

Complexo Difenil-4-Amina Sulfonato de Samário (III) (DAS-Sm): Caracterização, Tratamento Térmico e Produção do $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$

*Luiz Carlos Machado¹ (PQ), Fernanda Dalto¹ (PG), Maria Aparecida de Carvalho¹ (PG), Silvana Goldner¹ (PG), Renan Barcelos Mendes¹ (IC). *lcmachado123@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, CEP. 29075-100, Vitória, E. S.

Palavras Chave: síntese, samário, sulfonato.

Introdução

Os surfactantes catiônicos afetam o comportamento dos óxidos alterando as distâncias de ligação M-O na superfície das partículas. Anteriormente, tentando estudar a interação direta dos surfactantes aniônicos com os íons metálicos foi produzido o precursor La^{+3} - DAS¹. A decomposição térmica a 1000°C deste precursor produz o $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Neste trabalho, foi estudada a interação direta do surfactante DAS-Ba com os íons Sm^{+3} na forma sulfato. O complexo foi caracterizado e tratado termicamente até 1000°C produzindo um resíduo que contém as fases ($\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4/\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$) tal como indicado pelo DRX e refinados por Rietveld. A importância dos sistemas oxissulfatos/ oxissulfetos de lantanídeos mais leves ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Sm) decorre de suas aplicações em semicondutores, no design de materiais fosforescentes, tomografia computadorizada, estocagem de oxigênio e detecção de radiação^{2,3}.

Resultados e Discussão

O composto $[\text{Sm}_2[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_3]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (2024,6 g/mol): C(%) = 42,68 (1,24), Exp. = 42,15; H(%) = 4,15 (2,89), Exp. = 4,03; N(%) = 4,15 (7,22), Exp. = 3,85; apresentou no IV bandas características do ligante sulfonato $\nu(\text{N-H})\text{cm}^{-1}$ [def. axial 3389], $\nu(\text{N-H})\text{cm}^{-1}$ [def. ang. 1593], $\nu(\text{C-N})\text{cm}^{-1}$ [def. axial C-N aromático 1325], $\nu(\text{M-SO}_3)\text{cm}^{-1}$ [def. axial 1158, 1129, 1037]. A TG/DTG (O_2) do composto, figura 1, mostrou perdas de massa até aproximadamente 500°C, com conseqüente estabilização de massa. O DRX do resíduo do precursor, termicamente tratado até 1000 °C, simulando as mesmas condições da TG/DTG, corresponde à mistura de $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (60,6%), $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (32,0%) e $\text{Sm}_2\text{S}_2\text{O}$ (7,4%) figura 2. A fase oxissulfeto refinada por Rietveld produziu a estrutura da figura 3. Os picos de DRX do $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ podem ser indexados ao grupo espacial trigonal $P-3m$ com parâmetros de célula $a = 3.8938(0)$ Å, $c = 6.7163(1)$ Å e volume de 88.19(0) Å³. A estrutura cristalina pode ser descrita como uma estrutura de camadas tetraedrais de $(\text{Sm}_2\text{O}_2)^{+2}$ empilhadas e ligadas ao S^{2-} pelo vértice³.

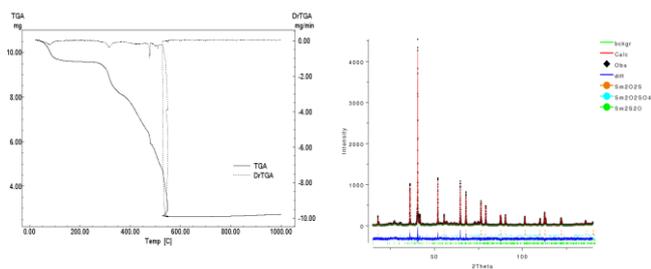


Figura1. TG/DTG (O_2)

Figura 2..DRX do Resíduo

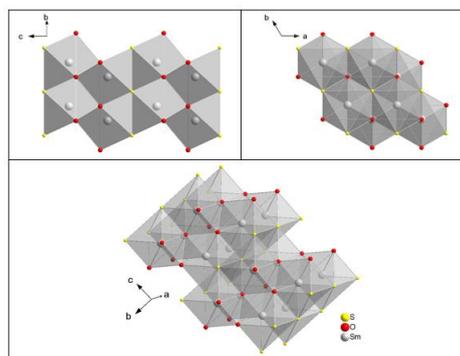


Figura 3. $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$

Conclusões

Normalmente tem sido sugerida que uma pequena diferença encontrada nas distâncias inter atômicas e ângulos dos oxissulfetos de Ln ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Sm) poderia ser entendida unicamente com base nas pequenas diferenças de raios iônicos da série lantanídica. Entretanto, para explicar as distâncias Sm_1-O_1 2.405 Å e $\text{Sm}_1-\text{S}_1 = 2.933$ Å no oxissulfeto de Sm^{+3} torna-se necessário admitir também a ocorrência de uma distorção geométrica no tetraedro $(\text{Sm}_2\text{O}_2)^{+2}$ devido a interação mais forte dos íons Sm^{+3} com o íon sulfeto S^{2-} .

Agradecimentos

UFES, CNPq e FAPES.

¹Machado, L. C.; Marins, A. A. L.; Muri, E. J. B.; Lacerda, J. A. S.; Balthar, V. O.; Fulvio, P. F.; Freitas, J. C. C. *J. Therm. Anal. Cal.* **2004**, *75*, 615.

²Machida, M.; Kawamura K.; Ito K.; Ikeue, K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1487.

³Machida, M.; Zhang, D.; Eto, M.; Kawano, T.; Ikeue, K. *J. Alloys Comp.* **2008**, *451*, 338.

