



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS  
EM BAIXAS TEMPERATURAS POR REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO  
UTILIZANDO-SE GERADOR DE SULFETO**

**ELÂINE ARANTES JARDIM MARTINS**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:  
Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo  
2002**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS EM BAIXAS  
TEMPERATURAS POR REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO UTILIZANDO-SE  
GERADOR DE SULFETO**

Elaine Arantes Jardim Martins



Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências  
na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:

Dr. Alcídio Abrão

**SÃO PAULO**

**2002**

*Aos meus filhos, Davi e Caio, pois são eles a grande realização de meus sonhos.*

*Ao Rogério, meu marido, que sempre me transmitiu paz e confiança para que eu pudesse realizar os meus sonhos profissionais.*

*Mas a alguém muito especial, que sempre se orgulhará dos meus atos. À minha Mãe, a quem devo tudo que consegui na vida.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por guiar-me pelo caminho certo e pelas oportunidades concedidas.
- Ao Dr. Alcídio Abrão, a quem devo minha experiência e maturidade profissional, pelo apoio, orientação, ensinamentos amizade e paciência durante a execução deste trabalho.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular, ao Centro de Química e Meio Ambiente, representado pelo Eng<sup>o</sup> Ademar B. Lugão, em cujos laboratórios me foi possível realizar a parte experimental deste trabalho.
- A Dra. Maria Aparecida F. Pires, pelo apoio na realização deste trabalho, mesmo sendo este fora do escopo da divisão.
- Aos colegas e amigos Marilene M. Serna e Nelson B. de Lima, do Centro de Metalurgia, Vera Lúcia R. Salvador, Marcos A. Scapin, Afonso R. Aquino e Edson Ghilardi, do Centro de Química e Meio Ambiente e Flávio do Instituto de Geociências, pelo apoio e auxílio na caracterização dos compostos.
- A Edna Maria Alves pela colaboração na revisão bibliográfica.
- A todos os meus amigos do Centro de Química e Meio Ambiente, em especial aos da Divisão de Diagnóstico Ambiental, que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho tecnicamente ou com incentivo, o meu profundo reconhecimento e carinho.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFETOS METÁLICOS EM  
BAIXAS TEMPERATURAS, POR REAÇÃO SÓLIDO-SÓLIDO  
UTILIZANDO-SE GERADOR DE SULFETO.**

Elaine Arantes Jardim Martins

**RESUMO**

Apresenta-se neste trabalho de tese um método alternativo inédito para a preparação de sulfetos metálicos. Um processo realizado em baixas temperaturas, por reação sólido-sólido em uma só etapa, onde os sais ou óxidos metálicos reagem com agentes sulfetantes para produzir os sulfetos. A temperatura de reação varia de ambiente (20-25°C) a 300°C. A síntese praticamente não gera resíduos e a energia gasta no processo é menor devido ao uso de temperaturas relativamente baixas.

Experimentos exploratórios iniciais permitiram a preparação dos sulfetos de cromo, manganês, mercúrio, zinco, níquel, ferro, prata, estanho, chumbo, bismuto, cádmio, antimônio, cobre, cobalto, molibdênio e terras raras.

Como destaque menciona-se a síntese do sulfeto de cádmio, feita a 80°C, obtendo-se o sulfeto como um pó amarelo, com boa fluidez, podendo ter várias aplicações, entre elas o uso em células solares e como pigmento amarelo para tintas, especialmente tinta para superfícies pavimentadas em ruas e estradas de rodagem. O método é rápido, seguro e quantitativo. Os sulfetos foram caracterizados por difração de raios-x, fluorescência de raios-x e análise térmica.

V

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIC SULFIDES AT  
LOW TEMPERATURES, BY SOLID-SOLID ONE-POTE REACTION USING  
A SULFIDE GENERATOR.**

Elaine Arantes Jardim Martins

**ABSTRACT**

In this work the author report and discuss a new alternative for the preparation of metallic sulfides. An easy, simple, low-temperature, solid-solid one-pot reaction reacts solid thiourea with metallic carbonate or oxide to produce the sulfides. Cadmium sulfide was the first product obtained by the method and characterized by chemical, x-ray diffraction and thermal analyses. The reaction temperature ranges from room to 300°C. The synthesis is clean and leaves no waste to be disposed.

*Ab initio* experiments allowed the preparation of copper, chromium, manganese, mercury, zinc, nickel, iron, silver, tin, antimony, lead, bismuth and rare earth sulfides.

As examples of prepared sulfides for the process described in this invention are the sulfides of cadmium, antimony, copper, cobalt, molybdenum, mercury, zinc and silver. As a highlight it is mentioned the synthesis of the cadmium sulfide, made at 80°C, resulting the sulfide as a yellow powder, with good flowbility. This sulfide could have several applications, among them as in solar cells and as yellow pigment for paints, especially paint for paved surfaces in streets and highways. The method is fast, safe and quantitative.

The sulfides were characterized by several techniques, among them x-ray diffraction, thermal analysis and elementary analysis.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1	Objetivos .....	1
1.2	Introdução .....	1
1.3	Principais métodos para obtenção de sulfetos metálicos .....	3
1.4	Aplicações de sulfetos metálicos.....	12
1.4.1	Sulfeto de cádmio.....	13
1.4.2	Sulfeto de zinco .....	15
1.4.3	Sulfeto de mercúrio .....	17
1.4.4	Outros sulfetos metálicos .....	18
1.5	Reagentes Formadores de Sulfetos .....	20
1.5.1	Tiouréia .....	21
1.5.2	Tioacetamida .....	23
1.5.3	Outros reagentes formadores de sulfetos .....	24
1.6	Química dos sulfetos .....	25
1.6.1	Sulfetos de Zinco, Cádmio e Mercúrio. ....	25
1.6.2	Sulfetos de outros elementos.....	27
	PARTE EXPERIMENTAL .....	33
2	MÉTODO .....	33
2.1	Reações .....	33
2.2	Toxicidade .....	38
3	CARACTERIZAÇÃO DOS SULFETOS .....	40
3.1	Métodos Analíticos .....	40
3.1.1	Caracterização por Difração de Raios X.....	40
3.1.2	Determinação Termogravimétrica .....	41
3.1.3	Determinação da Massa Específica dos Sulfetos Sintetizados	43
3.1.4	Análise Elementar dos Sulfetos de Cádmio, Zinco e Mercúrio.	44
4	MATERIAIS E REAGENTES.....	47
4.1	Reagentes .....	47

4.2	Equipamentos .....	48
5	EXPERIMENTOS EXPLORATÓRIOS .....	50
5.1	Técnica operatória.....	51
5.1.1	Mistura dos reagentes.....	51
5.1.2	Experimentos em mufla.....	51
5.1.3	Experimentos em forno de microondas. ....	52
5.1.4	Experimentos em banho a óleo. ....	52
5.2	Efeito da variação de temperatura.....	53
5.3	Efeito da variação do tempo .....	53
5.4	Efeito do excesso de reagentes .....	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1	Efeito do tempo nas sínteses.....	55
6.2	Sínteses dos sulfetos com excesso de tiouréia.....	59
6.3	Síntese do sulfeto de cádmio em temperatura ambiente .....	62
6.4	Preparação dos sulfetos de zinco, mercúrio e de cádmio utilizando-se misturas estequiométricas.....	65
6.5	Reação em forno de microondas .....	83
7	CONCLUSÃO.....	84
8	RECOMENDAÇÕES PARA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DESENVOLVIDA E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87
10	BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA.....	96



**TABELAS**

Tabela 1: Obtenção de alguns sulfetos do Grupo da Platina.....	9
Tabela 2: Principais complexos de metais com tiouréia .....	21
Tabela 3: Resumo das observações das sínteses de vários sulfetos metálicos em proporções estequiométricas sintetizados em mufla .....	54
Tabela 4: Tempo de reação de misturas estequiométricas de tiouréia e sais metálicos em função da temperatura.....	56
Tabela 5: Síntese de CdS em função do tempo e temperatura de reação para misturas CdCO <sub>3</sub> e tiouréia em excesso .....	58
Tabela 6: Massa específica dos sulfetos sintetizados a partir das misturas estequiométricas dos sais dos metais com a tiouréia.....	81
Tabela 7: Média do teor total dos sulfetos sintetizados a partir das misturas estequiométricas dos sais dos metais com a tiouréia.....	82

## FIGURAS

- Figura 1: Difratoograma do CdS sintetizado a 80°C com excesso do CdCO<sub>3</sub> ..... 60
- Figura 2: Difratoograma do CdS sintetizado a 100°C em proporção estequiométrica dos reagentes, posteriormente lavado e secado ..... 60
- Figura 3: Difratoograma da tiouréia ..... 61
- Figura 4: Difratoograma do CdCO<sub>3</sub> ..... 61
- Figura 5: Comparação dos difratogramas do CdS formado em temperatura ambiente utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes, em frasco fechado e livre de umidade, (A) após 2 meses e (B) após 7 meses de envelhecimento ..... 63
- Figura 6: Difratoograma do CdS formado em temperatura ambiente após 4 anos utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes, em frasco fechado e livre de umidade ..... 65
- Figura 7: Difratoograma do ZnS sintetizado a 300°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes ..... 66
- Figura 8: Difratoograma do ZnS sintetizado a 450°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes ..... 67
- Figura 9: Difratoograma do ZnS sintetizado a 150°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes ..... 68
- Figura 10: Difratoograma do ZnS aquecido a 600°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes ..... 68
- Figura 11: Difratoograma do HgS sintetizado em temperatura ambiente utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes ..... 69

Figura 12: Difratoograma do HgS sintetizado à temperatura ambiente (envelhecido por 1 semana).....	70
Figura 13: Difratoograma do HgS sintetizado a 130°C.....	71
Figura 14: Difratoograma do HgS sintetizado a 300°C.....	72
Figura 15: Curva TG/DTG do estudo de formação do CdS obtido da mistura estequiométrica de CdCO <sub>3</sub> e tiouréia. ....	73
Figura 16: Curva DSC do estudo de formação do CdS obtido da mistura estequiométrica de CdCO <sub>3</sub> e tiouréia.....	74
Figura 17: Curva TG/DTG de formação do ZnS a partir da mistura estequiométrica de ZnCO <sub>3</sub> e tiouréia .....	75
Figura 18: Curva DSC de formação do ZnS a partir da mistura estequiométrica de ZnCO <sub>3</sub> e tiouréia .....	76
Figura 19: Curva TG/DTG da formação do HgS a partir da mistura estequiométrica de HgCl e tiouréia.....	77
Figura 20: Curva DSC de formação do HgS a partir da mistura estequiométrica de HgCl e tiouréia .....	78

## **1 Introdução e Objetivos**

### **1.1 Objetivos**

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de tecnologia para a síntese de sulfetos metálicos, de usos variados, como, por exemplo, na fabricação de “fósforos”, empregando-se geradores de sulfeto “in situ”, sem o inconveniente de desprendimento de odores desagradáveis.

A proposta deste trabalho é apresentar um método prático para obtenção direta de sulfetos metálicos em baixa temperatura, em uma só etapa, sem a utilização de compostos tóxicos ou carcinogênicos como reagentes.

Este estudo propõe uma linha diferente de trabalho para a obtenção dos sulfetos metálicos fazendo-se a reação sólido-sólido, em um só passo, com o auxílio de um gerador de sulfeto. Esta é uma tecnologia inédita desenvolvida no Ipen.

### **1.2 Introdução**

Na década de 60 foram desenvolvidos métodos de preparação de sulfetos usando-se compostos orgânicos como geradores do íon sulfeto (Bowersow e Swift, 1958; Hahn, 1958). Com base em experimentos como esses e somando-se informações igualmente importantes de outros autores, o trabalho aqui proposto faz uma associação dessas idéias a fim de se obter um método direto, inédito e mais eficiente para a produção de sulfetos metálicos (Abrão, 1971; Abrão e Martins, 1999).

Nos processos conhecidos para a produção de sulfetos metálicos até o momento a reação é feita, geralmente, em meio aquoso. A produção de sulfetos atualmente ainda requer a utilização de ácido sulfídrico ou de tioacetamida como gerador de  $H_2S$ , em alta temperatura (Bowersow e Swift, 1958; Hahn, 1958; Hahn e Pringle, 1954). Ambos são altamente tóxicos sendo o segundo composto cancerígeno (Broad e Banad, 1960; Gosselin e colaboradores, 1984; Helene e Somera, 1979).

O uso de sulfetos metálicos é de enorme interesse, especialmente os de cádmio, zinco, mercúrio e chumbo, para obtenção de produtos luminescentes. Os “fósforos” são usados em telas de TV, em materiais supercondutores e vários segmentos optoeletrônicos (Apperson e colaboradores, 1969; Suib e Tanaka, 1984; Zhang e colaboradores, 1998).

Ao longo dos anos, o sulfeto de cádmio vem sendo utilizado como pigmento na indústria cerâmica, plásticos, óculos, esmaltes e tintas para pinturas artísticas, faixas de sinalização em ruas e estradas e em processo onde se requer trabalho em alta temperatura e pressão. O sulfeto de cádmio também já foi utilizado para retardar o processo de degradação do PVC, além de sua utilização na fabricação de baterias. Porém, a maior aplicação do sulfeto de cádmio atualmente é na produção de baterias solares e sensores fotoelétricos.

A linha de estudo deste trabalho é a obtenção dos sulfetos metálicos fazendo-se a reação com o auxílio de um gerador de sulfeto *in situ*, em ambiente reacional sólido-sólido, em temperaturas relativamente baixas. Trata-se de uma tecnologia inédita e os experimentos resultaram na obtenção de sulfetos que, de acordo com a caracterização realizada, comprovam ser de ótima qualidade para os usos generalizados destes importantes compostos.

Como citado anteriormente, a tradicional preparação de sulfetos metálicos é feita por meio da precipitação com sulfidreto ou soluções de sulfeto de amônio, na maioria das vezes, em meio aquoso. Para evitar o desagradável cheiro dos dois reagentes acima mencionados tem-se feito uso da geração de sulfidreto "*in situ*", utilizando-se outros geradores do agente sulfetante, obtendo-se os sulfetos metálicos com vantagem e segurança.

### 1.3 Principais métodos para obtenção de sulfetos metálicos

Nos processos utilizados atualmente para obtenção de sulfetos metálicos são requeridas temperaturas elevadas para se alcançar velocidades de reação favoráveis à síntese e para se obter um bom rendimento. Contudo, os sulfetos assim sintetizados são cristalinos e têm área específica baixa.

Encontram-se na literatura vários métodos para obtenção de sulfetos metálicos, muitos dos quais são mencionados neste capítulo.

O método de reação direta dos elementos, como por exemplo, na produção de sulfeto de lítio,  $\text{Li}_2\text{S}$ , obtido pela reação de enxofre elementar com o lítio metálico, na ausência de oxigênio ou então, reagindo o lítio metálico com o enxofre elementar em amônia liquefeita (Bergstrom, 1926). Neste método, normalmente os sulfetos são preparados pela reação de quantidades estequiométricas dos elementos com enxofre, em um reator de quartzo selado e aquecendo-se a  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ . No caso do sesquissulfeto de arsênio,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , este pode ainda ser preparado pela reação do óxido de arsênio com enxofre, a quente. Pode também ser preparado por via aquosa precipitando-se sais de As(III) com  $\text{H}_2\text{S}$  em soluções aquosas de pH 1-2.

Pode-se fazer a reação de  $\text{H}_2\text{S}$  anidro (sulfidreto) com o metal, como por exemplo, reação de lítio metálico com  $\text{H}_2\text{S}$  dissolvido em

tetrahidrofurano, ou então reação do sulfidreto com o metal em alta temperatura, como na obtenção de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , passando-se uma corrente de sulfidreto sobre o gálio metálico aquecido a  $950^\circ\text{C}$ .

É possível obter-se sulfetos por meio da reação de metais com o sulfeto de mercúrio (II),  $\text{HgS}$ , como é o caso por exemplo de preparação de sulfetos de rubídio e de céscio.

A redução de sulfatos pelo carvão, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) ou hidrogênio puro ou hidrogênio gerado pelo craqueio de gás natural, em temperatura elevada ( $750$  a  $1000^\circ\text{C}$ ) produz sulfetos, como é o exemplo de produção de  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{K}_2\text{S}$ . Sulfeto de bário é um outro produto comercial importante obtido pela redução de barita (sulfato de bário natural) com carvão em temperaturas elevadas.

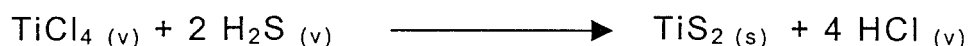
São obtidos os sulfetos dos respectivos metais pela reação de sais anidros ou óxidos metálicos com uma corrente de sulfidreto em elevada temperatura ( $1000^\circ\text{C}$ ). Por exemplo, sulfeto de magnésio é preparado pelo aquecimento de cloreto de magnésio anidro em uma corrente de sulfidreto a  $1050^\circ\text{C}$ . Sulfeto de cádmio é preparado a partir do sulfato de cádmio,  $\text{CdSO}_4$ , com sulfidreto em elevada temperatura (Milligan, 1934).

Das técnicas freqüentemente citadas na literatura (Boyle e colaboradores, 1999; Ileperuma e colaboradores, 1988) para a preparação de  $\text{CdS}$  para uso como janelas de dispositivos óptico-eletrônico (células solares) para energia solar estão a deposição física de vapor e a precipitação em banho químico. Este processo consiste na decomposição controlada da tiouréia em uma solução alcalina de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Nesta reação aparece como subproduto da decomposição da tiouréia a cianamida, de acordo com o exemplo a seguir:



Esta reação é feita a 90°C e já foram estudadas diversas variáveis do processo, com diferentes concentrações do banho químico, variando a qualidade do depósito de CdS preparado. Pode ser usado o CdCl<sub>2</sub> em lugar do acetato de cádmio.

Já a preparação de sulfetos dos metais de transição se faz em fase vapor pela reação dos haletos anidros com sulfidreto em elevada temperatura (Thompson e colaboradores, 1975). Por exemplo, a reação de cloreto anidro de titânio, TiCl<sub>4</sub>, com sulfidreto, se faz em 450°C, segundo a reação:



Muitos sulfetos metálicos são obtidos por métodos aquosos, utilizando-se reações de precipitação dos cátions com o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S aquoso) em meio ácido ou então com sulfetos alcalinos, como sulfeto de sódio ou sulfeto de amônio, para a precipitação dos sulfetos metálicos em meio alcalino. O sulfeto sólido assim preparado deve ser filtrado, lavado e depois secado.

O sulfeto de mercúrio é obtido em meio aquoso passando-se H<sub>2</sub>S em uma solução contendo íons Hg<sup>2+</sup>.

Algumas sínteses de sulfetos metálicos são feitas com dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) na forma de uma corrente gasosa sobre o elemento metálico, em temperaturas de 1000°C ou mais.

Um método convencional é a preparação de sulfetos metálicos utilizando-se uma corrente de sulfidreto sobre o óxido metálico, em elevadas temperaturas (Davidov, 1957). Podem ser usados oxalatos ou carbonatos dos correspondentes metais como precursores, pois a formação "*in situ*" dos óxidos permite a obtenção dos produtos intermediários (óxidos) mais ativos.



Encontram-se descritos na literatura corrente vários procedimentos para a síntese do sulfeto de zinco. Donahue e colaboradores (1998) prepararam este sulfeto por um processo sol-gel, reagindo cloreto de zinco com etanoditiol obtendo assim um sol que por aquecimento em um processo de três fases resulta em um sulfeto de zinco tipo wurtzita .

Um dos procedimentos conhecidos para preparação de sulfeto de zinco é a síntese a partir dos elementos: zinco em pó e enxofre elementar. A reação tem o inconveniente de ser explosiva. Uma nova rota para esta síntese foi anunciada por Verma e colaboradores (1995), usando-se também a mistura dos dois elementos, mas evitando o evento explosivo. Neste caso, o zinco em pó e o enxofre elementar são misturados em tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e aquecidos a 90°C. Forma-se um composto intermediário,  $ZnS_6(TMEDA)$ , com rendimento de 75%. Aquecendo-se este produto intermediário a 600°C em atmosfera de nitrogênio resulta na formação de um sulfeto de zinco cristalino.

O método de síntese por deposição química de vapores de compostos voláteis também foi usado para a síntese de sulfetos. Bessergenev e colaboradores (1997) prepararam filmes de ZnS, EuS e o fósforo ZnS:Eu usando como fase vapor os ditiocarbamatos de Zn e Eu como precursores.

Sahu e colaboradores (1998) estudaram a sorpção-desorpção de amônia no sulfato de cádmio  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ . O composto então obtido é transformado em sulfeto de cádmio por reação com  $H_2S$  quando aquecido. O sulfeto CdS assim preparado tem cristalitos grandes e apresenta atividade fotocatalítica para a geração de hidrogênio a partir da água.

Ileperuma e colaboradores (1988) estudaram a obtenção de filmes finos de CdS para aplicação em janelas de células solares. Estes filmes de CdS podem ser obtidos por três técnicas:

- a) deposição em banho químico,
- b) eletrodeposição em meio aquoso e
- c) eletrodeposição em meio não-aquoso.

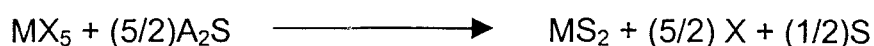
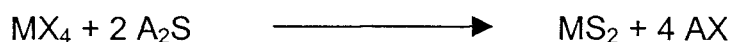
Os autores (Ileperuma e colaboradores, 1988) estudaram ainda o efeito do recozimento (annealing) nos diversos filmes de CdS preparados pelas técnicas acima indicadas. A precipitação de CdS usando-se a técnica de banho químico pode ser feita em dois meios aquosos, um contendo citrato e o outro contendo trietanolamina como complexantes para o cádmio. O processo de banho químico para a produção de CdS tem como desvantagens o baixo rendimento e a produção de resíduos tóxicos, especialmente soluções contendo íon cádmio, parte do qual está na forma coloidal. O baixo rendimento também influencia o aspecto econômico do processo. Atualmente é recomendada a reciclagem destes resíduos.

Sulfetos de interesse em catálise, como  $\text{Co}_9\text{S}_8$  e  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  podem ser preparados a partir dos sulfatos cristalinos hidratados,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Pasquariello e colaboradores, 1984). Estes sulfatos são previamente desidratados a  $135^\circ\text{C}$  durante 4 horas e depois aquecidos a  $250^\circ\text{C}$  em uma atmosfera de nitrogênio seco durante uma hora, seguido de um tratamento com mistura (v/v) 1:1 de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{H}_2$  a  $525^\circ\text{C}$  durante 2 a 4 horas. O sulfeto de ferro  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  foi preparado pela mesma técnica, secando-se previamente o sal  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , fazendo-se depois o aquecimento em uma mistura 10:1 de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  a  $325^\circ\text{C}$  seguida de resfriamento lento do produto.

Chianelli e Dines (1978) publicaram uma nova técnica para a preparação de vários calcogenetos de metais de transição. Os sulfetos dos grupos IV, V e VIB foram sintetizados em soluções não-

aquosas em temperatura ambiente, sob pressão, pela reação entre os cloretos anidros dos metais de transição e sulfeto de lítio ou hidrogenossulfeto de amônio. Os produtos obtidos por esta técnica são pouco cristalinos e têm elevadas áreas superficiais.

O método pode ser representado pelas seguintes equações:



Os dissulfetos  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{VS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{TiS}_2$  também foram preparados por este método. Na segunda reação, o metal de valência V foi reduzido à valência IV, podendo-se citar como exemplos as sínteses dos sulfetos  $\text{TaS}_2$  e  $\text{NbS}_2$ . A técnica exige o uso de um solvente livre de oxigênio e de água para se evitar a formação do óxido ou do hidróxido do metal. Usou-se acetato de etila ou tetrahidrofurano como solvente e a fonte geradora do íon sulfeto foi um sulfeto alcalino ou de amônio.

Passaretti e colaboradores (1979) publicaram sobre a síntese de  $\text{RuS}_2$  amorfo obtido pela reação de  $\text{RuCl}_4$  anidro e  $\text{NH}_4\text{HS}$  e éter 2-metoxietílico, a mistura aquecida em uma corrente de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $250^\circ\text{C}$ . O produto final era amorfo, mas começava a cristalizar como uma fase pirita quando recozido em temperaturas acima de  $350^\circ\text{C}$ . A extensão da cristalinidade era diretamente relacionada com a temperatura do recozimento. Em  $825^\circ\text{C}$  obteve-se um produto bem cristalizado.

$\text{RuS}_2$  e também os sulfetos  $\text{OsS}_2$ ,  $\text{PtS}_2$  e  $\text{PdS}_2$  foram preparados pela reação de hexaclorometalatos(IV) anidros com sulfidreto em várias temperaturas (Passaretti e colaboradores, 1981). Os materiais de partida e as condições das reações são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Obtenção de alguns sulfetos do Grupo da Platina

DISSULFETO	MATERIAL DE PARTIDA	TEMP. DE REAÇÃO (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (h)	TEMP. DE RECOZIMENTO (°C)	TEMPO DE RECOZIMENTO (DIAS)
RuS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> RuCl <sub>6</sub>	180	4	800	4
OsS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OsCl <sub>6</sub>	220	3	800	4
PtS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	110	2	750	6
PdS <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	130	1	700	5

Bensalem e Schleich (1986, 1990) e Schleich e Martin (1986) prepararam vários sulfetos amorfos dos metais de transição utilizando um método em baixa temperatura. O processo envolve as reações entre haletos metálicos MX<sub>n</sub> (M=Ta, Nb, Mo; X = Cl, F) e compostos orgânicos sulfurados, como di-ter-butildissulfeto, di-ter-butilssulfeto e ter-butilmercaptana. Sulfetos cristalinos foram obtidos pelo tratamento térmico dos pós amorfos em vácuo ou pela reação direta dos sulfetos amorfos com enxofre elementar. Estas reações foram feitas a vácuo em um reator de sílica. Os sulfetos apresentaram diferentes estequiometrias de acordo com a temperatura e a pressão parcial do enxofre.

Bonneau e colaboradores (1991) relataram a metátese em estado sólido da reação entre cloreto de molibdênio (V) e sulfeto de sódio para a obtenção do dissulfeto de molibdênio:



Esta técnica forneceu um sulfeto bem cristalizado, de alta qualidade, em curto tempo. Esta mesma técnica pode ser aplicada para a preparação dos sulfetos e selenetos como WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, e MoSe<sub>2</sub>.

Os ditiocarbamatos são complexos de coordenação bem conhecidos (Couvovanis, 1979) e de preparação relativamente fácil.

Estes compostos se decompõem sob uma atmosfera de sulfidreto em temperaturas pouco abaixo dos correspondentes pontos de fusão. Aquecimento posterior em atmosfera  $H_2/H_2S$  no intervalo 400-600°C leva aos sulfetos metálicos que corresponderiam aos mesmos sulfetos obtidos pela síntese direta dos elementos em elevadas temperaturas. Como exemplos de sulfetos preparados por este método citam-se  $ZnS$ ,  $Ni_3S_2$ , e  $Co_9S_8$ .

Sulfeto de cobre (II),  $CuS$ , foi sintetizado pela reação de  $[Cu(en)_2](ClO_4)_2$  com tiouréia em meio alcalino, em diferentes temperaturas (Grijalva, 1996). O produto obtido a 10°C ( $CuS-10$ ) era amorfo e mostrou propriedades semicondutoras, enquanto o sulfeto obtido a 30°C ( $CuS-30$ ) era cristalino, do tipo covelita. O  $CuS-10$  se transformava em uma espécie cristalina quando aquecido de 100 a 150°C. O sulfeto assim obtido tinha cristalinidade maior do que a do  $CuS-30$ .

Krunks e colaboradores (1996, 2001, 2002) estudaram a formação de filmes de  $CuS$  e  $CuInS_2$  por um processo de aspergimento e pirólise, usando para isso soluções de  $CuCl_2$  e  $SC(NH_2)_2$  (tiouréia), ocorrendo a formação de um complexo intermediário na solução, indicado como  $Cu(SCN_2H_4)Cl.H_2O$ , o qual passa ao  $CuS$  em temperaturas acima de 210°C. O sulfeto assim preparado, quando aquecido a 700°C ao ar forma o óxido de cobre.

O sulfeto binário  $CuInS_2$  foi preparado pela reação da mistura dos sulfetos de cobre e de índio. Estes autores usaram também soluções contendo  $CuCl_2 + InCl_3$  e  $SC(NH_2)_2$  para a síntese do sulfeto  $CuInS_2$  pelo processo de aspergimento e pirólise. Nestas soluções o  $Cu(II)$  é reduzido a  $Cu(I)$  pela tiouréia, formando-se o complexo  $Cu(SCN_2H_4)Cl.H_2O$ , o qual é o precursor para a formação dos sulfetos. Quando a temperatura chega a 120°C o complexo perde a água e aos 210°C forma-se o sulfeto correspondente.

O método da deposição química do sulfeto usando-se banhos é tido como o mais barato dos processos para a fabricação de filmes de CdS. A deposição de CdS sobre vidro é feita a partir de uma solução aquosa contendo acetato de cádmio, acetato de amônio, amônia e tiouréia (Boyle, 1999; Yamaguchi e colaboradores, 1998). Filmes de boa qualidade, de espessuras 0,1 a 0,5 mm, foram obtidos com tempo de deposição de 30 minutos e temperaturas de 79-90°C. Estes filmes se prestam bem como material para a construção de janelas para as células solares.

Constitui, portanto, objeto do presente trabalho apresentar um processo para a produção de sulfetos metálicos, especialmente os sulfetos de metais pesados e de transição, pela transformação de seus compostos como os óxidos, carbonatos, haletos e os próprios metais, por reação sólido-sólido, isto é, por via seca, em baixa temperatura, usando agentes sulfetantes sólidos. A reação é praticamente isenta de odores desagradáveis, como é o caso quando se usa sulfidreto ( $H_2S$ ). Ainda mais, o pretendido processo não requer filtrações ou secagens, obtendo-se o sulfeto metálico diretamente pela reação sólido-sólido em baixa temperatura. Em casos excepcionais é feita uma lavagem para se eliminar algum excesso de reagentes, devendo-se então secar o sulfeto lavado.

Pode-se usar, como agentes formadores dos sulfetos sólidos dos metais pesados e metais de transição, vários compostos orgânicos e inorgânicos contendo enxofre, os quais permitirão a formação dos mencionados sulfetos. Entre estes compostos sulfurados ou agentes sulfetantes estão os ditióis (Donahue e colaboradores, 1998), como o benzotiofeno, tioacetamida (Armstrong, 1960; Bowersow e Swift, 1958; Hahn, 1958), tiosulfatos alcalinos, tiouréia (Abrão, 1971, 1976; Abrão e Martins, 1999; Grijalva e colaboradores, 1996; Krunk e colaboradores, 1997), feniltiosemicarbazida, mercaptobenzotiazol, dimetilditiocarbamato (Pike e colaboradores, 1993), mistura de hidrazina (Hahn e Pringle,

1964), com compostos orgânicos sulfurados e mesmo enxofre elementar (Retamero e Stucchi, 1991). O presente trabalho utiliza apenas um destes reagentes. A síntese dos sulfetos metálicos é feita em temperaturas mais baixas que a maioria dos métodos encontrados na literatura para a mesma finalidade.

Nos estudos preliminares foi constatado que o método proposto neste trabalho pode ser aplicado na obtenção da maioria dos sulfetos metálicos, porém, ênfase será dada nesta tese para os sulfetos de cádmio, zinco e mercúrio.

Todas as operações executadas no processo são bastante conhecidas, não requerendo qualquer equipamento mais sofisticado. Pode-se observar que todo o processo e suas operações não acarretam despesas com equipamentos complicados, tanto no que se refere ao reator como ao número reduzido de reagentes usados.

Torna-se evidente que o presente processo representa uma inovação tecnológica de elevado significado técnico-econômico, sendo que a sua aplicação requer menores custos que os processos convencionais.

#### **1.4 Aplicações de sulfetos metálicos**

Os sulfetos sempre tiveram grande importância para a química analítica (Bhat e colaboradores, 1979; McCurdy, 1962) e para as indústrias, sendo hoje muito utilizados na fabricação de nanocompostos (Calderón e Yoshimura, 2002; Reisfield e colaboradores, 2000; Wang e Herron, 1991; Wang e Hong, 2000; Yu e colaboradores, 1999).

### 1.4.1 Sulfeto de cádmio

O sulfeto de cádmio foi usado como detector de luz em célula bem como em projetos e diagramas para montagem de filtros para fotômetros. Células fotocondutoras à base de CdS são disponíveis comercialmente (Rost, 1961; RIC News, 1981).

Muita atenção é dada atualmente para a preparação de CdS para uso como semicondutor. O interesse para o uso de CdS é maior ainda depois da descoberta da aplicação de CdS/Cu<sub>2</sub>S em dispositivos fotovoltaicos.

Para aplicação em projetos de semicondutores, filmes finos de sulfeto de cádmio são utilizados em janelas de células solares (Ileperuma e colaboradores, 1988). Estes filmes finos de CdS cristalino podem ser depositados sobre substratos de vidros a partir de soluções alcalinas contendo acetato de cádmio, etilenodiamina e tiouréia em várias condições experimentais (O'Brien e colaboradores, 1996,1998). Também pode ser depositado um filme de CdS preparado a partir de solução aquosa de tiouréia, sulfato de cádmio e NH<sub>3</sub> (gasoso), depositando-se o filme em um substrato sólido, por exemplo em InP, a 60-95°C (Duplaise e colaboradores, 1996). O sulfeto de cádmio tem sua banda de energia no espectro visível e é largamente usado em dispositivos optoeletrônicos semicondutores

Outra importante aplicação do CdS é em dispositivos de conversão de energia solar (Olea e Sebastian, 1998), isto é, na construção de janelas para células solares. Filmes finos de CdS podem ser depositados usando-se banhos contendo CdCl<sub>2</sub>, tiouréia e amônia e a deposição pode ser feita sobre um substrato de vidro contendo uma camada de SnO<sub>2</sub> (Ozsan e colaboradores, 1996). Na preparação de telas planas, uma lâmina de vidro é recoberta com uma pasta da mistura de CdS com propilenoglicol e a lâmina é



secada a 120°C durante 1 h. Finalmente o filme de CdS é sinterizado em atmosfera de nitrogênio a 690°C durante 1 h.

Atualmente a tecnologia para obtenção de materiais no estado nanoparticulado tem enorme interesse. Reinfeld e colaboradores (2000) prepararam partículas de CdS semiconductor sobre filmes de ZrO<sub>2</sub>, dopados com Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>. Foi descoberto que a emissão luminescente das terras raras aumenta significativamente na presença das partículas de CdS. Sulfeto de cádmio tem sido incorporado também em filmes de sílica.

Sulfeto de cádmio é utilizado para a obtenção de hidrogênio a partir da água (Arora e colaboradores, 1998; Park e colaboradores, 1994,1995; Sahu e colaboradores, 1998).

Metátese de CdS com AgNO<sub>3</sub> marcado com <sup>110</sup>Ag, seguido da separação do Ag<sub>2</sub>S formado, em um filtro de membrana, é contada em um cintilômetro com detector NaI(Tl) tipo poço.

Sulfetos de cádmio e zinco são dopados com terras raras e cobre para a síntese de compostos luminescentes (RIC News, 1970,1975). As propriedades luminescentes do CdS ativado com terras raras e cobre como co-dopante foram descritas por Apperson e colaboradores (1969).

Um método interessante para a determinação de ouro em solução de cianeto foi descrito por Kalinichenko e Sokolova (1955). Sulfeto de cádmio, na forma de pó, precipita sulfeto de ouro da solução de cianeto acidificada com excesso de ácido clorídrico. O sulfeto marrom foi ustulado a 800°C e o ouro metálico resultante foi lixiviado com ácido nítrico.

### 1.4.2 Sulfeto de zinco

O sulfeto de zinco é utilizado em borrachas, semicondutores, fósforos e também como pigmento.

Cobre pode ser determinado em solução por adsorção em sulfeto de zinco ativado por prata, ZnS:Ag. Depois da coleta de cobre, o sulfeto de zinco é aquecido para induzir a ativação do fósforo de cobre. A intensidade da fluorescência verde induzida é proporcional ao teor de cobre e pode ser medida usando-se padrões com teores conhecidos de cobre. O método foi usado para medir cobre em soluções com precisão e exatidão em concentrações de 0,001 a 500 mgL<sup>-1</sup>. O método é seletivo para cobre e pouco afetado pela presença de outras impurezas (Ropp e Shearer, 1961). Para a análise usa-se sulfeto de zinco ativado com prata (ZnS:Ag) previamente sintetizado. A ativação do cobre no sulfeto ZnS:Ag(Cu) é feita em temperatura de 525°C, sendo que as respostas das medidas da fluorescência verde são reprodutíveis.

A determinação de cobre por este método é única. Nenhum outro elemento é capaz de ativar o fósforo nas condições de análise.

Uma aplicação do sulfeto de zinco ativado por prata, ZnS:Ag, é conhecida há vários anos. Este sulfeto pode detectar partículas alfa e por meio delas também pode detectar nêutrons térmicos (Barnard, 1963). Partículas alfa incidindo em uma tela contendo uma fina camada de ZnS:Ag emitem luz visível, a qual pode ser captada impressionando um filme fotográfico. Quando nêutrons térmicos são capturados por um alvo contendo <sup>10</sup>B ocorre a emissão de partículas alfa, estas podendo incidir no filme de ZnS:Ag para emitir luz visível.

Sulfeto de zinco é um importante material electro-óptico, útil como janela para infravermelho (Donahue e colaboradores, 1998).

Quando dopado se transforma em um fósforo usado como base de LED (RIC News,1975).

Os sulfetos metálicos formam muitos compostos que exibem um vasto intervalo de propriedades úteis. Os sulfetos binários têm larga aplicação, como é o exemplo do sulfeto de zinco, ZnS, que encontra uso como janela para infravermelho na região ente 8 e 11 nm, apresentando boa estabilidade química e resistência física, com rápida resposta eletrônica. Este sulfeto pode emitir radiação azul ou verde quando dopado (Donahue e colaboradores, 1998; RIC News, 1993).

Sulfeto de zinco é importante constituinte de “fósforos”. Por exemplo, o fósforo ZnS.Sm exhibe emissão vermelha brilhante, principalmente se ele contém átomos P,ou seja, como ZnS.Sm,P (Tohda e colaboradores, 1986).

Sulfeto de zinco é largamente usado em telas fluorescentes para a detecção de raios-X em diagnóstico médico ou em telas de osciloscópios. Ele é muito usado para acomodar terras raras na preparação de fósforos para televisão colorida e também para os mostradores luminescentes de relógios.

O fósforo ZnS.Cu emite luz verde e o fósforo ZnS.Ag emite luz azul (Schwankner e colaboradores,1981). Sulfeto de zinco dopado com manganês emite fosforescência alaranjada.

Um uso comercial dos sulfetos é na fabricação de telas planas (painéis) eletroluminescentes, as quais são baseadas no fósforo ZnS:Mn. Há vários anos vem sendo comercializado apenas como monocromático. Mais recentemente os painéis multicoloridos estão disponíveis. As cores são produzidas por ativador no sulfeto de zinco ou matrizes de sulfetos de metais alcalino-terrosos. Dos materiais já estudados incluem-se: ZnS:Tb, ZnS:Sm, ZnS:Tm, CaS:Eu, CaS:Tb,

SrS:Ce e o tiogalato:(Ca,Sr) Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> dopado com Ce ou Eu. Os fósforos ZnS.Mn (amarelo) e SrS.Ce (azul-verde) são promissores (Leskelä, 1998).

Papel de filtro impregnado com sulfeto de cádmio ou sulfeto de zinco é recomendado para a adsorção seletiva de vários metais (Phillips e Kraus, 1965).

### 1.4.3 Sulfeto de mercúrio

Uma aplicação interessante do sulfeto de mercúrio (II), HgS, está na síntese de sulfetos de metais alcalinos, especialmente de rubídio e de cério. Estes sulfetos são preparados pela reação de HgS com os correspondentes metais. Excesso de mercúrio e dos metais alcalinos pode ser removido dos sulfetos sintetizados por volatilização. Este tipo de síntese tem grande vantagem, pois evita a formação dos polissulfetos.

Park e colaboradores (1994,1995) estudaram a produção de hidrogênio e oxigênio pela decomposição da água usando vesículas cheias de sulfeto de mercúrio coloidal e misturadas com partículas de Rh e metaborato. A decomposição da água se dá em consequência da irradiação com luz. O oxigênio provavelmente é gerado via peroxiborato formado pela reação de peróxido de hidrogênio e peróxido de sódio. O peróxido de hidrogênio foi detectado na vesícula após a irradiação com luz.

Alguns sulfetos metálicos podem ser usados como coletores de cátions em soluções aquosas, como por exemplo HgS, CdS, NiS e Cu<sub>2</sub>S.

A elevada tendência de formação de sulfetos metálicos e a característica de insolubilidade do HgS em meio aquoso têm sido largamente exploradas em química analítica qualitativa e quantitativa

(Cyganski, 1976). Seu uso tem sido enorme, não apenas para a separação de elementos únicos, mas também como a separação em grupos de elementos (Phillips e Kraus, 1965).

#### 1.4.4 Outros sulfetos metálicos

Como já citado no item 1.3, o processo proposto nesta tese pode ser utilizado na obtenção de diversos sulfetos metálicos. Portanto, cabe aqui salientar a importância na aplicação de alguns outros compostos além dos sulfetos de cádmio, zinco e mercúrio.

Vários sulfetos metálicos são usados em eletrodos de membranas de estado sólido. Eletrodos com base no sulfeto de prata, como  $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS-Ag}_2\text{S}$  e  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ , são disponíveis comercialmente. Um eletrodo no qual se usa a mistura  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$  é empregado como eletrodo seletivo de íons (Buck e Shepard, 1974).

O sulfeto de ferro tem destacado uso nas baterias lítio-alumínio/sulfeto de ferro, usadas em veículos elétricos e outros dispositivos elétricos como baterias estacionárias (Nelson e colaboradores).

Os sulfetos  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$  e  $\text{PbS}$  são usados para a confecção de membranas para eletrodos sensíveis a íons (Johansson e Edstrom, 1972; Mascini e Liberti, 1973; Vesely e colaboradores, 1972). Estes sulfetos têm sido preparados pela precipitação com  $\text{H}_2\text{S}$  a partir de soluções ácidas dos respectivos metais. Eletrodo seletivo a íons com membrana sólida de  $\text{Ag}_2\text{S}$  é muito usado para a determinação de prata.

O uso de sulfeto de níquel como coletor para a pré-concentração de metais preciosos, especialmente ouro, usando-se grandes amostras de material, é recomendado para o teste "fire-assay" (Asif e Parry, 1989).

Os sesquissulfetos de terras raras são usados como pigmentos e corantes e são bases para a pigmentação de muitos materiais, como tintas, plásticos, resinas, vernizes, borrachas, cerâmicas, couros, papéis, tintas, cosméticos e depositados como coberturas.

Certos sulfetos metálicos são usados, em pequenas quantidades, para preparar dióxido de enxofre para a análise em espectrômetro de massas para a determinação da razão  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  (Robinson e Kusabe, 1975). A mistura dos sulfetos metálicos com óxido de cobre,  $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como doador de oxigênio é aquecida para gerar o dióxido de enxofre (Fritz e colaboradores, 1974).

Uma nova classe de vidro foi estudada com base na mistura  $\text{BaS-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . As propriedades térmicas, ópticas e mecânicas destes vidros foram investigadas (Harbison e colaboradores, 1997). Estes vidros poderão ser usados como materiais para lasers, sensores infravermelhos e componentes para sistema Infravermelho.

Os sulfetos de arsênio e antimônio são usados como pigmentos e o sulfeto de arsênio é empregado na preparação de vidros.

Sulfetos conhecidos como formadores de vidros são  $\text{GeS}_2$  e  $\text{As}_2\text{S}_3$  (RIC News, 1998). O  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  sozinho não é formador de vidro, mas compõe vidros quando em mistura com outros sulfetos.

Os sulfetos  $\text{GaS}$  e  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , assim como o sulfeto de chumbo, são importantes como semicondutores.

Sulfeto de cobre é largamente utilizado como coletor de metais preciosos. Kallmann (1986) usou o sulfeto de  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , como coletor e aproveitamento de pequenas concentrações de metais preciosos em soluções.

Tanaka e colaboradores (2000) investigaram os efeitos da irradiação com luz externa nas propriedades eletroluminescentes de

filmes de SrS ativados com terras raras: Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm. Estes fósforos são muito importantes na fabricação de painéis comerciais. Especialmente o fósforo SrS:Ce, emitindo cor azul, é muito promissor. Os fósforos estudados têm de 0,1 a 1% de terras raras usadas na forma de fluoretos. Esta mesma propriedade foi estudada por Tikohomirov e colaboradores (1997) aplicada à fabricação de vidros.

Alguns sulfetos são de grande interesse em catálise, como  $\text{Co}_9\text{S}_8$  e  $\text{Ni}_3\text{S}_4$  (Pasquariello e colaboradores, 1984).

O dissulfeto  $\text{MoS}_2$  é largamente usado como lubrificante seco, cujas propriedades ao ar são comparáveis à grafita. O sulfeto  $\text{MoS}_2$  é um semicondutor diamagnético.

Outro uso importante dos sulfetos de molibdênio é como catalisador em reações de hidrogenação, craqueamento de hidrocarbonetos e hidrossulfuração.

## 1.5 Reagentes Formadores de Sulfetos

De acordo com as justificativas citadas no item 1.3, sabe-se que são diversos os reagentes orgânicos e inorgânicos que possuem enxofre em sua fórmula estrutural e podem ser utilizados como geradores do íon sulfeto. Neste trabalho, ênfase é dada à tiouréia, reagente este que foi utilizado nos processos de síntese aqui descritos.

Devido ao fato de ser a tioacetamida o reagente sólido mais empregado em sínteses de sulfetos, faz-se neste capítulo uma comparação entre os dois reagentes.

### 1.5.1 Tiouréia

Tiouréia é um composto branco, cristalino, com ponto de fusão 178°C, solúvel em água e em álcool, com massa molecular 76,12 e fórmula  $S=C(NH_2)_2$  (Merck, 1996). Em solução, forma compostos por coordenação com os íons metálicos, complexos do tipo amin, em solução ácida.

Na Tabela 2 encontram-se exemplos dos principais complexos de metais com tiouréia (Abrão, 1971).

**Tabela 2: Principais complexos de metais com tiouréia**

ELEMENTO	COMPLEXO
Bi-III	$[Bi(CSN_2H_4)_3]^{3+}$
Cu-I	$[Cu(CSN_2H_4)_6]^+$
Cu-II	$[Cu(CSN_2H_4)]^{2+}$ , $[Cu(CSN_2H_4)_3]^{2+}$ , $[Cu(CSN_2H_4)_4]^{2+}$
Pb-II	$2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_3)_2$ , $[Pb(CSN_2H_4)_6]^{2+}$ , $[Pb(CSN_2H_4)_3]^{2+}$
Cd-II	$[Cd(CSN_2H_4)]^{2+}$ , $[Cd(CSN_2H_4)_2]^{2+}$ , $[Cd(CSN_2H_4)_3]^{2+}$
Pt-II	$[Pt(CSN_2H_4)_2]^{2+}$ e $[Pt(CSN_2H_4)_4]^{2+}$
Ag-I	$[Ag(CSN_2H_4)_3]^+$
Hg-II	$[Hg(CSN_2H_4)_2]^{2+}$ , $[Hg(CSN_2H_4)_3]^{2+}$ , $[Hg(CSN_2H_4)_4]^{2+}$
Re-V	$[ReO_2(CSN_2H_4)_2]^+$
Os-III	$[Os(CSN_2H_4)_6]^{3+}$
Tl-I	$[Tl(CSN_2H_4)_4]^+$

A tiouréia reage com cátions e ânions formando soluções coloridas de grande importância em química analítica. Também forma



compostos incolores e em alguns casos são pouco solúveis, como no caso da prata, mercúrio, cádmio, zinco, chumbo e tálio.

É um agente redutor relativamente forte, porém, em meio ácido, é oxidada ao dissulfeto de formamidina que existe como um sal (íon) em solução. Essa oxidação da tiouréia ao dissulfeto por ação de oxidantes fortes pode ser usada para sua determinação.

A tiouréia é um composto estável à temperatura ambiente, tanto na forma sólida como em solução, porém decompõe-se pela elevação da temperatura formando subprodutos como  $H_2S$ . Esta propriedade de gerar  $H_2S$  quando aquecida torna a tiouréia um ótimo reagente para a precipitação de sulfetos *“in situ”*. Não constam trabalhos na literatura explorando esta capacidade da tiouréia na forma sólida para a obtenção de sulfetos metálicos como proposto nesta tese.

O cádmio forma complexos do tipo  $[Cd(tu)]^{2+}$ ,  $[Cd(tu)_2]^{2+}$  e  $[Cd(tu)_3]^{2+}$  em solução ácida de tiouréia (tu) e, quando alcalinizados, formam CdS (Abrão, 1971).

O mercúrio forma complexos bem estáveis com a solução aquosa de tiouréia em meio ácido e forma HgS após a alcalinização.

A vantagem da tiouréia sobre a tioacetamida para a precipitação de sulfetos metálicos está no fato de a tiouréia ser mais seletiva, ter maior estabilidade, menor risco à saúde e custo muito inferior. A hidrólise da tiouréia em meio ácido é muito mais lenta e mesmo a hidrólise em meio alcalino a quente na ausência de metais pesados é também lenta. A reação de formação de sulfetos aumenta com a concentração do metal pesado e com o pH. A velocidade de precipitação do sulfeto é maior para os metais mais pesados de mesma valência.

Na precipitação por solução, já explorada por alguns dos autores (Abrão, 1971; Abrão e Martins, 1999), foram obtidos precipitados densos dos sulfetos metálicos, facilmente filtráveis e livres do cheiro de  $H_2S$ .

Yu e colaboradores (1999) prepararam CdS na forma nanocristalina com morfologia e tamanho de partículas variadas. Para a síntese usaram sais de cádmio como  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  e  $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$  para a reação com tiouréia em meio a vários solventes. Concluíram que a presença dos solventes controla a morfologia e o tamanho das partículas do CdS.

### 1.5.2 Tioacetamida

Tioacetamida, ou etanotioamida, é um composto com ponto de fusão  $114^\circ C$ , solúvel em água e em álcool, com massa molecular 75,13 e fórmula  $C_2H_5NS$  (Merck, 1996).

O uso da tioacetamida como um agente precipitante de sulfetos metálicos substituindo o  $H_2S$  vem ganhando popularidade desde sua primeira aplicação, em 1934. Na literatura são descritas precipitações de sulfetos para vários metais. Nos anos 60, Broad e Banad (1960) realizaram um levantamento bibliográfico com mais de 80 referências, citando o uso da tioacetamida como agente para precipitação de sulfetos metálicos. Uma das vantagens anunciadas para a tioacetamida é a síntese de sulfetos metálicos facilmente filtráveis.

Armstrong (1960) estudou o uso da tioacetamida para precipitação dos sulfetos do grupo do  $H_2S$  em soluções aquosas.

A tioacetamida foi usada no lugar do sulfidreto para a precipitação dos sulfetos de cádmio, chumbo e estanho. Embora vantagens sejam creditadas à tioacetamida, vários problemas já

foram encontrados. Por exemplo, a precipitação do sulfeto de chumbo é tida como incompleta, nas condições em que o sulfidreto precipita completamente o  $PbS$ . O escape de  $H_2S$  durante a hidrólise a quente da tioacetamida é uma das maiores dificuldades encontradas na precipitação dos sulfetos metálicos, de modo que nunca se alcança a concentração adequada para a precipitação completa de chumbo e cádmio. Um recurso seria trabalhar em sistema fechado, evitando o escape do sulfidreto. Por outro lado, um excesso de íon cloreto impede a precipitação do sulfeto de cádmio usando-se tioacetamida (Hogness e Johnson, 1954).

Tioacetamida é mais facilmente oxidada do que o  $H_2S$ , o que em certos casos é uma desvantagem. Em compensação, a tioacetamida em alguns casos reduz íons, como, por exemplo, o  $As(V)$  a  $As(III)$  e assim facilita a precipitação do sulfeto  $As_2S_3$ . Porém este reagente é cancerígeno, portanto o risco à saúde é grande, tornando-a inviável quando comparado à tiouréia (Berlin e colaboradores, 1989; Gosselin e colaboradores, 1984; Hathaway e colaboradores, 1991; Helene e Somera, 1979).

### **1.5.3 Outros reagentes formadores de sulfetos**

Existem diversos compostos que podem ser usados como agentes formadores de sulfetos dos metais pesados e metais de transição. Podem ser compostos orgânicos e inorgânicos contendo enxofre, os quais promovem a formação dos sulfetos (Abrão e Martins, 1999; Abrão, 1971, 1976; Armstrong, 1960; Bowersow e Swift, 1958; Donahue e colaboradores, 1998; Grijalva e colaboradores, 1996; Hahn e Pringle, 1964; Hahn, 1958; Krunks e colaboradores, 1997; Pike e colaboradores, 1993). Entre estes compostos sulfurados ou agentes sulfetantes estão os ditióis, como o benzotiofeno, tioacetamida, tiosulfatos alcalinos, tiouréia, feniltiosemicarbazida, mercaptobenzotiazol, dimetilditiocarbamato,

mistura de hidrazina com compostos orgânicos sulfurados e mesmo enxofre elementar.

Pike e colaboradores (1993) descobriram também que os ditiocarbamatos metálicos complexos podem ser usados como precursores para a obtenção de certos sulfetos.

## **1.6 Química dos sulfetos**

De acordo com as justificativas já citadas no item 1.4.4, o processo proposto nesta tese pode ser utilizado na obtenção de diversos sulfetos metálicos. Serão descritas aqui as propriedades químicas e físico-químicas de alguns outros sulfetos além dos sulfetos de cádmio, zinco e mercúrio.

### **1.6.1 Sulfetos de Zinco, Cádmio e Mercúrio.**

Estes elementos são sempre divalentes em seus sulfetos, mesmo nos dissulfetos  $ZnS_2$  e  $CdS_2$ . Como os sulfetos  $ZnS$  e  $CdS$  exibem sensibilidade para as radiações eletromagnéticas e corpusculares, são muito usados em eletrônica. Quando dopados com outros metais se tornam luminescentes.

O sulfeto de zinco é provavelmente o mais importante composto das famílias dos semicondutores (Davis e colaboradores, 1996). Quando dopado com traços de átomos estranhos como Cu, Ag, Terras Raras, o  $ZnS$  pode converter diferentes formas de energia em luz visível. Muitas das aplicações dos sulfetos metálicos, como, por exemplo, a fabricação de tubos de raios catódicos para telas de televisão, equipamento fotovoltaico e luminescente, dependem do tipo e do número de defeitos encontrados nos cristais dos sulfetos. Contudo, a principal dificuldade para se atingir as propriedades ópticas desejadas tem sido associada ao problema de obtenção de cristais simples de  $ZnS$  no estado puro.

Sulfeto de zinco puro é um semicondutor diamagnético. Ele pode mostrar comportamento do tipo n- ou p-.

ZnS possui largo intervalo de transmissão no infravermelho, por essa razão é empregado como material para janelas infravermelho. Contudo, ZnS é um material mole, o que limita parcialmente suas aplicações.

O sulfeto CdS é estável e cristaliza no sistema hexagonal tipo wurtzita, o que facilita muitas aplicações onde faz-se uso de finas camadas deste material. Pode-se, por exemplo, depositar um filme de CdS preparado a partir de solução aquosa de tiouréia, sulfato de cádmio e  $\text{NH}_3$  (gasoso), depositando-se o filme em um substrato sólido, por exemplo, em InP, a  $60\text{-}95^\circ\text{C}$  (Duplaise e colaboradores, 1996; Davis e colaboradores, 1999).

Quando o CdS é aquecido ao ar ou em uma atmosfera inerte o composto passa por uma degradação completa, a qual foi estudada por TG e DTA e por EGA-FTIR (emission gas analysis) (Krunks e colaboradores, 1997). Os produtos gasosos da degradação incluem  $\text{NH}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{NCN}$  e  $\text{CS}_2$ , os quais por oxidação formam  $\text{SO}_2$ , COS e  $\text{CO}_2$ . No resíduo sólido foram detectados  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  e CdS por meio de difração de raios-X. Análises elementares indicaram a presença de Cl, N e C no resíduo. Os resultados permitiram concluir que é extremamente difícil preparar um sulfeto CdS livre de impurezas.

O sulfeto de mercúrio geralmente é preto. Por tratamento térmico controlado se transforma na forma trigonal vermelha (cinábrio). É um composto com grande insolubilidade em meio aquoso e possui elevada tendência de formação de sulfetos metálicos. Estas características têm sido largamente exploradas em química analítica qualitativa e quantitativa (Cyganski, 1976). Desde a década de 60, o HgS tem sido largamente utilizado para a separação

de elementos únicos e na separação em grupos de elementos (Phillips e Kraus, 1965).

O HgS normalmente é instável acima de 478°C decompondo-se com formação de mercúrio metálico e enxofre elementar (Duval, 1953).

## **1.6.2 Sulfetos de outros elementos.**

### **1.6.2.1 Sulfetos de Estanho**

Há duas formas estáveis de sulfetos de estanho: SnS e SnS<sub>2</sub>. O sulfeto de Sn (II) pode ser preparado pela reação direta dos elementos, mas o sulfeto assim sintetizado não apresenta estequiometria certa. A via de síntese indicada é a reação de sais de Sn (II) com H<sub>2</sub>S em meio aquoso.

O sulfeto de Sn (II) é um produto comercial, preparado na forma de plaquetas amarelas, pela reação de folhas de estanho com enxofre em pó, a quente. Este sulfeto pode ainda ser preparado pela precipitação de sais de Sn (IV) com sulfidreto em meio levemente ácido. A literatura cita ainda o sulfeto Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. A decomposição térmica do SnS<sub>2</sub> leva ao sulfeto Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e provavelmente ao sulfeto Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.

Os sulfetos de estanho são muito parecidos aos sulfetos correspondentes do germânio.

### **1.6.2.2 Sulfetos de Arsênio, Antimônio e Bismuto**

Como já citado anteriormente, os sulfetos de arsênio e antimônio usados como pigmentos, são preparados pela reação de quantidades estequiométricas dos elementos com enxofre, em um reator de quartzo selado e aquecendo-se a 600–900°C. Geralmente os sulfetos de arsênio, antimônio e bismuto preparados por via

aquosa são amorfos. O sulfeto de arsênio, assim como os sulfetos de antimônio e bismuto, são fortemente coloridos.

Arsênio forma os sulfetos  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_2S_3$ , e possivelmente  $As_2S_5$ . Sulfidreto forma com soluções aquosas e ácidas de arsenatos,  $AsO_4^{3-}$ , um precipitado cuja composição contém o sulfeto  $As_2S_5$ , porém, não se tem certeza de que se trata do  $As_2S_5$  ou uma mistura de  $As_2S_3$  com enxofre. Soluções ácidas de arsenitos tratadas com  $H_2S$  produzem o sesquissulfeto  $As_2S_3$ .

Antimônio forma apenas um sulfeto estável, o sesquissulfeto  $Sb_2S_3$ . Precipitados de coloração amarelo-laranja são obtidos pela acidificação de soluções de tioantimoniato. Como no caso do  $As_2S_5$ , não se sabe ao certo se é pentassulfeto de antimônio ou de mistura de  $Sb_2S_3$  com enxofre elementar. O sesquissulfeto é usado como semicondutor.

O sesquissulfeto de bismuto,  $Bi_2S_3$ , é o único sulfeto estável de bismuto, em condições normais. Este sulfeto também apresenta propriedades semicondutoras. Os sulfetos de arsênio, antimônio e bismuto apresentam elevados pontos de fusão e de ebulição.

### 1.6.2.3 Sulfeto de Chumbo

O sulfeto de chumbo(II),  $PbS$ , é o único sulfeto binário de chumbo. Este sulfeto é cristalino. É encontrado na natureza como cristais grandes, conhecido como galena. É facilmente obtido pela ação de tiouréia em uma solução alcalina de chumbo com  $NaOH$ , ou seja, em uma solução de plumbito de chumbo, precipitando-se o  $PbS$  cristalino.

#### 1.6.2.4 Sulfetos de Gálio

Os sulfetos de gálio são descritos na literatura nas formas  $\text{Ga}_2\text{S}$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{Ga}_4\text{S}_5$  e  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , sendo  $\text{GaS}$  e  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  importantes como semicondutores.

#### 1.6.2.5 Sulfetos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos

O sulfeto de sódio é bastante conhecido e de uso bem divulgado. Pode formar sulfetos hidratados, como por exemplo,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Este último é um conveniente precursor para a formação de polissulfetos de sódio, quando tratado com enxofre elementar.

Vários sulfetos anidros são também bem conhecidos:  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  e  $\text{Rb}_2\text{S}$ . Hidrogeno-sulfetos do tipo MSH dos metais alcalinos foram estudados, como, por exemplo,  $\text{LiSH}$ . Os hidrogenosulfetos  $\text{NaSH}$ ,  $\text{RbSH}$  e  $\text{KSH}$  têm estrutura cristalina cúbica, do tipo do  $\text{NaCl}$  em temperatura 100-200°C.

O sulfeto  $\text{BeS}$  tem a estrutura da blenda de zinco, enquanto os sulfetos  $\text{MgS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$  e  $\text{BaS}$  têm estrutura cristalina do tipo  $\text{NaCl}$ . Os sulfetos cristalinos  $\text{SrS}_2$  e  $\text{SrS}_3$  são preparados pelo aquecimento dos correspondentes sulfetos amorfos. Ainda são descritos na literatura os seguintes sulfetos:  $\text{BaS}_2$ ,  $\text{BaS}_3$ ,  $\text{SrS}_4$  e  $\text{BaS}_4$  (Goodenough, 1963).

#### 1.6.2.6 Sulfetos dos metais de transição

Considerando-se que o enxofre reage com quase todos os elementos de transição em várias proporções, uma grande variedade de sulfetos é encontrada na natureza ou preparada em laboratórios. Cátions como  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Hg}^{2+}$  apresentam uma forte afinidade para com o íon sulfeto. Estes sulfetos são obtidos em meio aquoso na forma amorfa, mas com o envelhecimento ou por aquecimento se



convertem em modificações cristalinas mais estáveis. Os seguintes dissulfetos são bem estudados e geralmente obtidos por via aquosa ou em elevadas temperaturas:  $\text{MnS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{OsS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{IrS}_2$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{ZnS}_2$ ,  $\text{CdS}_2$ . As propriedades magnéticas e elétricas destes compostos têm recebido muita atenção. Os sulfetos dos metais de transição são classificados de acordo com suas propriedades (Goodenough, 1963):

1. Semicondutores com magnetismo ou diamagnetismo
2. Condutores metálicos com magnetismo iônico (tipos  $n$  e  $p$ )
3. Condutores metálicos com paramagnetismo ou diamagnetismo independentes da temperatura.

Atualmente observa-se um grande interesse na síntese de compostos no estado sólido, procurando-se novos métodos para a preparação de sulfetos dos metais de transição em temperaturas mais baixas do que até então empregadas. O método tradicional para a síntese destes sulfetos envolve a combinação direta dos elementos em tubos rarefeitos de sílica. A reação completa geralmente requer longos tempos de aquecimento em elevadas temperaturas.

A combinação direta dos elementos resulta em sulfetos homogêneos, de fase simples, mas os produtos são cristalinos e têm área específica baixa. Estas propriedades são indesejáveis para certas aplicações, como por exemplo, em processos catalíticos.

Os sulfetos de ferro têm sido estudados extensivamente. Vários sulfetos são obtidos quando os elementos são aquecidos na mistura em proporções diferentes. O sulfeto  $\text{FeS}_2$  ocorre em duas formas, tipo pirita e tiomarcaraíta (Pasquariello e colaboradores, 1984).

Cobalto e níquel também formam sulfetos do tipo  $\text{MS}$  e  $\text{MS}_2$  (Pasquariello e colaboradores, 1984).

### 1.6.2.7 Sulfetos de crômio, molibdênio e tungstênio

Os sulfetos de crômio ocorrem no intervalo das espécies  $\text{CrS}$  e  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . As propriedades químicas e a estrutura destes compostos são semelhantes.

São conhecidos os seguintes sulfetos de molibdênio:  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_5$  e  $\text{MoS}_4$ . O sulfeto  $\text{MoS}_3$  não pode ser preparado pela síntese direta dos elementos, mas pode ser obtido pela decomposição do sulfeto  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ . Quando o sulfeto  $\text{MoS}_3$  é aquecido perde enxofre até atingir a composição  $\text{Mo}_{0.83}\text{S}_2$ .

### 1.6.2.8 Sulfetos de Manganês, Tecnécio e Rênio

Os sulfetos de manganês são muito parecidos com os de zinco e cádmio. Os sulfetos  $\text{MnS}$  e  $\text{MnS}_2$  são semicondutores e em baixa temperatura são antiferromagnéticos. Já os sulfetos de tecnécio e rênio diferem dos sulfetos de manganês. São mais semelhantes aos sulfetos de molibdênio e tungstênio. O heptasulfeto  $\text{Re}_2\text{S}_7$  pode ser preparado pela reação de perrenatos com sulfidreto. A decomposição térmica do  $\text{Re}_2\text{S}_7$  se assemelha à do  $\text{MoS}_3$ . O sulfeto de tecnécio,  $\text{Tc}_2\text{S}_7$ , também é preparado pela reação dos pertecnetatos com  $\text{H}_2\text{S}$  em solução aquosa ácida (Rulfsand e Meinke, 1952).

### 1.6.2.9 Sulfetos dos lantanídeos

Uma revisão dos sulfetos dos metais das terras raras foi realizada por Flahant e Laruelle (1968).

Na maioria de seus compostos as terras raras são trivalentes. Os sesquissulfetos,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , são semicondutores (Jellinek, 1968), devido aos elétrons na banda de valência.

Os sesquissulfetos de escândio e ítrio,  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ , são semicondutores. Os sulfetos  $\text{ScS}$ ,  $\text{Sc}_5\text{S}_7$ ,  $\text{YS}$  e  $\text{Y}_5\text{S}_7$  são metálicos.

Os sulfetos dos lantanídeos divalentes, SmS, EuS, e YbS se assemelham mais ao BaS do que aos sulfetos do tipo LnS, quanto ao caráter não-metálico.

Térbio e túlio formam sulfetos monoclinicos do tipo  $\text{Ln}_5\text{S}_7$ , os quais são condutores metálicos.  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  e  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  também são monoclinicos (Sieight, 1968).

Os sulfetos das terras raras acima mencionados não se decompõem em temperaturas abaixo de seus pontos de fusão. Assim, alguns destes sulfetos são usados em semicondutores de alta temperatura. Em contraposição, os dissulfetos das terras raras perdem enxofre já a cerca de  $600^\circ\text{C}$ , formando os sesquissulfetos correspondentes.

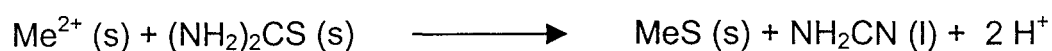
Oxissulfetos de composição  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  são conhecidos para ítrio e lantânio, apresentando estrutura relacionada com a do óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

A manipulação de sulfetos sensíveis ao ar, como os dos metais alcalinos e das terras raras deve ser feita em atmosfera desoxigenada, por exemplo, em "caixa de luvas" com argônio seco.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2 Método

O método constitui-se em uma operação simples de reação entre dois sólidos, dos quais um é o gerador de sulfidreto e o outro sólido pode ser um sal, um óxido do metal ou mesmo o próprio metal, formando o sulfeto, de acordo com a reação:



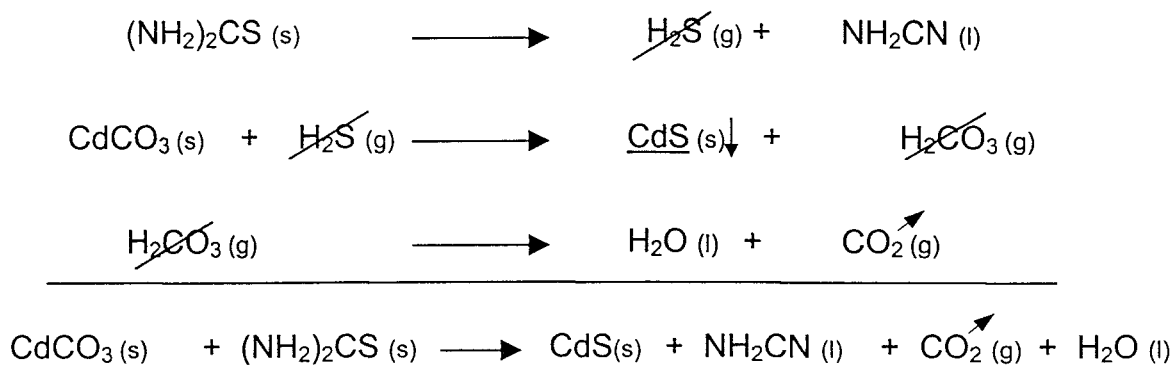
Neste caso, o gerador de sulfidreto selecionado e estudado é a tiouréia, a qual se decompõe durante o processo de síntese produzindo o  $\text{H}_2\text{S}$ , que reage com o metal ou seus compostos presentes na mistura formando o sulfeto (Calderón-Moreno e Yoshimura, 2002).

#### 2.1 Reações

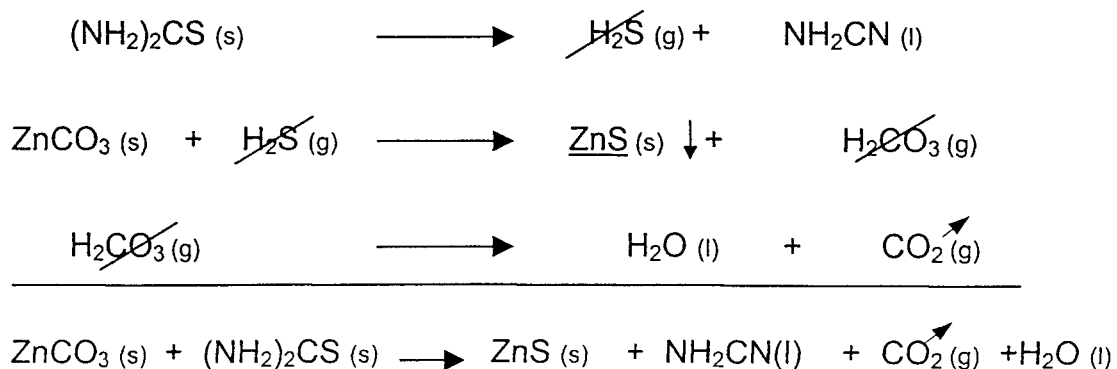
O mecanismo proposto para a formação do sulfeto metálico inclui reações secundárias de acordo com os exemplos indicados a seguir.

Exemplos:

### Síntese do CdS



### Síntese do ZnS



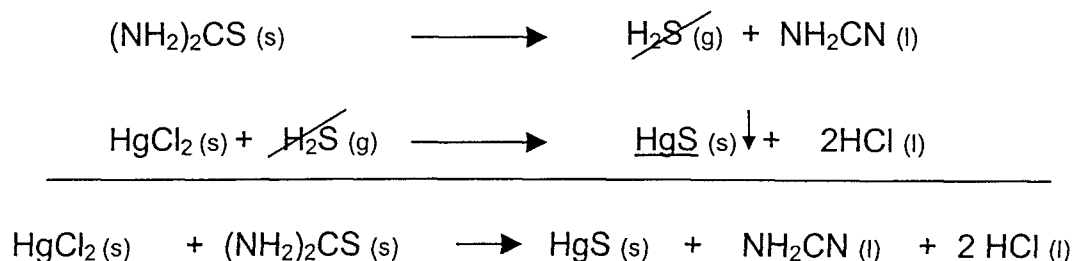
Na reação inicial a tiouréia se transforma em sulfidreto e cianamida com aumento da temperatura. O sulfidreto reage com o carbonato do metal presente na mistura sólida formando o sulfeto metálico e ácido carbônico o qual se decompõe em gás carbônico e vapor d'água.

Pode ocorrer ainda transformação do sulfeto obtido. Como exemplo cita-se a síntese do sulfeto de zinco. Com o aumento da temperatura, após 300°C, ocorre sua oxidação com transformação ao óxido de zinco, o qual permanece estável até altas temperaturas.

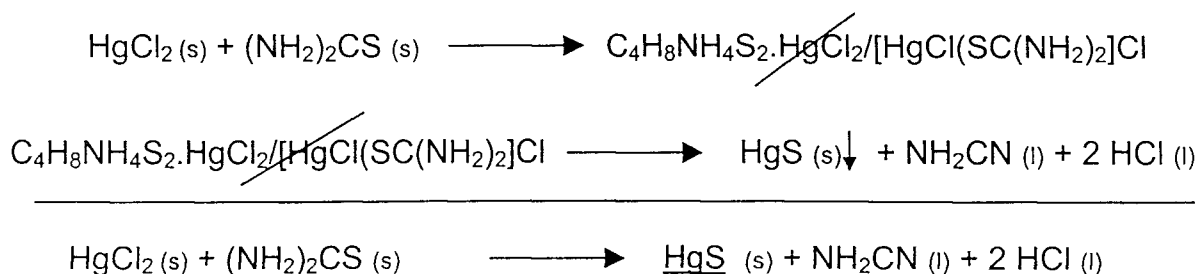


### Síntese do HgS

A reação global do processo de síntese do HgS é a seguinte:



A reação intermediária que ocorre durante o processo de síntese supõe-se ser a seguinte:



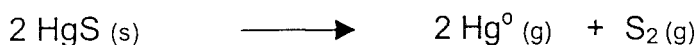
No caso do uso do cloreto de mercúrio I (calomelano) como reagente, quando a síntese é realizada em uma temperatura menor

que 150-200°C, ocorre uma reação intermediária durante o processo que se supõe gerar o seguinte composto:  $C_4H_8NH_4S_2.HgCl_2/[HgCl(SC(NH_2)_2)Cl]$ , cuja formação pode ser comprovada pela análise por difração de raios X, apresentada na Figura 12. Este composto é um tipo de complexo formado pelos reagentes em questão (tiouréia e cloreto de mercúrio), que com aquecimento de no máximo 300°C transforma-se em HgS. Nesta temperatura, a formação de HgS é praticamente total.

Esta característica é uma das explicações para a formação de sulfeto de mercúrio II e não sulfeto de mercúrio I, como era previsto.

Outro fato comprovadamente possível, é que ocorre uma decomposição do calomelano (HgCl) quando exposto à luz e ao ar, o que é acelerado pela elevação da temperatura, decompondo-o em cloreto de mercúrio II e mercúrio, segundo a reação:  $2 HgCl = Hg^0 + HgCl_2$  (Mellor, 1952). Porém o HgCl não reage totalmente, em temperaturas menores que 200°C, sendo o rendimento menor que no caso do HgCl<sub>2</sub>. Mesmo assim, devido ao fato de o HgCl<sub>2</sub> ser altamente tóxico, o que inviabiliza o seu uso, seria melhor a utilização do HgCl na síntese, mesmo com um rendimento menor, separando o cloreto excedente por meio de lavagem e filtração.

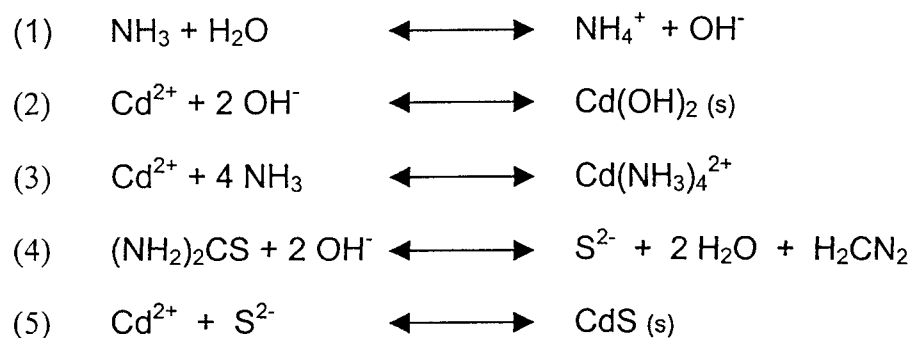
O HgS normalmente é instável em temperaturas elevadas e acima de 478°C pode ocorrer decomposição do sulfeto, com formação de mercúrio metálico e enxofre elementar, o qual pode ser oxidado a dióxido de enxofre em presença de ar (Duval, 1953).



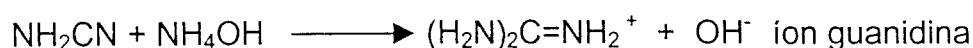
Para o caso da utilização do HgCl na mistura inicial, propõe-se a seguinte reação:



Encontra-se na literatura (Kuhaimi, 1998) um mecanismo mais detalhado para a hidrólise da tiouréia e precipitação do CdS a partir de uma solução contendo acetato de cádmio, tiouréia, acetato de amônio e hidróxido de amônio. A amônia é o agente complexante para o cádmio, a tiouréia é o fornecedor de íon sulfeto e a mistura de acetato de amônio-amônia serve como tampão. É sugerido o seguinte esquema para as reações seqüenciais:



O banho é agitado continuamente durante a precipitação feita a 90°C. O produto residual da hidrólise da tiouréia, a cianamida, continua reagindo e forma mistura de guanidina e uréia (Hariskos e colaboradores, 2001), segundo as reações seguintes:





## 2.2 Toxicidade

A reação de sulfetação com tiouréia forma como composto secundário a cianamida, um composto com fórmula  $\text{NH}_2\text{CN}$ , massa molecular 42,04, ponto de ebulição  $83^\circ\text{C}$ , densidade 1,28 a  $20^\circ\text{C}$ , ponto de fusão  $42^\circ\text{C}$ , muito solúvel em água; solúvel em álcool, fenóis, aminas, éteres, e cetonas; pouco solúvel em benzeno e hidrocarbonetos halogenados; praticamente insolúvel em ciclohexano.

A dose letal  $\text{LD}(50)$  para cianamida em ratos, via oral, é  $125\text{mgkg}^{-1}$ , e foi observado que a cianamida é bastante irritante e cáustica para a pele.

Cianamida é cáustica e provoca irritação nos olhos, na pele e mucosas do aparelho respiratório de humanos. Efeitos após uma dose única são normalmente transitórios (0,5 a 2 horas), e a estimativa da taxa de dose fatal em humanos é de 40 a 50g (Gosselin e colaboradores, 1984). Cianamida também causa inibição da enzima aldehído-dehidrogenase, a qual causa uma reação perniciosa em indivíduos consumidores de álcool. A cianamida cálcica tem sido usada em tratamentos associados à terapia para alcoolismo (Gosselin e colaboradores, 1984). O acúmulo de acetaldeído no corpo humano, o qual é causado pela interação da acetamida e álcool, produz a síndrome de vasodilatação caracterizada por inchamento facial, dor de cabeça, náusea, vômito, dificuldade de respiração, suor, sede, dores no peito, hipotensão, fraqueza, vertigem, visão embaçada, e confusão mental (Hathaway e colaboradores, 1991). O contato com cianamida na forma de pó ou líquida causa forte irritação dos olhos e ulceração pele (Grant, 1986).

Alguns reagentes utilizados também possuem propriedades tóxicas e necessitam ser manipulados com cautela, principalmente mercúrio e cádmio. Porém, o processo não gera resíduos, quando

realizado em proporções estequiométricas, devido ao fato de ser uma operação em uma só etapa.

Os reagentes que merecem maior atenção ao serem manipulados são os sais de mercúrio, principalmente o cloreto de mercúrio II, por ser altamente tóxico. Neste caso, é preferível a utilização do calomelano, cloreto de mercúrio I, que forma o sulfeto de mercúrio e é menos tóxico e perigoso que o cloreto de mercúrio II, como já discutido no item 2.1, onde são mostradas as reações correspondentes.

A tiouréia possui toxicidade razoavelmente baixa. A dose letal LD(50) em ratos, via oral, é  $1830 \text{ mgkg}^{-1}$  (Gosselin, 1984; Merck, 1996).

### **3 Caracterização dos Sulfetos**

Um método de análise eficaz para a caracterização dos sulfetos preparados durante esta tese é a Difração de Raios-X. Os produtos das reações sólido-sólido utilizando-se tiouréia em todos os experimentos foram caracterizados por esta técnica e identificados como sulfetos.

Foram feitas ainda análises pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), que confirmaram os resultados das reações para o cádmio e o zinco. Foram feitas análises de fluorescência de raios X para determinação do teor dos Sulfetos de Cádmio, Zinco e Mercúrio, além da determinação da massa específica por picnometria de hélio.

#### **3.1 Métodos Analíticos**

Todos os métodos analíticos utilizados para a caracterização dos compostos obtidos nos experimentos descritos nesta tese são métodos desenvolvidos e validados e constam dos Manuais de Procedimentos Analíticos dos Laboratórios do IPEN, onde foram realizadas as análises e estão de acordo com as exigências da norma NBR ISO/IEC 17025.

##### **3.1.1 Caracterização por Difração de Raios X**

A técnica de análise por Difração de Raios-X baseia-se em um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios-X difratado por uma amostra, contém

informações sobre os tipos de átomos que constituem o material. Raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda de  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$ m e os comprimentos de onda que são utilizados na difração estão na faixa de 0,5 a 2,5 Å. Por serem radiação eletromagnética, os raios-X possuem propriedades de ondas e partículas (Cullity, 1967; Fancio, 1999; Klug e Alexander, 1974).

São utilizados, nos tubos de raios-X, feixes de elétrons de alta energia (aproximadamente 50kV) direcionados a um alvo metálico refrigerado. A maior parte da energia do feixe é perdida em colisões que colocam os átomos em movimento e produzem calor. Uma parte da energia destes elétrons interage com o campo elétrico do átomo e quando os elétrons são desacelerados é reemitida como raios-X. Parte do feixe de elétrons colide com os elétrons do átomo alvo e alguns elétrons são removidos de seus orbitais, levando os átomos a um estado mais excitado. A energia armazenada neste estado mais excitado, que é muito breve, é emitida quando elétrons de outros orbitais preenchem o orbital vazio. Estes elétrons de transição têm energia quantizada e a radiação emitida tem comprimentos de onda específicos, ou seja, é uma radiação característica. Os raios-X que deixam o alvo têm comprimento de onda específicos sobrepostos à radiação branca (Fancio, 1999).

### **3.1.2 Determinação Termogravimétrica**

Foram feitas análises dos sulfetos pelas técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), que confirmaram os resultados das reações para o cádmio, o mercúrio e o zinco.

## TGA

Termogravimetria é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa da amostra, perda ou ganho, é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. O termograma nos fornece as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias constituintes da amostra, bem como estabelece a faixa de temperatura em que é adquirida composição química definida ou em que temperatura começa a decomposição do composto. Também podem ser avaliados e acompanhados os processos de desidratação, oxidação e decomposição (Dupuis e Duval, 1950; Duval, 1953; Fernandes, 2002). A análise termogravimétrica isotérmica é feita em temperatura constante e é registrada a massa da amostra em função do tempo. Na análise termogravimétrica dinâmica, a amostra é submetida a um aquecimento linear e faz-se um acompanhamento das variações de massa apresentadas em função da temperatura (Wendlandt, 1986).

Foram realizadas análises termogravimétricas dinâmicas dos sulfetos sintetizados nesta tese, isto é, foram acompanhadas as variações de massa apresentadas pela amostra em função da temperatura, ao ser submetida a um aquecimento linear.

## DSC

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância ou seu produto de reação em função da temperatura, durante o tempo em que os dois materiais são submetidos a uma programação controlada de temperatura, ou seja, mede a diferença de energia necessária para manter a amostra na mesma temperatura da referência durante o aquecimento ou resfriamento linear de ambas (Aquino, 1996; Dantas, 1983). No instante em que a amostra sofre

algum tipo de mudança de estado físico ou quando ocorre uma reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. É exatamente esse fluxo de calor necessário para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência que são medidos pelo equipamento (Aquino, 1996). O registro resultante é a curva calorimétrica exploratória diferencial ou curva DSC.

As informações obtidas por estas técnicas, associadas à difração de raios X, fornecem uma avaliação quantitativa das reações no estado sólido (Dantas, 1983).

Nos experimentos descritos nesta tese, as curvas TGA foram obtidas usando uma termobalança da marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851<sup>e</sup> e para as curvas DSC foi utilizado o módulo DSC822<sup>e</sup>. Com atmosfera de ar sintético, vazão de 50mLmin<sup>-1</sup>, e taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup> para TGA e 20°Cmin<sup>-1</sup> para DSC, ambos os métodos com temperatura variando de 25 a 600°C.

### **3.1.3 Determinação da Massa Específica dos Sulfetos Sintetizados**

O método utilizado foi o de determinação da massa específica por picnometria de hélio. O picnômetro possui dois compartimentos de gás (câmara da amostra e câmara de expansão do gás), e as entradas e saídas de Hélio são controladas por válvulas.

A densidade da amostra (D) é determinada pela da seguinte equação:

$$D = \frac{m}{V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_1}{P_2} - 1}}$$

Onde:  $m$  = massa da amostra;

$V_{\text{cell}}$  = volume do compartimento da amostra;

$V_{\text{exp}}$  = volume do compartimento de expansão;

$P_1$  = pressão no compartimento da amostra;

$P_2$  = pressão após a expansão do gás.

As condições experimentais foram as seguintes:

- Número de purgas: 30;
- Pressão de purga: 19,5 psig;
- Numero de repetições (corridas): 30;
- Pressão de preenchimento: 19,5 psig;
- Taxa de equilíbrio:  $0,005 \text{ psigmin}^{-1}$ ;
- Porcentagem de variação: 0,05%;
- Temperatura de análise:  $20^\circ\text{C}$ .

### **3.1.4 Análise Elementar dos Sulfetos de Cádmio, Zinco e Mercúrio.**

A técnica utilizada para a análise elementar dos sulfetos de cádmio, zinco e mercúrio estudado neste trabalho foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-XRFS) associada ao Método de Parâmetros Fundamentais (FP) (Criss e Birks, 1968; Kataoka, 1989; Lachance, 1988; Sherman, 1955; Shiraiwa, 1966).

O método consiste em incidir um feixe de raios X em uma amostra produzindo radiações fluorescentes características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um analisador e captadas por um detector.

O Método de Parâmetros Fundamentais (FP) permite calcular as intensidades fluorescentes teóricas a partir das intensidades medidas dos elementos presentes na amostra, utilizando-se apenas a sensibilidade instrumental do espectrômetro de fluorescência de raios X.

A sensibilidade instrumental é basicamente um fator entre a intensidade medida e a teórica e é função do sistema óptico do equipamento, eficiência de reflexão do cristal analisador, eficiência nas contagens do detector e colimadores. Varia para cada elemento químico. Relacionando-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a intensidade fluorescente medida para cada elemento químico, pode-se obter uma curva de sensibilidade para o equipamento e assim determinar a composição das amostras e as impurezas presentes na mesma, utilizando-se o método FP e os padrões puros dos elementos a serem analisados.

O cálculo da intensidade fluorescente de raios X teórica baseia-se nos seguintes critérios:

- Todos os elementos devem estar uniformemente distribuídos na amostra;
- A intensidade é geralmente proporcional à concentração, podendo ser afetada por efeitos de intensificação ou absorção da matriz;
- O efeito matriz pode ser calculado usando-se o coeficiente de absorção de massa;
- A intensidade fluorescente de raios X provenientes da amostra é dependente da configuração do equipamento e das condições de medida.



A intensidade fluorescente teórica é calculada por meio de relações matemáticas que levam em conta o coeficiente de absorção de massa, rendimento de fluorescência, coeficiente de absorção fotoelétrica, barreira de absorção, tensão aplicada ao tubo de raios X e a eficiência do equipamento.

Pode-se montar uma curva de sensibilidade do equipamento utilizando-se a relação entre a intensidade fluorescente medida e a teórica em função de cada elemento químico. Para isto são necessárias amostras puras ou com composição química bem conhecida.

As condições experimentais utilizadas foram as seguintes:

Para determinação de enxofre, foi utilizado um cristal PET (pentaetilenotriol), detector proporcional de fluxo e colimador de  $550\mu\text{m}$ . Na determinação de Hg, Cd e Zn, utilizou-se um cristal LiF 200, detector de cintilação e colimador de  $150\mu\text{m}$ .

Em todas as determinações utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda RIX 300 da Rigaku, com tubo de raios Rh 50mA x 50kv.

Os cálculos são feitos no próprio programa utilizado pelo equipamento de análise e os resultados são fornecidos em microgramas do elemento analisado por grama da amostra.

## 4 Materiais e reagentes

### 4.1 Reagentes

- Acetato de chumbo p.a. (marca Merck S.A.);
- Acetato de zinco p.a. (marca QEEL - Química Especializada Erich Loewenberg Ltda);
- Carbonato de bismuto p.a. (marca Merck S.A.);
- Carbonato de cádmio p.a. (marca Carlo Erba do Brasil S.A.);
- Carbonato de cério (produzido pelo IPEN)
- Carbonato de terras raras (produzido pelo IPEN)
- Carbonato de zinco p.a. (marca Carlo Erba do Brasil S.A.);
- Cloreto de crômio hexahidratado p.a. (marca Merck S.A.);
- Cloreto de mercúrio I p.a. (marca Carlo Erba do Brasil S.A.);
- Cloreto de mercúrio II p.a. (marca Merck S.A.);
- Iodeto de mercúrio II p.a. (marca Ecibra - Equipamentos Científicos do Brasil S.A.);
- Óxido de cério (produzido pelo IPEN)
- Óxido de molibdênio p.a. (marca Merck S.A.);
- Sulfato cúprico pentahidratado p.a. (marca Merck S.A.);
- Sulfato de cobalto heptahidratado p.a. (marca Merck S.A.);
- Sulfato de mercúrio II p.a. (marca Synth S.A.);
- Tiouréia p.a. (marca J. T. Baker S.A.);
- Zinco metálico p.a. (marca Merck S.A.).

## 4.2 Equipamentos

- Sistema de Difractometria de Raios-X D/MAX-2000, Difrátômetro Horizontal D/MAX-2000, equipado com Trocador Automático de Amostras, Monocromador de feixe difratado (Cristal Curvo), Acessório para Análise de Stress e Acessório para Análise de Figura de Pólo, do Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.
- Difrátômetro modelo D-5000 da marca Siemens, do Laboratório de Raios X da Faculdade de Geociências da USP.
- Espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX-3000 da Rigaku Co. Ltd., do Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.
- Termobalança marca Mettler Toledo, módulo TGA/SDTA851<sup>o</sup>, acoplado com controlador de fluxos de gases módulo TSO800GC1 e Star<sup>o</sup> software gerenciador do sistema, do Laboratório de Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.
- DSC marca Mettler Toledo, módulo DSC822<sup>o</sup>, acoplado com controlador de fluxos de gases módulo TSO800GC1, amostrador automático TSO80/RO e Star<sup>o</sup> software gerenciador do sistema, do Laboratório de Caracterização de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.
- Picnômetro AccuPyc 1330, marca Micrometrics Instrument Corporation, do Centro de Combustíveis Nucleares (CCN) do IPEN.

- Forno de microondas (doméstico) marca National, modelo NE7660BH, potência 2.450MHz, 120V, da Divisão de Tecnologia Química do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.
- Lâmpada UV marca Hang Zhou Elct, corp. factory, modelo HPW125T, 125WE27, 220V, da Divisão de Tecnologia Química do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.
- Mufla marca FONITEC, modelo1913 do Laboratório de Resíduos da Divisão de Tecnologia Química (MQT), do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN.

## 5 Experimentos exploratórios

Os primeiros experimentos de síntese foram feitos em caráter exploratório, para se conhecer o comportamento dos óxidos e sais dos metais em contato com a tiouréia, em reação sólido-sólido. Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas, obtendo-se com facilidade os sulfetos correspondentes. Vários sulfetos foram assim obtidos em temperaturas relativamente baixas. Por exemplo, o sulfeto de cádmio foi obtido com extrema facilidade e em temperatura abaixo de 150°C. Em meio sólido a formação de HgS se dá prontamente, mesmo em temperatura ambiente. Embora os sulfetos de interesse estudados aqui fossem sintetizados em temperaturas no intervalo de 25 a 200°C, em alguns testes a temperatura foi elevada até 600°C.

Realizaram-se, inicialmente, experimentos para a síntese dos sulfetos de Cd, Zn, Cu, Co, Mo, Hg, Sb, Ag, Ce, Bi e Cr, de acordo com o resumo na Tabela 3.

Investigou-se ainda a propriedade de fluorescência para cada composto formado. Após a formação dos compostos, foi incidida sobre eles uma luz ultravioleta para verificar a fluorescência. Foram feitos testes dopando-se, com cério, os sulfetos não fluorescentes para obtenção de compostos fluorescentes.

Foram utilizados diferentes sais dos metais estudados, para verificar se a reação ocorre da mesma maneira. Verificando-se que o método é válido para os diferentes tipos de sais dos metais verificados, optou-se por fazer os estudos aprofundados com apenas um dos tipos de sais, de acordo com a disponibilidade e características de cada um, de maneira a facilitar o trabalho.

Estudaram-se os parâmetros de interesse como: temperatura de reação, temperatura de fusão da mistura, relação de massas tiouréia/precursor do sulfeto e tempo de reação. O parâmetro temperatura da reação foi estudado intensivamente, no intervalo de temperatura ambiente até 300°C. Para isso usaram-se estufa, banho a óleo e mufla. Foram feitos ainda estudos utilizando um forno de microondas, do tipo doméstico com potência de 2,45 GHz , para verificar a eficácia da reação.

Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios x para verificar a formação ou não dos sulfetos. Em alguns casos, como por exemplo nas sínteses de sulfeto de cádmio, a formação também pode ser constatada visualmente.

## **5.1 Técnica operatória**

### **5.1.1 Mistura dos reagentes.**

Os reagentes foram misturados por diferentes técnicas. Inicialmente, fez-se a mistura destes reagentes por adição da tiouréia e do sal do metal em estudo, apenas por contato dos dois reagentes fazendo-se a mistura mecânica manual, sem maceração. Após este procedimento, a mistura foi levada a aquecimento em forno de microondas, ou mufla ou banho a óleo.

Em uma segunda etapa, fez-se a mistura por meio de maceração dos reagentes em almofariz para uma melhor homogeneização.

### **5.1.2 Experimentos em mufla.**

Estas misturas foram colocadas em cadinho de porcelana e levadas à mufla para aquecimento. As temperaturas dos experimentos variaram de 80 a 600°C dependendo do teste. Também

foram feitos alguns testes em estufa a 65°C para verificar a reação. Neste caso o equipamento usado foi uma estufa comum normalmente utilizada para secagem de materiais e vidrarias.

### **5.1.3 Experimentos em forno de microondas.**

Os reagentes foram misturados pelas mesmas técnicas anteriormente citadas. Após este processo, a mistura foi colocada em copo de béquer e levada ao forno de microondas, do tipo doméstico com potência de 2,45 GHz, para aquecimento e reação. O tempo de reação variou de 1 a 2 minutos, dependendo do teste. Foram feitos testes com adição de água, visto que o princípio da reação por microondas se baseia na interação da energia com as moléculas de água. Partindo-se do princípio de que o etanol possui uma pequena quantidade de água, foram feitos experimentos utilizando este álcool para umedecer as misturas, obtendo-se assim, sulfetos com baixo teor de umidade.

### **5.1.4 Experimentos em banho a óleo.**

Inicialmente, os reagentes foram misturados pelas mesmas técnicas anteriormente citadas e colocados em tubos de ensaio. Os tubos de ensaio foram colocados em banho a óleo e aquecidos a 180°C. Esta temperatura foi adotada considerando-se a temperatura de fusão da tiouréia que é 178°C.

Em uma segunda etapa, colocou-se primeiro a tiouréia no tubo de ensaio e este foi aquecido no banho a óleo a aproximadamente 180°C para fusão da tiouréia (PF=178°C). Após a fusão da tiouréia, foi colocado o sal do metal em teste e mantido o aquecimento para que ocorresse a reação.

## 5.2 Efeito da variação de temperatura

Foi estudado o efeito da temperatura para a síntese de sulfetos de cádmio, zinco e mercúrio, fazendo-se sua caracterização por Difração de Raios-X, para acompanhar a reação de formação.

Os sulfetos de alguns metais, como cádmio e mercúrio, iniciam sua formação em temperatura ambiente, como pode ser comprovado pelos difratogramas nas Figuras 5, 11 e 12.

No caso do mercúrio, utilizando-se calomelano ( $\text{HgCl}$ ) como matéria prima, foram realizados experimentos desde a temperatura ambiente, até a temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.3 Efeito da variação do tempo

Estudou-se o efeito do tempo na síntese dos vários sulfetos metálicos descritos nesta tese, em temperaturas desde a ambiente até  $300^{\circ}\text{C}$ . Os resultados observados para os elementos cádmio zinco e mercúrio podem ser verificados nas Tabelas 4 e 5, e dão uma idéia da importância do efeito da temperatura em relação ao tempo.

## 5.4 Efeito do excesso de reagentes

Estudou-se o efeito do excesso de um dos reagentes, quer da tiouréia, quer do composto metálico nos processos de síntese. Foram feitas sínteses utilizando-se quantidades estequiométricas dos reagentes e também excesso de um dos reagentes, normalmente na faixa de 10 a 15% em massa. Nos testes feitos utilizando-se excesso dos sais dos metais não foram obtidos resultados significativos, portanto foi dada ênfase aos testes com excesso de tiouréia.



## 6 Resultados e Discussão

O resumo das observações práticas para os sulfetos metálicos sintetizados apresenta-se na Tabela 3. Foram feitos experimentos com os sais de antimônio, bismuto, cádmio, cério, chumbo, cobalto, cobre, crômio, mercúrio, molibdênio, níquel e zinco. Porém, nesta tese, será dada ênfase aos sulfetos de zinco, mercúrio e cádmio.

**Tabela 3: Resumo das observações das sínteses de vários sulfetos metálicos em proporções estequiométricas sintetizados em mufla**

ELEMENTO	COR DO PRECIPITADO	TEMPERATURA MÉDIA DE REAÇÃO	FLUORESCÊNCIA
Antimônio	Cinza escuro	180°C	Não fluoresce
Bismuto	Preto		
Cádmio	Amarelo	90°C	
Cério	Cinza claro	150°C	Fluoresce – azulado
Chumbo	Preto metálico	130°C	Não fluoresce
Cobalto	Cinza escuro azulado	180°C	
Cobre	Preto		
Crômio	Preto		
Mercúrio	Grafite		
Molibdênio	Preto metálico		
Níquel	Preto		
Zinco	Branco		

Devido ao fato de o sulfeto de cádmio ter uma coloração amarela característica, foi fácil constatar a formação deste

composto. Fato este que foi confirmado pelas análises de caracterização.

Sintetizou-se o sulfeto de zinco por meio de reações sólido-sólido, utilizando-se como material de partida o zinco metálico com tiouréia e também um sal de zinco com tiouréia. Nesta parte exploratória, as misturas foram aquecidas a 180°C. Usou-se, no caso do zinco, uma técnica alternativa: funde-se inicialmente a tiouréia e sobre a massa fundida adiciona-se o zinco metálico, zinco em pó, ou sal de zinco. O sulfeto de zinco assim preparado é fluorescente. Porém, não foi observada a mesma fluorescência com o sulfeto de zinco obtido a partir da reação entre os sólidos previamente misturados e depois aquecidos. Por outro lado, o sulfeto de cádmio não fluoresce em qualquer das técnicas.

No caso do mercúrio, utilizando-se calomelano (HgCl) como matéria prima, o sulfeto é formado mais facilmente em temperaturas próximas a 80-100°C, embora o rendimento ainda não seja o ideal. Porém este composto também se forma em temperatura ambiente com baixo rendimento. A formação só é total por volta de 300°C.

Todos os sulfetos sintetizados em fase sólida inicial, nos procedimentos descritos nesta tese, foram obtidos com os pHs autógenos das misturas dos reagentes. Foi feito um acompanhamento da variação do valor de pH, dissolvendo-se, ou melhor, colocando-se o composto formado em contato com a água sob agitação e medindo-se o pH da mistura formada com auxílio de um pHmetro. Não houve alteração de pH para as misturas, mantendo-se todos por volta de 7,0.

## **6.1 Efeito do tempo nas sínteses**

Inicialmente foram realizados ensaios, a partir dos sais de mercúrio, cádmio e zinco com tiouréia em diferentes temperaturas,

desde ambiente (aproximadamente 20-25°C) até 180°C. Observou-se que à temperatura ambiente, a mistura de zinco e tiouréia não reage prontamente. Porém, a mistura de mercúrio e tiouréia reage em poucos minutos em temperatura ambiente com baixo rendimento. A mistura de cádmio e tiouréia reage em temperatura ambiente bem lentamente.

Posteriormente fizeram-se os experimentos em temperaturas mais altas, porém cabe ressaltar que os rendimentos melhoram muito com um tempo maior. Observou-se que aproximadamente uma hora é o tempo ideal para reação total e formação dos sulfetos sob aquecimento acima de 100°C para o cádmio, acima de 150°C para o zinco e acima de 130°C para o mercúrio. Na Tabela 4, podem ser observados os tempos de reação médios para cada mistura em função da temperatura.

**Tabela 4: Tempo de reação de misturas estequiométricas de tiouréia e sais metálicos em função da temperatura**

Temperatura	TEMPOS MÉDIOS DE REAÇÃO		
	Cd	Hg	Zn
Ambiente (20-25°C)	> 2 meses	10 minutos	-
65°C	24 horas	5 minutos	-
80°C	2 horas	< 5 minutos	-
100°C	10 minutos	< 1 minuto	-
150°C	1 minuto	< 1 minuto	1 hora
300°C	1 minuto	< 1 minuto	1 hora

Na Tabela 5 são apresentadas as observações para a formação de CdS em relação ao tempo e temperaturas de reação. Foi utilizada

uma mistura de carbonato de cádmio com tiouréia (10% de excesso em relação ao valor estequiométrico).

Para a mistura de carbonato de cádmio e tiouréia foi feito um estudo mais prolongado em temperatura ambiente e a formação do composto foi observada durante 4 anos. Neste período, houve formação de 98,2% do composto, sem aquecimento e livre de umidade. De acordo com os resultados obtidos pela caracterização dos compostos por Fluorescência de Raios X, apresentados na tabela 7, considerando-se que o valor médio obtido para os sulfetos de cádmio sintetizados a 100°C por 1 hora é de 96,1%, conclui-se que o rendimento (98,2%) foi total nesses 4 anos de reação sem qualquer tipo de indução da reação, apenas o simples contato dos reagentes.

Foi realizado o mesmo estudo apresentado na Tabela 5 para mistura do carbonato de cádmio e tiouréia utilizando-se a proporção estequiométrica entre os reagentes ao invés de excesso de tiouréia. Neste caso, não foi observada a fusão em qualquer dos experimentos.

No caso da mistura de mercúrio em temperatura ambiente, a reação é rápida, mas não é total.

No caso do zinco, não ocorre formação do sulfeto em temperaturas inferiores a 150°C. Observou-se ainda, que somente em torno de 300°C há uma formação total do sulfeto.

**Tabela 5: Síntese de CdS em função do tempo e temperatura de reação para misturas CdCO<sub>3</sub> e tiouréia em excesso**

TEMPERATURA	TEMPO	OBSERVAÇÕES
Ambiente (20-25°C)	24 horas	Nenhuma mudança na coloração da mistura
	2 meses	Pó fino de coloração amarelo muito claro
	2 anos	Pó fino de coloração amarelo intenso
65°C	2 horas	Pó fino de coloração amarelo muito claro com predominância dos reagentes
	24 horas	Pó fino de coloração amarelo bem claro
80°C	2 horas	Pó fino de coloração amarelo claro
	24 horas	Pó fino de coloração amarelo um pouco mais intenso
90°C	2 horas	Pó fino de coloração amarela
	4 horas	Pó fino de coloração amarela, com início de fusão em alguns pontos próximos às paredes do cadinho, onde a temperatura é maior que no centro da massa
100°C	1 minuto	Início da formação
	10	Pó fino de coloração amarela
	30	Pó fino de coloração amarela
	1 hora	Pó fino de coloração amarela, com alguns pontos de massa fundida
	2 horas	Pó fino de coloração amarela, com maior área da massa fundida
110°C	1 minuto	Início da fusão
	1 hora	Fusão da mistura com coloração alaranjada

## 6.2 Sínteses dos sulfetos com excesso de tiouréia

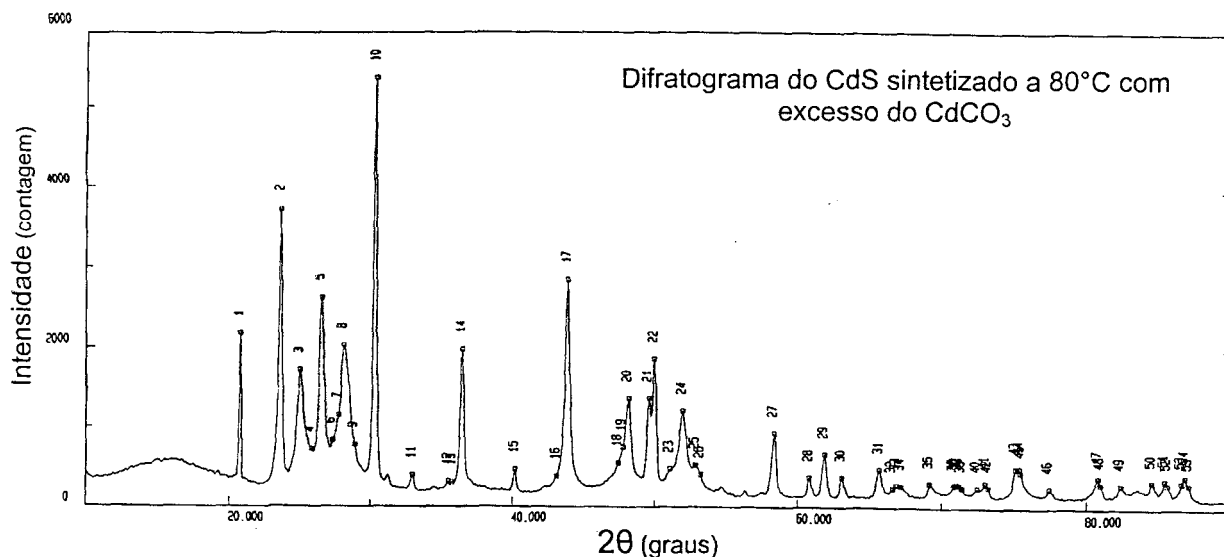
Foi estudado o efeito do excesso de reagentes na síntese dos sulfetos verificando-se que quando há um excesso de tiouréia, ocorre a fusão da mistura sulfeto de cádmio-tiouréia, com provável formação de um eutético.

O excesso de tiouréia após a síntese pode ser retirado por lavagem do sulfeto com água. Este tratamento não oferece qualquer dificuldade, uma vez que a tiouréia é completamente solúvel em água.

O sulfeto de cádmio sintetizado em baixas temperaturas (80-85°C) foi lavado para retirada do excesso de tiouréia e secado a 80°C e posteriormente aquecido na mufla a 400°C por duas horas. Não houve alteração do composto. Adicionou-se, então um excesso de tiouréia ao CdS seco e aqueceu-se novamente, ocorrendo a fusão quando a temperatura atinge a marca de 115°C. Conclui-se que a adição de tiouréia diminui o ponto de fusão da mistura CdS-tiouréia.

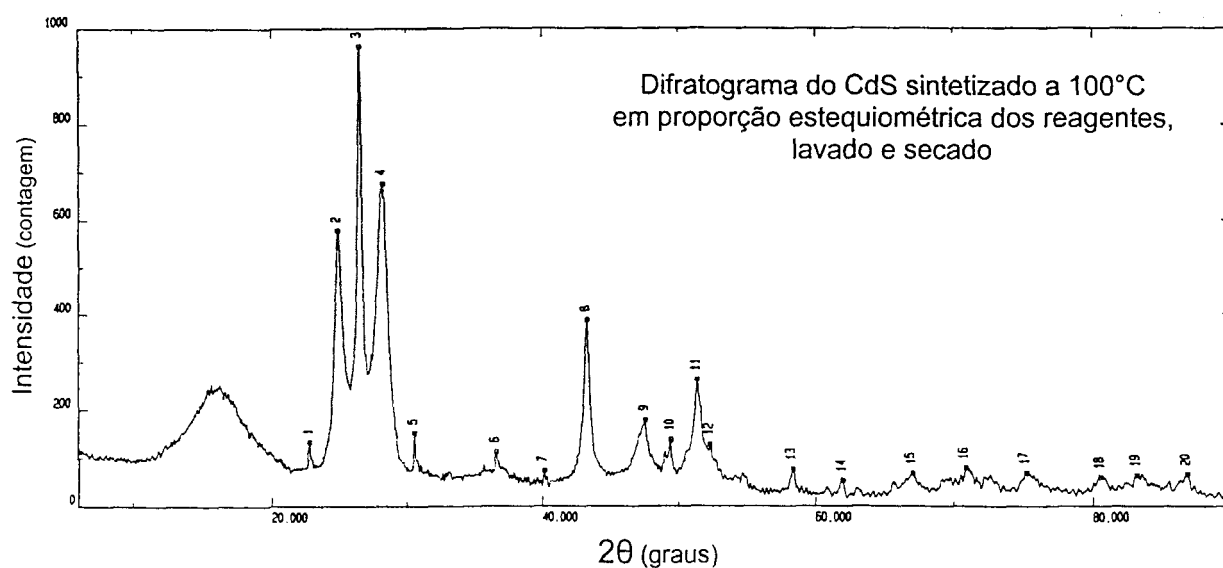
Foi observado também o mesmo comportamento para o sulfeto de mercúrio quando aquecido em presença de excesso de tiouréia. Houve fusão da mistura acima de 100°C.

Os resultados dos experimentos para os compostos de cádmio podem ser comprovados pelos difratogramas das Figuras 1 e 2, podendo-se verificar a formação do CdS. Verifica-se, também, a ausência dos reagentes iniciais no difratograma da Figura 2 (CdS lavado), comparado com os difratogramas das Figuras 3 e 4, os quais correspondem aos compostos iniciais na mistura reacional carbonato de cádmio e tiouréia.



**Figura 1: Difratograma do CdS sintetizado a 80°C com excesso do CdCO<sub>3</sub>**

Observados na Figura 1, os picos identificados pelos números 3, 5 e 8 caracterizam a formação de CdS. Os demais picos são referentes aos reagentes que permanecem sem reagir, devido ao fato de a reação não ser completa nestas condições. O pico de número 1 refere-se à tiouréia e picos de números 2, 10, 14, 17, 20 e 22 referem-se ao carbonato de cádmio.



**Figura 2: Difratograma do CdS sintetizado a 100°C em proporção estequiométrica dos reagentes, posteriormente lavado e secado**

Observando-se a Figura 2, os três picos (2, 3 e 4) que caracterizam a formação de CdS tiveram um sensível aumento, enquanto que os demais picos, referentes ao excesso de reagentes, diminuem sensivelmente.

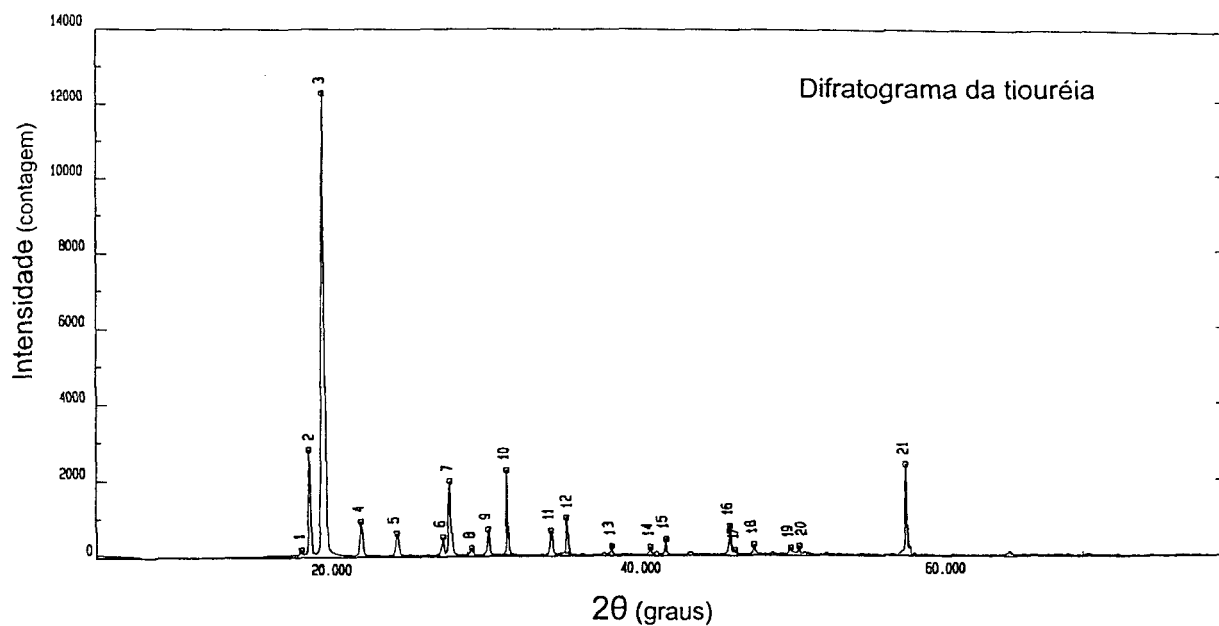


Figura 3: Difratograma da tiouréia

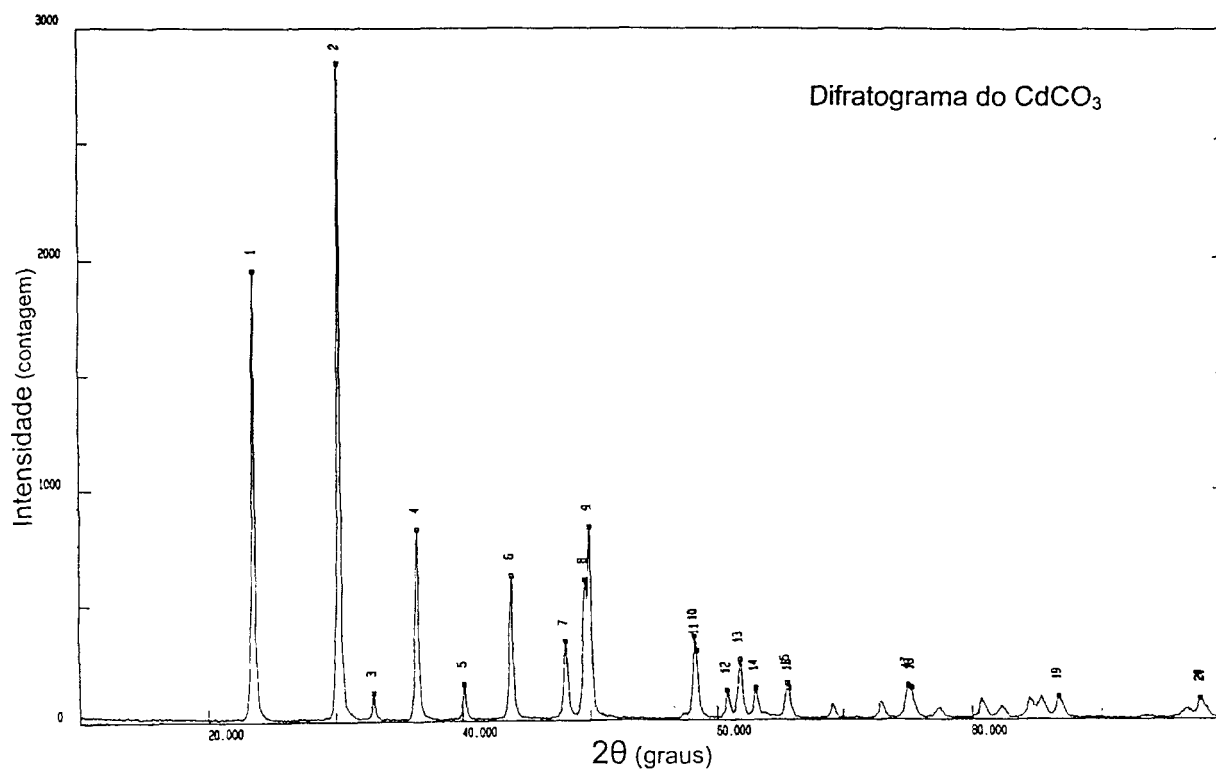


Figura 4: Difratograma do CdCO<sub>3</sub>



O sal de mercúrio reage prontamente com a tiouréia em temperatura ambiente, formando HgS, cujo rendimento aumenta com o aumento do tempo de contato. Já o sulfeto de zinco não se forma prontamente nestas condições.

Foi observado também que a umidade acelera a reação, tanto em temperatura ambiente, como em temperaturas mais elevadas. Compostos sintetizados a partir de misturas com adição de água apresentaram um tempo de reação inferior ao dos experimentos feitos com misturas dos sólidos secos.

### **6.3 Síntese do sulfeto de cádmio em temperatura ambiente**

A formação do sulfeto de cádmio a partir da mistura carbonato de cádmio e tiouréia reage mesmo à temperatura ambiente. Neste caso a reação é mais lenta, mas prossegue continuamente ao longo do tempo. Os difratogramas mostrados na Figura 5 confirmam a formação do CdS em temperatura ambiente, após longo tempo de contato. Após 2 meses de reação, a mistura apresentou uma coloração amarela bem clara, sendo visível a formação do CdS, embora não seja possível observar com clareza na caracterização por difração de raios x a presença dos três picos característicos, como pode ser observado na Figura 5-A. Já para um envelhecimento de 7 meses, é possível notar a presença dos três picos (números 3, 5 e 6) no difratograma, como pode ser observado na comparação apresentada na Figura 5-B.

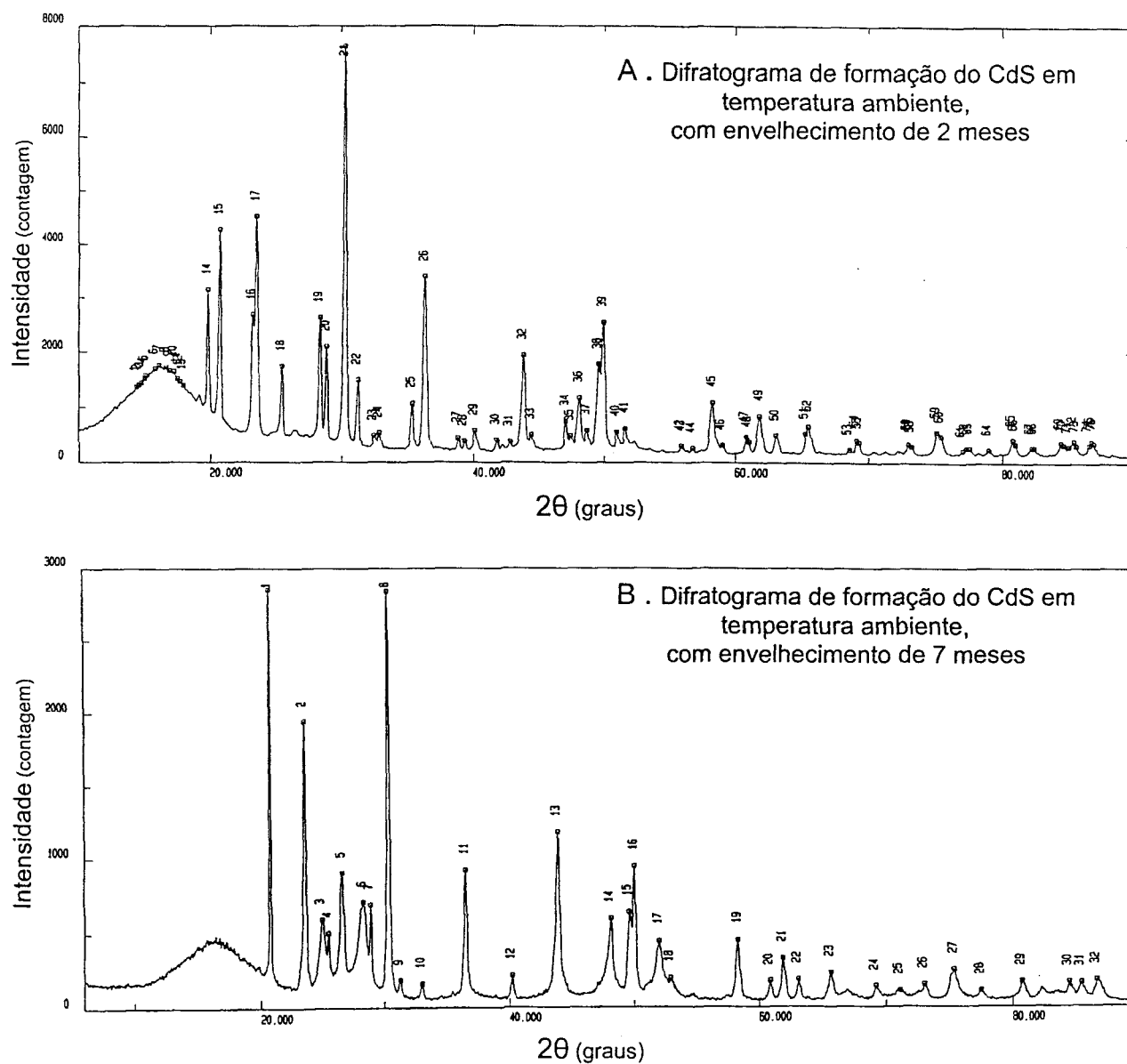


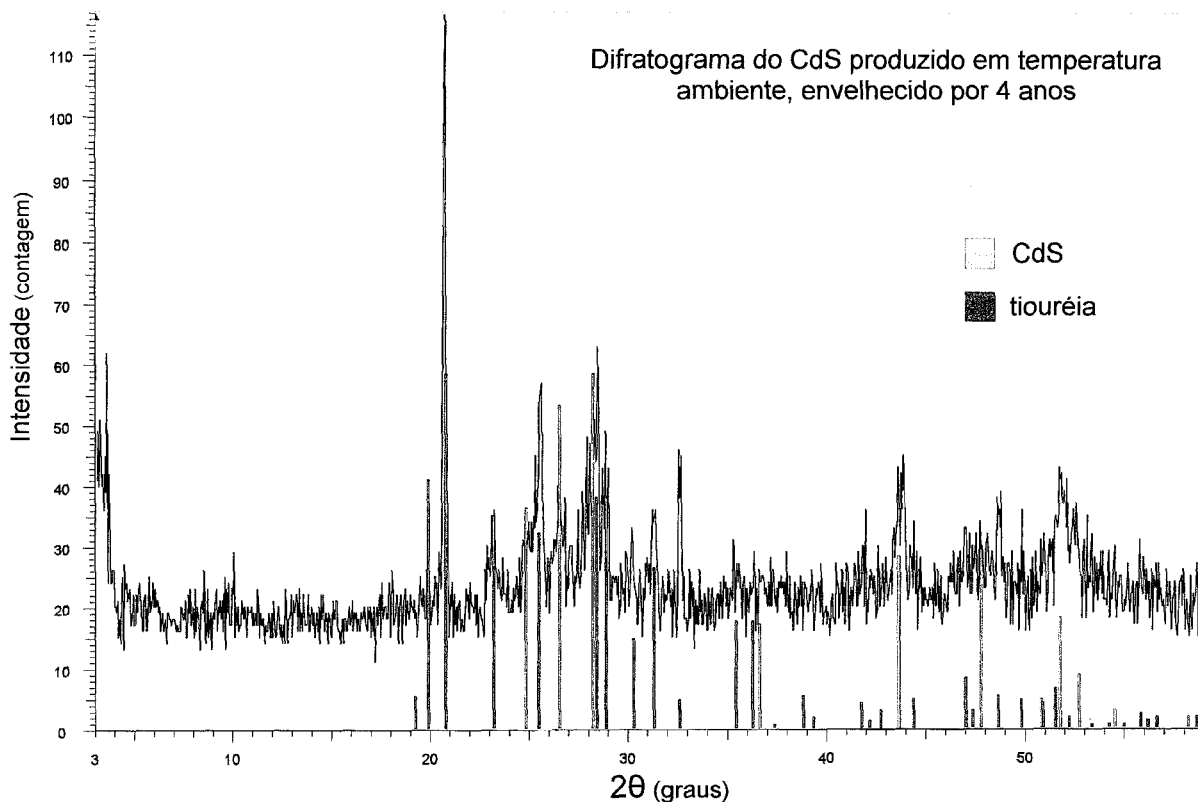
Figura 5: Comparação dos difratogramas do CdS formado em temperatura ambiente utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes, em frasco fechado e livre de umidade, (A) após 2 meses e (B) após 7 meses de envelhecimento

Na Figura 5-B (envelhecido por 7 meses) pode-se observar a presença dos três picos que caracterizam a formação de CdS (picos de números 3, 5 e 6), embora a presença dos demais picos (tiouréia e carbonato de cádmio) seja ainda muito acentuada. Verifica-se, então, a formação de considerável quantidade de CdS em temperatura ambiente em um frasco fechado e livre umidade.

Analisando os dados obtidos após 2 anos e meio, verificou-se que ainda há um resíduo dos reagentes iniciais no composto formado. Contudo, sabe-se que com a adição de água a reação prossegue bem mais rapidamente.

Após 2 anos de reação em temperatura ambiente e sem qualquer tratamento, observou-se um rendimento menor que 20% na formação de CdS em relação ao inicial, de acordo com análise do teor total de sulfeto de cádmio caracterização por fluorescência de raios x.

Após 4 anos de reação, observou-se que praticamente todo o  $\text{CdCO}_3$  foi consumido na formação do CdS. De acordo com a Figura 6, pode-se observar a formação do CdS (identificado pelas linhas vermelhas) e um difratograma com melhor resolução, não tendo sido detectada a presença do composto  $\text{CdCO}_3$ . Porém, ainda pode ser observada pequena quantidade de tiouréia (identificada pelas linhas azuis), embora a mistura inicialmente preparada tenha sido feita em proporções estequiométricas e o resultado da determinação do teor total dos sulfetos sintetizados tenha sido 98,2%.



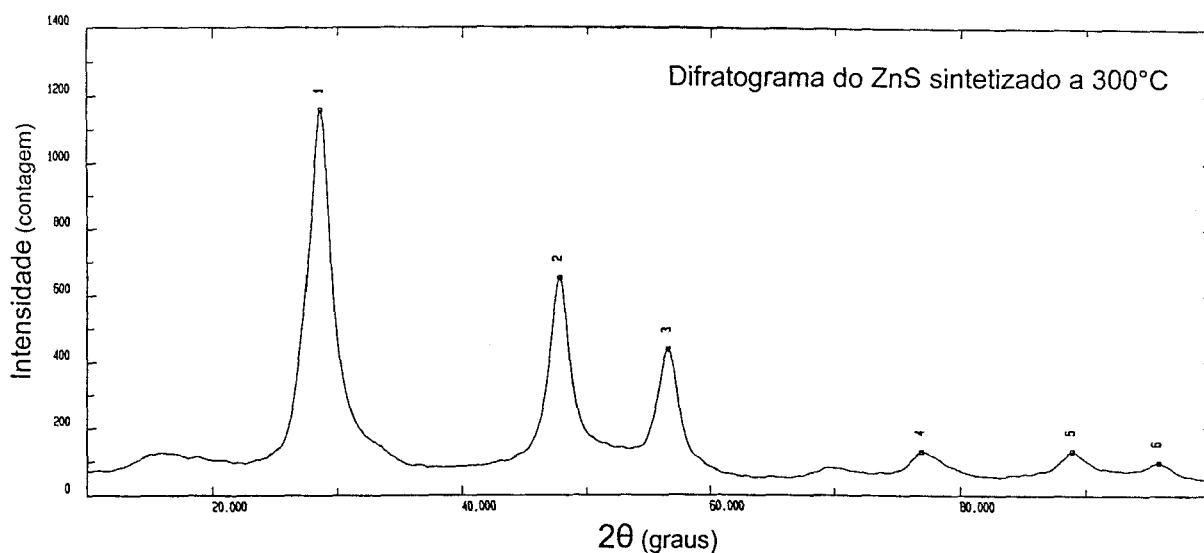
**Figura 6: Difratograma do CdS formado em temperatura ambiente após 4 anos utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes, em frasco fechado e livre de umidade**

Para a síntese do sulfeto de cádmio, tanto para baixas como para altas temperaturas (150 a 450°C), o composto resultante é um pó fino com boa fluidez e cristalino a partir de 60°C, podendo ser observada esta propriedade nos difratogramas apresentados nas Figuras 1, 2, 5 e 6. Porém o tempo de reação é menor quanto maior for a temperatura.

#### **6.4 Preparação dos sulfetos de zinco, mercúrio e de cádmio utilizando-se misturas estequiométricas.**

No difratograma da Figura 7, correspondente à formação do ZnS, pode-se observar que após a síntese os reagentes iniciais, carbonato de zinco e tiouréia, não estão mais presentes, pois a

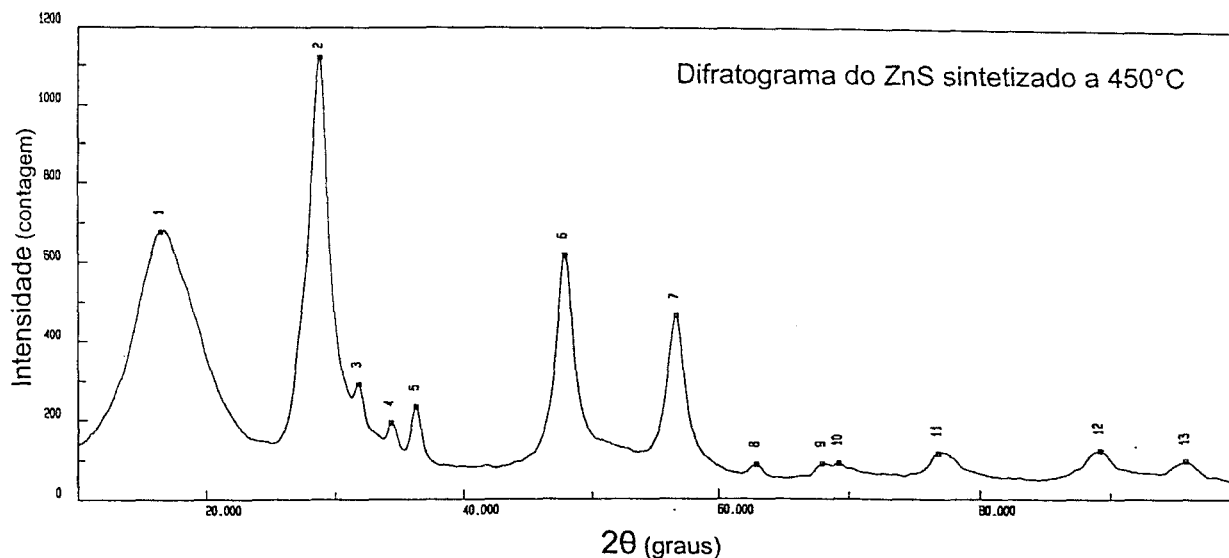
reação foi feita com proporções estequiométricas, resultando em formação praticamente total do sulfeto de zinco.



**Figura 7: Difratograma do ZnS sintetizado a 300°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes**

No difratograma da Figura 7, é possível observar que após a síntese os compostos iniciais não mais estão presentes, pois a reação foi feita com proporções estequiométricas, resultando em formação praticamente total do ZnS. Os picos 1, 2 e 3 na Figura 7 são característicos da formação do ZnS.

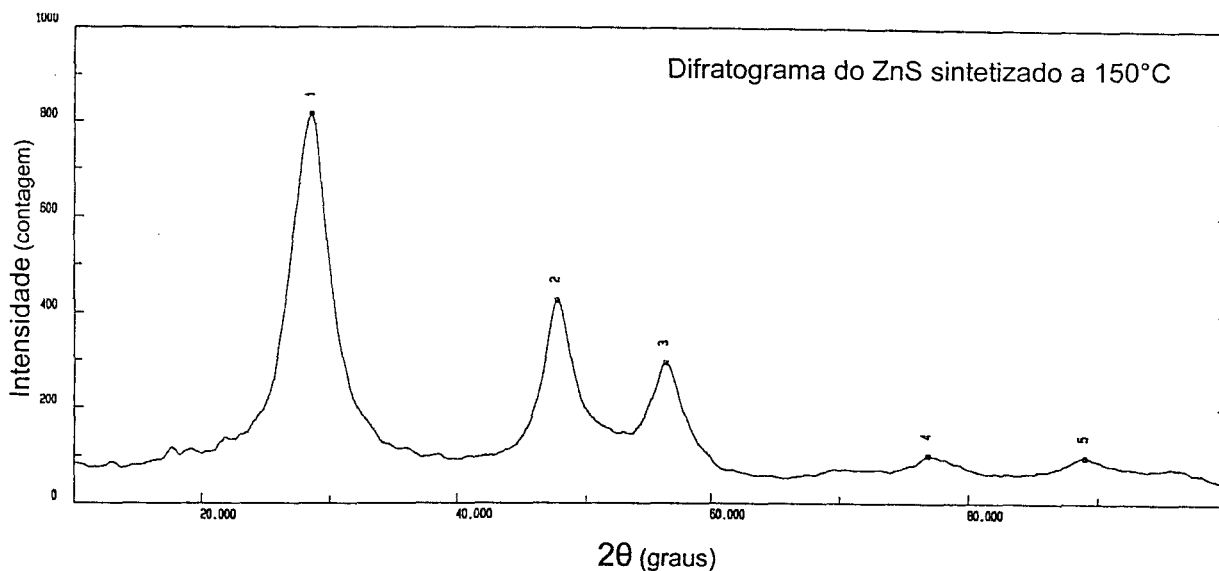
No difratograma da Figura 8 pode-se observar o início da transformação do ZnS em ZnO, quando aquecido acima da temperatura máxima recomendada para a síntese (300°C). A oxidação do sulfeto de zinco e transformação em óxido de zinco continua até a conversão total do óxido, como foi comprovado com o auxílio do difratograma da Figura 10.



**Figura 8: Difratograma do ZnS sintetizado a 450°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes**

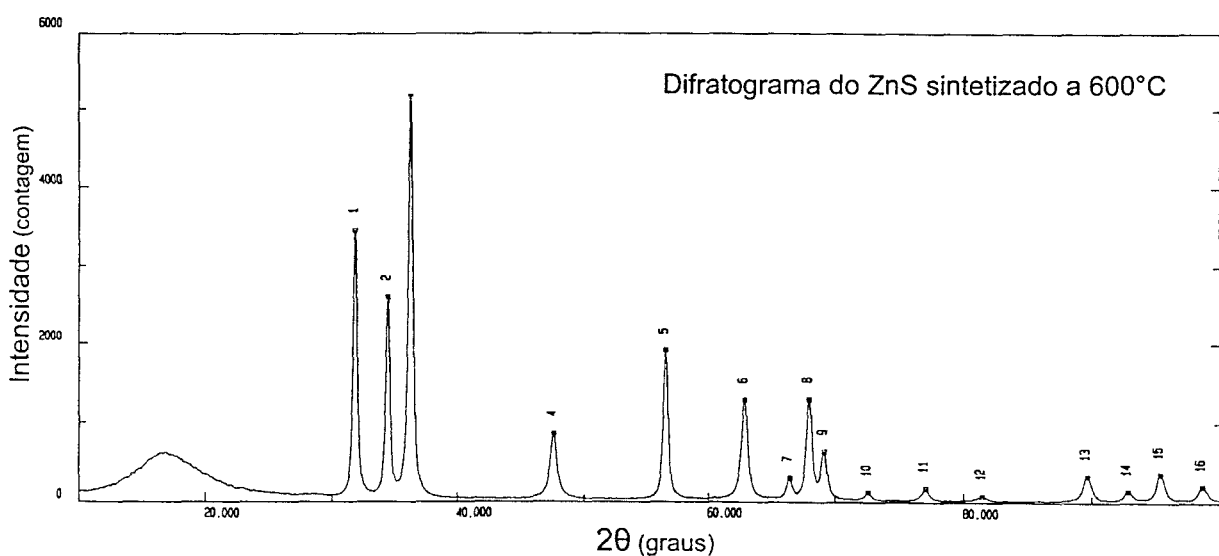
Na Figura 8, os picos 2, 6 e 7 são referentes ao ZnS e os picos 3, 4 e 5 são referentes ao início da transformação do ZnS em ZnO. Ou seja, os picos 3, 4 e 5 são picos característicos do ZnO.

Observou-se que os sulfetos de zinco formados em temperaturas mais elevadas (acima de 300°C) resultam em compostos mais cristalinos que podem ser observados comparando os difratogramas das Figuras 9, onde aparecem picos mais largos e Figura 7, onde já podem ser observados picos mais estreitos e alongados. Dependendo da utilização do sulfeto formado, essa característica é importante, pois se houver necessidade de melhor reatividade do composto, recomenda-se a formação em baixa temperatura (150°C), onde o sulfeto de zinco é mais amorfo e mais reativo.



**Figura 9: Difratograma do ZnS sintetizado a 150°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes**

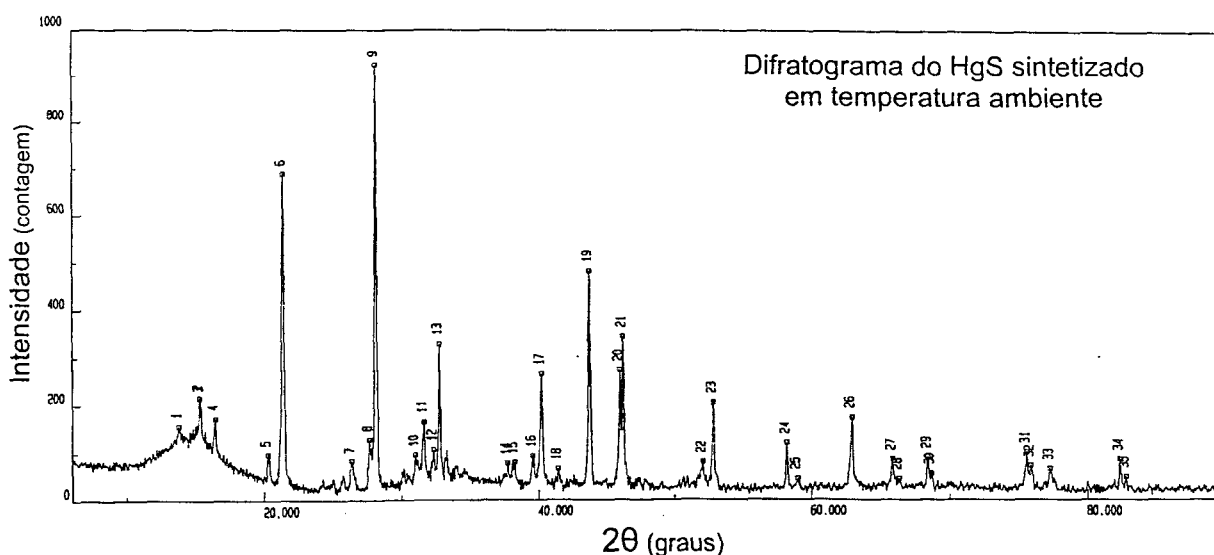
A partir de 450°C, em atmosfera de ar, o sulfeto de zinco começa a se decompor e formar o óxido de zinco (ZnO) e a 600°C, aproximadamente, todo o sulfeto de zinco se transforma em óxido como pode ser observado na Figura 10.



**Figura 10: Difratograma do ZnS aquecido a 600°C utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes**

Na Figura 10 vê-se um difratograma típico da formação de ZnO onde podem ser observados os picos de números 1, 2, 3, 4 e 5, característicos da formação de ZnO.

A formação de HgS pode ser confirmada nos difratogramas da Figura 11 (em temperatura ambiente), da Figura 13 (a 130°C) e da Figura 14 (a 300°C).

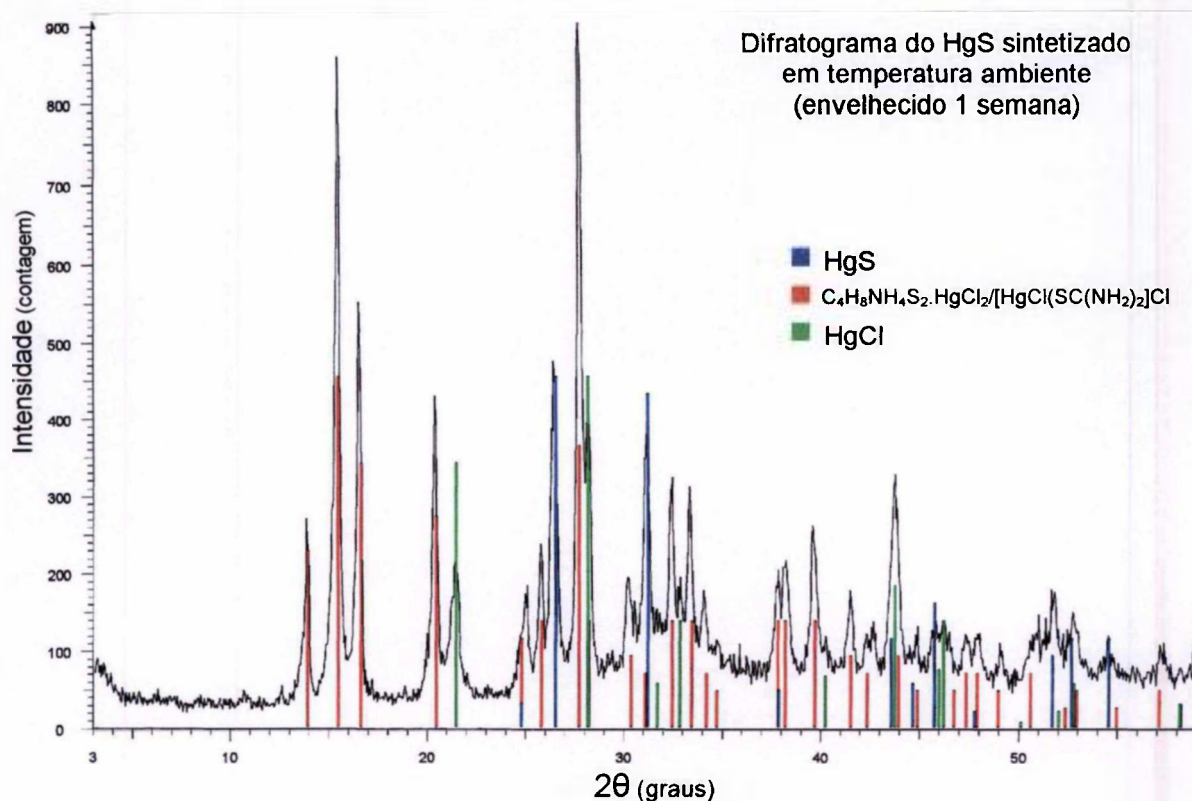


**Figura 11: Difratograma do HgS sintetizado em temperatura ambiente utilizando-se proporção estequiométrica dos reagentes**

No difratograma da Figura 11, observa-se que uma parte da mistura inicial foi convertida em HgS, pois alguns dos picos coincidem com as bandas de energia do sulfeto de mercúrio e estão representados no difratograma pelos picos de números 7, 10, 14, e 25, porém uma grande fração continua na forma de HgCl e tiouréia.

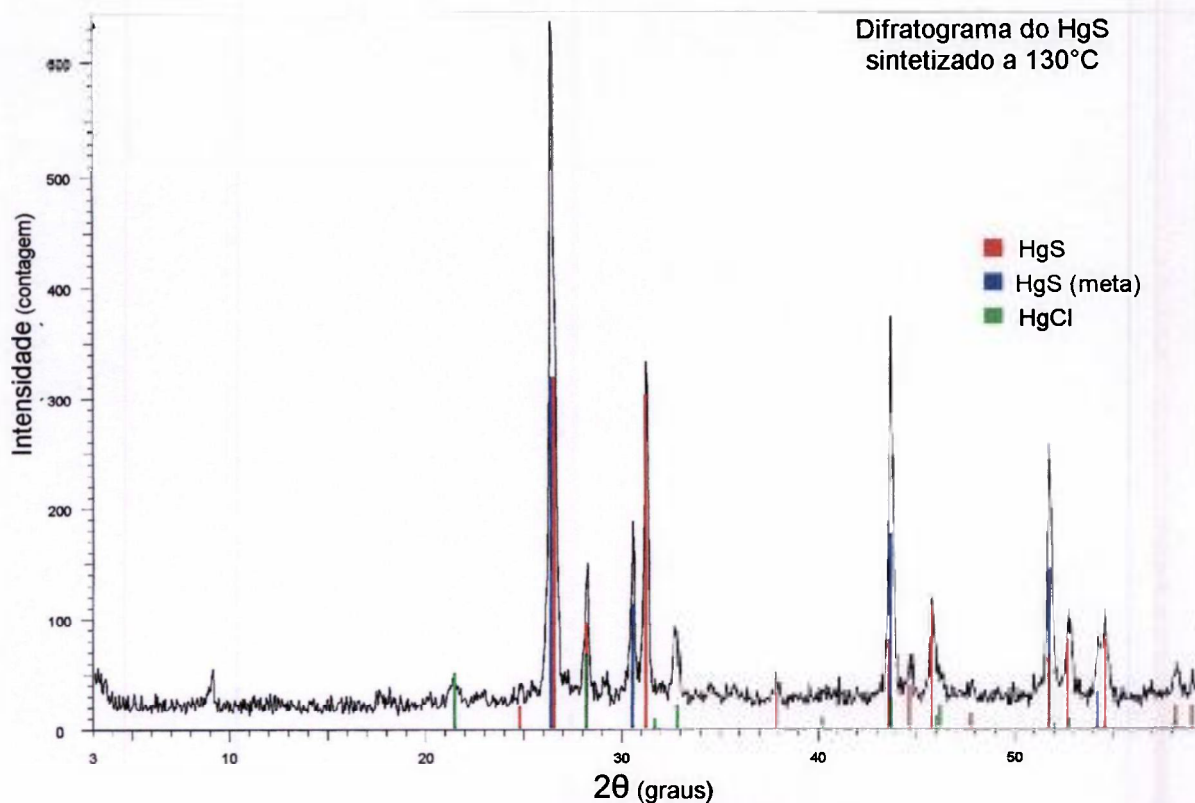
Nesta Figura 11, observa-se formação de pequena quantidade de HgS, porém, a quantidade de HgCl (representado pelos picos de números 6, 9, 11, 13, 17, 19, 20, 21, 23 e 26) ainda é bem significativa, mesmo após a lavagem.





**Figura 12: Difratograma do HgS sintetizado à temperatura ambiente (envelhecido por 1 semana)**

Antes da síntese do HgS observa-se a formação de um complexo de tiouréia e cloreto de mercúrio cuja fórmula é  $C_4H_8N_4S_2 \cdot HgCl_2 / [HgCl(SC(NH_2)_2)Cl]$ . A caracterização é difícil pois a presença de cloreto de mercúrio ainda é grande, o que interfere nas raias de identificação do sulfeto de mercúrio. Na Figura 12, observa-se a formação do HgS identificado pelas linhas azuis, as faixas vermelhas marcam as raias de formação do complexo e as faixas verdes mostram o cloreto de mercúrio ainda existente. Fica difícil separar as raias do complexo e da tiouréia, pois estas se sobrepõem.



**Figura 13: Difratograma do HgS sintetizado a 130°C**

No difratograma da Figura 13, observa-se a formação do HgS nas raias identificadas pelas linhas azuis (metacinábrio) e vermelhas (cinábrio), porém nem toda a mistura inicial foi convertida em HgS. Ainda pode ser observada a presença de HgCl (calomelano) identificado pelas linhas verdes.

O difratograma da Figura 14 mostra a formação de HgS a 300°C. Pode-se observar a formação de HgS em duas fases, uma delas meta, identificadas no difratograma pelas raias na cor azul e vermelho. Observa-se também que a formação do composto é praticamente total.

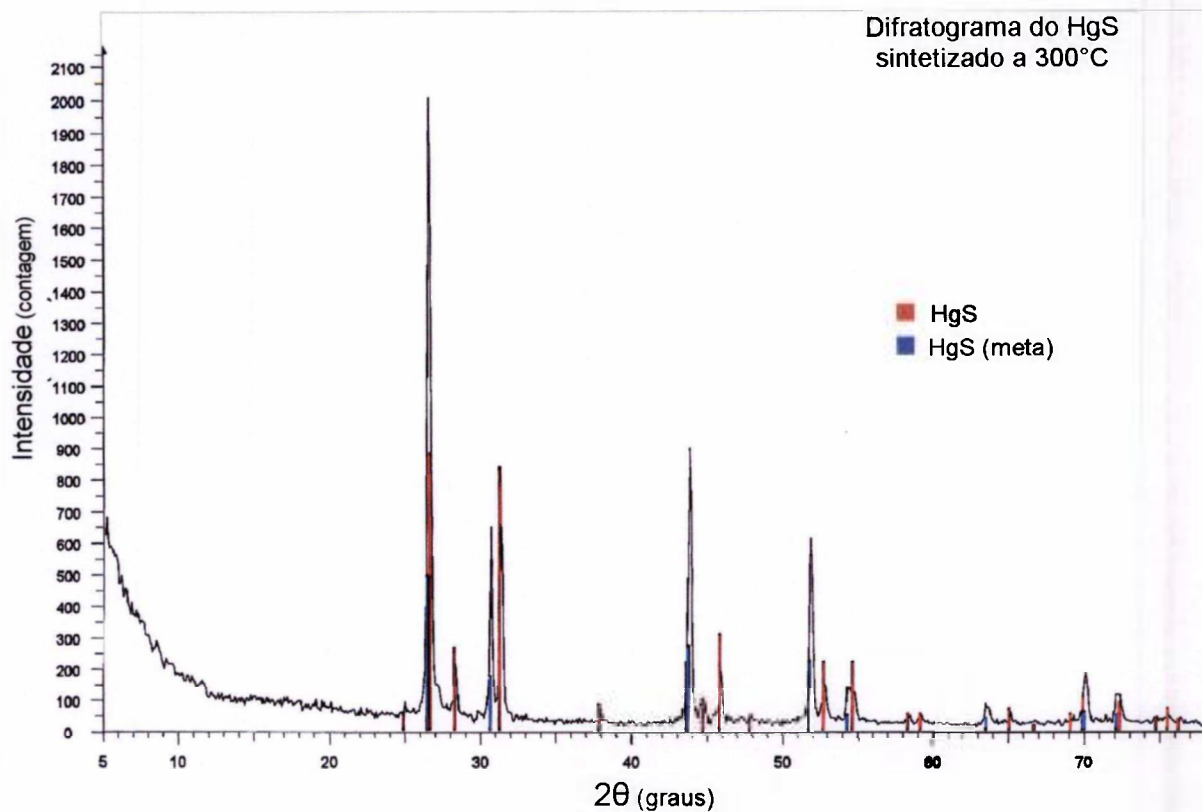


Figura 14: Difratograma do HgS sintetizado a 300°C

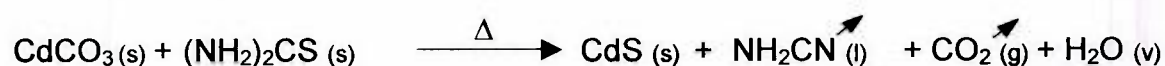
### Caracterização dos Eventos Térmicos.

Os eventos térmicos ocasionados na formação do CdS e do ZnS, bem como na transformação deste último em ZnO, podem ser acompanhados com a técnica termogravimétrica -TG e confirmados pela calorimetria exploratória diferencial - DSC.

Da Figura 15 até a Figura 18 são exibidas as curvas TG/DTG e DSC do estudo termoanalítico da formação de CdS e de ZnS, respectivamente, cujos eventos térmicos estão associados às reações aqui descritas, e ainda permitem melhor compreensão dos rendimentos do processo para cada sulfeto sintetizado.

Foram preparadas misturas a partir dos sais metálicos com a tiouréia, inicialmente em proporções estequiométricas e feitas leituras das variações ocorridas durante a análise termogravimétrica com razão de aquecimento de 10°C por minuto em atmosfera dinâmica de ar sintético usando-se cadinho de alumina.

A síntese do sulfeto de cádmio, conforme realizada para essa tese, ocorre de acordo com a seguinte equação:



Na curva TG (Figura 15) da reação de obtenção do CdS, pode ser observada uma perda de massa ao redor de 150°C, de aproximadamente 25%, que é coerente com o valor teórico esperado para as perdas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O que somam 24,95%. A segunda perda de massa que vai de aproximadamente 198 a 420°C pode ser atribuída à volatilização da cianamida. O resíduo final corresponde ao CdS formado, cujo valor teórico é 58,13%.

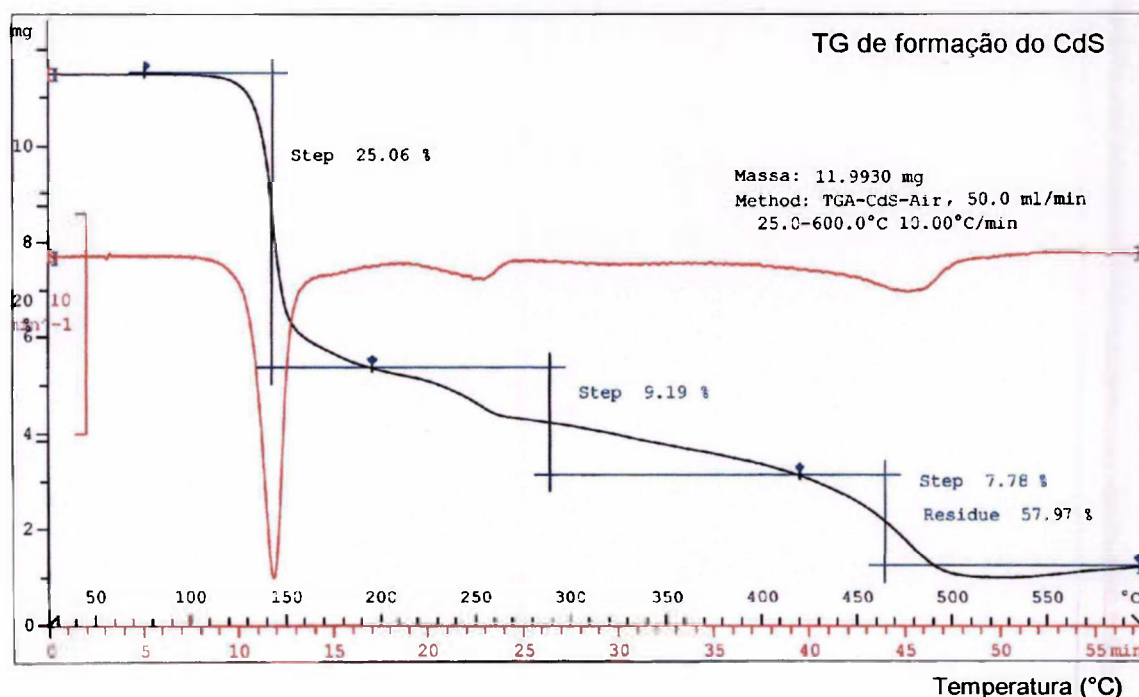
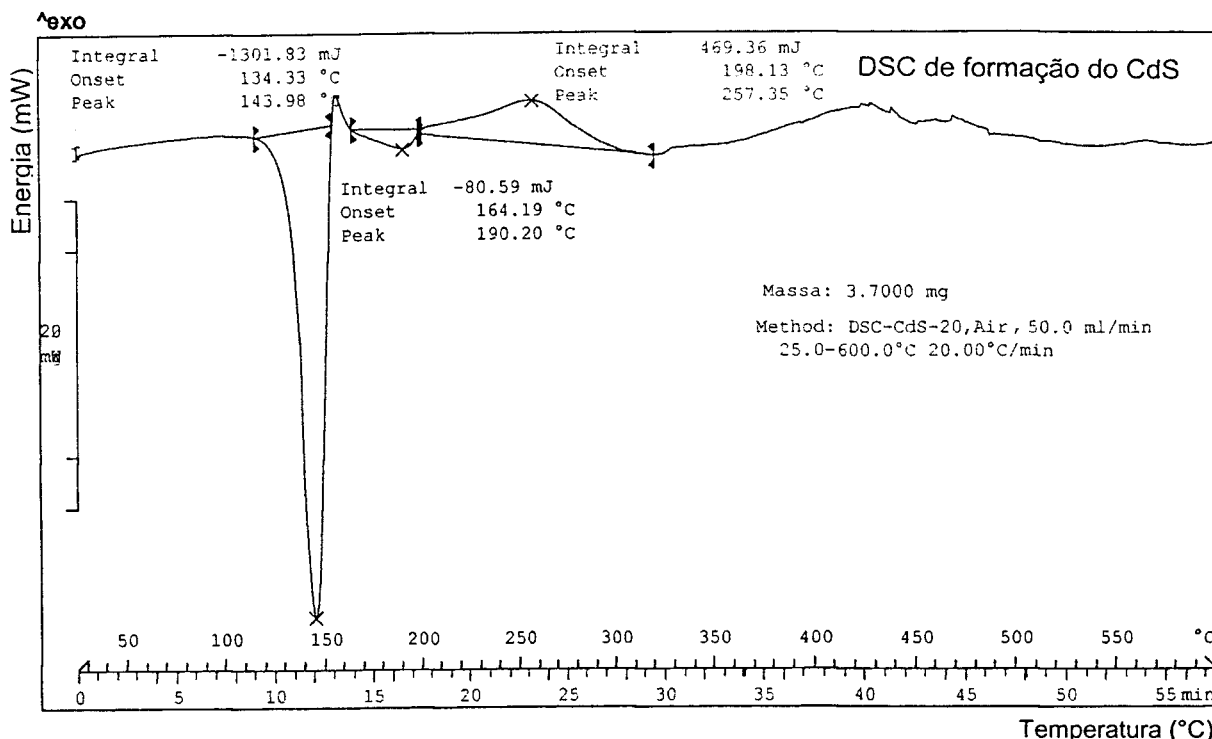


Figura 15: Curva TG/DTG do estudo de formação do CdS obtido da mistura estequiométrica de CdCO<sub>3</sub> e tiouréia.

O evento endotérmico, com temperatura de pico em 150°C, mostrado na curva DSC (Figura 16), confirma o desprendimento de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os eventos que se estendem de aproximadamente 170 a 315°C podem ser atribuídos à volatilização da cianamida.

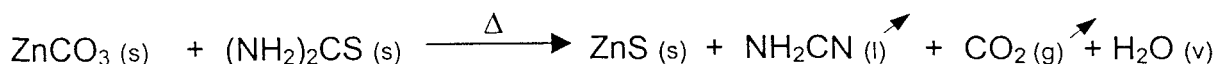


**Figura 16: Curva DSC do estudo de formação do CdS obtido da mistura estequiométrica de CdCO<sub>3</sub> e tiouréia**

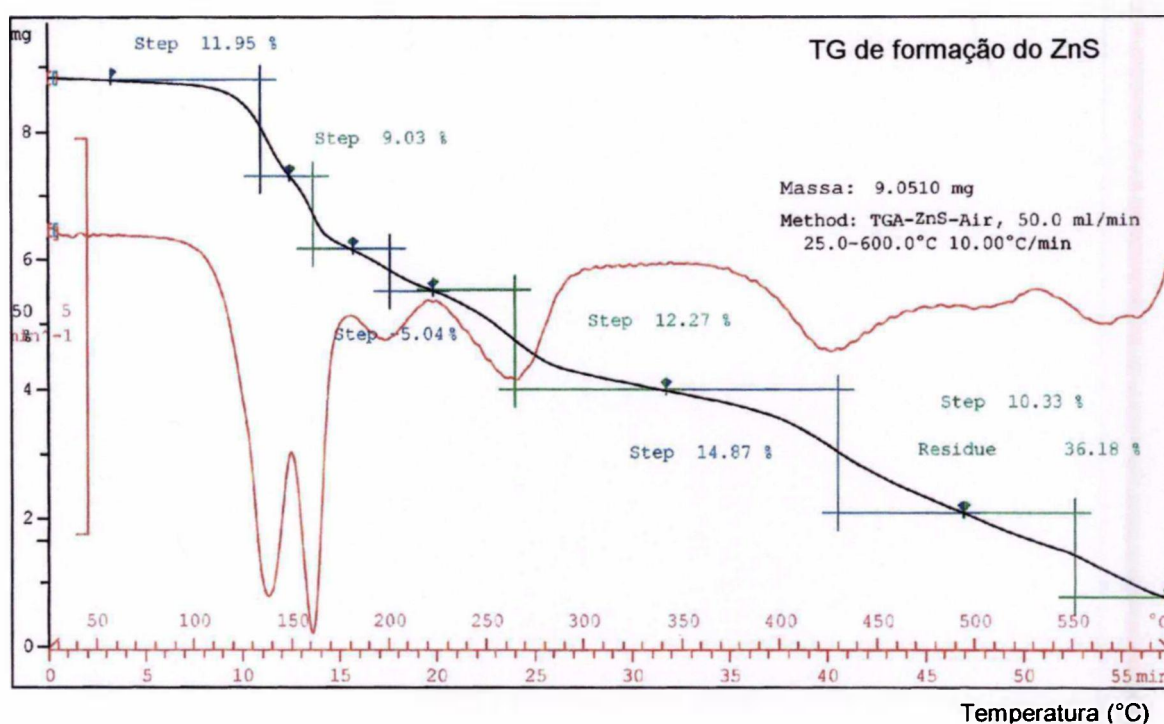
As curvas TG (Figura 15) e DSC (Figura 16) confirmam os valores obtidos pelo cálculo estequiométrico demonstrado a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} 172,41\text{g CdCO}_3 + 76,12\text{g de tiouréia,} \\ \text{para formar } 144,46\text{g de CdS} + 42,04\text{g de NH}_2\text{CN} \end{array} \right.$$

A síntese do sulfeto de zinco, conforme realizada para esse trabalho, ocorre de acordo com a seguinte equação:

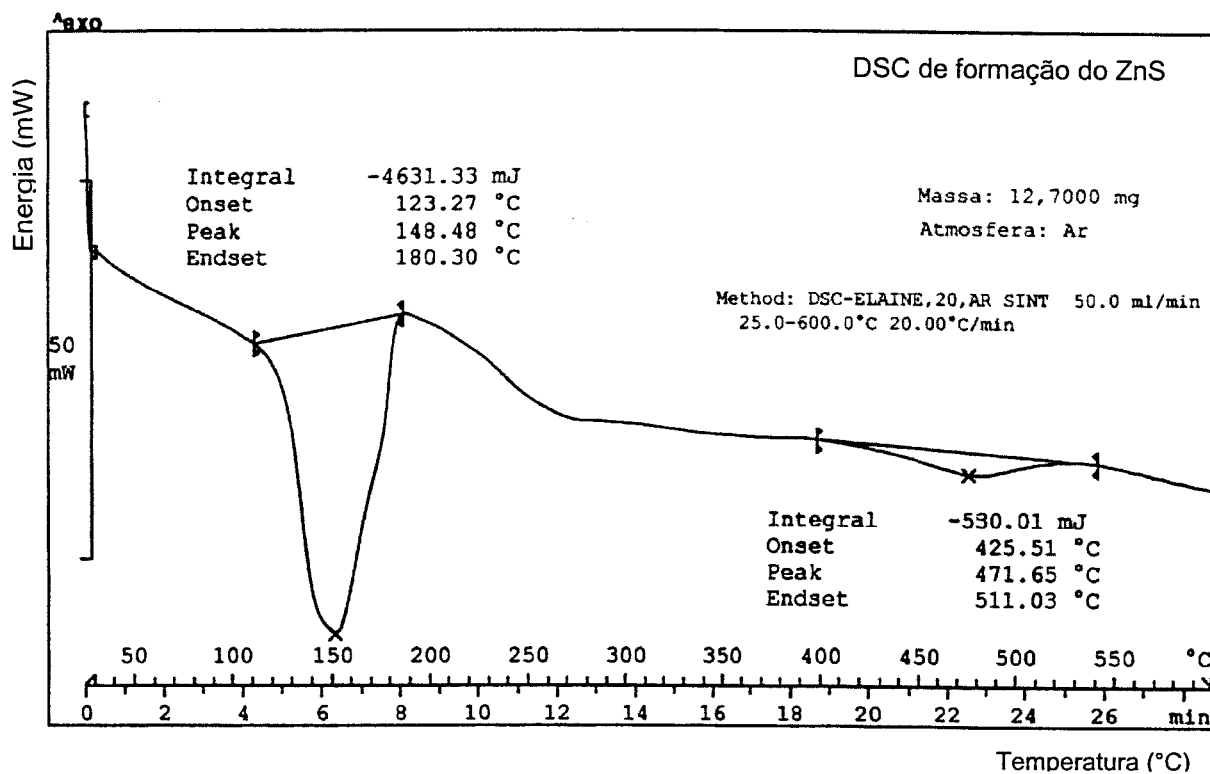


Na curva TG (Figura 17) da reação de obtenção do ZnS tem início, ao redor de 150°C, uma perda total de massa que pode ser atribuída, por analogia com a reação de outros sulfetos estudados neste trabalho, a pelo menos dois eventos térmicos devido ao desprendimento de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A volatilização da cianamida também se inicia nestas temperaturas e mais alguns picos podem ser observados na DTG, principalmente em 180°C e 250°C, o que dificulta a identificação da ordem de ocorrência dos fenômenos da reação.



**Figura 17: Curva TG/DTG de formação do ZnS a partir da mistura estequiométrica de ZnCO<sub>3</sub> e tiouréia**

A curva DSC (Figura 18) mostra um evento endotérmico com temperatura de pico em 148,48°C atribuído à formação do ZnS e liberação dos produtos voláteis. O segundo evento, com temperatura de pico em 471,65°C é atribuído à formação do óxido de zinco.

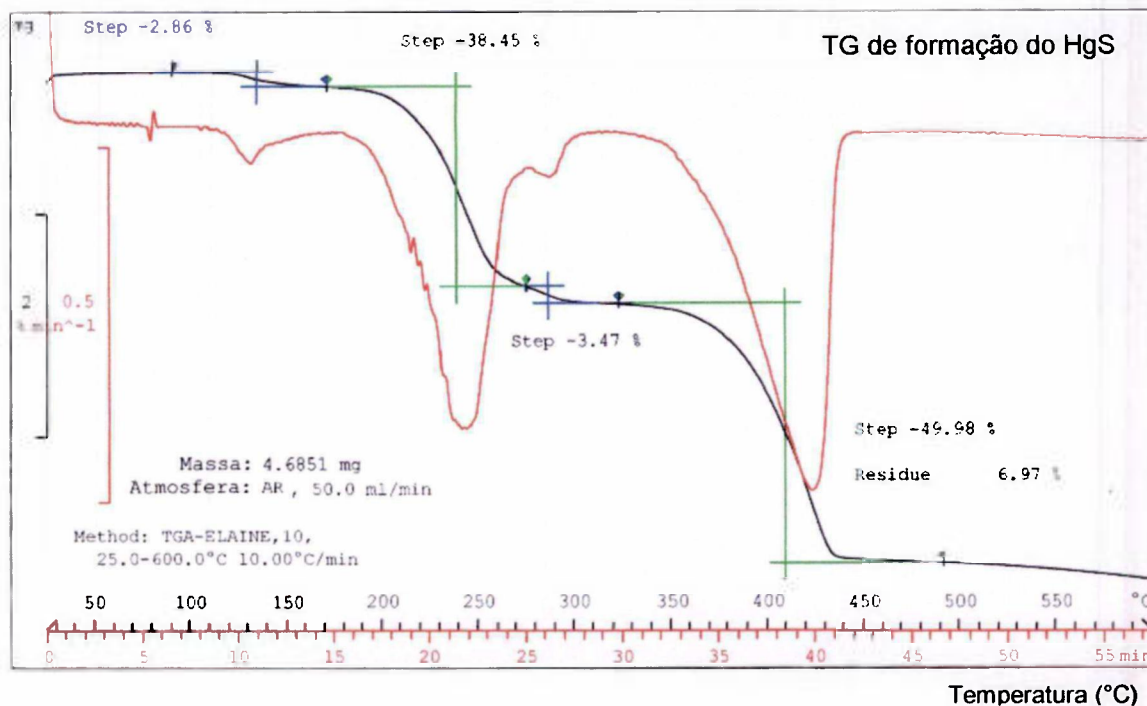


**Figura 18: Curva DSC de formação do ZnS a partir da mistura estequiométrica de ZnCO<sub>3</sub> e tiouréia**

As curvas TG (Figura 17) e DSC (Figura 18) confirmam a formação do ZnS a partir dos valores obtidos pelo cálculo estequiométrico mostrado a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} 125,38\text{g ZnCO}_3 + 76,12\text{g de tiouréia,} \\ \text{para formar } 97,43\text{g de ZnS} + 42,04\text{g de NH}_2\text{CN,} \\ \text{com formação final de } 81,37\text{g do ZnO} \end{array} \right.$$

Teoricamente, isto significa uma perda de massa de aproximadamente 60% até a formação do ZnO. Experimentalmente o programa de aquecimento foi levado até 600°C onde se atingiu uma perda total de massa igual a 63,8%.

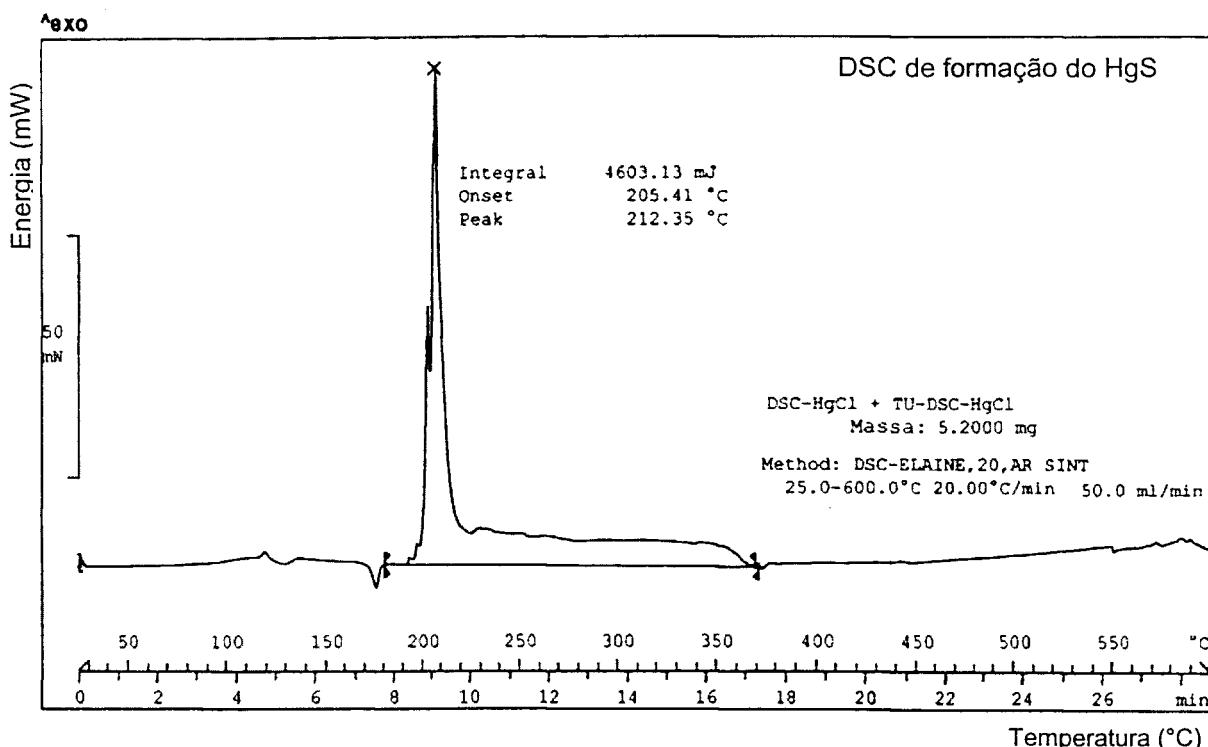


**Figura 19: Curva TG/DTG da formação do HgS a partir da mistura estequiométrica de HgCl e tiouréia**

Na curva TG exibida na Figura 19 a formação de HgS é evidenciada por uma perda de massa não definida estequiometricamente na reação, mesmo levando em consideração o rendimento anteriormente calculado de aproximadamente 90%, o qual pode ser observado na Tabela 7. Na curva DSC (Figura 20) observa-se um evento exotérmico com início em 195°C e término em 370°C, com temperatura de pico em 212°C, que também contribui para explicar a formação do complexo. No intervalo de temperatura, que corresponde a aproximadamente 170°C, se desenvolvem quase todas as reações intermediárias. Ocorrem quase todos os fenômenos que envolvem transferência de massa e/ou de energia da reação suposta, como por exemplo, formação dos compostos, volatilização e decomposição térmica dos compostos.



Para a formação de HgS a partir da mistura de cloreto mercuroso e tiouréia, propõe-se a seguinte reação global:



**Figura 20: Curva DSC de formação do HgS a partir da mistura estequiométrica de HgCl e tiouréia**

De acordo com a Figura 19 (TG) e a Figura 20 (DSC), para o sulfeto de mercúrio obtido pela reação da tiouréia com o cloreto mercuroso, assumindo os valores estequiométricos pois os reagentes estão em proporções ideais, pode-se calcular o valor teórico de energia gerado durante a reação. Então, tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} 236,04\text{g HgCl} + 76,12\text{g de tiouréia,} \\ \text{para formar } 232,66\text{g de HgS} + 42,04\text{g de NH}_2\text{CN,} \\ + 36,45\text{g de HCl} + 1\text{g H}_2. \end{array} \right.$$

Observando-se a curva DSC da Figura 20, no intervalo de aproximadamente 200 a 370°C ocorrem as etapas da reação proposta, isto é, o desdobramento do cloreto mercurioso em cloreto mercúrico, a formação do sulfeto de mercúrio, a formação e fusão da cianamida, a formação e vaporização do HCl e a formação e combustão do hidrogênio. Os cálculos dos calores envolvidos na formação do HgS ilustram o que foi exposto anteriormente.

Os calores de formação dos compostos na reação, obtidos de Tabelas (Perry e Chilton, 1980), são:

$$\text{HgS} = 12,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{NH}_2\text{CN} = 14,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{HCl} = 22,06 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2 = 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

A massa inicial utilizada para a curva térmica foi 5,20mg, ou seja, a massa total inicial da mistura de tiouréia e cloreto mercurioso. Portanto, as massas formadas são: 3,88mg de HgS, 0,70mg de NH<sub>2</sub>CN, 0,61mg HCl e 0,0167mg de H<sub>2</sub>.

Sabendo-se que a energia de formação é dada pela fórmula,  $\Delta H$  (mJ) =  $n^{\circ}$  mol x  $\Delta H$  de formação (mJ.mol<sup>-1</sup>) e que 1 J equivale a 4,18 cal, calculam-se as energias de formação dos compostos.

Como a mistura tem proporções estequiométricas, pode-se assumir que a quantidade de HgS formada corresponde ao mercúrio inicialmente presente no HgCl e todo o HCl corresponde ao cloro neste mesmo composto, na razão molar de 1:1, então tem-se:

$$\Delta H_{f_{\text{HgS}}} = \frac{3,93 \times 10^{-3} \times 12,80 \times 10^3 \times 4,18 \times 10^3}{236,04} = 890,83 \text{ mJ}$$

$$\Delta H_{f_{\text{HCl}}} = \frac{0,59 \text{ mg de Cl} \times 10^{-3} \times 22,06 \times 10^3 \times 4,18 \times 10^3}{35,45} = 1.534,68 \text{ mJ}$$

$$\Delta H_{f_{\text{H}_2}} = \frac{0,017 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^3 \times 4,18 \times 10^3}{2} = 35,53 \text{ mJ}$$

$$\Delta H_{f_{\text{NH}_2\text{CN}}} = \frac{0,70 \times 10^{-3} \times 14,05 \times 10^3 \times 4,18 \times 10^3}{42,04} = 977,89 \text{ mJ}$$

A soma de todas as energias de formação envolvidas na reação, calculadas teoricamente, é de 3.438,93 mJ. Considerando-se o calor de combustão do hidrogênio formado, admitindo-se esta hipótese devido ao fato de a reação ocorrer em atmosfera dinâmica de ar sintético em uma vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> e sabendo que o calor de combustão do H<sub>2</sub> é 33.887,6 cal.g<sup>-1</sup>, tem-se:

$$\Delta H_{\text{comb H}_2} = \frac{0,0167 \times 10^{-3} \times 33.887,6 \times 4,18 \times 10^3}{2} = 1.179,80 \text{ mJ}$$

Somando-se esta energia de combustão aos demais eventos térmicos de formação tem-se um total teórico de 4.618,73 mJ. Este valor teórico é coerente com o valor experimental observado na curva DSC da Figura 20 a qual registra um total de energia de 4.603,13 mJ. Os demais eventos de decomposição e carbonização só

ocorrem acima de 800°C, quando ocorre a liberação de matéria orgânica.

### Caracterização química e físico-química dos sulfetos.

Foram feitas determinações da massa específica dos compostos obtidos e determinação do teor total dos sulfetos sintetizados, de acordo com especificações descritas nos itens 3.1.3 (Determinação da Massa Específica dos Sulfetos Sintetizados) e 3.1.4. (Análise Elementar dos Sulfetos de Cádmio, Zinco e Mercúrio). Os resultados encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

**Tabela 6: Massa específica dos sulfetos sintetizados a partir das misturas estequiométricas dos sais dos metais com a tiouréia**

COMPOSTO	MASSA ESPECÍFICA (g.cm <sup>-3</sup> ) E DESVIO PADRÃO	OBSERVAÇÕES
CdS	4,83 ± 0,01	Composto sintetizado a 100°C por 1 hora.
HgS	3,81 ± 0,01	Composto sintetizado a 100°C por 1 hora.
ZnS	2,83 ± 0,01	Composto sintetizado a 150°C por 1 hora.

**Tabela 7: Média do teor total dos sulfetos sintetizados a partir das misturas estequiométricas dos sais dos metais com a tiouréia**

COMPOSTO	TEOR TOTAL (%)	OBSERVAÇÕES
CdS	96,1	Composto sintetizado a 100°C por 1 hora.
	98,2	Composto sintetizado em temperatura ambiente por 4 anos.
ZnS	99,9	Composto sintetizado a 150°C por 1 hora.
HgS	86,7	Composto sintetizado a 130°C por 1 hora.
	88,1	Composto sintetizado a 130°C por 10 min. com mistura: HgCl e tiouréia.
	90,6	Composto sintetizado a 300°C por 1h com mistura: HgCl e tiouréia
	88,4	Composto sintetizado a 300°C por 1h com mistura: HgCl <sub>2</sub> e tiouréia.

Pela análise de fluorescência de raios X foi possível detectar, também, a presença dos reagentes em excesso, isto é, que não reagiram completamente, como no caso do HgS formado abaixo de 300°C, o qual apresentou em média 11% de HgCl não reagido.

Embora acima de 300°C o rendimento melhora bastante, ainda resta uma pequena quantidade de HgCl não reagido. Para o caso da síntese do HgS utilizando-se a mistura de tiouréia e HgCl<sub>2</sub>, ao invés de HgCl, o rendimento é semelhante (aproximadamente 88%), mesmo para síntese a 300°C.

## 6.5 Reação em forno de microondas

Os ensaios realizados em forno de microondas apresentaram ótimos resultados para todos os sulfetos aqui estudados. Porém, é necessário que haja umidade para que a reação ocorra. A mistura por si só não reage, a não ser no caso do mercúrio que, como já citado nos itens 6.1 (Efeito do tempo nas sínteses) e 6.2 (Sínteses com excesso de tiouréia), reage prontamente, mesmo à temperatura ambiente. O tempo de reação é de aproximadamente 1 minuto para o mercúrio e 2 minutos para o cádmio e zinco, desde que haja umidade suficiente para a reação ocorrer, obtendo-se os sulfetos. Acima de 3 minutos, ocorre a fusão dos compostos. Em alguns casos pode ocorrer reação violenta, principalmente quando se utiliza álcool para umedecer a mistura. Cuidado especial deverá ser observado em casos nos quais ocorre formação de metais, como para o mercúrio. Portanto optou-se pela reação em mufla ou forno, por ser mais segura.

Pelos resultados obtidos até o presente momento, a reação de formação dos sulfetos metálicos usando-se tiouréia e óxidos ou sais dos metais de interesse em forno de microondas merece um estudo mais profundo. Os resultados são animadores e as condições de sínteses devem ser otimizadas.

## 7 Conclusão

Apresentou-se aqui um método, simples e prático, para obtenção de sulfetos metálicos em baixas temperaturas, sem a utilização de compostos tóxicos ou carcinogênicos como gerador de sulfeto.

Tendo em vista os resultados obtidos, conclui-se que o método proposto para a obtenção dos sulfetos metálicos fazendo-se a reação sólido-sólido, com o auxílio de um gerador de sulfeto, é uma linha de trabalho factível e interessante, principalmente do ponto de vista ambiental, pois não gera resíduos e a energia gasta no processo é menor devido ao uso de temperaturas relativamente baixas. Além disso, evita-se o uso de reagentes tóxicos sem o desprendimento de odores desagradáveis.

Nesta tese deu-se ênfase inicialmente à preparação dos sulfetos de cádmio, mercúrio e zinco. A perspectiva de síntese de vários outros sulfetos está aberta e nosso trabalho deverá ter continuidade neste objetivo.

Os estudos realizados nesta tese resultaram no depósito de duas patentes junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

Os estudos exploratórios foram base para a requisição do depósito da patente número PI 0201826-8 de 28/03/02, intitulada "Processo para a remoção e recuperação de prata e seus sais de filmes, chapas e papéis fotográficas".

O processo final desenvolvido neste trabalho de tese, gerou o depósito da patente número PI 0202145-5 de 29/05/02, intitulada "Processo para produção de sulfetos metálicos em baixa temperatura por reação sólido-sólido em uma só etapa".

O fato de os estudos desenvolvidos nesta tese terem proporcionado a oportunidade do depósito de duas patentes junto ao INPI vem consolidar a importância e ineditismo deste trabalho.

Nesta tese demonstrou-se que o sulfeto de cádmio é facilmente obtido, com as vantagens decorrentes do processo inovador aqui descrito e com um mecanismo reacional facilmente compreendido. Já no caso do mercúrio a síntese também é facilmente atingida, mas dada a própria química do mercúrio, os mecanismos de formação dos sulfetos correspondentes têm uma compreensão mais difícil. A síntese dos sulfetos de mercúrio pelo processo aqui descrito comporta ainda uma continuação da pesquisa para se ter melhor compreensão das reações envolvidas. Como descrito anteriormente, a síntese dos sulfetos pela reação de óxidos, carbonatos, cloretos e mesmo os elementos é feita em temperatura baixa utilizando-se os reagentes inicialmente em uma mistura sólida. Como fonte de aquecimento usou-se uma mufla convencional e em alguns casos experimentou-se o aquecimento por microondas. Neste caso deve-se ter alguma água, pelo menos água de cristalização dos compostos usados. Os resultados obtidos com o auxílio de forno de microondas foram surpreendentes, com tempo de síntese muito pequeno e sua aplicação fica em aberto para novas pesquisas.



## **8 Recomendações para Aplicação da Técnica Desenvolvida e Propostas para Trabalhos Futuros**

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, recomenda-se o uso do processo aqui apresentado por reação sólido-sólido utilizando-se um gerador de sulfidreto "in situ". Este processo é um ótimo método de obtenção de sulfetos metálicos, os quais podem ser usados nas mais variadas aplicações, incluindo-se as baterias solares e células fotossensíveis. O processo também é indicado para estudo do grupo de sulfetos metálicos em laboratórios de ensino, uma vez que é seguro, limpo e virtualmente sem rejeitos.

Esta é uma linha de pesquisa que deve ser explorada para outros compostos, como, por exemplo, o grupo das terras raras.

Seria interessante fazer um estudo do mecanismo de reação para o caso do mercúrio, verificando exatamente o que ocorre na faixa de temperatura de ambiente até 250°C.

Uma das propostas para trabalhos futuros é o estudo da possibilidade de utilização do método para produção de nanocompostos.

## 9 Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante.** 1971. Tese (Doutorado)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABRÃO, A. Technology of uranium purification. Impurities descontamination from uranyl chloride by extraction with tri-n-octylamine in the presence of thiourea as complexing ligand. **Publ. IEA-458**, 1976.

ABRÃO, A. e MARTINS, E. A. J. A simple procedure for recovery of silver from silver chloride using thiourea. **Anais Assoc. Bras. Quím.**, v. 48, n. 1, p. 43-45, 1999.

APPERSON, G.; GARLIK, G.F.J.; LAMB, W. E. e LUNN, B. Luminescence properties of rare earth activated cadmium sulphide in range 4000 to 15000 CM-1. **Phys.Stat.Solidi**, v. 34, n.2, p. 537-544, 1969.

AQUINO, A. R. **Caracterização e estudo termoanalítico de clínquer produzido em indústrias brasileiras.** 1996. Tese (Doutorado)-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ARMSTRONG, A. R., Precipitation of the hydrogen sulfide groups of ion using thioacetamide. **J. Chem. Educ.**, v. 37, n.8, p. 413, 1960.

ARORA, M.K.; SINHA, A.S.K. e UPADHYAY, S.N. Active cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water. **Industrial & Engeneering Chemistry Research**, v. 37, n. 10, p. 3950-3955, 1998.

ASIF, M. e PARRY, S. Elimination of reagent blank problems in the fire-assay pre-concentration of the platinum group elements and gold with a nickel sulfide bead of less than one gram mass. **Analyst**, v. 114, n. 9, p. 1057-1059, 1989.

BARNARD, R. A reaction tube for sodium chlorine. **J. Chem. Ed.**, v. 40, n. 1, p. A49-A51, Jan. 1963.

BENSALEM, A. e SCHLEICH, D. M. Low-temperature preparation of amorphous niobium sulfide. **Mat. Res. Bull.**, v. 25, n.3, p. 349-356, 1990.

BENSALEM, A. e SCHLEICH, D. Novel low temperature synthesis of titanium sulfide. **M. Mat. Res. Bull.**, v. 23, n.6, p. 857-868, Jun. 1988.

BERGSTROM, F.W. The polysulfides and polyselenides of lithium, sodium and potassium. **J.Am.Chem.Soc.**, v. 48, p. 146-51, 1926.

BERLIN, A.; DRAPER, M.; KRUG, E.; ROI, R. e VENNE, M. V. Thiourea. The Toxicology of Chemicals 1 Carcinogenicity, v. 1, p. 159. Commission of the European Communities Industrial Health and Safety., 1989 (EUR 12029 EN).

BESSERGENEV, V.G.; IVANOVA, E.N.; KOVALEVSKAYA, Y. A. et al. Synthesis and properties of ZnS-EuS films grow from volatile complex compounds. *Mat. Res. Bull.*, v. 32, n.10, p.1403-1410, 1997.

BHAT, S. R.; ECKERT, J.M.; GEYER, R. e GIBSON, N.A. Extraction-spectrophotometric determination of sulphide and sulphite in water based on formation of the bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) ion. *Anal. Chim. Acta*, v.108, p. 293-296, 1979.

BONNEAU, P. R.; JARVIS JR., R. F. e KANER, R. K. Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum-disulfide to refractories. *Nature*, v. 349, n. 6309, p. 510-512, 1991.

BOWERSOW, D. F. e SWIFT, E. H., Precipitation of Cadmium Sulfide from Acid Solutions by Thioacetamide. *Anal. Chem.*, v. 30, n. 7, p. 1288-1290, July 1958.

BOYLE, D.S.; O'BRIEN, P.; OTAWAY, D.J.; e ROBBE, O. Novel approach to the deposition of CdS by chemical bath deposition: the deposition of crystalline thin films of CdS from acidic baths. *J. Mater. Chem.*, v. 9, n. 3, p. 725-729, 1999.

BROAD, W.C. e BANAD, A.J.JR. Notes on Thioacetamina, *J.Chem.Educ.*, v. 37, n.8, p. 414, 1960.

BUCK, R.P. e SHEPARD Jr., V.R. Reversible metal/salt interfaces and the relation of second kind and "all-solid-state" membrane electrodes. *Anal. Chem.*, v. 46, n. 14, p. 2097-2103, Dec. 1974.

CALDERÓN-MORENO, J.M. e YOSHIMURA, M. Fabrication and Optical Characterization of  $Zn_xCd_{1-x}S$  ( $0 < x < 0.5$ ) Nanowires by Soft Solution Processing. *Chem. Mater.* Japan, Mar. 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journals/cmater/asap/cgi/cmater/asap/pdf/cm010782a.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2002.

CHIANELLI, R. R. e DINES, M. B. Low-temperature solution preparation of group 4B, 5B and 6B transition-metal dichalcogenides. *Inorg. Chem.*, v.17, n.10, p. 2758-2762, 1978.

COUCOUVANIS, D. *The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes*. In: Progress of Inorganic Chemistry, Iowa City, Iowa: Stephen J. Lippard, John Willey & Sons (A intercientific Publication), 1979, v. 26, p. 301-469.

CRISS, J. W. e BIRKS, L.S., Calculation Methods for Fluorescent X-Ray spectrometry, *Anal. Chem.*, v.40, p. 1080-1086, 1968.

CULLITY, B.D., *Elements of X ray Diffraction*. London: Addison-Wesley Pub. Company, 1967.

CYGANSKI, A. Determination of some organic thio-compounds by precipitation of mercuric sulphide from mercury(II) ammine complexes-I. – Determination of thioacetamide and thioacetanilide. *Talanta*, v. 23, p. 868-869, 1976.

DANTAS, J. M. *Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial*. 1983. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

DAVIDOV, V. I. e DIEV, N.P., The sublimation of germanium monosulfide. Tradução de *Zhur. Neorg. Khim.* v. 2, p. 2003-6, 1957.

DAVIS, A.; DUPLAISE, H. M.; VACCARO, K.; DEMCZYK, G. G.; RAMSEYER, G. O. e LORENZO, Compound Semiconductor Electronics and Photonics., *J. P. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 421 p. 99-104, 1996.

DAVIS, A.; VACCARO, K.; DAUPLAISE, HM, et al. Optimization of chemical bath-deposited cadmium sulfide on InP using a novel sulfur pretreatment *J. Electrochem. Soc.* , v. 146, n.3, p. 1046-1053, Mar. 1999.

DONAHUE, E.J.; ROXBURGH, A. e YURCHENKO, M. Sol-gel preparation of zinc sulfide using organic dithiols. *Mater. Res. Bull.*, v. 33, n. 2, p. 323-329, Feb. 1998.

DUPLAISE, H. M.; VACCARO, K.; DAVIS, A.; AMSEYER, G. O. e LORENZO, J. P. Analysis of thin CdS layers on InP for improved metal-insulator-semiconductor devices. *J. Appl. Phys.*, v. 80, n. 5, p. 2873-2882, 1996.

DUPUIS, T. e DUVAL, C. Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques. *Anal. Chim. Acta*, v. 4, p. 173-179, 1950.

DUVAL, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. pp.300-339, New York, 1953.

FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polímeros da zircônia por difração de raios x*. 1999. Dissertação (Mestrado), p.23-31.

FERNANDES, A. A. *Desenvolvimento de Processo Químico para a obtenção da Nsutita ( $\gamma$ -Mn)<sub>2</sub> de alta densidade empregada na fabricação de pilhas*. 2002. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, p.50-51.

FLAHANT, J. e LARUELLE, P. In: L.Eyring (Ed.), Progress in the Science and Tehnology of the Rare Earths, Pegamon Pres, 1968. v.3, p.149.

FRITZ, P.; DRIMMIE, R.J. e NOWICKI, V.K. Preparation of sulfur dioxide for mass-spectrometer analyses by combustion of sulfides with copper oxide. **Anal. Chem.**, v. 46, n. 1, p. 164-166, 1974.

GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. New York: Interscience, 1963.

GOSSELIN, R.E., SMITH, R.P. e HODGE, H.C. **Clinical toxicology of commercial products**. 5th ed. Baltimore, MD: Williams & Wilkins, 1984.

GRANT, WM. **Toxicology of the eye**. 3<sup>rd</sup> ed. Springfield, IL: Charles C Thomas, 1986.

GRIJALVA, H.; INOUE, M.; BOGGAVARAPU, S. e CALVET, P. Amorphous and crystalline copper sulfides, CuS. **J. Mater. Chem.**, v. 6, n. 7, p. 1157-1160, Jul. 1996.

HAHN, R. B. e PRINGLE, D. L. Precipitation of zinc sulfide by hydrolysis of thioacetamide in the presence of hydrazine hydrochloride. **Anal. Chim Acta**, v. 31, p. 382-385, 1964.

HAHN, R. B. Precipitation of zinc sulfide by the hydrolysis of thioacetamide. **Anal Chim Acta**, v. 19, p. 234, 1958.

HARBISON, B.B.; MERZBACHER, C.I. e AGGARWAL, I.D. Preparation and properties of BaS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub> glasses. **J. Non-cryst. Sol.**, v. 213, p. 16-21, Jun. 1997.

HARISKOS, D.; POWALLA, M.; CHEVALDONNET, N.; LINCOT, D.; SCHINDLER, A. e DIMMLER, B. Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste. **Thin Solid. Film.**, v. 387, p. 179-181, 2001.

HATHAWAY, G.J., PROCTOR, N.H., HUGHES, J.P. e FISCHMAN, M.L. **Proctor and Hughes' chemical hazards of the workplace**. 3<sup>rd</sup> ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1991.

HELENE, M. E. M. e SOMERA, N. M. M. Segurança no laboratório – carcinógenos químicos. **Ciênc. Cult.**, v. 31, n. 11, p. 1243-1250, 1979.

HOGNESS, T.R. e JOHNSON, W.C. **Quantitative analysis and chemical equilibrium**. 4<sup>th</sup> ed., New York, NY: Henry Hold and Company, 1954, p.419.

ILEPERUMA, O. A., VITHANA, C., PREMARATNE, K., AKURANTHILAKA, S.N., MCGREGOR, S.M. e DHARMADASA, I.M. Comparison of CdS thin films prepared by different techniques for applications in solar cells as window materials. **J. Mat. Scienc. – Mat. Electron.**, v. 9, n. 5, p. 367-372, 1988.

JELLINEK, F. Inorganic Sulphur Chemistry, p.729, in G.Nickless, New York: Elsevier, 1968.

JOHANSSON, G. e EDSTROM, K. Studies of copper(II) sulfide ion-selective electrodes. *Talanta*, v. 19, n. 12, p. 1623-8, 1972.

KALINICHENKO, I.I., SOKOLOVA, P.A. Metody Analiza Cher., i. Tsvet. Metallov, v. 1953, p. 105-11. Referat. Zhur. Khim. n. 9670, 1955.

KALLMANN, S. Analysis of sweeps. The cuprous sulphide collecting system. *Talanta*, v. 33, n. 1, p. 75-83, 1986.

KATAOKA, Y. Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry-Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library, *The Rigaku Journal*, v.6, p. 33-39, 1989.

KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E., *X ray Diffraction Procedures*. John Wiley&sons, Inc., New York, 1974.

KRUNKS, M., MELLIKOV, E. e BIJKINA, O. CuS and CuInS<sub>2</sub> thin films by the spray pyrolysis method. *Proc.Est.Acad.Sci.*, Eng., v. 3, n. 1, p. 98-106, 1996. Estonian Academy Publisher

KRUNKS, M.; BIJKINA, O; MIKLI, V.; REBANE, H.; VAREMA, T.; ALTOSAAR, M. e MELLIKOV, E. Sprayed CuInS<sub>2</sub> thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments. *Sol. Energ. Mat. & Sol. Cell.*, v. 69, p.93-98, 2001.

KRUNKS, M.; KIJATKINA, O; REBANE, H.; OKA, I.; MIKLI, V. e MERE, A. Composition of CuInS<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin. Solid. Film.*, v. 403-404, p.71-75, 2002.

KRUNKS, M.; MADARASZ, J.; HILTUNEN, L.; MANONEN, R.; MELLIKOV, E. e NINISTO, L. Structure and thermal behaviour of dichlorobis(thiourea)cadmium(II), a single-source precursor for CdS thin films. *Acta. Chem. Scand.*, v. 51, n. 3, p. 294-301, Mar. 1997

KUHAIMI, S. A. A. Influence of preparation technique on the structural, optical and electrical properties of polycrystalline CdS films. *Vacuum*, v.51, n.3, p. 349-355, 1998.

LACHANCE, G.R., Defining and Deriving Theoretical Influence Coefficient Algorithm, *Adv. X-Ray Anal.* v. 31, p. 471-478, 1988.

LESKELÄ, M. Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors. *J. Alloy. Compd.*, v. 277, p. 702-708, Jul. 1998.

MASCINI, M. e LIBERTI, A. Preparation and analytical evaluation of a new heterogeneous membrane. Electrode for cadmium(II). *Anal. Chim. Acta*, v. 64, n. 1, p. 63-70, 1973.

McCURDY Jr., W.H. Volumetric and gravimetric analytical methods for inorganic compounds. *Anal. Chem.*, v. 34, n. 5, p. 322-324, April 1962.

MELLOR, J. W. ***A Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry***. London: Longmans, 1952. v.4. cap. 31, The history and occurrence of mercury, p. 695-1049.

MERCK INDEX, The. 20<sup>th</sup> ed. Whitehouse Station, N. J.: Merck Research Laboratories. Merck & Co. Inc., 1996.

MILLIGAN, W.O. The color and crystal structure of precipitated cadmium sulfide. ***J.Phys.Chem.***, v. 38, p. 797-800, 1934.

NELSON, P.A. ***High-Performance Batteries for Stationary Energy Storage and Electric Vehicle Propulsion***. Progress Reports by Argonne National Laboratory, (ANL-7845, ANL-7821 e ANL-7775).

O'BRIEN, P. e McALEESE, J. Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS. ***J. Mater. Chem.***, v. 8, n. 11, p. 2309-2314, Nov. 1998.

O'BRIEN, P. e SAEED, T. Deposition and characterization of cadmium sulfide thin films by chemical bath deposition. ***J. Cryst. Growth***, v. 158, n. 4, p. 497-504, Feb. 1996.

OLEA, A. e SEBASTIAN, P.J. (Zn, Cd)S porous layers for dye-sensitized solar cell application. ***Sol. Energ. Mat. Sol.***, v. 55, n. 1-2, p. 149-156, Sep. 1998.

OZSAN, M.E.; JOHNSON, D.R.; SADEGHI, M. et al. Optical and electrical characterization of CdS thin films. ***J. Mater. Sci-mater.El.***, v. 7, n. 2, p. 119-125, Apr. 1996.

PARK, Y.T.; KIM, Y.U. e LEE S.G. Hydrogen and oxygen production from water. ***Int. J. Hydrogen Energ.***, v. 19, n. 3, p. 291-293, Mar. 1994.

PARK, Y.T.; LEE, S.G. e KIM, Y.U. Light-induced hydrogen and oxygen generation from water. ***Int. J. Hydrogen Energ.***, v. 20, n. 9, p. 711-715, Sep. 1995.

PASQUARIELLO, D.M.; KERSHAW, R.; PASSARETTI, J.D.; DWIGHT, K. e WOLD, A. Low-temperature synthesis and properties of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, and Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. ***Inorg. Chem.***, v. 23, n. 7, p. 872-874, 1984.

PASSARETTI, J.D.; COLLINS, R.C. e WOLD, A. Preparation of amorphous RuS<sub>2</sub> at ambient-temperature. ***Mater. Res. Bull.***, v. 14, n. 9, p. 1167-1171, 1979.

PASSARETTI, J.D.; KANER, R.B.; KERSHAW, R. e WOLD, A. Synthesis of poorly crystallized platinum metal dichalcogenides. ***Inorg. Chem.***, v. 20, n. 2, p. 501-503, 1981.

PERRY, R.H. e CHILTON, C.H. ***Manual de engenharia química***. 5<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro:Guanabara Dois, 1980.

PHILLIPS, H.O. e KRAUS, K.A. Adsorption on inorganic materials .6. Reaction of insoluble sulfides with metal ions in aqueous media. *J. Chromatogr.*, v. 17, n. 3, p. 549-557, 1965.

PIKE, R.D.; CUI, H.; KERSHAW, R.; DWIGHT, K.; WOLD, A.; BLANTON, T.; WERNBERG, A. e GYSLING, H. Preparation of zinc-sulfide thin films by ultrasonic spray pyrolysis from bis(dethyldithiocarbamate)zinc(II). *Thin. Solid. Films.*, v. 224, n. 2, p. 221-226, Mar. 1993.

REISFELD, R.; GAFT, M.; SARIDAROV, T.; PANCZER, G. e ZELNER, M. Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence. *Mater. Lett.*, v. 45, n. 3-4, p. 154-156, Sep. 2000.

RETAMERO, R. C. e STUCCHI, E. B. Síntese de oxissulfetos de lantânio ativados por térbio através de um método econômico. *Química Nova*, v. 14, n. 1, p. 4, 1991.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Contrast Enhanced. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES, v. 10, n. 3, p. 2, Sep. 1975.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Needs less power. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. 16, n. 1, p. 3-4, March 1981.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. RE-doped compounds electron beams. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. , n. , p. 1,3, March 1970.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Seeing red with Pr<sup>3+</sup> glass. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. 18, n. 4, p. 1,3, Sep. 1998.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Thulium Gets the Blues. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. , n. , p. 8, March 1993.

ROBINSON, B. W. e KUSAKABE, M. Quantitative Preparation of Sulfur Dioxide, for 34S/32S Analyses, from Sulfides by Combustion with Cuprous Oxide. *Anal. Chem.*, v. 47, n. 7, p. 1179-1181, June 1975.

ROPP, R.C. e SHEARER, N.W. Estimation of copper by a luminescence activation method. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 9, p. 1240-1242, 1961

ROST, G. A. Filter Photometry Using Cadmium Sulfide Detectors. *Anal. Chem.*, v. 33, n. 6, p. 736-738, May 1961.

RULFSAND, C.L. e MEINKE, W.W. Observations on some chemical and physical properties of technetium and its compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 74, n. 1, p. 235-236, 1952.



- SAHU, N.; ARORA, M.K.; UPADHYAY, S.N. e SINHA, A. Phase transformation and activity of cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water: Role of adsorbed ammonia on cadmium sulfate precursor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, n. 12, p. 4682-4688, Dec. 1998.
- SCHLEICH, D.M. e MARTIN, M.J. Synthesis of novel molybdenum chalcogenides. *J. Solid. State Chem.*, v. 64, n. 3, p. 359-364, Oct. 1986.
- SCHWANKNER, R.; EISWIRTH, M. e VENGHAUS, H. Luminescent processes elucidated by simple experiments on ZnS. *J. Chem. Ed.* v. 58, n. 10, p. 806-809, 1981.
- SHERMAN, J., The Theoretical Derivation of fluorescent X-Ray Intensities from Mixtures. *Spectrochim. Acta*, v. 7, p. 283-306, 1955.
- SHIRAIWA, T. e FUJINO, N., Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis. *J. Appl. Phys*, v. 5, p. 886-899, 1966.
- SIEIGHT, A.W. e PREWIT, C.T. Crystal chemistry of the rare earth sesquisulfides. *Inorg. Chem.*, v. 7, n.11, p. 2282-2288, 1968.
- SUIB, S. L. e TANAKA, J. Preparation of a Phosphor, ZnS:Cu<sup>2+</sup> . *J. Chem. Ed.*, v. 61, n. 12, p.1099-1101, Dec. 1984.
- TANAKA, I.; IZUMI, Y.; TANAKA, K.; INOUE, Y. e OKAMOTO, S. Electroluminescence properties of rare-earth-activated SrS thin films under light irradiation. *J. Lumin.*, v. 87-9, p. 1189-1191, May 2000.
- THOMPSON, A.H.; GAMBLE, F.R. e SYMON, C.R. The verification of existence of TiS<sub>2</sub>. *Mater. Res. Bull.*, v. 10, n. 9, p. 915-919, 1975.
- TIKHOMIROV, V.K.; IAKOUBOVSKII, K.; HERTOGEN, P.W. e ADRIAENSSENS, G.J. Visible luminescence from Pr-doped sulfide glasses. *Appl. Phys. Lett.*, v. 71, n. 19, p. 2740-2, Nov. 1997
- TOHDA, T.; FUJITA, Y. MATSUOKA, T. e ABE, A. New efficient phosphor material ZnS:Sm,P for red electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, n. 2, p. 95-6, Jan. 1986.
- VERMA, A.K.; RAUCHFUSS, T.B. e WILSON, S.R. Donor solvent mediated reactions of elemental zinc and sulfur sans explosion. *Inorg. Chem.*, v. 34, n. 11, p. 3072-3078, May 1995.
- VESELY, J., JENSEN, O.J. e NICOLAISEN, B. Ion-selective electrodes based on silver sulphide. *Anal. Chim. Acta*, v. 62, p.1-13, 1972.
- WANG, L.P. e HONG, G.Y. A new preparation of zinc sulfide nanoparticles by solid-state method at low temperature. *Mat. Res. Bull.*, v. 35, p. 695-701, 2000.

WANG, Y., HERRON, N. Nanometer-sized semiconductor clusters-materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. **J. Phys. Chem.-US**, v. 95, n. 2, p. 525-532, Jan.1991.

WENDLANDT, W.W., **Thermal analysis**, 3<sup>rd</sup> ed. New York: John Willey & Sons, 1986.

YAMAGUCHI, K., YOSHIDA, T., SUGIURA, T., e MINOURA, H. A novel approach for CdS thin-film deposition: Electrochemically induced atom-by-atom growth of CdS thin films from acidic chemical bath. **J. Phys. Chem.**, v. 102, n. 48, p. 9677-9686, 1998.

YU, S.H., YANG, J., HAN, Z.H., ZHOU, Y., YANG, R.Y., QIAN, Y.T. e ZHANG, Y.H. Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process. **J. Mat. Chem.**, v. 9, n. 6, p. 1283-1287, 1999.

ZHANG, M.S. R., CHEN, Y., YANG, Y.S. Microwave radiation technique (MRT): A new route for synthesis of CaS:CuEu<sup>2+</sup> phosphor materials. In: The International Rare Earth Research Conference, [S.l.:s.n.], Oct. 25-30, 1998. **Proceedings...**

## 10 Bibliografia Recomendada

CHARBONNIER, M. e MURAT, M. Differential Thermal Analysis of Some Simple and Mixed Metallic Sulfides in the Cu-S, Ag-S, Zn-S, Cd-S, Hg-S systems. *Thermal Analysis – v. 2 – Proceedings...* Third Icta Davos, p.547-557, 1971.

ESHUIS, A.; VAN ELDEREN, G.R.A. e KONING, C.A.J. A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions. *Colloid Surface*, v. 151, n. 3, p. 505-512, Jul. 1999.

GICHUHI, A.; BOONE, B.E. e SHANNON, C. Electrosynthesized CdS/HgS heterojunctions. *Langmuir*, v. 15, n. 3, p. 763-766, Feb. 1999.

HASANY, S.M.; SAEED, M.M. e AHMED, M. Retention of Hg(II) by solid mercury sulfide from acidic solution. *Separ. Sci. Technol.*, v. 34, n. 3, p. 487-499, 1999.

LINCOT, D. Solution chemistry and semiconductors: from heterogeneous precipitation to photovoltaic industry. *Actual. Chim.*, n. 5, p. 23-30, May 1999.

RAFFAELLE, R.P.; FORSELL, H.; POTDEVIN, T.; FRIENFELD, R.; MANTOVANI, J.G.; BAILEY, S.G.; HUBBARD, S.M.; GORDON, E.M. e HEPP, A.F. Electrodeposited CdS on CIS pn junctions. *Sol. Energ. Mat. Sol.*, v. 57, n. 2, p. 167-178, Feb. 1999.

RAMI, M.; BENAMAR, E.; FAHOUME, M. e ENNAOUI, A. Growth analysis of electrodeposited CdS on ITO coated glass using atomic force microscopy. *Phys. Status Sol.*, v. 172, n. 1, p. 137-147, Mar. 1999.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Polarized electron beams. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. 4, n. 2, p. 1, June 1969.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Sulfide-halides and oxoacids-of-sulfur. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. 18, n. 4, p. 1-4, Dec. 1983.

RIC - RARE-EARTH INFORMATION CENTER NEWS. Transition Mechanism. Iowa: Energy and Mineral Resources Research Institute, Iowa State University/AMES. v. 9, n. 4, p. 1-4, Dec. 1974.

ROESKY, H.W. Chemistry "en miniature". *J. Chem. Educ.*, v. 74, n. 4, p. 399-400, Apr. 1997.

SCHLAM, E.; PUCILOWSKI, J.J.; e REINGOLD, I. Use of a ZnS-Er,Cu cathodo luminescent phosphor with spectral filtering for contrast enhancement. **J. Electrochem. Soc.**, v. 122, n. 5, p. 655-659, 1975.

STREET, K. W.; MARK, H.B.; VASIREDDY, S. LARUE-FILIO, R. A., ANDERSON, C. W., FULLER, M. P. e SIMON. S. J. Cadmium(II)-exchanged zeolite as a solid sorbent for the preconcentration and determination of a atmospheric hydrogen-sulfide. 2. Specroscopic techniques. **Appl. Spectrosc.**, v. 39, n. 1, p. 68-72, 1985.

TSUZUKI, T., McCORMICK, P.G. Mechanochemical Synthesis of Ultrafine Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Powder. In: THE INTERNATIONAL RARE EARTH RESEARCH CONFERENCE, [S.l.:s.n.], Oct. 25-30, 1998. **Proceedings...**

TSUZUKI, T.; DING, J. e McCORMICK, P.G. Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles. **Physica**, v. B 239, n. 3-4, p. 378-387, Aug. 1997.

TUKHATAEV, R.K., GAVRILOV, A.L., SAVELJEVA, Z.A., LARIONOV, S.V. e BOLDYREV, V.V. The effect of nitrogen pressure on the synthesis of CdS from [Cd(NH<sub>2</sub>C(S)NHNH<sub>2</sub>)(2)](NO<sub>3</sub>)(2) complex compound using combustion method. **J. Mat. Syn. Proc.**, v. 7, n. 1, p. 19-22, 1999.

WOLD, A. e DWIGHT, K. **Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides**. New York:[s.n.], 1993. p. 171-221.

YATIRAJAN, V., AHUJA, U. e KAKKAR, L. R. Use of sulphide precipitation in separation and determination of molybdenum(V). **Talanta**, v. 23, p. 819-822, 1976.



***Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares***  
**Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica**  
**Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000**  
**Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148**  
**SÃO PAULO - São Paulo - Brasil**  
**[http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)**

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.