

## ALFA- FOSFATO DE ZIRCÔNIO MONOHIDRATADO MODIFICADO COM LANTANÍDEOS: ESTUDO PRELIMINAR

C. C. Muniz(1)  
C. M. O. Raposo(2)

(1)Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa  
(2)Universidade Federal de Campina Grande - UAMG  
Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó - 58429-900 - Campina Grande-PB  
Fone: 83 33101172 - Fax: 83 33101169  
e-mail: [raposo@dmg.ufcg.edu.br](mailto:raposo@dmg.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*O avanço tecnológico tem exigido cada vez mais a elaboração de materiais específicos. A obtenção de novos dispositivos moleculares conversores de luz depende, em geral, de materiais que possam ser sintetizados sem que haja a necessidade de condições especiais. Este trabalho teve como objetivo, preparar sólidos por intercalação de íons lantanídeos, Eu(III) e Tb(III), em matriz inorgânica, alfa-fosfato de zircônio monohidratado, previamente sintetizada, visando-se obter materiais mais estáveis termicamente e com propriedades fotônicas. A caracterização dos sólidos foi realizada por espectroscopias de emissão e no infravermelho, difração de raios X e análise termogravimétrica. Os resultados confirmaram a síntese da fase alfa-fosfato de zircônio monohidratado e a obtenção de novos materiais, intercalados por troca catiônica com os referidos íons lantanídeos. Um baixo grau de cristalinidade dos sólidos, fosfato de zircônio-n-propilamina/lantanídeos, foi observado pelos difratogramas. Os perfis térmicos das amostras com lantanídeos apresentaram-se similares cuja estabilidade ocorreu em alta temperatura e, os testes de luminescência realizados indicaram caráter fotônico para ambos os materiais.*

**Palavras-chave:** alfa-fosfato de zircônio, lantanídeos, luminescência

## INTRODUÇÃO

A síntese de novos materiais com emissão de luz sintonizável tem sido ampliada com o avanço tecnológico e, novos dispositivos, os quais absorvem radiação na região do ultravioleta e emitem na região do visível têm sido o objetivo de estudos<sup>(1,2,3)</sup>. O processo de intercalação de matrizes inorgânicas com íons lantanídeos tem sido visto como promissor, não só pelas condições de preparação, mas, sobretudo pela qualidade da luminescência observada nos materiais finais<sup>(4,5)</sup>. O alfa-fosfato de zircônio monohidratado,  $\alpha$ -ZrP, é uma matriz inorgânica bastante versátil e tem sido usada em processos de troca iônica com diversas espécies. A química do fosfato de zircônio tem crescido recentemente devido ao incremento da demanda de novos sólidos funcionais para aplicação em muitos campos da química dos materiais<sup>(6)</sup>. O uso de íons lantanídeos, mais recentemente, tem ampliado as pesquisas no campo da nanotecnologia, cujos materiais finais obtidos, podem ser usados como dispositivos moleculares conversores de luz, DMCL<sup>(2,5,6-9)</sup>. Os estudos sobre os lantanídeos têm evoluído significativamente nos últimos anos, vindo justificar a expansão das aplicações na produção de dispositivos moleculares conversores de luz, os quais podem ser usados como sensores radioativos para aplicações eletrofotônicas, fotônicas, e, em sistemas bioinorgânicos; marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios<sup>(2,10-12)</sup>; no desenvolvimento de dosímetros, com sensibilidade e seletividade para o ultravioleta além de usos na dopagem de cerâmicas, vidros e vidro-cerâmico<sup>(1,13)</sup>. Este trabalho teve como proposta preparar materiais por troca iônica de íons lantanídeos em uma matriz inorgânica, o alfa-fosfato de zircônio monohidratado, previamente sintetizada, visando-se obter pós com propriedades luminescentes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### **Síntese do alfa-fosfato de zircônio monohidratado**

O sólido, alfa-fosfato de zircônio monohidratado,  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, com designação de  $\alpha$ -ZrP, foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura<sup>(14)</sup>. A uma solução de cloreto de zircônio (Vetec) foram adicionados os ácidos, fluorídrico (40 %) (Merck) e fosfórico (85 %) (Vetec). A reação ocorreu sob agitação constante e em temperatura em torno de 80 - 90 °C por 16 h. O

precipitado obtido foi lavado com H<sub>2</sub>O destilada e seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 12 h.

### **Intercalação da matriz com os íons lantanídeos**

Inicialmente o pó,  $\alpha$ -ZrP, foi modificado organicamente com n-propilamina (Vetec) em quantidade equivalente a 100 % da capacidade de troca da referida matriz. Em seguida, foi realizada a troca iônica, parcial, com as espécies de lantanídeos, Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>, a partir de soluções dos respectivos cloretos. Os procedimentos foram realizados sob agitação constante e a temperatura ambiente.

### **Difração de raios X**

A difração de raios X, DRX, foi realizada usando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação de CuK $\alpha$ ; comprimento de onda  $\lambda=1,5406$  Å; filtro de níquel, em um intervalo de  $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ; passo de 0,02/seg e step de 2<sup>o</sup>/min.

### **Espectroscopia no infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, dos materiais preparados foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro modelo NICOLET AVATAR TM360, na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Os sólidos foram moldados na forma de pastilhas em KBr.

### **Espectroscopia eletrônica de luminescência**

Os ensaios de fotoluminescência foram realizados usando-se o ISS K2 Multifrequency Phase Fluorimeter, através de espectroscopia de excitação e emissão. Foram usadas amostras sólidas na forma de pó em temperatura ambiente.

### **Termogravimetria**

A análise termogravimétrica, TG, foi realizada utilizando-se uma termobalança, SHIMADZU, modelo TGA-50 e método dinâmico. As curvas de decomposição térmica foram obtidas em atmosfera de ar sintético; fluxo de

50 mL min<sup>-1</sup>, faixa de temperatura entre 25-950 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X são apresentados nas FIGURAS 1 e 2. Confirma-se a obtenção da fase, alfa-fosfato de zircônio monohidratado,  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, FIGURA 1, pelo registro dos picos em 2 $\theta$  igual a 11,74°, 19,84° e 25,00° correspondendo as principais reflexões e, cujas distâncias em (Å) são de 7,53 4,47 3,56, respectivamente<sup>(15)</sup>. Os índices de Miller da fase referida estão devidamente identificados e registrados.

Para os sólidos trocados com os íons európio e térbio, secos e calcinados, ZrP/Eu<sup>3+</sup>, ZrP/Tb<sup>3+</sup> e, ZrP/Eu<sup>3+</sup><sub>calc</sub> e ZrP/Tb<sup>3+</sup><sub>calc</sub>, respectivamente, FIGURA 2, as reflexões em 2,03 e 1,23 Å confirmam a troca iônica com os respectivos cátions na matriz inorgânica<sup>(5)</sup>. Observa-se espaçamento basal em torno de 10,46 Å, referente ao plano (002), para todos os sólidos assim como, perfis semelhantes. Os pós apresentam-se com menor grau de cristalinidade quando comparados ao difratograma da matriz, FIGURA 1. Ficam evidentes estruturas modificadas pela inserção das espécies de lantanídeos conforme citações da literatura<sup>(5)</sup>. Para os pós calcinados observa que o ZrP/Eu<sup>3+</sup><sub>calc</sub> apresenta-se com menor caráter cristalino quando comparado ao ZrP/Tb<sup>3+</sup><sub>calc</sub>. Observam-se reflexões características desses materiais, FIGURA 2, em valores de 2 $\theta$  similares àqueles registrados para os materiais equivalentes secos.

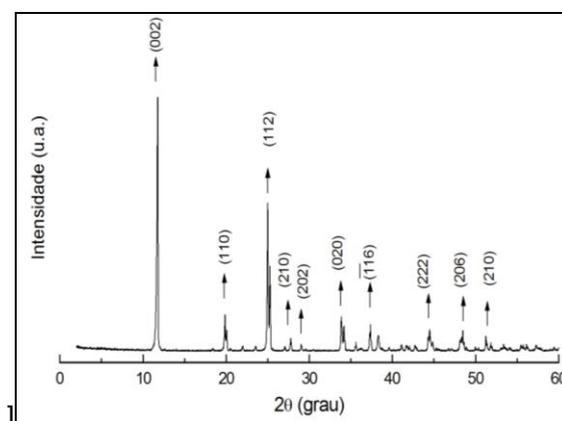


FIGURA 1 - Difratograma do  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O sintetizado e seco a 60°C.

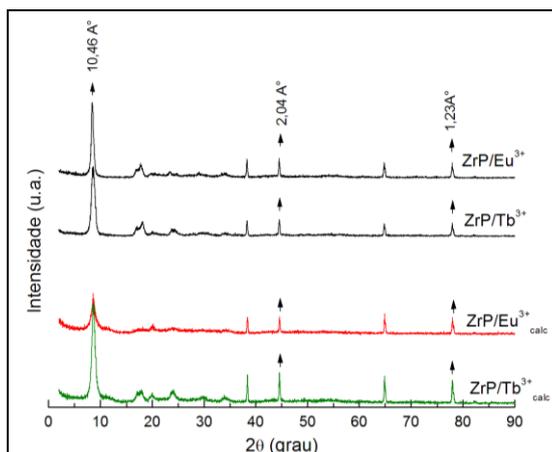


FIGURA 2 - Difrátogramas do ZrP/lantanídeos secos a 60°C e ZrP/lantanídeos<sub>calc</sub>, calcinados a 350°C.

São apresentados na FIGURA 3 os espectros FTIR da matriz alfa-fosfato de zircônio monohidratado e dos sólidos obtidos por troca iônica com os lantanídeos,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . No espectro do  $\alpha$ -ZrP, observam-se bandas de estiramento do grupo OH características de água de cristalização em 3509 e 3592  $\text{cm}^{-1}$ . A presença das bandas em 2360 e 2091  $\text{cm}^{-1}$ , deve-se às vibrações de estiramento da ligação P-OH. As bandas largas observadas na faixa de 1145-965  $\text{cm}^{-1}$ , em todos os casos, podem ser atribuídas às vibrações do grupo fosfato. Essas bandas aparecem discretas nos espectros dos materiais tratados com as espécies de lantanídeos,  $\text{ZrP/Eu}^{3+}$  e  $\text{ZrP/Tb}^{3+}$ , as quais indicam em 1044, 1252 e 594  $\text{cm}^{-1}$  deformações dentro e fora do plano respectivamente<sup>(16)</sup>. Nesses espectros verifica-se um alargamento na região própria da água de cristalização, em destaque, com diminuição considerável na intensidade de alguns modos vibracionais caracterizando assim a intercalação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  na região interlamelar do fosfato<sup>(17)</sup>. Sinais característicos da seqüência  $\text{CH}_2$  são identificados entre as bandas 1535 e 1383  $\text{cm}^{-1}$ , assim como pela banda em 1217  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação CNH da n-propilamina usada com a finalidade de adequar a matriz para o processo de troca iônica. Observam-se ainda bandas em 607 e 524  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros  $\text{ZrP/Eu}^{3+}$  e  $\text{ZrP/Tb}^{3+}$ , FIGURA 3, levemente deslocadas, quando comparadas à matriz, possivelmente pela presença de amina residual<sup>(18)</sup>.

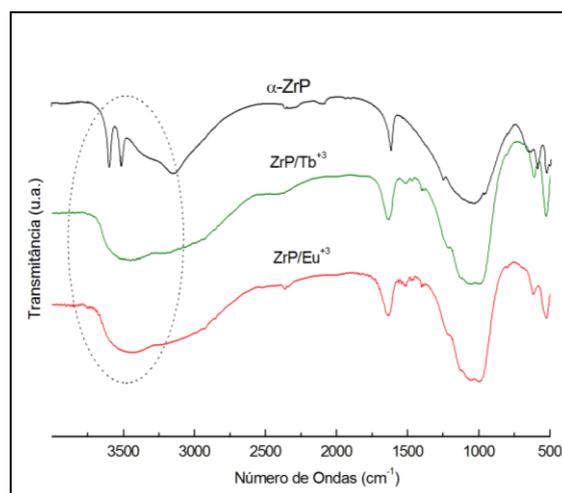


FIGURA 3 – Espectros no infravermelho da matriz e dos pós, ZrP/lantanídeos, secos a 60°C.

As FIGURAS 4 e 5 mostram os espectros de emissão dos pós calcinados, ZrP/Eu<sup>3+</sup><sub>calc</sub> e ZrP/Tb<sup>3+</sup><sub>calc</sub>, respectivamente. Na análise do espectro de luminescência do sistema, ZrP-Eu(III), uma banda larga com um pico de emissão em 612 nm a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , típica do európio (III), é registrada na FIGURA 4, confirmando o efeito fotônico para o ZrP/Eu<sup>3+</sup><sub>calc</sub>. A emissão em 544 nm observada para o sistema, ZrP-Tb(III), FIGURA 5, mostra, de modo similar ao caso anterior, a obtenção de um material também com perfil luminescente caracterizado pela presença de uma banda fina e intensa a  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  própria deste íon lantanídeo<sup>(2,19,20)</sup>.

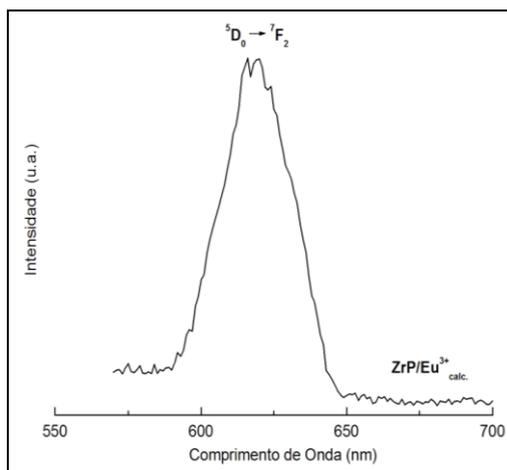


FIGURA 4 – Espectro de emissão do ZrP/Eu<sup>3+</sup> calc.;  $\lambda_{\text{excitação}}$  em 310 nm e  $\lambda_{\text{emissão}}$  em 612 nm.

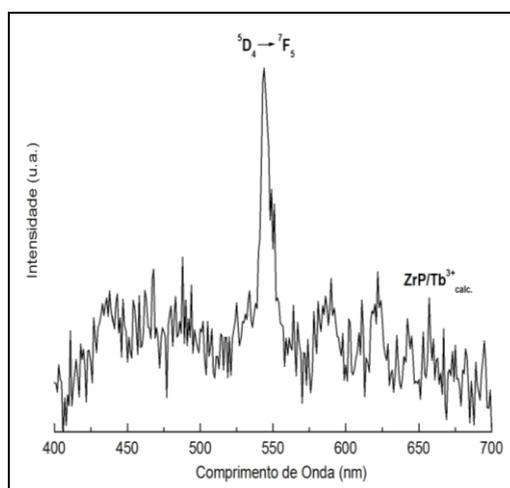
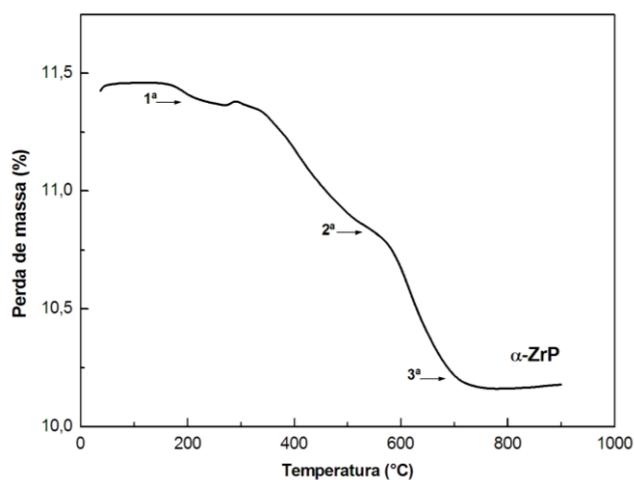


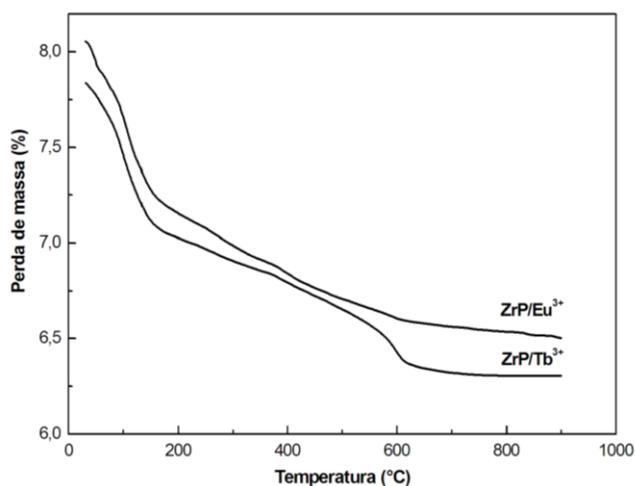
FIGURA 5 – Espectros de emissão do ZrP/Tb<sup>3+</sup> calc.;  $\lambda_{\text{excitação}}$  = 369 nm e  $\lambda_{\text{emissão}}$  em 544 nm.

A análise térmica da fase,  $\alpha$ -ZrP, FIGURA 6a, apresenta perdas de massa em três etapas, indicadas no termograma. A primeira etapa caracteriza-se perdas relativas à água adsorvida e molecular, entre 115 e 260°C. Seguem-se transições de fase no intervalo entre 300 e 500°C até a completa estabilidade térmica da matriz entre 550 e 750°C. A percentagem equivalente à perda total de massa foi de aproximadamente 11 % da massa inicial de 11,42 mg<sup>(20)</sup>. A análise termogravimétrica do material trocado com espécies do íon európio, FIGURA 6b, foi realizada com uma massa de 6,50 mg. A perda de massa inicial entre 30 e 55°C corresponde a água adsorvida. Entre 55 e 165°C nota-se

outra perda de massa atribuída, provavelmente, a resíduos de n-propilamina e como consequência a formação de uma nova fase. A perda total de massa foi de aproximadamente 19 %. O perfil térmico do sólido trocado com o íon térbio,  $\text{ZrP/Tb}^{3+}$ , FIGURA 6b, apresenta perdas de massa em duas etapas. O primeiro evento caracteriza perda de massa de água adsorvida entre 30 e 175°C. A perda de massa subsequente corresponde também, a provável presença de resíduos do agente orgânico de intercalação, seguido da estabilidade térmica com uma nova fase formada, ocorrendo entre 580 e 620°C. O percentual total de perda de massa foi de 19 % da massa inicial, 6,30 mg<sup>(20)</sup>. Observam-se em



(a)



(b)

FIGURA 6 – Termogramas do alfa-fosfato de zircônio monohidratado, (6a), e do fosfato de zircônio trocados com  $\text{Eu(III)}$  e  $\text{Tb(III)}$  secos a 60°C (6b).

ambos os casos, ZrP/Eu<sup>3+</sup> e ZrP/Tb<sup>3+</sup>, valores percentuais da perda de massa total, similares, sugerindo que a matriz inorgânica usada parece ter respondido de maneira idêntica aos processos de troca iônica aplicados.

## CONCLUSÕES

Os resultados da difração de raios X para todos os sólidos preparados correlacionados com os dados de espectroscopia no infravermelho confirmaram que todos os procedimentos aplicados foram efetivos. A obtenção da fase alfa-fosfato de zircônio monohidratado ficou evidenciada não somente pelo espaçamento basal de 7,53 Å, mas, sobretudo, pelas principais reflexões então registradas. O alargamento da banda em torno de 3449 cm<sup>-1</sup> para os materiais trocados ionicamente com as espécies de lantanídeos, confirmou a eficiência do processo de troca iônica o que foi evidenciado pelos perfis de emissão comprovando que os pós apresentaram caráter luminescente. Estruturas com baixo grau de cristalinidade foram obtidas em ambos os casos e, a estabilidade térmica desses ocorreu em temperaturas elevadas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Caracterização da UAEMa/CCT/UFCG pelo apoio na realização dos ensaios e ao INAMI pela concessão da bolsa ITI.

## REFERÊNCIAS

1. GAMEIRO, C. G.; SILVA Jr., E. F.; ALVES Jr., S.; SÁ, G. F., SANTA-CRUZ, P. A. Lanthanide Complexes Dispersed in Enamel: A Promising New Material for Photonic Devices. **Journal Alloys and Comp.**, v.324, p.820-823, 2001.
2. YANG, H. C; LI, C. Y.; HE, H.; TAO, Y.; XU, J. H.; SU, Q. VUV-UV Excited Luminescent Properties of LnCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup> (Ln = Y, La, Gd; Re = Eu, Tb, Dy, Ce). **J. Lumin.**, v.118, p.61-69, 2006.
3. YUASA, M.; MASAKI, T.; KIDA, T.; SHIMANOE, K.; YAMAZOE, N. Nano-sized PdO loaded SnO<sub>2</sub> nanoparticles by reverse micelle method for

highly sensitive CO gas sensor. **Sensors and Actuators B**, v.136, p.99–104, 2009.

4. BLASSE, G. E., GRABMAIER, B. C. **Luminescent Material**, Ed. Springer Nerlag Berlin, Heidelberg, Alemanha, 1994.

5. BYKOV, D. M.; GOBECHIYA, E. R.; KABALOV, Y. K.; ORLOVA, A. I.; TOMILIN, S. V. Crystal Structures of Lanthanide and Zirconium Phosphates with General Formula  $\text{Ln}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , where Ln = Ce, Eu, Yb. **J. Solid State Chem.**, v.179, p.3101-3106, 2006.

6. VIVANI, R.; ALBERTI, G.; COSTANTINO, F.; NOCCHETTI, M. New Advances in Zirconium Phosphate and Phosphonate Chemistry: Structural Archetypes. **Microcoporous and Mesoporous Materials**, v.107, p.58-70, 2008.

7. ALBERTI, G., CASCIOLA, M., COSTANTINO, U. Inorganic Ion-Exchange Pellicles Obtained by Delamination of  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Crystals. **J. Coll. Interf. Sci.**, v.107, n.1, p.256-263, 1985.

8. COSTANTINO, U., MARMOTTINI, F., CURINI, M., ROSATI, O. Metal Exchanged Layered Zirconium Hydrogen Phosphate as Base Catalyst of the Michael Reaction. **Catal. Lett.**, v.22, p.333-336, 1993.

9. TARAFDAR, A.; PANDA, A. B.; PRADHAN, N. C.; PRAMANIK, P. Synthesis of Spherical Mesostuctured Zirconium Phosphate with Acidic Properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 360-365, 2006.

10. BÜNZLI, J. C. E.; CHOPPIN, G. R., **Lanthanides probe In Life: Medical and Environmental Science**, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1989.

11. SABBATINI, N., GUARDIGLI, M., LENH, J. M. Luminescente lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coord. Chem. Rev.**, v.123, p.201-228, 1993.

12. DE SÁ, G. F., ALVES, Jr. S.; SILVA, J. B. P.; SILVA, Jr. E .F. A novel Fluorinated Eu(III)  $\beta$ -diketone Complex as Thin Film for Optical Device Applications. **Opt. Mater.** v.11, p.23-28, 1998.

13. MENEZES, F. C. G.; NÓBREGA, P. C., SANTA-CRUZ, P. A. Compositional Dependence of Up-conversion Process in Tm(III)-Yb(III) Codoped Oxyfluoride Glasses and Glassceramics. **Journal Alloys and Comp.**, v.323, p.358-361, 2001.

14. ALBERTI, G., TORRACA, E. Crystalline Insoluble Salts of Polybasic Metals - II. Synthesis of Crystalline Zirconium or Titanium Phosphate by Direct Precipitation. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.30, p.317-318, 1968.

15. Ficha **ASTM** - 33-1482.

16. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. London: Academic Press, 1990.

17. HORSLEY, S. E., NOWELL, D. V., STEWART, D. T. The Infrared and Raman Spectra of Zirconium Phosphate. **Spec. Act.**, v.30A, p.535-5421, 1974.

18. RAPOSO, C.M.O., EON, J-G., **Materials Research**, v.5, n.4, p.421-426, 2002.

19. YOU, H.; HONG, G. Luminescence and Energy Transfer Phenomena of Several Rare Earth Ions in the  $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . **Materials Research Bulletin**, v.32, n.6, p.785-790, 1997.

20. SEO, S., YANG, H., HOLLOWAY, P. H. Controlled Shape Growth of Eu- or Tb-doped Luminescent  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Colloidal Nanocrystals. **J. Colloid Interface Sci.**, v.331, p.236-242, 2009.

21. RAPOSO, C. M. O. Intercalação do Alfa-Fosfato de Zircônio Monohidratado com os Cátions Cromo (III), Cobre (II) e Níquel (II): Aplicação em Catálise Heterogênea. 2001. 132f. **Tese** (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

## ALPHA-ZIRCONIUM PHOSPHATE MONOHYDRATED MODIFIED WITH LANTHANIDES: PRELIMINARY STUDY

### ABSTRACT

*Technological advance has required increasingly the development of specific materials. The acquisition of new molecular devices converting light depends, in general, materials that can be synthesized without the need for special conditions. This work aimed to prepare solids by intercalation of lanthanide ions, Eu(III) and Tb(III) in inorganic matrix, alpha-zirconium phosphate monohydrate, previously synthesized, aiming to obtain more thermally stable materials and with photonic properties. Characterization of the solids was performed by emission spectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The results approve the synthesis of the phase alpha-zirconium phosphate monohydrate and getting new material, intercalated by cation exchange with those lanthanide ions. A low degree of crystallinity of the solids zirconium phosphate-n-propylamine/lanthanides was observed by diffraction. The thermal profiles of the samples with lanthanide showed similar stability which occurred at high temperature and tests performed showed luminescence character for both photonic materials.*

**Key-words:** alpha-zirconium phosphate, lanthanides, luminescence