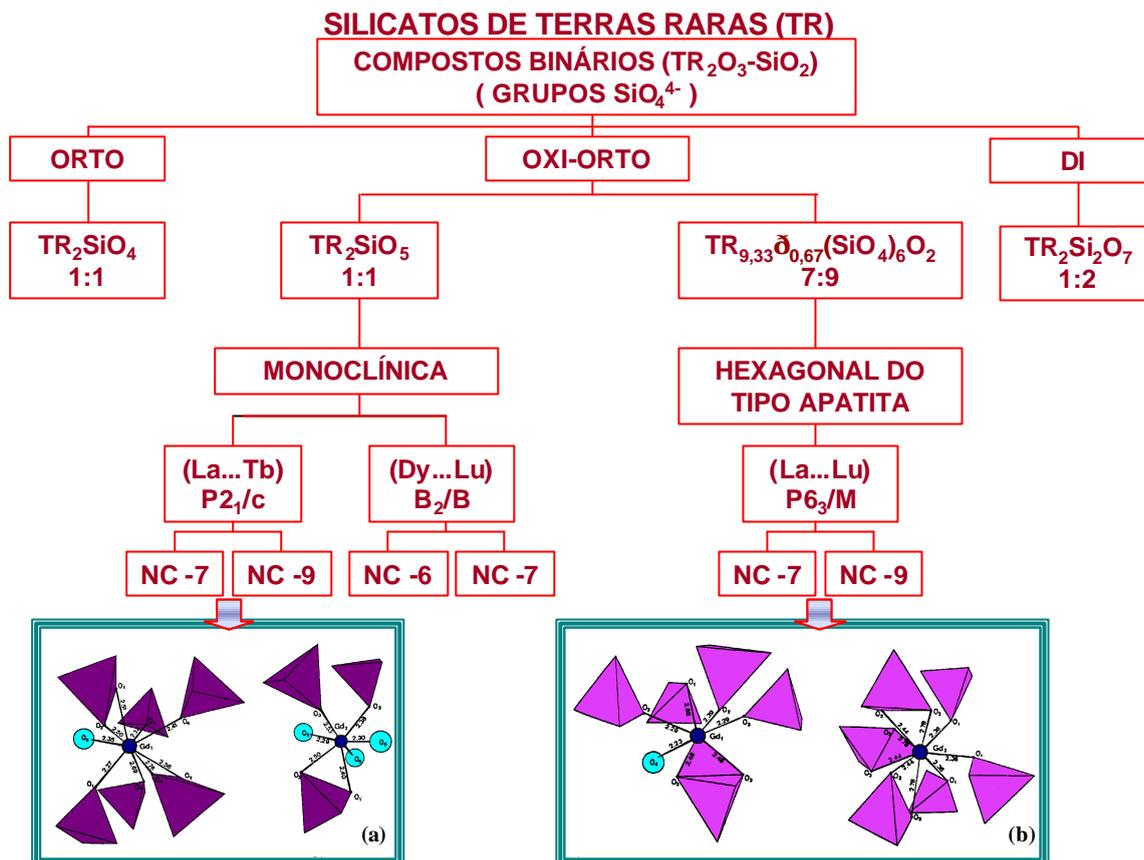


Figura IV. 1- Diagrama esquemático dos diferentes tipos de silicatos de terras-raras, assim como a representação das simetrias dos sítios das células unitárias com número de coordenação 7 e 9 para $Gd_{9,33} Si_{0,67}(SiO_4)_6O_2$ (a), e para Gd_2SiO_5 (b) (adaptado de Felsche, 1973).

♦Sulfetossilicato de Gadolínio

No decorrer deste texto vem sendo devidamente colocada a importância das matrizes de óxidos, oxissulfetos e silicatos de terras-raras dopados e sua eficiência como materiais luminescentes sob excitação de raios X e raios catódicos. Entretanto, poucos sistemas constituídos de silicato com enxofre são conhecidos. O composto sulfetossilicato de gadolínio, de estequiometria $Gd_2(SiO_4)S$, desta forma, é uma proposição que vem sendo estudada pelo Grupo de Materiais Luminescentes desde os trabalhos de dissertação de mestrado e de tese de doutorado de Jandira Aparecida Simoneti (Simoneti, 1992 e Simoneti, 1996). A tentativa de substituição do íon óxido na estrutura do oxiorossilicato pelo íon sulfeto tem como objetivo aumentar a eficiência do material em termos de intensidade de luminescência, assim como deslocar sua absorção para região do visível, já que a banda de transferência de carga $S^{2-} \rightarrow TR^{3+}$ deve situar-se em energias menores do que a banda $O^{2-} \rightarrow TR^{3+}$. Este é um efeito resultante do aumento da covalência do sistema. Possuindo absorção em energias menores, a utilização deste luminóforo em

lâmpadas fluorescentes, assim como em aplicações que requerem absorção próxima do visível, é de grande interesse.

Nos trabalhos desenvolvidos por Simoneti, 1992, 1996, foram testadas diversas rotas de obtenção de sulfetossilicato. Em todas elas, foi feita a tentativa de reação entre oxioressilicato de gadolínio puro ou dopado e enxofre. O oxioressilicato foi preparado pela reação entre sílica não cristalina recém precipitada e óxidos de terras-raras a 1450°C, 7 horas, sob fluxo de argônio. As fontes de enxofre empregadas na reação foram enxofre em pó, fluxo de vapor de enxofre e gás sulfídrico. Neste trabalho, foi verificado que a reação do oxioressilicato com enxofre em pó ou fluxo de H₂S resulta na obtenção de um novo material que contém enxofre com estrutura cristalina semelhante àquela do oxioressilicato de gadolínio com estrutura hexagonal do tipo apatita. Também foi constatado que a luminescência destes silicatos dopados contendo enxofre é mais intensa que a dos oxioressilicatos de gadolínio e os tempos de decaimento de intensidade de emissão são menores que aqueles apresentados pelo composto oxioressilicato de gadolínio de estequiometria 7:9 e estrutura hexagonal do tipo apatita, caracterizando a natureza distinta dos compostos com e sem enxofre. Desta forma, Simoneti, 1992, 1996 não obteve o composto Gd₂(SiO₄)S com estrutura similar ao Gd₂(SiO₄)O de estrutura monoclinica a partir da reação de oxioressilicato e enxofre. Uma rota alternativa de preparação de sulfetossilicato de gadolínio não testada seria a reação entre sílica e oxissulfeto de gadolínio, sob atmosfera contendo vapor de enxofre ou H₂S. A utilização de um precursor já contendo enxofre na sua estrutura teria como função favorecer a ligação do íon sulfeto ao gadolínio ao invés do íon óxido durante a reação.

IV.2 – OBJETIVOS

*Estudos sobre a viabilidade ou não da preparação da fase sulfetossilicato a partir de sílica e oxissulfeto previamente obtido em atmosfera de enxofre.

*Obtenção, estudo e caracterização de silicatos de gadolínio a partir de oxissulfeto dopado ou não com Eu^{3+} ou Tb^{3+} e sílica comercial ou com morfologia controlada a partir de microemulsão.

*Comparação entre o método de preparação de silicatos via precursor oxissulfeto com o método convencional a partir de óxidos a alta temperatura.

IV.3 – PARTE EXPERIMENTAL

IV.3.1 – Materiais e Métodos

IV.3.1.a - Relação de Reagentes

- Sílica 60 HR-Reinst - Merck
- Sílica precipitada a partir de microemulsão (Flor, 2000)
- Óxido de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} preparado (Capítulo II)
- Oxissulfeto de gadolínio dopado ou não com Eu^{3+} ou Tb^{3+} preparado (Capítulo III)
- Enxofre em pó (S_8)- Caal
- Argônio AGI: Argônio gasoso industrial - AIR LIQUIDE BRASIL. Especificações (concentração em mol): Argônio 99,99%; oxigênio < 10,0 PPM, H_2O < 10,0 PPM, Total < 100,00 PPM.
- H_2/N_2 : mistura padrão de calibração de H_2 (3%) e N_2 (Q.S.) da Oxi-Paulista.
- Solução Ácida de V^{2+} em amálgama de zinco preparada a partir de metavanatato de Amônio (NH_4VO_3) p.a. - MERCK , ácido clorídrico 1 M (HCl) p.a. Merck, - ALDRICH, zinco (Zn) p.a. MERCK e óxido de mercúrio (HgO) – Merck.

IV.3.1.b - Relação de Equipamentos Utilizados nas Preparações

- Aparelho de Ultra-som THORNTON, modelo T14.
- Balança Analítica Mettler AE 240
- Forno Túnel Inclinável, marca EDG, modelo FT - 20/5P (90 mm diâmetro, 200 mm profundidade , 2000 Watts de potência), controlador EDGCON - 5P.
- Forno Mufla EDG – Modelo FIVE-1700°C, 220 V, temperatura máxima 1630°C, resistência de 1200 W de dissilicato de molibdênio, Kanthal Super 33, termopar de Pt-PtRh 13%, adaptado para ser usado como tubular.

IV.3.1.c – Ensaios preliminares para preparação de Sulfetossilicato de Gadolínio.

Nos ensaios preliminares para a tentativa de preparação de sulfetossilicato de gadolínio, partiu-se da reação de oxissulfeto de gadolínio com sílica comercial em atmosfera de vapor de enxofre, em duas etapas de 7,5 horas, variando-se temperatura. O sistema utilizado está representado na Figura IV.2 e as amostras preparadas estão descritas na Tabela IV.1. Na Figura IV.3 tem-se um fluxograma representativo da preparação de sulfetossilicato.

Quantidades estequiométricas de oxissulfeto de gadolínio e sílica foram pesadas na proporção 1:1, segundo a seguinte equação:



A mistura foi transferida para barquinha de alumina, a qual foi inserida em tubo também de alumina no interior do forno principal (8 da Figura IV.2). Em outras barquinhas colocou-se enxofre em pó e estas foram inseridas no tubo de vidro conectado ao tubo de alumina. Antes do início do aquecimento do forno principal

manteve-se fluxo de Ar com velocidade aproximada de $120 \text{ cm}^3/\text{min}$, para eliminação de possíveis traços de O_2 no sistema. Após este período, iniciou-se o aquecimento do forno mantendo-se o forno auxiliar na temperatura ambiente. Quando o forno principal atingiu a temperatura de 250°C deixou-se por duas horas para eliminação da água de hidratação da sílica utilizada, reiniciando-se o aquecimento ao término deste tempo. Quando o forno principal atingiu aproximadamente 700°C iniciou-se o aquecimento do forno auxiliar para estabilização na faixa de 200 a 300°C para início do arraste de vapor de enxofre e o forno principal foi estabilizado em temperaturas acima de 1000°C dependendo do teste envolvido, e mantidas por um período de 7 horas e 30 minutos. Durante o resfriamento manteve-se a atmosfera de enxofre, e após o término retirou-se a amostra, triturou-se novamente, separou-se uma parte para análise e fez-se o reaquecimento nas mesmas condições, porém sem o patamar de 2 horas à 250°C . As amostras preparadas e as condições utilizadas estão descritas na Tabela IV.1.

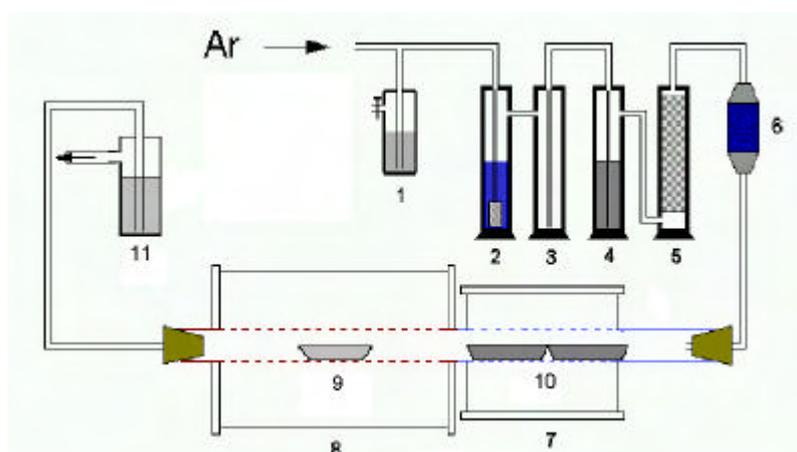


Figura IV. 2 - Sistema utilizado na preparação de sulfetossilicato de gadolínio a partir de oxissulfeto e sílica, onde:

• **1 - 6** **Linha de purificação de Argônio:**

- 1 - borbulhador de segurança contendo mercúrio (regulador de pressão)
- 2 - frasco lavador contendo solução ácida de V^{2+} e amálgama de zinco para retirada de traços de $\text{O}_2(\text{g})$.
- 3 - frasco de segurança.
- 4 - frasco lavador contendo solução saturada de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para retirada de traços de $\text{CO}_2(\text{g})$.
- 5 - Torre de secagem contendo óxido de cálcio.
- 6 - Frasco indicador contendo sílica gel.

• **7 - 11** **Sistema reacional :**

- 7 - Forno tubular (auxiliar) com tubo de vidro inserido.
- 8 - Forno Mufla EDG adaptado tubular (de trabalho) com tubo de alumina.
- 9 - Barquinha de alumina contendo mistura reacional.
- 10 - Barquinhas de alumina contendo enxofre em pó.
- 11 - Frasco borbulhador contendo água.

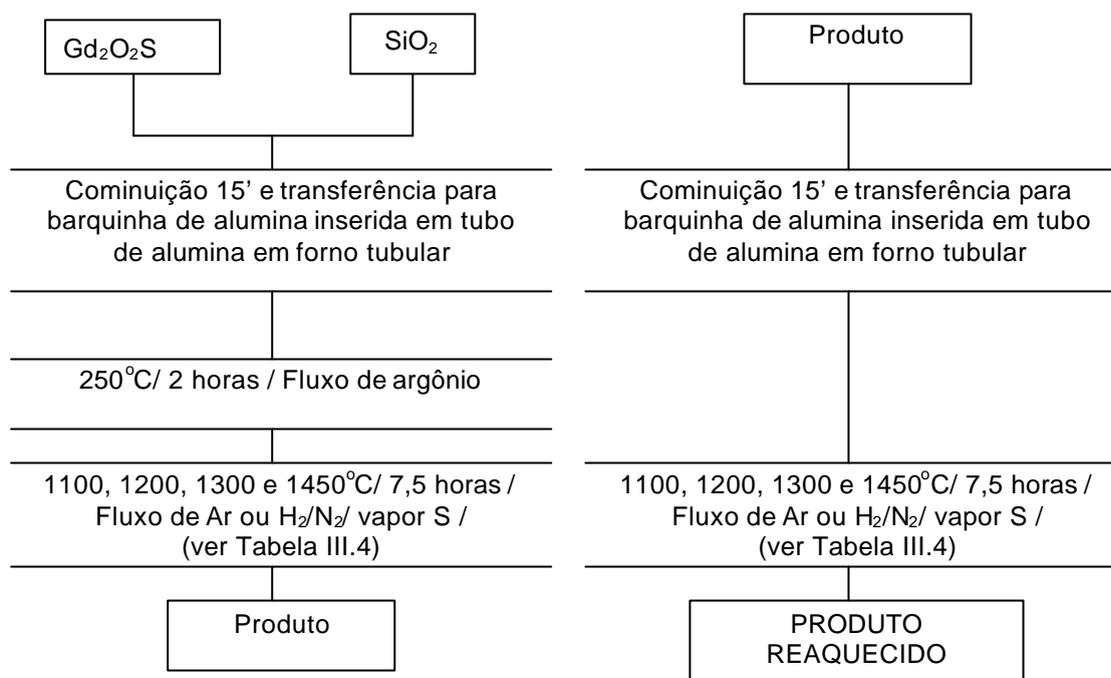


Figura IV.3 - Fluxograma representativo da tentativa de preparação de sulfetossilicato de gadolínio, Gd₂(SiO₄)S nominalmente puro.

Tabela IV. 1 - Condições de tentativas de obtenção de sulfetossilicato de gadolínio nominalmente puro.

símbolo	precursores	temperatura (°C) / tempo (h)		atmosfera
		patamar inicial	patamar final	
SSG1	OSG7R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	250 / 2	1100 / 7,5	Ar/ S _(vapor)
SSG1R	SSG1	—	“	“
SSG2	OSG7R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	250 / 2	1450 / 7,5	“
SSG2R	SSG2	—	“	“
SSG3	OSG8R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	250 / 2	1200 / 7,5	“
SSG3R	“	—	“	“
SSG4	OSG8R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	250 / 2	1300 / 7,5	“
SSG4R	“	—	“	“
SSG5	OSG8R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	300-2	1100-7,5	H ₂ /N ₂ , S _(vapor)
SSG5R	SSG5	—	1100-6	H ₂ /N ₂ , S
SSG6	OSG8R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	300-2	1100-7,5	ar estático
SSG6R	SSG6	—	1100-7,5	“
SSG7	Gd ₂ O ₃ + SiO ₂ .0,18H ₂ O	300- 2	“	H ₂ /N ₂ , S _(vapor)
SSG7R	SSG7	—	“	“
SSG8	OSG8R + SiO ₂ .0,18H ₂ O	300-2	1100-15	ar estático
SSG8R	SSG8	—	1100-15	“

IV.3.1.d – Preparação de Silicato de Gadolínio dopado com Eu³⁺ ou Tb³⁺.

Nos ensaios preliminares para a preparação de sulfetossilicato de gadolínio, partindo-se da reação de oxissulfeto de gadolínio com sílica em atmosfera de ar, verificou-se por DRX e IV, o que está devidamente discutido no item resultados e discussão, que à temperatura de 1100°C obtém-se a melhor formação da fase monoclinica de Gd₂SiO₅. Desta forma novas preparações foram efetuadas partindo-

se de $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} . Também se obteve uma amostra utilizando-se $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ e SiO_2 como precursores, na temperatura de $1450^{\circ}C$ durante 30 h com o objetivo de preparar-se Gd_2SiO_5 de estrutura monoclinica para comparação. Como a fase predominante nos compostos preparados é a do Gd_2SiO_5 , optou-se por denominá-los silicatos, e não mais sulfetossilicatos, porém mantendo-se a simbologia SSGTRX (TR = Eu^{3+} ou Tb^{3+} e X = porcentagem nominal de dopante) para indicar que a respectiva amostra foi preparada a partir de oxissulfeto, e SGTRX para indicar que a amostra foi preparada a partir de óxido. No caso das amostras preparadas reagindo-se $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ e SiO_2 esférica, denominou-se SSEGEX, incluindo a letra “E” para indicar sílica esférica. Esta sílica foi preparada por Flor, 2000, sendo que no ANEXO 5 tem-se o artigo completo que contém na parte experimental a descrição geral do procedimento utilizado. Especificamente no caso da amostra de SiO_2 esférica utilizada, em sua precipitação misturou-se duas microemulsões, uma contendo 3,07 g de AOT [bis (2-etilexil) sulfocinato de sódio], 120 ml de heptano e 6,8 ml de vidro líquido 1:10, e a outra 3,07 g de AOT, 120 ml de heptano e 0,8 ml de HNO_3 3M. Todas as amostras de silicato de gadolínio dopadas preparadas estão descritas na Tabela IV.2.

Tabela IV. 2 - Condições de obtenção de silicato de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

símbolo	precursores	temperatura/°C – tempo/h		atmosfera
		patamar inicial	patamar final	
SSGE3	OSGE3cR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	1100-15	ar
	reaquecimento	–	1100-15	“
SGE4	OGE4a + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	1450-15	ar
	reaquecimento	–	1450-15	“
SSGE4a	OSGE4aR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	“
	reaquecimento	–	“	“
SSGE4b	OSGE4aR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300- 2	“	Argônio
	reaquecimento	–	“	“
SSGE5	OSGE5cR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	ar
	reaquecimento	–	“	“
SSEGE5	OSGE5cR + * SiO_2 (ESFÉRICA)	300-2	1100-15	ar
	reaquecimento	–	“	“
SSEGE5a	OSGE5cR + * SiO_2 (ESFÉRICA)	300-2	1100-15	ar
	reaquecimento	–	“	“
SSGT3	OSGT3cR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	ar
	reaquecimento	–	“	“
SSGT4a	OSGT4aR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	ar
	reaquecimento	–	“	“
SSGT4b	OSGT4aR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	Argônio
	reaquecimento	–	“	“
SSGT5	OSGT5cR + $SiO_2 \cdot 0,18H_2O$	300-2	“	ar
	reaquecimento	–	“	“

IV.3.2 – Caracterização

IV.3.2.a - Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó, em suporte de vidro, no difratômetro SIEMENS D500, no intervalo de 2θ de 4° a 70° , com incremento de $0,02^\circ$ e tempo de integração de 3 s. Utilizou-se fendas de 2,2 e 0,6 mm, radiação $K\alpha$ de Cu e monocromador de grafite.

Da amostra SSG8R foi feito um difratograma com tempo de integração de 3 s, intervalo de 2θ de 4° a 70° , com incremento de $0,2^\circ$ no Difratômetro Horizontal Rigaky Rotaflex modelo RU200B com ânodo rotatório do Instituto da Física da USP-SC, para utilização deste dado no método de Refinamento de Estrutura de Rietveld.

IV.3.2.b - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros das amostras foram obtidos na forma de pó em pastilhas em KBr (aproximadamente 1:90, amostra : KBr, com pressão de cerca de 10 Kbar) na região de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando-se o espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer Spectrum 2000.

IV.3.2.c - Espectroscopia Raman Pontual

Os espectros das amostras na forma de pó foram obtidos na região de 200 a 2000 cm^{-1} utilizando-se o Raman Imaging Microscope RENISHAW System 3000 Modelo 127-35, com laser de He-Ne da Spectra Physics de 40 mW de saída com emissão em 632,82 nm, do Instituto de Química da USP-SP, com colaboração do Prof. Dr. Yoshio Kawano.

IV.3.2.d - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os equipamentos utilizados foram Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-T330A, Instituto de Química - UNESP, e Microscópio eletrônico de Varredura Zeiss DSM 940A do “Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica” (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, operado pelo técnico F.L.C. Rangel. As amostras foram suspensas em querosene sob ação de banho de ultra-som. Colocou-se 1 gota da suspensão em suporte metálico previamente recoberto com lamínula de vidro e deixou-se secar em dessecador contendo sílica gel. As amostras depois de secas foram metalizadas com ouro utilizando-se um *Sputter Coater* Baltec SCD 050.

IV.3.2.e - Espectroscopia de Luminescência na Região do UV-Visível (EL)

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se o Espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F212I, com fonte de radiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e Fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada. As amostras sólidas na forma de pó foram colocadas em células de janelas soltas Q.S. de quartzo de 0,1 mm de espessura cada, com 0,1 mm de caminho óptico. As células contendo os pós compactados, tendo uma superfície o mais homogênea possível, foram imobilizadas em um suporte de metal e este colocado em um porta amostra no interior do compartimento apropriado no espectrofluorímetro. A detecção da radiação foi feita sob o ângulo de 24,5° em relação ao feixe da radiação incidente. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho - s/r) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema de detecção óptica e eletrônica do aparelho (chamado MRECT).

Medidas de tempo de vida e espectros resolvidos no tempo foram feitas utilizando-se o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro, equipado com lâmpada de xenônio pulsada EG&GFX-265 (5J/pulso, ½ largura de banda de 3 μs).

Espectros de excitação e de emissão das amostras SSGT3 e SSGT5 foram realizados utilizando-se o equipamento Fluorolog3 ISA/Jobin-Yvon, lâmpada 450 W/ozone free, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, não refrigerada, operando em 950 volts, adequada para a região de 240 a 820 nm (acima de 600 necessita correção) tendo a maior sensibilidade em 400 nm. A correção vem já na memória do equipamento e é individualizada para os três monocromadores 600,1200 e 2400 g/mm, sendo que o utilizado foi o de 1200 com resolução máxima de 0,02 nm. Este equipamento pertence à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP-Ribeirão, Departamento de Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Osvaldo Serra. As amostras foram acondicionadas em tubos de quartzo para realização das medidas com detecção da radiação feita sob o ângulo de 90° em relação ao feixe da radiação incidente.

IV.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.4.4- Difratomia de Raios X (DRX)

IV.4.4.a - Sulfetossilicato de Gadolínio

Sulfetossilicato de gadolínio, de estequiometria $Gd_2(SiO_4)S$, como já mencionado, é uma proposição. Portanto, não há dados específicos deste material. A fase oxioortossilicato, $Gd_2(SiO_4)O$ ou Gd_2SiO_5 , de estrutura monoclinica, no entanto, é bem conhecida e possui inúmeros trabalhos na literatura. Supondo que a formação da ligação entre o íon gadolínio e íons sulfeto não cause alterações estruturais significativas, a princípio dados sobre Gd_2SiO_5 podem ser utilizados como comparação para identificação de qual fase foi obtida nas sínteses efetuadas.

Como apresentado no item IV.1, nas estruturas dos chamados oxioortossilicatos, no caso, $Gd_2(SiO_4)O$, os íons Gd^{3+} estão ligados a dois diferentes tipos de ânions: o bem conhecido íon ortossilicato $(SiO_4)^{4-}$ e além dele, íons óxido não ligados ao silício. Todos os compostos binários de composição $1RE_2O_3 \cdot 1SiO_2$ pertencem a este grupo o qual apresenta dois diferentes tipos de estrutura. Para o íon gadolínio a estrutura mais estável é a monoclinica, grupo espacial $P2_1/c$. No entanto, compostos binários de composição $7TR_2O_3 \cdot 9SiO_4$, no caso $Gd_{0,33}□_{0,67}(SiO_4)_6O_2$, também chamados de oxioortossilicatos, cristalizam-se com um tipo de deficiência catiônica e o oxigênio extra, não ligado ao silício substitui os ânions F, OH na posição do canal principal em uma estrutura apatita comum. A estrutura destes compostos então é hexagonal do tipo apatita de grupo espacial $P6_3/m$. Consultando um diagrama de estabilidade de compostos do tipo $1TR_2O_3 \cdot 1SiO_2$ e $7TR_2O_3 \cdot 9SiO_4$, Figura IV.4, observa-se que para compostos contendo o íon gadolínio, a fase 7:9 é mais estável até $1320^\circ C$. Somente acima desta temperatura a fase 1:1 torna-se estável.

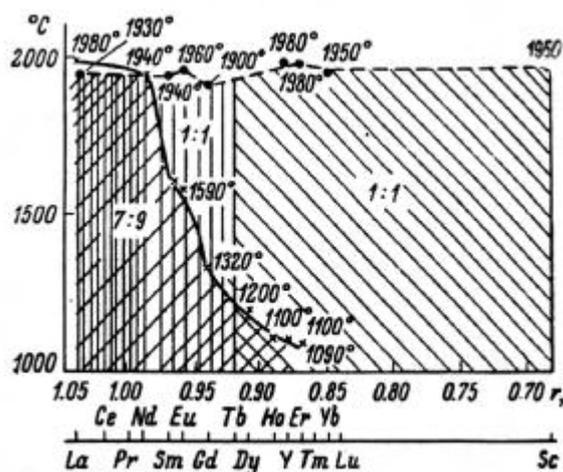


Figura IV. 4 - Diagrama de intervalo de estabilidade de compostos 1:1 e 7:9 em função da temperatura e do tamanho do lantanídeo. (reproduzido de Bondar, 1982).

Desta forma, nas primeiras tentativas de preparação do sulfetossilicato de gadolínio, descritas na Tabela IV.1, utilizando-se oxissulfeto preparado a partir de reação de hidroxicarbonato e vapor de enxofre, as temperaturas de trabalho foram escolhidas em função da estabilidade da fase 1:1, com estrutura monoclinica, e de projetos anteriormente desenvolvidos no Grupo de Materiais Luminescentes, e já mencionados. Camargo, 2000, em complementação ao trabalho de SIMONETI, 1992, e 1996, estabeleceu as melhores condições de preparo da fase oxiorossilicato de gadolínio puro e dopado com érbio de estrutura monoclinica a partir de sílica comercial da Merck e óxido de gadolínio Aldrich. Neste caso, a síntese de estado sólido a partir destes reagentes na composição 1:1 apresentou melhores resultados utilizando a temperatura de 1450°C com tempo total de 30 horas, atmosfera inerte de argônio. Por esse motivo escolheu-se esta temperatura como teste inicial para tentativa de obtenção da fase 1:1 monoclinica, porém em um tempo menor para dinamização dos testes. As temperaturas mais baixas foram utilizadas para a investigação se o precursor oxissulfeto proporciona ou não condições mais favoráveis de síntese, abaixando a temperatura de formação da fase, já que ele gera óxido de gadolínio e também enxofre in situ para a reação com a sílica. Foi utilizada atmosfera de vapor de enxofre na tentativa de favorecer a inclusão do íon sulfeto ao invés do íon óxido. Em algumas obtenções também se utilizou fluxo redutor de H₂ para produção de H₂S in situ.

Na Tabela IV.3 estão listados os valores indexados na literatura para Gd₂SiO₅ monoclinico e Gd_{9,33}(SiO₄)₆O₂, estrutura hexagonal do tipo apatita. Também estão incluídos os valores de distâncias interplanares de Gd₂O₃ Tipo B, monoclinico, e SiO₂ (tridimita e cristobalita) pelas temperaturas utilizadas nas tentativas de obtenção do sulfetossilicato serem acima de 1100°C, temperaturas nas quais estas fases são as mais estáveis caso haja sobras de reagentes.

Na Tabela IV.4, por sua vez, tem-se os valores experimentais de distâncias interplanares e intensidade relativa das amostras listadas na Tabela IV.1. Nas Figuras IV.5 e 6 estão alguns dos difratogramas representativos destas amostras, onde as reflexões observadas estão atribuídas de acordo com as fases indexadas mencionadas na Tabela IV.3

Tabela IV. 3 - Principais valores de d_{hkl} da literatura (JCPDS, 1999) de Gd_2SiO_5 monoclínico, $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita, Gd_2O_3 monoclínico e SiO_2 (tridimita e cristobalita).

Gd_2SiO_5 f.40-0287* Monoclínico		$Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ f.38-0263** Hexagonal		Gd_2O_3 f.42-1465 Monoclínico		SiO_2 Cristobalita f.39-1425***		SiO_2 Tridimita f.39-1425****		Gd_2O_2S f. 26-1422	
d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o	d_{hkl} Å	I/I _o
5,4920	30	4,0642	22	5,9451	06	4,0397	100	4,2847	93	6,6700	<1
4,7590	16	3,8688	20	3,9856	06	3,5147	<1	4,0802	100	3,3400	35
4,3660	30	3,4119	18	3,4272	05	3,1359	08	3,8015	68	2,9850	100
3,8310	16	3,1505	51	3,4052	16	2,8411	09	3,2417	48	2,3590	30
3,7050	16	3,0779	39	3,1644	71	2,4874	13	2,9611	11	2,2220	06
3,6430	08	2,8080	100	3,0375	77	2,4676	04	2,8523	9	1,9260	40
3,3630	12	2,7653	58	2,9675	100	2,3417	<1	2,4812	35	1,8500	25
3,0950	100	2,7167	33	2,8756	60	2,1179	02	2,3824	21	1,6680	25
3,0650	85	2,6236	06	2,8277	81	2,0196	02	2,2977	19	1,6180	18
2,9270	14	2,2931	05	2,7587	77	1,9293	04	2,0771	12	1,4920	14
2,9030	55	2,2637	12	2,6458	03	1,8714	04	2,0384	11	1,4580	08
2,9030	66	2,2265	05	2,5059	03	1,7690	<1	1,9594	14	1,3340	08
2,8160	55	2,1495	05	2,3111	12	1,7303	<1	1,8272	09	1,2610	08
2,7920	65	2,1303	05	2,2611	04	1,6922	02	1,6852	08	1,2390	18
2,7590	55	2,0542	15	2,1972	16	1,6348	<1	1,6193	10		
2,7150	60	2,0407	09	2,1692	07	1,6121	03	1,5921	11		
2,6840	25	1,9419	34	2,1642	07	1,6013	01	1,5438	06		
2,5690	02	1,8893	16	2,1332	37	1,5720	<1	1,4305	07		
2,4220	04	1,8366	39	1,9164	36	1,5674	<1	1,4130	06		
2,3660	04	1,8080	24	1,9039	07	1,5335	02	1,3954	05		
2,2890	02	1,7830	27	1,8727	03	1,4952	02	1,3514	05		
2,2110	12	1,7546	31	1,8676	04	1,4316	02	1,2265	05		
2,1720	08			1,8536	04	1,4210	01	1,1895	06		
2,1250	14			1,7949	09	1,3990	01				
2,1050	16			1,7869	17	1,3656	02				
2,0910	12			1,7599	10	1,3527	<1				
2,0600	04			1,7488	05	1,3465	<1				
1,9790	40			1,7105	05	1,3339	01				
1,8843	40			1,7006	28	1,2997	01				
1,8843	40			1,6643	18	1,2813	01				
1,8712	12			1,6559	17	1,2331	<1				
1,8551	04			1,6510	24	1,2237	<1				
1,8525	10			1,6370	06	1,2059	01				
1,8322	06			1,6323	04	1,1842	01				
1,8274	09			1,6099	02	1,1757	<1				
1,7698	06			1,5821	03	1,1638	<1				
1,7698	06			1,5718	10	1,1544	<1				
1,7661	12			1,5485	06	1,1105	<1				
1,7419	07			1,5395	15	1,0978	01				
1,7181	14			1,5304	16	1,0962	01				
1,7082	15			1,5287	14						
1,6743	16			1,5183	14						
1,6233	20			1,5126	07						
1,6096	02			1,4838	05						
1,5528	09			1,4596	02						
1,5335	04			1,4572	03						
1,5295	12			1,4549	02						
1,5087	05			1,4376	04						
1,5028	02			1,4338	03						
1,5026	02			1,4193	02						
				1,4151	03						
				1,4133	02						
				1,36146	02						

* Gd_2SiO_5 (f.40-0287) : Sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c(14)$; ** $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (f.38-0263): Sistema Hexagonal, grupo espacial $P6_3/m(176)$; *** SiO_2 Cristobalita (f.39-1425): Sistema Tetragonal, grupo espacial $P4_12_12(92)$; **** SiO_2 Tridimita (f.39-1425): Sistema Ortorrômico, grupo espacial F.

Tabela IV. 4 - Valores de d_{hkl} e respectivas intensidades relativas calculados a partir dos difratogramas de raios X dos produtos obtidos nas primeiras tentativas de preparação de sulfetossilicato de gadolínio, descritas na Tabela IV.1, utilizando oxissulfeto como precursor obtido a partir de reação de hidroxicarbonato e vapor de enxofre. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso pelas cores azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinico) e roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita).

SSG1		SSG1R		SSG2		SSG2R		SSG3			
d_{hkl} Å	I/I _o										
5,4350	24	6,3635	13	5,9302	34	6,1196	16	1,8045	29		
4,3223	14	5,4172	24	4,0804	24	5,8895	25	1,7773	45		
4,0522	27	4,9297	16	3,9133	34	4,0777	36	1,7561	49		
3,4047	24	4,7177	16	3,5524	61	4,0119	20	1,7484	48		
3,1453	28	4,3796	16	3,4011	47	3,9045	76	1,7332	51		
3,0733	100	4,3109	27	3,2611	32	3,5423	52	1,7075	34		
2,9859	41	4,0571	29	3,1558	21	3,4786	25	1,6924	31		
2,9496	37	3,8057	22	3,0773	74	3,4170	29	1,6632	24		
2,9022	67	3,1426	31	3,0431	47	3,3658	37	1,6524	24		
2,8031	56	3,0604	100	2,9274	76	3,1489	92	1,6379	23		
2,7544	60	3,0544	100	2,8847	84	3,0729	43	1,6230	28		
2,7073	40	2,9877	40	2,8094	24	3,0408	82	1,6108	23		
2,6767	41	2,9000	78	2,7641	100	2,9609	62	1,6028	31		
2,6719	25	2,8004	73	2,7167	61	2,9267	100	1,5899	29		
1,9703	19	2,7584	87	2,6859	34	2,8068	92	1,5783	45		
1,8845	71	2,6917	62	2,6572	40	2,7607	42	1,5571	28		
1,8248	35	2,1570	15	2,6126	29	2,7170	41	1,5501	27		
1,7419	21	2,1132	36	2,5644	26	2,6883	34	1,5292	51		
1,7060	29	2,0919	31	2,4348	42	2,6545	30	1,5202	30		
1,6123	54	2,0778	31	2,2785	37	2,6079	39	1,5141	27		
1,4952	35	1,9684	58	2,2149	34	2,4402	34	1,5031	26		
1,4460	33	1,9346	17	2,1937	37	2,4302	37	1,5004	27		
		1,9170	78	2,0428	55	2,3869	18	1,4950	34		
		1,8825	24	1,9361	39	2,3318	17	1,4771	42		
		1,8303	38	1,8306	47	2,2834	29	1,4626	31		
		1,7468	15	1,8037	55	2,2091	47	1,4459	29		
		1,7073	44	1,7718	34	2,1935	66	1,3673			
		1,6982	24	1,7411	45	2,0564	30		1,4720		
		1,6693	31	1,5950	47	2,0411	30		1,4627		
		1,6154	38	1,5741	42	1,9353	45		1,4390		
		1,5974	33	1,5583	40	1,9181	21		1,4279		
		1,4926	36	1,5297	37	1,8931	23		1,4187		
				1,4664	50	1,8837	29		1,4083		
				1,4288	40	1,8649	42		1,3639		
				1,4194	37	1,8342	64				
SSG3R		SSG4		SSG3R		SSG4		SSG3R		SSG4	
d_{hkl} Å	I/I _o										
15,552	21	2,7543	53	1,8631	54	13,379	17	2,7076	48	1,6274	34
9,6923	12	2,7009	54	1,8312	72	6,7016	15	2,6674	52	1,6059	57
6,0908	16	2,6569	40	1,7968	29	5,8952	25	2,5611	43	1,5786	55
5,8937	28	2,6118	34	1,7744	48	5,2546	18	2,4364	40	1,5502	40
5,1599	17	2,5616	71	1,7615	59	4,3171	27	2,2786	34	1,4666	45
4,0838	34	2,4358	48	1,7380	66	4,0794	42	2,2148	43	1,4620	40
3,9128	77	2,3678	18	1,6289	36	3,9141	50	2,1962	56	1,4418	43
3,7496	24	2,3359	17	1,6015	45	3,5500	55	1,9766	32	1,3972	31
3,6609	25	2,2838	36	1,5762	58	3,4839	40	1,9365	40		
3,5457	70	2,2072	53	1,5579	42	3,3808	29	1,8813	57		
3,3953	33	2,1934	69	1,5317	52	3,1539	83	1,8602	34		
3,1518	92	2,0348	35	1,4792	42	3,0570	100	1,8264	47		
3,0478	99	1,9973	32	1,4632	51	2,9643	73	1,7932	38		
2,9665	63	1,9598	36	1,4395	29	2,9272	78	1,7738	44		
2,9209	100	1,9375	40	1,3664	36	2,8005	86	1,7405	70		
2,8005	88	1,8824	45	1,3463	37	2,7580	60	1,7029	38		

Continuação da Tabela IV.4:

SSG4R		SSG5R		SSG6R		SSG7		SSG7R		SSG8R	
d_{hkl} Å	I/I ₀										
8,6034	04	5,4404	22	5,4335	24	8,5603	19	4,0803	17	8,6034	04
5,4099	26	4,7125	18	4,6988	14	5,6607	10	3,8809	32	5,4099	26
4,6917	17	4,3435	26	4,3387	24	4,0758	32	3,4383	30	4,6917	17
4,3233	34	4,0586	18	3,8147	23	3,3342	44	3,3268	33	4,3233	34
4,0501	14	3,6122	19	3,4558	21	3,1678	31	3,1635	52	4,0501	14
3,8898	14	3,4057	19	3,1604	26	3,1401	15	3,0795	32	3,8898	14
3,8578	15	3,3371	21	3,0530	100	3,0816	36	2,9775	89	3,8578	15
3,7929	22	3,1523	21	2,8952	56	2,9859	100	2,8097	100	3,7929	22
3,6698	19	3,0536	100	2,8073	36	2,8137	80	2,7758	51	3,6698	19
3,6000	17	2,8955	53	2,8073	36	2,7786	51	2,7186	30	3,6000	17
3,4002	13	2,8463	19	2,7598	69	2,3549	54	2,3600	38	3,4002	13
3,3293	21	2,7989	55	2,6853	67	2,2229	20	2,2241	17	3,3293	21
3,1383	21	2,7989	55	2,5568	24	2,1672	19	2,1672	19	3,1383	21
3,0435	100	2,7620	91	2,4417	20	2,0635	22	2,1353	17	3,0435	100
2,8860	68	2,7620	91	2,2677	23	1,9979	22	2,0588	24	2,8860	68
2,7886	40	2,6889	68	2,1878	28	1,9401	27	1,9411	44	2,7886	40
2,7555	86	2,6115	15	2,1149	26	1,9248	42	1,9252	43	2,7555	86
2,6818	67	2,4334	12	2,0870	31	1,8918	29	1,8906	33	2,6818	67
2,5503	13	2,4020	14	2,0654	27	1,8486	44	1,8392	52	2,5503	13
2,3972	14	2,1857	18	1,9942	21	1,8399	47	1,8038	30	2,3972	14
2,3482	11	2,1131	26	1,9662	61	1,7778	31	1,7786	51	2,3482	11
2,2660	11	2,0883	28	1,8798	59	1,7560	42	1,7529	38	2,2660	11
2,1808	19	1,9671	48	1,8352	33	1,6823	25	1,7192	30	2,1808	19
2,1571	12	1,9314	21	1,7584	31	1,6659	34	1,6679	35	2,1571	12
2,1082	27	1,8779	66	1,7451	33	1,6434	25	1,6169	27	2,1082	27
2,0845	26	1,8487	24	1,6958	32	1,6190	32	1,5321	10	2,0845	26
2,0650	22	1,8277	36	1,6622	28	1,4720	25	1,5019	24	2,0650	22
1,9642	58	1,7990	20	1,6123	30	1,4538	31	1,4884	21	1,9642	58
1,9301	15	1,7734	22	1,5291	28	1,3913	24	1,4741	37	1,9301	15
1,8765	66	1,7599	29	1,5127	29			1,4547	29	1,8765	66
1,8514	18	1,7434	36	1,4906	30			1,4496	35	1,8514	18
1,8270	29	1,7125	23	1,4644	28			1,4287	24	1,8270	29
1,7714	17	1,6939	29	1,4150	30					1,7714	17
1,7563	29	1,6666	25	1,3759	24					1,7563	29
1,7431	30	1,6169	36							1,7431	30
1,7374	27	1,6115	45							1,7374	27
1,7058	29	1,5118	24							1,7058	29
1,6936	29	1,4899	29							1,6936	29
1,6613	23	1,4668	29							1,6613	23
1,6237	17	1,4214	21							1,6237	17
1,6097	46									1,6097	46
1,5900	26									1,5900	26
1,5436	23									1,5436	23
1,5115	21									1,5115	21
1,4896	24									1,4896	24
1,4677	26									1,4677	26
1,4262	17									1,4262	17
1,4141	19									1,4141	19
1,4031	16									1,4031	16
1,3730	18									1,3730	18
1,3439	16									1,3439	16

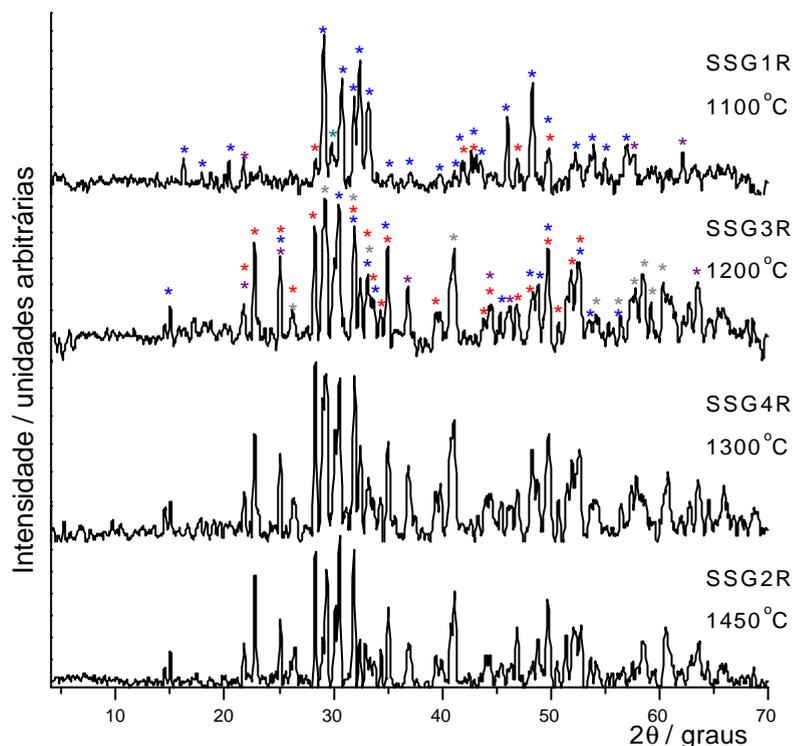


Figura IV.5 – Difratogramas de raios X obtidos das amostras não dopadas descritas na Tabela IV.1 preparadas a partir da reação entre oxissulfeto de gadolínio e sílica, em diferentes temperaturas. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 1 s.

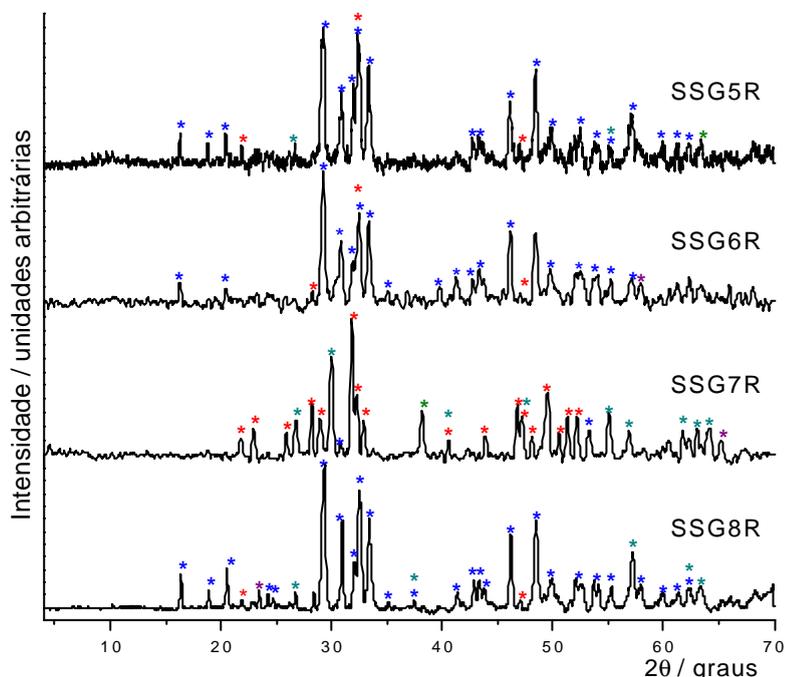


Figura IV.6 – Difratogramas de raios X obtidos das amostras não dopadas descritas na Tabela IV.1, todas preparadas sob a temperatura de 1100°C. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 1 s.

A identificação das fases obtidas nas tentativas de preparação de sulfetossilicato de gadolínio sob temperaturas diferentes é complexa, devido à proximidade dos valores das distâncias interplanares para as fases possíveis e listadas na Tabela IV.3. Além desse número de fases a estrutura do tipo monoclinica, considerando a hierarquia dos sistemas cristalinos existentes, é uma das que apresenta menor grau de simetria, o que torna bastante rico e complexo seu perfil de difração em termos do número de picos possíveis. Na atribuição das fases levou-se em consideração para diferenciação de distâncias interplanares muito próximas, com relação a uma fase ou outra, a intensidade relativa observada. Desta forma, analisando-se os dados da Tabela IV.4, e comparando-se o reaquecimento das amostras em cada caso, pode-se observar que à temperatura de 1100°C (amostra SSG1 e SSG1R) tem-se a diminuição ou eliminação de picos referentes as fases oxioortossilicato do tipo apatita e óxido de gadolínio monoclinico, com algumas exceções. Portanto o aumento no tempo de aquecimento é benéfico para obtenção da fase monoclinica do oxioortossilicato nesta temperatura, como já esperado. Já no caso da preparação a 1450°C, verifica-se que a amostra SSG2 apresenta um número maior de picos característicos da fase apatita do que a amostra SSG1R, portanto o aumento da temperatura não favorece a formação da fase monoclinica do oxioortossilicato a partir dos precursores utilizados. Também o reaquecimento da amostra SSG2 obtendo-se SSG2R não resulta na eliminação dos picos observados dos contaminantes, havendo até o aumento de intensidade em alguns casos. As amostras obtidas a 1200 e 1300°C (SSG3, SSG3R, SSG4 e SSG4R) também apresentam o mesmo comportamento da amostra SSG2R, preparada a 1450°C. Desta forma conclui-se que, nestas condições, a partir da reação entre oxissulfeto de gadolínio e sílica, a melhor temperatura para a preparação da fase monoclinica do oxioortossilicato é 1100°C. Esta constatação fica bem evidente ao comparar-se os difratogramas representados na Figura IV.5, onde se tem a atribuição dos picos com relação as fases indexadas na literatura.

Definida então a melhor temperatura para estabilização da fase monoclinica do oxioortossilicato, para a investigação das fases obtidas a partir da reação de estado sólido nesta temperatura de 1100°C, variou-se tempo e atmosfera de preparação, condições estas também descritas na Tabela IV.1. A amostra SSG7R foi preparada partindo-se dos óxidos de gadolínio e silício comerciais na mesma atmosfera de $H_2/N_2/S_{(v)}$, para verificação de qual fase a partir destes reagentes é favorecida. Na Tabela IV.4 estão também incluídos os valores das distâncias interplanares

calculados a partir dos difratogramas obtidos, e na Figura IV.6 tem-se os difratogramas das amostras reaquecidas.

Pode-se observar através dos dados da Tabela IV.4, assim como dos difratogramas da Figura IV.6, que a amostra SSG7R apresenta uma mistura predominantemente das fases oxissulfeto e oxioortossilicato de gadolínio de estrutura hexagonal do tipo apatita. Portanto à temperatura de 1100°C, a reação de sílica com óxido de gadolínio favorece a formação de $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (estequiometricamente) e o H_2S gerado in situ reage com óxido de gadolínio excedente, levando à formação de Gd_2O_2S . Estes dados estão de acordo com o diagrama de fases apresentado na Figura IV.4. As demais amostras preparadas a partir de oxissulfeto e sílica, SSG5R, SSG6R e SSG8R, apresentam distâncias interplanares idênticas entre si, com maior predominância da fase monoclinica do oxioortossilicato. No entanto, comparando-se estas três amostras, a amostra SSG8R preparada sob atmosfera de ar, com maior tempo de aquecimento, apresenta picos com predomínio da fase monoclinica do oxioortossilicato, e os picos referentes à fase do tipo apatita com menor intensidade com relação às demais obtidas em atmosfera de $H_2/N_2/S_{vapor}$ e tempo menor de aquecimento. Desta forma evidencia-se que a utilização de oxissulfeto como precursor resulta em uma composição onde a fase oxioortossilicato de estrutura monoclinica predomina, principalmente sob atmosfera de ar e tempo de aquecimento mais longo. No caso da atmosfera com fluxo gasoso, provavelmente a presença de H_2S contribui para que uma fração da fase oxissulfeto fique estabilizada, causando uma pequena deficiência na quantidade de Gd disponível para formação do silicato, portanto favorecendo a formação de silicato hexagonal do tipo apatita, como no caso verificado para a amostra SSG7R obtida a partir de óxidos.

Para tentar quantificar ou no mínimo avaliar o comportamento desta mistura de fases obtida utilizando-se oxissulfeto como reagente de partida, fez-se o refinamento de estrutura através do método de Rietveld, com a aplicação do programa DBWS-9807, Young, 1998, com colaboração do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos. Como apresentado no ANEXO 4, este método faz o refinamento estrutural de compostos cujos monocristais não estão disponíveis, baseando-se nos difratogramas de raios X ou nêutrons obtidos através de análise de amostras policristalinas na forma de pó. Os perfis de difração experimentais com alta razão de intensidade sinal/ruído podem então ser refinados em relação a um ou mais padrões com estrutura previamente determinada relativos às fases presentes.

Para aplicação do método, escolheu-se trabalhar com a amostra SSG8R obtida em atmosfera de ar, com 30 horas de aquecimento total. Devido ao maior tempo de aquecimento o perfil de difração desta amostra apresentou intensidade e definição melhores com relação às demais. No entanto, estas intensidades não são altas o suficiente para sua utilização como dados de entrada no refinamento, pois oxioortossilicatos de gadolínio apresentam coeficientes de absorção de raios X relativamente altos. Obteve-se então outro difratograma utilizando-se um tempo de integração maior, de 3 s, no Difratômetro Horizontal com ânodo rotatório do Instituto da Física da USP-SC, o qual propicia a medida de um perfil com intensidades muito superiores ao do difratômetro da SIEMENS, pois é possível irradiar a amostra com um feixe mais potente de raios X. Este novo difratograma está apresentado na Figura IV.7.

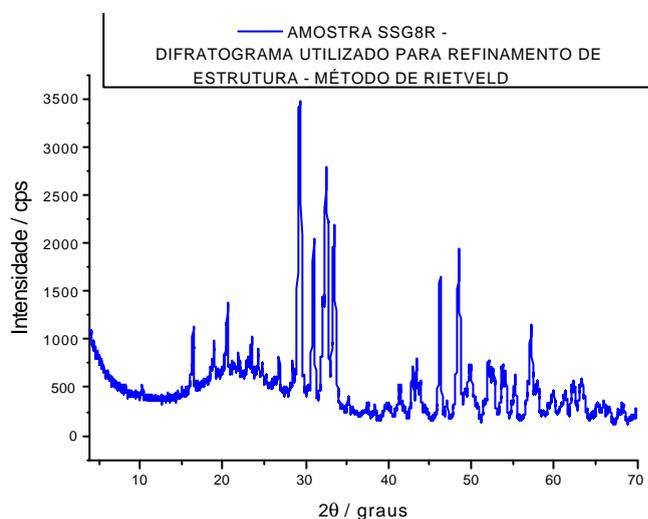


Figura IV.7 – Difratograma de raios X da amostra não dopada SSG8R, descrita na Tabela IV.1, obtido com tempo de integração de 3 s no Difratômetro Horizontal com ânodo rotatório.

Pela comparação com as fases indexadas na literatura, como apresentado na Tabela IV.4, e também Figuras IV.6 e IV.7, a amostra SSG8R possui distâncias interplanares compatíveis principalmente com quatro fases: oxioortossilicato de gadolínio de estrutura monoclinica, oxioortossilicato de gadolínio de estrutura hexagonal do tipo da apatita, óxido de gadolínio monoclinico e oxissulfeto de gadolínio. Para a utilização destas fases como padrões de refinamento é necessário que sua estrutura tenha sido determinada e saiba-se, entre outros parâmetros, o grupo espacial, os parâmetros de cela unitária e as coordenadas atômicas fracionadas x, y e z para cada átomo na cela unitária. Na literatura encontrou-se este dado disponível para todas as fases mencionadas, exceto a do oxissulfeto de gadolínio. Desta forma foi dado andamento ao refinamento utilizando-se as fases oxioortossilicato de estrutura monoclinica e de estrutura do tipo apatita (Felsche,

1973) e óxido de gadolínio de estrutura monoclinica como padrões. No caso deste último, os dados utilizados são de um trabalho onde foi feito o refinamento da estrutura cristalina de óxido de európio de estrutura monoclinica, Harry, 1979. Por serem compostos isomórficos, estrutura cristalina igual e quimicamente semelhante, seus parâmetros estruturais são próximos.

O programa DBWS gera perfis de difração para cada fase (oxiortossilicatos, monoclinico e hexagonal, e óxido monoclinico) a partir dos parâmetros estruturais introduzidos no arquivo de entrada, e tenta ajustar estes perfis dos padrões ao perfil de difração experimental do composto a ser refinado. Desta forma é feita a simulação de um perfil calculado, que quanto mais se ajustar ao perfil experimental, melhor serão os dados obtidos do composto em análise, ou seja, porcentagem de cada fase presente, parâmetros de cela unitária, coordenadas atômicas, etc. Dependendo do grau de ajuste dos perfis, pode-se até obter o tamanho médio de cristalito. Para verificar se o refinamento está evoluindo para um melhor ajuste, monitora-se os valores de R_P e R_{wp} (perfil e perfil ponderado, respectivamente), R_E (perfil esperado), e S ou Golf (qualidade do ajuste). Quanto mais S aproximar-se de um, mais o perfil calculado ajusta-se ao esperado, refletindo a confiabilidade no refinamento efetuado. Na Figura IV.8 estão os perfis de difração experimentais e calculados para a amostra SSG8R utilizando-se o programa DBWS97-08.

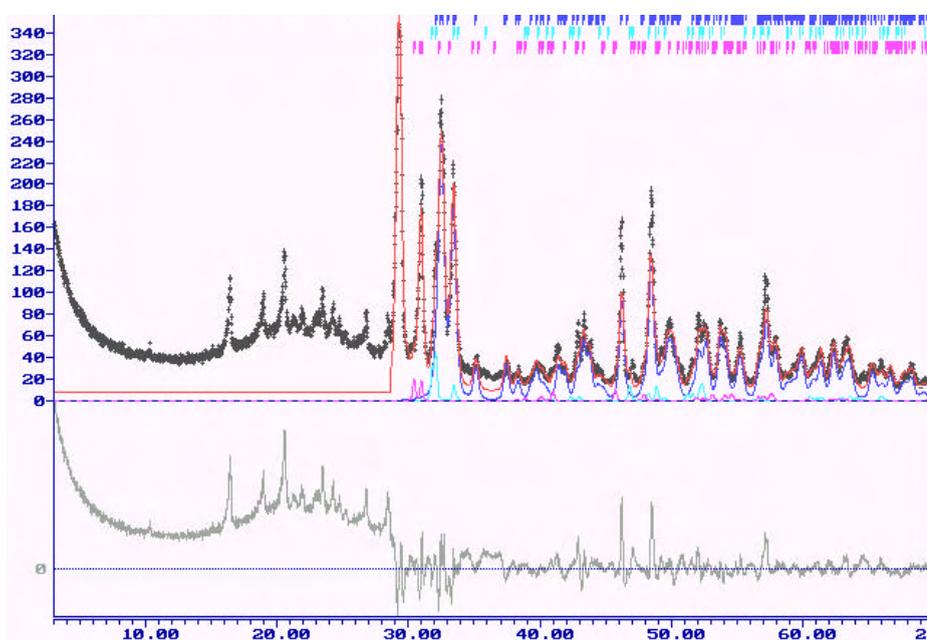


Figura IV. 8– Perfis de difração da amostra SSG8R gerados pelo programa DBWS 98-07 para o refinamento estrutural utilizando o método de Rietveld. O programa utilizado para visualizar os gráficos é o DMPLOT, Marciniak, 1997. **Curva cinza escuro**: perfil experimental; **curva ciano**: perfil da fase apatita; **curva rosa**: perfil da fase óxido monoclinico; **curva azul**: perfil da fase oxiortossilicato monoclinico; **curva vermelha**: perfil de ajuste calculado; **curva cinza claro**: diferença entre os perfis experimental e calculado.

Os ajustes durante o refinamento foram iniciados com valores de 2θ a partir de 28° , ou seja, excluiu-se a região abaixo deste valor, devido ao fato dos dados experimentais apresentarem um levantamento da linha de base resultante do espalhamento de raios X causado pelo porta amostra de vidro utilizado. Como a quantidade de amostra era pequena, não se conseguiu evitar este artefato. A seguir, nas Tabelas IV.5, 6 e 7, estão resumidos alguns dos dados extraídos do arquivo de saída fornecido pelo programa.

Tabela IV.5– Variações de ajuste por ciclo obtidas a partir do refinamento utilizando o método de Rietveld para a amostra SSG8R, onde R_p e R_{wp} é o perfil e perfil ponderado, respectivamente, R_E é o perfil esperado, e S é qualidade do ajuste.

Variações do ajuste por ciclo			
ciclo	R_p	R_{wp}	S
0	13,92	21,77	4,70
1	13,87	21,76	4,70
2	13,85	21,76	4,70
3	13,91	21,79	4,70
4	13,86	21,76	4,70
5	13,82	21,76	4,70
6	13,93	21,81	4,71
7	13,85	21,76	4,70
8	13,86	21,75	4,70
9	13,86	21,74	4,69
10	13,81	21,74	4,70
R_E	4.59%		

Tabela IV.6 – Porcentagens em massa e em mols calculadas a partir do refinamento utilizando o método de Rietveld da amostra SSG8R para cada fase considerada.

Fase	% massa	% mols
Gd_2SiO_5	94,33	98,30
$Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$	4,41	0,91
Gd_2O_3	1,25	0,79

Tabela IV.7 – Parâmetros de Cella unitária teóricos (Felsche, 1973 e f.n^o 43-1015 e 40-0287) e calculados para cada fase a partir do refinamento utilizando o método de Rietveld para a amostra SSG8R.

fase	$a_0(\text{Å})$	$b_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$d(\text{g/cm}^3)$
Gd_2SiO_5 (teórico)	9,131(7)	7,045(6)	6,749(6)	107,52(7)	414,0(9)	6,763
Gd_2SiO_5 (calculado)	9,0754	6,9525	6,6965	107,411	403,169	7,005
$Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (teórico)	9,431		6,873	529,4		
$Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (calculado)	9,2663	9,2663	7,0735	120,000	525,981	6,810
Gd_2O_3 (teórico)	14,061	3,566	8,76	100,1	432,43	
Gd_2O_3 (calculado)	14.0826	3.7924	8.9871	99.431	473.485	14.695

O valor de S (qualidade do ajuste) obtido nesta etapa do refinamento, 4,70, Tabela IV.5, indica que ainda há uma grande diferença entre valores esperados e os calculados. Portanto a não inclusão da fase oxissulfeto de gadolínio deve ser o principal fator que impede a otimização dos resultados. Alguns valores de d_{hkl} presentes no perfil experimental e que não foram ainda ajustados à curva calculada são próximos a valores desta fase mencionada.

Mesmo o refinamento não tendo sido totalmente otimizado, os dados obtidos confirmam que a fase majoritária ajustada é muito semelhante à fase oxioortossilicato com estrutura monoclinica, onde se observa apenas uma diminuição nos parâmetros de cela com relação à fase indexada na literatura. As demais fases, portanto, encontram-se em quantidades pequenas, e este fato sugere que nesta preparação a partir de oxissulfeto e sílica a 1100°C é mais favorável a formação do composto Gd_2SiO_5 ou similar do que a fase com estrutura do tipo apatita, de deficiência catiônica. Lammers e Blasse, 1987, obtiveram $Gd_2SiO_5:Tb^{3+}$ a baixa temperatura, 1100°C, utilizando fluxo de LiF. No entanto, a fase apatita encontrou-se como fase secundária, e em alguns casos até como fase dominante. Portanto no caso da utilização do oxissulfeto como reagente de partida, a presença de oxissulfeto pode estar atuando como reagente que gera um produto super-reativo, abaixando a temperatura de formação da fase oxioortossilicato monoclinica. Deve-se lembrar também que o oxissulfeto utilizado possui partículas esféricas com distribuição estreita de tamanho e na ordem de 100 a 200 nm, portanto com alta área superficial, o que deve facilitar sua difusão na sílica durante a formação da fase. Este processo está mais bem discutido no item IV.4.8 relativo aos resultados de microscopia eletrônica de varredura.

A obtenção ou não do composto sulfetossilicato de gadolínio, ou seja, a ligação de íons sulfeto ao invés de íons óxido ao gadolínio, no entanto, não pode ser verificada utilizando-se dados de DRX.

IV.4.4.b – Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

A partir do estudo efetuado com as amostras não dopadas descritas no item anterior, verifica-se que a melhor condição de preparo da fase oxioortossilicato com estrutura monoclinica é a reação entre oxissulfeto e sílica, sob temperatura de 1100°C , 30 horas, atmosfera de ar. Por espectroscopia Raman e IV, técnicas estas discutidas com detalhes nos itens posteriores, confirma-se que em atmosfera de ar obtém-se silicato com estrutura monoclinica sem a presença de espécies contaminantes, tais como sulfato ou carbonato. Portanto, para a preparação das amostras dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , optou-se por estudar apenas a reação de oxissulfeto de gadolínio e sílica em atmosfera de ar ou dinâmica de argônio. A vantagem do método, então, baseia-se na tentativa de preparação de oxioortossilicato de gadolínio dopado abaixando-se a temperatura de formação da fase, diminuindo o custo em termos de gasto de energia. Estudou-se também o comportamento do material obtido a partir da reação de oxissulfeto de gadolínio e sílica esférica obtida a partir de microemulsão, para melhora nas propriedades mecânicas e ópticas do composto final. As condições de preparo destas amostras estão descritas na Tabela IV.2.

Para agilizar a comparação entre os resultados obtidos para as amostras dopadas, representou-se nas Figuras IV.9 a IV.10 apenas os difratogramas e suas respectivas atribuições. Dependendo do caso, incluiu-se nestas Figuras difratogramas de amostras não dopadas cujas fases foram previamente identificadas assim como de uma amostra de oxioortossilicato de gadolínio dopada com 5% de Er^{3+} preparada a 1450°C , 30 h, atmosfera de argônio (Camargo, 2000).

Na Figura IV.9.a estão os difratogramas das amostras de silicato, todas dopadas com 4% de Eu^{3+} , variando-se atmosfera e precursor. A amostra SGE4 foi preparada a partir de sílica comercial e óxido de gadolínio cúbico com partículas esféricas e distribuição estreita de tamanho a partir de hidroxicarbonato na tentativa de obtenção da fase monoclinica de oxioortossilicato a 1450°C , sob atmosfera de ar. Desta forma seria possível o estudo do comportamento da formação desta fase a alta temperatura em atmosfera não inerte. No entanto, como se pode verificar analisando-se a Figura IV.9.a, no caso desta amostra obteve-se uma mistura de fases, com predomínio da fase do tipo apatita. Isso ocorreu pelo fato de que, durante a preparação, devido a um problema no forno utilizado, a velocidade de aquecimento foi muito lenta após atingir-se a temperatura de 1000°C , fazendo com que a mistura reacional permanecesse várias horas sob temperaturas abaixo de

1450°C. A estabilização da fase apatita é então favorecida nestas condições, e uma vez formada, dificilmente evolui para a fase monoclinica, mesmo mantendo-se a temperatura em 1450°C durante um longo período de tempo.

Comparando-se as amostras SSGE4a e SSGE4b, preparadas a partir de oxissulfeto sob atmosfera de ar e de argônio, respectivamente, observa-se que não há diferenças significativas. Portanto a princípio a atmosfera não interfere na formação da fase quando se tem a presença do íon dopante Eu^{3+} , portanto a utilização de atmosfera de ar é preferida para diminuição do custo final do material preparado.

Na Figura IV.9.b estão os difratogramas das demais amostras preparadas de silicato dopado com Eu^{3+} em diferentes concentrações, 3 e 5%, todas obtidas em atmosfera de ar. Nesta Figura estão incluídos os difratogramas de uma amostra de oxiorossilicato dopado com Er^{3+} , como mencionado anteriormente, e da amostra não dopada SSG8R, preparada nas mesmas condições das amostras dopadas com Eu^{3+} . Analisando-se a Figura IV.9.b, observa-se que o perfil de difração do silicato dopado com Er^{3+} preparado a 1450°C, 30 h, é similar ao da fase monoclinica de oxiorossilicato, não apresentando impurezas, considerando-se o nível de detecção desta técnica. Já no difratograma da amostra SSG8R, como discutido anteriormente, são detectadas as fases óxido, oxissulfeto e hexagonal do tipo apatita, em sua composição. Nas demais amostras dopadas com Eu^{3+} , por sua vez, verifica-se o mesmo comportamento da amostra não dopada, ou seja, a presença das fases contaminantes. No entanto, em termos de intensidade relativa entre os picos característicos de cada fase considerada, os difratogramas das amostras dopadas com Eu^{3+} parecem apresentar picos relativos às fases indesejadas com maior intensidade do que no difratograma da amostra SSG8R não dopada. Neste caso, a presença do íon dopante pode estar diminuindo a velocidade de formação da fase oxiorossilicato monoclinica, o que resulta numa maior sobra dos reagentes.

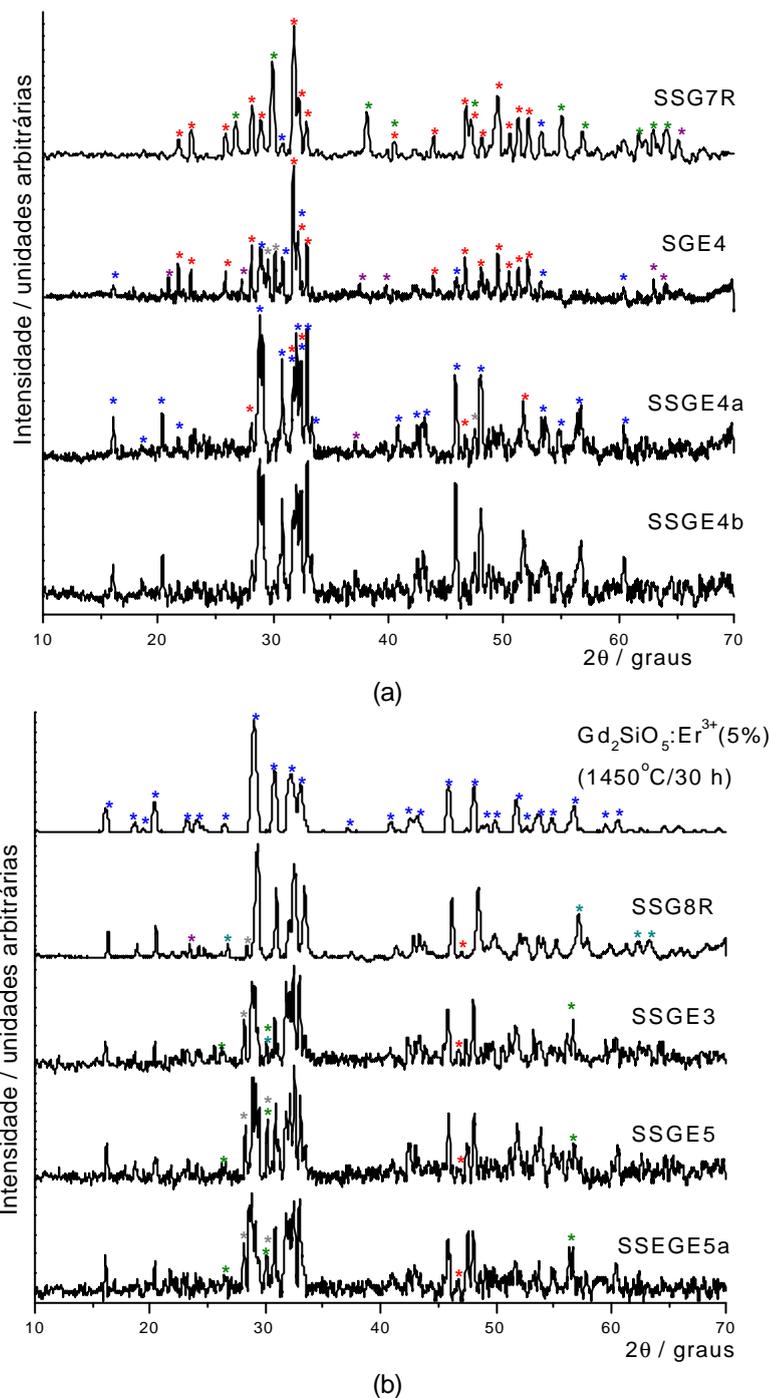


Figura IV.9 – Difractogramas de raios X obtidos (a) das amostras dopadas com 4% de Eu^{3+} e descritas na Tabela IV.2, assim como da amostra não dopada SSG7R, Tabela IV.1, (b) das amostras dopadas com Eu^{3+} e descritas na Tabela IV.2, e da amostra não dopada SSG8R, Tabela IV.1, e uma amostra de $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Er}^{3+}$ preparada por Camargo, 2000, a partir da reação dos óxidos em atmosfera inerte e temperatura de 1450°C , 30 h. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 , monoclinica), vermelha ($\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinica), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 3 s.

Na Figura IV.10 estão os difratogramas de amostras dopadas com Tb^{3+} , assim como da amostra não dopada SSG8R.

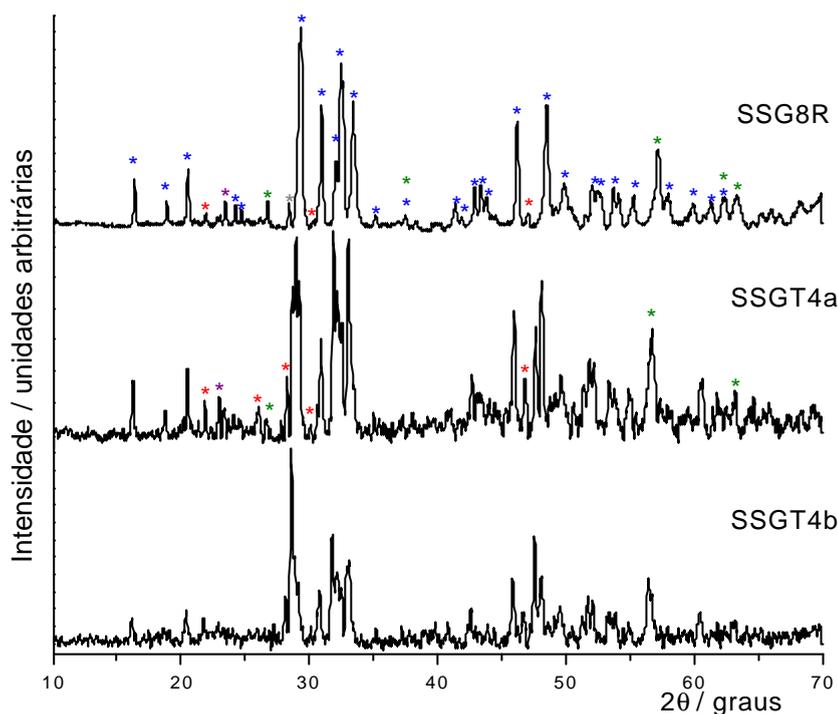


Figura IV.10 – Difratogramas de raios X obtidos das amostras dopadas com Tb^{3+} e descritas na Tabela IV.2, assim como da amostra não dopada SSG8R, Tabela IV.1, todas preparadas sob a temperatura de $1100^{\circ}C$. Através de comparação com os valores de d_{hkl} da literatura (Tabela IV.3), fez-se a identificação das fases, indicadas em cada caso por um asterístico de cor azul (Gd_2SiO_5 monoclinico), vermelha ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, estrutura hexagonal do tipo apatita), cinza (Gd_2O_3 , monoclinico), roxo (SiO_2 tridimita e cristobalita) e verde (Gd_2O_2S , hexagonal). Estes difratogramas foram obtidos com tempo de integração de 3 s.

Neste caso, a utilização de atmosfera inerte também não resulta em melhoras significativas do material obtido. Por outro lado, é possível observar que na presença do dopante Tb^{3+} há uma intensificação das reflexões atribuídas a fase hexagonal do tipo apatita com relação à amostra não dopada e às amostras dopadas com Eu^{3+} . Neste caso, a possibilidade da presença de espécies do tipo Tb^{4+} na estrutura para manter a eletronegatividade do sistema pode estar favorecendo a formação das vacâncias catiônicas, o que estabilizaria mais facilmente a fase do tipo apatita.

IV.4.5- Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

IV.4.5.a - Sulfetossilicato de Gadolínio

Novamente volta-se a mencionar que o composto sulfetossilicato de gadolínio, $Gd_2(SiO_4)S$, é uma proposição, portanto, não há dados específicos de espectroscopia na região do IV deste material. Dados espectroscópicos de oxiotossilicatos de terras-raras, no entanto, possuem uma vasta interpretação na literatura. Pode-se então tentar comparar as informações da literatura referentes ao oxiotossilicato com os resultados experimentais das amostras preparadas. No entanto, a diferenciação dos compostos, se for possível, deve ser feita com relação à identificação dos modos vibracionais relativos à ligação Gd-O ou Gd-S, pois na formação do sulfetossilicato o íon sulfeto não participa das ligações relativas ao grupo silicato. No entanto, Gd-O ou Gd-S apresentam vibrações de difícil detecção.

De acordo com Lazarev, 1972, oxiotossilicatos de elementos terras-raras foram estudados e divididos em três grupos, dentro dos quais o número de bandas no espectro permanece constante, enquanto as frequências variam ao passar-se de um cátion para outro. Na Figura IV.11 estão representados os espectros individuais representativos de cada um dos grupos enquanto que na Tabela IV.8 estão listadas as frequências de absorção máximas.

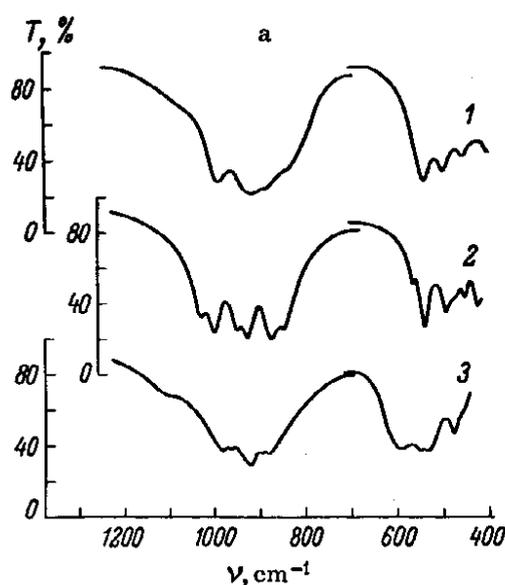


Figura IV. 11 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV de oxiotossilicatos de terras-raras (pastilhas de KBr, 5 mg): 1) $La_{0,33}(SiO_4)_6O_2$, 2) $Gd_2(SiO_4)O$, 3) $Yb_2(SiO_4)O$. (reproduzido de Lazarev, 1972).

Tabela IV.8 – Números de onda em cm^{-1} correspondentes à absorção máxima dos espectros de oxiortossilicatos de terras-raras apresentados na Fig. IV.14. (Lazarev, 1972).

tipo de estrutura				Atribuições
I	II	III		
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	$\text{Yb}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	$\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	
—	1031 v.s.	982 s.	} 980 v.s.	$\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$
990 s.	1000 v.s.	964 s.		
915 v.s.	950 v.s.	920 v.s.	938 v.s.	
889 sh.?	928 v.s.	—	—	
—	875 v.s.	889 s.	} 888 s.	
842 sh.	849 v.s.	875 s.		$\nu_{\text{s}}\text{SiO}_4$
—	—	—	—	$\nu_{\text{TR-O}^{2-}}$ δSiO_4 (e $\nu_{\text{TRO}}?$)
—	—	593 v.s.	681 v.s.	
—	566 m.	—	610 m.	
542 v.s.	540 v.s.	550 s.	571 s.	
499 v.s.	495 v.s.	553 s.	556 s.	
457 s.	477 sh.	475 s.	539 sh.	
402 s.	452 s.	454 sh.	507 v.s.	
—	427 s.	—	440 v.s.	

Notação: v.w. = muito fraca, w. = fraca, m. = média, s. = intensa, v.s. = muito intensa, sh. = ombro de uma banda intensa.

Exceto para oxiortossilicato de escândio, os compostos de todos os três grupos não mostraram absorção entre 600 e 800 cm^{-1} , o que indicou a ausência de tetraedros de silício-oxigênio condensados (ligações Si-O-Si). Das vibrações de estiramento do íon SiO_4^{4-} , o espectro dos compostos do segundo e terceiro tipos apresentaram apenas a banda da vibração triplamente degenerada, estrutura esta diferente no espectro de cada grupo de oxiortossilicatos, evidenciando características distintas consideráveis entre as estruturas destes compostos.

Ainda segundo o trabalho de Lazarev, 1972, considerando informações estruturais a partir de dados de difratometria de raios X, o primeiro tipo de oxiortossilicato por ele mencionado é isoestrutural com a apatita, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, resultando na fórmula $\text{Gd}_{9,33 \ 0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Em duas fórmulas mínimas desta composição em uma cela unitária de um cristal com simetria $\text{P}6_3/\text{m}-\frac{2}{3}_h$, seis átomos de TR pertencem à um grupo com sítio de simetria C_s , e outros $3 \frac{1}{3}$ átomos de TR estatisticamente ocupam um grupo de eixo 4 com simetria C_3 , o que garante a neutralidade elétrica da estrutura como um todo. A fórmula indicada para o oxiortossilicato do tipo I corresponde à razão molar de óxido de $\text{TR}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 7:9$.

Por outro lado, os oxiortossilicatos de ítrio e érbio, pertencentes ao terceiro grupo, oxiortossilicato de gadolínio do segundo grupo e oxiortossilicato de itérbio (tipo III) apresentados por Lazarev, 1972, possuem estruturas correspondentes à fórmula $\text{TR}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. Neste caso, a identificação das freqüências de vibração interna do ânion SiO_4^{4-} e também a explicação para a estrutura múltipla de bandas, seguiu diretamente a partir da simetria $\text{P}2_1/\text{c}-\text{C}_{2h}^5$ do cristal, existindo quatro unidades por

cela unitária. Os tetraedros SiO_4^{4-} estão situados em posições gerais, a degenerescência sendo completamente removida, e cada vibração (não degenerada) é desdobrada em quatro componentes, duas sendo ativas no espectro IV:

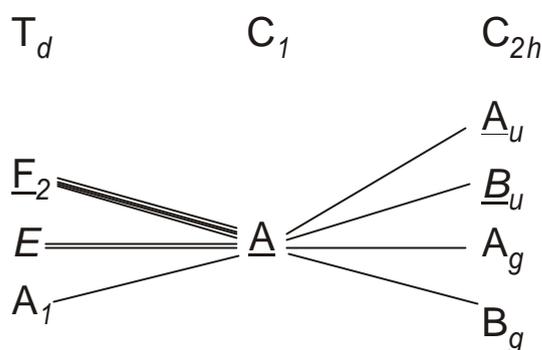


Figura IV. 12 – Tipos de simetria para as vibrações internas do ânion SiO_4^{4-} . As simetrias ativas no espectro IV estão grifadas. (reproduzido de Lazarev, 1972).

No intervalo de frequências estudado por Lazarev, 1972, somente o $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$ e a $\delta_{\text{as}}\text{SiO}_4$ foram observados experimentalmente; e a multiplicidade destes foi exatamente a esperada. A vibração $\nu_{\text{s}}\text{SiO}_4$ não foi intensa o suficiente para sua banda ser observada no espectro do pó, apesar do fato da estrutura, de acordo com dados de raios X, possuir tetraedros essencialmente assimétricos. (A redução na distância entre os três componentes $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$, formados como um resultado da remoção da degenerescência, indo dos silicatos do tipo $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ para silicatos com cátions maiores (Nd^{3+} e La^{3+}), provavelmente indica uma redução de sua assimetria).

Na Figura IV.13 estão representados os espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos dos produtos dos testes de preparação de sulfetossilicato de gadolínio descritas na Tabela IV.1. Também estão nesta Figura os espectros de sílica aquecida à 1200°C e caracterizada como cristobalita por difratometria de raios X, para efeito de comparação, assim como uma amostra de óxido de gadolínio preparada a partir de hidroxicarbonato (OG8, Tabela II.2). Na sílica observa-se uma banda larga entre 1400 e 800 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}\text{SiO}$ e $\text{SiO}(\text{Si})$, e bandas mais estreitas com máximos em torno de 800 , 650 e 500 cm^{-1} relativas ao $\nu_{\text{s}}\text{SiO}$, νSiO característico de cristobalita e δOsiO , respectivamente (Martines et al., 2000). Na amostra OG8, de óxido de gadolínio, observa-se modos vibracionais abaixo de 500 cm^{-1} relativos ao estiramento Gd-O , lembrando que esta amostra apresenta estrutura cúbica, e não a estrutura monoclinica detectada como contaminante nos testes de obtenção do sulfetossilicato. Na Tabela IV.9 estão listados os número de

onda de cada banda observada nos espectros das amostras de silicato e sua atribuição segundo comparação com dados de Lazarev, 1972.

Por difratometria de raios X, como discutido no item anterior, verifica-se que a amostra SSG1R apresenta características mais próximas da fase monoclinica desejada. Através da análise da Figura IV.13 e conseqüentemente da Tabela IV.9, observa-se que por espectroscopia na região do IV esta verificação é confirmada. Para as amostras SSG1 e SSG1R detecta-se uma banda desdobrada na região de 1400 a 800 cm^{-1} atribuída ao $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$ e com o número de componentes característicos de oxioortossilicato com estrutura monoclinica, segundo comparação com dados de Lazarev, 1972. Já as demais amostras apresentam uma banda larga na mesma região, com forma e desdobramentos não tão bem definidos, que se assemelha mais a compostos do tipo apatita e também podem ter contribuição da banda característica de sílica relativa ao $\nu_{\text{s}}\text{SiO}$ e $\text{SiO}(\text{Si})$. Como nestas amostras a presença de outras fases detectadas por DRX são mais pronunciadas, era esperado que seu espectro no IV apresentasse dificuldades de interpretação. Na região abaixo de 800 cm^{-1} praticamente todas as vibrações características da δSiO_4 são observadas para a amostra SSG1R com correspondência à estrutura monoclinica. As demais, assemelhando-se mais a bandas típicas da estrutura apatita, apresentam também vibrações fracas entre 715 e 760 cm^{-1} , cuja atribuição fica prejudicada devido à diversidade de fases presentes. No entanto, como nesta região não é esperada a observação de vibrações relacionadas aos diferentes tipos de silicato de gadolínio, pode-se sugerir que estas bandas fracas sejam contribuição de estiramentos Si-O relativos à sílica presente como contaminante.

É interessante destacar também, que, quase todos os modos vibracionais observados para a amostra SSG1R estão deslocados para energia maior com relação aos dados apresentados por Lazarev, 1972. Este fato é um indicativo de que o sistema estudado possui diferenças com relação ao oxioortossilicato apresentado na literatura, devido provavelmente à presença de fases espúrias no sistema.

Tabela IV.9 – Números de onda em cm^{-1} correspondentes à absorção máxima dos espectros dos produtos dos testes de preparação de sulfetossilicato de gadolínio descritos na Tabela III.3. Também incluiu-se valores de oxiortossilicatos de terras-raras apresentados por Lazarev, 1972.

Lazarev, 1972		produtos obtidos								atrib.
$\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	SSG1	SSG1R	SSG2	SSG2R	SSG3	SSG3R	SSG4	SSG4R	
—	1031 v.s.	1211	1222			1216		1320		
990 s.	1000 v.s.	1124	1132	1010		1132		1216		
915 v.s.	950 v.s.	1065	1022	953	1022	1009		1126		$\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$
889 sh.?	928 v.s.	1010		874	964	944	997	1003	1006	
—	875 v.s.	948	951		893	873	919	912	951	
—	849 v.s.	874	880					873	873	
842 sh.	—									$\nu_{\text{s}}\text{SiO}_4$
—	—			715	731	756		737	737	
—	566 m.	672	674							
542 v.s.	540 v.s.	565	621	578			569	576	582	} δSiO_4 (e νTRO ?)
499 v.s.	495 v.s.	490	563	528	550	550	530	531	524	
457 s.	477 sh.		495	423	478	491				
402 s.	452 s.					430	433	440	446	
—	427 s.		430							

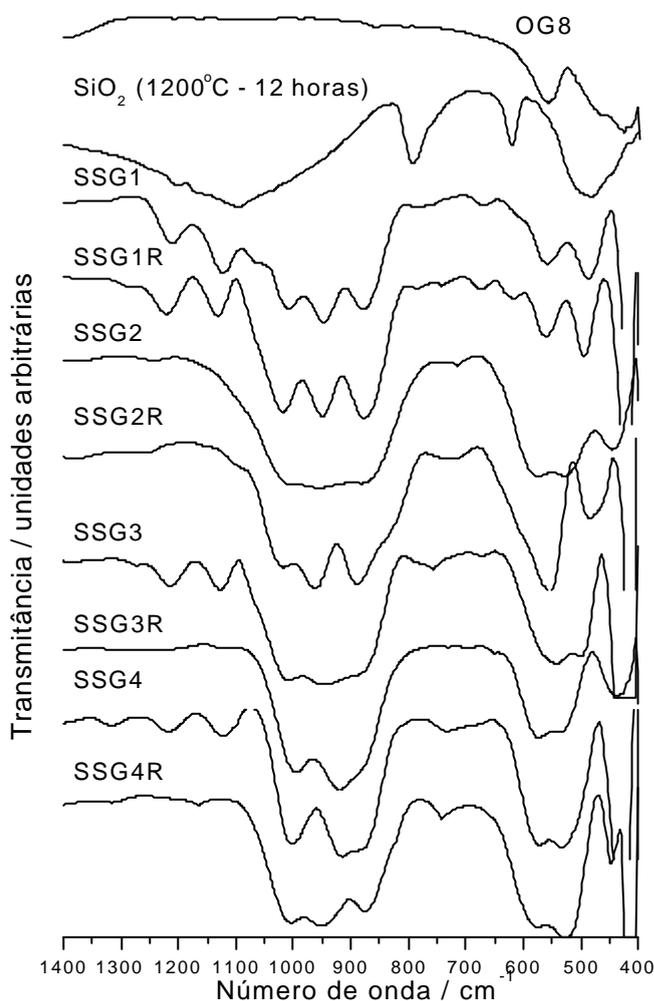


Figura IV. 13 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos dos produtos dos testes de preparação de sulfetossilicato de gadolínio descritos na Tabela IV.1.

A amostra SSG7R por DRX foi caracterizada como sendo uma mistura das fases oxioortossilicato de gadolínio com estrutura hexagonal do tipo apatita ($Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$) e oxissulfeto de gadolínio (Gd_2O_2S), portanto seu espectro no IV pode ser utilizado como um indicativo para a análise destas duas fases. Na Figura IV.14 tem-se a comparação do espectro no IV desta amostra SSG7R com uma amostra de oxissulfeto de gadolínio não dopada (OSG8R). Observa-se que nas regiões entre 800 e 1100 cm^{-1} e em torno de 600 cm^{-1} o oxissulfeto não apresenta modos vibracionais ativos no IV, portanto as bandas detectadas nesta mesma região na amostra SSG7R são atribuídas aos modos vibracionais do grupo silicato ou ligações Gd-O.

Desta forma, na Figura IV.15.a, novamente representou-se o espectro no IV da amostra SSG7R juntamente com aqueles das amostras obtidas da mistura de oxissulfeto e sílica às diferentes temperaturas (SSG1R, SSG2R, SSG3R e SSG4R preparadas à 1100°C , 1450°C , 1300°C e 1200°C respectivamente). E na Figura IV.15.b estão representados os espectros obtidos de todas as amostras não dopadas preparadas à temperatura de 1100°C . Na Tabela IV.10 estão listadas as atribuições das bandas observadas nos espectros mencionados.

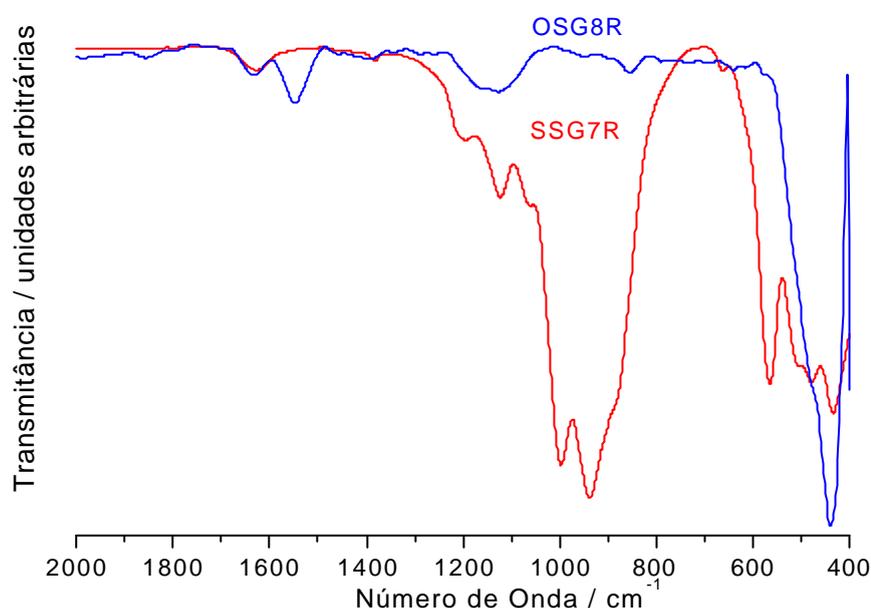


Figura IV. 14 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV do produto obtido da mistura de óxido de gadolínio e sílica comerciais à temperatura de 1100°C , atmosfera de H_2S , SSG7R, e para uma amostra de oxissulfeto de gadolínio, OSG8R (Capítulo III).

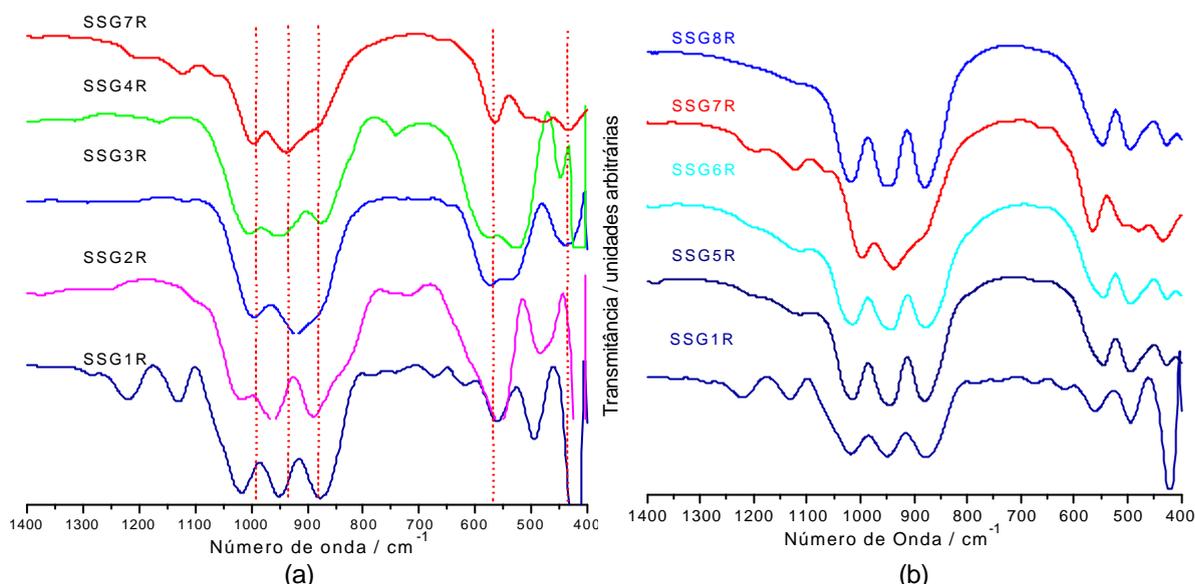


Figura IV. 15 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV (a) dos produtos obtidos a partir da mistura de oxissulfeto e sílica às diferentes temperaturas (SSG1R, SSG2R, SSG3R e SSG4R a 1100°C, 1450°C, 1200°C e 1300°C respectivamente) mais a amostra obtida da mistura dos óxidos comerciais (SSG7R); (b) das amostras não dopadas, preparadas a 1100°C, todas descritas na Tabela IV.1

Tabela IV.10 – Números de onda em cm⁻¹ correspondentes à absorção máxima dos espectros dos produtos dos testes de preparação de sulfetossilicato de gadolínio descritos na Tabela III.3. Também incluiu-se valores de oxiortossilicatos de terras-raras apresentados por Lazarev, 1972.

Lazarev, 1972		produtos obtidos								atrib.
La _{9,33} (SiO ₄) ₆ O ₂	Gd ₂ (SiO ₄)O	SSG1R	SSG2R	SSG3R	SSG4R	SSG5R	SSG6R	SSG7R	SSG8R	
—	—	1222				1200	1205	1207		} v _{as} SiO ₄
—	1031 v.s.	1132				1118	1116	1124		
990 s.	1000 v.s.	1022	1022		1006	1013	1016	1064	1046	
915 v.s.	950 v.s.			997				995		
889 sh.?	928 v.s.	951	964		951	945	945	938	948	
—	875 v.s.	880	893	919	873	877	877	877	880	
842 sh.	849 v.s.									} v _s SiO ₄
—	—		731		737					} vTR-O
—	—	674						660		
—	566 m.	621								} δSiO ₄ (e vTRO?)
542 v.s.	540 v.s.	563		569	582			563	547	
499 v.s.	495 v.s.		550	530	524	547	547	508	492	
457 s.	477 sh.		478		446	492	492	477		
402 s.	452 s.									
—	427 s.	430		433		425	424	430	424	

Através da comparação entre os espectros obtidos, observa-se que as amostras preparadas a partir de oxissulfeto e sílica sob a temperatura de 1100°C apresentam posições de bandas e desdobramentos distintos da amostra SSG7R, a qual foi preparada a partir da reação entre óxido de gadolínio e sílica a 1100°C, condição esta que resulta predominantemente em oxiortossilicato com fase do tipo da apatita. Portanto, esta comparação sugere que a presença de grupos silicato nos produtos a partir de oxissulfeto e de sílica sob a temperatura de 1100°C são

característicos do composto Gd_2SiO_5 , e não da fase com estrutura do tipo da apatita. Para confirmar esta observação, mediu-se o espectro no IV de uma amostra preparada por Flor, 1998, onde se partiu de uma mistura 1:1 dos óxidos comerciais e reagiu-se a $1450^\circ C$, 30 h, sob atmosfera de argônio. Esta amostra foi caracterizada por DRX e identificou-se a fase oxioortossilicato de gadolínio, Gd_2SiO_5 , com estrutura monoclinica. Na Figura IV.16 estão os espectros das amostras SSG7R e SSG8R juntamente com o espectro desta amostra caracterizada como Gd_2SiO_5 , fase monoclinica. Verifica-se que a posição e o formato das bandas do oxioortossilicato são idênticos ao da amostra SSG8R, e diferem da amostra SSG7R, portanto mais uma evidência da maior presença de grupos silicatos característicos do composto Gd_2SiO_5 e não da fase $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ na amostra preparada a partir de oxissulfeto e sílica a $1100^\circ C$. Estes dados são confirmados pelo refinamento da estrutura da amostra SSG8R através do método de Rietveld, onde se verifica que a fase majoritária é aquela com estrutura semelhante ao Gd_2SiO_5 , estrutura monoclinica. Quanto à presença do íon sulfeto ao invés do íon óxido nas amostras preparadas, comparando-se os espectros da Figura IV.16, como o estiramento Gd-O não é detectável em oxioortossilicatos de gadolínio, fica prejudicada qualquer conclusão neste sentido. A ausência de deslocamentos nos modos vibracionais da amostra caracterizada como Gd_2SiO_5 com relação a amostra SSG8R não é suficiente para indicar a não formação do composto sulfetossilicato. Se houvesse a formação de tiossilicato, no entanto, seria muito mais fácil a observação de deslocamentos e caracterização de sua presença na região entre 1000 e 800 cm^{-1} .

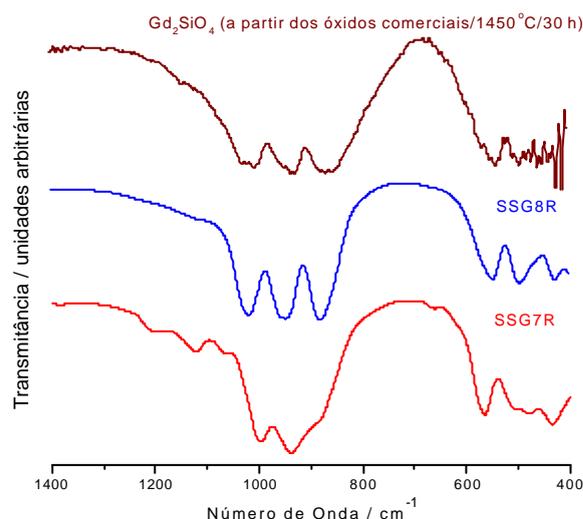


Figura IV. 16 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV da amostra SSG8R, obtida a partir da mistura de oxissulfeto e sílica à temperatura de $1100^\circ C$, da amostra obtida da mistura dos óxidos comerciais, SSG7R e de uma amostra preparada por Flor, 1998, obtida dos óxidos comerciais a $1450^\circ C$, 30 h, sob atmosfera de argônio.

IV.4.5.b – Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

Os espectros na região do IV das amostras de silicato dopado preparadas a partir da reação entre de oxissulfeto de gadolínio e sílica comercial ou esférica estão representados na Figura IV.17.

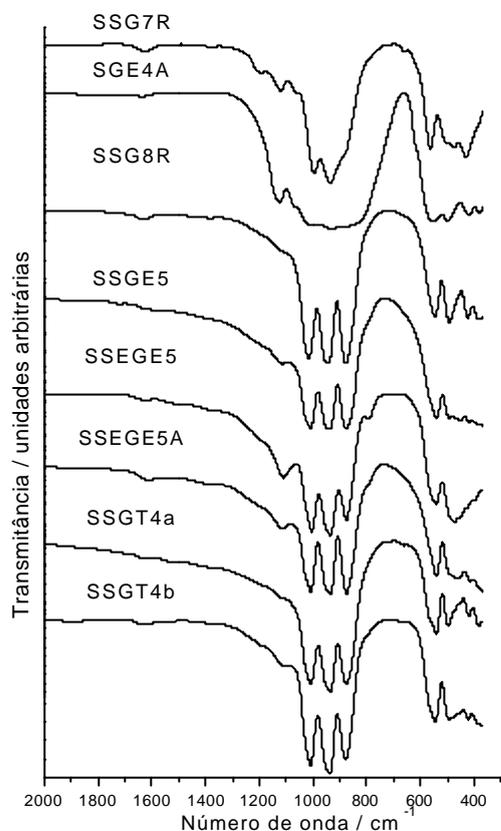


Figura IV. 17 - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos produtos obtidos a partir da reação de oxissulfeto dopado e sílica a 1100°C descritas na Tabela IV.2, assim como das amostras não dopadas SSG7R e SSG8R, Tabela IV.1.

Observa-se nos espectros da Figura IV.17 que os modos vibracionais detectados nas amostras dopadas são mais compatíveis com aqueles da amostra caracterizada como oxioortossilicato monoclinico, SSG8R, com exceção da amostra SGE4, cujo espectro assemelha-se mais àquele da amostra SSG7R caracterizada por DRX com sendo uma mistura de oxissulfeto e oxioortossilicato de gadolínio com estrutura do tipo da apatita. A amostra SGE4, também por DRX, é uma mistura de fases com predomínio da fase hexagonal do tipo apatita.

IV.4.6- Espectroscopia Raman Pontual

Para complementação da caracterização dos materiais preparados a partir da reação de oxissulfeto ou óxido de gadolínio e sílica, obteve-se espectros Raman pontuais destas amostras. Para auxiliar na interpretação destes espectros foram feitas medidas semelhantes para algumas amostras de hidroxicarbonato, óxido e oxissulfeto de gadolínio apresentadas nos capítulos anteriores, assim como uma amostra do enxofre utilizado nas preparações. Também se obteve espectros Raman da amostra de oxiortossilicato de gadolínio com estrutura monoclinica preparada por Flor, 1998.

Na Figura IV.19 estão os espectros das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio (HG9), óxido de gadolínio (OG8R), enxofre em pó (S_8), mistura das fases oxissulfato e oxissulfeto de gadolínio (OSGT5), oxissulfeto de gadolínio (OSG6), mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio (OSG6R), oxissulfeto de gadolínio (OSG7R) e oxissulfeto de gadolínio dopado com 4% de Eu^{3+} . (OSGE4aR). As atribuições dos modos vibracionais observados indicadas na Figura IV.19 são baseadas nos números de onda característicos dos grupos carbonato e sulfato apresentados no Capítulos I, Tabelas I.9 a I.11, Capítulo III, Tabela III.9, e na Tabela IV.11. Nesta Tabela IV.11 estão os dados da literatura relativos à molécula do tipo Z_2XY_2 e na Figura IV.19 tem-se as principais regiões onde os modos vibracionais de compostos de enxofre e haletos são observados.

Tabela IV.11 – Números de onda em cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais na região do IV para moléculas do tipo Z_2XY_2 (Nakamoto, 1970).

molécula	$n_1(A_1)$	$n_2(A_1)$	$n_3(A_1)$	$n_4(A_1)$	$n_5(A_2)$	$n_6(B_1)$	$n_7(B_1)$	$n_8(B_2)$	$n_9(B_2)$
Z_2XY_2	$\nu(XY)$	$\nu(XZ)$	$\delta(YXY)$	$\delta(ZXZ)$	$\rho_i(XY_2)$	$\nu(XY)$	$\rho_w(XY_2)$	$\nu(XZ)$	$\rho_i(XY_2)$
O_2SY_2	$\nu(SY)$	$\nu(SO)$	$\delta(YSY)$	$\delta(OSO)$	$\rho_i(SY_2)$	$\nu(SY)$	$\rho_w(SY_2)$	$\nu(SO)$	$\rho_i(SY_2)$
O_2SF_2	848	1269	544	545	360	885	545	1502	386
O_2SCl_2	405	1182	218	560	388	362	380	1414	282

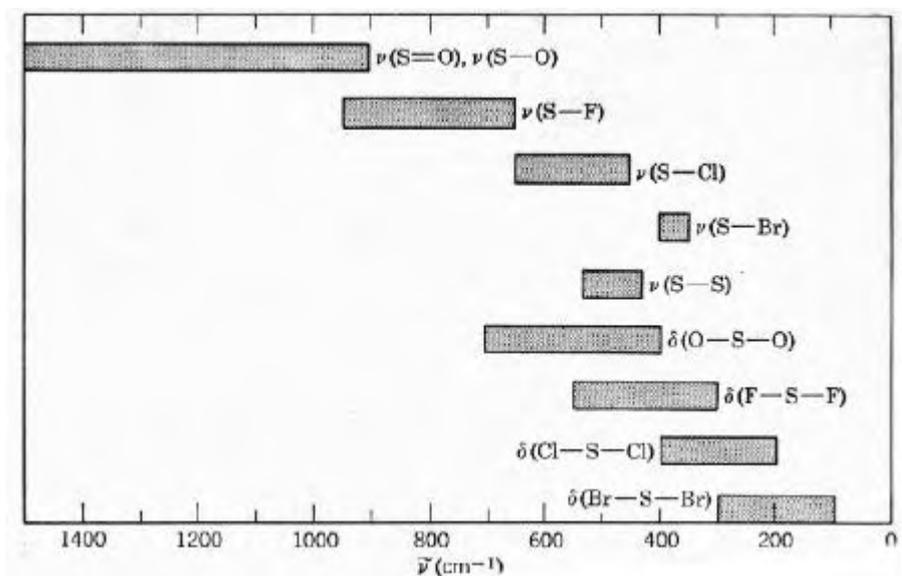


Figura IV.18 – Regiões características de compostos contendo enxofre e haletos, reproduzida de Nakamoto, 1970.

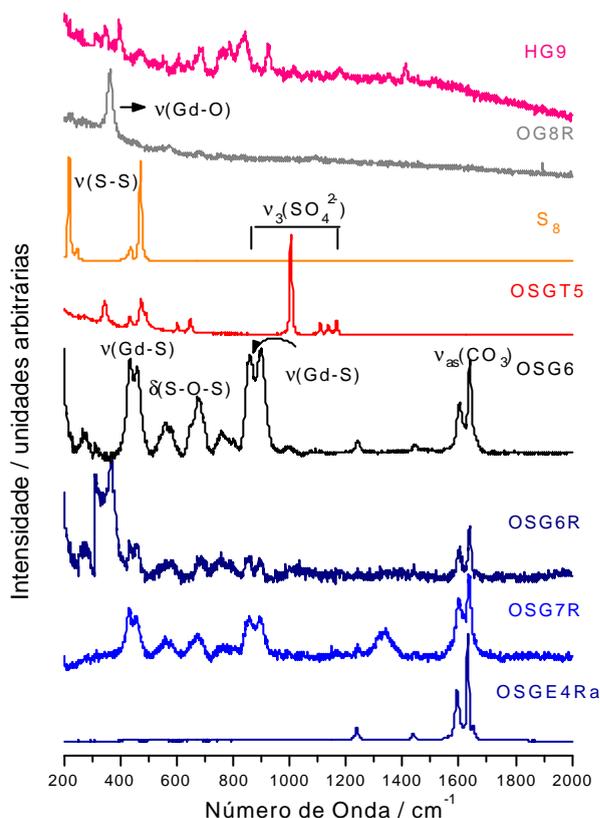


Figura IV. 19 - Espectros Raman pontuais de: hidroxicarbonato de gadolínio (HG9), óxido de gadolínio (OG8R), enxofre em pó (S_8), mistura das fases oxissulfato e oxissulfeto de gadolínio (OSGT5), oxissulfeto de gadolínio (OSG6), mistura das fases óxido e oxissulfeto de gadolínio (OSG6R), oxissulfeto de gadolínio (OSG7R) e oxissulfeto de gadolínio dopado com 4% de Eu^{3+} (OSGE4aR).

Na Figura IV.20 estão os espectros Raman das amostras SSG7R, uma amostra de oxissulfeto, OSG6, e Gd_2SiO_5 , estrutura monoclinica, preparado por Flor, 1998.

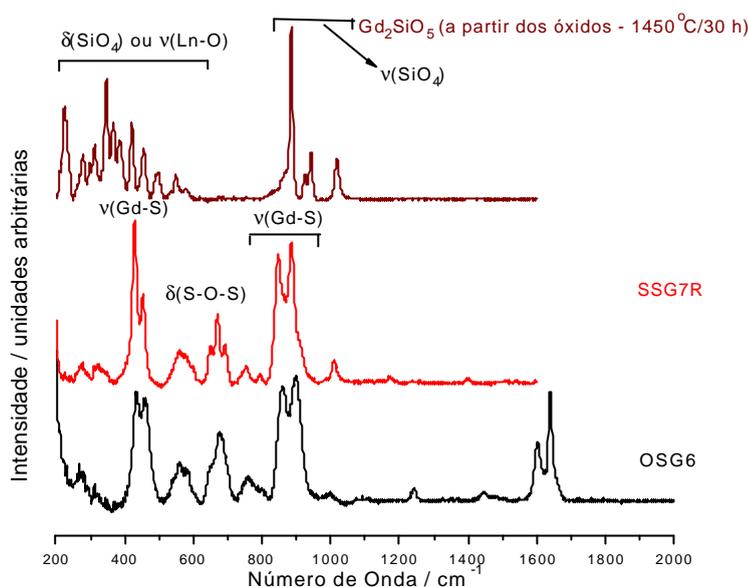


Figura IV. 20 - Espectros Raman pontuais de: Gd_2SiO_5 , monoclinico, preparado por Flor, 1998, amostra SSG7R, preparada a partir da mistura dos óxidos comerciais em atmosfera de H_2S e na temperatura de $1100^\circ C$, e uma amostra de oxissulfeto de gadolínio, OSG6.

Observa-se na Figura IV.20, que a amostra SSG7R também apresenta bandas coincidentes com as da amostra de oxissulfeto, OSG6, muito mais evidentes aqui do que por espectroscopia no IV, confirmando a presença desta fase detectada também por DRX. Na região entre 800 e 1000 cm^{-1} , no entanto, tanto o grupo Gd-S do oxissulfeto de gadolínio quanto o grupo SiO_4 do silicato de gadolínio com estrutura do tipo da apatita apresentam vibrações, o que dificulta sua diferenciação. Já o silicato de estrutura monoclinica apresenta bandas intensas somente em suas regiões características. Apesar da identificação prejudicada das bandas relativas ao ânion silicato da fase com estrutura do tipo apatita na amostra SSG7R, só o fato da presença de oxissulfeto nesta amostra já confirma a formação de oxioortossilicato com deficiência catiônica.

Na Figura IV.21.a tem-se a comparação dos espectros Raman pontuais das amostras preparadas sob diferentes temperaturas a partir de oxissulfeto e sílica com as amostras SSG7R e Gd_2SiO_4 , estrutura monoclinica. Pode-se observar que somente a amostra preparada a $1100^\circ C$ e atmosfera de ar (SSG8R) apresenta modos vibracionais idênticos ao espectro de Gd_2SiO_5 . Na amostra SSG1R, também preparada a $1100^\circ C$, mas em atmosfera de vapor de enxofre e tempo menor de aquecimento, a região acima de 800 cm^{-1} apresenta inversões de intensidade e presença de bandas extras com relação à amostra Gd_2SiO_5 . Nas demais, verifica-se que a utilização de atmosfera contendo vapor de enxofre favorece a permanência da fase oxissulfeto, identificada através das bandas relativas ao estiramento Gd-S e deformação S-O-S em torno de 420 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , respectivamente. As amostras

SSG4R e SSG3R também apresentam uma banda atribuída ao estiramento Gd-O em torno de 340 cm^{-1} , indicando a presença de óxido de gadolínio, a qual já não foi detectada na amostra SSG2R. Portanto acima de 1100°C , e em atmosfera de vapor de enxofre, as fases óxido e oxissulfeto tendem a permanecer, levando a uma deficiência catiônica no silicato, favorecendo também a formação da fase apatita identificada anteriormente por DRX e IV.

Na Figura IV.21.b, através da análise do espectro Raman da amostra OSGT5R caracterizada como sendo oxissulfato de gadolínio, pode-se por comparação atribuir todas as bandas observadas no espectro da amostra SSG1R. Desta forma, fica evidente que na temperatura de 1100°C e sob atmosfera de vapor de enxofre, ocorrer a formação do silicato, mas a presença de enxofre favorece a presença de oxissulfato ou espécies similares, sem mencionar a contaminação com carbonato. Nas amostras preparadas sob atmosfera de ar, não são observadas as vibrações características de sulfato, e na amostra SSG8R, que foi obtida com maior tempo de aquecimento, nem a banda relativa ao grupo carbonato é detectada.

Desta forma, confirma-se por espectroscopia Raman que as melhores condições de preparação de oxioortossilicato de gadolínio a partir de oxissulfeto e sílica é a temperatura de 1100°C , 30 horas, sob atmosfera de ar, para resultar em um produto sem a presença de espécies como carbonato, sulfato ou oxissulfeto.

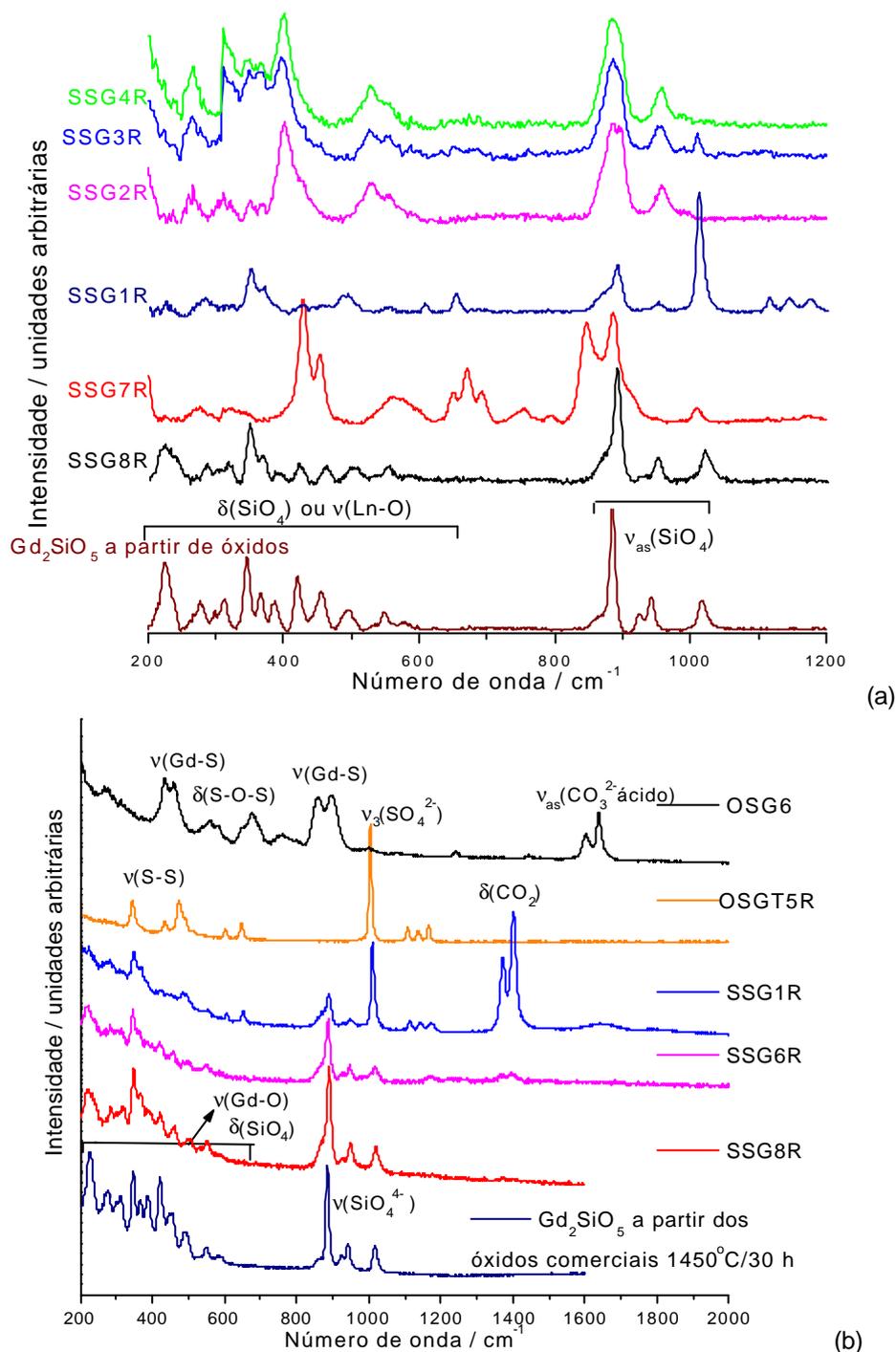


Figura IV. 21 - Espectros Raman pontuais (a) dos produtos obtidos da mistura de oxissulfeto e sílica às diferentes temperaturas (SSG8R, SSG2R, SSG3R e SSG4R a 1100°C, 1450°C, 1200°C e 1300°C respectivamente) mais a amostra obtida a partir da mistura dos óxidos comerciais (SSG7R) e a amostra de Gd_2SiO_5 estrutura monoclinica obtido por Flor, 1998, e (b) da amostra OSG6, caracterizada como oxissulfeto de gadolínio, amostra OSGT5R, caracterizada como oxissulfato de gadolínio dopado com Térbio, e dos produtos SSG1R, SSG6R e SSG8R obtidos da mistura de oxissulfeto e sílica a temperatura de 1100°C sob atmosfera de vapor de enxofre, e ao ar, 30 horas, respectivamente.

IV.4.7- Espectroscopia de Luminescência no UV-vis (EL)

A caracterização das amostras preparadas a partir de oxissulfeto e sílica descrita nos itens anteriores é fundamental para o estabelecimento das condições de obtenção das amostras de silicato dopado. Por difratometria de raios X observa-se que o produto obtido a partir da reação destes compostos a 1100°C apresenta predominância da fase monoclinica característica de oxiortossilicato de gadolínio. Por espectroscopia na região do IV e Raman, além da confirmação dos resultados de DRX, verifica-se que a preparação deve ser feita preferencialmente em atmosfera inerte ou ao ar para evitar a contaminação do silicato obtido com sulfato, carbonato ou oxissulfeto. Desta forma, na obtenção de amostras dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} foram utilizadas as condições consideradas mais adequadas, 1100°C, 30 horas, atmosfera de ar ou inerte. A espectroscopia de luminescência dos compostos dopados é um tipo de caracterização que pode auxiliar na investigação da formação ou não de sulfetossilicato utilizando as propriedades de sonda do íon Eu^{3+} , assim como na avaliação da qualidade óptica do material produzido.

Na Tabela IV.2 tem-se a descrição completa das amostras dopadas com Eu^{3+} e com Tb^{3+} obtidas, variando-se a atmosfera reacional e todas na mesma concentração (4%). Também se preparou amostras com 3 e 5% para estudos qualitativos de supressão da luminescência por concentração neste sistema.

IV.4.7.a – Silicato de Gadolínio dopado com Eu^{3+}

Na Figura IV.22 tem-se os espectros de excitação das amostras de silicatos preparadas a partir de oxissulfeto e sílica dopadas com 4% de Eu^{3+} em atmosfera de argônio e de ar. Observa-se que os espectros são idênticos, tanto em posição de energia das transições do íon Eu^{3+} assim como de intensidade de emissão. Deve-se lembrar que a comparação entre as intensidades é qualitativa, já que se mantiveram as mesmas condições de medida dos espectros, tais como fendas dos monocromadores, incremento e comprimento de onda de emissão, mas não se fez nenhum controle de quantidade de amostra e granulometria do pó. Verifica-se então que ambas atmosferas utilizadas resultam em compostos com as mesmas propriedades ópticas.

Ainda considerando a Figura IV.22, na região de alta energia, abaixo de 300 nm, observa-se o início de uma banda larga provavelmente devido à transferência de carga $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$. Como nenhuma outra banda é observada na região em torno de 330 nm, onde normalmente situa-se a banda de transferência de carga $\text{S}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$,

conclui-se que não há sobra da fase oxissulfeto nestas duas amostras obtidas nestas condições, confirmando dados de DRX, e também não dá indícios da formação da ligação entre o íon sulfeto e o íon gadolínio, resultando no sulfetossilicato.

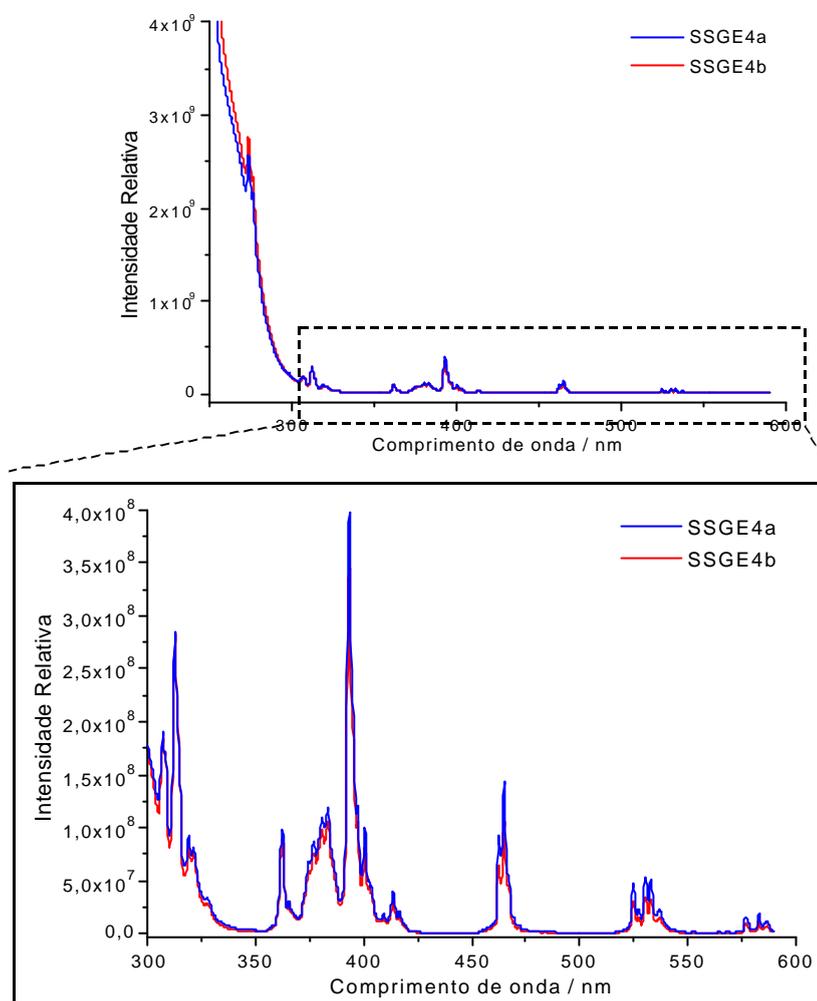


Figura IV. 22 - Espectros de excitação das amostras SSGE4a e SSGE4b fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , 614 nm, à temperatura ambiente.

Na Figura IV.23 estão os espectros de emissão das amostras SSGE4a e SSGE4b, onde também se pode observar que são idênticos em termos de posição de energia e de intensidade das transições.

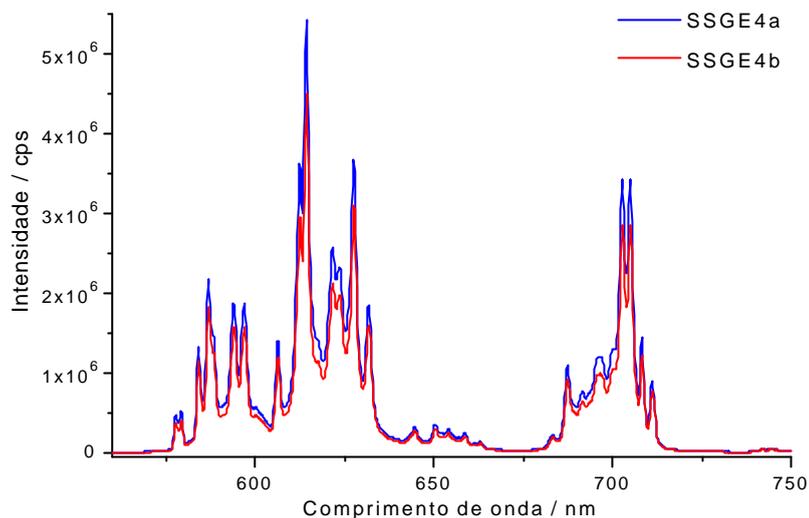


Figura IV. 23 - Espectros de emissão obtidos da amostra SSGE4a e SSGE4b fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7F \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} , 393,3 nm, à temperatura ambiente.

Na Figura IV.24, por sua vez, tem-se o espectro de excitação da amostra SGE4 preparada a partir da reação dos óxidos a 1450°C, 30 h. Esta amostra apresenta uma mistura de fases, com predomínio do oxiorrossilicato com estrutura hexagonal do tipo apatita, como apresentado nos resultados de DRX. Nesta Figura IV.24 está incluído o espectro de excitação da amostra SSGE4a, preparada a partir de oxissulfeto e sílica também sob atmosfera de ar. As transições características do íon Eu^{3+} e Gd^{3+} observadas são idênticas nas duas amostras consideradas nesta Figura.

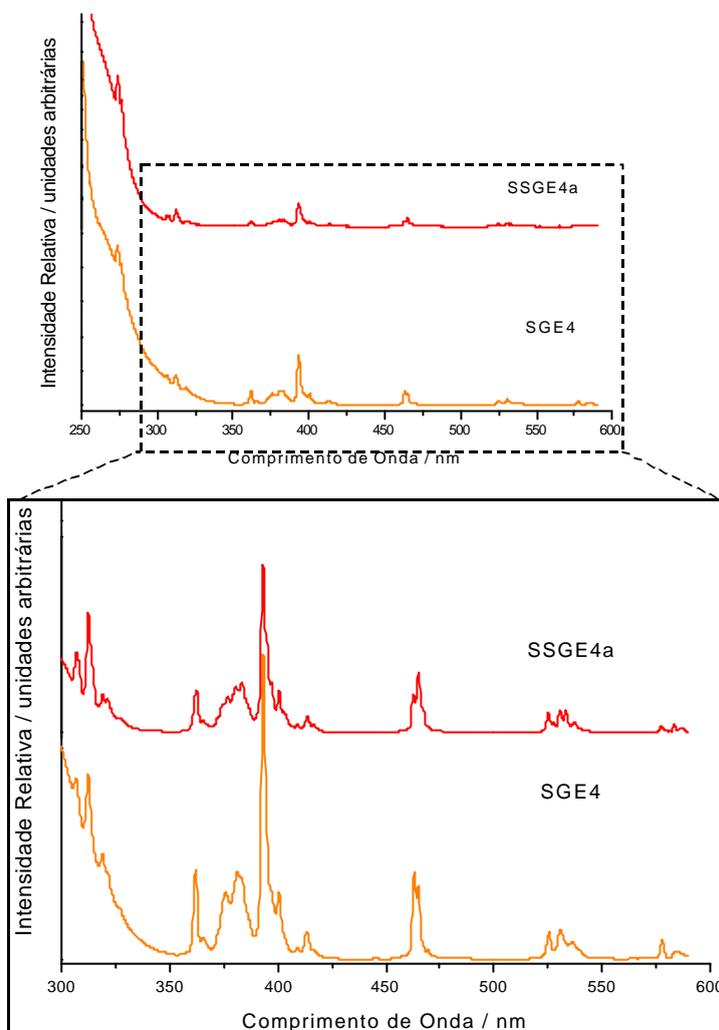


Figura IV. 24 - Espectros de excitação das amostras SSGE4a e SGE4 fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , 614 nm, à temperatura ambiente.

Já nos espectros de emissão destas amostras SGE4 e SSGE4a, representados na Figura IV.25, algumas diferenças são verificadas. As transições observadas no espectro da amostra SGE4 são mais alargadas, ou seja, menos resolvidas, do que no espectro da amostra SSGE4a. Este comportamento é esperado, já que a fase majoritária da amostra SGE4 é a hexagonal do tipo apatita, e o íon Eu^{3+} na presença de estrutura com deficiências catiônicas e outros tipos de defeitos tem suas transições alargadas pela alta possibilidade de sítios a serem ocupados. A amostra SSGE4a, por sua vez, apresenta a fase oxioortossilicato de estrutura monoclinica como fase predominante, portanto com basicamente os dois sítios de coordenação 7 e 9 previstos nesta estrutura para serem ocupados pelo dopante, além das fases presentes como contaminante em menor proporção. Na região onde se observa a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ao ampliar-se, como observado nesta Figura IV.25, verifica-se que no caso da amostra SSGE4a há um desdobramento, que pode ser devido à ocupação dos dois sítios previstos, de coordenação 7 e 9, ou

a contribuição do íon Eu^{3+} ocupando sítios de fases contaminantes. Em termos de intensidade de luminescência, a amostra a partir de oxissulfeto apresenta uma intensidade um pouco menor do que a outra, no entanto esta comparação é apenas qualitativa.

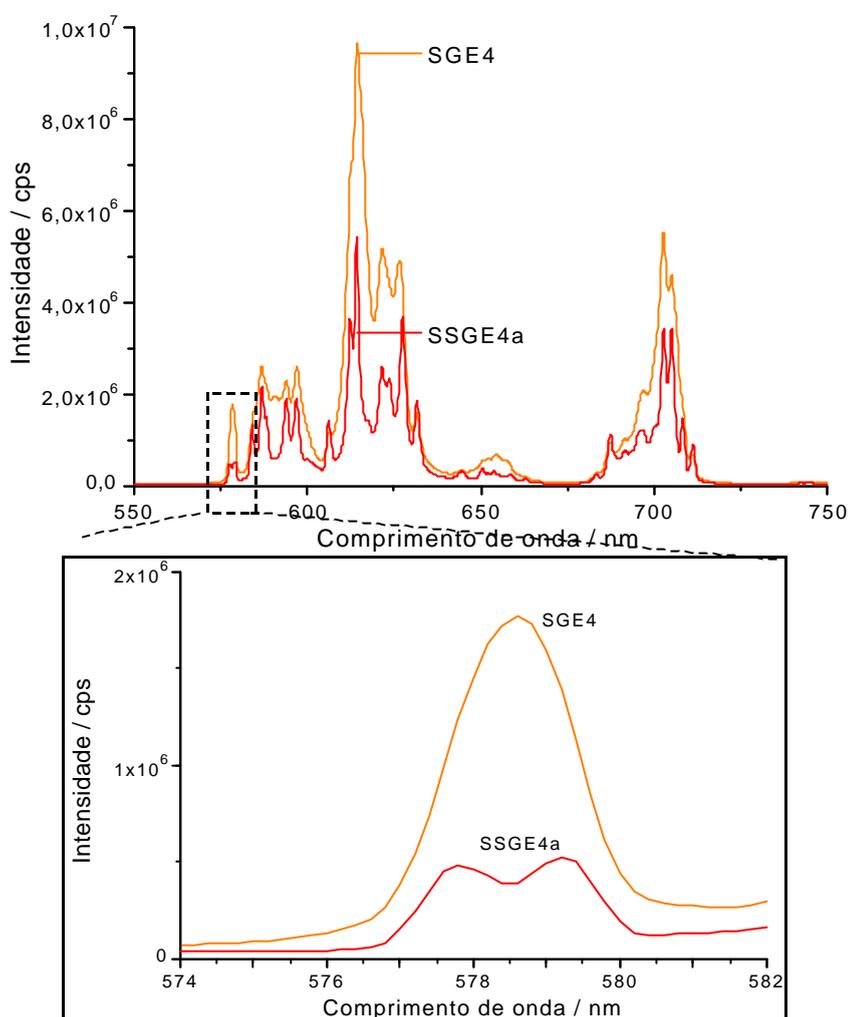


Figura IV. 25 - Espectros de emissão obtidos das amostras SSGE4a e SGE4 fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , 393,3 nm, à temperatura ambiente.

Para investigação um pouco melhor dos diferentes sítios observados na amostra SSGE4a, fez-se espectros selecionando-se diferentes comprimentos de onda na tentativa de separação destes sítios à temperatura ambiente. Na Figura IV.26 tem-se os espectros de emissão fixando-se o comprimento de onda nas duas 0-0 observadas na amostra SSGE4a. É possível distinguir três posições distintas de emissão na região onde se atribui a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, em 611,2, 612,2 e 614 nm. Comparando-se com resultados anteriores de amostras de óxido de gadolínio, estas quando dopadas com Eu^{3+} apresentam a emissão mais intensa em torno de 610 nm. Uma das atribuições, então, seria que as linhas observadas em 611 e 612 podem ser devido à presença de óxido no sistema. No entanto, segundo trabalho de

Hölsa, et al., 1986, e Simoneti, 1996, o íon Eu^{3+} em oxioortossilicato de gadolínio com estrutura monoclinica apresenta uma série de linhas na região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ relativas aos dois sítios possíveis. Também no trabalho de Simoneti, 1996, foi estudada a emissão de Eu^{3+} em oxioortossilicato com estrutura do tipo apatita. Na Tabela IV.12 estão apresentados os valores de energia para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2}$ determinados pelas referências citadas.

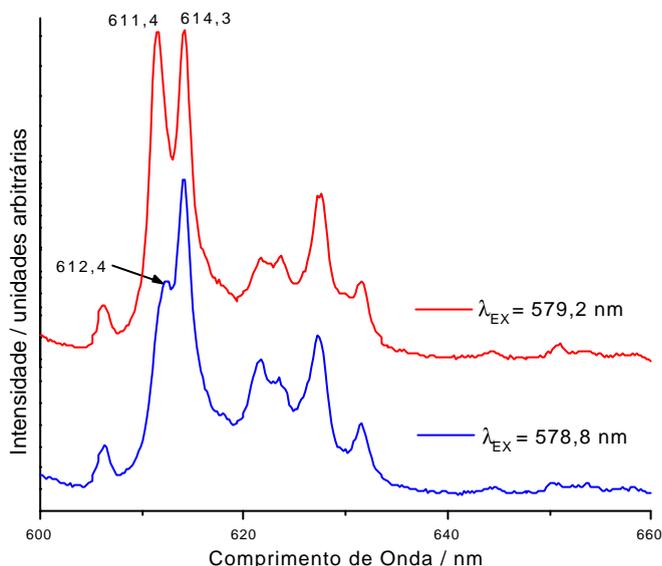


Figura IV. 26 - Espectros de emissão obtidos da amostra SSGE4a variando-se comprimento de onda de excitação nas posições correspondentes à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} desdobrada em 579,2 e 578,8 nm, na região da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Tabela IV. 12 – Valores e atribuições das bandas dos espectros de emissão de Eu^{3+} nos compostos Gd_2SiO_5 e $\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ apresentados por Hölsa et al., 1986 e Simoneti, 1996.

transição	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$				$\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$
	Hölsa et al., 1986		Simoneti, 1996		Simoneti, 1996
	Energia / cm^{-1}/nm		Energia / cm^{-1}/nm		Energia / cm^{-1}/nm
	Sítio A (NC 7)	Sítio B (NC 9)	Sítio A (NC 7)	Sítio B (NC 9)	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	17303/577,9	17253/579,6	17313/577,6	17265/579,2	17313/577,6 e 17286/578,5
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	16492/606,3	16328/612,4	16626/601,5	16662/600,2	16503/606,0
	16474/607,0	16291/613,8	16501/606,0	16332/612,3	16337/612,1
	16276/614,4	16279/614,3	16289/613,9	16195/617,5	16288/613,9
	15932/627,7	16184/617,9	15941/627,3	16093/621,4	16096/621,3
	15819/632,2	16086/621,7	15832/631,6	16040/623,4	16044/623,3
		16032/623,8			15945/627,2
				15840/631,3	

Comparando-se os dados da Tabela IV.12 com os valores de energia observados para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, Figura IV.26, verifica-se que também Eu^{3+} no sistema oxioortossilicato pode apresentar linhas em 611 e 612 nm. Portanto não é possível neste caso fazer uma atribuição precisa da origem destas emissões, mas sim verificar que elas podem tanto ser resultantes da contribuição da emissão do

íon Eu^{3+} em sítios do oxiorrossilicato como em sítios óxido de gadolínio presente como impureza.

Ainda assim, mediu-se espectros de excitação da amostra SSGE4a, Figura IV.27, fixando-se emissão nas três posições distintas atribuídas a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, em 611,2, 612,2 e 614 nm, com o intuito de obter maiores informações sobre a origem das mesmas.

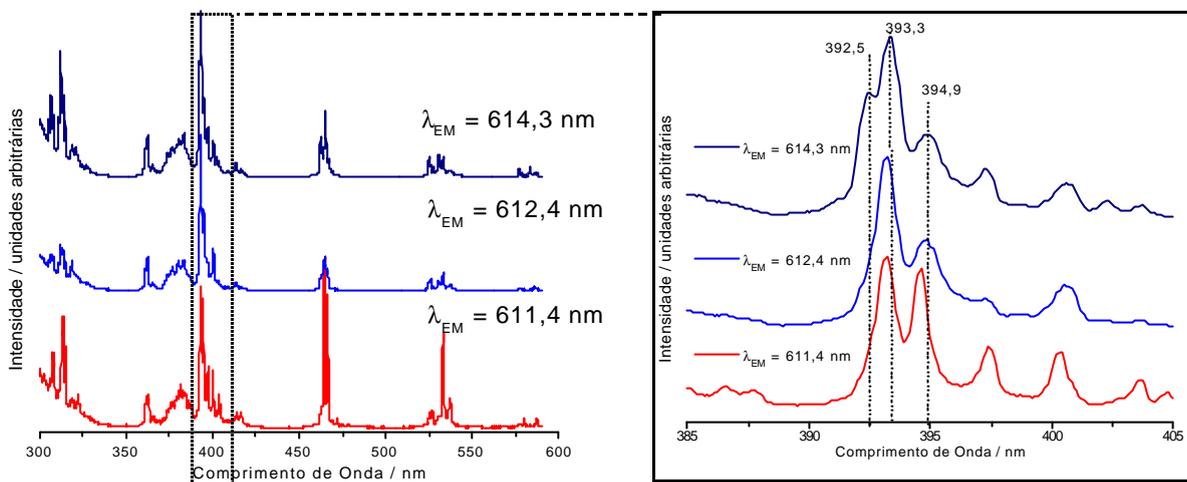


Figura IV. 27 - Espectros de excitação da amostra SSGE4a variando-se comprimento de onda de emissão em posições correspondentes à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , à temperatura ambiente.

No trabalho de Simoneti, 1996, foi relatado que o íon Eu^{3+} no sistema do oxiorrossilicato com estrutura monoclinica apresentou duas transições ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$, em 392,64 e 393,48 nm, atribuídas ao íon Eu^{3+} no sítio A e B, respectivamente. Analisando-se os espectros da Figura IV.27, observa-se que a transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} no composto denominado SSGE4a varia com a emissão fixada. São detectados três picos na região da transição ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$, 392,5, 393,3 e 394,9 nm, sendo que o pico em 392,5 nm somente aparece quando a emissão é fixada em 614 nm. Comparando-se com os dados de Simoneti, 1996, pode-se sugerir que a transição em 614 nm deva ser proveniente do íon Eu^{3+} em sítios do oxiorrossilicato de gadolínio, assim como as energias de excitação em 392,5 e 393,3 nm. Já a linha de excitação em torno de 395 nm, em analogia aos compostos de óxido de gadolínio estudados e apresentados no Capítulo II, deva ser provavelmente relativa ao íon Eu^{3+} nesta impureza ou outra fase presente em menor quantidade. Desta forma, fica caracterizado que o íon Eu^{3+} deve estar ocupando sítios de impurezas presente no material em menor proporção, confirmando os dados de DRX, assim como dos dois sítios possíveis da fase oxiorrossilicato de gadolínio com estrutura monoclinica.

Para investigação da existência ou não de supressão por concentração neste sistema, foram obtidas amostras com concentração de Eu^{3+} abaixo e acima de 4%. Os espectros de emissão e de excitação das três concentrações preparadas estão nas Figuras IV.28 e IV.29, respectivamente.

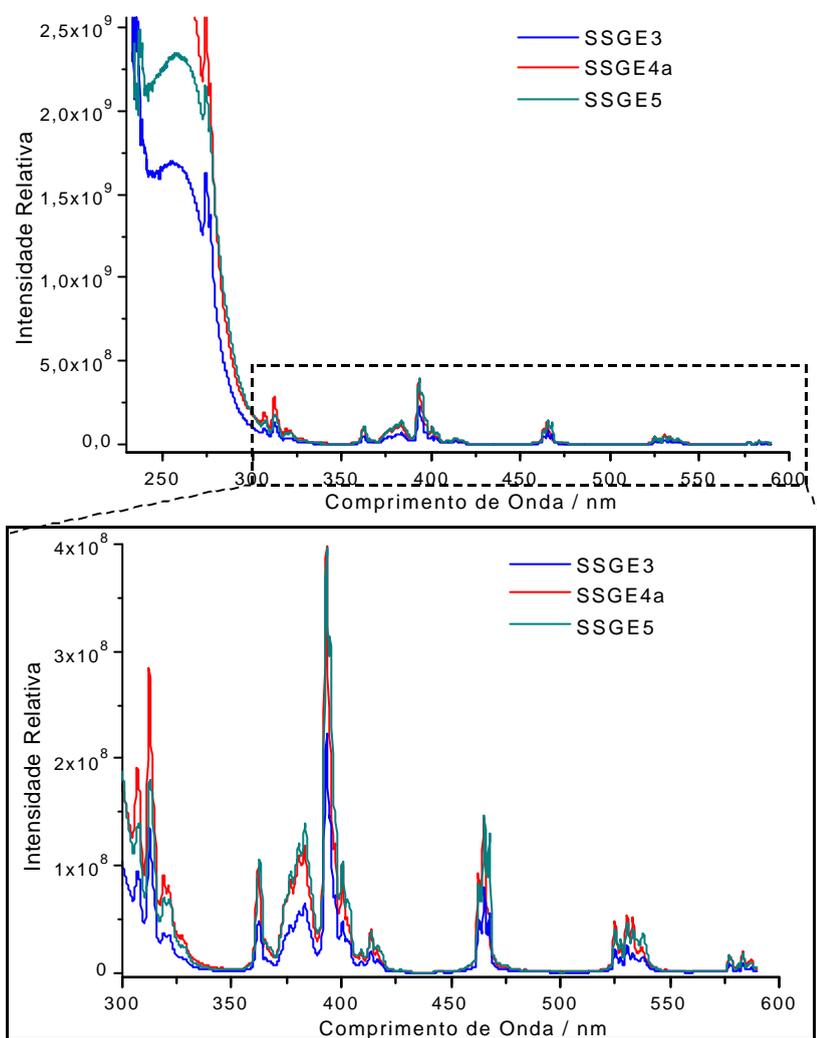


Figura IV. 28 - Espectros de excitação das amostras SSGE3, SSGE4a, e SSGE5, fixando-se comprimento de onda de emissão no máximo da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , 614 nm, à temperatura ambiente.

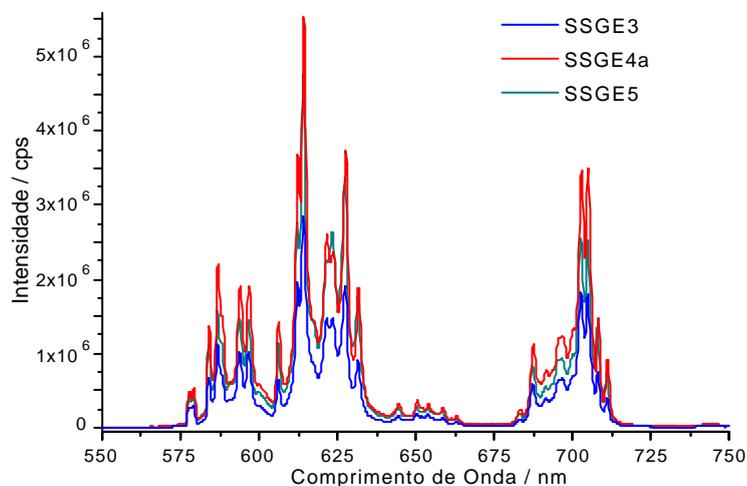


Figura IV. 29 - Espectros de emissão obtidos das amostras SSGE3, SSGE4a, e SSGE5, fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^7\text{F} \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , 393,3 nm, à temperatura ambiente.

Comparando-se qualitativamente as intensidades de emissão das amostras SSGE3, SSGE4a e SSGE5, nos espectros representados nas Figuras IV.28 e 29, pode-se observar que a amostra SSGE4a apresenta a maior intensidade das três. Desta forma sugere-se que a concentração em torno de 5% de Eu^{3+} utilizada para obtenção da amostra SSGE5 apresenta supressão por concentração. De acordo com Blasse, Grabmaier, 1994, a migração de energia tem sido observada em muitos compostos de terras-raras, e a supressão por concentração usualmente torna-se efetiva para concentrações com um pequeno percentual atômico de íons dopantes. A transferência de energia entre centros emissores considerando-se distâncias de até 10 Å é possível. No sistema estudado onde o íon Eu^{3+} pode ocupar os dois sítios distintos do composto oxioortossilicato de gadolínio com estrutura monoclinica, além de sítios pertencentes a impurezas, pode-se estimar que a distância mínima entre o sítio A e sítio B esteja em torno de 8 a 9 Å. Esta distância está abaixo daquela mencionada por Blasse, Grabmaier, 1994, para que possa ocorrer transferência de energia, portanto é possível supor que a ocupação dos sítios em uma concentração acima de 5 at% já esteja permitindo uma frequência maior de pares Eu-Eu em sítios adjacentes. No entanto deve-se levar em consideração que a diferença em intensidade observada pode ser resultante de variações durante a medida experimental.

IV.4.7.b – Silicato de Gadolínio dopado com Tb^{3+}

Nas Figuras IV.30.a e IV.30.b estão representados os espectros de excitação e de emissão das amostras SSGT4a e SSGT4b, respectivamente. A primeira foi obtida sob atmosfera de ar e a segunda em atmosfera de argônio. Comparando-se qualitativamente a intensidade de emissão destas duas amostras, verifica-se que praticamente não há diferenças nem com relação à intensidade, nem quanto à posição e número de transições detectadas. Desta forma, apesar do íon Tb^{3+} em óxido ser susceptível à oxidação à Tb^{4+} em atmosfera com presença de O_2 , a utilização ou não de atmosfera inerte neste caso onde o oxissulfeto pode produzir atmosfera redutora não influencia quanto à intensidade de emissão.

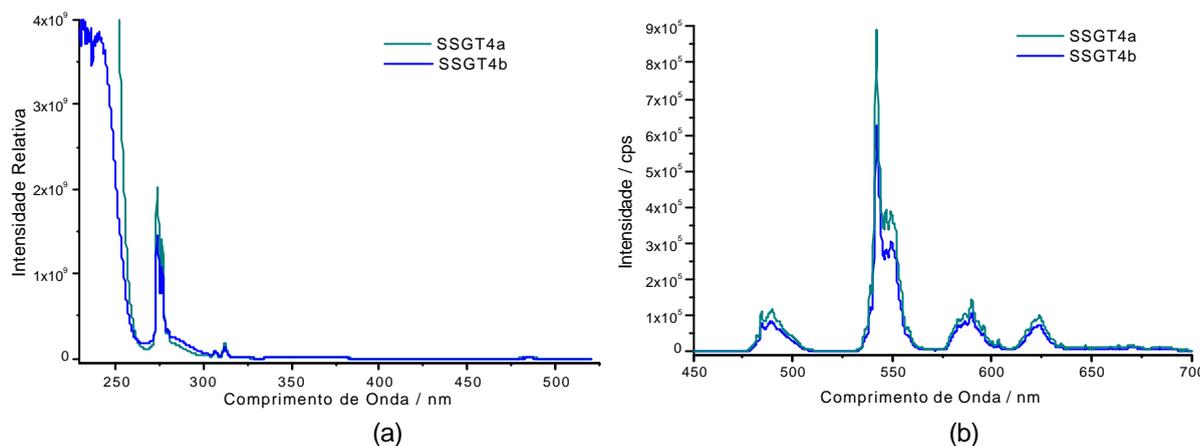


Figura IV. 30 - Espectros de (a) excitação fixando-se comprimento de onda de emissão na posição correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) do íon Tb^{3+} , (b) emissão fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \rightarrow ^6I$ (274 nm) do íon Gd^{3+} , das amostras SSGT4a e SSGT4b à temperatura ambiente.

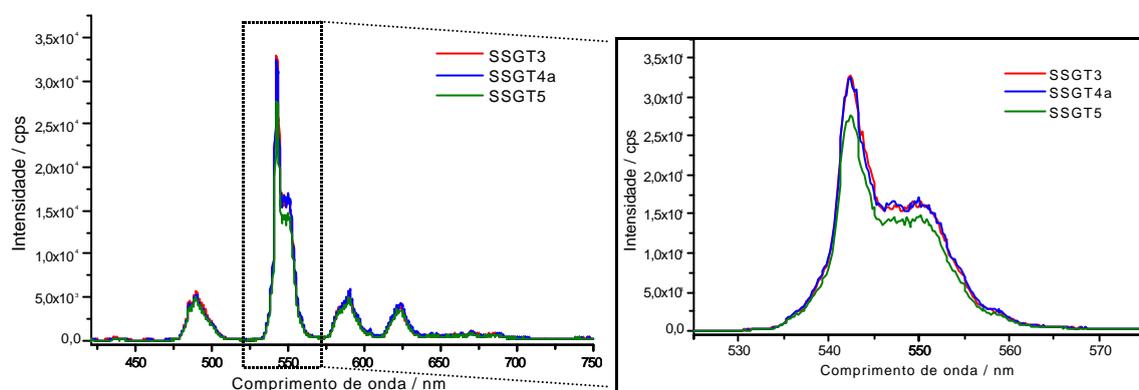


Figura IV.31 - Espectros de emissão fixando-se comprimento de onda de excitação na posição correspondente à transição $^8S \rightarrow ^6I$ (274 nm) do íon Gd^{3+} , das amostras SSGT3, SSGT4a e SSGT5 à temperatura ambiente.

Já a comparação qualitativa entre as intensidades relativas das amostras de silicato dopado com diferentes concentrações de Tb^{3+} , Figura IV.31, a princípio evidencia que a concentração ótima está entre as concentrações 3 e 4%. As amostras dopadas com 3 e 4% apresentam intensidade similares, enquanto que a amostra dopada com 5% a intensidade é um pouco inferior as outras duas. Este abaixamento de intensidade na amostra dopada com 5% pode estar relacionado com supressão por concentração, com a presença de maior quantidade de íons térbio(IV), como também com problemas de ordem experimental durante a medida. Portanto também não é possível afirmar que a concentração ótima está abaixo de 5%.

IV.4.7.c – Medidas de decaimento de emissão

Medidas de decaimento de emissão foram realizadas para amostras representativas de silicato de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Os tempos de vida calculados, bem como as condições de medida, estão na Tabela IV.13.

Tabela IV.13 - Condições de medidas de curva de decaimento de intensidade de emissão e tempo de vida calculados a partir destas curvas através do ajuste de exponencial de primeira ordem de amostras de silicato de gadolínio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

amostra	atraso* /ms	janela** /ms	$I_{\text{Excitação}}$ / nm	atribuição	$I_{\text{Emissão}}$ / nm	atribuição	Tempo de vida (t) / ms
SSGE4a	0,06	5	393,3	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6(\text{Eu}^{3+})$	614,5	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	2,265(5)
	0,06	5	"	"	612,4	"	2,299(5)
	0,06	5	577,6	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	614,5	"	1,74(1)
	0,06	5	579,2	"	"	"	1,73(2)
	0,06	5	577,6	"	612,4	"	1,83(2)
	0,06	5	579,2	"	611,4	"	1,70(2)
	0,06	5	392,5	"	614,5	"	2,234(5)
	0,06	5	395	"	"	"	2,089(6)
SGE4	0,06	5	393,3	${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6(\text{Eu}^{3+})$	614	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	1,604(3)
	0,06	5	274	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	614	"	1,544(2)
	0,06	5	578	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	614	"	1,335(5)
SSGT3	0,01	2,0	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	542,4	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5(\text{Tb}^{3+})$	2,473(6)
SSGT4a	0,01	2,0	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	542,4	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5(\text{Tb}^{3+})$	2,433(5)
SSGT5	0,01	2,0	275	${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}(\text{Gd}^{3+})$	542,4	${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5(\text{Tb}^{3+})$	2,533(5)

*atraso = atraso inicial para o início da contagem de fótons emitidos.

**janela = intervalo temporal durante o qual a contagem de fótons é feita.

Com relação às amostras dopadas com Eu^{3+} , observa-se pelos dados da Tabela IV.13 que em termos gerais, os tempos de vida calculados para a amostra SSGE4a, na qual predomina a fase ortossilicato de estrutura monoclinica, são maiores do que os valores dos tempos de vida da amostra SGE4a, cuja fase majoritária é a do ortossilicato com estrutura hexagonal do tipo da apatita. A diminuição do tempo de vida na amostra SGE4a justifica-se pelo fato de neste sistema haver a presença de deficiências catiônicas e outros tipos de defeitos que levam ao aumento da probabilidade de desativação não radiativa das transições, e uma conseqüente diminuição no tempo de vida do estado excitado. Também é interessante ressaltar que em ambas amostras, o tempo de vida apresenta valores menores quando a excitação é feita na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

No caso das amostras dopadas com Tb^{3+} , verifica-se que o tempo de vida praticamente não varia com a concentração do íon dopante, portanto confirma-se aqui que a amostra dopada com 5% não apresenta supressão por concentração. Se houvesse este tipo de supressão, deveria ser observada uma diminuição no tempo de vida da amostra SSGT5 com relação às demais amostras devido ao efeito de transferência de energia entre os centros emissores próximos e conseqüentes aumento da desativação via processos não radiativos.

IV.4.8- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para auxiliar na interpretação dos resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos para as amostras de silicato preparadas, é interessante a inclusão de fotomicrografias dos materiais de partida utilizados. Desta forma, na Figura IV.32, tem-se fotomicrografias da sílica comercial, da sílica esférica (Flor, 2000) e de uma amostra de oxissulfeto de gadolínio dopado com 5% de Eu^{3+} utilizado em algumas das preparações.

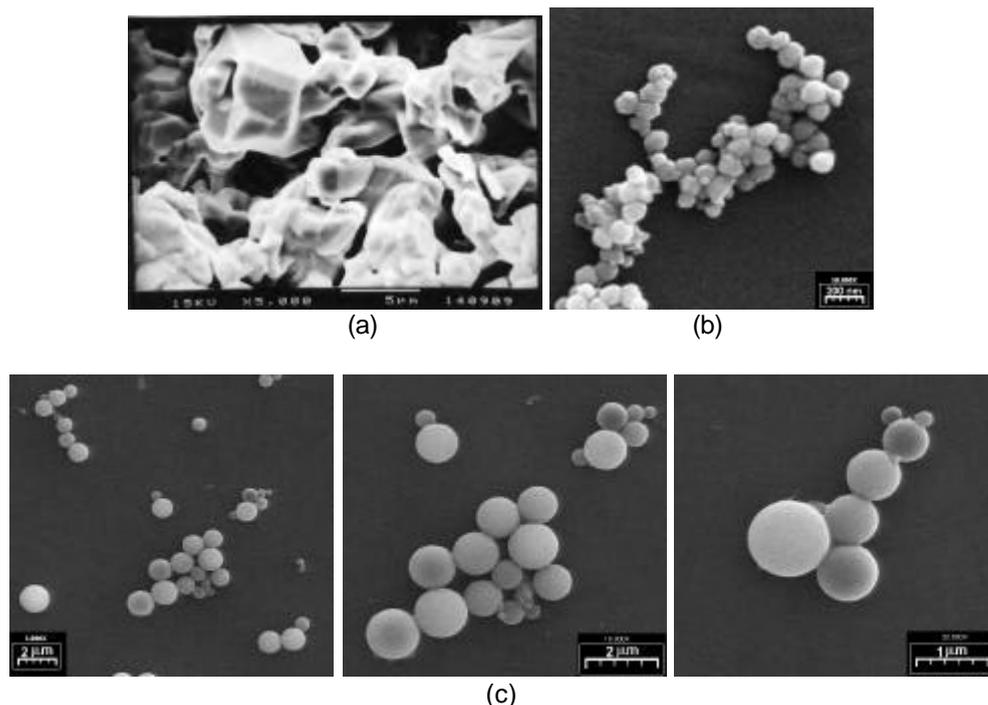


Figura IV. 32 – Fotomicrografia dos materiais de partida (a) SiO_2 comercial, da 60 HR Merck (b) exemplo de oxissulfeto de gadolínio, amostra OSGE5d (c) SiO_2 com partículas esféricas preparadas a partir de microemulsão por Flor, 2000.

Na Figura IV.33, por sua vez, estão as fotomicrografias de amostras de silicato dopadas ou não com Eu^{3+} preparadas e descritas nas Tabelas IV.1 e IV.2.

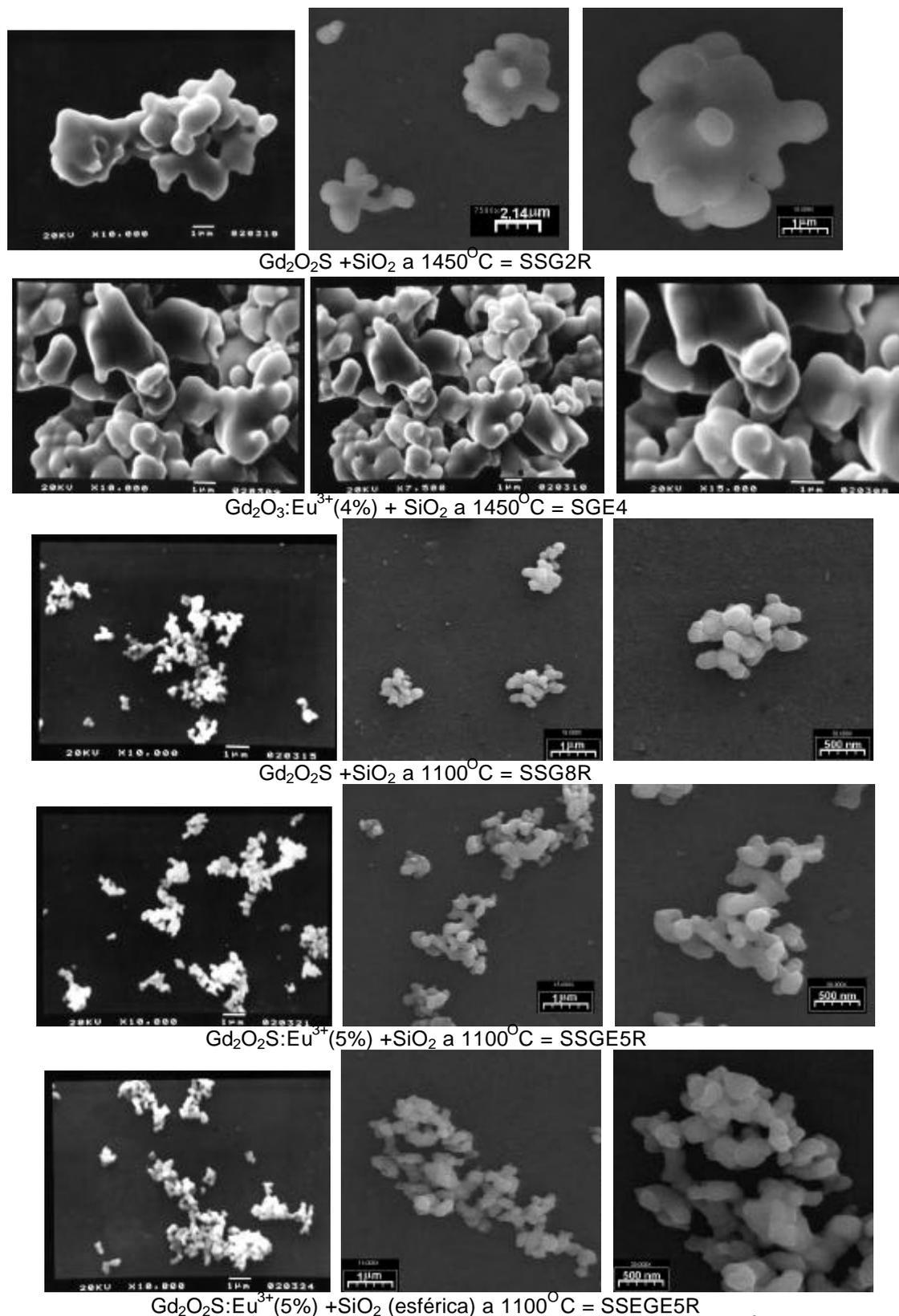


Figura IV. 33 – Fotomicrografias de amostras de silicato dopado ou não com Eu^{3+} descritas nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Analisando-se as fotomicrografias representadas na Figura IV.33, observa-se que todas as amostras de silicato de gadolínio dopadas ou não com Eu^{3+} preparadas a partir de oxissulfeto com partículas esféricas sob a temperatura de $1100^\circ C$ apresentam partículas com praticamente a mesma ordem de grandeza e

forma. Pode-se constatar que a forma das partículas é próxima da esférica, com tamanho próximo ao das partículas do precursor oxissulfeto, e ainda pode-se observar um início de coalescência entre as mesmas, independente do tipo de sílica utilizada na preparação, ou seja, sílica comercial ou esférica (Figura IV.32). Já através das fotomicrografias das amostras de silicato preparadas sob a temperatura de 1450°C, independente de partir-se de óxido ou oxissulfeto de gadolínio, observa-se uma coalescência mais efetiva das partículas, com formação de pescoços, indicando o início da sinterização do material.

Segundo Ropp, 1991, em reações de estado sólido para preparação de silicatos, quando se parte da mistura estequiométrica de seus óxidos, o processo é controlado pela difusão das espécies envolvidas no meio reacional. No caso, considerando-se o sistema estudado, na reação entre óxido de gadolínio e sílica, a velocidade de difusão das espécies Gd^{3+} é aproximadamente igual à velocidade das espécies O^{2-} , mas muito maior do que a velocidade das espécies Si^{4+} . A estrutura de Gd_2O_3 consiste de átomos discretos de Gd^{3+} e O^{2-} arranjados em uma estrutura cúbica. SiO_2 , por outro lado, consiste de tetraedros SiO_4 ligados pelo vértice através de oxigênios comuns, e arranjados em uma rede tridimensional cuja estrutura depende da forma cristalina que está sendo utilizada em particular. Segundo Iler, 1979, as três formas cristalinas da sílica são o quartzo, a tridimita e a cristobalita, além da forma hidratada (sílica gel), como opala e terra diatomácea. Dentre as três formas cristalinas, a sílica cristobalita é formada primeiro, por ser cineticamente favorecida, e pode ser obtida a partir da sílica amorfa em temperaturas acima de 800°C. A cristobalita persiste até ser convertida em tridimita, e esta pode ser transformada em quartzo, a fase mais estável. Na Figura IV.34 tem-se uma representação de como os tetraedros que formam a estrutura da sílica se ligam.

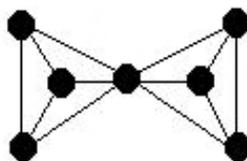


Figura IV. 34 – Representação de tetraedros SiO_4 presentes na estrutura de sílica, onde “●” indica os átomos de oxigênio, sendo que as espécies Si^{4+} localizam-se no centro dos tetraedros. (Reproduzido de Ropp, 1991).

A sílica comercial utilizada neste trabalho é um tipo de sílica gel não cristalina, assim como a sílica esférica preparada, e esta última apresenta partículas da ordem de 1 a 5 μm . Portanto, durante a reação de estado sólido, o aquecimento efetuado a 1100°C ou 1450°C é suficiente para provocar a transformação da sílica não

cristalina em tridimita ou cristobalita. Desta forma, na reação entre os óxidos de silício e de gadolínio, a velocidade é muito lenta e controlada difusionalmente, pois como a rede de sílica possui ligações tridimensionais, a reação ocorre principalmente pela difusão do cátion Gd^{3+} neste sistema, já que o óxido de gadolínio possui um caráter iônico muito acentuado. A forma final da partícula, então, considerando o mecanismo de difusão, esperar-se-ia ser controlada pela forma das partículas iniciais de sílica. Devido a este fato testou-se a utilização de sílica esférica para preparação dos silicatos. No entanto, a análise das imagens representadas na Figura IV.33 sugere que na formação de silicato a partir de oxissulfeto com forma esférica, este precursor é o principal responsável pela forma e tamanho finais do material.

No caso da reação entre oxissulfeto e sílica, o mecanismo a ser considerado é diferente daquele que envolve a reação entre os óxidos, já que reações entre óxidos refratários são controladas por difusão e muito freqüentemente resultam em misturas de compostos. Quando se usa um material que funde abaixo da temperatura de reação de estado sólido, dissolvendo um ou mais componentes e permitindo o transporte de material para a zona de reação, ele é denominado fluxo. Este material não participa da reação, sendo que o produto final de preferência deve ser insolúvel neste fluxo. A princípio, então, o precursor oxissulfeto não deve ser considerado fluxo, já que sua temperatura de fusão está acima da temperatura utilizada na reação, ou seja, $1100^{\circ}C$, e ele participa da mesma. O oxissulfeto pode ser considerado um precursor que gera um produto super reativo, na forma de partículas pequenas de proporções aproximadamente atômicas, as quais reagem imediatamente para formar o silicato. Na verdade, a velocidade de reação é proporcional ao número de núcleos produzidos por unidade de volume, lembrando que um núcleo é um ponto onde átomos ou íons reagem e começa a formação da estrutura do produto. As partículas de oxissulfeto utilizadas, além de provavelmente seguirem este mecanismo, são originalmente de ordem nanométrica, 100 a 200 nm, e com forma esferoidal. Sua área superficial é grande, além de em termos de relação estequiométrica e proporção de densidade, possuir uma massa 7 vezes maior do que a massa de sílica presente na mistura reacional. Assim, no caso de sua decomposição, a proporção de núcleos gerados é intensificada e eles reagem tão rapidamente quanto são formados, com um aumento crescente do número de núcleos por unidade de volume, aumentando a velocidade de reação de estado sólido. A reação então deixa de ser controlada difusionalmente, e por isso deve

ocorrer em temperatura mais baixa do que ao se reagir somente os óxidos. Pode-se imaginar também que em temperaturas muito elevadas, o processo de nucleação seja demasiadamente acelerado, e resulte na obtenção de mistura de fases devido ao complexo equilíbrio existente entre as formas estruturais e composições possíveis.

Após a formação do chamado “embrião”, e início da nucleação, a partícula passa por uma seqüência de etapas até a forma definitiva do material. Uma vez formado, o núcleo cresce até que a “colisão” das partículas em crescimento aconteça. A “colisão” implica que todos os nutrientes que alimentam o crescimento da partícula tenham sido totalmente consumidos. Este mecanismo aplica-se tanto para reações de estado sólido como para processos de precipitação que resultem em produtos na forma de partículas. Este processo é conhecido como envelhecimento de Ostwald, já mencionado no Capítulo II referente aos sistemas envolvendo óxido de gadolínio. O envelhecimento de Ostwald, então, geralmente ocorre após a colisão, de forma que as partículas grandes cresçam a partir de partículas menores. Um exemplo prático seria um precipitado já formado em solução, onde partículas menores dissolvem-se e reprecipitam na forma de partículas maiores, resultando em seu crescimento. Outro exemplo envolvendo um sistema onde a fase majoritária é a fase sólida, em detrimento da fase líquida (solvente) está descrito em Pecoraro et al., 1995. Neste trabalho estudou-se a morfologia de sílica por MEV para verificação dos efeitos do tratamento do solvente e o processo de secagem. Neste caso, a solubilidade relativa do sólido, a qual é função da tensão superficial da interface e do tamanho, e a pressão de vapor do solvente utilizado nos poros dos agregados, foram consideradas. Generalizando, a tensão interfacial entre as partículas é a força motriz, e ocorre uma minimização da área superficial. Assim, partículas maiores com menor área superficial crescem em função de inúmeras partículas menores com alta área superficial. O envelhecimento de Ostwald difere do crescimento do núcleo em termos do tamanho relativo e do número de partículas em transformação, sendo que no crescimento de núcleos, o número de partículas que crescem a partir dele não se altera. Por fim, na seqüência de etapas, tem-se o processo de sinterização e formação do contorno de grãos.

A sinterização ocorre quando um sistema de partículas é aquecido a uma elevada temperatura, resultando na interação da superfície das partículas. Estas superfícies se fundem e formam uma massa sólida. Este processo está relacionado com reação de estado sólido na qual a sinterização é governada por mecanismos

de difusão. No entanto nesta etapa de sinterização não ocorre mais nenhuma reação ou mudança de composição ou estado. O melhor modo de ilustrar este processo é utilizar o crescimento de poros como exemplo. Quando um sistema de partículas é aquecido, ou seja, um pó compactado ou não é mantido a alta temperatura, as partículas não sofrem reação de estado sólido a menos que exista mais do que uma composição presente. Por outro lado, as partículas que estão em contato irão fundir-se e formar uma partícula maior. Assim, vazios são originados, e o espaço vazio dependerá da forma inicial das partículas. No entanto, foi demonstrado que se as partículas são muito pequenas, elas não sofrerão sinterização. O crescimento normal de núcleos através de processos de difusão permanece como regra até que as partículas estejam suficientemente grandes para serem sinterizadas.

Seguindo este raciocínio, os núcleos gerados pela reação entre as partículas finas de oxissulfeto e sílica no tempo e temperatura utilizados não atingem um tamanho suficientemente grande para consolidar o processo de sinterização. Além do que a temperatura empregada, de 1100°C, não deve fornecer energia suficiente para consolidar o processo de sinterização. Apenas observa-se, então como já mencionado, o início da coalescência das partículas. A forma das partículas então permanece próxima à esférica e com tamanho semelhante ao do precursor oxissulfeto. Já no caso das amostras preparadas a 1450°C, SGE4 e SSG2R, observa-se aglomerados resultantes do crescimento e coalescência de partículas originalmente esféricas, com tamanho muito superior ao tamanho das partículas obtidas em temperatura mais baixa. Como a temperatura de reação neste caso foi de 1450°C, as partículas adquirem energia cinética suficiente para iniciar o processo de sinterização, coalescendo e resultando em partículas maiores.

IV.5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Por DRX verifica-se que a reação entre Gd_2O_2S e SiO_2 resulta em uma composição com a fase predominante sendo Gd_2SiO_5 com estrutura monoclinica quando a mesma é feita sob a temperatura de $1100^\circ C$ durante 30 horas. Estes dados são confirmados pelo refinamento da estrutura utilizando o método de Rietveld. Portanto a utilização de Gd_2O_2S como precursor gera um produto super reativo que abaixa a temperatura de formação desta fase.

Através das análises dos espectros vibracionais de absorção na região do IV, e de espectros Raman, conclui-se que a utilização de atmosfera de vapor de enxofre ou de H_2S na preparação de silicatos a partir de oxissulfeto e sílica favorece a presença de fases espúrias, tais como carbonato, sulfato ou o próprio oxissulfeto. Para aplicação como material luminescente, desta forma, na obtenção de amostras de silicato dopado, com estrutura monoclinica similar ao do oxiorossilicato de gadolínio então, é preferível a reação entre Gd_2O_2S e sílica a $1100^\circ C$, 30 horas, sob atmosfera inerte ou ao ar.

Desta forma, amostras de silicato dopado com Eu^{3+} e Tb^{3+} a partir da reação de Gd_2O_2S e SiO_2 comercial ou com partículas esféricas foram preparadas a $1100^\circ C$. Por DRX verifica-se que as amostras dopadas apresentam um maior grau de mistura de fases, no entanto sempre com a fase majoritária sendo a do Gd_2SiO_5 com estrutura monoclinica.

Através da análise dos espectros de emissão e de excitação, observa-se que a utilização de atmosfera inerte de argônio não resulta em diferenças com relação às amostras preparadas sob atmosfera de ar. Portanto pode-se padronizar a preparação de silicatos dopados utilizando-se esta última condição. Com relação à variação da porcentagem nominal de dopante, tanto no caso das amostras dopadas com Eu^{3+} , como dopadas com Tb^{3+} , com 5% de dopante observa-se uma pequena diminuição da intensidade de emissão com relação às demais concentrações estudadas, mas que não caracteriza efetivamente que esteja ocorrendo supressão de luminescência por concentração. Medidas cinéticas de decaimento de emissão confirmam no caso das amostras dopadas com Tb^{3+} que não há supressão por concentração neste caso. Considerando as amostras dopadas com Eu^{3+} , diferentes posições de energia são observadas, principalmente no caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indicando a presença de mais de uma fase no material, além da contribuição dos dois sítios distintos existentes na estrutura de oxiorossilicatos. Também a não observação de banda de transferência de carga em posições características da

transição $S^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, ou seja, em comprimento de onda acima de 300 nm, indica a não formação de sulfetossilicato nestas condições, e sim obtenção da fase oxioortossilicato de gadolínio.

Os resultados de MEV sugerem que o precursor Gd_2O_2S gera um produto super reativo quando é utilizado na reação de estado sólido com SiO_2 para a formação de silicato. São então formados núcleos, que sob a temperatura de $1100^\circ C$ durante 30 horas não tem energia cinética o suficiente para consolidar o processo de sinterização. O material formado então apresenta tamanho de partícula e forma semelhantes ao do precursor Gd_2O_2S . Desta forma, de acordo com os resultados apresentados, é viável a utilização de Gd_2O_2S como precursor de silicatos luminescentes com partículas finas.

IV.6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLASSE, G, GRABMAIER, B.C. *Luminescent materials*. Berlim: Springer-Verlag, 1994. 231 p.
- BONDAR, I.A.; Rare-earth silicates. *Ceramics International*, v.8, n.3, p.83-89, 1982.
- CAMARGO, A.S.S.; SIMONETI, J.A.; DAVOLOS, M.R.; BELL, M.J.V.; NUNES, L.A. Investigação de Er³⁺ nos dois sítios cristalográficos de Gd₂SiO₅ através da fotoluminescência resolvida no tempo. *Química Nova*, v.23, p.742-748, 2000.
- FELSCHE, J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates. *Structure and Bonding*, v.13, p.99-197, 1973.
- FLOR, J. *Alguns métodos alternativos para a preparação do cintilador ortossilicato de gadolínio dopado com cério*. 1998. Monografia (Bacharelado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- FLOR, J.; PIRES, A. M.; RANGEL, F. L. C.; JAFELICCI, M. J.; DAVOLOS, M. R. *Partículas de sílica esféricas de microemulsão analisadas por "image craft"*. In: *Congresso Brasileiro de Cerâmica – Simpósio Brasileiro de Cerâmica Eletro-Eletrônica*, 2000, Águas de São Pedro, SP. Anais...
- HARRY, L.Y. A Refinement of the crystal structure of monoclinic europium sesquioxide. *Acta Crystallographic*, v.B35, p.564-569, 1979.
- HÖLSA, J.; JYRKÄS, K, LESKELÄ, M. Site selective excited luminescence of Eu³⁺ in gadolinium, yttrium and lutetium oxyorthosilicates. *Journal of the Less-Common Metals*, v.126, p.215-220, 1986.
- ILER, R.K. *The chemistry of silica*. New Your: Wiley & Sons, 1979.
- LAMMERS, M.J.J.; BLASSE, G. Luminescence of Tb³⁺ - and Ce³⁺ - activated rare earth silicates. *Journal of the Electrochemical Society*, v.134, n.8, p.2068-72, 1987.
- LAZAREV, A.N. *Vibrational spectra and structure of silicates*. New York: Consultants Bureau, 1972. 302p.
- MARCINIAK, H. *DMPLOT, plot view for DBWS programs, 3.48 version*. Poland: Warsaw, High Pressure Research Centre UNIPRESS Sokolowska, v.29, p.01-142, 1997. disquete.
- MARTINES, M.A.; PECORARO, E.P.; SIMONETI, J.A.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR, M. Effects of different treatments on purity of silica from soluble sodium silicate. *Separation Science and Technology*, v.35, n.2, p.287-298, 2000.
- NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1970.
- PECORARO, E.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR, M. Silica morphology characterized by SEM. The effects of the solvent treatment and the drying process. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.6, n.4, p.337-341, 1995.
- POWDER Diffraction File: Release 1999. Pesylvannia: Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data, c 1999. PDF numbers 40-0287, 38-0263, 42-1465, 39-1425, 39-1425, 26-1422. CD-ROM.
- ROPP, R.C. *Luminescence and the solid state*. Amsterdam: Elsevier, 1991. 453 p. (*Studies in inorganic chemistry*, v.12).
- SIMONETI, J.A. *Obtenção e caracterização de oxi-orto-silicatos de gadolínio puros dopados com térbio(III), precursor de silicatos luminescentes contendo enxofre*.

1992. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SIMONETI, J.A. *Estudos espectroscópicos de oxi-orto-silicato de gadolínio dopado com Ce³⁺, Tb³⁺ ou Eu³⁺ com ou sem enxofre*. 1996. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

YOUNG, R.A. Rietveld analyses program DBWS-970, copyright 1998, upgrade of: YOUNG, R.A.; SAKTIJIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS*. * programs for Rietveld refinement with PC and main frame computers. *Journal of Applied Crystallography*, v.28, p.366-7, 1995.

**CONSIDERAÇÕES
FINAIS
E
PERSPECTIVAS**

Após a apresentação dos capítulos isolados, é interessante a inclusão de algumas considerações finais no sentido de enfatizar os pontos mais importantes.

O precursor hidroxicarbonato de gadolínio, puro ou dopado, apresenta-se bastante adequado para a preparação de luminóforos, já que o controle do tamanho e da forma das suas partículas é viável através do método de precipitação homogênea. A temperatura de decomposição relativamente baixa para formação dos produtos, e manutenção das características de forma e tamanho de partícula, são fatores que tornam o processo atrativo tanto em termos de redução de custos quanto de aperfeiçoamento e adequação de materiais já aplicados.

Nas condições utilizadas, de pH, de temperatura e de tempo, obtém-se partículas de hidroxicarbonato da ordem de 100 a 200 nm com boa reprodutibilidade em distribuição de tamanho e também em composição. No entanto, este sistema ainda não está totalmente explorado, e certamente estudos mais aprofundados podem vir a revelar novo conjunto de condições que resultem em partículas com tamanho médio maior ou menor do que a faixa obtida. Abre-se, então, a possibilidade para utilização deste precursor em inúmeras outras aplicações que requeiram faixas de tamanho específicas. Também a viabilidade de preparação do precursor já dopado, tem um papel fundamental no melhoramento da homogeneidade de distribuição do ativador no produto final, o que seria muito mais difícil de se atingir partindo-se da mistura mecânica de matriz e ativador.

Os demais materiais estudados neste trabalho, preparados a partir do precursor hidroxicarbonato, apresentam propriedades ópticas e morfológicas aperfeiçoadas. No caso de óxido de gadolínio, além do controle da forma, verifica-se que a presença do dopante realmente pode influenciar diversas propriedades deste material, não só ópticas, mas também morfológicas. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difratometria de raios X são neste sentido muito elucidativas. Com relação aos métodos de determinação de tamanho de

partícula empregados utilizando MEV, pode-se comprovar o quanto à qualidade de resolução das medidas é fundamental para interpretações o mais correta possíveis dos processos envolvidos. O mundo das partículas finas deve ser, então, cuidadosamente investigado, pois detalhes sutis podem passar despercebidos, resultando em interpretações errôneas. Mais uma vez, neste trabalho, abre-se portas para estudos complementares do sistema envolvendo óxido de gadolínio puro ou dopado formado por partículas finas e esféricas. A utilização de técnicas de microscopia eletrônica mais poderosas e de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, por exemplo, poderá levar a estudos mais aprofundados deste sistema, para avaliação de como o dopante está distribuído considerando partículas individuais. A perspectiva de utilização destes pós de óxido de gadolínio dopado na preparação de filmes finos para aplicação em eletroluminescência não deve também ser esquecida.

No caso de oxissulfeto de gadolínio dopado com európio ou com térbio, comparando-se o material preparado a partir do precursor hidroxicarbonato com aquele já utilizado na indústria, verifica-se mais uma vez a superioridade do método proposto quanto ao controle da forma e do tamanho. A busca de condições experimentais adequadas para preparação de oxissulfeto sem a presença de fases indesejadas tem como ferramenta fundamental a utilização de Eu^{3+} como sonda espectroscópica, em conjunto com as informações obtidas a partir das demais técnicas empregadas. No entanto, a faixa de tamanho de partícula obtida encontra-se ainda um pouco abaixo daquela considerada ideal para fabricação de telas intensificadoras de raios X. Por outro lado, sendo as partículas esféricas, estas podem resultar em um empacotamento denso o suficiente para evitar perdas de eficiência de absorção de radiação X no caso das telas intensificadoras. Os estudos iniciados com a preparação de filmes espessos de oxissulfeto dopado disperso em PMMA também são bastante promissores com relação à aplicação imediata deste

sistema em telas intensificadoras. A transparência deste polímero na região de alta energia, a partir do UV, sua estabilidade térmica, assim como a facilidade de preparação de substratos de diferentes espessura, tamanho e forma, faz com que seja de bastante interesse o estudo continuado utilizando este material como suporte de luminóforos para diversas aplicações.

Finalmente, no sistema estudado envolvendo silicato de gadolínio, apesar da não caracterização efetiva da possibilidade de preparação de matrizes e luminóforos a base de sulfetossilicatos, tem-se muitos resultados interessantes. A reação entre partículas finas de oxissulfeto e sílica a 1100°C resulta em silicato de gadolínio com o predomínio da fase com estrutura monoclinica cuja forma e tamanho são semelhantes ao do precursor oxissulfeto. Desta forma, de acordo com os resultados apresentados, é viável a utilização de oxissulfeto de gadolínio como precursor de silicatos luminescentes. Assim, fica a perspectiva de um estudo mais detalhado do comportamento deste sistema, o que implicaria na construção de um diagrama de fases sílica-oxissulfeto, o qual já demonstrou ser bem distinto do clássico diagrama óxido-sílica. Este estudo, naturalmente, ficaria mais completo com o uso de técnicas de microscopia eletrônica, para o acompanhamento do comportamento da morfologia das fases em função de sua composição.

SUMÁRIO

Materiais luminescentes ou luminóforos possuem propriedades ópticas dependentes da composição, estrutura e características morfológicas. Forma, tamanho e homogeneidade de partícula são importantes para aplicações específicas, sendo que em muitos casos a forma ideal das partículas é a esférica. A precipitação homogênea é um dos métodos de obtenção de precursores com partículas esféricas com distribuição estreita de tamanho, onde se pode utilizar a termólise da uréia como meio reacional. O objetivo deste trabalho é a preparação de GdOHCO_3 dopado com diferentes proporções de Tb^{3+} ou Eu^{3+} , na forma de pó com distribuição homogênea de partículas esferoidais com tamanho controlado, como precursores de óxidos, oxissulfetos e estes de sulfeto silicatos ou silicatos luminescentes. Os produtos obtidos foram estudados quanto à composição, características morfológicas e ópticas, para avaliação de seu desempenho e potencial de aplicação.

Estudou-se o processo de precipitação homogênea a partir da termólise da uréia para preparação de $\text{GdOHCO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ dopado ou não com 1-5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} . As amostras preparadas não são cristalinas, com partículas esferoidais e distribuição estreita de tamanho (diâmetro médio na faixa de 220 a 140 nm) e temperatura de decomposição de 750°C ideal para utilização deste composto como precursor de Gd_2O_3 e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Gd_2O_3 com 1-5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} , sistema cristalino cúbico, estrutura tipo C, e partículas esferoidais com distribuição estreita de tamanho foi então preparado a partir do correspondente hidroxicarbonato precipitado. As partículas apresentam diâmetro médio na faixa de 100 a 200 nm, e observa-se uma diminuição do tamanho de 10 a 20% com o aumento da porcentagem de Eu^{3+} . Independentemente das condições de síntese observa-se uma diminuição nas distâncias interplanares das amostras nominalmente puras em relação aos valores tabelados. Estes dados foram confirmados através da aplicação do método de Refinamento de Rietveld, e esta contração pode estar relacionada ao método de preparação partindo-se da decomposição de hidroxicarbonato não cristalino. As transições características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram estudadas nas diferentes concentrações e confirma-se que, no intervalo estudado, as amostras dopadas com 5% de Eu^{3+} apresentam maior intensidade de emissão, e as amostras dopadas com 1% de Tb^{3+} apresentam emissão com intensidade maior, devido à

oxidação do íon Tb^{3+} à Tb^{4+} . Gd_2O_2S dopado com 1-5% de Eu^{3+} ou Tb^{3+} com forma esférica foi preparado a partir da reação com vapor de enxofre do correspondente hidroxicarbonato precipitado, com tratamento térmico posterior na presença de H_2S gerado in situ. Na determinação das impurezas presentes, o íon Eu^{3+} foi utilizado como sonda estrutural espectroscópica. Filmes espessos foram preparados contendo amostras de Gd_2O_2S dopado com Eu^{3+} ou com Tb^{3+} dispersas em PMMA visando aplicação em telas intensificadoras de raios X. O método de preparação do filme não resulta em alteração nas propriedades ópticas do luminóforo. Testes iniciais de exposição do polímero à dose contínua de raios X indicam que este material é viável na fabricação de telas contendo o oxissulfeto dopado com partículas esféricas. No sistema envolvendo silicatos, a reação entre Gd_2O_2S e SiO_2 a $1100^\circ C$ durante 30 horas resulta em uma composição com a fase predominante sendo Gd_2SiO_5 com estrutura monoclinica. Estes dados foram confirmados pelo refinamento da estrutura utilizando o método de Rietveld. Portanto a utilização de Gd_2O_2S como precursor gera um produto super reativo que abaixa a temperatura de formação desta fase. No entanto, mesmo sob atmosfera de vapor de enxofre ou de H_2S , não há indícios de substituição do íon óxido pelo íon sulfeto e formação de sulfetossilicatos nestas condições. O precursor Gd_2O_2S apresenta características interessantes para o preparo de Gd_2SiO_5 dopado, com estrutura monoclinica, para aplicação como material luminescente. Amostras de silicato dopado com európio e com térbio a partir da reação de Gd_2O_2S e SiO_2 comercial ou com partículas esféricas foram preparadas a $1100^\circ C$. A dopagem resulta em um maior de mistura de fases, no entanto sempre com a fase majoritária sendo a do Gd_2SiO_5 . Dentre as amostras preparadas, a concentração ótima de dopante é considerada 4%, e no caso daquelas dopadas com Eu^{3+} , o desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ confirma a presença de mais de uma fase no material, além da contribuição dos dois sítios distintos existentes na estrutura do Gd_2SiO_5 . A análise do conjunto de resultados obtidos sugere que o precursor oxissulfeto gera um produto super reativo quando é utilizado na reação de estado sólido com sílica e formação de silicato, não havendo sinterização do material que apresenta tamanho de partícula e forma semelhantes ao do precursor oxissulfeto. Estes resultados tornam viável a utilização de oxissulfeto como precursor de silicatos luminescentes.

ANEXOS

1 - DETERMINAÇÃO DOS MELHORES PARÂMETROS PARA PREPARAÇÃO DE HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO NOMINALMENTE PURO

Técnica Utilizada: *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Para a escolha dos melhores parâmetros na obtenção de hidroxicarbonato de gadolínio monohidratado com partículas monodispersas optou-se inicialmente por manter a mesma relação de concentração uréia/ $GdCl_3$, assim como o ajuste de pH ~ 5 , previamente estabelecidos por Santos, 1993, e em concordância com resultados de Matijevic, Hsu, 1987, dados estes listados na Tabela I.1, Capítulo I. Variou-se então tempo, temperatura e rotação do balão.

Microscopia eletrônica de varredura foi a técnica escolhida para avaliação de quais condições resultariam em amostras de hidroxicarbonato com forma esférica mais adequada. Neste caso, na preparação das amostras para a observação ao microscópio eletrônico foram feitos alguns testes para o estabelecimento do melhor solvente a ser utilizado na suspensão do pó. Os solventes testados foram isopropanol, acetona, querosene e água. A amostra utilizada para teste foi aquela denominada HG1 (ver Tabela I.2, Capítulo I). Na Figura 1 estão representadas as fotomicrografias obtidas para esta amostra HG1 nos diferentes solventes mencionados.

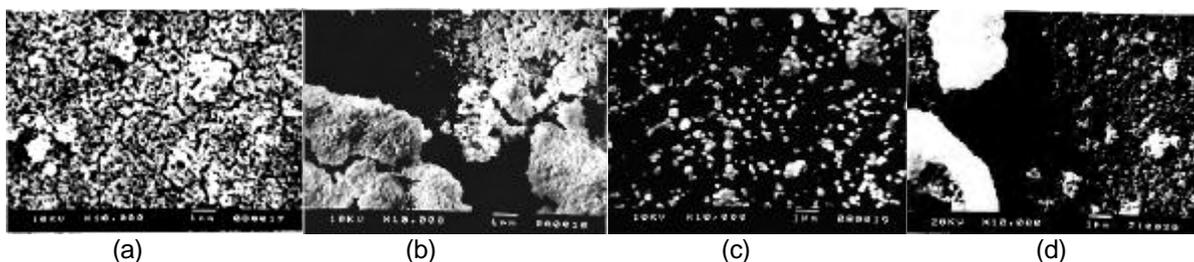


Figura 1 – Fotomicrografias da amostra HG1 com ampliação de 10000 X, e suspensão do pó em (a) isopropanol; (b) acetona; (c) querosene; (d) água.

Analisando-se as fotos da Figura 1, observa-se que no caso do uso de isopropanol e acetona, Figuras 1(a) e (b), não há uma boa dispersão do pó, permanecendo muitos aglomerados e, principalmente no caso da acetona, uma aparente coalescência das partículas. Este efeito provavelmente deve-se à rápida secagem do solvente e possível desidratação do composto. Já o pó suspenso em

* SANTOS, M. F. *Estudo de precursores para materiais luminescentes: hidroxicarbonatos de ítrio e de gadolínio dopados*. 1993. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

** MATIJEVIC, E.; HSU, W. P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds .1. gadolinium, europium, terbium, samarium, and cerium(III). *Journal of Colloid and Interface Science.*; 118, 2, p. 506-523, 1987.

água, Figura 1(d), resulta em uma distribuição melhor das partículas, no entanto menos eficiente do que aquela obtida utilizando-se querosene como meio dispersante, Figura 1(c). O querosene suspende muito mais homogêneas as partículas, e não provoca a desidratação nem hidratação do material. Portanto optou-se pelo uso de querosene para suspensão de todas as amostras.

Na Figura 2 estão as fotomicrografias obtidas utilizando-se o querosene para suspensão dos pós, das demais amostras preparadas de hidróxido de gadolínio nominalmente puro.

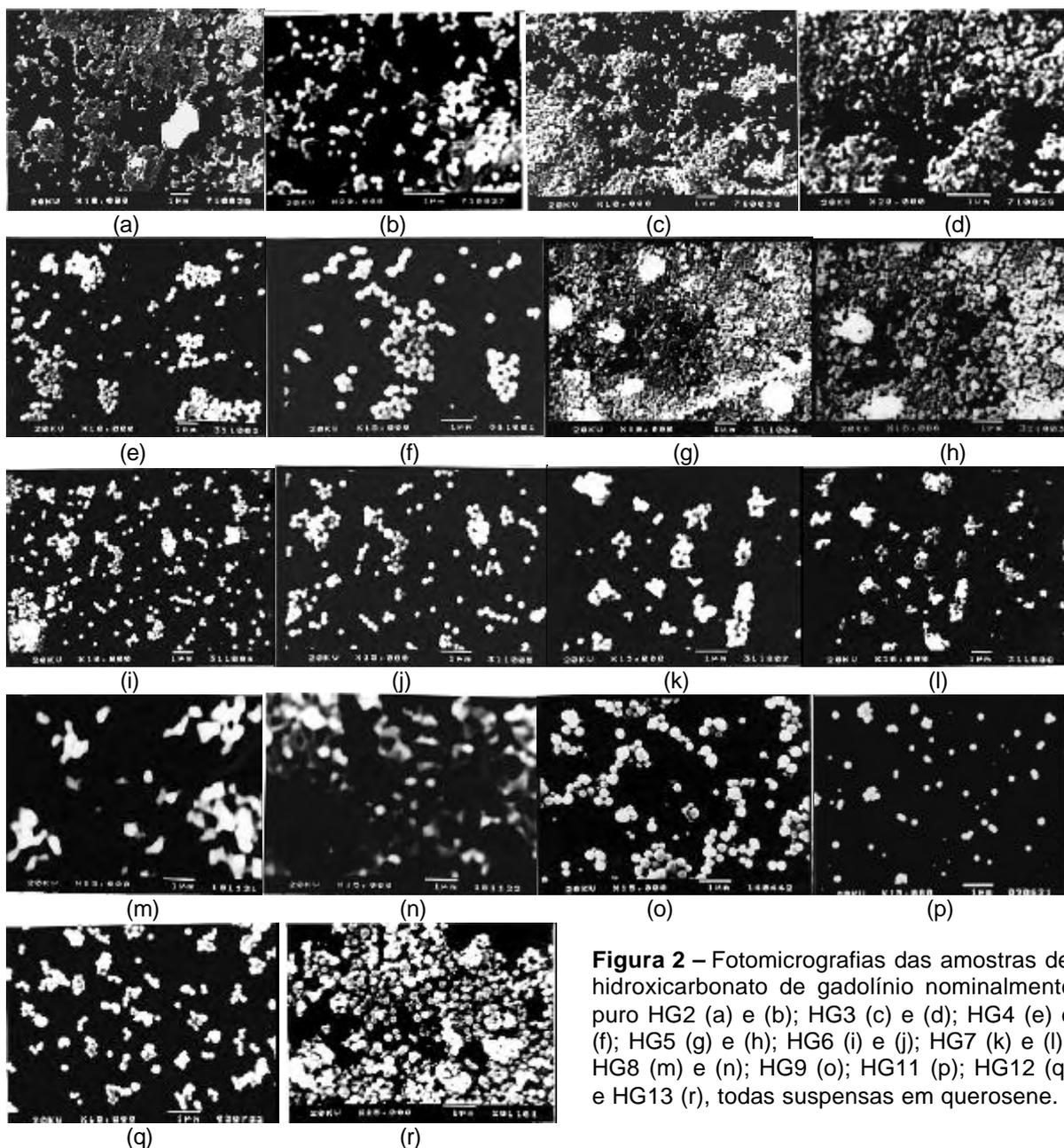


Figura 2 – Fotomicrografias das amostras de hidróxido de gadolínio nominalmente puro HG2 (a) e (b); HG3 (c) e (d); HG4 (e) e (f); HG5 (g) e (h); HG6 (i) e (j); HG7 (k) e (l); HG8 (m) e (n); HG9 (o); HG11 (p); HG12 (q) e HG13 (r), todas suspensas em querosene.

Inicialmente, para a amostra HG1, escolheu-se a temperatura de 80°C por esta ter sido utilizada por SANTOS, 1993 e a rotação de 16 rpm como uma velocidade intermediária. No entanto, nesta preparação, o balão contendo a mistura reacional

foi colocado no banho termostaticado após este estar estabilizado a 80°C, possibilitando a ocorrência de choque térmico. Assim, para evitar esta diferença brusca de temperatura, a partir da amostra HG2 o balão com a mistura reacional foi colocado em contato com o banho desde o início. Comparando-se as fotomicrografias das amostras HG1 e HG2, Figura 1(d) e Figuras 2(a) e (b), nota-se que em ambos os casos houve a formação de partículas esféricas, porém com uma distribuição muito mais homogênea no caso da amostra HG2. Um cálculo aproximado baseado no diâmetro das partículas observadas nas fotos indica que a amostra HG1 apresenta partículas que variam de 0,1 a 0,3 µm, enquanto que para a amostra HG2 é possível observar partículas em torno de 0,15 µm. O possível choque térmico ocorrido na preparação da amostra HG1 deve ter provocado o aparecimento de não uniformidade de centros de nucleação, resultando na sua maior heterogeneidade com relação ao tamanho de partícula assim como na formação de um maior número de aglomerados.

No caso da amostra HG3 aumentou-se a temperatura no intuito de monitorar sua influência, mantendo-se as outras condições constantes. Com o aumento da temperatura de 80°C para 90°C, a amostra HG3, Figuras 2 (c) e (d), não apresentou variação considerável no tamanho de partícula, apenas um aparente aumento de aglomerados. O fato do processo de nucleação ser mais rápido com o aumento da temperatura deve dificultar a formação de partículas maiores ou no mínimo não influenciar o suficiente.

Na seqüência, as amostras HG4 e HG5 foram preparadas utilizando-se a rotação mínima permitida pelo equipamento e combinando-se com cada temperatura testada anteriormente. Na amostra HG4, Figuras 2 (e) e (f), a qual foi preparada sob temperatura menor, 80°C, e com uma rotação mais lenta, 6 rpm, observa-se partículas maiores, com diâmetro em torno de 0,2 µm. Portanto uma menor rotação deve favorecer o aumento do tamanho das partículas, mas com uma distribuição não tão homogênea. Para a amostra HG5, Figuras 2 (g) e (h), onde testou-se o aumento da temperatura, 90°C, sob rotação lenta, 6 rpm, observa-se nova diminuição do diâmetro médio de partículas, abaixo de 0,15 µm e um maior número de aglomerados. Desta forma, confirma-se que a elevação da temperatura de 80 para 90°C dificulta o aumento da homogeneidade e do tamanho das partículas e favorece à formação de aglomerados.

Já no caso das amostras HG6 e HG7, aumentou-se o tempo de termólise em cada temperatura escolhida, mantendo-se a rotação constante de 16 rpm. Com

relação ao aumento no tempo de termólise, neste caso de 120 para 180 minutos, observa-se nas Figuras 2 (i) e (j) relativas a amostra HG6 que as partículas possuem um diâmetro em torno de 0,2 μm , e uma homogeneidade aparentemente maior. Apesar da rotação utilizada ter sido de 16 rpm, ou seja, a mais rápida, o tempo maior de precipitação permite uma melhor formação das partículas assim como seu crescimento. Através da análise dos resultados referentes a amostra HG7 é possível confirmar se o tempo foi o principal responsável pelo aumento do diâmetro das partículas, pois esta amostra foi obtida na temperatura de 90°C, mantendo-se as demais condições idênticas a da amostra HG6. Analisando-se as Figuras 2 (k) e (l), observa-se uma heterogeneidade maior com relação ao tamanho de partícula assim como o aparecimento de um maior número de aglomerados. O aumento da temperatura, então, não é um parâmetro adequado.

Finalmente, para verificar a influência da concentração na obtenção de partículas esféricas, obteve-se a amostra HG8, Figuras 2 (m) e (n), aumentando-se a concentração dos reagentes e variando-se a relação uréia/GdCl₃. Apesar da pouca nitidez obtida durante a medida no caso da amostra HG8, observa-se partículas com forma pouco definida e distribuição de tamanho inadequada.

Nesta etapa, pela comparação entre todas os parâmetros testados, observa-se que a amostra HG6 apresenta partículas mais bem definidas, e com distribuição de tamanho mais homogênea. Para esta amostra HG6 as condições de preparação utilizadas foram 80°C, 3 h e 6 rpm. A amostra HG9 foi então obtida para verificação se a velocidade de rotação mais lenta, 6 rpm, apresentaria melhores resultados do que 16 rpm, fixando-se a temperatura em 80°C e tempo de 3 h. Verifica-se pela Figura 2 (o) que as partículas resultantes apresentam maior tamanho e homogeneidade.

A amostra HG10, por sua vez, foi preparada para a verificação se a concentração maior de uréia favoreceria ou não um aumento no tamanho de partícula e homogeneidade, mantendo-se as demais condições fixas como no preparo da amostra HG9. No entanto as partículas resultantes relativas a essa amostra HG10 são muito disformes, não sendo necessária sua inclusão na Figura 2.

Já com amostra HG11 testou-se condições de termólise (tempo, temperatura e tempo) mais drásticas, assim como um pH menor, mantendo-se a mesma concentração usada em HG9. É evidente nas condições utilizadas para a preparação da amostra HG11, Figura 2 (p), que há uma diminuição no diâmetro das partículas comparando-se com a amostra HG9, portanto as condições desta última

ANEXO 1

foram consideradas as mais adequadas para a preparação dos hidroxicarbonatos dopados. As amostras HG12 e HG13, Figuras 2 (q) e (r), foram obtidas para verificar a reprodutibilidade da técnica.

2 - ESTIMATIVA DE NÚMERO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA DE HIDRATAÇÃO EM HIDROXICARBONATO DE GADOLÍNIO

❖ Exemplo de cálculo para estimar o valor do número de mols de H₂O considerando a fórmula: GdOHCO₃.nH₂O para a amostra HG9:

$$♦m_{(Gd)} = [Gd^{3+}] \cdot PA(Gd) \cdot V(\text{balão})$$

onde $m_{(Gd)}$ = massa de Gd em g

$PA(Gd)$ = peso atômico do gadolínio = 157,25 g.Mol

$[Gd^{3+}]$ = concentração de gadolínio obtida pela titulação com EDTA.

$V(\text{balão})$ = volume do balão de solução de cloreto de gadolínio.

$$m_{(Gd)} = 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 157,25 \text{ g.Mol} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$m_{(Gd)} = \mathbf{6,2310 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

$$♦PM(GdOHCO_3 \cdot nH_2O) = m_{(GdOHCO_3 \cdot nH_2O)} \cdot PA(Gd) / m_{(Gd)}$$

onde $PM(GdOHCO_3 \cdot nH_2O)$ = peso molecular do produto obtido na termólise

$m_{(GdOHCO_3 \cdot nH_2O)}$ = massa do produto obtido utilizada na titulação em g

$$PM(GdOHCO_3 \cdot nH_2O) = 0,01025 \text{ g} \cdot 157,25 \text{ g.Mol} / 6,2310 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\mathbf{PM(GdOHCO_3 \cdot nH_2O) = 242,82 \text{ g.Mol}}$$

$$♦nH_2O = PM(GdOHCO_3 \cdot nH_2O) - PM(GdOHCO_3) / PM(H_2O)$$

onde $PM(GdOHCO_3)$ = peso molecular do GdOHCO₃ não hidratado = 234,26 g.Mol

$PM(H_2O)$ = peso molecular de H₂O = 18,015 g.Mol

$$nH_2O = 242,82 \text{ g.Mol} - 234,26 \text{ g.mol} / 18,015 \text{ g.mol} = \mathbf{1,355}$$

❖ Exemplo de cálculo para estimar o valor do número de mols de H₂O considerando a fórmula: Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO₃.nH₂O para a amostra HGE1%:

$$♦\text{Porcentagem de dopagem} = 1\%, \therefore [Ln^{3+}] = 0,99 [Gd^{3+}] + 0,01 [Eu^{3+}]$$

$$m_{(Ln)} = [Ln^{3+}] \cdot [0,99 \cdot PA(Gd) + 0,01 \cdot PA(Eu)] \cdot V(\text{balão})$$

onde $m_{(Ln)}$ = massa de lantanídeo total

$PA(Gd)$ = peso atômico do gadolínio = 157,25 g.Mol

$PA(Eu)$ = peso atômico do európio = 151,96 g.Mol

$[Ln^{3+}]$ = concentração de lantanídeo total obtida pela titulação com EDTA.

$V(\text{balão})$ = volume do balão de solução de cloreto de lantanídeo.

$$m_{(Ln)} = 1,704 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot [(0,99 \cdot 157,25) + (0,01 \cdot 151,96)] \text{ g.Mol} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$m_{(Ln)} = \mathbf{6,6638 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

$$♦PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O) = m_{(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O)} \cdot [0,99 \cdot PA(Gd) + 0,01 \cdot PA(Eu)] / m_{(Ln)}$$

onde $PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O)$ = peso molecular do produto obtido na termólise

$m_{(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O)}$ = massa do produto obtido utilizada na titulação

$$PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O) = 0,01076 \text{ g} \cdot [(0,99 \cdot 157,25) + (0,01 \cdot 151,96)] \text{ g.Mol} / 6,6638 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\mathbf{PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O) = 254,81 \text{ g.Mol}}$$

$$♦nH_2O = PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3 \cdot nH_2O) - PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3) / PM(H_2O)$$

onde $PM(Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO_3)$ = peso molecular do Gd_{0,99}Eu_{0,01}OHCO₃ não hidratado = 234,21 g.Mol

$PM(H_2O)$ = peso molecular de H₂O = 18,015 g.Mol

$$nH_2O = 254,81 \text{ g.Mol} - 234,21 \text{ g.mol} / 18,015 \text{ g.mol} = \mathbf{1,144}$$

3 - TAMANHO DE PARTÍCULA, FORMA E DISTRIBUIÇÃO

De acordo com Ropp, 1991¹ a grande parte dos sólidos com os quais lidamos geralmente encontra-se na forma de pó. O pó é composto por partículas discretas, e cada uma delas pode ser um monocristal ou conter contorno de grãos, ou seja, ser “policristalina”. A determinação do tamanho das partículas é de grande interesse por influenciar diretamente nas propriedades físicas e químicas do material em questão. Por exemplo, a “capacidade de recobrimento” do pó em pigmentos é dependente do tamanho das partículas do mesmo, e em particular das distribuições de tamanho das partículas. Existe uma distribuição de tamanho de partícula ótima para obtenção do máximo de recobrimento do pó, dependendo da aplicação específica.

Partículas são geralmente definidas pelo seu diâmetro, sendo a unidade básica mais utilizada microns (μ), onde:

$$1 \mu (\text{micron}) = 10^{-6} \text{ metros} = 10^{-4} \text{ centímetros.}$$

Na Tabela 1 estão definidos os intervalos de tamanho de partícula mais encontrados em química de estado sólido:

Tabela 1 - Intervalos de tamanho de partícula mais encontrados em química de estado sólido

intervalo	centímetros	microns (μ)	descrição
Macro	1,0-0,05	10^4 -500	Pedregulho
Micro	0,01-0,0001	100-1,0	“Normal”
Sub-micro	0,0001- 10^{-7}	1,0-0,001	Coloidal

Segundo Allen, 1993², o tamanho de uma partícula homogênea esférica é unicamente definido pelo seu diâmetro. Para um cubo o comprimento ao longo de uma extremidade é característico, e para outras formas regulares existem dimensões igualmente apropriadas. Para algumas partículas regulares, no entanto, é necessário especificar mais do que uma dimensão. Por exemplo: cone, diâmetro e altura; cubóide, comprimento, largura e altura. A forma esférica, obviamente, é a mais simples de ser tratada.

Diâmetros de partículas são determinados pela medida de uma propriedade dependente do tamanho da partícula e relacionando-a à uma dimensão linear. Dentre os diversos métodos disponíveis para a avaliação da distribuição do tamanho de partículas podemos destacar peneiramento, microscopia, interação entre partículas e fluidos em um campo gravitacional, métodos de incrementos

¹ ROOP, R.C. *Luminescence a solid state*. Amsterdam: Elsevier, 1991.

² ALLEN, T. *Particle size measurement*. 4th ed. London: Chapman & Hall: London, 1993.

(pipeta, fotosedimentação, sedimentação sob raios X, etc), métodos cumulativos de análise de tamanho por sedimentação, métodos com centrífuga, método de zona sensível elétrica e métodos de varredura por radiação. A seguir será apresentada uma breve descrição de cada método mencionado.

A - Peneiramento

Peneiramento é um meio óbvio de classificação de pós e tem sido utilizado desde a era Egípcia na produção de gêneros alimentícios. É uma técnica particularmente útil desde para a separação das partículas em categorias baseadas apenas em tamanho, independentemente de suas outras propriedades (densidade, propriedades de superfície, etc). Pode também ser utilizado para a classificação de pós secos em frações estreitas, procedimento o qual só passou a apresentar bons resultados após a padronização do tamanho dos orifícios.

Orifícios padrões foram primeiramente propostos em 1867 por Rittinger, o qual sugeriu uma progressão de tamanho de orifícios de $\sqrt{2}$ baseado em 75 μm ; desta forma partículas com forma similar passando em aberturas consecutivas estão em uma razão de superfície de 2:1. Padrões modernos são baseados na raiz à quarta de 2 progressões, juntamente com a série AFNOR Francesa, adotada em 1938, a qual baseia-se em uma abertura da peneira de 1 mm com raiz à décima de 10 progressões, e é conhecida como a série R10 ou Renard. Se $10^{0,1} = 1,259 = 2^{1/3}$, orifícios consecutivos estão em uma razão de volume de 2:1; a série R20, por sua vez, constitui-se de peneiras intermediárias com raiz à vigésima de 10 progressões e pode ser incluída em distribuições de tamanho estreitas.

Tem em uso uma variedade de intervalos de orifícios de peneiras e estes podem ser classificados como grossos (4 a 100 mm), médios (0,2 a 4 mm) e finos (menos que 0,2 mm); o intervalo fino estende-se até 37 μm em peneiras com fios metálicos entrelaçados, mas as tolerâncias são grandes e isto limita sua aceitação.

Peneiras são freqüentemente referidas pelo seu tamanho de malha*, o qual corresponde ao número de fios metálicos por polegada linear. O intervalo ASRM americano é a partir de 400 malhas (mesh) para 4,24 in. Os orifícios para 400 mesh são de 37 μm , sendo a espessura do fio metálico de 26,5 μm e a porcentagem de área aberta de 34.

* geralmente o termo "mesh", correspondente ao termo malha na língua inglesa, é o mais empregado

A análise com peneira é uma das mais simples, mas largamente utilizada como método de análise de tamanho, e abrange o intervalo aproximado de 20 μm a 125 mm usando-se peneiras padrões de fios metálicos entrelaçados. Peneiras com micromalha estendem-se no intervalo abaixo de 5 μm ou menos e peneiras de placas perfuradas estendem-se a intervalos maiores.

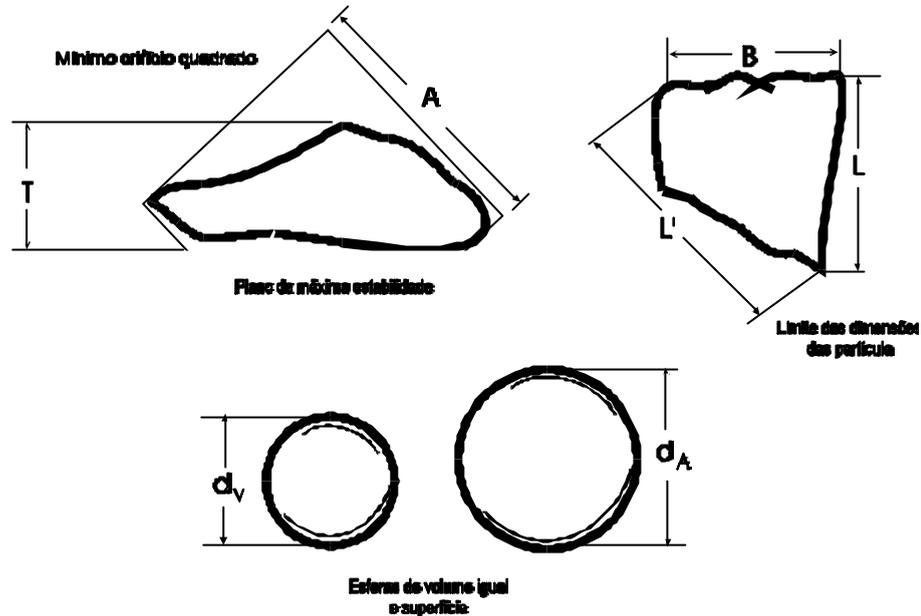


Figura 1 - Diâmetros de partícula equivalentes (após Heywood). (adaptado de Allen, 1993²).

O tamanho da peneira, d_A , é o menor orifício quadrado através do qual a partícula pode passar. Fracionamento por peneiramento é uma função de duas dimensões somente, máxima largura e máxima espessura, salvo partículas exageradamente alongadas cujo comprimento não permita sua passagem através dos orifícios (Figura 1). Esta definição aplica-se somente para peneiras com orifícios quadrados.

Máquinas de peneiramento em larga escala são utilizadas para peneiramento grosso requerendo uma carga de 50 a 100 kg de pó. Diversos tipos de agitadores de peneira comerciais são indicados para peneiras com orifícios de tamanho médio e usualmente classificam o pó em cinco ou seis frações; a capacidade é de 50 a 100 g.

Resultados de análises por peneiramento podem ser altamente reprodutíveis, mesmo quando são utilizados diferentes grupos de peneiras, se houver um cuidado de consulta na literatura sobre problemas e soluções envolvendo este tipo de método.

B - Microscopia

Microscopia é freqüentemente utilizada como um método absoluto de análise de tamanho de partícula desde que é o único no qual partículas individuais são observadas e medidas. Ele também permite o exame da forma e composição das partículas com uma sensibilidade muito superior do que qualquer outra técnica. A representatividade de uma amostra sob análise é crítica desde que as medidas são feitas utilizando-se quantidades diminutas. Técnicas de amostragem e preparação da amostra devem, desta forma, ser cuidadosamente consideradas assim como os fatores estatísticos relacionados à exatidão.

Os grandes avanços feitos em microscopia nos últimos anos têm resultado em muitos artigos e numerosos instrumentos novos, muitos deles com diversas semelhanças. A dificuldade de seleção da técnica de microscopia mais adequada tem agora alcançado proporções similares à dificuldade de seleção da técnica de determinação do tamanho de partícula dentro das existentes. Para auxiliar na escolha existem certos indicadores a serem considerados, tais como o intervalo de tamanho das partículas em estudo, o custo, o número e a freqüência de análises necessárias, entre outros.

B.1 - *Microscopia Óptica*

A microscopia óptica é utilizada geralmente para o exame de partículas com tamanhos que variam de 150 a 0,8 μm . Acima de 150 μm uma simples lente de aumento é suficiente, enquanto que para partículas menores é necessário o uso de microscópio eletrônico. Sua limitação maior é sua pequena capacidade de focalização, a qual é aproximadamente 10 μm em um aumento de 100x e aproximadamente 0,5 μm em 1000x. A extremidade das imagens vista em um microscópio são obscurecidas devido a efeitos de difração. Charman, 1961³, em uma investigação sobre a exatidão da avaliação de tamanho por microscopia óptica, mostrou que para partículas maiores do que aproximadamente 1 μm em diâmetro o tamanho estimado sob condições ideais foi de aproximadamente 0,13 μm a mais; uma partícula com 0,5 μm teve uma estimativa visual de 0,68 e todas as partículas menores do que aproximadamente 0,2 μm pareceram ter um diâmetro de 0,5 μm . Portanto, este trabalho assim como outros baseados em microscopia óptica,

³ CHARMAN, W.N. Thesis (Ph.D.)-London Univers., 1961. apud ALLEN, T. *Particle size measurement*. 4th ed. London: Chapman & Hall: London, 1993.

demonstraram que esta técnica está sujeita a distorção na imagem de partículas menores do que $0,8\ \mu\text{m}$.

As imagens produzidas podem ser visualizadas diretamente ou por projeção. Lentes binoculares são preferidas para o exame das partículas, mas monoculares são usadas para a análise de tamanho, desde que com uma única lente o comprimento do tubo pode ser variado para resultar em um aumento maior. Operadores mais experientes preferem a visualização direta, embora a projeção cause menos fadiga aos olhos, sendo mais utilizada para contagens prolongadas. A projeção pode ser frontal ou por trás. Frontalmente a medida é feita em um ambiente escuro devido ao contraste pobre; por trás a projeção resulta em uma melhor iluminação, mas a definição da imagem não é boa. Isto pode ser corrigido com o uso de um sistema de duas telas de vidro colocadas com suas faces em contato entre si e uma é movida lentamente em relação a outra. Alguns dispositivos de contagem e medida de tamanho trabalham a partir de negativos e positivos. A principal crítica contra métodos fotográficos, em conjunto com microscopia óptica, é que somente partículas bem focalizadas podem ser medidas e isto pode ser tendencioso. Embora métodos fotográficos sejam freqüentemente convenientes e proporcionem um resultado permanente, qualquer desvantagem obtida através do uso de um dispositivo de contagem com alta velocidade deve ser bem compensada pelo tempo de processamento.

Tabela I – Comparação de características selecionadas de microscópios ópticos e eletrônicos

Característica	Microscópio óptico	MET	MEV
Uso geral	Morfologia superficial e seções (1-40 μm)	Seções (40-150 nm) ou partículas pequenas em membranas finas	Morfologia superficial
Fonte de luz	Luz visível	Elétrons com alta velocidade	Elétrons com alta velocidade
Melhor resolução	200 nm	0,2 nm	3-6 nm
Intervalo de magnificação	10-1.000x	500-500.000x	20-150.000x
Profundidade de campo	0,002-0,05 nm	0,004-0,006 nm	0,003-1 mm
Tipos de lentes	vidro	eletromagnética	eletromagnética
Visualização da imagem	Ocular com lentes	Em placas fosforescentes por lentes	Tem tubo de raios catódicos por dispositivos de varredura

B.1 - Microscopia Eletrônica

De acordo com Flegler et al., 1993⁴, microscopia eletrônica é a ciência e tecnologia da utilização de um feixe de elétrons para formar imagens ampliadas de espécimes. A principal vantagem do uso de elétrons para formar imagens, com relação à utilização de luz, é que elétrons resultam em muito mais do que um aumento de milhares de vezes com alto poder de resolução, ou seja, tem a habilidade de distinguir detalhes finos. O poder de resolução de um microscópio de luz moderno é, na melhor das hipóteses, de 200 nm, enquanto que um microscópio eletrônico de transmissão pode resolver detalhes de aproximadamente 0,2 nm, e um microscópio eletrônico de varredura de aproximadamente 3 nm, em instrumentos especialmente projetados.

Os dois tipos básicos de microscópios eletrônicos são, então, o de transmissão (MET) e o de varredura (MEV), os quais produzem imagens e informações únicas e freqüentemente complementares. Na Tabela I tem-se a comparação de características selecionadas destes dois microscópios eletrônicos e do microscópio óptico (de luz). Ambos MET e MEV têm capacidades de resolução e intervalo de magnificação maiores do que do microscópio óptico. Microscópios eletrônicos requerem operação sob condições de alto-vácuo, com exceção de um MEV ambiental, o qual tem um alto vácuo na maior parte do instrumento, mas também tem uma câmara de amostra que pode operar próxima das condições atmosféricas. Em microscopia eletrônica a preparação apropriada do espécime a ser analisado é crítica para a qualidade da imagem, e conseqüentemente para a aquisição dos dados.

B.1.a - Microscopia Eletrônica de Transmissão

A MET produz uma imagem de elétrons transmitida através de um espécime fino, aumentado a partir de 100 à aproximadamente 500.000 vezes, e com um poder de resolução de aproximadamente 0,2 nm. Para produzir a imagem de MET com brilho de campo padrão, o feixe de elétrons deve ser capaz de penetrar a amostra, com muitos elétrons sendo transmitidos através dela. A qualidade da imagem em MET depende não somente da experiência do microscopista, mas também da qualidade da preparação do espécime. Desta forma, MET é freqüentemente utilizada para o exame direto de partículas no intervalo de tamanho

⁴ FLEGLER, S.L., HECKMAN, J.W., KLOMPARE, K.L., *Scanning transmission electron microscopy, an introduction*. New York: W. H. Freeman and Company, 1993.

de 0.001 a 5 μm . A imagem a partir do feixe de elétrons transmitido é reproduzida em uma tela fluorescente ou placa fotográfica. Embora tem sido feitas tentativas para a realização de análises diretamente das imagens obtidas na tela fluorescente, isto envolve um desgaste do equipamento devido ao longo período de tempo; desta forma é mais comum o registro das análises em imagens gravadas fotograficamente.

Muitos estudos de tamanho de partícula podem ser feitos com aumentos menores do que 4000x e alguns instrumentos relativamente baratos estão agora disponíveis dando um aumento acima de 10.000x. A calibração é usualmente efetuada com redes de poliestireno estreitamente classificadas disponíveis a partir da Dow Chemicals, mas para trabalhos que requerem alta precisão redes de difração são necessárias.

As amostras em microscopia eletrônica são geralmente depositadas sobre ou dentro de uma membrana fina (10 a 20 nm) a qual encontra-se sob uma grade. Estas grades são geralmente feitas de cobre e formam um suporte para o filme o qual é usualmente suportado apenas sobre uma pequena área (ver Figura 2). Desde que a maioria dos materiais é opaca em relação ao feixe de elétrons, mesmo possuindo poucos Ångstroms de espessura, sempre há problemas específicos para a obtenção de espécimes apropriados para medida.

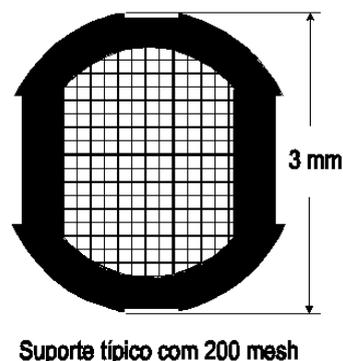


Figura 2 – Grade para depósito de amostra em microscopia eletrônica de transmissão. (adaptado de Allen, 1993²).

B.1.b - Microscopia Eletrônica de Varredura

Existe uma série de razões para a popularidade e utilidade da MEV. Ela tem uma grande profundidade de campo, ou seja, a quantidade de amostra que pode ser focalizada por vez, a qual pode ser acima de quatrocentas vezes maior do que em microscopia óptica. A maioria das análises de amostra por MEV é feita dentro do intervalo de magnificação da microscopia óptica. A informação total do conteúdo da imagem a partir de uma MEV pode ser muito maior em termos de resolução do que

em microscopia óptica. O instrumento tem um intervalo extremamente largo de magnificação, geralmente entre aproximadamente 10x e 100.000x. A maioria das técnicas para preparação de amostras para a MEV é consideravelmente mais fácil do que para a MET porque a superfície total das amostras é examinada, e nenhum corte é necessário.

Geralmente amostras na forma de pó são dispersas em solvente adequado, e então uma gota da suspensão é colocada em um suporte metálico, na maioria das vezes de alumínio, e depois seca. Por outro lado, amostras sólidas, ou até mesmo pó, podem ser aderidos ao suporte através do uso de colas ou resinas especiais, ou fitas adesivas apropriadas. No entanto, a amostra para MEV usualmente deve ser condutora, sendo que metais são os ideais, e a maioria dos semimetais não apresenta problemas. Mas no caso de amostras não condutoras ou que tem porções não condutoras, durante o processo de fotografia pode haver uma série de problemas. Para evita-los, é necessário fazer o recobrimento da amostra com uma fina camada condutora, geralmente ouro, por método de *sputtering*, para prevenir a formação de cargas negativas que danificariam a imagem final.

4 - MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

O método de Rietveld faz o refinamento estrutural de compostos cujos monocristais não estão disponíveis, baseando-se nos difratogramas de raios X ou nêutrons obtidos através de análise de amostras policristalinas na forma de pó.

De acordo com Giacovazzo et al., 1994¹ e Young, 1995², este método é denominado de Método de Rietveld, e não de “refinamento do perfil” ou de “refinamento de estrutura com ajuste de padrão”, devido principalmente a dois fatores. O primeiro fator está relacionado com o principal objetivo deste método que é o refinamento de estruturas, não de perfis. O que geralmente é refinado, então, são parâmetros a partir de modelos para a estrutura e para outro espécimen e efeitos de instrumentação no padrão de difração. Com relação ao outro fator, o método de Rietveld funciona muito bem em todos os seus aspectos, e nas duas últimas décadas tem tido grandes avanços em sua habilidade de extrair informações estruturais cristalinas detalhadas a partir de dados de difração em amostras na forma de pó, fazendo um refinamento estrutural sistemático.

♦ A base da técnica

Padrões de difração de amostras na forma de pó podem ser coletados em um modo de varredura em passo: a intensidade é medida para um dado intervalo de tempo, e os eixos q e $2q$ são então obtidos para a próxima posição. O padrão é então indexado, ou seja, índices de Miller apropriados são associados às reflexões observadas e simultaneamente as dimensões da cela-unitária são calculadas. Devido a não disponibilidade de erros experimentais nas estimativas dos ângulos de difração e também da freqüente sobreposição de intensidades de picos, a indexação é mais dificultada para cristais com volumes de cela grandes e/ou baixa simetria. Algumas aproximações estão hoje disponíveis para este fim: implementadas em programas de computador, elas oferecem mais do que uma solução, de forma que figuras de mérito apropriadas podem ser usadas na distinção entre soluções boas ou ruins.

Os dados de difratometria, método do pó, devem então ser digitalizados de forma que possam ser utilizados nos programas desenvolvidos. Assim o padrão de

¹ GIACOVAZZO, C., MONACO, H.L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI, G., ZANOTTI, G., CATTI, M. *Fundamentals of crystallography*. London: International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1994, 654 p.

² YOUNG, R.A., *The Rietveld method*. London: International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1995, 298 p.

difração é gravado na forma digitalizada, ou seja, como valores numéricos de intensidade, y_{io} , cada um associado ao incremento (passo), i , no padrão. Dependendo do método, os incrementos podem ser em ângulo de varredura, 2θ , ou parâmetros de energia tais como velocidade ou comprimento de onda.

Se um modelo estrutural (mesmo imperfeito) está disponível, então a intensidade y_{io} observada no passo i pode ser comparada com a intensidade correspondente y_{ic} calculada através do modelo. O melhor ajuste ocorre quando este é conseguido através dos mínimos quadrados para todos os y_{ios} simultaneamente. De acordo com Rietveld, 1969, o modelo pode ser refinado utilizando-se o processo dos mínimos quadrados do resíduo, S :

$$S = \sum w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (1)$$

onde w_i , dado por

$$(w_i)^{-1} = s_i^2 = s_{ip}^2 + s_{ib}^2 .$$

s_{ip} é o desvio padrão associado ao pico (geralmente baseado em contagem estatística) e s_{ib} está associado à intensidade do “background” y_{ib} . Um padrão de difração de pó de um material cristalino, então, pode ser pensado como uma coleção de perfis de reflexão individuais, cada um tendo uma altura, uma posição e uma largura de pico, as quais decaem gradualmente com a distância a partir da posição do pico, e uma área integrada a qual é proporcional a intensidade de Bragg, I_K , onde K representa os índices de Miller, h, k, l . I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $\frac{1}{2}F_K^2$. Assim, y_{ic} é a soma das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas e do “background”:

$$y_{ic} = s \sum_K m_K L_K |F_K|^2 G(\Delta\theta_{iK}) + y_{ib}$$

onde s é um fator de escala, L_K é o fator de polarização de Lorentz para a reflexão K , F_K é o fator de estrutura, m_K é o fator de multiplicidade, $D_{qK} = 2\theta - 2\theta_K$ onde $2\theta_K$ é a posição calculada do pico de Bragg corrigido para o deslocamento no ponto zero do detector, e $G(D_{qK})$ é a função do perfil da reflexão.

Os parâmetros para o ajuste através do refinamento incluem celda unitária, posição atômica e parâmetros térmicos, além de parâmetros definindo a função G e y_{ib} .

A determinação de um modelo preciso para a função do perfil $G(D_{qK})$ é um dos problemas fundamentais tanto no pico único quanto na análise de Rietveld. Isto é particularmente verdade hoje quando fontes de alta resolução de nêutrons e de

raios X estão disponíveis. A forma de um pico de difração depende de uma série de parâmetros: a fonte de radiação, a distribuição do comprimento de onda no feixe primário (possivelmente selecionado por um monocromador cristalino com seu espalhamento mosaico específico), o feixe característico (influenciado pelas fendas e arranjos colimadores entre a fonte de radiação primária e monocromador, entre monocromador e amostra, e entre amostra e detector), e o sistema detector. Conseqüentemente existem muitas escolhas de funções analíticas que tentam reproduzir a forma do pico. Entre elas, pode-se citar:

$$\frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi}H_K} \exp(-C_0 X_{iK}^2) \quad (\text{Gauss});$$

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_1 X_{iK}^2)^{-1} \quad (\text{Lorentz});$$

$$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_2 X_{iK}^2)^{-2} \quad (\text{Lorentz modificada 1});$$

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_K} (1 + C_3 X_{iK}^2)^{-1.5} \quad (\text{Lorentz modificada 2});$$

$$\frac{\eta C_1^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_1 X_{iK}^2)^{-1} + (1 - \eta) \frac{C_0^{1/2}}{\pi^{1/2} H_K} \exp(-C_0 X_{iK}^2) \quad \text{com } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (\text{Pseudo-Voigt});$$

$$\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 0,5)} \frac{C_4}{\pi} \frac{2}{H_K} (1 + 4C_4 X_{iK}^2)^{-\beta} + (1 - \eta) \frac{C_0^{1/2}}{\pi^{1/2} H_K} \exp(-C_0 X_{iK}^2) \quad (\text{Pearson VII});$$

Onde $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4$, $C_2 = 4(\sqrt{2} - 1)$, $C_3 = 4(2^{2/3} - 1)$, $C_4 = 2^{1/\beta} - 1$, $X_{iK} = Dq_{ik} / H_K$.

H_K é a largura total à meia altura ou *FWHM* (*full-width-at-half-maximum*) da reflexão de Bragg K , e Γ é a função gama.

A função pseudo-Voigt apresenta o parâmetro de mistura η o qual fornece a porcentagem de caráter Lorentziano do perfil. Quando $\eta = 1$, $\eta = 0$, a função Pearson VII torna-se uma função Lorentziana, Lorentziana modificada, e Gaussiana, respectivamente. Muito útil também é a função pura Voigt a qual é a convolução das formas Gaussiana e Lorentziana.

A *FWHM* é geralmente considerada para variar com o ângulo de varredura de acordo com $(FWHM)_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W)^{1/2}$ (2) para a componente Gaussiana, e de acordo com

$$(FWHM)_L = X \tan \theta + Y / \cos^2 \theta \quad (3)$$

para a componente Lorentziana. U , V , W , e/ou X , Y são parâmetros variáveis no refinamento do perfil.

Ao lado de funções analíticas, funções não analíticas resultantes de uma análise de picos resolvidos podem ser também usadas para descrever a forma do pico (no método de Rietveld a forma do pico não é o fim, mas uma ferramenta do método).

Não existem boas aproximações estabelecidas para o “background”, devido principalmente a blindagem insuficiente, ao espalhamento difuso, ao espalhamento incoerente (maior para nêutrons), ruído eletrônico do sistema detetor. O “background” e sua variação com o ângulo são geralmente definidos pelo refinamento dos coeficientes de uma série de domínio em 2θ .

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\theta_i)^n$$

onde os termos b_n são parâmetros refináveis.

Todos os parâmetros descritos acima são introduzidos no processo de refinamento de Rietveld de acordo com a equação (1). A concordância entre as observações e o modelo é estimada pelos seguintes indicadores:

(1) O perfil $R_p = \sum |y_{io} - y_{ic}| / (\sum y_{io})$.

(2) O perfil ponderado $R_{wp} = \left[\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2}$.

(3) O parâmetro de Bragg $R_B = \sum |I_{Ko} - I_{Kc}| / (\sum I_{Ko})$. Os valores I_{Ko} são obtidos pelo partição de dados de ruído de acordo com os valores de I_{Kc} das componentes dos picos.

(4) O esperado, $R_E = [(N - P) / (\sum w_i y_{io}^2)]^{1/2}$ onde N e P são o número de pontos do perfil e parâmetros refinados, respectivamente.

(5) O mérito do ajuste (*goodness of fit*) S ou $GolF = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / (N - P) = (R_{wp} / R_E)^2$, o qual deveria aproximar-se do valor ideal da unidade.

Os índices mais significativos para o progresso do refinamento são R_{wp} e $GolF$ desde que eles apresentam no numerador a quantidade sendo minimizada. Também R_B é de uso considerável desde que ele depende do ajuste dos parâmetros estruturais mais do que dos parâmetros do perfil.

O uso de limitações/restrições no método de Rietveld tem mostrado ser de particular utilidade para estruturas complexas.

5 - PARTÍCULAS DE SÍLICA ESFÉRICAS DE MICROEMULSÃO ANALISADAS POR “IMAGE CRAFT”

J. Flor*, A. M. Pires*, F. L. C. Rangel**, M. J. Jafelicci*, M. R. Davolos*

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química Araraquara –
UNESP, caixa postal 355, cep. 14.800-900, e-mail: juliflor@iq.unesp.br

*Instituto de Química - UNESP - Araraquara,

** Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica / UFSCar

RESUMO

Amostras de sílica esférica foram analisadas quanto ao tamanho e forma a partir de micrografias com o pacote de programas computacionais e estatísticos “Image Craft”. Os resultados de parâmetros tais como área, diâmetro médio, razão do aspecto, etc foram obtidos para as partículas de duas diferentes amostras de sílica. A sílica foi obtida através de microemulsão inversa de bis (2etilxil) sulfocinato de sódio (AOT) / heptano / água com diferentes proporções de água:AOT. Cerca de 14 micrografias foram digitalizadas para cada amostra e ajustadas com os programas computacionais existentes no “Image Craft”. Primeiramente fez-se a equalização do ruído de fundo das fotos, em seguida através do programa “Hole Filler” preencheu-se as amostras que tiveram o seu interior apagado durante o passo anterior, em seguida com o programa “Particle segmentation” pode-se separar as partículas que estavam em contato. Durante as medidas dos parâmetros a análise é feita por contraste, se as partículas tiverem em contato o programa irá analisar como se fosse apenas uma partícula prejudicando assim o resultado final. A amostra obtida com uma proporção maior de água:AOT apresentou um diâmetro médio de partículas maior, porém uma distribuição de tamanho de partícula menor foi observada para esta mesma amostra.

Palavras-chaves: tamanho de partículas, “Image Craft”, sílica

INTRODUÇÃO

A determinação do tamanho das partículas é de grande interesse porque esse parâmetro influencia diretamente as propriedades físicas e químicas do material em questão. Como exemplo de propriedade física (no caso, mecânica) tem-se a capacidade de recobrimento do pó em pigmentos, a qual é dependente do tamanho e em particular das distribuições de tamanho das partículas. Existe uma distribuição de tamanho de partícula ótima para obtenção do máximo de recobrimento do pó dependendo da aplicação específica. A influência na propriedade óptica, por outro lado, pode ser ilustrada através dos efeitos observados em clusters (partículas estáveis coloidalmente) de semicondutores.

Para um semicondutor, existe uma série de níveis de energia mais altos ocupados (a banda de valência), seguidos por um “gap” de energia finito entre estes níveis e os níveis não ocupados, conhecidos como banda de condução. A grandeza deste “gap” de energia (“bandgap”, E_g) para um corpo sólido é análoga à separação HOMO-LUMO para uma molécula. No entanto, para pequenos clusters de semicondutores (20-60 Å em diâmetro) esta descrição deve ser alterada, já que com o decréscimo do diâmetro do cluster dois efeitos são observados: i) os níveis de energia compreendidos na banda tornam-se mais discretos e quantizados, ou seja, mais moleculares; ii) A grandeza da energia do “bandgap” dos clusters (E'_g) aumenta. Esta evolução das propriedades de clusters com o tamanho tem sido citada como um exemplo do efeito chamado de “efeito quântico de tamanho”.

Desta forma, a determinação de diâmetros de partículas é fundamental para o estudo de materiais sólidos, e é feita pela medida de uma propriedade dependente do tamanho da partícula e relacionando-a a uma dimensão linear. Dentre os diversos métodos disponíveis para a avaliação da distribuição de tamanho de partículas podemos destacar peneiramento, microscopia, interação entre partículas e fluidos em um campo gravitacional, métodos de incremento (pipeta, fotosedimentação, sedimentação sob raios X, etc.), métodos cumulativos de análise de tamanho por sedimentação, métodos com centrífuga, método de zona sensível elétrica e métodos de varredura por radiação.

Peneiramento é um método simples de classificação de pós. É uma técnica particularmente útil para a separação de partículas em categorias baseadas apenas em tamanho, independentemente de outras propriedades (densidade, propriedades de superfície). A análise com peneira é largamente utilizada como método de análise de tamanho e abrange o intervalo aproximado de 20 μm a 125 mm usando-se peneiras padrões de fios metálicos entrelaçados. Peneiras com micromalha podem ser usadas para intervalos na ordem ou abaixo de 5 μm e peneiras com placas perfuradas abrangem valores ainda mais inferiores⁽¹⁾.

A distribuição de tamanho de partículas de um pó fino também pode ser determinada pelo exame da sedimentação de uma suspensão do pó. Este pode ser introduzido como uma fina camada no topo de uma coluna de líquido transparente, chamada de técnica de duas-camadas; ou pode ser uniformemente disperso em um líquido, denominada de técnica de suspensão homogênea. No método de incremento de concentração para análise de tamanho por sedimentação, mudanças com o tempo na concentração ou na densidade da suspensão em profundidades conhecidas são determinadas e a partir destas a distribuição de tamanho é obtida. No método cumulativo, a velocidade de sedimentação com a qual o pó se deposita é determinada e, a partir deste valor, a distribuição de tamanho é encontrada⁽¹⁾.

As técnicas de microscopia são freqüentemente utilizadas como métodos absolutos de análise de tamanho de partículas desde que são as únicas nas quais partículas individuais são observadas e medidas. Também permitem a análise da forma e da composição das partículas (quando se dispõe de EDX) com uma sensibilidade muito superior do que qualquer outra técnica. A representatividade de uma amostra sob esta análise é crítica desde que as medidas são feitas usando-se quantidades muito pequenas de amostras. Técnicas de amostragem e de preparação da amostra devem, desta forma, ser cuidadosamente consideradas assim como os fatores estatísticos relacionados à exatidão⁽¹⁾.

Alguns dos métodos mais comuns de análise de tamanho de partícula podem ser adaptados para a medida de imagens fotográficas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Existe também um grande interesse no desenvolvimento de técnicas de análise as quais utiliza a apresentação de imagem tridimensional.

Um método freqüentemente descrito para medida de tamanho de partícula baseia-se no uso de um microscópio acoplado a um micrômetro óptico, onde uma linha móvel é construída na ocular. A linha é movimentada por um micrômetro calibrado até coincidir com uma das extremidades da partícula. Então é movida para a outra extremidade, ou qualquer outro limite desejado, tomando-se as devidas precauções para a eliminação do efeito de delimitação do contorno. A diferença na leitura corresponde ao tamanho da partícula. Esta técnica é muito demorada e tem sido substituída pelo uso de escalas oculares calibradas⁽¹⁾.

Métodos modernos e automáticos de contagem e medida envolvem equipamentos de última geração combinados com programas computacionais específicos para a análise, tentando-se diminuir cada vez mais os erros e desvios causados na determinação do tamanho médio das partículas⁽¹⁾.

Neste trabalho utilizou-se um sistema computacional denominado “*Image Craft*” acoplado ao microscópio eletrônico de varredura para a contagem de tamanho de partículas esféricas de sílica, cujo método de obtenção já vem sendo estudado pelo grupo em trabalhos anteriores⁽²⁾. Este parâmetro é muito importante para a caracterização de amostras de sílica porque tanto as propriedades mecânicas como as propriedades ópticas de futuros materiais obtidos a partir desta sílica dependerão do tamanho de partículas.

As amostras de sílica esférica foram obtidas através de microemulsão inversa. Neste sistema qualquer mudança nos parâmetros experimentais afeta a forma e a faixa de distribuição de tamanho das partículas. Os resultados deste trabalho são referentes às amostras obtidas em microemulsões preparadas com diferentes razões entre água e surfactante.

Este trabalho tem como objetivo a aplicação do método *Image Craft* na determinação do tamanho médio de partículas de sílica, bem como da faixa de distribuição de tamanho entre outros dados que esta ferramenta computacional estatística pode oferecer.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISES

a) Obtenção das amostras de sílica esférica:

Misturas de bis (2-etilexil) sulfocinato de sódio (AOT) e heptano foram adicionadas em 2 erlenmeyers e mantidas sob ação de banho de ultra-som ())) por aproximadamente 10 minutos até a total dissolução do AOT. As misturas foram sempre agitadas em banho de ultra-som. A cada erlenmeyer adicionou-se 0,62 ml (amostra 1) e 62 ml (amostra 2) de água desionizada. Após agitação por aproximadamente 30 minutos, adicionou-se solução de HNO₃ 3 mol.L⁻¹ em uma das microemulsões formadas e solução de silicato de sódio (1 solução:10 água) na outra. A microemulsão estável contendo o ácido nítrico foi transferida para um balão de fundo redondo e misturou-se a outra microemulsão contendo o silicato de sódio. O balão com a mistura final foi então colocado em rotação no rotoevaporador sem aquecimento e em agitação de))) por 4 h / dia durante uma semana. Após este período, quando ocorre a formação e crescimento das partículas, o heptano foi evaporado a 90°C e o precipitado foi lavado três vezes com etanol quente e três vezes com água quente. Para separação a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 20 minutos e o sólido úmido foi depositado em suporte para a análise por microscopia eletrônica.

b) Estudo estatístico do diâmetro médio e faixa de distribuição de tamanho das partículas.

Para a realização deste estudo, utilizou-se o programa computacional “*Image Craft*”⁽³⁾, em sistema UNIX, instalado em um computador acoplado ao microscópio, para o qual transferiu-se as micrografias obtidas. Todas as fotos foram previamente ajustadas para uma mesma escala de tamanho, para garantir o mesmo tratamento entre as micrografias.

Primeiramente utilizou-se o tratamento denominado “*Metallography Module*” que possui uma série de artifícios baseado em programas de processamento de imagem que são destinados a preparar as imagens para as análises, tal como tamanho de grão, dentre outras. O modo metalográfico é composto de três programas que operam dentro de uma escala de imagem cinza e cinco programas que operam em imagens binárias. Raramente todos os programas deste modo são utilizados em uma mesma imagem, mas cada programa é considerado eficiente dependendo da qualidade da amostra e da imagem feita. Os programas

metalográficos podem ajudar a corrigir defeitos que ocorram durante a obtenção das imagens que impossibilitariam certas análises. Todos os programas do modo metalográfico trabalham com imagens que podem ser diretamente digitalizadas do microscópico eletrônico para uma micrografia. O programa de coleta converte o contraste em sinal de imagem a 256 tons de cinza. As operações de escala cinza são então usadas para melhorar o contraste da imagem. Estas operações incluem equalização do ruído de fundo, filtragem da imagem e o detetor de extremidade⁽³⁾. Para as amostras tratadas neste trabalho utilizou-se apenas o programa equalização do ruído de fundo para corrigir irregularidades na iluminação ou outras variações nas intensidades das imagens. Se a imagem for iluminada desigualmente devido a natureza da amostra ou má iluminação do ambiente durante a digitalização da micrografia é difícil o ajuste de uma imagem binária, a qual raramente será distinguida durante as análises. Assim, através de um histograma fez-se a equalização do ruído de fundo nas micrografias das amostras de sílica, os quais poderiam ser confundidos com partículas se não fossem excluídos. Este tratamento foi feito de forma a não se permitir a perda do contorno das partículas. Deve-se destacar que a cada tratamento aplicado uma outra imagem é criada ao lado da imagem real, possibilitando o controle dos ajustes efetuados.

Em seguida aplicou-se outro programa, "*Particle Cutter*", com o qual pôde-se preencher as partículas que eventualmente tiveram o seu interior apagado durante o ajuste do background, ou mesmo durante a digitalização da micrografia, utilizando-se a opção "*Hole Filler*". Neste programa as partículas podem ser tanto claras como escuras, e o preenchimento será feito dependendo do tipo da imagem.

O programa "*Particle Segmentation*" também foi utilizado neste trabalho, operando apenas em imagens binárias. Ele foi aplicado para separar agregados ou partículas que estão em contato em componentes individuais antes da medida de tamanho de partícula. Esta etapa é de extrema importância pois, durante o processo de contagem, o programa analisa toda imagem clara em contraste com o fundo escuro ou vice-versa. Sendo assim, se entre duas ou mais partículas não há separação definida, o programa irá reconhecer como se fosse apenas uma partícula grande, prejudicando o resultado final da análise. Desta forma, estes dois programas, "*Hole Filler e Particle Segmentation*", devem ser usados quantas vezes forem necessárias dependendo da amostra e da qualidade das micrografias para que haja uma amostragem de partículas com definição de contorno e totalmente preenchidas.

Para cada tipo de material pode-se criar arquivos e passos diferentes para armazenar os dados apropriados para as diferentes amostras, tais como tamanho máximo das partículas, número da imagem, entre outros. Este procedimento é feito a fim de facilitar a análise, visto que dependendo da quantidade de partículas em cada micrografia o número de fotos a serem analisadas para uma amostra pode ser grande. Com o arquivo de parâmetros selecionados já criado, durante a etapa de preparação das micrografias, executa-se o arquivo para aquela amostra, evitando repetir para cada foto a seleção de parâmetros de otimização. Para cada amostra apresentada neste trabalho tratou-se cerca de 10 a 14 imagens duas vezes com o programa "*Hole Filler*" e uma vez com o "*Particle Segmentation*". É importante salientar que todas as imagens foram sempre tratadas da mesma forma para comparação.

Terminados os tratamentos através desses programas descartou-se as imagens intermediárias mantendo-se apenas a imagem inicial e final, esta última usada para a análise. Mesmo utilizando-se os programas citados acima, algumas imagens ainda continham partículas aglomeradas, não totalmente preenchidas ou fragmentadas. Estas foram então eliminadas através de dois outros artifícios, no primeiro inseriu-se uma caixa em cada micrografia que tem como função apagar o que estiver contido dentro dela e no segundo artifício inseriu-se uma reta para a separação de partículas que ainda se mantinham em contato, apagando-se então a reta inserida para que as partículas fossem separadas. Neste caso, teve-se o cuidado de aplicar este procedimento apenas entre partículas que não estivessem sobrepostas.

Após o tratamento de todas as micrografias de uma mesma amostra, fez-se a contagem de vários parâmetros relacionados à forma e tamanho das partículas através do programa "*Feature Analysis*". Com este programa pode-se analisar apenas uma região de cada fotomicrografia ou todas, devendo-se para isso abrir todas as micrografias para a análise. Em seguida aciona-se o comando de múltiplos campos e o programa numera cada partícula de todas as fotos abertas, somando-as. Neste trabalho, vários parâmetros das partículas foram analisados, tais como: área, perímetro, diâmetro, volume da esfera, fator de forma, sendo que todos estes parâmetros são fornecidos com valores máximos, mínimos e médios. Além disso, o programa fornece não só os parâmetros de todas as partículas somadas, mas pode avaliá-los em cada micrografia; ou ainda para cada partícula. Existem também outros resultados que podem ser fornecidos por este programa, tais como gráficos

relacionados ao tamanho médio das partículas ou diferentes tipos de histogramas. Fez-se o histograma percentual do diâmetro médio das partículas, no qual pode-se verificar a faixa de distribuição de tamanho, além de se obter a moda que representa a família ou conjunto de famílias mais populosas, ou seja, a maior frequência⁽⁴⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

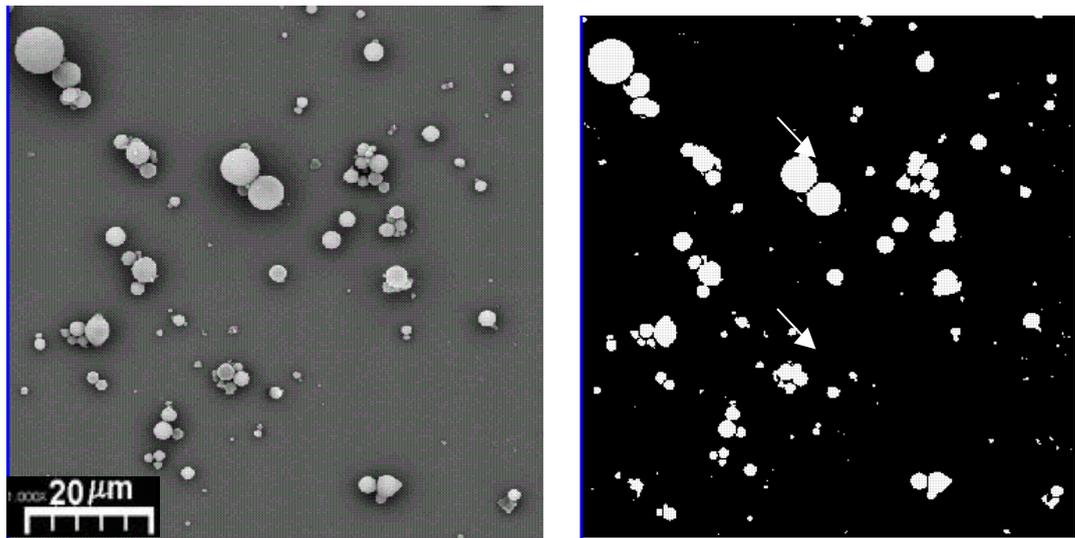


Figura 1. (a) Micrografia original obtida para a amostra 1, (b) Micrografia após tratamento por "Image Craft"

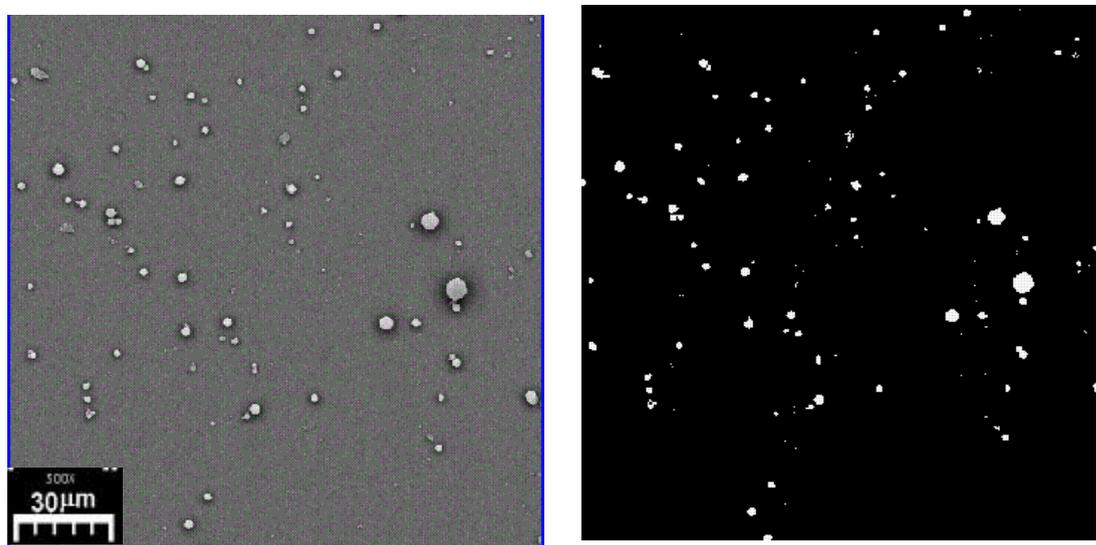


Figura 2. (a) Micrografia original obtida para a amostra 2, (b) Micrografia após tratamento por "Image Craft"

Comparando-se as Figuras 1a e 1b observa-se pequenas alterações, tais como separações ou desaparecimento de partículas, entre outras, devido à aplicação dos artifícios computacionais já citados anteriormente. Na Figura 1 (a) as

partículas indicadas pelas setas estão em contato, e após a aplicação do programa “*Particle Segmentation*” as mesmas partículas foram separadas (Figura 1(b)).

A simples comparação de uma micrografia obtida para cada amostra, Figuras 1 e 2, no entanto, não permite a estimativa do tamanho médio e da faixa de distribuição de tamanho de partículas. Por esta razão utilizou-se o programa “*Image Craft*” para uma análise mais detalhada e confiável.

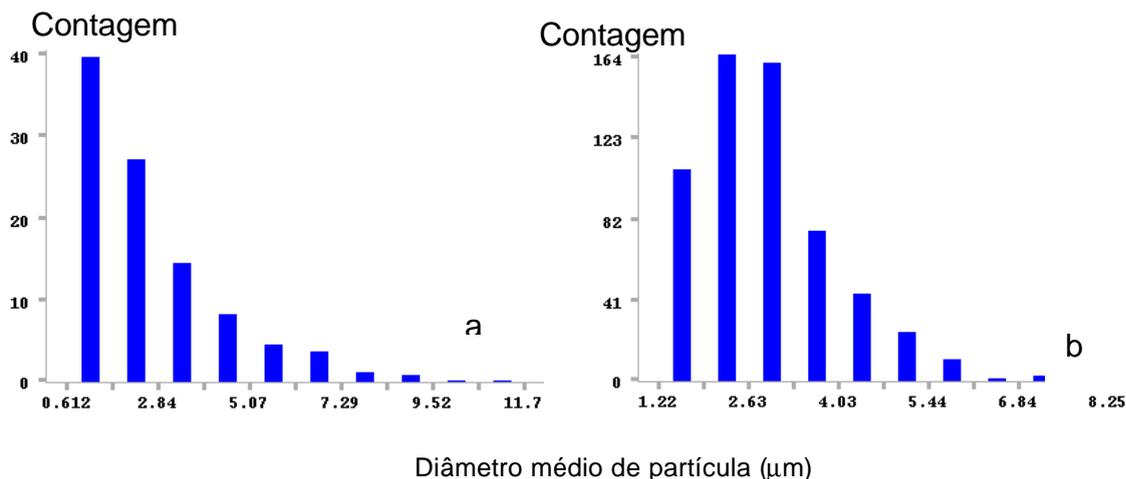


Figura 3. Histogramas percentuais obtido para as amostras: a) 1 e b) 2

Tabela 1. Parâmetros analisados através de “*Image Craft*” para a amostra 1

Parâmetros	Médio	Mediana	Mínimo	Máximo
Número de partículas	538	538	1	1075
Campos	7	7	1	12
Área (µm)	6,53	2,71	0,22	92,22
Perímetro (µm)	8,35	6,40	1,51	41,17
Diâmetro médio (µm)	2,63	2,09	0,61	11,75
Área equiv. Diâmetro (µm)	2,34	1,86	0,53	10,84
Volume das esferas (µm)	21,18	3,36	0,08	666,19
Fator forma	0,83	0,87	0,14	1,23
Razão do aspecto	1,39	1,21	1,00	20,50

Tabela 2. Parâmetros analisados através de “*Image Craft*” para a amostra 2

Parâmetros	Médio	Mediana	Mínimo	Máximo
Número de partículas	298	298	1	594
Campos	7	7	1	12
Área (µm)	5,90	4,59	0,89	48,09
Perímetro (µm)	9,01	8,12	3,03	33,54
Diâmetro médio (µm)	2,91	2,71	1,22	8,25
Área equiv. Diâmetro (µm)	2,55	2,42	1,07	7,82
Volume das esferas (µm)	13,41	7,40	0,63	250,84
Fator forma	0,83	0,86	0,28	1,23
Razão do aspecto	1,30	1,21	1,00	3,00

Analisando-se os histogramas representados na Figura 3 pode-se observar que as distribuições de tamanho das partículas nas duas amostras são diferentes. A amostra 2 apresenta uma distribuição de tamanho menor que a amostra 1.

Um resultado importante destes histogramas representados na Figura 3 é o cálculo da moda, família com maior frequência. A amostra 1 apresentou moda de 0,91 a 1,30 μm e a amostra 2 moda de 0,66 a 0,94 μm , sendo que esta última possui uma faixa menor na família mais populosa.

Na Tabelas 1 e 2 estão listados todos os demais resultados obtidos com o programa computacional "*Image Craft*" para as diferentes amostras, sendo que para todos os parâmetros são fornecidos os valores mínimo, máximo e médio, além da mediana, que é a família de tamanho de partícula onde a soma das frequências é igual a 50% do valor total (50% da massa acumulada). Nota-se que os valores médios e da mediana não são muito próximos, indicando que a distribuição de tamanho de partículas nas duas amostras não é bem uniforme. Os valores do diâmetro médio encontrados para as amostras 1 e 2 são respectivamente 2,63 e 2,91 μm .

Obteve-se também os valores da razão do aspecto que é referente a forma das partículas, ou seja, quando a razão do aspecto é igual a 1, tem-se uma esfera perfeita. Os valores médios da razão do aspecto, Tabelas 1 e 2, para a amostra 1 é 1,39 e para a amostra 2, 1,30, valores estes relativamente próximos a 1. Portanto a forma esférica das partículas de sílica pôde ser constatada por esta técnica.

CONCLUSÕES

Através do programa computacional "*Image Craft*" pôde-se medir o tamanho médio das partículas, dentre outros parâmetros importantes, tais como razão do aspecto e moda, para duas amostras diferentes de sílica, os quais não podiam ser avaliados apenas utilizando-se as micrografias. Esta técnica permite obter diferentes informações sobre os parâmetros de tamanho e forma das partículas em uma única medida. Partículas obtidas de sílica esférica em microemulsão inversa com maior proporção de água / AOT apresentaram diâmetro médio maior e faixa de distribuição de tamanho menor que as partículas com relação menor de água / AOT.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e ao Prof. Dr. Edson R. Leite pelo uso do microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – UFSCar.

REFERÊNCIAS

1. T. Allen,. Particle Size Measurement, Chapman & Hall: London, 4ª Edição, 1993.
2. M. J. Jafelicci, M. R. Davolos, F. J. Santos, S. J. Andrade, Non-Crystalline Solids, 247, 1999, pp. 98-102.
3. IMIX, Instruction Manual, Integrated Microanalyzer for Imaging and X-Ray, Software Manual, Version 9, cap. 19, 20, 21 and 25.
4. M. A. U. Martines, M. R. Davolos, M. J. Jafelicci, Química Nova, 19 (3), 1996, pp. 469-472

SPHERICAL SILICA PARTICLES FROM MICROEMULSION ANALYZED BY "IMAGE CRAFT" PROGRAM

ABSTRACT

Feature and size of spherical silica were analyzed from electron scanning micrografies by using "Image Craft" computational program package. Parameters such as area, medium diameter and feature ratio were obtained for the particles of two different silica samples. Silica was prepared through inverse microemulsion of bis (2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT) / heptane / water with different water:AOT proportions. About 14 micrografies were digitalized to each sample and adjusted with "Image Craft" programs. Firstly it was done the background noise equalization of the photos, secondly through the program " Hole Filler " particles on the photos that were blacked in the previous step were filled again, and finally with the program "Particle Segmentation" the particles that were in contact were separated. Particle image analysis is based on the particle-background contrast. Therefore, particles in contact are visualized as a single particle, which can give misleading the final results. The sample obtained with the largest água:AOT ratio presented larger medium diameter of particles, nevertheless a smaller particle size distribution was observed for this sample.

**6 - Eu³⁺ AS A SPECTROSCOPIC PROBE ON PHOSPHORS BASED ON
SPHERICAL FINE PARTICLE GADOLINIUM COMPOUNDS**

A.M. PIRES, M.R. DAVOLOS, and E.B. STUCCHI

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista-UNESP, P.O. Box 355,

CEP 14801-970, Araraquara, SP, Brazil.

Phone: +5516 201 66 34 Fax: +5516 222 7932

E-mail address: davolos@helio.iq.unesp.br

Abstract

This work reports on the luminescence spectroscopy sensitivity in the determination of the phase purity in gadolinium compounds using Eu^{3+} as a probe. Cubic Gd_2O_3 and hexagonal $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ doped with Eu^{3+} spherical fine particles were obtained from doped gadolinium basic carbonates with morphological control and were also characterized by IR and XRD. Doped samples present Eu^{3+} characteristic transitions, with specific energy positions related to each phase. Emission and excitation spectra patterns were established for oxide and oxysulfide compounds, then oxysulfate and oxide impurities generated during oxysulfide preparation were monitored. From emission spectra it was also calculated some experimental intensity parameters. All spectroscopic results reflect the presence or not of impurities in all compounds.

Keywords: gadolinium, europium, probe, luminescence

Introduction

In luminescent material field, phosphors based on gadolinium compounds play an important intermediary role because the Gd^{3+} ion ($4f^7$, 8S) has its lowest excited levels at relatively high energy ($>32\ 000\ cm^{-1}$) due to the stability of the half-filled shell ground state [1]. In medical X-ray imaging, for example, $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$ is a commercially important X-ray phosphor that is used in screen cassettes in order to reduce the exposure of the patient to X-rays while maintaining the structural features of the X-ray image. To maximize the sharpness of X-ray images, it is important to make the screen coatings as thin as possible with a dense packing of the phosphor powder. Therefore, phosphor particles of roughly spherical shape with relatively high densities are preferred [2].

The availability of systems consisting of uniform particles in size and shape is an essential prerequisite for many luminescent devices, and new synthetic routes have been developed in order to reach these systems. Monodispersed basic carbonate as precursor is an example of alternative procedure that results on materials, as oxides or oxysulfides powders, with uniform and spherical particles [3-4]. On the other hand, the microstructure evolution of inorganic materials synthesized by pyrolytic decomposition of precursors often occurs through multi-stage transformation paths which involve different forms and levels of metastability, e.g., nanocrystallinity, formation of alternate crystalline or amorphous phases, and solubility extension [5]. Moreover, fine particles precursor implies high surface area as well as high surface energy that increases the system reactivity and provides a large number of impurities. Therefore, these multi-stage transformation paths and impurities in the products must be monitored to guarantee optical purity and a good material performance.

The dependency of luminescent centers emission and excitation spectra on the host lattice nature, chemistry composition and crystalline structure, allows the use of

rare earth ions as structural probes. The very well-known Eu^{3+} ion emission in the red spectra region due to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ radioactive transitions allows Eu^{3+} to be frequently applied as a spectroscopic probe in vitreous or crystalline systems and ceramics because of its great sensitivity on the surrounding chemical environment [6-7].

The purpose of this work is to report on the use of luminescence spectroscopy (LS) in the determination of the phase purity in gadolinium compounds with spherical fine particles obtained from gadolinium basic carbonates with morphological control using Eu^{3+} as a probe.

Experimental

Gadolinium and europium oxides (99,9 and 99,99% pure, Aldrich) were used as starting materials. Other chemicals used were grade reagents. Monodispersed gadolinium basic carbonates, undoped and doped with europium(III), were produced by heating cation chlorides and urea solutions at 80-82°C under continuous stirring for 3 h. Gadolinium oxide doped with Eu^{3+} powders were prepared by pyrolytic decomposition of basic carbonate precursor at 750°C during 4 h, under argon continuous flow or static air. Gadolinium oxysulfide doped with Eu^{3+} samples were obtained from the sulfidization of the same precursors as described elsewhere [3] at reaction temperature of 750°C, 2 hours, followed by heating at 780°C during 2 hours. Some products from oxysulfide preparation were also annealed at 1000°C during 2 hours under H_2/N_2 (1:3) and sulfur vapor continuous flow.

Sample Characterization

For all samples, the structure of the powders were checked by X-ray powder diffraction (XRD) using SIEMENS D5000 diffractometer ($\Delta 2\theta = 4^\circ - 70^\circ$, 0.2° as

increment, integration time = 1 s, $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ and secondary graphite monochromator). The compounds were also checked by IR vibrational absorption spectroscopy (IR) using infrared spectrophotometer Nicolet, model FT-IR - 730. Experimental conditions for all samples and their phases and species detected by XRD and IR are summarized in Table I.

Excitation and emission spectra were recorded using Fluorolog SPEX F212I spectrofluorimeter equipped with a 450 W xenon lamp as a light source and Hamamatsu R928 photomultiplier. From emission spectra it was calculated the Ω_2 , Ω_4 experimental intensity parameters, the coefficient of spontaneous emission for 0-1, 0-2 and 0-4 Eu^{3+} transitions and the intensity ratio between 0-0 and 0-2 Eu^{3+} transitions.

Results and Discussion

XRD and IR characterization

Doped gadolinium basic carbonate precursor can originate different compounds or mixtures depending on the experimental conditions, as described in Table I. In Figure 1 it is represented some examples of prepared gadolinium compound systems powder diffraction patterns. From XRD results it is possible to identify products with diffraction patterns similar to $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, hexagonal structure [8(a)], or Gd_2O_3 C-form structure [8(b)-9], as well as samples with a mixture of these phases. In some cases it is also observed the presence of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [8(c)] with orthorhombic structure.

By using IR spectroscopy the XDR results are confirmed. In Figure 2 some IR spectra obtained to representative samples containing gadolinium compounds are shown.

Luminescence Spectroscopy

Excitation and emission spectra

In all gadolinium compounds described in Table I and prepared from basic carbonate doped with Eu^{3+} precursors, it is observed in the excitation as well as in the emission spectra Eu^{3+} ion characteristic transitions. Some excitation and emission spectra of representative samples are shown in Figures 3 and 4, respectively.

In the products characterized as $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, cubic crystalline system and Bixbyite type structure with space group $\text{Ia}\bar{3}$ (206)[9], the Eu^{3+} ion can occupy two Gd^{3+} sites with coordination number of 6 and C_2 and S_6 symmetries[10]. In Figure 3 an example of gadolinium oxide doped with Eu^{3+} (3at%) is shown. The charge transfer (CT) band $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ is observed around 250 nm and a split Eu^{3+} f-f transition assigned to ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ is viewed along 394 nm. Moreover, in the doped oxide emission spectra, as exemplified in Figure 4, the most intense component for the set of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transitions is observed at 611 nm. This emission is characteristic of the C_2 symmetry site without inversion center, which predominates considering the used measurement conditions.

In the preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ compounds, according to the data summarized in Table I, samples formed by the pure phases of oxysulfide or cubic oxide are identified as well as systems composed by the mixture of oxysulfide and oxide and / or oxysulfate phases. In each case, the Eu^{3+} ion spectroscopic features present considerable differences concerning their energy positions and relative intensities. In Figure 3 it can be observed that in the samples identified as $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ there are two CT bands in the excitation spectra, one around to 350 nm, attributed for $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, and another at 260 nm, attributed for $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, as well as the Eu^{3+}

ion f-f transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ at 396 nm. In the emission spectra, Figure 4, the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition presents maximum at 625 nm.

In samples composed by a mixture of phases, it is observed in their excitation spectra, Figure 3(b), that the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ transition behaves differently for each case. When the mixture of the three phases, oxide, oxysulfide and oxysulfate forms the system, it presents maximum at 394 nm and a shoulder at 396 nm. On the other hand, when the mixture of phases just includes oxide and oxysulfide, the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ transition is observed in the form of an enlarged pick, without splitting. The enlarged pick is a result of a combination of the Eu^{3+} ion substitutes for at least two sites of gadolinium in oxide phase plus oxysulfide phase. In the same way, in the systems composed by the mixture of the three phases emission spectra, exemplified in Figure 4, the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition presents maximum at 618 nm, with a total number of lines belonging to this transition greater than the observed ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ set in the oxide and oxysulfide samples. This fact suggests that the environment around Eu^{3+} ion in the systems composed by the three phases is much less symmetric than the one in the other systems probably due to structural distortions generated by the presence of different phases. It is also possible to observe a small pick enlarged around 625 nm due to the oxysulfide. In the systems containing oxide and oxysulfide phases, the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition characteristic of the Eu^{3+} in oxysulfide phase is observed at 625 nm as well as a component at 611 nm characteristic of Eu^{3+} in the oxide phase with smaller relative intensity than the former. In general, systems composed by sulfured compounds are illustrative of the nephelauxetic effect, because in these samples the Eu^{3+} ion is also surrounded by sulfur, increasing the covalent interaction in the system, and shifting the transitions to smaller energies when oxysulfide is compared to the pure gadolinium oxide.

Intensity parameters

Generally, 4f-4f intensity parameters have been estimated in the case of compounds presenting a good crystallinity and purity phase, in order to facilitate the theoretical calculations and analysis as well as the comparison between theoretical and experimental results [11-13]. In this study, the main purpose of calculating experimental intensity parameters for the studied gadolinium compound systems is to obtain complementary information about the influence of phase mixtures in the Eu^{3+} spectroscopic behavior.

According to [11-13], the emission intensity, I , of a given transition is proportional to the surface, S , under the emission curve: $I = \hbar \omega A N$, where $\hbar \omega$ is the transition energy, A is the spontaneous emission coefficient and N is the population of the emitting level (5D_0). From the emission spectra for the Eu^{3+} ion in the different studied gadolinium compounds systems (some examples are viewed in Figure 4), it was determined the experimental intensity parameters, W_I , where $I = 2$ and 4, (Table II) by using the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ transitions and the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetic dipole allowed transition as the reference. The W_6 intensity parameter is not included in this study since the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ transition can not be observed. The equation for the Einstein spontaneous emission coefficient is given by:

$$A = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \frac{I}{2J+1} c \dot{a} W_I \langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2 \quad (1)$$

where $c = n_0 (n_0^2 + 2)^2 / 9$ is a Lorentz local field correction, n_0 being the index of refraction of the medium and $\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_1 \rangle^2$ the reduced matrix element. The appropriate reduced matrix of elements is taken from Ref. [14], and an average index of refraction equal to 1.5 is used. In Table II it is also include the R_{02} intensity parameter, which is the ratio between the intensities of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions.

The first point to be noted in the results summarized in Table II is the very high value of the \mathbf{W}_2 intensity parameter for all studied systems, which might be interpreted as a consequence of the hypersensitive behavior of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition. This suggests that the dynamic coupling mechanism is quite operative in these systems and that the europium ion is in a highly polarizable chemical environment [11-13]. Secondly, for the sake of comparison, it is useful to consider the relation between \mathbf{W}_2 and \mathbf{W}_4 values, i.e., how much \mathbf{W}_2 is greater than \mathbf{W}_4 in each system. Independently on the Eu^{3+} concentration, systems composed exclusively by oxysulfide phase present $\mathbf{W}_2/\mathbf{W}_4$ ratio around 1.5 and in systems composed only by oxide phase this ratio lies around to 3.5. This analysis reflects the different chemical environment around Eu^{3+} ion in both compounds, i.e., in gadolinium oxysulfide, Eu^{3+} is surrounded by both O^{2-} and S^{2-} anions, while in gadolinium oxide only O^{2-} anion interacts with Eu^{3+} ion. On the other hand, when the system is composed by a mixture of oxysulfide and oxide phases, the \mathbf{W}_2 values are the half of those determined to the oxysulfide or oxide pure phases and the $\mathbf{W}_2/\mathbf{W}_4$ ratio is more similar to $\mathbf{W}_2/\mathbf{W}_4$ oxide case. Finally, when the system is composed by oxysulfide and oxysulfate phases, \mathbf{W}_4 values are increased, resulting on a $\mathbf{W}_2/\mathbf{W}_4$ ratio around to 1.5. So it is possible to differentiate each system throughout the analysis of their intensity parameters.

Moreover, the \mathbf{R}_{02} intensity parameter, also shown in Table II, may give information about the J-mixing effect associated with ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. It is also possible to observe differences between pure and mixture systems, because in gadolinium oxide \mathbf{R}_{02} is around to 0.001, and in gadolinium oxysulfide, \mathbf{R}_{02} is approximately 0.02. In most part of the systems composed by the mixture of different phases, this \mathbf{R}_{02} ratio present values up to 0.01, indicating that as much the complexity of the system increases in terms of the structure environment, higher is the J-mixing effect.

Conclusion Remarks

Based on all results presented in this paper, it is possible to conclude that the luminescent measurements in the UV-Vis can be applied to evaluate the success or not of the experimental conditions in the preparation of an specific phase, since comparative patterns are provided. Established these patterns, the detection is fast and requests small amount of samples. Moreover, the calculation of experimental intensity parameters for the studied systems can result on complementary information about the influence of the presence of mixture of phases in the Eu^{3+} spectroscopic behavior and can also differentiate each system related to different phases.

Acknowledgments

This work was financially supported by FAPESP.

References

- [1] Blasse, G., Phys. stat. Sol. (a), 1992;130:K85.
- [2] Issler, S.L., Torardi, C.C.; J. Alloys and Compd., 1995, 229:54.
- [3] Vila, L.D., Stucchi, E.B., Davolos, M.R.; *J. Mater. Chem.*, 1997, 7:2113.
- [4] Pires, A.M., Davolos, M.R., Stucchi, E.B. *Advances in Science and Technology*, 1999, 27:451.
- [5] Levi, C.G.; *Acta Mater.*, 1998, 46(3):787.
- [6] **Blasse, G., Materials Science of the Luminescence of Inorganic Solids, 1978, 457-494. IN: Baldassau Di Bartolo, Luminescence of Inorganic Solids, Plenum Press, New York and London, 1978.**
- [7] - Caurant, D., Lejus, A.M., They, J., Vivien, D.; *Eur. J. Sol State Inor.*, 1993, 30(3):307.
- [8] Powder Diffraction File PDF-2 database sets 1-44. Pesylvannia Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data. c 1988,

PDG number (a) 26-1422; (b) 43-1014 and (c) 41-0683. (CD-ROM). Ref: Manke. A. Eysel. W. Mineral-Petrograph. Institut Der Universitaet Heidelberg. Germany. IcdD Grant-In-Aid., 1991.

[9] Hoefdraad, H.E., J. Solid State Chem., 1975, 15:175.

[10] Forest, H., Ban, G;... J. Electrochemical Society: SOLID STATE SCIENCE, 1969, 116(4):474.

[11] Malta, O.L., Santos, M.A.C., Thompson, L.C., Ito, N.K; Journal of Luminescence, 1996, 69:77.

[12] Malta, O.L., Brito, H.F., Menezes, F.F.S., Gonçalves e Silva, F.R., Alves Jr., S., Farias Jr., F.S., de Andrade, A.V.M.; Journal of Luminescence, 1997, 75:255.

[13] Brito, H.F., Malta, O.L., Menezes, J.F.S.; Journal of Alloys and Compounds, 2000, 303-304:336.

[14] Carnall, W.T., Crosswhite H., Crosswhite, H.M., Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃, Report, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439.

Tables

Table 1 Experimental conditions for the preparation of oxysulfide samples and their phases and species detected by XRD and IR.

PRECURSOR	EXPERIMENTAL CONDITIONS								IDENTIFIED PRODUCTS *
	1 st step		2 nd step		atm	annealing		atm	
	T/°C	t/h	T/°C	t/h		T/°C	t/h		
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (1at%)	750	4	–	–	Ar	–	–	–	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (1at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	1000	2	1H ₂ :3N ₂	(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₃):Eu ³⁺ (1at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (1at%)
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (2at%)	750	4	–	–	Ar	–	–	–	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (2at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (2at%)
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (3at%)	750	4	–	–	Ar	–	–	–	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	–	–	–	(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₃):Eu ³⁺ (3at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	–	–	–	(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₂ SO ₄):Eu ³⁺ (3at%)
(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₂ SO ₄): Eu ³⁺ (3at%)	–	–	–	–	–	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (3at%)
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (4at%)	750	4	–	–	Ar	–	–	–	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (4at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	–	–	–	(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₃):Eu ³⁺ (4at%)
(Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₃):Eu ³⁺ (4at%)	–	–	–	–	–	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S+Gd ₂ O ₂ SO ₄ :Eu ³⁺ (4at%)
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (4at%)	750	2	780	2	Ar+S _(v)	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (4at%)
GdOHCO ₃ .1H ₂ O:Eu ³⁺ (5at%)	750	4	–	–	Ar	–	–	–	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (5at%)
“	750	2	780	2	Ar+S _(v)	1000	2	1H ₂ :3N ₂ +S _(v)	Gd ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ (5at%)

* by XRD and IR

Table 2 Gadolinium compounds activated by Eu^{3+} emission intensity parameters.

SAMPLE	W_2 (10^{-20} cm^{-1})	W_4 (10^{-20} cm^{-1})	W_2/W_4	R_{02}
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1at%)	19.428	5.067	3.8	0.00130
$(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Gd}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{3+}$ (1at%)	14.161	6.048	2.3	0.00543
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (1at%)	14.021	9.155	1.5	0.0160
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2at%)	19.953	5.849	3.4	0.00103
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (2at%)	17.387	11.515	1.5	0.0170
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3at%)	20.329	6.116	3.3	0.00062
$(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Gd}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{3+}$ (3at%)	10.674	9.425	1.1	0.0520
$(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4):\text{Eu}^{3+}$ (3at%)	19.536	13.096	1.5	0.0180
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (3at%)	20.044	11.954	1.7	0.0170
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (4at%)	20.843	6.221	3.4	0.00081
$(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Gd}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{3+}$ (4at%)	12.480	8.635	1.4	0.0390
$(\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}+\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4):\text{Eu}^{3+}$ (4at%)	21.370	14.093	1.5	0.0150
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (4at%)	19.420	13.004	1.5	0.0180
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5at%)	20.872	6.382	3.3	0.00117
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (5at%)	22.303	14.802	1.5	0.0160

 A_{ij} = Spontaneous emission coefficient R_{02} = intensity ration between ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transitions.

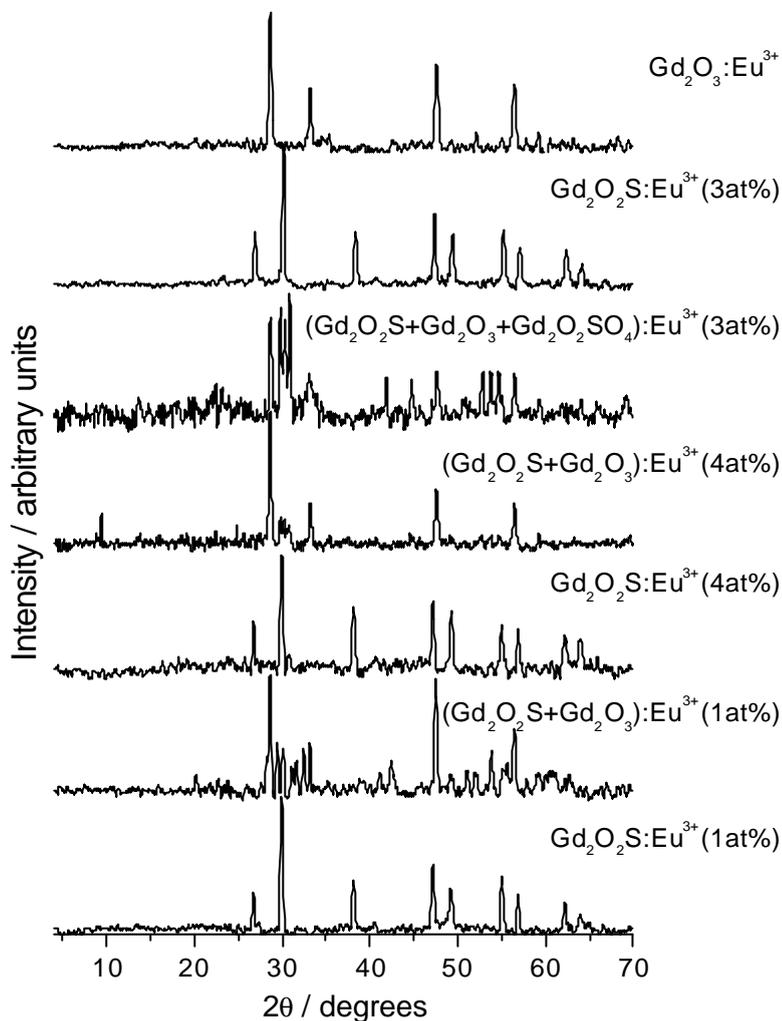


Figure 1 XDR diffraction patterns obtained to gadolinium compound systems prepared from basic carbonate precursors according Table 1.

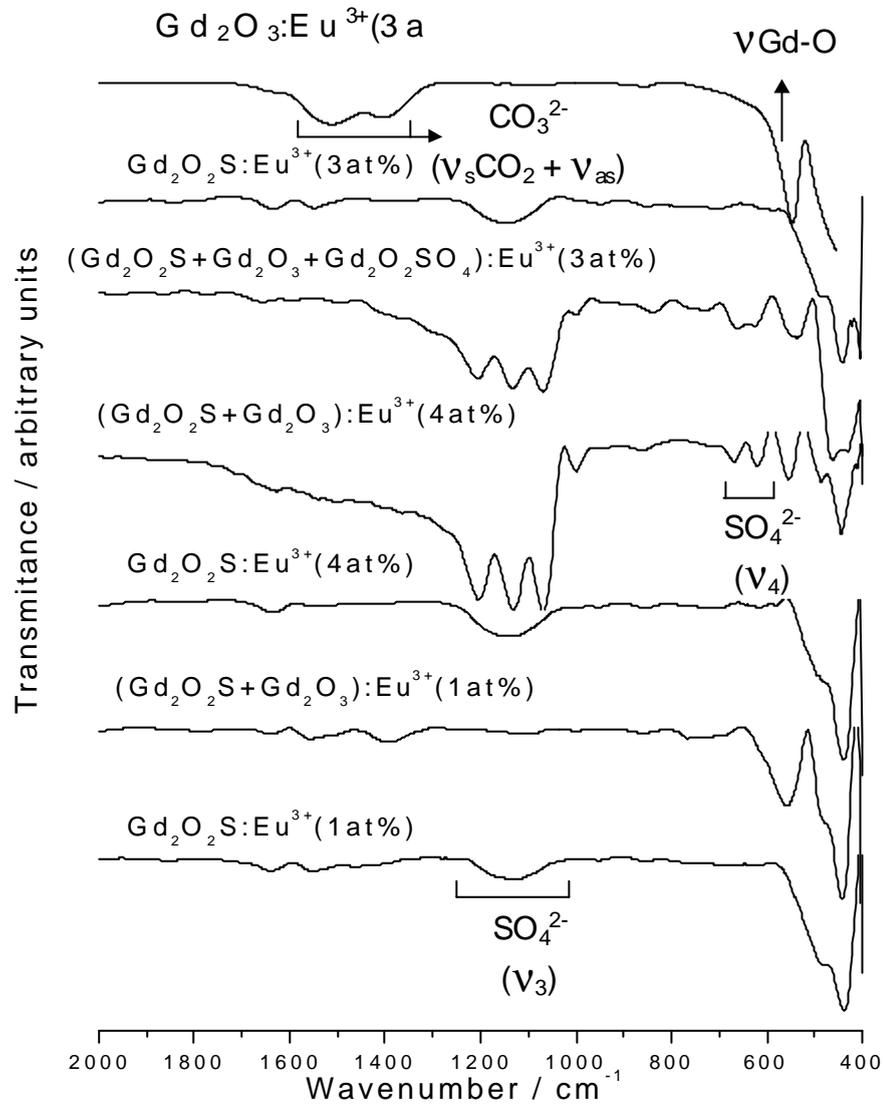


Figure 2 IR spectra obtained to gadolinium compound systems prepared from basic carbonate precursors according to Table I.

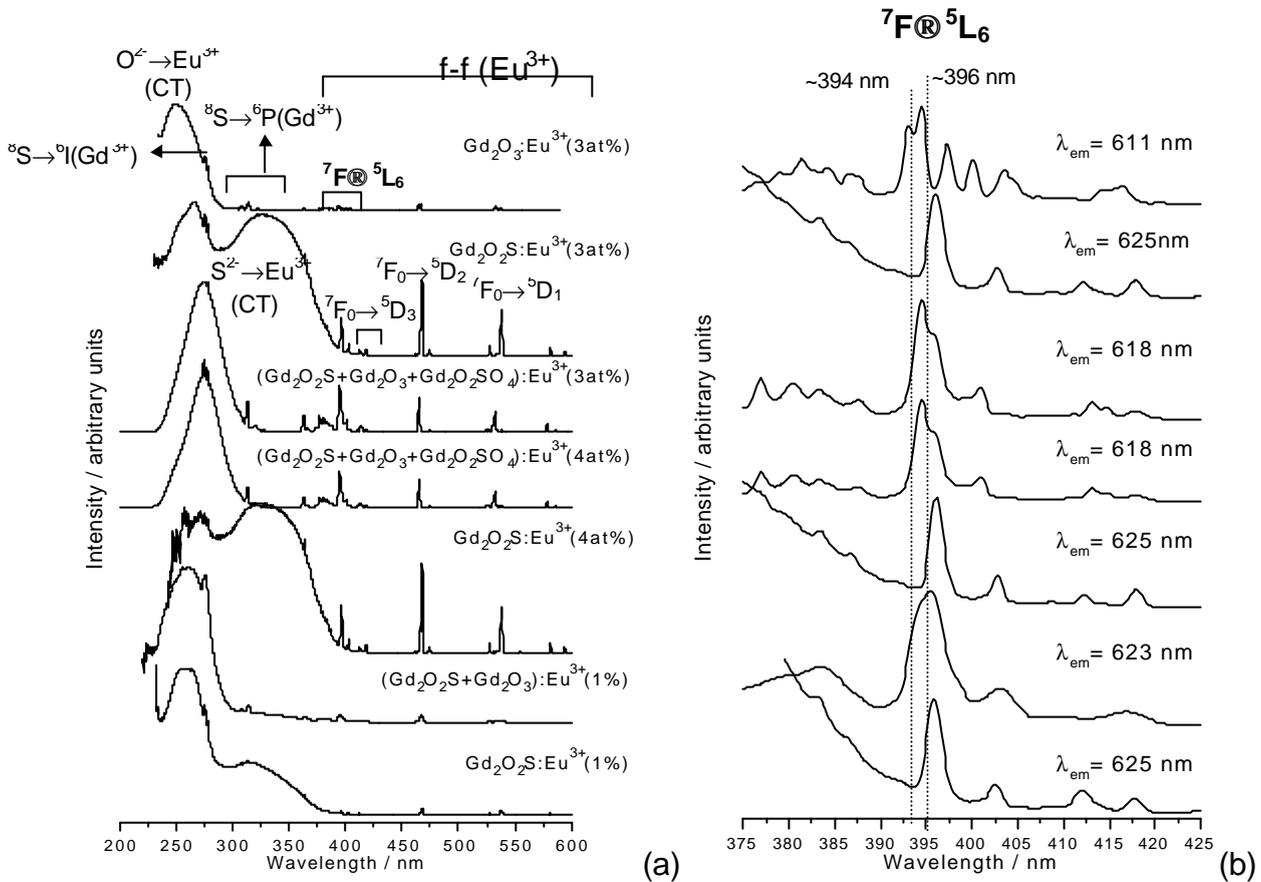


Figure 3 Excitation spectra at room temperature of Eu³⁺ doped samples (a) at 200-600 nm range and (b) amplifying the range between 375-425 nm in order to observe the Eu³⁺ 7F₀ → 5L₆ transition. The emission wavelengths were fixed using the maximum of the Eu³⁺ 5D₀ → 7F₂ transition, which are indicated in the Figure.

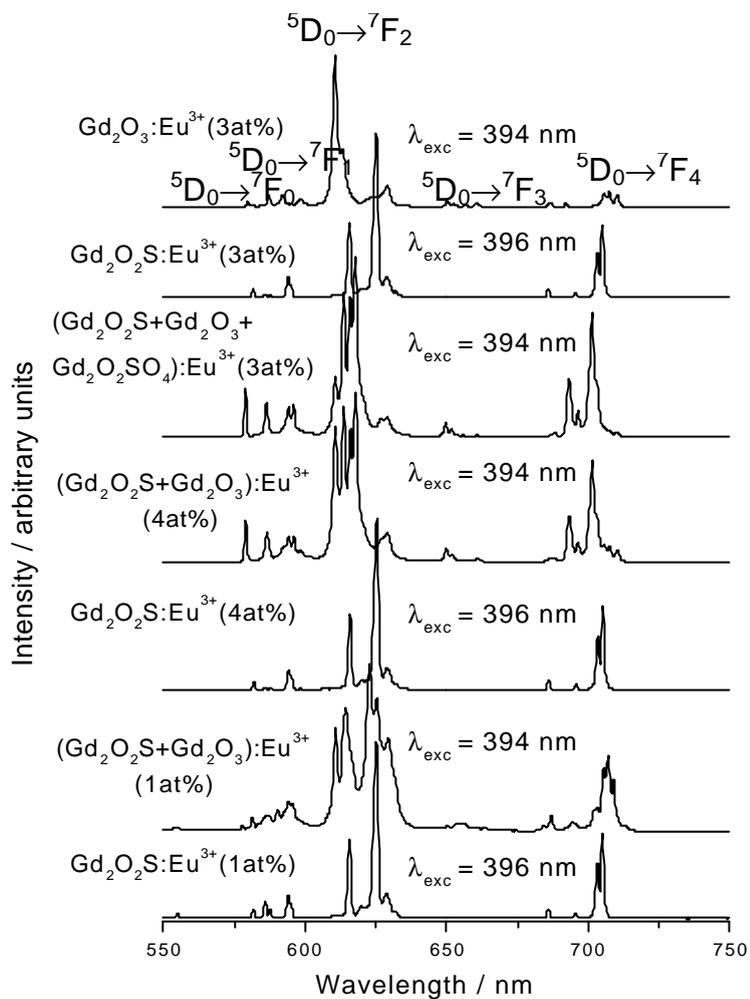


Figure 4 Emission spectra at room temperature of Eu^{3+} doped samples. The excitation wavelengths were fixed using the maximum of the $\text{Eu}^{3+} {}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition, which are indicated in the Figure.