

## TERMODECOMPOSIÇÃO DE OXALATOS DE LANTÂNIO E ÍTRIO DOPADOS COM EUROÓPIO(III)

José MARQUES LUIZ\*,  
Massao IONASHIRO\*\*,  
Elizabeth BERWERTH STUCCHI\*

---

*RESUMO:* Através da técnica DTA, estudou-se a termodecomposição dos oxalatos de lantânio e de ítrio dopados com európio(III), em concentrações nominais de 1 a 5% em mol de ion dopante. Observou-se a influência do processo de dopagem no mecanismo de termodecomposição.

*UNITERMOS:* Oxalatos de lantanídeos; termodecomposição; terras raras.

---

### INTRODUÇÃO

O mecanismo de termodecomposição dos oxalatos de terras raras está proposto há algum tempo. WENDLANDT<sup>1,2</sup> em 1958 iniciou um estudo sobre esses compostos através da termogravimetria (TG). Em 1960, o mesmo autor e colaboradores<sup>3</sup> realizaram outros estudos através de DTA, contribuindo desse modo para o entendimento do mecanismo de termodecomposição dos oxalatos de terras raras. No mesmo ano, GLASNER & STEINBERG<sup>4,5</sup>, trabalhando em condições de vácuo, estabeleceram uma ordem de estabilidade térmica para os oxalatos de lantanídeos, complementando assim os estudos de Wendlandt.

O mecanismo de termodecomposição dos oxalatos de lantanídeos, bem como o intervalo de temperatura onde estas decomposições ocorrem, são muito influenciados pela

---

\* Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

\*\* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

velocidade de aquecimento, quantidade de amostra, tamanho das partículas, atmosfera do forno e pureza das amostras.

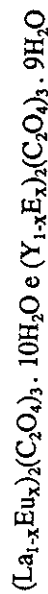
A introdução de íons dopantes na rede cristalina de uma matriz hospedeira pode alterar o comportamento térmico de um material, alterando portanto o aspecto de uma curva DTA.

Em nossos estudos, temos usado os oxalatos de írio e lantânio dopados com európio, como material precursor de oxissulfetos de lantanídeos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , que apresentam uma grande aplicação tecnológica como materiais luminescentes principalmente em lâmpadas e telas de TV a cores. Esses materiais são obtidos através da termodcomposição dos respectivos oxalatos em atmosfera de enxofre<sup>7</sup>. Desse modo, através da técnica DTA, foram estudados o comportamento térmico dos oxalatos de írio e lantânio dopados com európio(III), em concentrações nominais de 1 a 5% em mol de íon dopante, e também o efeito causado pelo envelhecimento das amostras sobre os mecanismos de desidratação e decomposição.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese dos Oxalatos Dopados

Os oxalatos dopados foram obtidos pelo método de coprecipitação. Reagiu-se uma amostra dos óxidos de lantanídeos com HCl 1N. Aos cloretos obtidos, foi adicionada solução saturada de ácido oxálico. Os oxalatos obtidos foram filtrados e guardados em dessecador contendo cloreto de cálcio por vários dias. A formulação esperada para os compostos obtidos é:



onde: x = concentração nominal do íon dopante (1 a 5%).

### Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas DTA foram obtidas usando-se o equipamento de análise térmica diferencial modelo RB-12, acoplado a um registrador X-T da ECB modelo RB-102. O suporte da amostra utilizado foi um bloco de níquel dotado de três cavidades; uma destinada a um termopar de medição de temperatura do bloco e as outras duas destinadas aos termopares de referência e da amostra. Os termopares utilizados foram de Cromel/Alumel. O material usado como referência foi  $\alpha$ -alumina, previamente calcinada a 1100°C. As amostras

foram diluídas a 20% com o mesmo material de referência. Durante o enchimento do suporte procurou-se compactar a amostra e a referência, utilizando-se sempre a mesma técnica a fim de melhorar a reprodutibilidade dos resultados. A razão de aquecimento foi de 8,9°C.min<sup>-1</sup> e a velocidade de registro de 15 cm • h<sup>-1</sup>. As amostras submetidas a análise térmica diferencial foram os oxalatos hidratados de La(III), Y(III) e Eu(III), assim como as matrizes de írio e lantânio dopados com európio.

### Difração de Raios-X (Método de Pó)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um Difrátometro de Raios-X HZG 4/B, usando-se radiação  $\text{K}\alpha$  de Cu.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas DTA obtidas são apresentadas nas Figuras 1 a 4 e os resultados observados para os oxalatos puros são compatíveis com as informações da literatura<sup>1-4</sup>. Na Fig. 1, referente a oxalato de európio, a curva apresenta três picos endotérmicos relativos à perda de moléculas de água, na região de 150 a 280°C. Por volta de 320°C inicia-se a decomposição do oxalato anidro que é evidenciada por um pico exotérmico bastante pronunciado. Um pequeno pico endotérmico é observado por volta de 650°C, resultando na formação de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

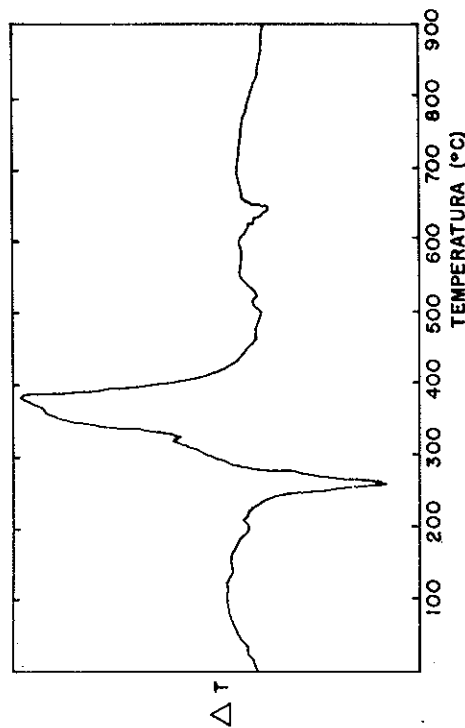


FIG 1. - Curva DTA do oxalato de európio hidratado.

Para o oxalato de lantânio (Fig. 2A), a curva DTA sugere que a desidratação ocorre em uma única etapa, com um pico endotérmico por volta de 170°C, o que está de acordo com os resultados de WENDLANDT<sup>1,2</sup>. A decomposição do oxalato anidro inicia-se por volta de 390°C onde é observado um pequeno pico exotérmico, referente à formação de carbonato básico ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) que se decompõe a partir de 790°C, observando-se então um pico endotérmico com a formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

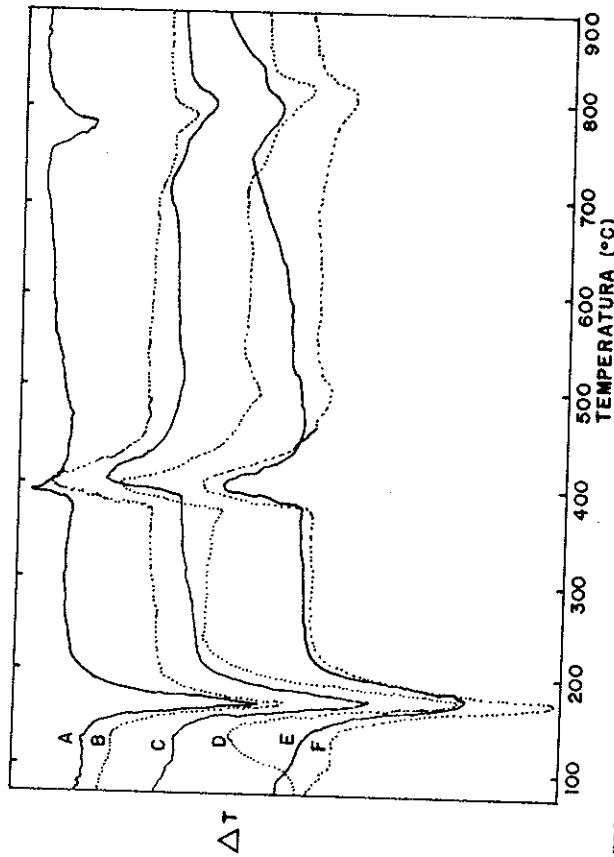


FIG. 2 - Curvas DTA dos oxalatos de lantânio dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .

- A -  $\text{La}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
 B -  $(\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 C -  $(\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 D -  $(\text{La}_{0,97}\text{Eu}_{0,03})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 E -  $(\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 F -  $(\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 Amostras recém-preparadas.

A curva DTA do oxalato de ítrio (Fig. 3A) indica que a desidratação ocorre em mais de uma etapa, ou seja, existe a formação de um intermediário hidratado<sup>1,2</sup>. Os picos endotérmicos observados entre 100 e 200°C atribuem-se à perda de moléculas de água, sendo que por volta de 260°C o oxalato anidro começa a ser formado a partir do intermediário di-hidratado. A formação de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é observada a partir de 620°C.

Para os oxalatos dopados com európio, observam-se algumas variações no aspecto das curvas DTA, que sugerem uma influência do íon dopante. Observa-se que o aumento

na concentração do íon dopante provoca um pequeno deslocamento na temperatura onde ocorre a desidratação.

Nos oxalatos de lantânio dopados com európio, observa-se que o pico exotérmico localizado a 390°C na curva A (Fig. 2) mostra um ligeiro alargamento à medida que a concentração do íon dopante aumenta. Isto ocorre porque o oxalato de európio apresenta pico exotérmico bastante intenso em temperatura ligeiramente superior ao oxalato de lantânio. A medida que a quantidade do dopante é aumentada este pico exotérmico é deslocado para temperaturas mais altas, levando assim ao aparecimento de um ombro nas curvas dos compostos dopados. Observa-se também que há uma inversão na intensidade relativa dos picos exo- e endotérmicos à medida em que há um aumento na concentração de európio (III), isto é, a altura do pico exotérmico aumenta gradativamente enquanto que o pico endotérmico diminui.

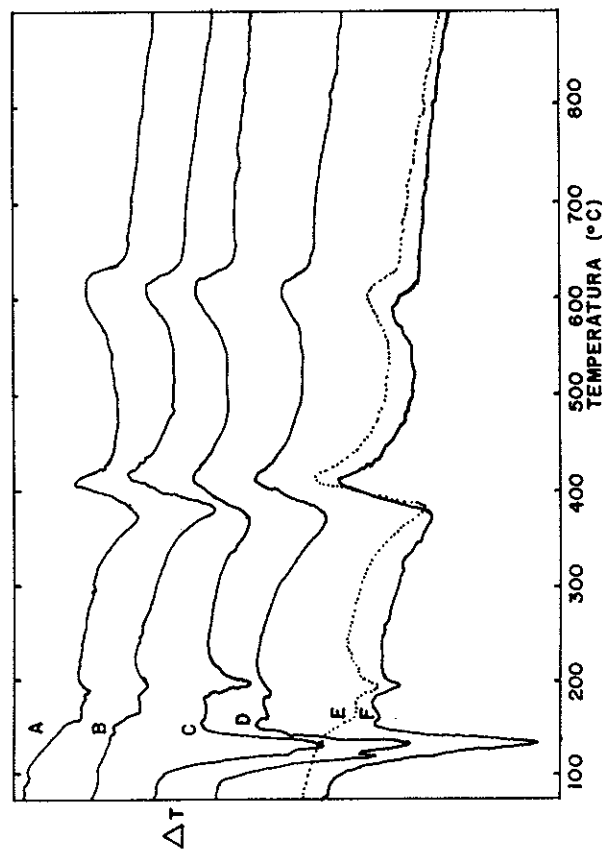


FIG. 3 - Curvas DTA dos oxalatos de ítrio dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .

- A -  $\text{Y}_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
 B -  $(\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 C -  $(\text{Y}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 D -  $(\text{Y}_{0,97}\text{Eu}_{0,03})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 E -  $(\text{Y}_{0,96}\text{Eu}_{0,04})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 F -  $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2 (\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
 Amostras A, B e E - amostras envelhecidas por 18 meses.  
 Amostras C, D e F - amostras recém-preparadas.

Estas mesmas observações podem ser feitas nos compostos de ítrio dopados com európio. O primeiro pico endotérmico a 390°C apresenta-se mais largo e mais intenso com o aumento na concentração de Eu(III). O pico exotérmico a 405°C observado no oxalato de ítrio apresenta-se com um ombro no composto dopado. Este ombro torna-se mais evidente à medida que a concentração do dopante é aumentada. Isto ocorre porque o pico exotérmico do oxalato de európio ocorre em temperaturas ligeiramente menores do que no oxalato de ítrio. Novamente observa-se que com o aumento na quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , verifica-se um deslocamento do pico de decomposição, levando assim a alterações no aspecto da curva. O segundo pico exotérmico (590-600°C) também sofre modificações em função da presença do íon dopante. A altura deste pico decresce gradativamente com o aumento na concentração de oxalato de európio. Observa-se também que em concentrações maiores do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , este pico exotérmico é mais estreito e a formação do óxido se dá em temperatura ligeiramente maior.

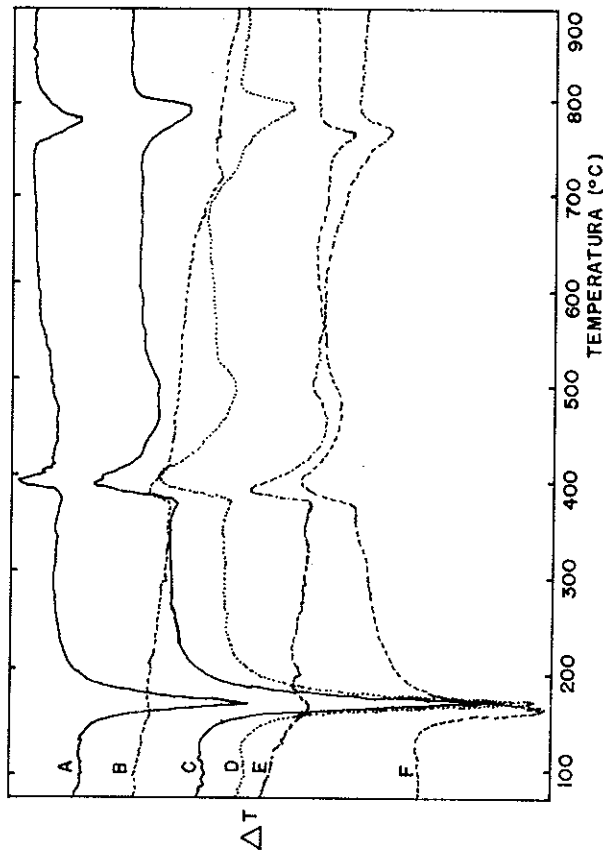


FIG. 4. - Curvas DTA dos oxalatos de lantânio dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ .

- A -  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- B -  $(\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- C -  $(\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- D -  $(\text{La}_{0,97}\text{Eu}_{0,03})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- E -  $(\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- F -  $(\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Amostras B e E - envelhecidas por 18 meses.  
Amostras A, C, D e F - recém-preparadas.

Estas observações confirmam que a presença de íons estranhos em uma matriz provoca alterações no mecanismo de termodecomposição, supostamente devido a diferenças no raio iônico do cátion hospedeiro e do íon dopante.

Nas curvas DTA de amostras recém-preparadas e amostras envelhecidas (Figs. 3 e 4) podemos observar algumas alterações no mecanismo de termodecomposição, sugerindo alterações na estrutura das amostras, com o envelhecimento.

Tais modificações podem ser comprovadas através da difração de raio-X pelo método de pó. Os difratogramas de todos os oxalatos recém-preparados são exatamente iguais, enquanto nas amostras envelhecidas os difratogramas de raios-X apresentam variações significativas, indicando que houve alguma modificação no arranjo estrutural dos compostos.

Os difratogramas de raios-X são apresentados nas Figs. 5 e 6.

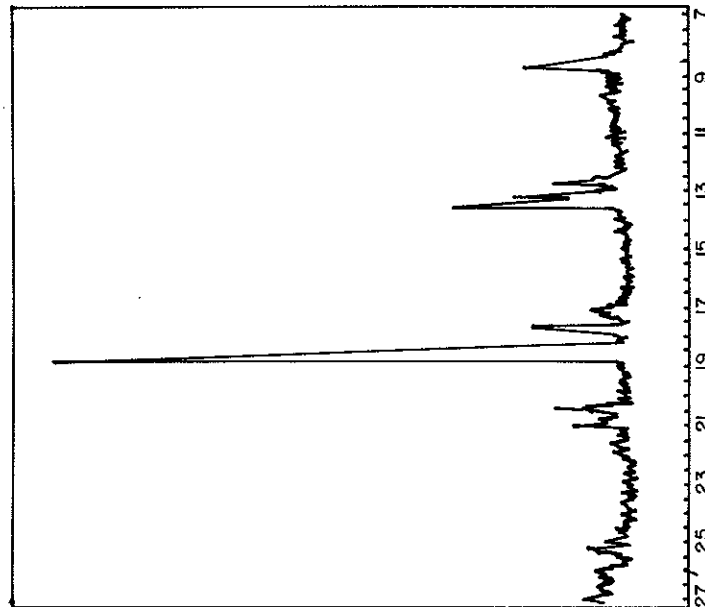


FIG. 5 - Difração de raios-X: Método do pó.  
 $(\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
Amostra recente.

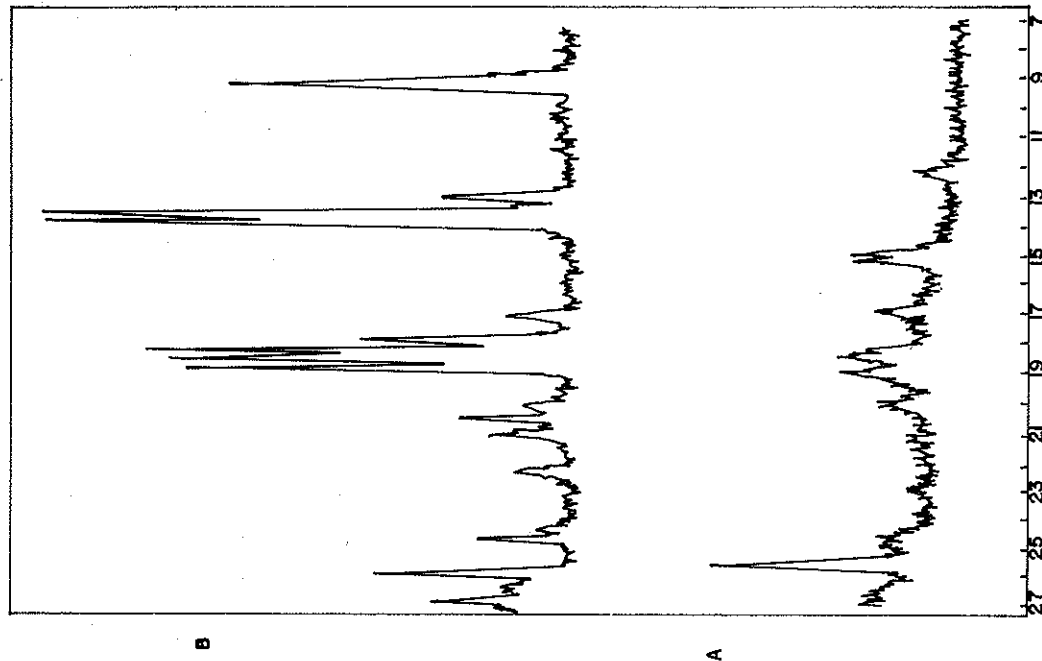


FIG. 6 - Difração de raios-X: Método do pó.

A -  $(Y_{0,99} Eu_{0,01})_2 (C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$

B -  $(Y_{0,97} Eu_{0,03})_2 (C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$

Amostras envelhecidas.

## CONCLUSÕES

Através deste estudo, observou-se que a presença de um íon dopante em uma matriz hospedeira de oxalato provoca alterações nas curvas DTA destes compostos. No entanto, em concentrações de até 5% em mol de dopante, os mecanismos de termod decomposição propostos na literatura podem ser aceitos para interpretação das curvas DTA obtidas e, a partir destas, monitorar as condições de síntese dos oxissulfetos.

Através das curvas DTA observou-se também que o envelhecimento das amostras provoca alguma modificação no mecanismo de termod decomposição, o que foi comprovado por alterações no arranjo estrutural dos compostos estudados.

MARQUES LUIZ, J. *et alii* - Thermal decomposition of lanthanum and yttrium oxalates doped with Europium(III). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13: 53-61, 1988.

ABSTRACT: Thermal decomposition of lanthanum and yttrium oxalates doped with 1 to 5 mol percent of europium(III) was studied by the Differential Thermal Analysis (DTA). It was observed the influence of the doping process in the thermal decomposition mechanism.

KEY-WORDS: Lanthanide oxalates; thermal decomposition, rare earths.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WENDLANDT, W. W. - *Anal. Chem.*, 30, 58 (1958).
2. WENDLANDT, W. W. - *Anal. Chem.*, 31, 408 (1959).
3. WENDLANDT, W. W.; GEORGE, T. D. & HORTON, G. R. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 273, 280 (1961).
4. GLASNER, A. & STEINBERG, M. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 39 (1961).
5. GLASNER, A. & STEINBERG, M. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 279 (1961).
6. LESKELA, M. - *Research Papers 64* Helsinki, Univ. of Technology, Finland, 1980.
7. LUIZ, J. M. & STUCCHI, E. B. - *Livro de Resumos do 2º Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia*, São Carlos (SP), 1988, p. 69.

Recebido em 10/06/88