



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, 21/10/1966- São Luís-MA
Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia – CCSST
Coordenação do Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



JOÃO GOMES DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE SAIS DUPLOS SULFATADOS PARA USO
EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS**

Imperatriz – MA, 2022

JOÃO GOMES DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FISICO-QUÍMICAS DE SAIS DUPLOS SULFATADOS PARA USO
EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS**

Exame de defesa da tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz – MA, 2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Oliveira Neto, João Gomes de.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE SAIS DUPLOS SULFATADOS PARA USO EM
DISPOSITIVOS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS / João Gomes de
Oliveira Neto. - 2022.

228 p.

Orientador(a): Adenilson Oliveira dos Santos.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência
dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão,
Imperatriz, 2022.

1. Cálculos DFT. 2. Crescimento de cristais. 3.
Propriedades físico-químicas. 4. Sais de Kröhnkite. 5.
Sais de Tutton. I. Santos, Adenilson Oliveira dos. II.
Título.

JOÃO GOMES DE OLIVEIRA NETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FISICO-QUÍMICAS DE SAIS DUPLOS SULFATADOS PARA USO
EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS**

Exame de defesa da tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra
Aprovado em: 03 / 10 / 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa
Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. Gilberto Saraiva Dantas
Universidade Estadual do Ceará

Prof. Dr. Filipe Miguel Borges Amaral
Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Coimbra

*Aos meus pais,
Francisco Germano de Oliveira e Maria das Graças Inácio Clemente
por serem meus exemplos de resiliência e garra,
e ao meu irmão caçula, Fabrício Clemente de Oliveira
por sempre acreditar em meu potencial e
ser a melhor pessoa do mundo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter iluminado toda a minha trajetória da pós-graduação até o presente momento e pelo seu amor incondicional que sempre me dar forças para continuar firme.

A minha família, em específico pai, mãe e irmão caçula, por sempre terem me apoiado desde o início dos meus estudos e por me ajudarem em todas as esferas da vida.

Ao meu orientador prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, por mais uma vez ter me concedido a oportunidade de ser seu orientando e por contribuir significativamente para o meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal. Sou grato também por me introduzir nas mais diversas colaborações científicas e por seus diálogos baseados em sua experiência. Além disso, agradeço por sua amizade, ensinamentos e por todas as vezes que confiou em mim para o desenvolvimento de alguma pesquisa ou para ajudar alguém.

Ao prof. Dr. Rossano Lang, por contribuir exorbitantemente para o desenvolvimento desta tese e pelos seus ensinamentos. Muito obrigado também pelas reuniões, tempo gasto, conversas, amizade e conselhos.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), por toda a vivência acadêmica e experiências compartilhadas. Em especial ao prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa por ter me orientado em quase todos os trabalhos acadêmicos e por compartilhar ideias sobre novos materiais comigo. Agradeço também por seus ensinamentos e amizade. Agradeço ainda, ao prof. Dr. Mateus Lage, por desenvolver vários trabalhos comigo e me ensinar bastante sobre estudos computacionais e ao prof. Dr. José Gadelha por ter me ajudado bastante nesse ramo da química computacional.

Aos profs. Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo e Dr. Laécio Nobre de Macêdo, por todas as lições, ensinamentos e momentos de interação acontecidos. Além da amizade e pela oportunidade de aceitarem trabalhar comigo em variados projetos.

A todos os discentes do PPGCM-UFMA que contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico que fizeram/fazem parte dos laboratórios: LCM, LEOF, LER, LMM, LAT, LCA e LABFARMA. Sou bastante grato a todos pelos momentos vivenciados até aqui. Em especial, Jéssica Rodrigues, Jéssica França, Natacya Dantas, Floriano Guimarães, Thais Araujo, Henrique Queiroz e Raychiman Santana.

Aos meus colegas que realizaram as disciplinas acadêmicas comigo, pelos momentos de estudos e descontração. Em especial ao Jhonatam Carvalho, por ter me ajudado bastante e por colaborar comigo nas pesquisas.

A todos os membros que fazem/fizeram parte do laboratório de difração de raios X (PPGCM-UFMA), por tantas vivências, companheirismo e serviços prestados. Em especial, Danilo Zavarize, Jardel Bruno, Jailton Romão, Ian Reis, Kamila Abreu, Jayson Cabral, Ana Beatriz, Jade Lorena, Walajhone Oliveira e Jacivan Marques. Vocês tornaram tudo mais simples, muito obrigado.

Aos servidores e funcionários do PPGMA e da UFMA, por sempre nos ajudarem. Em especial a Dona Antônia, pelo carinho e serviço prestado.

Ao meu amigo Otávio Cândido da Silva Neto, por todo o companheirismo, parceria, paciência, ensinamentos e incentivos. Você foi uma peça fundamental neste processo, obrigado por tudo.

Ao meu amigo Douglas Gonçalves, por me incentivar e acreditar no meu potencial sempre.

A todas as amigadas que construí na cidade de Imperatriz – MA.

Aos órgãos de fomento brasileiro CNPQ, CAPES, FAPEMA, as universidades juntamente com seus laboratórios UEMASUL, IFMA, UFPA e UNIFESP, pelo auxílio financeiro e pelas medidas realizadas, respectivamente.

*O Senhor sabe exatamente o que é melhor
pra mim.*

*E mesmo que eu não entenda o Seu caminho,
eu confio.*

— Thalles Roberto

RESUMO

Nos últimos anos, a cristalização de sais duplos sulfatados vem ganhando destaque nas áreas de ciência e engenharia dos materiais. Tal fato ocorre, devido as propriedades estruturais, térmicas e ópticas que estes sistemas apresentam, que são inerentes a composição química escolhida para a obtenção destes sistemas e que são de grande interesse para as indústrias que desenvolvem dispositivos ópticos e termoquímicos. A partir desta motivação, esta tese teve como objetivo principal a síntese, caracterização e estudos computacionais de cristais sulfatados obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente. Dentre os materiais sintetizados, alguns apresentam caráter inédito, enquanto outros já possuem determinação estrutural, entretanto, não existem estudos sobre suas propriedades físico-químicas. As amostras aqui produzidas, fazem parte das famílias cristalográficas Kröhnkite e sais de Tutton, na qual exibem estruturas inorgânicas formadas a partir de dois cátions (monovalente e bivalente) que realizam ligações químicas na rede cristalina com moléculas de água e moléculas de sulfato. Em resumo, as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, térmicas e ópticas foram caracterizadas por uma gama de técnicas de caracterização, tais como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção molecular e de fotoluminescência, dentre outras. Além disso, estudos teóricos foram conduzidos para fornecer maior validade aos resultados experimentais, por meio de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), superfícies de Hirshfeld e vazios da rede cristalina. Algumas ferramentas adicionais, tais como diagrama de Tanabe-Sugano, mapa do potencial eletrostático, grau de cristalinidade, solubilidade e coeficiente de dilatação térmica, também foram introduzidas nos estudos para esclarecer alguns fenômenos físico-químicos. Importante destacar também que, experimentos baseados em condições de altas temperaturas foram realizados por meio de DRX e espectroscopia Raman, na qual foi possível identificar e determinar novas estruturas cristalinas associadas aos processos de transformações e transições de fase. Complementarmente, um estudo envolvendo a adição de impurezas em uma matriz sulfatada foi elaborado para verificar as distorções causadas por agentes externos. Por fim, os dados alcançados sugerem que os cristais crescidos são candidatos promissores a serem utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos e em sistemas para armazenamento de energia termoquímica.

Palavras-chave: Crescimento de cristais; Sais de Kröhnkite; Sais de Tutton; Propriedades físico-químicas; Cálculos DFT; Transformações e transições de fase;

ABSTRACT

In recent years, the crystallization of sulfated double salts has gained prominence in the materials science and engineering field. This fact occurs due to the structural, thermal, and optical properties that these systems present, which are inherent to the chemical composition chosen to obtain these materials and which are of great interest to industries that develop optical and thermochemical devices. From this motivation, this work had as main objective the synthesis, characterization and computational studies of sulfated crystals obtained by the solvent slow evaporation method. Among the produced samples, some have an unprecedented character, while others already have structural determination, however, there are no studies on their physicochemical properties reported in literature. The salts synthesized here are part of the Kröhnkite and Tutton salt crystallographic families, in which they exhibit inorganic structures formed from two cations (monovalent and bivalent) that perform chemical bonds in the crystal lattice with water and sulfate molecules. In summary, the structural, morphological, vibrational, thermal, and optical properties were characterized by a range of characterization techniques, such as X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, molecular absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, among others. In addition, theoretical studies were conducted to provide greater validity to the experimental results, through calculations based on density functional theory (DFT), Hirshfeld surfaces, and crystal voids. Some additional tools, as the Tanabe-Sugano diagram, electrostatic potential map, crystallinity degree, solubility, and thermal expansion coefficient, were also introduced in the studies to clarify some physicochemical phenomena. It is also important to highlight that experiments based on temperature high conditions were performed using XRD and Raman spectroscopy, in which it was possible to identify and determine new crystalline structures associated with transformations and phase transitions processes. In a complementary way, a study involving the incorporation of impurities in a sulfated matrix was designed to verify the distortions caused by external agents. Finally, the obtained data suggest that the grown crystals are promising candidates to be used in the development of optical devices and in thermochemical energy storage systems.

Keywords: Crystals growth; Kröhnkite salts; Tutton salts; Physicochemical properties; DFT calculations; Phase transformations and transitions.

ATIVIDADES REALIZADAS A TESE *

* As atividades aqui apresentadas são referentes apenas aos trabalhos relacionados ao tema da tese. As demais produções realizadas ao longo do doutorado estão citadas no material suplementar.

• Artigos publicados:

- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. LANG, R. RODRIGUES, J. A. O. GUTIÉRREZ, C. E. O. MURILLO, M. A. R. SOUSA, F. F. SILVA FILHO, J. G. SANTOS, A. O. **Kröhnkite-type $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ double salt: Synthesis, structure, and properties.** *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 1, p. 8195-8210, 2022.
- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. LOPES, J. B. O. LIMA, A. D. S. G. SOUSA, M. L. LAGE, M. R. STOYANOV, S. R. LANG, R. SANTOS, A. O. **Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(NH_4)_2Mn_{1-x}Zn_x(SO_4)_2(H_2O)_6$ Tutton salt.** *Journal of Molecular Modeling*, v. 28, n. 341, p.1-14, 2022.

• Patentes depositadas:

- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. REIS, I. F. S. SILVA NETO, O. C. RODRIGUES, J. A. O. VIANA, J. R. ABREU, K. R. OLIVEIRA, R. R. S. C. DIAS, A. L. SANTOS, A. O. **Sal de Tutton $K_2[Cu^{2+}(SO_4)_2(H_2O)_6]$ dopado com Sm_2O_3 e seu uso.** INPI – UFMA, 04/05/2020.
- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA, G. L. QUEIROZ, L. H. S. FRANÇA, J. K. P. STEIMACHER, A. PEDROCHI, F. CARVALHO, J. O. SANTOS, A. O. **Sais de Tutton luminescentes do tipo $K_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$ dopados com íons lantanídeos (Sm, Dy e Tb) para uso em sistemas ópticos emissores de luz visível.** INPI – UFMA, 15/06/2020.
- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA NETO, O. C. RAMOS, M. C. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. **Sólido cristalino inorgânico contendo íons Cr^{3+} e seu uso.** INPI – UFMA, 15/03/2021.

• Patentes submetidas:

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. CARVALHO, J. O. RODRIGUES, J. A. O. PEREIRA, W. O. LOPES, J. B. O. LANG, R. C. SOUSA, F. F. SANTOS, A. O. Obtenção do sal duplo $[(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ e seu uso.** INPI – UFMA, UFPA e UNIFESP.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. SANTOS, A. O. LANG, R. C. AYALA, A. P. Cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ para tecnologia cego-solar.** INPI – UFMA, UNIFESP e UFC.

✚ Participação em eventos científicos:

- ✚ **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú – 22 a 26 de outubro de 2019.
- ✚ **59º Congresso Brasileiro de Química**, João Pessoa – 5 a 8 de novembro de 2019.

✚ Resumos publicados em anais de congresso:

- ✚ LIMA, A. D. S. G. VIANA, J. R. LANG, R. SANTOS, A. O. LAGE, M. R. **OLIVEIRA NETO, J. G. STOYANOV, S. R.** DFT studies and Hirshfeld analysis of a new Tutton salt crystal. **Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2021**, online.
- ✚ LOPES, J. B. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** VIANA, J. R. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. LANG, R. Growth, structural and thermal properties of $((\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x}))_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($x = 0.0, 0.5$, and 1.0) Tutton salts. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. VIANA, J. R. ABREU, K. R. PEREIRA, W. O. LANG, R. SANTOS, A. O.** Influence of $\text{Sm}(\text{SO}_3)_3$ and DyCl_3 impurities on the structural and optical properties of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ LOPES, J. B. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** VIANA, J. R. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. LANG, R. Studies of phase transformation of $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. MOREIRA, A. B. N. VIANA, J. R. SOUSA, F. F. LANG, R. SANTOS, A. O.** Phase transitions of $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt as a function of temperature. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.

- ✚ MARQUES, J. V. OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. VIANA, J. R. SANTOS, J. C. SANTOS, A. O. LANG, R. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystals: Synthesis, structural, thermal, and vibrational properties. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.

✚ **Trabalhos completos publicados:**

- ✚ LOPES, J. B. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. LANG, R. Crescimento e caracterização estrutural de sais de Tutton $((\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x}))_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($X = 0, 0,5, 1$). **2º International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, São Luiz, 2021.

✚ **Apresentação de trabalhos:**

- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. CARVALHO, J. O. SOUSA, M. L. PEREIRA, W. O. LANG, R. SANTOS, A. O. Growth, structure solution and spectroscopic study of a new $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt for adjustable yellow-orange light emission. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. LANG, R. SANTOS, A. O. Growth and study of temperature-induced phase transformation in $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.

✚ **Estruturas cristalinas depositadas:**

- ✚ OLIVEIRA NETO, J. G. SOUSA, M. L. RODRIGUES, J. A. O. CARVALHO, J. O. SOUSA, F. F. LANG, R. SANTOS, A. O. **CSD 2104098**, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt – *Experimental Crystal Structure Determination*, 2021-2022.

LISTA DE IMAGENS

Capítulo 2

Figura 1 – Célula unitária em três dimensões com a representação dos parâmetros cristalográficos.....	36
Figura 2 – As redes de Bravais associadas aos sistemas cristalinos.....	38
Figura 3 - (a) Plano cristalográfico com os índices de Miller: $h=1$, $k=2$, $l=2$. (b) Relação entre os eixos cristalográficos das redes física e recíproca em um sistema monoclinico.....	40
Figura 4 – Célula unitária de um sal duplo do tipo $A_nM(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$ pertinente a família Kröhnkite.....	43
Figura 5 – (a) Célula unitária representativa de um sal de Tutton. (b) Alfred E. H. Tutton.....	46
Figura 6 - Descrição experimental de um cristal sendo utilizado como filtro de luz para transportes aeroespaciais.....	47
Figura 7 – Tipos de nucleação para fases sólidas cristalinas obtidas pelo método de solução.....	50
Figura 8 – Representação esquemática do diagrama de Ostwald-Miers para um sistema solvente/soluto.....	51
Figura 9 – Diferentes tipos de ondas em seus respectivos comprimentos de onda em metros. IR: infravermelho, Vis: visível, UV: ultravioleta.....	53
Figura 10 – Esquema representativo de um tubo de raios X em funcionamento.....	54
Figura 11 – Representação da difração de raios X por meio de um monocristal.....	55
Figura 12 – Movimentos vibracionais moleculares.....	61
Figura 13 – Espalhamento Rayleigh e efeito Raman juntamente com suas relações de intensidade.....	63
Figura 14 – Perdas por reflexão e espalhamento com uma amostra contida em uma célula de vidro representativa.....	65
Figura 15 – Esquema representativo de um instrumento de absorção molecular UV-Vis com feixe duplo.....	67
Figura 16 – Estados eletrônicos do spin das moléculas.....	68
Figura 17 – Diagrama representativo de níveis de energia para um sistema fotoluminescente. As duas linhas verdes à esquerda representam o primeiro e o segundo	

estados eletrônicos singleto e a linha a direita a energia do primeiro estado eletrônico tripleto.....	69
Figura 18 – Espectro óptico representativo de fotoluminescência sob regime de excitação e emissão para um cristal hipotético contendo impurezas de Eu^{3+}	71
Figura 19 – Esquema representativo da técnica de caracterização TG.....	72
Figura 20 – Esquema ilustrativo da aparelhagem experimental de DSC por (a) compensação de potência e (b) fluxo de calor.....	76
Figura 21 – Representação da curva DTA/DSC de um material hipotético.....	77

Capítulo 3

Figura 1 – Fotografia do cristal pertinente ao sal duplo $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.....	101
Figura 2 – (a) Padrão de DRXP refinado pelo método Rietveld para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, sob condições ambiente. (b) Célula unitária do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ ao longo do eixo <i>b</i> com ligações de hidrogênio. (c) Supercélula (2 x 2 x 2) paralela às cadeias Kröhnkite $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	101
Figura 3 – (a) Imagem MEV de um cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. In set: micrografia MEV ampliada de uma área selecionada do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. (b) Espectro de análise elementar EDX.....	102
Figura 4 – (a) Imagem MET com baixa ampliação mostrando a morfologia de cristais $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob a forma de pó. (b) Imagem MET com alta resolução de um grão cristalino apresentando os danos causados diante da exposição do feixe de elétrons. (c) Imagem MET com alta resolução próximo a borda de um grão de $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. (d) Padrão de difração de elétrons da área selecionada indicando uma fase triclinica.....	103
Figura 5 – Termogramas de TG-DTA pertinente ao do sal duplo $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	104
Figura 6 – Espectro de FT-IR referente ao cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob a forma de pó no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}	107
Figura 7 – Espectro experimental Raman do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob forma de pó, compreendido nas seguintes faixas espectrais: (a) 50–350 cm^{-1} , (b) 350–1250 cm^{-1} e (c) 2550–3650 cm^{-1}	109
Figura 8 – (a) Espectro de absorvância UV-Vis pertinente ao sal duplo $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. (b) Espectro de transmitância óptica. In set: coeficiente de absorção em função da energia de fóton.....	111

Figura 9 – Diagrama T-S para a configuração eletrônica d5 em um campo cristalino octaédrico.....	112
Figura 10 – (a) Espectros de fluorescência nos regimes de emissão e excitação. (b) Ilustração esquemática de possíveis mecanismos de excitação, emissão e processos de transferência de carga para estados eletrônicos dos íons Mn^{2+} . BV - Banda de valência. BC - Banda de condução. (c) Coordenadas de cromaticidade CIE e TCC para emissões verde-amarelo e laranja no cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$	114
Figura 11 – Espectros de absorbância óptica UV-Vis do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e da solução $MnSH_2O_5 + ad$	116
Figura 12 – Diagrama T-S em uma região de interesse para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e a solução de $MnSH_2O_5 + ad$	118

Capítulo 4

Figura 1 – Imagem das amostras $NMn_{1-x}Zn_xSOH$ obtidas pelo método de evaporação lenta do solvente visualizadas sob a forma de cristais e pó com diferentes razões molares de Mn e Zn.....	133
Figura 2 – Padrões de DRXP dos cristais $NMn_{1-x}Zn_xSOH$ na faixa angular de 0 – 50 °, 2 θ . In set: Efeito de deslocamento observado nos picos de difração dos cristais $NMn_{1-x}Zn_xSOH$ (13,5 a 15,5 °, 2 θ).....	135
Figura 3 – Padrões de DRXP refinados pelo método Rietveld dos cristais $NMn_{1-x}Zn_xSOH$ em condições ambiente.....	136
Figura 4 – (a) Estrutura molecular do sal de Tutton misto $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$. (b) Célula unitária do sal de Tutton misto $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$. (c) Diagrama ORTEP da estrutura resolvida $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$ com nível de probabilidade de 50 % para os elipsóides térmicos.....	137
Figura 5 – Superfícies de Hirshfeld dos sais de Tutton mapeada de acordo com a d_{norm} : (a) $NMn_{1,0}Zn_{0,0}SOH$, (e) $NMn_{0,0}Zn_{1,0}SOH$ e (i) $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$; gráficos 2D-fingerprint completos dos sais de Tutton: (b) $NMn_{1,0}Zn_{0,0}SOH$, (f) $NMn_{0,0}Zn_{1,0}SOH$ e (j) $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$; Interações $H\cdots O/O\cdots H$ observadas no gráfico 2D-fingerprint pertinente aos sais de Tutton: (c) $NMn_{1,0}Zn_{0,0}SOH$, (g) $NMn_{0,0}Zn_{1,0}SOH$ e (k) $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$; Interações $H\cdots H$ observadas no gráfico 2D-fingerprint pertinente aos sais de Tutton: (d) $NMn_{1,0}Zn_{0,0}SOH$, (h) $NMn_{0,0}Zn_{1,0}SOH$ e (l) $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$	139

Figura 6 – Centros vazios visualizados ao longo do eixo b das células unitárias referente aos sais de Tutton (a) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (b) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (c) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$141

Figura 7 – Cargas atômicas parciais dos complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto. (c) Densidade de spin do estado fundamental sexteto para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Potenciais eletrostáticos mapeados na superfície de densidade eletrônica e valores selecionados dos complexos: (d) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (e) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto.....144

Figura 8 – Orbitais moleculares HOMO e LUMO do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, assim como α e β HOMO e LUMO do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental 6.....146

Capítulo 5

Figura 1 – Imagem do cristal KZnSOH160

Figura 2 – Padrão de DRXP para o cristal KZnSOH refinado pelo método em condições ambiente. In set: célula unitária monoclinica do sal de Tutton KZnSOH apresentada nos eixos *abc* mostrando as ligações de hidrogênio formadas entre os fragmentos moleculares.....161

Figura 3 – (a) Estrutura de banda do sal de Tutton KZnSOH . (b) Densidade de estados parciais calculada mostrando a contribuição dos orbitais em torno da região do bandgap óptico.....163

Figura 4 – Espectro experimental e calculado para o cristal KZnSOH : (a) IR e (b) Raman.....166

Figura 5 – Termogramas de TG-DTA para o cristal KZnSOH169

Figura 6 – (a) Mapa 2D das intensidades de difração em função da temperatura. (b) Padrão DRXP da estrutura $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ em 350 K refinado pelo método Rietveld. (c) Padrão DRXP da estrutura $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ em 375 K refinado pelo método Le Bail. (d) Padrão DRXP da estrutura $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$ parcialmente amorfa em 458 K. (e) Padrão DRXP da estrutura $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$ em 583 K refinado pelo método Rietveld.....170

Figura 7 – Padrão DRXP da fase dihidratada $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrada a 375 K neste estudo juntamente com o padrão DRXP anexado ao arquivo 00-017-0482 para a mesma estrutura.....171

Figura 8 – Grau de cristalinidade avaliado em função dos padrões DRXP na faixa de temperatura entre 360 e 623 K.....	172
Figura 9 – Coeficientes de expansão térmica na fase monoclinica (P2 ₁ /a) do cristal KZnSOH.....	173
Figura 10 – (a) Espectros Raman do cristal KZnSOH em altas temperaturas na região espectral de 50 a 950 cm ⁻¹ , e (b)-(f) gráficos de número de onda versus temperatura para o intervalo de 50 - 950 cm ⁻¹	175
Figura 11 – (a) Espectros Raman dos cristais KZnSOH na região espectral de 950–1200 cm ⁻¹ . <i>In set</i> : modos de baixa intensidade localizados em aproximadamente 1050 a 1200 cm ⁻¹ . (b) e (c) gráficos de números de onda versus temperatura para esta faixa de temperatura.....	176
Figura 12 – (a) Espectros Raman dos cristais KZnSOH na região espectral de 2900–3600 cm ⁻¹ . (b) Deconvolução gaussiana da banda Raman localizada na faixa espectral entre 2800 e 3600 cm ⁻¹ . (c) Gráfico de números de onda versus temperatura para esta faixa de temperatura.....	178
Figura 13 – Comportamento dos modos de estiramento da unidade SO ₄ ²⁻ sob aquecimento pertencente aos cristais de K ₂ Zn(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆	179
Figura 14 – LMA em função da temperatura para os modos de estiramento do SO ₄ ²⁻	180

Capítulo 6

Figura 1 – Imagem dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy obtidos após nucleação da fase sólida.....	192
Figura 2 - Curvas de solubilidade obtidas por meio do método politérmico para as amostras KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy, na faixa de temperatura entre 30 e 50 °C..	193
Figura 3 – Padrões DRXP refinados pelo método Rietveld em condições de temperatura e pressão ambiente para os cristais KNSH, KNSH:Dy e KNSH:Sm.....	194
Figura 4 – Projeção da célula unitária visualizada em dois eixos para o cristal KNSH com isosuperfícies de densidade eletrônica demarcando os espaços vazios da estrutura.....	195
Figura 5 – (a) Projeção da célula unitária do cristal KNSH sob visualização do eixo <i>c</i> . (b) Supercélula 2 × 2 × 2 do cristal KNSH.....	197

Figura 6 – Espectros de FT-IR obtidos para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy sob a forma de pó.....	198
Figura 7 – Espectros de transmitância óptica dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	200
Figura 8 – Coeficiente de absorção em função da energia de fóton para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	202
Figura 9 – (a) Espectro de excitação para o cristal KNSH:Sm. (b) Espectro de emissão para o cristal KNSH:Sm. (c) Espectro de excitação para o cristal KNSH:Dy. (d) Espectro de emissão para o cristal KNSH:Dy.....	204
Figura 10 – Diagrama de cromaticidade CIE para os cristais KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	205
Figura 11 – Curvas TG-DTA para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	206

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 – Operações e elementos de simetria.....	35
Tabela 2 – Características físicas dos sete sistemas cristalinos.....	37
Tabela 3 – Grupos pontuais e espaciais associados às classes cristalográficas pertinentes aos sistemas monoclinico e triclínico.....	41
Tabela 4 – Algumas características dos diferentes tipos de métodos para síntese de cristais.....	49
Tabela 5 – Dispositivos, funcionalidades e exemplos de componentes que pertencem a um espectrofotômetro moderno de absorção molecular na região UV-Vis.....	66
Tabela 6 – Conjuntos de processos de desativação do estado excitado que podem afetar o sinal de fluorescência.....	70
Tabela 7 – Resumo das contribuições de alguns pesquisadores entre os anos de 1907 e 1964 para a construção e aprimoramento do analisador termogravimétrico.....	72
Tabela 8 – Eventos térmicos associados aos diferentes tipos de energia.....	76

Capítulo 3

Tabela 1 – Modos normais do sal duplo triclínico $K_2MnS_2H_4O_{10}$ em $k=0$. As representações irredutíveis (Irrep.) são indicadas, bem como os modos ativos no infravermelho e Raman.....	105
Tabela 2 – Análise dos modos vibracionais para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ via cálculos DFPT: número de onda calculado (ω_{cal}), modos experimentais Raman (ω_R), modos experimentais IR (ω_{IR}), representações irredutíveis (Irred.), e possíveis atribuições..	108
Tabela 3 – Dados experimentais do espectro de absorbância referente aos íons Mn^{2+} no cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e em $MnSH_2O_5$ solubilizado em água deionizada (ad). Para as atribuições das transições eletrônicas, foi utilizado o diagrama T-S (Figura 9) para a configuração eletrônica d^5	110
Tabela 4 – Dados espectroscópicos obtidos a partir de absorbância óptica e do diagrama T-S de íons Mn^{2+} em um cristal de $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e em solução de $MnSH_2O_5$ + ad.....	118

Capítulo 4

Tabela 1 – Razões molares e quantidades dos reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ utilizados durante o preparo das soluções precursoras dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$	130
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas das soluções e dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$	134
Tabela 3 – Parâmetros estruturais da célula unitária dos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ obtidos a partir do método Rietveld.....	135
Tabela 4 – Parâmetros geométricos observados na estrutura resolvida do sal de Tutton misto $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$	137
Tabela 5 – Principais ligações de hidrogênio observados no cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ com estrutura resolvida, considerando os contatos menores que a soma dos raios de van der Waals.....	138
Tabela 6 – Energia livre de Gibbs (ΔG^{298}), entalpia (ΔH) e energia eletrônica corrigida pelo fator ZPVE (ΔE_{ZPVE}) para os íons metálicos, ligantes e complexos, em Hatree..	142
Tabela 7 – Energia livre de Gibbs de coordenação ($\Delta_{\text{coord}}G^{298}$), entalpia ($\Delta_{\text{coord}}H$) e energia eletrônica corrigida por ZPVE ($\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}}$) dos complexos, em kcal/mol....	143
Tabela 8 – Propriedades geométricas e eletrônicas selecionadas dos complexos $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental quarteto e sexteto. $q(\text{O})$ = carga Mulliken do átomo de oxigênio da água; $\rho_s(\text{O})$ = densidade de spin do átomo de oxigênio da água.....	145

Capítulo 5

Tabela 1 – Modos normais Raman e IR do sal de Tutton KZnSOH juntamente com as representações irredutíveis (Irrep.). S= Sim. N= Não.....	164
Tabela 2 – Análise dos modos vibracionais para o sal de Tutton KZnSOH : ω_{cal} – número de onda calculado, ω_{R} – modo Raman experimental, ω_{IR} – modo IR experimental, Irrep – representação irredutível e designação.....	167
Tabela 3 – Números de onda das bandas experimentais associadas aos coeficientes de temperatura obtidos pelo ajuste linear e não linear.....	177
Tabela 4 – Coeficientes de largura a meia altura dos modos de estiramento da unidade SO_4^{2-}	180

Capítulo 6

Tabela 1 – Valores dos compostos de partida em % e g utilizados para a síntese dos sais de Tutton $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$ individual e contendo impurezas de terras raras..	190
Tabela 2 – Parâmetros estruturais extraídos a partir do método de refinamento Rietveld para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	196
Tabela 3 – Modos IR ativos para os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy com suas respectivas atribuições baseadas em trabalhos previamente reportados na literatura [13,14,16,26-28].....	199
Tabela 4 – Parâmetros térmicos obtidos da curva TG-DTA para o cristal KNSH crescido de diferentes formas.....	206
Tabela 5 – Propriedades térmicas dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	207
Tabela 6 – Atribuição dos eventos endotérmicos e exotérmicos dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.....	207

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL.....	28
Referências.....	30
2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 – Fundamentos da cristalografia.....	33
2.1.1 – O conceito de cristal e a rede cristalina.....	33
2.1.2 – Espaço físico e recíproco.....	38
2.1.3 – Os sistemas monoclinicos e triclínicos.....	39
2.1.4 – Cristais sulfatados.....	40
2.1.4.1 – Sais de Kröhnkite.....	41
2.1.4.2 – Sais de Tutton.....	43
2.1.5 – O uso de sais duplos sulfatados no desenvolvimento de materiais modernos.....	45
2.1.6 – Métodos para crescimento de cristais.....	47
2.2 – Técnicas de caracterização.....	51
2.2.1 – Análises espectroscópicas.....	51
2.2.1.1 – Difração de raios X.....	52
2.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura.....	57
2.2.1.3 – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)...	59
2.2.1.4 – Espectroscopia Raman.....	61
2.2.1.5 – Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta-Visível.....	63
2.2.1.6 – Espectroscopia de fluorescência.....	66
2.2.2 – Análises térmicas.....	70
2.2.2.1 – TG.....	71
2.2.2.2 – DTA e DSC.....	74
2.3 – Química computacional.....	77
2.3.1 – Modelagem computacional.....	77
Referências.....	81

3. CAPÍTULO 3 – TRABALHO 1.....	92
Resumo.....	93
Palavras-chave.....	93
1. Introdução.....	94
2. Materiais e métodos.....	95
2.1 Processo de síntese.....	95
2.2 Técnicas de caracterização.....	96
2.2.1 Difração de raios X no pó (DRXP).....	96
2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	96
2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	97
2.2.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	97
2.2.5 FT-IR.....	97
2.2.6 Espectroscopia Raman.....	97
2.2.7 Espectroscopia de absorbância/transmitância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	98
2.2.8 Espectroscopia de fotoluminescência.....	98
2.3 Cálculos computacionais.....	98
3. Resultados e discussão.....	99
3.1 DRXP e refinamento Rietveld.....	100
3.2 MEV e EDS.....	101
3.3 MET.....	102
3.4 Análises térmicas.....	103
3.5 Teoria de grupos.....	104
3.6 Espectroscopia FT-IR.....	105
3.7 Espectroscopia Raman.....	107
3.8 Espectroscopia óptica.....	109
3.9 Espectroscopia de fotoluminescência.....	112
4. Conclusões.....	117
5. Perspectivas.....	118
Agradecimentos.....	119
Referências.....	119

4. CAPÍTULO 4 – TRABALHO 2.....	125
Resumo.....	126
Palavras-chave.....	126
1. Introdução.....	127
2. Materiais e métodos.....	128
2.1 Crescimento de cristais.....	128
2.2 Caracterização estrutural.....	129
2.3 Superfície de Hirshfeld e vazios.....	130
2.4 Estudos computacionais.....	131
3. Resultados e discussão.....	132
3.1 Obtenção dos cristais	132
3.2 DRXP e solução de estrutura.....	133
3.3 Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos 2D-fingerprint.....	137
3.4 Vazios da rede cristalina.....	139
3.5 Estudo dos compostos de coordenação.....	141
4. Conclusões.....	146
5. Perspectivas.....	147
Agradecimentos.....	147
Referências.....	148
 5. CAPÍTULO 5 – TRABALHO 3.....	 153
Resumo.....	154
Palavras-chave.....	154
1. Introdução.....	155
2. Materiais e métodos.....	156
2.1 Síntese dos cristais <i>KZnSOH</i>	156
2.2 Técnicas de caracterização.....	157
2.3 Cálculos <i>DFT</i>	158
3. Resultados e discussão.....	159
3.1 Crescimento do cristal <i>KZnSOH</i>	159
3.2 DRXP em condições ambiente.....	159
3.3 Propriedades eletrônicas via cálculos <i>DFT</i>	161

3.4 Análise vibracional em condições ambiente.....	162
3.5 Análises térmicas.....	167
3.6 DRXP em função da variação de temperatura.....	168
3.7 Coeficiente de expansão térmica.....	172
3.8 Espectroscopia Raman em função da temperatura.....	173
4. Conclusões.....	179
5. Perspectivas.....	180
Agradecimentos.....	180
Referências.....	180
6. CAPÍTULO 6 – TRABALHO 4.....	185
Resumo.....	186
Palavras-chave.....	186
1. Introdução.....	187
2. Materiais e métodos.....	188
2.1 Síntese dos sais de Tutton	188
2.2 Técnicas de caracterização.....	189
3. Resultados e Discussão.....	190
3.1 Obtenção dos sais duplos.....	190
3.2 Solubilidade em função da temperatura.....	192
3.3 Análise estrutural via DRXP.....	193
3.4 Estudo vibracional por FT-IR.....	196
3.5 Espectros de transmissão óptica.....	198
3.6 Determinação do bandgap eletrônico.....	200
3.7 Espectroscopia de fotoluminescência.....	201
3.7.1 KNSH:Sm.....	201
3.7.2 KNSH:Dy.....	202
3.8 Diagrama CIE.....	203
3.9 Análises térmicas.....	204
4. Conclusões.....	207
5. Perspectivas.....	208
Agradecimentos.....	208

Referências.....	208
-------------------------	------------

MATERIAL SUPLEMENTAR.....	214
----------------------------------	------------

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

Nas duas últimas décadas, a busca pela obtenção e caracterização de materiais cristalinos sulfatados têm gerado bastante atenção no meio científico, devido as suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas, que são de grande interesse para as indústrias que desenvolvem dispositivos optoeletrônicos. Entretanto, o alto custo e a dificuldade no processo de fabricação são fatores socioeconômicos que têm dificultado o gerenciamento deste processo [1,2].

Diante deste cenário, duas classes que vem ganhando destaque na engenharia de materiais são as dos sais de Kröhnkite e dos sais de Tutton. Estes sistemas pertencem a classes de sais duplos hidratados distintos e apresentam dois metais na forma catiônica monovalente e bivalente em sua estrutura [1,3,4]. Além disso, ambos podem ser cristalizados em matrizes sulfatadas e apresentar boa qualidade óptica que é dependente do método de síntese adotado. Tal fato, juntamente com suas propriedades físicas e químicas são de grande relevância para o desenvolvimento de materiais modernos de alta tecnologia.

O interesse por esses sais está relacionado a finalidade de compreender os mecanismos de crescimento, transformações/transições de fase envolvidas com variação de calor, potencial tecnológico na área da óptica e da saúde, propriedade físico-químicas, dentre outros processos [5]. Estas características direcionam as aplicações destes cristais nos mais diversos ramos da ciência, tais como no desenvolvimento de: filtros de luz ultravioleta (UV), fotodetectores, dispositivos sentinela de fogo de espectros múltiplos, sistemas de alerta para aproximação de mísseis em aerotransportes, eletrodos para pilha de estado sólido, tecnologia cego-solar, sistemas de armazenamento de calor termoquímico, etc [6-8].

Mesmo com esta diversidade de aplicações, ainda existe uma grande escassez no que diz respeito aos aspectos estruturais dos sais de Kröhnkite e dos sais de Tutton. Os sais de Kröhnkite em condições ambiente podem cristalizar em simetria triclinica ($P\bar{1}$) ou monoclinica ($P2_1/c$, $C2/c$ e $C2/m$) e apresentam duas moléculas de água por fórmula química [9]. Enquanto os sais de Tutton formam uma família cristalográfica isomórfica hexahidratada e cristalizam no sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/a$ [10]. Ambos os cristais podem ser obtidos com transparência, morfologia e facetas bem

definidas, porém, a obtenção e a qualidade dessas amostras são dependentes da técnica de cristalização adotada.

A técnica mais viável economicamente para o crescimento desses tipos de cristais sulfatados é a de evaporação lenta do solvente, que consiste no preparo de uma solução aquosa contendo compostos perante uma razão molar, que é deixada para evaporação isotérmica do líquido da fase instável até o surgimento da fase sólida [11-12]. Este método além de apresentar baixo custo, viabiliza a obtenção de amostras com boa qualidade, superfícies isentas de grandes defeitos, transparência óptica, dentre outros aspectos. Tais características direcionam a aplicação desses sistemas cristalinos nas mais diversas áreas da ciência já mencionadas.

Neste cenário, tem-se o cristal de sulfato de níquel hexahidratado, α -NiSO₄(H₂O)₆, que foi considerado o composto pioneiro para emprego em filtros ópticos UV cego-solares [13]. Entretanto, a baixa temperatura de desidratação e a alta higroscopicidade são fatores que limitam seu uso. Tal fato, promoveu a busca por novos materiais que pudessem substituí-lo. Alguns sais duplos; sulfato de potássio e níquel hexahidratado, sulfato de amônio e cobalto hexahidratado, e sulfato de amônio e níquel-cobalto hexahidratado, além de apresentarem propriedades ópticas desejáveis, devido seus percentuais de transmitância em regiões específicas do espectro eletromagnético, apresentam estabilidade térmica considerável e baixo nível de higroscopia [14-16].

Motivados por esse contexto, este trabalho objetivou a síntese de sais duplos sulfatados inéditos, bem como alguns já reportados pela literatura pelo método de evaporação lenta do solvente, visando caracterizar as propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas, térmicas e ópticas. Além disso, cálculos computacionais foram empregues para suportar os dados experimentais e realizar uma análise apurada dos modos vibracionais, superfícies Hirshfeld, vazios da rede cristalina, dentre outras características. Complementarmente, transformações e transições de fases pertinentes a alguns destes cristais foram estudadas sob condições extremas de temperatura, onde foi possível identificar e determinar novas fases cristalinas e parcialmente amorfas. Em suma, apresentamos novos resultados experimentais de sais já conhecidos e propomos inovações em cristais sulfatados pela formação de sais duplos funcionalizados e mistos.

A apresentação desta tese foi elaborada em cinco capítulos, apresentados da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta uma introdução geral dos diferentes tipos de materiais abordados nesta pesquisa, enquanto o capítulo 2 exibe uma revisão da literatura sobre os principais assuntos que direcionam este trabalho e está dividido em três subgrupos: (I) Fundamentos da cristalografia; (II) Técnicas de caracterização; e (III) Química computacional. Aqui serão abordados os principais conceitos de forma concisa para um melhor entendimento dos resultados obtidos nos demais capítulos.

O capítulo 3 descreve a síntese de um sal duplo tipo Kröhnkite já reportado pela literatura, com fórmula química $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_6$, onde foi realizado um estudo amplo sobre as propriedades físicas e químicas deste sistema. Além disso, cálculos teóricos foram empregues para análise apurada dos modos vibracionais. O diagrama de Tanabe – Sugano foi utilizado neste trabalho para esclarecimento das propriedades ópticas.

O capítulo 4 apresenta a síntese de um novo sal duplo tipo Tutton com fórmula geral $(NH_4)_2Mn_{0,5}Zn_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$, em que foi realizado um estudo estrutural detalhado por difração de raios X e ferramentas computacionais foram utilizadas para um melhor entendimento dos aspectos físicos deste cristal e das interações intermoleculares.

O capítulo 5 consiste em um estudo estrutural e vibracional associado a variações de temperatura para identificação e determinação de novas fases cristalinas do sal de Tutton individual $K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$, combinados com cálculos baseados na teoria do funcional da densidade.

O capítulo 6 trata da produção de dois novos sais de Tutton, pela introdução de impurezas ($DyCl_3$ e $Sm_2(SO_4)_3$) na matriz hospedeira $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$, na qual são realizadas análises estruturais, vibracionais, térmicas, ópticas e de solubilidade, para verificar as distorções causadas pelos compostos introduzidos na rede sulfatada.

Na seção do material suplementar, são mostradas as imagens dos equipamentos que foram utilizados para caracterizar todas as amostras do trabalho, bem como são apresentados os trabalhos desenvolvidos ao longo do doutorado.

Por fim, todos os resultados apresentados neste trabalho direcionam a aplicação dos sais duplos sulfatados para desenvolvimento de dispositivos ópticos modernos e sistemas de armazenamento de energia térmica.

Referências

- [1] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: Review and classification, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 435–443. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.9.435.22883>.
- [2] M.A. Augustyniak, A.E. Usachev, The host lattice influence on the Jahn-Teller effect of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex studied by EPR in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt crystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 4391–4400. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/22/310>.
- [3] S. Ghosh, A.H. Lima, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, A.A. Barbosa, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.F.C. Oliveira, W.G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst).* 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.
- [4] A. Souemti, I. Labidi, A. Megriche, Spectroscopic properties and conduction mechanism of $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{Sm}$: A multifunctional materials for optical and electrochemical applications, *Ceram. Int.* (2022) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.125>.
- [5] H. Ait Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A. El Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies, *Renew. Energy.* 162 (2020) 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [6] V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 585–609. <https://doi.org/10.1070/rcr4530>.
- [7] S. Ghosh, M. Oliveira, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *J. Cryst. Growth.* 487 (2018) 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2018.02.027>.
- [8] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd^{3+} -doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.033>.
- [9] M. Fleck, U. Kolitsch, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains. An update, *Zeitschrift Fur Krist.* 218 (2003) 553–567. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.8.553.20689>.

- [10] H. Marzougui, S. Attia-Essaies, D. Ben Hassen-Chehimi, Synthesis, thermal, XRD and spectroscopic studies characterization of Tutton salt $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Mg, Ni$), J. Mol. Struct. 1120 (2016) 234–238. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.040>.
- [11] S.N. Black, R.J. Davey, Crystallisation of amino acids, J. Cryst. Growth. 90 (1988) 136–144. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90308-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90308-9).
- [12] J.W. Mullin, Crystallization, 4th (1962) University of London.
- [13] H. Youping, S. Genbo, Y. Xianchun, L. Zhengdong, H. Bingrong, J. Rihong, Z. Qingran, Growth of α -nickel sulphate hexahydrate for ultraviolet filters, J. Cryst. Growth. 169 (1996) 193–195. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00310-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00310-7).
- [14] G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Wang, Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: A new ultraviolet light filter, J. Phys. D. Appl. Phys. 35 (2002) 2652–2655. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/20/327>.
- [15] Y. He, J. Chen, G. Su, X. Zhuang, G. Lee, R. Jiang, Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization, J. Cryst. Growth. 233 (2001) 809–812. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01564-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01564-0).
- [16] X. Zhuang, G. Su, Y. He, G. Zheng, Growth and characterisation of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light filters, Cryst. Res. Technol. 41 (2006) 1031–1035. <https://doi.org/10.1002/crat.200610716>.

2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Fundamentos da cristalografia

A cristalografia é uma ciência que classifica e descreve os sólidos cristalinos, em suas estruturas, formas e leis que são responsáveis pelo processo de nucleação [1]. Em outras palavras, é o estudo do conjunto de átomos periodicamente ordenados e distribuídos no espaço, formando uma rede tridimensional.

2.1.1 – O conceito de cristal e a rede cristalina

Pesquisas envolvendo o estado cristalino da matéria foram reportadas já no século XVIII, onde a morfologia dos cristais era explicada pela hipótese de que estes sistemas eram formados de blocos elementares [2]. Atualmente estas unidades são chamadas de células unitárias que são as menores porções compostas pelo agrupamento de átomos no espaço, repetidos em três direções [3].

Já no início do século XX, Max von Laue realizou experimentos de difração de raios X e observou que em temperaturas diferentes de zero Kelvin os cristais apresentam defeitos e podem exibir impurezas, não perdendo seu ordenamento estrutural [4]. Através destes estudos as estruturas cristalinas foram definidas como sistemas que apresentam ordenamento de longo alcance e simetria translacional, mesmo com a presença de imperfeições pontuais [5].

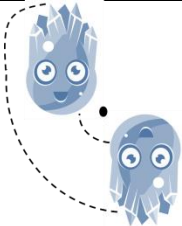
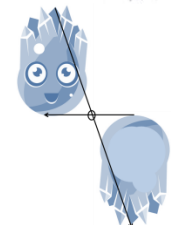
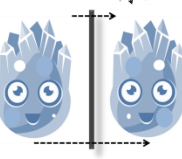
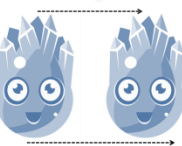
A simetria translacional, ou, simetria aberta, é essencial para a formação e compreensão de estruturas cristalinas, devido originar os grupos espaciais em um sistema cristalino, e pode ser definida como o “deslize” de uma molécula sobre uma reta imaginária, que mantém esta inalterada [6]. Além desta, existem também outras operações de simetria, a Tabela 1 detalha estas propriedades. Vale ressaltar que estas operações são caracterizadas por causar transformações simétricas e produzir apenas um objeto adicional [7].

Ao longo dos anos, as operações de simetria simplificaram o conteúdo e a forma dos sistemas cristalinos, visto que se a distribuição dos átomos em uma célula unitária é

conhecida, a estrutura completa do cristal pode ser reconstruída pela propagação desta porção ao longo de uma, duas ou três dimensões, produzindo um ordenamento estrutural a longo alcance [8].

O surgimento da ordem de longo alcance promove aos sólidos cristalinos dependência das propriedades macroscópicas em relação à direção, ou seja, anisotropia estrutural [5]. Entretanto, o grau de anisotropia é decorrente do tipo de simetria em uma estrutura cristalina.

Tabela 1 – Operações e elementos de simetria.

Operação de simetria	Representação geométrica	Elemento de simetria	Imagem ilustrativa
Rotação	Linha (eixo)	Eixo de rotação	
Inversão	Ponto (centro)	Centro de inversão	
Reflexão	Plano	Plano-espelho	
Translação	Vetor	Vetor de translação	

A estrutura cristalina pode ser associada à relação existente entre o conjunto de infinitos pontos que definem uma rede e o conjunto de átomos base que estão associados a cada ponto dessa rede [9]. Assim, a estrutura de um cristal é estabelecida pelo produto da rede cristalina pela base. Em que a rede é descrita por vetores lineares independentes ($\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$) que por sua vez, também são chamados de vetores de translação [10].

Quaisquer que seja o ponto de observação $\vec{r}$ na rede [5,11], o arranjo aparecerá igual em $\vec{r}'$, caso os vetores $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ estejam relacionados conforme a (1).

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1)$$

onde, os termos n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros e que pertencem também a Eq. (2).

$$\vec{r}' - \vec{r} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} = \vec{t} \quad (2)$$

em que $\vec{t}$ é o vetor de translação da rede cristalina.

Os vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ descrevem a célula unitária de um cristal, que compreendem três eixos cristalográficos distintos (a , b e c) e três ângulos (α , β e γ). Estes seis termos, chamados de quantidades escalares, caracterizam a forma e o tamanho da célula unitária, bem como os parâmetros da rede [10-12]. Os parâmetros a , b e c , representam os comprimentos das arestas na célula unitária e os ângulos α , β e γ , são formados entre estas arestas, a Figura 1 mostra uma representação destes parâmetros cristalográficos.

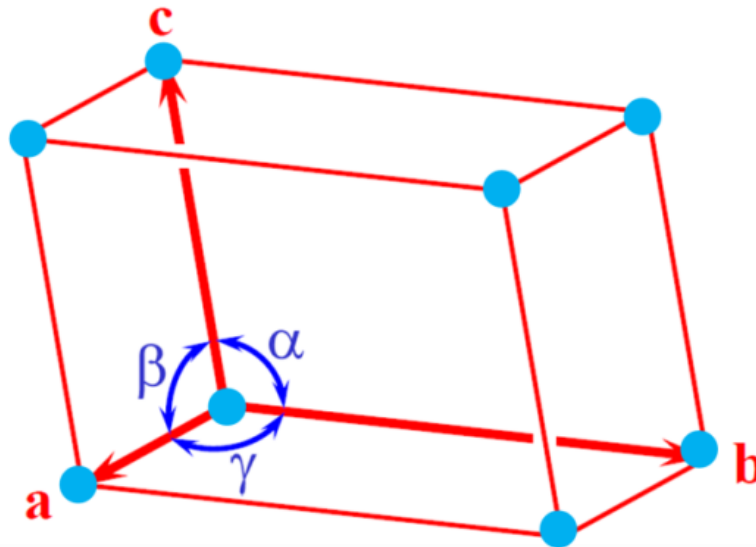


Figura 1 – Célula unitária em três dimensões com a representação dos parâmetros cristalográficos. Adaptado da referência [5].

Para representar a célula unitária existem sete sistemas cristalinos distintos que utilizam os parâmetros cristalográficos para descrever a estrutura de um cristal, a depender também da simetria [13]. A Tabela 2 apresenta as características físicas de cada um destes sistemas cristalinos.

Tabela 2 – Características físicas dos sete sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Parâmetros cristalográficos	Células de Bravais	Grupos pontuais
Cúbico	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I e F	23, m3, 432, $\bar{4}3m$ e $m3m$
Hexagonal	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P	6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$ e 6/mmm
Trigonal	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P e R	3, $\bar{3}$, 32, 3m e $\bar{3}m$
Tetragonal	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P e I	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$ e 4/mmm
Ortorrômico	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I e F	222, mm2 e mmm
Monoclínico	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P, C	2, m e 2/m
Triclínico	$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P	1 e $\bar{1}$

A simbologia empregue na Tabela 2 referente às células de Bravais, diz respeito à disposição espacial dos pontos reticulares nas células unitárias [5,10], que podem ser:

P – Célula unitária primitiva: Todos os pontos reticulares estão localizados nos vértices do paralelepípedo que forma a célula;

F – Célula unitária centrada nas faces: Pontos reticulares estão localizados nos centros das faces do paralelepípedo, além dos dispostos nos vértices da célula;

A, B ou C – Célula unitária centrada em uma das faces: Pontos reticulares estão localizados nos centros das faces do paralelepípedo, além dos dispostos nos vértices da célula. São designados A, B ou C, de acordo com as faces que possuem os pontos reticulares;

I – Célula unitária centrada no corpo: Além dos pontos que determinam os vértices, é encontrado um ponto reticular no centro da célula;

R – Célula unitária primitiva com eixos e ângulos iguais: Além dos pontos que determinam os vértices, pontos duplamente centrados no corpo da célula são encontrados.

Existe ainda, quatorze redes cristalinas independentes que foram descobertas pelo cristalógrafo francês Auguste Bravais em 1848, por isto, nomeadas de redes de Bravais [14]. A Figura 2 apresenta estas estruturas associadas aos sistemas cristalinos.

As quatorze redes de Bravais apresentadas na Figura 2, podem ser obtidas através da combinação das operações de simetria de rotação e translação [15]. A relação simultânea destas duas operações gera os chamados, elementos complexos de simetria [10]. Ao atuar concomitantemente, translação e rotação resultam em eixos de parafuso; translação e reflexão em um plano espelhado produzem planos de escorregamento. Dessa forma, existem 230 grupos espaciais cristalográficos que podem ser deduzidos para descrever uma rede cristalina [5].

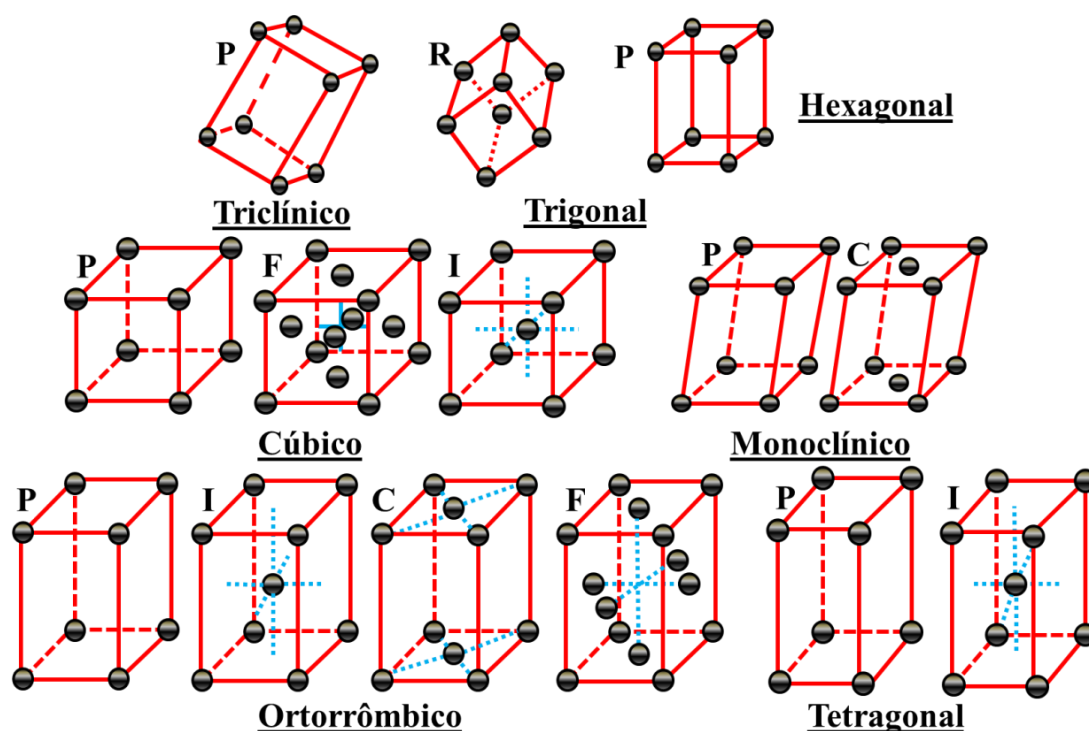


Figura 2 – As redes de Bravais associadas aos sistemas cristalinos.

Os símbolos utilizados para descrever os 230 grupos espaciais são baseados na orientação dos elementos de simetria em relação aos eixos cristalográficos [16]. Na Tabela 2 os grupos pontuais são listados de acordo com os sistemas cristalinos. Ao todo são encontrados 2 grupos pontuais para o sistema triclínico, 13 para o monoclínico, 59 para o ortorrômico, 68 para o tetragonal, 25 para o trigonal, 27 para o hexagonal e 36 para o cúbico [4-6].

A simbologia utilizada para representar estes grupos pontuais obedece a inúmeras regras que estão associadas aos sistemas cristalinos, as redes de Bravais e aos elementos de simetria que estão presentes em uma célula unitária [17]. Por exemplo, os termos 1, 2, 3, 4 ou 6, representam eixos de simetria de rotação da ordem de 360, 180, 120, 90 e 60 °, respectivamente. Já os termos $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ e $\bar{6}$, estão associados à mesma ordem, porém simbolizam eixos de simetria de inversão rotatória [5]. O termo m refere-se a um plano de reflexão e o termo 2_1 representa um eixo de parafuso com $\frac{1}{2}$ de translação [10]. Outras notações são empregadas de acordo com as operações de simetria nos sistemas.

2.1.2 – Espaço físico e recíproco

Em um cristal, a rede estrutural é descrita por um vetor posição $\vec{r}$ no espaço físico, entretanto faz-se necessário o entendimento do conceito de espaço recíproco para o estudo de sólidos cristalinos [5]. Uma rede recíproca é definida por translações nos eixos cristalográficos da rede física ($a, b, c \rightarrow \vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$), e pode ser interpretada a partir das seguintes relações matemáticas:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V^*} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V^*} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V^*} \quad (3)$$

Estes vetores do espaço recíproco ($\vec{a}^*, \vec{b}^* e \vec{c}^*$) definem uma rede, cujos pontos são designados pelos índices de Miller [8,10], de acordo com a Equação 4.

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4)$$

na qual cada ponto está associado a uma família de planos cristalográficos no espaço físico com as seguintes características:

- (1) – Os planos cristalográficos interceptam os eixos das células unitárias nas posições $\frac{1}{h}\vec{a}, \frac{1}{k}\vec{b} e \frac{1}{l}\vec{c}$ (Figura 3a);
- (2) – O módulo de $\vec{H}$ é resultado do inverso da distância interplanar ($\frac{1}{d_H}$) entre dois planos cristalinos consecutivos (Figura 3b);

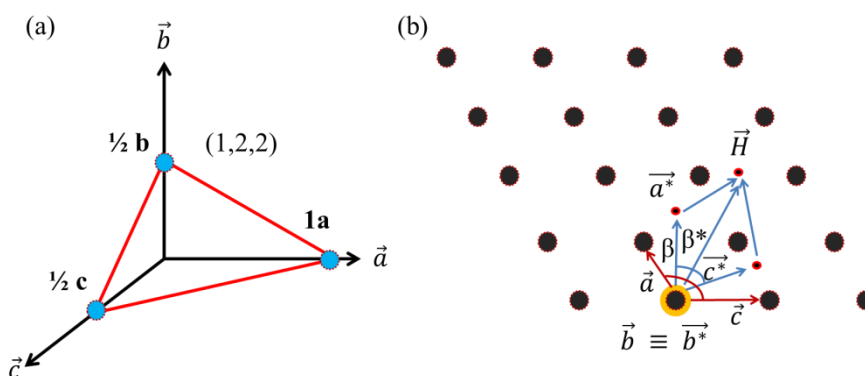


Figura 3 - (a) Plano cristalográfico com os índices de Miller: $h=1$, $k=2$, $l=2$. (b) Relação entre os eixos cristalográficos das redes física e recíproca em um sistema monoclinico.

Em resumo, a estrutura e o espaço recíproco nada mais são que conceitos matemáticos introduzidos na área da cristalografia para ajudar na visualização e descrição dos padrões periódicos estruturais nos sistemas cristalinos.

2.1.3 – Os sistemas monoclinicos e triclinicos

Os sistemas cristalinos monoclinicos e triclinicos são as principais estruturas encontradas para compostos orgânicos [8]. Em particular, cerca de 95 % destes materiais cristalizam nestas duas fases, e na ortorrômbica. Diferentemente, para os compostos inorgânicos a tendência é a cristalização em sistemas com alto grau de simetria, entretanto, na literatura são encontrados diversos minerais com fases triclinicas e monoclinicas [5].

O sistema monoclinico é caracterizado por conter um eixo cristalográfico ortogonal aos demais, não havendo restrição em relação aos parâmetros de rede a , b e c , todavia, os dois ângulos α e γ devem ser retos. O critério utilizado em contraste ao eixo cristalográfico $\vec{b}$ é os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ [10]. Nesse tipo de sistema são encontrados grupos espaciais com célula unitária primitiva (P) ou centrada (C). A Tabela 3 mostra os grupos pontuais e espaciais referentes ao sistema monoclinico, sob representações das notações de Schoenflies e de Herman e Mauguin [18].

De acordo com a Tabela 3, observa-se que a rede monoclinica pode possuir 3 classes cristalográficas distintas [19]: (1) Apenas com o elemento de simetria; (2) Apenas com um plano de reflexão perpendicular ao eixo cristalográfico $\vec{b}$; (3) União das classes

1 e 2. As operações de simetria: rotação de segunda ordem ou reflexão são as configurações estruturais observadas nesse sistema.

Tabela 3 – Grupos pontuais e espaciais associados às classes cristalográficas pertinentes aos sistemas monoclinico e triclínico.

Sistema cristalino monoclinico								
Grupos pontuais		Grupos espaciais						
*	**							
2	C ₂	P2	P2 ₁	C2				
m	C _s	Pm	Pc	Cm	Cc			
2/m	C _{2h}	P2/m	P2 ₁ /m	C2/m	P2/c	P2 ₁ /c	C2/c	
Sistema cristalino triclínico								
Grupos pontuais		Grupos espaciais						
*	**							
1	C ₁	P						
-1	C _i	P $\bar{1}$						

*Notação de Herman-Mauguin.

**Notação de Schoenflies.

Para o sistema triclinico são encontradas as formas cristalinas que não podem ser acomodadas em quaisquer um dos outros seis sistemas, sendo este o de menor grau de simetria, exibindo apenas os elementos de simetria: vetor de translação ou inversão [20].

O sistema triclinico apresenta três eixos cristalográficos, todos diferentes entre si, assim como, os ângulos entre eles. Os cristais obtidos nesta fase podem apresentar até dois grupos espaciais (Tabela 3) e são caracterizados pela ausência de eixos e planos de simetria [5].

Em geral, vários minerais são encontrados nos sistemas cristalinos monoclinico e triclinico, tais como: leonita [K₂Mg(SO₄)₂•4H₂O] [21], blödite [Na₂Mg(SO₄)₂•4H₂O] [22], changoita [Na₂Zn(SO₄)₂•4H₂O] [23], cobaltoblödite [Na₂Co(SO₄)₂•4H₂O] [24], picromerita [K₂Mg(SO₄)₂•6H₂O] [25] e kröhnkite [Na₂Cu(SO₄)₂•2H₂O] [26]. A presença do grupo sulfato (SO₄²⁻) nestas estruturas oferece a capacidade de formação de inúmeros cristais sulfatados, devido esta molécula atuar como um agente quelante, visto que os átomos de oxigênio estão na forma aniônica e podem se ligar a íons metálicos catiônicos facilmente através de reação ácido-base de Lewis [27].

2.1.4 – Cristais sulfatados

Nos últimos cinco anos, uma quantidade significativa de trabalhos envolvendo cristais sulfatados tem sido bem reportada na literatura. Tal fato ocorre, devido às propriedades que este grupo funcional promove em uma rede cristalina, tais como: (1) Baixa deterioração; (2) Resposta linear à dose; (3) Alta sensibilidade aos raios gama; (4) Estrutura rígida [28]. Essas características tornam os cristais sulfatados prováveis candidatos a serem empregues em sistemas ópticos. Os sais de Kröhnkite e os sais de Tutton na forma sulfatada são exemplos destes materiais cristalinos quem têm ganhado destaque na área de ciência e engenharia dos materiais recentemente.

2.1.4.1 – Sais de Kröhnkite

As estruturas cristalográficas Kröhnkite pertencem à classe dos sais duplos e são cristalizadas em sistemas monoclinico ou triclinico. Estes compostos podem ser obtidos de forma natural ou sintética, através da fórmula química $A_nM(XO_4)_2 \cdot 2H_2O$, onde A é substituído por um íon metal alcalino, hidrón ou amônio (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+); n é equivalente a 1 ou 2; M é um sítio ocupado por um íon metal alcalino terroso, metal de transição ou metal representativo (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} ou Tl^{3+}) e X é representado por íons com alto número de estado de oxidação (P^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Se^{6+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} ou W^{6+}) [29].

Na forma sulfatada, estes compostos de Kröhnkite são ordenados por infinitas cadeias tetraédricas-octaédricas em seu padrão atômico, em que os centros octaedros MO_6 são ligados aos grupos tetraedros SO_4 , por meio de ligações de hidrogênio [30]. Entretanto, existe um esquema de classificação para estes sais baseados em seu ordenamento estrutural.

De forma geral, todas as estruturas Kröhnkite apresentam um ordenamento estrutural similar, onde um centro octaedro MO_6 levemente distorcido compartilha quatro vértices com o tetraedro XO_4 e os dois vértices opostos são ocupados por moléculas de água [31], como mostrado na Figura 4. Para cada dois grupos tetraedros existe um octaedro vizinho, formando assim uma cadeia infinita do tipo $[M(XO_4)_2(H_2O)_2]$. Neste contexto, esses materiais formam uma unidade estrutural estável e flexível, uma vez que ocorrem em variados compostos naturais e sintéticos de composição química amplamente

variada, tais como: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, dentre outros [32].

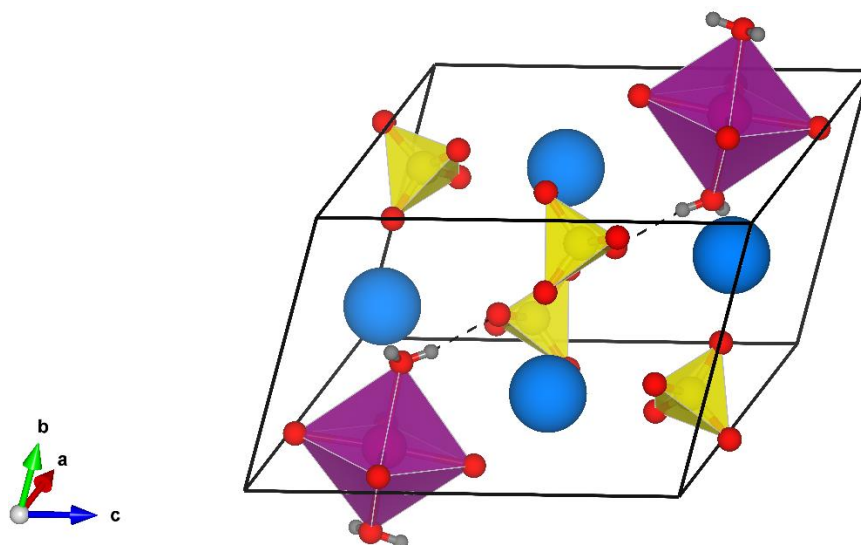


Figura 4 – Célula unitária de um sal duplo do tipo $A_nM(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pertencente a família Kröhnkite.

Majoritariamente, as cadeias tipo Kröhnkite apresentam grupo espacial $P\bar{1}$, entretanto, simetrias mais altas são possíveis, mas raramente ocorrem. Nesse arranjo, os cátions A (observe na Figura 4 as esferas de cor azul) apresentam grandes raios iônicos e estão posicionados entre as cadeias e as conectam para formar camadas empilhadas entre si [33]. As ligações de hidrogênio nesta estrutura ocorrem dentro das cadeias, dentro das camadas e entre camadas adjacentes.

Embora o ordenamento estrutural na estrutura Kröhnkite seja idêntico em todos os sistemas desta classe, ainda sim existem diferenças relacionadas a como as camadas estão ligadas e empilhadas. Baseado nisto, há seis tipos estruturais de Kröhnkite que podem ser distinguidos. Importante mencionar que apesar de serem estruturas de uma mesma família cristalográfica, não são necessariamente cristais isomórficos, eles apenas mostram a mesma disposição das unidades construtivas e cristalizam em sistemas triclinicos de grupo espacial $P\bar{1}$ ou sistemas monoclinicos de grupos espaciais $P2_1/c$, $C2/c$ ou $C2/m$ [34]. A seguir são descritas de forma concisa cada um desses tipos de estruturas pertencentes a família Kröhnkite [32]:

Estrutura tipo A – Materiais pertencentes ao sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, onde as cadeias infinitas $[A(XO_4)_2(H_2O)_2]$ estão orientadas ao longo do plano $[001]$ e os átomos A ocupam interstícios entre as cadeias.

Estrutura tipo B – Materiais pertencentes ao sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, na qual as cadeias $[M(XO_4)_2(H_2O)_2]$ são similares as camadas associadas as estruturas do tipo A, entretanto, o empilhamento é diferente, visto que duas camadas adjacentes são deslocadas uma em relação à outra por uma translação $a/2$.

Estrutura tipo C – Materiais pertencentes ao sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, na qual a célula unitária é duas vezes maior que as estruturas do tipo A. A razão para esta expansão é que o átomo M não está localizado em um centro de simetria, e existem dois sítios A e X cristalograficamente diferentes, respectivamente.

Estrutura tipo D – Materiais pertencentes ao sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$, visto que os planos de deslizamentos entre as camadas dobram a translação ao longo do plano $[010]$. Minoritariamente, podem ser encontradas estruturas triclinicas de grupo espacial $P\bar{1}$.

Estrutura tipo E – Materiais exclusivamente sulfatados pertencentes ao sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, onde há apenas um átomo A na unidade assimétrica, porque o hipotético segundo átomo A é substituído por um átomo de hidrogênio que está ligado a um átomo de oxigênio do grupo SO_4 .

Estrutura tipo F – Materiais pertencentes ao sistema monoclinico com grupos espaciais $C2/c$ e $C2/m$. Assim como nas estruturas do tipo E, apenas um átomo A está presente na unidade assimétrica, entretanto no tipo F, o átomo M é obrigatoriamente trivalente.

2.1.4.2 – Sais de Tutton

Os sais de Tutton pertencem a uma classe isomórfica cristalina de sais duplos hexahidratados que cristalizam no sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/a$, apresentando duas fórmulas estruturais por célula unitária [33]. Estes sistemas possuem fórmula química geral: $A_2B(CO_4)_2(H_2O)_6$, onde A é ocupado por um cátion monovalente da família dos metais alcalinos que possuem um raio atômico considerável, alguns metais

representativos ou moléculas monocatiônicas (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ ou ND_4^+); B é substituído por um cátion bivalente da família dos metais alcalinos terrosos ou metais de transição (Mg^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}); e C é um sítio na qual moléculas tetraédricas estão inseridas (SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , BeF_4^{2-} , HPO_4^{2-} e PO_3F^{2-}) [34].

Baseado na fórmula química mencionada, as células unitárias dos sais de Tutton são formadas a partir de fragmentos moleculares que estabilizam a rede cristalina por meio de interações intermoleculares. O metal divalente é coordenado por seis moléculas de água, $[B(H_2O)_6]$, que assumem uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida, oriunda do efeito Jahn-Teller [35]. Além disso, o cátion bivalente está localizado em um centro de inversão e ocupa as posições $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ na célula unitária. De forma complementar, o complexo $B(H_2O)_6$ realiza ligações de hidrogênio de médio porte com as unidades tetraédricas C , que por sua vez, estabelecem ligações secundárias com o fragmento monocatiônico A , promovendo com isto, uma rede estrutural cristalina tridimensional [36]. A Figura 5a ilustra a célula unitária de um sal de Tutton formado através dos fragmentos NH_4^+ , $Ni(H_2O)_6$ e SO_4^{2-} , seu ordenamento obedece os parâmetros estruturais descritos anteriormente.

A Figura 5b apresenta uma foto do cristalógrafo Alfred Edwin Howard Tutton, que foi o responsável por sintetizar em larga escala e investigar uma série de sais de sulfatos e selenatos duplos contendo os íons metálicos Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , no final do século XIX [37]. Devido as descobertas e sucesso em suas pesquisas, estes cristais receberam o nome de “sais de Tutton” e foram publicados primeiramente em três livros intitulados de: *Crystalline Form & Chemical Constitution*, *Crystals* e *Practical Crystal Measurement* [38,39]. Estes trabalhos descrevem um texto completo e conciso sobre a cristalografia destes materiais, juntamente com ilustrações e métodos experimentais e instrumentais aplicados nestes sistemas.

Apesar de um estudo completo realizado por Alfred E. H. Tutton nos sais de Tutton, este limitou-se apenas numa descrição estrutural destes cristais. Com o passar dos anos, cientistas iniciaram estudos nestes sistemas através da caracterização das propriedades físico-químicas, e descobriram características desejáveis para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos modernos de interesse comercial. Nesse

contexto, os sais de Tutton misto ganham destaque, devido a versatilidade de suas propriedades espectroscópicas, térmicas e estruturais [40].

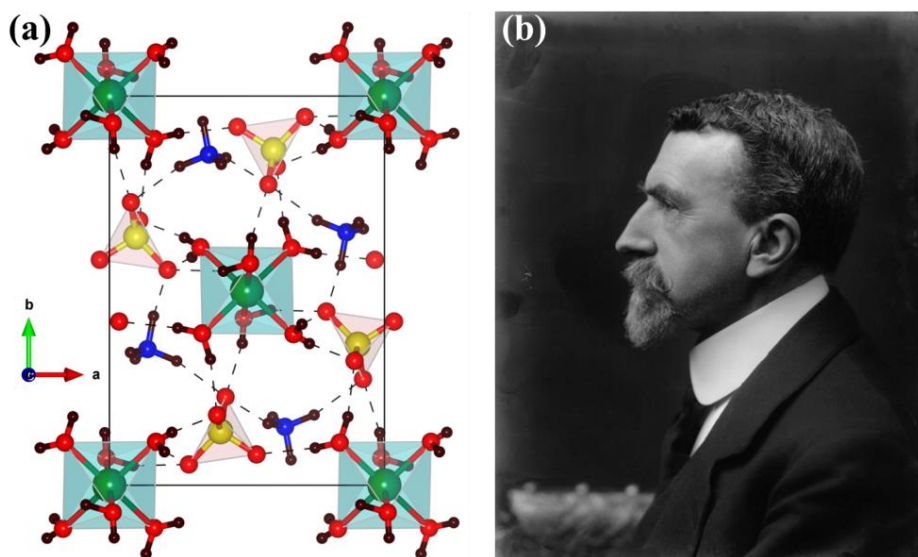


Figura 5 – (a) Célula unitária representativa de um sal de Tutton. (b) Alfred E. H. Tutton.

Os sais de Tutton mistos, assim como os sais de Tutton individuais, possuem a mesma fórmula química geral $A_2B(CO_4)_2(H_2O)_6$, no entanto o sítio B é ocupado por dois cátions bivalentes, de modo que suas massas perfazem um mol de acordo com a equação química $A_2B_{(1-x)}Y_{(x)}(CO_4)_2(H_2O)_6$. A grande demanda por estes sais duplos se deve ao isolamento óptico de bandas no espectro, sem a necessidade de prismas e grades de difração [41]. Estes, assim como os demais sais duplos sulfatados, são utilizados atualmente como constituintes de materiais modernos com alta tecnologia.

2.1.5 – O uso de sais duplos sulfatados no desenvolvimento de materiais modernos

Por muitos anos, a busca por materiais cristalinos sulfatados com propriedades ópticas tem sido o principal foco de muitos pesquisadores na área da cristalografia, em virtude das propriedades físico-químicas que o grupo sulfato promove em uma estrutura. Tal fato ocorre devido à versatilidade que estes cristais possuem neste ramo, como por exemplo: fontes de lasers de emissão na região do azul para uso em diagnósticos biomédicos, comunicação óptica, armazenamento de dados ópticos de alta densidade, sensores, dispositivos de exibição tridimensionais, filtros passa-banda e fotodetectores que operam na região espectral ultravioleta (UV) cego-solar [33,41-43].

Souamti *et al.* reportam a considerável atenção que cristais sulfatados dopados com metais possuem no campo da óptica, sendo utilizado em absorção de energia solar, dispositivos optoeletrônicos, e na indústria de fertilizantes como condutores iônicos para lavouras [44]. Já H. Anandalakshmi *et al.* citam a importância que os sais duplos possuem para o mercado de trabalho, visto que atualmente estes materiais apresentam propriedades interessantes visando seu uso em sistemas de alerta para aproximação de mísseis, que localizam e rastreiam fontes de energia que emitem radiação ultravioleta (UV) em helicópteros e aeronaves [45].

Uma das grandes possíveis aplicações destes sais foi reportada no ano de 1943, por Partlow *et al.* [46], onde demonstraram por meio de uma patente, como estes cristais podem ser aproveitados como filtros de luz em transportes aeroespaciais.

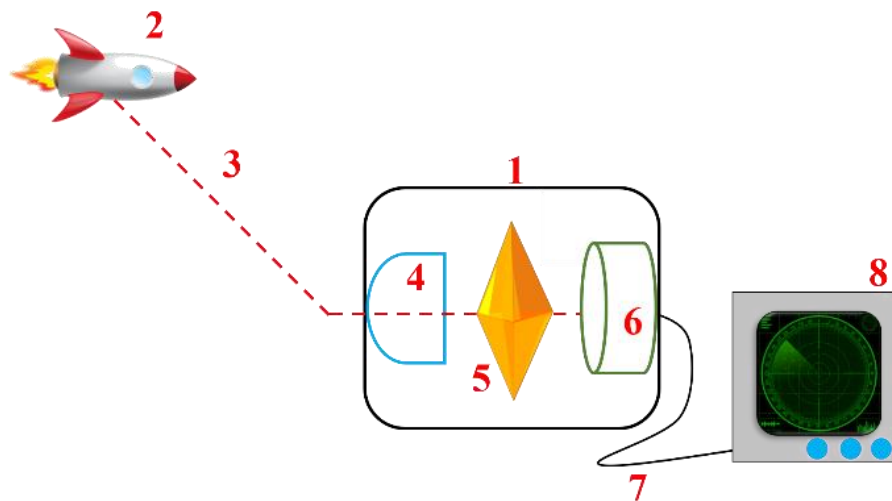


Figura 6 - Descrição experimental de um cristal sendo utilizado como filtro de luz para transportes aeroespaciais.

A Figura 6 mostra um diagrama de um filtro de luz que utiliza um cristal para esta aplicação. Como apresentado, uma fonte de luz UV (2) emite/reflete um feixe de luz UV (3) para um dispositivo sensor (1) com um sistema óptico (4) que direciona a radiação luminosa para o cristal (5). O sistema óptico (4) pode ser formado por uma lente única, ou ainda, composto por uma série de lentes juntamente com refletores e filtros. Normalmente, os filtros são compostos de corantes orgânicos e polímeros. Ao atingir o cristal (5), feixes de luz UV com comprimentos necessários atravessam o material e atingem um detector (6) que é responsável por gerar um sinal indicando a radiação UV.

Este sinal é transmitido por meio de um fio (7) para um dispositivo de alarme e/ou sistema de exibição (8). Vale ressaltar, que o tamanho do cristal depende do aparelho de detecção específico, todavia, para a maioria dos sistemas de alerta para a aproximação de mísseis, um cristal de aproximadamente um centímetro de espessura é utilizado [46].

Estudos mais recentes relatam a síntese destes materiais sulfatados como matrizes hospedeiras para íons lantanídeos. Marzougui *et al.*, por exemplo, realizaram a síntese de um sal de Tutton do tipo $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dopado com $EuCl_3$, e verificaram que a base utilizada mostrou-se eficiente para a luminescência do íon trivalente [28]. Este mesmo material também já foi relatado na literatura por outros autores dopado com íons Pr^{3+} , onde os dados mostraram que a presença do elemento terra rara viabilizou o uso deste material em dispositivos ópticos, devido às numerosas bandas de emissão na região visível e no infravermelho [47].

Outra área que tem ganhado destaque entre os sais de Tutton é a do desenvolvimento de dispositivos termoquímicos para armazenamento de energia. Isto ocorre porque estes sistemas apresentam temperaturas de fusão significativas, altas entalpias de desidratação e boa estabilidade térmica, o que os torna candidatos promissores a serem empregues em materiais termoquímicos [23,24]. Entretanto, a aplicabilidade destes materiais é altamente dependente da técnica de cristalização utilizada, posto que os cristais para estas finalidades devem ser obtidos com boa qualidade.

2.1.6 – Métodos para crescimento de cristais

Os métodos de crescimento de cristais utilizados durante os processos de síntese são classificados em três categoriais distintas: (1) Métodos de solução que incluem técnicas em altas e baixas temperaturas, tais como método da semente, método hidrotermal, método de fluxo e método de evaporação lenta do solvente ou evaporação isotérmica; (2) Métodos relacionados com o ponto de fusão dos compostos, exemplo: método de Czochralski, método de Bridgman e método do crescimento pedestal por aquecimento a laser; (3) Métodos de sublimação, como a deposição química em fase vapor [48,49].

A escolha do método para a realização da síntese de cristais deve ser baseada nas propriedades termodinâmicas envolvidas nos compostos de partida, obtidas a partir de um diagrama de fase e equilíbrio químico, não sendo uma escolha apenas trivial [50]. Faz-se necessário também, o conhecimento das características sólido-líquido do sistema, para restrição das técnicas adotadas no preparo da solução de um cristal. A Tabela 4 – exibe as principais características dos materiais preparados baseado nos tipos de métodos citados anteriormente.

Tabela 4 – Algumas características dos diferentes tipos de métodos para síntese de cristais.

	Método de solução	Método de fusão	Método de sublimação
Temperatura de crescimento	Inferior à temperatura de fusão dos compostos	Temperatura de fusão dos compostos	Inferior à temperatura de fusão dos compostos
Velocidade de nucleação	Baixa (mm/dia)	Grande (mm/h)	Baixa (mm/dia)
Forma geométrica dos cristais	Facetas naturais e bem definidas	Depende da técnica utilizada	Facetas naturais e bem definidas
Pureza e perfil físico das amostras	Pureza regular e bom perfil estrutural	Alta pureza e baixo perfil estrutural	Alta pureza e bom perfil estrutural

Dentre os diferentes métodos apresentados na Tabela 4, o crescimento de cristais pelo método de solução é o mais utilizado para obtenção de materiais cristalinos sulfatados com aplicações optoeletrônicas. Tal técnica é dependente da solubilidade dos compostos precursores em um determinado solvente e dos fatores termodinâmicos envolvidos no sistema [48,50,51]. Condições específicas de homogeneidade na solução, temperatura e presença de impurezas, são parâmetros que devem ser controlados no processo de nucleação.

Em geral, a relação solubilidade-temperatura é o principal fator nos métodos de solução. Sendo a solubilidade caracterizada por uma determinada quantidade que um composto X pode ser diluído em um solvente Y, sob condições específicas de temperatura e pressão [52]. De acordo com estudos previamente reportados [53], é observado que o perfil de solubilidade aumenta proporcionalmente com a temperatura para vários compostos, entretanto para algumas substâncias este comportamento é bastante sutil.

A obtenção de um cristal através de um método de solução, é baseada na capacidade de uma substância se dissolver em uma solução aquosa por um período, após isto o material preparado é deixado sob estado de repouso a uma temperatura constante para nucleação da fase sólida [54]. A partir da formação de um núcleo, uma fase estável (sólido) dentro de uma fase instável (solução) é formada. Este processo pode ainda ser dividido em dois tipos, a Figura 7 apresenta este segmento.

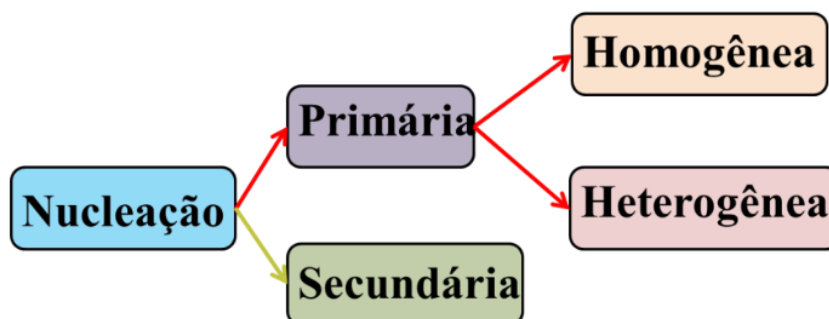


Figura 7 – Tipos de nucleação para fases sólidas cristalinas obtidas pelo método de solução.

Para a nucleação primária, a formação do sólido pode ocorrer em qualquer ponto do sistema (solução), visto que não há sítio preferencial para o crescimento do cristal (nucleação homogênea). Porém, caso a solução contenha a presença de agentes nucleantes (impurezas), ocorrerá à indução de zonas favoráveis para o aparecimento da fase sólida entorno destes sítios (nucleação heterogênea). Para a nucleação secundária, o desenvolvimento do sólido é oriundo de pequenas sementes que são introduzidas na solução, ou seja, a formação dos cristais ocorre em partes específicas do sistema [12].

Dentre os vários métodos de solução, a evaporação lenta do solvente se destaca devido sua versatilidade, baixo custo, eficiência e dificuldade regular na síntese. Nesta técnica, íons e moléculas passam por um estado de supersaturação na qual ocorre a perda de partículas que estão ligadas umas as outras. Isto ocorre em decorrência da pressão de vapor do solvente ser maior que a pressão de vapor do soluto. Logo, a fim de promover um equilíbrio termodinamicamente instável no sistema, há o surgimento de uma fase sólida [48]. Entretanto, para que este processo seja executado de forma adequada, faz-se necessário o conhecimento sobre o diagrama de Ostwald-Miers, que relaciona a dependência da concentração de uma solução com a temperatura [55]. A Figura 8 mostra este diagrama dividido em três regiões específicas.

A região insaturada mostrada na Figura 7 abaixo da curva de solubilidade, apresenta uma área não favorável para o desenvolvimento de um sólido. Tal fato ocorre, devido ao potencial químico da solução preparada ser menor que o da fase sólida (reagente). Logo, caso um composto sólido seja adicionado nesta zona de insaturação ele será dissolvido e não ocorrerá nucleação [12].

Na região metaestável (fase entre as duas linhas vermelhas mostradas na Figura 7) o surgimento da fase sólida pode ocorrer por meio da nucleação primária homogênea [56]. Contudo, a taxa de crescimento de cristais nessa zona é lenta, devido a pouca saturação que ocorre no sistema, sendo assim, possível a obtenção de cristais com qualidade óptica desejável e facetas bem definidas.

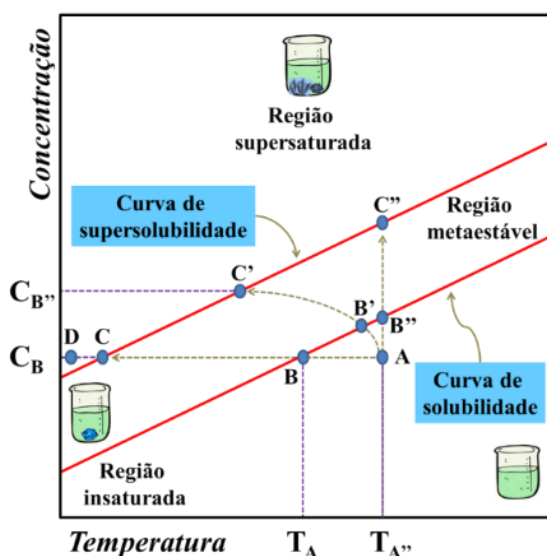


Figura 8 – Representação esquemática do diagrama de Ostwald-Miers para um sistema solvente/soluto. T= temperatura e C= concentração.
Fonte: Adaptado da referência [57].

Para a região supersaturada acima da curva de supersolubilidade, existe a presença de uma força impulsora (supersaturação) para nucleação e crescimento de cristais, devido a grande quantidade de soluto no solvente e a solubilidade dos reagentes precursores [54-57]. Os cristais obtidos nesta zona demandam menor quantidade de dias para o crescimento e apresentam tamanho considerável. Todavia, as amostras podem apresentar defeitos interfaciais gerados pelo grau de supersaturação da solução. Os pontos mostrados nas curvas de solubilidade e supersolubilidade da Figura 7, representam regiões em que algumas rotas podem ser seguidas para levar a solução ao estado de supersaturação [57].

Além do diagrama de Ostwald-Miers ou de solubilidade, outras propriedades devem ser analisadas minuciosamente para uso do método de evaporação lenta, tais como: propriedades químicas e físicas dos compostos de partida, tendências explosivas e inflamáveis, toxicidade, estabilidade, tipo de solvente, dentre outras [12].

Para crescimento de cristais, a água é o solvente mais utilizado na maioria dos casos, na sua forma deionizada, especificamente. O processo de deionização faz com que a água perca seus sais ionizados, através de um processo de purificação, na qual este solvente passa por uma coluna de grãos formada por uma resina que é responsável pela troca iônica. Ao final do processo, esta água torna-se mais pura e com sua condutividade térmica reduzida [58,59]. Tal fato favorece o crescimento de sólidos cristalinos com qualidade óptica adequada para aplicações em dispositivos ópticos inteligentes. Todavia, após a síntese de amostras, faz-se necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas do sistema formado por meio de técnicas de caracterização: estruturais, morfológicas, espectroscópicas, térmicas e vibracionais. Com base nestas, é possível visualizar o potencial que um determinado material possui para uma área específica.

2.2 – Técnicas de caracterização

A partir desta seção, alguns conceitos fundamentais das técnicas de caracterização de materiais de forma concisa serão apresentados, de forma a fornecer embasamento para análise, interpretação e discussão dos resultados posteriormente.

2.2.1 – Análises espectroscópicas

Análise espectroscópica é a designação utilizada para as técnicas físico-químicas que se baseiam no princípio da transmissão, absorção e espalhamento de uma radiação eletromagnética (luz) em um material [60]. Estes processos são investigados em função de determinadas frequências ou comprimentos de ondas na região do espectro eletromagnético, conforme mostrado na Figura 9. A seguir serão apresentadas as concepções teóricas referentes as análises espectroscópicas que foram utilizadas nesta pesquisa.

Tipos de ondas

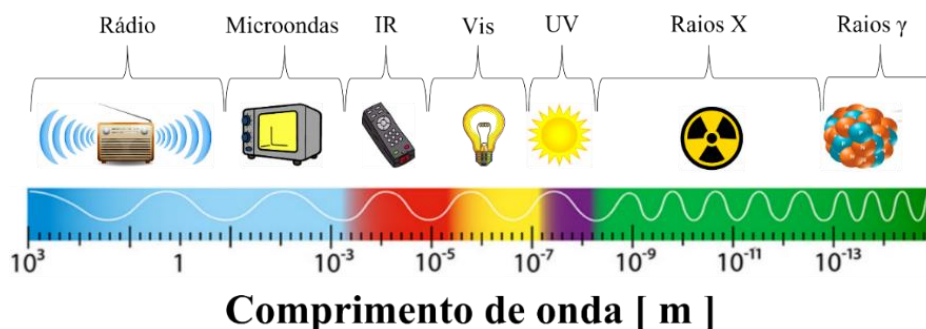


Figura 9 – Diferentes tipos de ondas em seus respectivos comprimentos de onda em metros.
IR: infravermelho, Vis: visível, UV: ultravioleta.

2.2.1.1 – Difração de raios X

Os primeiros estudos sobre os raios X datam de 1895, quando o físico alemão Wilhelm Röntgen iniciou seus estudos envolvendo radiação eletromagnética de alta frequência a partir do experimento “Tubo de Crookes” de Joseph Thompson, em que um feixe de elétrons era produzido oriundo da diferença de potencial entre dois eletrodos localizados nas extremidades de uma ampola de vidro a vácuo [61]. Até então, não se tinha conhecimento sobre este fenômeno, exceto que esta propriedade era similar a luz.

Naquele período, a falta de entendimento sobre a radiação eletromagnética desconhecida, levou a Röntgen a denominar este efeito como “radiação X”, em que a letra “X” representava uma incógnita [62]. Após diversos estudos, o termo foi modificado para “raios X”, tal fato promoveu ao pesquisador um Nobel de física em 1901, onde foi descoberto que similar a luz visível, os raios X são caracterizados como um tipo de radiação com um comprimento de onda pequeno da ordem de 0,1 a 100 Å, e é este fator que o diferencia das demais radiações [63].

Atualmente, sabe-se que os raios X podem ser produzidos pois dois métodos distintos: (I) radiação sincrotrônica – em que um feixe de elétrons é acelerado em órbita circular por grandes campos magnéticos de um eletroímã. Neste processo, os elétrons alcançam velocidades próximas a da luz, e a desaceleração promove a emissão de radiação com vasta faixa de comprimento de ondas; (II) tubos de raios X – onde elétrons de alta energia são bombardeados em um alvo catódico metálico, no qual a colisão ocasiona a emissão dos raios X [5,10].

Comumente, a forma mais utilizada em laboratórios para a produção de raios X, devido a facilidade de acomodação e ao investimento financeiro são os tubos de raios X. Neste sistema, conforme apresentado na Figura 10, a aparelhagem é formada por dois eletrodos situados nas extremidades de um circuito lacrado em uma ampola de vidro sob vácuo, onde geralmente o cátodo é composto por uma liga de tungstênio que ao ser aquecida por uma diferença de potencial gera elétrons, em oposição, o ânodo é formado por uma placa metálica que é atingida pelos elétrons provenientes do cátodo [5]. A colisão promove vacâncias nas camadas mais internas do ânodo, por conta da emissão de elétrons. A partir disso, os elétrons das camadas externas decaem para preencher os espaços vazios gerando raios X, entretanto a maior parte da energia cinética, cerca de 99 %, é convertida na forma de calor, sendo pouquíssima radiação transformada em raios X [10].

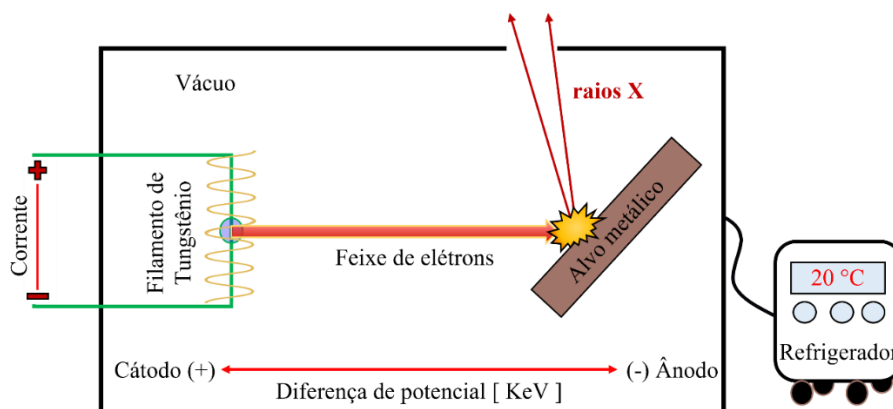


Figura 10 – Esquema representativo de um tubo de raios X em funcionamento.

Mediante aos raios X, Max Laue em 1912, demonstrou a periodicidade da rede cristalina utilizando um cristal sulfatado de cobre dihidratado, na qual teve sua estrutura resolvida com alta resolução e precisão por meio da técnica de difração de raios X [64]. A difração é definida em termos de um evento ondulatório que ocorre quando uma ou mais ondas atravessam fendas, em que as dimensões possuem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente [65].

Complementando os estudos de Max Laue, anos mais tarde, Henry Bragg e Laurence Bragg analisaram o mesmo fenômeno, todavia conseguiram evidenciar a natureza ondulatória dos raios X [66]. Este feito culminou aos Braggs em 1915, um Nobel em física ao reportarem a equação denominada de “Lei de Bragg”, que estabelece a

relação entre o comprimento de onda do raio X, seu ângulo de incidência e a distância entre as camadas atômicas dentro de um cristal [5].

Baseado na Lei de Bragg, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, alguns feixes são gerados e outros difratados formando reflexões especulares em determinados planos paralelos do cristal, que decorrem da interação radiação incidente – elétrons [67]. Cabe ressaltar, que todos os planos da amostra podem difratar, porém, somente ocorrerá difração nos planos que contribuem para que as ondas incidentes possuam interferência construtiva [10], como apresentado na Figura 11.

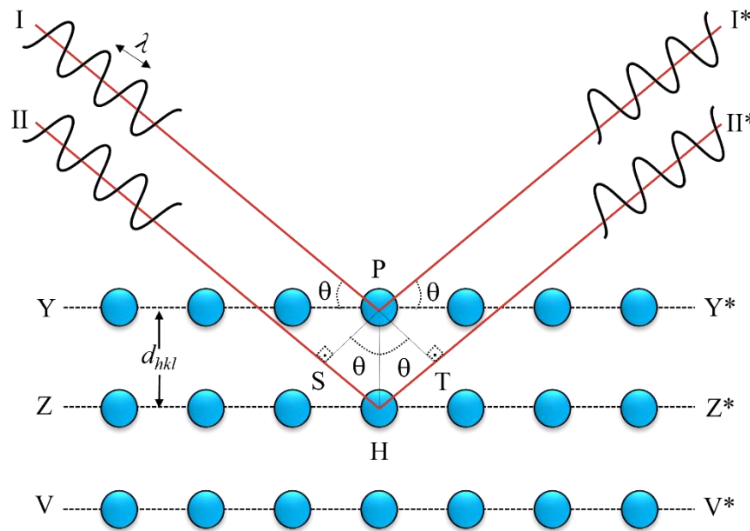


Figura 11 – Representação da difração de raios X por meio de um monocristal.
Fonte: Adaptado de [10].

Em conformidade com a Figura 11, observa-se três planos cristalinos formados por átomos paralelos representados pelas linhas pontilhadas horizontais, na qual Y-Y*, Z-Z* e V-V* estão separados por um espaçamento interplanar (d_{hkl}) com os mesmos índices de miler (hkl). Como analisado, os feixes incidentes I e II são monocromáticos e possuem comprimento de onda λ , quando atingi os planos Y-Y* e Z-Z* se difratam em fase I* e II*, e geram um ângulo θ . Além disso, os feixes I e II espalhados pelos átomos A e E, e a diferença de trajetória percorrida entre as ondas I-P-I* e II-R-II* ($\overline{SH}$ e $\overline{HT}$) resulta em um número inteiro positivo (n) de comprimento de onda [5,13]. A partir desse pressuposto, a condição para que ocorra difração é dada pela seguinte relação matemática:

$$n\lambda = \overline{SH} + \overline{HT} = d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta + d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (5)$$

Como observado na Figura 11, as ondas difratadas I^* e II^* encontram-se em fase, este evento promove uma interferência construtiva ao somar as amplitudes para que ocorra difração. Além disso, a Lei de Bragg (Equação (6)) será satisfeita se, somente se, a diferença entre os caminhos $\overline{SH}$ e $\overline{HT}$ resultar em um número inteiro positivo de comprimento de onda do feixe incidente [5,10].

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

A partir desse contexto, várias pesquisas foram desenvolvidas e realizadas por meio da técnica de difração de raios X, principalmente na área da cristalografia de materiais, dentre as quais se destacam o modelo elaborado de dupla hélice da molécula de ácido desoxirribonucléico e a estrutura amorfa de materiais vítreos. Cabe ressaltar ainda que, este procedimento experimental também é empregue em sistemas policristalinos, onde as amostras são pulverizadas em cristalitos menores de forma randômica, assegurando que todos os planos cristalinos sejam favorecidos durante a análise no difratômetro [5,10,13].

Diante das informações já mencionadas, o pó dos cristais deve estar disposto em um porta amostra, e este deve ser orientado em um ângulo θ em relação ao feixe incidente e com um ângulo 2θ para um detector, correspondendo a condição estabelecida pelos Braggs. De forma complementar, os instrumentos que realizam toda essa trajetória experimental são equipados principalmente por goniômetros e detectores que são responsáveis pela medida do ângulo de difração e registro das intensidades dos feixes incidentes de raios X difratados, respectivamente [5,10]. Cada material possui um padrão difração (difratograma) que é considerado a “identidade” da amostra. Além disso, estes padrões ganham maior validade e fidedignidade no meio científico quando são analisados por métodos matemáticos, como é o caso dos métodos Rietveld e Le Bail.

O método Rietveld foi desenvolvido e utilizado pela primeira vez na década de 1960 pelo físico Hugo Rietveld para análise de dados oriundos da técnica difração de nêutrons. Entretanto, sabe-se que hoje, esta ferramenta é essencial para a caracterização de materiais cristalinos envolvendo a difração de raios X, visto que informações estruturais como coordenadas atômicas, parâmetros de rede, simetria, grupo espacial, dentre outros dados, podem ser extraídos desta extensão [68].

O método dos mínimos quadrados fundamenta o método de refinamento Rietveld, tendo como finalidade obter uma correlação mais adequada possível entre intensidades observadas no padrão experimental para com um padrão previamente reportado na literatura [69], conforme a equação (7), cuja minimização entre ambos os difratogramas é o objetivo.

$$S_y = \sum i \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (7)$$

onde, S_y , y_{obs} e y_{calc} , representam a somatória das diferenças de intensidades medidas e calculadas, a intensidade observada no i-ésimo passo e a intensidade calculada no i-ésimo passo, respectivamente.

Como a redução da diferença entre as intensidades dos difratogramas *obs* e *calc* é o principal foco do refinamento pelo método Rietveld, quão menor o valor de S_y , melhor será o nível de ajuste do material em investigação. Visualmente, um refinamento pode ser considerado válido quando as y_{obs} e y_{calc} se sobrepõem, de modo que a linha que representa a diferença esteja similar a uma reta, podendo apresentar alguns desvios que possivelmente são oriundos de fases extras, impurezas, ou tratamento inadequado do analista [70]. Logo, estes fatores são acompanhados pelos parâmetros de qualidade de refinamento que são estimados a partir das equações de 8 a 11.

$$R - perfil = Rp = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}} \times 100 \quad (8)$$

$$R - ponderado = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}} \times 100 \quad (9)$$

$$R - esperado = R_{ewp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}} \times 100 \quad (10)$$

$$S - goodness - of - fit - GOF (qualidade de ajuste) = \frac{R_{wp}}{R_{ewp}} \times 100 \quad (11)$$

em que, N caracteriza o número de pontos experimentais e P representa o número de parâmetros sob ajustes.

Destes 4 parâmetros de ajuste apresentados, os mais significativos são o R_p e R_{wp} , devido mostrarem o progresso de refinamento durante a análise, e o fator S , pois relaciona a qualidade de ajuste entre os difratogramas. Refinamentos aceitáveis apresentam percentuais de R_p e R_{wp} variando entre 2 e 12 %, e S o mais próximo de 1, sendo também aceitável valores menores que 4 [70,71].

Outro método bastante importante na cristalografia é o refinamento Le Bail, desenvolvido pelo cientista Armel Le Bail no ano de 1988, em que a principal finalidade consiste em ajustar um padrão de difração experimental a um calculado sem o uso de um modelo estrutural, ou seja, sem uma estrutura previamente disposta em um banco de dados [72].

No método Le Bail, assim como no método Rietveld, as posições das reflexões são determinadas por meio da simetria, grupo espacial e parâmetros de rede, entretanto, as intensidades destas reflexões são tratadas de forma arbitrária, tendendo a evoluir progressivamente na análise pelo método de mínimos quadrados. Por meio deste processo, estruturas desconhecidas podem ter sua fase solucionada pela integração e indexação das intensidades [70-72]. Além disso, neste refinamento é exigido maiores ciclos de interação, quando comparado ao método Rietveld. Porém, cabe ressaltar, que somente os parâmetros estruturais da célula unitária e os picos são utilizados na minimização dos quadrados [73].

Atualmente, existe uma ampla diversidade de *softwares* disponíveis para o refinamento de dados cristalográficos por meio da deconvolução dos padrões de difração de raios X, dentre os quais se destacam: GSAS, GSAS 2.0, FullProf, DBWS Tools, X'Pert HighScore Plus, TOPAS, dentre outros [74]. Estas ferramentas permitem extrair informações estruturais acerca dos parâmetros de rede, coordenadas e posições atômicas, tamanho do cristalito, microdeformação da rede, etc.

2.2.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura

As análises microscópicas fornecem informações microestruturais de materiais dos mais diversos tipos, permitindo identificar variadas características superficiais, tais como: interfaces, contornos de grãos, contornos de macla, defeitos de empilhamento, contornos de sub-grãos, discordâncias, defeitos puntiformes, dentre outras [75]. Além

disso, o tamanho, morfologia e distribuição de fases podem ser observados via microscopia eletrônica transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em um microscópio eletrônico de transmissão, majoritariamente, o sistema é formado por um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas dispostas em uma coluna vertical com uma pressão de $\approx 10^{-5}$ mm Hg. Além destes, bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas são localizadas no caminho do feixe espectroscópico [76].

Em geral, as lentes objetivas e as aberturas seletivas são responsáveis pela produção de um feixe incidente sobre a superfície da amostra. Posteriormente, os elétrons saem do material em análise por um canal inferior com uma distribuição de intensidade e direção controlada pelas leis da difração relacionadas ao ordenamento atômico da amostra. Adiante, a lente objetiva forma a primeira micrografia a partir da distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados e posteriormente a imagem é gerada [76-77].

Em um microscópio eletrônico de varredura, a imagem de um determinado material é obtida pela diferença de potencial, em que um feixe de elétrons é acelerado pelo efeito termiônico em uma colina ótica que conduz este processo a uma câmera onde a amostra está contida [78]. A interação entre os elétrons presentes no material e o feixe em um determinado ponto, gera sinais que são detectados e amplificados produzindo um sinal que é responsável pela produção da micrografia [79].

A colisão dos elétrons entre amostra-feixe promove um conjunto de sinais diferentes que são absorvidos por determinados detectores e convertidos em sinais elétricos. Durante a formação da imagem, por exemplo, elétrons secundários e retroespalhados são produzidos e contribuem para este processo. Além disso, são produzidos também raios X, que são formados quando um elétron da camada mais interna do átomo é arrancado, gerando uma vacância. Quando formada, a vacância passa a ser ocupada por um elétron da camada mais externa que libera energia sob a forma de raios X [75,79,80].

Atualmente, os equipamentos de MEV mais sofisticados apresentam um detector de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) acoplado ao sistema, que realiza uma medida baseada nos raios X emitidos em resposta à incidência de partículas

carregadas, associados a cada elemento químico presente na amostra com intuito de realizar uma análise elementar qualitativa do material [81].

2.2.1.3 – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho é dividida em 3 sub-regiões: infravermelho distante – 4000 a 14000 cm^{-1} , infravermelho médio – 400 a 4000 cm^{-1} e infravermelho próximo – 400 a 10 cm^{-1} . Entretanto, para a caracterização de materiais o infravermelho médio é o mais utilizado, devido os grupos funcionais característicos de cada sistema apresentarem vibrações nesta faixa do espectro [3]. Além disso, a energia relacionada à radiação infravermelho não é suficiente para que transições eletrônicas ocorram, todavia, perante as regras de seleção, a absorção da energia pode causar mudanças nos estados vibracionais fundamentais dos átomos, sendo possível gerar um espectro vibracional do material em análise [82,83].

As vibrações das moléculas são intermediadas pelos átomos contidos na rede cristalina, que apresenta uma quantização de energia relacionada a um fônon, que representa a energia emitida mediante a radiação eletromagnética em um retículo estrutural rígido. De forma complementar, o processo de absorção de energia do infravermelho ocorre por meio da transição entre níveis vibracionais de energia das moléculas, na qual a energia de um fóton absorvida ($h\nu$) resulta na diferença de energia entre dois desses estados de vibração separados por um número quântico $\Delta\nu = \pm 1$, onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg/s}$) e ν é a frequência do fóton [3]. Porém, para que haja absorção da radiação infravermelha, durante a vibração, outra regra de seleção deve ser atendida, em que a derivada do momento de dipolo em torno da posição de equilíbrio não seja nula, ou seja, é necessária uma variação do momento de dipolo elétrico durante a vibração [82].

A partir deste fenômeno mencionado, um campo elétrico oscilante é gerado por meio de uma radiação infravermelha uniforme em toda uma molécula, visto que seu comprimento de onda é maior que o da grande maioria das moléculas, que gera forças em um dipolo molecular que aumenta e reduz o espaçamento dentre as cargas, tal fato promove a variação do momento de dipolo [3,84]. Nesse contexto, se considerarmos um sistema com N átomos existem $3N$ graus de liberdade, que fornecem às vibrações fundamentais pelas regras de seleção, entretanto, nem todos os modos vibracionais são

ativos na região do infravermelho [85]. Estes modos podem apresentar variados tipos de vibração, como apresentado na Figura 12, que incluem estiramentos e deformações.

Os estiramentos são caracterizados por serem movimentos de flexões na qual os átomos executam quando ligados a um átomo central, resultando no encurtamento ou alongamento da ligação. Além disso, pode ser classificado em simétrico (em fase) ou antissimétrico (fora de fase), a depender do grupo que está vibrando. Por outro lado, nas deformações as posições dos átomos não sofrem alterações, visto que estas vibrações são executadas por meio de um eixo perpendicular no sentido das ligações que promovem dobramentos dentro e fora do plano, assim como mudanças nos ângulos existentes entre os átomos [86], como mostrado na Figura 12.

Em geral, a técnica de FT-IR é um aprimoramento da técnica convencional de espectroscopia no infravermelho, em que são utilizando feixes eletromagnéticos que geram interferogramas e posteriormente incidem sobre a amostra medindo a quantidade de feixe absorvida. Em seguida, a partir de uma função matemática que converte o domínio do tempo em domínio da frequência, o espectro experimental é obtido. Além disso, a velocidade na obtenção dos dados neste equipamento ocorre, devido os comprimentos de onda no interferômetro serem detectados e medidos de forma simultânea [87]. Todavia, como já mencionado, apesar de um espectro FT-IR revelar dados importantes de uma determinada amostra, nem todos os modos vibracionais são ativos nesta faixa espectral, por isto, se faz necessário a utilização da espectroscopia Raman, a fim de complementar os estudos e compreender melhor os resultados.

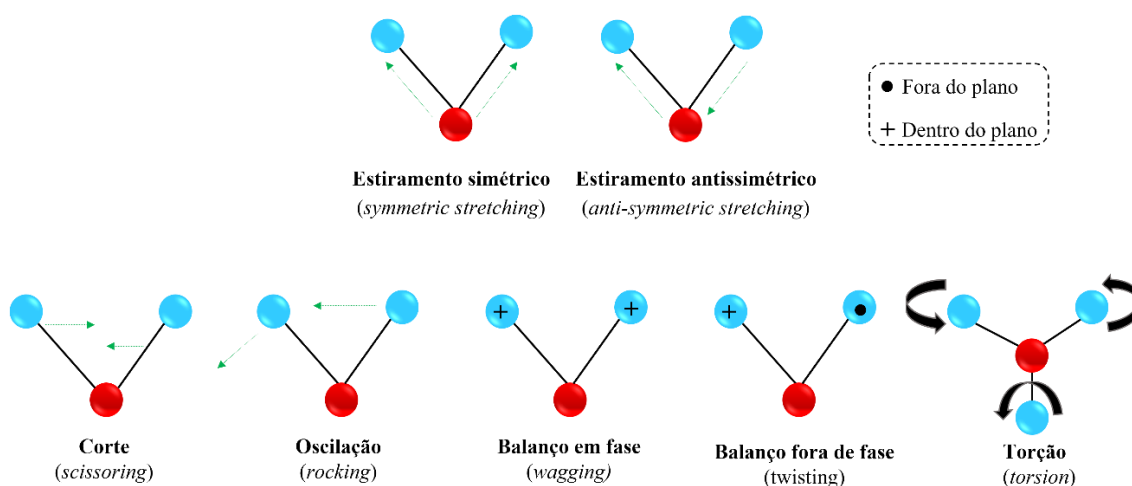


Figura 12 – Movimentos vibracionais moleculares.

2.2.1.4 – Espectroscopia Raman

Assim como o FT-IR, a espectroscopia Raman fornece informações sobre as propriedades vibracionais específicas de cada molécula, entretanto, no efeito Raman ocorre um espalhamento inelástico, ou seja, a radiação espalhada pode ser maior ou menor que a radiação incidente [86]. Diferentemente do infravermelho que trata-se da absorção de energia.

O efeito Raman foi verificado pela primeira vez no ano de 1923, pelo físico austríaco Adolf Smekal, porém, este espalhamento só foi comprovado experimentalmente em 1928, por meio das pesquisas do físico indiano Chandrasekhara Raman. Em seus trabalhos, Raman observou que os deslocamentos de frequência analisados estavam relacionados com as frequências de oscilação moleculares de cada material [87]. Tal fato, promoveu ao pesquisador a laureação de um prêmio Nobel em física (1930) pelas suas pesquisas no espalhamento da luz e descoberta do espalhamento inelástico que leva seu nome.

Importante citar que para que ocorra o espalhamento inelástico é necessária uma variação da polarizabilidade durante a vibração molecular. De acordo com a regra de seleção, a derivada do tensor de polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio não deve ser nula durante a vibração [88,89]. Ou seja, a formação de dipolos instantâneos, é oriunda de forças provenientes de um campo elétrico externo, que provoca uma deformação na nuvem eletrônica, ocasionando um deslocamento de cargas e induzindo uma oscilação no momento de dipolo na molécula [84].

O efeito Raman pode ser classificado de acordo com a frequência da radiação espalhada: espalhamento *Stokes* ($\nu_0 - \nu_m$), espalhamento *Rayleigh* (ν_0) e espalhamento *anti-Stokes* ($\nu_0 + \nu_m$) [86]. A Figura 13 mostra estes tipos de espalhamentos quando ocorre a incidência de um feixe monocromático, bem como a relação de intensidade com cada efeito e suas definições.

Baseado na Figura 13 e de acordo com o estado da arte [90], o efeito Raman e seus espalhamentos podem ser descritos em termos do princípio da conservação de energia (Equação 12), onde a ν_e representa a frequência da radiação espalhada, que é equivalente a frequência de um fóton incidente (ν_0) mais ou menos a frequência da molécula (ν_m).

$$\nu_e = \nu_0 \pm \nu_m \quad (12)$$

Para uma melhor compreensão, vamos considerar o sistema apresentado na Figura 13, e imaginar que um fóton interage diretamente com uma molécula no estado fundamental (E_0), podendo esta ser excitada pela absorção de um fóton e transitar provisoriamente para um estado de maior energia (virtual) que em seguida decai para um estado vibracional (E_1) acima do estado fundamental. Tal processo, representa o espalhamento *Stokes*, visto que a molécula absorve parcialmente a energia do fóton incidente e o fóton espalhado terá energia inferior aquela do fóton incidente, dado por $\nu_e = \nu_0 - \nu_m$ [85,88-90]. Como a maioria das moléculas vibram no seu estado fundamental, a probabilidade destas resultarem neste tipo de espalhamento, é significativamente superior à do espalhamento *anti-Stokes*.

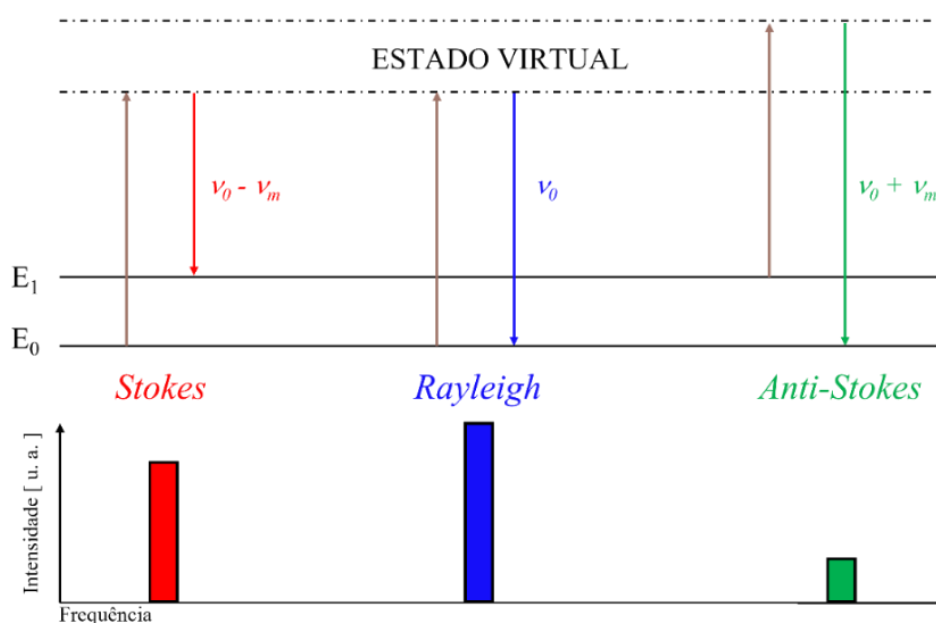


Figura 13 – Espalhamento Rayleigh e efeito Raman juntamente com suas relações de intensidade.

No espalhamento *anti-Stokes*, a molécula já se encontra em um estado (E_1) superior ao fundamental, em que ao ser irradiada pelos fótons incidentes vai para um estado virtual e logo em seguida decai para o estado fundamental (E_0). Este evento origina fótons espalhados com energia maior que a do fóton incidente, $\nu_e = \nu_0 + \nu_m$ [86]. Para uma situação em que a molécula sai do estado fundamental e retorna, o fóton espalhado possui energia igual à do fóton incidente, onde $\nu_e = \nu_0$, a esta interação denomina-se espalhamento *Rayleigh* [85].

As posições atômicas nas moléculas não são fixas mesmo estando no estado fundamental e são encontradas em oscilação constantes, devido a ocorrência dos movimentos vibracionais e rotacionais associadas às ligações químicas. Além disso, a energia do fóton espalhado não é dependente apenas da radiação incidente, mas também de acréscimos/decréscimos relacionados às diferenças destes estados de energia rotacional e vibracional de uma molécula [85,86].

Nesse contexto, a caracterização de materiais por espectroscopia Raman tem como base a determinação de vibrações específicas de grupos funcionais. Tal fato fornece informações valiosas sobre a natureza física das amostras analisadas. Possibilitando também, que esta técnica seja aplicada em variados estados da matéria, como gases, líquidos e sólidos. Importante citar que a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e que atualmente existem uma diversidade de espectrômetros no mercado que possibilitam a extração de dados importantes durante a análise [91].

2.2.1.5 – Espectroscopia de absorção molecular na região Ultravioleta-Visível

Normalmente, o processo de absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) e visível (Vis) ocorre por parte das moléculas, átomos ou íons, e está relacionado as transições eletrônicas que estes grupos podem apresentar. Isto é produto da interação luz-meio absorvente (amostra) que promove um deslocamento de um elétron em seu estado eletrônico de baixa energia para um outro estado com energia elevada. Entretanto, a quantidade de radiação eletromagnética absorvida pelo meio depende de algumas propriedades físico-químicas, tais como: concentração, coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e caminho óptico do feixe luminoso [92].

Neste âmbito, o desenvolvimento da espectroscopia de absorção UV-Vis tem sido aperfeiçoado ao longo dos anos, sendo uma técnica de caracterização analítica revisada bianualmente desde 1945. Uma vez que este método proporciona diversas informações aos cientistas sob inúmeros tipos de compostos, como: (1) determinação quantitativa de substâncias químicas e biológicas; (2) estudo cinético de reações em soluções; (3) construção de curvas de titulação; (4) verificação do grau de pureza de compostos; (5) cálculo da diferença de energia entre os estados eletrônicos e do momento dipolo da transição; dentre outros [93].

A espectroscopia de absorção molecular UV-Vis é analisada por meio da medida de absorbância ou transmitância de uma amostra (sólida ou líquida) contida em uma célula transparente que possui um caminho óptico de b cm [92,93]. Majoritariamente, a concentração de um analito absorvente está associada linearmente com a lei de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \varepsilon bc \quad (12)$$

onde, A é absorbância, T é a transmitância, P_o é referente a potência do feixe incidente sob a amostra, P está associado a potência radiante transmitida, ε é a absortividade molar do analito, b representa o comprimento do caminho óptico da amostra na qual ocorre a atenuação (cm) e c simboliza a concentração do centro absorvente ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Normalmente, estas propriedades espectroscópicas são avaliadas por meio de um recipiente transparente ou uma cubeta. Além disso, a atenuação do feixe incidente é importante para entendimento do resultado do experimento, visto que, quando ocorre a incidência da radiação em uma cubeta contendo uma amostra, uma parte deste efeito é perdido por reflexão [84], como mostrado na Figura 14.

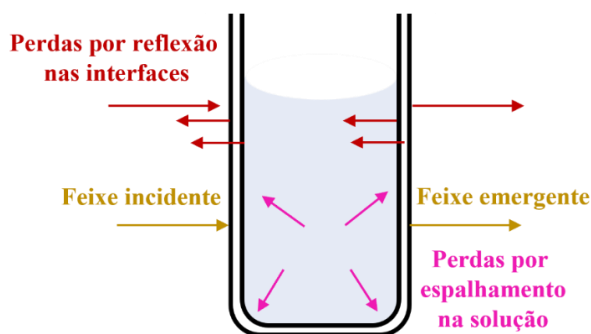


Figura 14 – Perdas por reflexão e espalhamento com uma amostra contida em uma célula de vidro representativa.

Fonte: Adaptado de [84].

A perda por reflexão é um evento que também pode ser ocasionado pelo espalhamento por moléculas grandes e, às vezes, porque é absorvido pelas paredes do dispositivo na qual a amostra estar contida. Para contornar este fator, a potência do feixe transmitido pela solução do analito é comparada com a potência do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas solvente ou o porta amostra, caso seja um sólido [84,92]. Assim, os resultados de transmitância e absorbância experimentais que se

aproximam dos dados mais coerentes possíveis, são obtidos pelas seguintes relações matemáticas:

$$T = \frac{P_{solução}}{P_{solvente}} \approx \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

$$A = \log \frac{P_{solvente}}{P_{solução}} \approx \log \frac{P_0}{P} \quad (19)$$

Em geral, os dispositivos utilizados para mediar a absorção da radiação UV-Vis são compostos pelos seguintes dispositivos: fontes, seletores de comprimentos de onda, recipiente da amostra, transdutores de radiação, e processadores de sinal e leitura de dispositivos [84]. A Tabela 5 descreve de forma concisa a funcionalidade de cada um destes instrumentos, bem como exemplifica os principais instrumentos utilizados.

Tabela 5 – Dispositivos, funcionalidades e exemplos de componentes que pertencem a um espectrofotômetro moderno de absorção molecular na região UV-Vis.

Dispositivo	Funcionalidade	Exemplos
Fontes	Estabilizar a potência radiante em uma faixa de comprimentos de onda e fazer com que ela não mude abruptamente.	Lâmpadas de deutério, de hidrogênio, de filamento de tungstênio, de acordo de xenônio e diodos emissores de luz.
Seletores de comprimentos de onda	Aparelho selecionador de comprimento de onda ou frequência específica.	Filtros e monocromadores.
Recipiente da amostra	Células na qual as amostras ou o solvente são colocados para que ocorra a passagem radiação eletromagnética da região espectral de interesse.	Cubetas de quartzo, sílica fundida, vidros de silicato e plásticos.
Transdutores de radiação	Sistemas que convertem energia radiante em um sinal elétrico.	Transdutores de fótons e de calor.
Processadores de sinal e leitura	Aparelho eletrônico que amplifica o sinal elétrico do transdutor.	Medidores digitais, gravadores, tubos de raios catódicos, painéis de cristal líquido, dentre outros.

Atualmente, existem diversos espectrofotômetros modernos disponíveis no mercado, dentre os quais se destacam os de feixe único, feixe duplo, feixe duplo temporal e o de multicanais. Entretanto, todos operacionalizam com o mesmo propósito, todavia, devido a sofisticação, alguns apresentam mais precisão e confiabilidade dos dados. No geral, os aparelhos consistem em uma fonte de tungstênio e/ou deutério, juntamente com um monocromador disponível para selecionar o comprimento de onda. As amostras são dispostas em cubetas instaladas que podem ser interpostas alternadamente no feixe de radiação. Após a incidência da radiação sob o material, ocorre uma conversão da energia radiante em um sinal elétrico que é ampliado e um espectro é gerado pertinente a amostra [84,93]. A Figura 15 apresenta de forma resumida este processo.

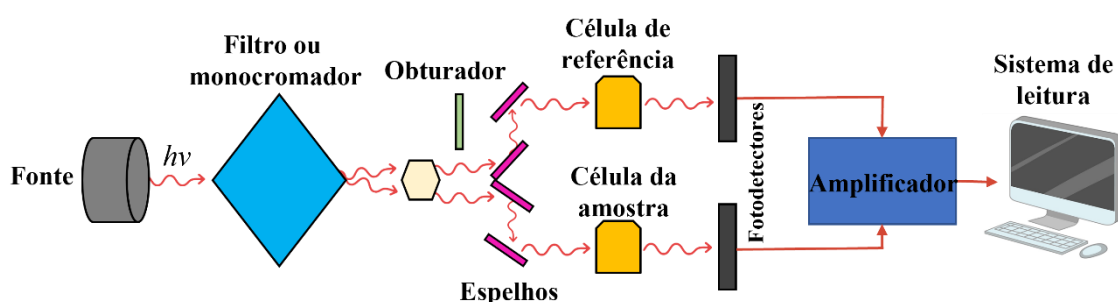


Figura 15 – Esquema representativo de um instrumento de absorção molecular UV-Vis com feixe duplo.

No caso do esquema apresentado na Figura 15, a radiação oriunda do filtro/monocromador é dividida em dois feixes que atravessam de forma simultânea pelas células de referência e da amostra, antes de atingir os fotodetectores com respostas espectrais semelhantes que são visualizadas em um sistema de leitura [93].

2.2.1.6 – Espectroscopia de fluorescência

A fluorescência molecular é um processo de origem eletrônica oriunda da excitação realizada pela absorção de fótons, como consequência, este fenômeno é frequentemente denominado de fotoluminescência. Cabe citar que, na literatura muitas vezes a fluorescência é utilizada como sinônimo da fosforescência, devido ambos as técnicas partirem do mesmo princípio [94]. Todavia, elas diferem entre si, visto que na fluorescência as transições eletrônicas não envolvem mudanças de spin, logo os estados excitados possuem tempo de vida curtos ($<10^{-5}$ s). Enquanto na fosforescência existe uma

alteração no spin que acompanha o processo, tal fato faz com que o tempo de vida do estado excitado seja mais longo, na ordem de segundos ou minutos. Importante mencionar também que na grande maioria dos casos, seja na fluorescência ou na fosforescência, a fotoluminescência ocorre em comprimentos de ondas maiores que os da radiação de excitação [84].

As características dos espectros de fluorescência requerem considerações básicas dos orbitais moleculares, por isto uma revisão básica sobre spin eletrônico e diferenças entre estados excitados singleto e tripleto se faz necessária. Nesse contexto, o princípio de exclusão de Pauli estabelece que em um átomo, os elétrons não podem possuir o mesmo valor referente aos quatro números quânticos. Tal fato faz com que não mais que dois elétrons podem estar ocupando um único orbital e os dois devem ter spins opostos, emparelhados [95]. Em oposição, os radicais livres que apresentam elétrons livres são denominados de desemparelhados.

Em um estado molecular onde os spins estão desemparelhados, temos um *estado singleto*, na qual não há desdobramento dos níveis de energia eletrônico quando a molécula é exposta a um campo magnético, ou seja, é um sistema diamagnético. Para um radical livre, paramagnético, tem-se um *estado duplete*, porque existem duas orientações possíveis para o elétron em um campo magnético e cada um fornece energias diferentes ao sistema [84,95].

Em níveis mais altos de energia quando uma molécula tem seus pares de elétrons excitados, podem se formar estados *singletos* ou *tripletos*. No *singleto* o elétron promovido continua emparelhado com o presente no estado fundamental. Porém, no *tripleto* os elétrons tornam-se desemparelhados [84]. Este comportamento pode ser melhor ilustrado pela Figura 16.

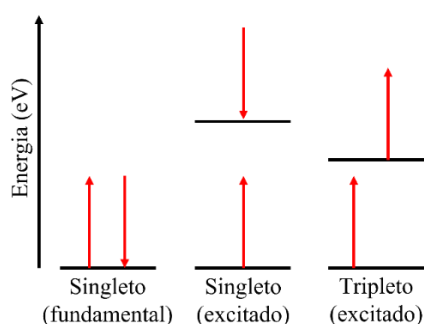


Figura 16 – Estados eletrônicos do spin das moléculas.

Com base na Figura 16, observa-se que o estado excitado *triplete* é menor energético que o *singlete*, além disso, as propriedades de ambos diferem. Por exemplo, no estado *triplete* uma molécula é paramagnética e no estado *singlete* é diamagnética. Entretanto, uma transição *singlete-triplete* ou *triplete-singlete* é um processo pouco provável de ocorrer que uma transição *singlete-singlete* [96]. Como consequência, o tempo de vida médio em um estado *triplete* pode variar de 10^{-4} até vários segundos e no estado *singlete* o tempo de vida médio é de $\sim 10^{-8}$ s.

A excitação ocasionada por radiação de uma molécula do estado fundamental para um estado excitado *triplete* tem baixa probabilidade de ocorrência, e as bandas de absorção são menos intensas que as correspondentes a absorção *singlete-singlete*. No entanto, um estado excitado *triplete* pode ser populado por um estado excitado *singlete* de algumas moléculas, tal processo, é comumente chamado de emissão por fosforescência [95,95].

Um diagrama representativo de energia para um sistema fotoluminescente é denominado majoritariamente por “diagrama de Jablonski” [84]. A Figura 17 apresenta este processo para uma molécula fotoluminescente típica, onde a linha horizontal azul, na parte inferior do diagrama, representa o estado fundamental de energia da molécula e as linhas de cor verde na parte superior, caracterizam os níveis de energia para os estados fundamentais de vibração dos estados eletrônicos excitados.

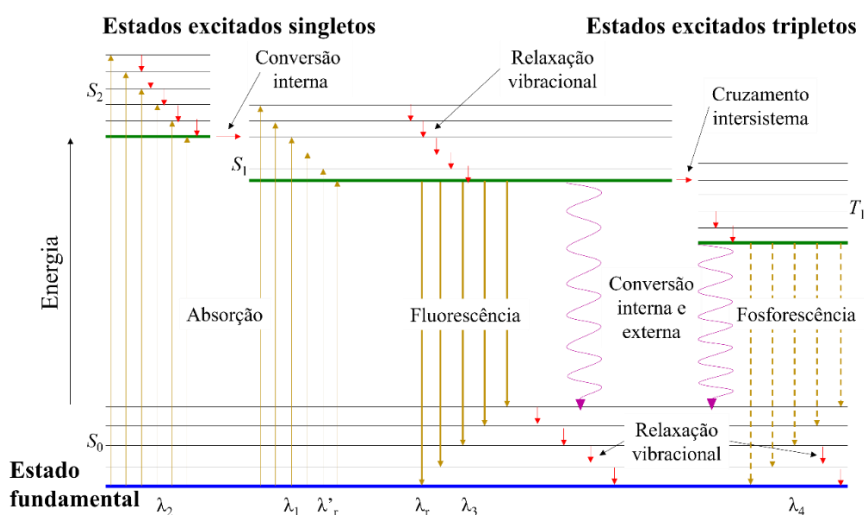


Figura 17 – Diagrama representativo de níveis de energia para um sistema fotoluminescente. As duas linhas verdes à esquerda representam o primeiro e o segundo estados eletrônicos singlete e a linha a direita a energia do primeiro estado eletrônico tripleto.

Fonte: Adaptado da referência [84].

Como observado na Figura 17, diversos níveis de energia vibracional estão relacionados a quatro processos de desativação eletrônica: conversão interna, relaxação vibracional, conversão externa e cruzamento intersistema. A Tabela 6 resume estes processos de desativação. Além disso, verifica-se que as transições por absorção podem ocorrer do estado fundamental para níveis excitados singletos [84]. Entretanto, este fenômeno não é observado de forma direta para o estado tripleto, isto porque neste processo exige uma mudança na multiplicidade, logo há uma probabilidade mínima de sua ocorrência (transição proibida).

Tabela 6 – Conjuntos de processos de desativação do estado excitado que podem afetar o sinal de fluorescência.

Processos de desativação	Descrição
Relaxação vibracional	Efeito em que o elétron excitado pode receber energia maior do que a necessária para realizar uma transição para o primeiro nível excitado, mas inferior a energia indispensável para nível seguinte.
Conversão interna	Fenômeno intermolecular pelo qual uma molécula translada para um estado eletrônico de menor energia sem emissão de radiação. Além disso, este processo é caracterizado por uma transição entre dois estados de mesma multiplicidade.
Conversão externa	Processo de desativação eletrônica, na qual envolve interação e transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou outros solutos.
Cruzamento intersistema	Conversão entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades.

Cabe ressaltar ainda que, a fluorescência de uma substância pode ser afetada por diversas variáveis que determinam a intensidade da emissão de fotoluminescência ou a extinção, as principais são: estrutura molecular, matriz hospedeira, rendimento quântico, tipos de transição, rigidez, temperatura, solvente, pH, concentração e processos de

supressão [84,94]. Todos estes fatores influenciam de forma direta na obtenção dos espectros de fotoluminescência sob regimes de emissão e excitação.

No espectro de excitação, apresentado na Figura 18, o perfil óptico é obtido pela medida de intensidade da fotoluminescência em um determinado comprimento de onda, ao mesmo tempo que o comprimento de onda de excitação varia. Por sua vez, no espectro de emissão ocorre o registro da intensidade da fotoemissão em função do comprimento de onda, enquanto um comprimento de onda de excitação é fixo [96]. Além destes, existem também o espectro de luminescência total que é representado tridimensionalmente, na qual apresenta o sinal de fotoluminescência em função dos comprimentos de onda de excitação e emissão, simultaneamente [84]. Entretanto, este dado depende da sofisticação do instrumento utilizado para a análise.

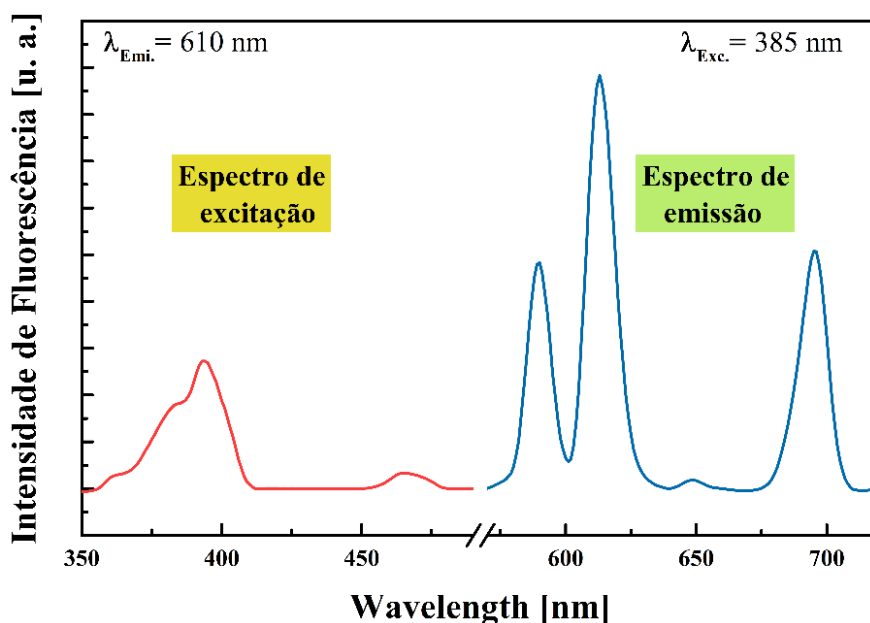


Figura 18 – Espectro óptico representativo de fotoluminescência sob regime de excitação e emissão para um cristal hipotético contendo impurezas de Eu^{3+} .

2.2.2 – Análises térmicas

Apesar do desenvolvimento lento no passado dos métodos termoanalíticos, atualmente estes tem ganhado grande destaque na ciência dos materiais desde a metade do século XX. Tal fato ocorre devido às técnicas que acompanham esta aparelhagem revelarem propriedades inerentes de uma determinada amostra. De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (CIATC), o termo *análise*

térmica pode ser definido como um grupo de técnicas na qual as propriedades físicas de uma substância e seus produtos de reação são medidas em função da temperatura, por meio de uma programação controlada [97].

Dentre as mais diversas técnicas termoanalíticas difundidas, a Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), ganham destaque no meio científico, em virtude de revelarem características importantes de uma amostra, tais como: variação de massa, ponto de ebulição, cinética de reação, transições vítreas, calores de transição e específico, pureza, diagramas de fase, etc [98]. Motivado por este contexto, os três tópicos posteriores descrevem os fundamentos e aplicações práticas destas técnicas de caracterização.

2.2.2.1 – TG

Com o advento das técnicas termoanalíticas, números pesquisadores se dedicaram na laboriosa construção das curvas de perda de massa em função da temperatura, ponto a ponto, aquecendo um material específico até uma dada temperatura e logo em seguida, resfriando-o, sendo a amostra pesada em balança analítica. Este cenário culminou para o desenvolvimento da técnica TG que foi utilizada pela primeira vez por P. Tuchot (1907) num levantamento de dados realizados com as curvas de decomposição térmica de piritas [99].

Entre os anos de 1907 e 1964, vários pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento e aprimoramento das termobalanças, conceituadas como instrumentos capazes de realizar a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura [98,99]. A Tabela 7 apresenta um resumo dos subsídios utilizados ao longo dos anos para a modernização desta aparelhagem técnica.

Tabela 7 – Resumo das contribuições de alguns pesquisadores entre os anos de 1907 e 1964 para a construção e aprimoramento do analisador termogravimétrico.

Ano	Pesquisadores	Contribuição
1907	P. Tuchot	Levantamento das curvas de decomposição térmica de piritas.
1912	G. Urbain e C. Boulanger	Construção de uma balança de compensação eletromagnética para acompanhar a eflorescência de sais hidratados.

1915	Kotara Honda	Produção da primeira termobalança empregada para estudar curvas de decomposição térmica do sulfato manganoso, do gesso e do anidrido crômico.
1920 – 1926	H. Saito	Aperfeiçoaram o equipamento de Honda com algumas modificações e chegaram a obter cerca de 200 curvas TG, envolvendo compostos de sulfetos e óxidos naturais.
1928	Shibata e M. Fukushima	Transformaram a termobalança de Honda em um registrador do tipo nulo.
1934	Rigolet	Introduziu a ideia de inverter a posição do forno, colocando-o sobre a amostra com a sua abertura voltada para baixo, para reduzir os inconvenientes provocados pelas correntes de convecção.
1935	P. Vallet	Realizou estudos detalhados e sistemáticos sob a influência de vários fatores, tais como: razão de aquecimento, forma de cadinho, velocidade de liberação e natureza dos compostos gasosos liberados durante as reações de decomposição.
1936	Pierre Chevenard	Realizou estudos sob a construção de uma nova termobalança corrigindo os problemas encontrados nas primeiras.
1954	Honda e colaboradores	Estudaram curvas TG de inúmeros precipitados, através de um estudo sistemático.
1958	F. Paulik e colaboradores	Descrição de um instrumento multifuncional capaz de registrar curvas TG DTG* e DTA simultâneas, que denominaram de Derivatograph.
1964	H. G. Wiedemann	Descrição do sistema termoanalisador Mettler que foi capaz de registrar simultaneamente as curvas TG, DTG, DTA e T vs t, em atmosferas estáticas ou dinâmicas, ou ainda sob vácuo.

Após as numerosas contribuições dos cientistas foi possível extrair informações importantes perante as curvas de variação de massa em função da temperatura, tais como: estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de compostos intermediários e composição do resíduo [98].

Outro fator importante foi à padronização dos componentes que formam as termobalanças atuais, são eles: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de

temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controlador da atmosfera do forno [99].

As temperaturas do forno e da amostra são determinadas por meio de termopar elétrico. O sensor de temperatura é localizado numa região crítica, devendo estar próximo da amostra. A balança registradora utilizada se baseia no princípio *Balança de nulo*, ou seja, opera em equilíbrio contínuo. Geralmente, os fornos empregues são construídos para condições de trabalho de até 1200 °C, sendo possível encontrar também, equipamentos que operem até 2400 °C. Os sistemas de registro são direcionados por softwares de computadores. Já em relação ao suporte de amostra utilizado, depende do tipo de amostra a ser analisada, podendo ser de alumina, grafite, níquel, platina, quartzo e tungstênio. Por fim, com o avanço da ciência nas últimas décadas, os instrumentos atuais permitem controlar a atmosfera que circula a amostra, possibilitando que se trabalhe com atmosferas estáticas ou dinâmicas a pressão ambiente ou reduzida. A Figura 19 apresenta um esquema da aparelhagem descrita anteriormente e encontrada nos equipamentos de TG modernos [97-98].

Mesmo com a modernização das técnicas termoanalíticas, ainda existe alguns fatores que afetam as curvas TG, por exemplo: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno) e fatores da amostra (tamanho de partículas, solubilidade dos gases, calor de reação, natureza, condutividade térmica). Todos estes efeitos devem ser considerados, com intuito de se obter resultados corretos e fidedignos a partir das curvas TG, sendo necessário ainda, bastante cautela e atenção por parte do analista para eliminar possíveis erros [98].

Uma forma de contornar erros durante as análises de curva TG é fazendo o uso da termogravimetria derivada (DTG), onde a derivada da variação de massa em relação ao tempo ($\frac{dm}{dt}$) é calculada em função da temperatura ou tempo. Neste método, os degraus na curva TG são substituídos por picos que delimitam áreas referentes às alterações sofridas pela amostra naquela região, devido à primeira derivada. As curvas DTG apontam com exatidão, as temperaturas associadas ao início e o instante de velocidade de reação máxima. Além disso, os picos permitem distinguir de forma clara uma sucessão de reações, que na maioria das vezes não é clara na curva TG [97].

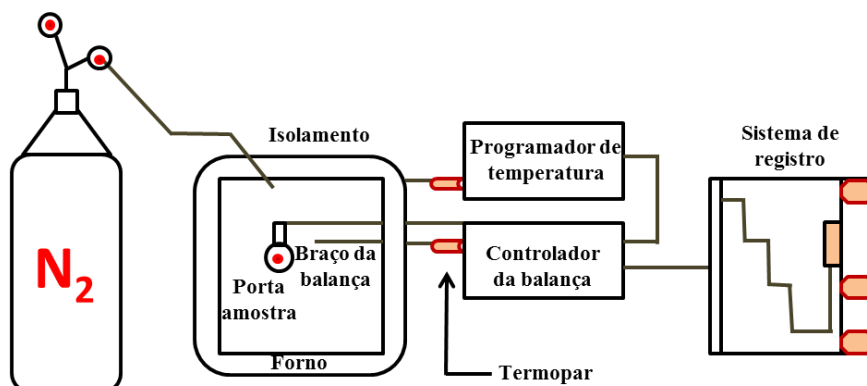


Figura 19 – Esquema representativo da técnica de caracterização TG.

Atualmente a aplicação da técnica TG DTG, está difundida nos mais variados campos da ciência utilizando materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, sedimentos, materiais explosivos, dentre outros, para determinação de propriedades térmicas [98]. O controle de qualidade de medicamentos também é feito com base nos dados extraídos da curva TG, paralelo aos dados de DTA e DSC.

2.2.2.2 – DTA e DSC

As técnicas de caracterização DTA e DSC são medidas termoanalíticas que permitem identificar mudanças que envolvem variações de entropia. Por meio destas, efeitos de calor relacionados com alterações físicas e/ou químicas da amostra podem ser acompanhados, tais como: transições/ transformações de fase, processo de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, dentre outros [99]. Estes eventos podem ainda ser classificados quanto à absorção ou liberação de calor, a Tabela 8 descreve isto.

Apesar de similares, as técnicas DTA e DSC são distintas. A análise DTA pode ser definida como uma técnica de medição sucessiva das temperaturas de uma amostra e um material de referência (inerte termicamente) conforme ambos são aquecidos e/ou resfriados em um forno. O registro da diferença entre a temperatura de referência (T_r) e a temperatura da amostra (T_a) em função da temperatura ($T_r - T_a = \Delta T$) ou do tempo é dado por uma diferencial ($\frac{dT}{dt} = \text{Cte}$), visto que o aquecimento/resfriamento é realizado de forma linear. Em contraste, a análise DSC quantifica a diferença de energia concedida à amostra e um material de referência em função da temperatura sob uma programação controlada

[100]. Além disso, conforme o método de medição utilizado existem duas modalidades distintas de experimentos: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

Tabela 8 – Eventos térmicos associados aos diferentes tipos de energia.

Processos endotérmicos (↓)	Processos exotérmicos (↓)
Absorção de calor ($\Delta H > 0$)	Liberação de calor ($\Delta H < 0$)
Exemplos:	
Transições/ transformações de fase, desidratação e certas reações de decomposição.	Cristalizações, oxidações e certas reações de decomposição.

Na análise de DSC com compensação de potência, a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados. Tal fato torna possível manter ambos os sistemas em condições isotérmicas, ao contrário da técnica de DTA. Em oposição, no experimento baseado no fluxo de calor a amostra e a referência são dispostas em instrumentos idênticos sob um sensor de resistência térmica, onde uma única fonte de calor é utilizada para o aquecimento [99]. A Figura 20 ilustra estas duas modalidades de análise DSC, estabelecendo as divergências físicas da aparelhagem experimental.

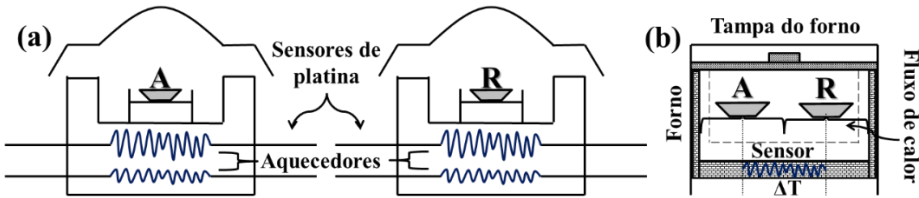


Figura 21 – Esquema ilustrativo da aparelhagem experimental de DSC por (a) compensação de potência e (b) fluxo de calor.

Assim como na análise de TG, existem também diversos fatores que afetam as curvas de DTA e DSC, são estes: razão de aquecimento do forno, profundidade do suporte onde as amostras são acomodadas, posição e dimensões dos termopares, escolha da substância inerte, efeito da inserção de tampa sob o sistema que dispõe a amostra,

atmosfera do forno, efeito de compactação, tamanho de partículas, dentre outros. O controle dessas variáveis permite a precisão e exatidão de dados térmicos gerados que são registrados na forma de picos endotérmicos e exotérmicos associados as curvas de DTA e DSC nos termogramas [97-99]. A Figura 21 mostra alguns eventos físico-químicos que podem ser observados nestas curvas em função da temperatura utilizando um material hipotético.

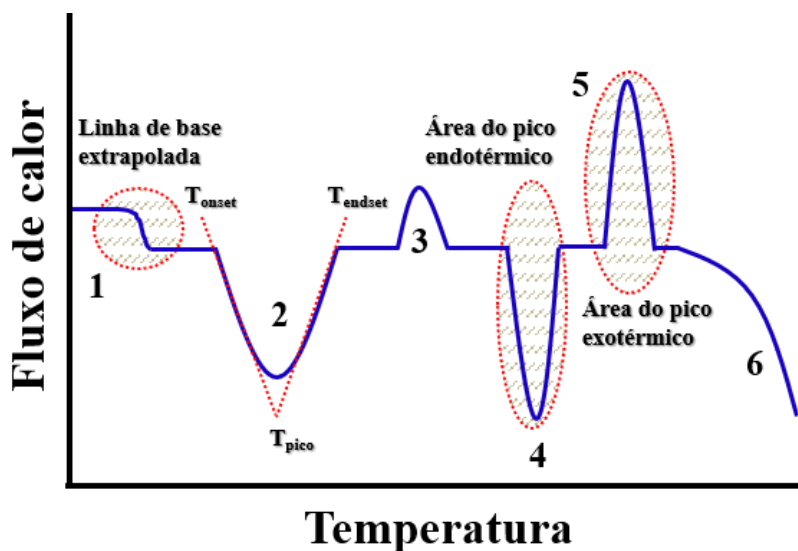


Figura 21 – Representação da curva DTA/DSC de um material hipotético.

O evento 1 caracterizado pela extrapolação da linha de base é denominado de transição vítrea (T_g). Em outras palavras, esta propriedade permite a obtenção da temperatura de passagem do estado vítreo (estrutura desordenada rígida) para um estado onde as moléculas possuem maior mobilidade [99].

O pico endotérmico largo observado no evento 2 é característico de reações de desidratação, principalmente entre temperaturas de 70 e 160 °C. O grande intervalo nesta faixa de temperatura ocorre em virtude dos diferentes tipos de água que podem estar presente em um material, tais como: água de cristalização ou água residual, água livre e água de coordenação. O tipo e a intensidade de ligação com a molécula principal são os fatores químicos que justificam a divergência destes sistemas [97,98]. Os termos T_{onset} e T_{endset} , descrevem o início e o final do evento físico mostrado no termograma, respectivamente. Por outro lado, o termo T_{pico} refere-se ao centro do pico e consequentemente onde a massa da amostra varia de forma mais rápida.

O pico 3 indica uma mudança de fase cristalina na amostra, normalmente uma transição de fase de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina em altas temperaturas [99]. Este evento é identificado por um caráter exotérmico e de forma sutil nos termogramas de DTA e DSC.

O pico agudo endotérmico 4 é causado pela fusão de compostos orgânicos, ou seja, a mudança de estado do material da forma sólida para a forma líquida. O mesmo tipo e formato de pico é observado para eventos de oxidações parciais de íons metálicos, entretanto o pico adquire comportamento exotérmico para este fenômeno, como ilustrado na Figura 21 pelo pico 5. Em contraste, o declive mostrado no evento 6 é associado a decomposição da amostra. Na maioria dos casos os eventos de fusão e decomposição podem estar unidos em um único evento endotérmico de alta magnitude [97-99].

Quando avaliados de forma correta pelo analista, estes eventos físico-químicos (Figura 21) observados nos termogramas de DTA e DSC, podem extrair parâmetros térmicos importantes para um determinado tipo de material, como: capacidade calorífica, diagrama de fases, temperatura de fusão e cristalização, tempo de indução oxidativa e temperatura da T_g [99-100]. Devido a estas propriedades, técnicos e pesquisadores nas mais diversas áreas de conhecimento têm empregado essas técnicas termoanalíticas para obter diversas informações.

A lista de aplicações para problemas físico-químicos tem crescido principalmente na área das ciências exatas. Se calibrado de forma correta, os instrumentos que realizam estas medidas podem ser utilizados para estimar quantitativamente uma substância ou mistura, determinar pureza, estabilidade térmica, dentre outras finalidades.

2.3 – Química computacional

Nesta seção, será apresentada uma abordagem teórica breve fundamentada no uso de simulações computacionais para o estudo de sistemas cristalinos, com intuito de suportar os dados experimentais e fornecer maior precisão na análise de resultados.

2.3.1 – Modelagem computacional

Com o avanço da tecnologia nas últimas décadas, a utilização da modelagem computacional para estudo de sistemas orgânicos e inorgânicos de muitos corpos vem ganhando destaque na abordagem teórica nas mais diversas classes de materiais. A mecânica quântica é a ciência responsável pelo tratamento desses sistemas moleculares por meio de um operador que atua em um espaço de sistemas físicos, cujo observável está relacionado à energia do sistema, denominado de hamiltoniano ($\hat{H}$) [101]. Além disso, a solução da relação de Schrödinger (Equação 20) é outro fator que embasa esta teoria, onde ψ_n representa a função de onda e E_n a energia total do sistema.

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (20)$$

Cabe ressaltar que, para sistemas moleculares contendo variados elétrons e núcleos, o operador $\hat{H}$ é independente do tempo (Equação 21), sendo então, formado pelos operadores de energia cinética dos elétrons ($\hat{T}_e$) e núcleos ($\hat{T}_N$), e também pelos operadores de energia potencial ($\hat{V}_{Ne}$) associados à interação elétron-núcleo para a repulsão entre os elétrons ($\hat{V}_e$) e entre os núcleos ($\hat{V}_N$) [101].

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N \quad (21)$$

Porém, exceto para sistemas simples, nem sempre é possível obter uma solução para a equação de Schrödinger, sendo necessário o uso de aproximações que fornecem um aparato de cálculos numéricos capazes de descrever o sistema. A primeira aproximação matemática foi desenvolvida por Born e Oppenheimer a partir da Equação 21, no ano de 1927. Esta relação era baseada em um desacoplamento dos movimentos dos elétrons e núcleos, visto que o núcleo atômico possui massa maior que a de um elétron, então, a velocidade dos elétrons é superior à de um núcleo. Tal fato levou a suposição de que os núcleos estão estáticos em relação aos elétrons, logo, o movimento eletrônico ocorre em um sítio nuclear fixo, assim $\hat{T}_N$ é nula e $\hat{V}_N$ é constante [102].

Mesmo com as contribuições de Born e Oppenheimer, ainda existia uma grande dificuldade para a solução do Hamiltoniano eletrônico. Diante deste cenário, em 1928, Douglas Hartree projetou analisar a equação de Schrödinger de forma separada para cada elétron sob a interferência de um campo médio efetivo. De forma complementar, Jhon Slater e Vladimir Fock em 1930, propuseram uma complementação do modelo estabelecido por Hartree, que considerava o princípio de antissimetria da função de onda

pelo determinante de Slater, logo este sistema ficou conhecido por modelo de Hartree-Fock [103-106].

Entretanto, ainda que sejam obtidos resultados precisos e fidedignos por meio da função de onda como variável fundamental, o método de Hartree-Fock demanda alto custo computacional, e isto acaba inviabilizando seu uso nas mais diversas academias de estudos [106]. Neste cenário, a abordagem que além de exibir grande eficiência nos resultados relacionados ao comportamento quântico de átomos e moléculas, e apresentar baixo custo, quando comparado ao método de Hartree-Fock e outros métodos pós-Hartree-Fock, é a Teoria do Funcional da Densidade, DFT, do inglês *density functional theory*.

O DFT foi desenvolvido a partir das pesquisas de Llewelly Thomas e Enrico Fermi em 1920, que tinha como finalidade determinar o estado fundamental de espécies atômicas com muitos elétrons com base nas considerações estatísticas e semiclássicas. Todavia, apenas em 1960 que a teoria deste método ganhou notoriedade, devido aos teoremas estabelecidos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, que demonstraram que para sistemas contendo muitos elétrons a densidade de carga do estado fundamental pode ser determinada de forma unívoca a partir do potencial externo e que a energia do estado fundamental está relacionada ao mínimo do funcional de energia extraído por meio da densidade exata do estado fundamental [107].

Os postulados de Hohenberg e Kohn reduzem o problema de $3N_e$ variáveis para apenas N_e elétrons, envolvendo as funções de onda para cada elétron por meio de um funcional de densidade (função real de três variáveis de dimensão). O princípio variacional fundamenta a forma funcional para a energia total, na qual a densidade eletrônica do estado fundamental é obtida pelo mínimo global do funcional de energia [108]. Além disso, equações autoconsistentes foram desenvolvidas por Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965, para obter a densidade eletrônica que minimiza o funcional de energia [107].

Para um sistema de elétrons não interagentes na relação de Kohn-Sham, a energia total, $E[n(\vec{r})]$, é calculada a partir do funcional mostrado na Equação 22, em que $n(\vec{r})$ e $V[n(\vec{r})]$ representam a densidade eletrônica e o funcional do potencial externo, respectivamente, e o fator $F[n(\vec{r})]$, caracteriza um funcional de interação clássica e

quântica entre elétrons e contém os termos da energia cinética das espécies eletrônicas [108].

$$E[n(\vec{r})] = V[n(\vec{r})] + F[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})V(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (22)$$

Baseado nas duas teorias descritas anteriormente, a interação clássica entre elétrons é descrita por meio de um potencial de Hartree que está relacionado a um funcional de potencial, $U_H[n(\vec{r})]$. Porém, Kohn e Sham sugeriram adicionar dois funcionais a mais, um funcional contendo a aproximação do somatório do funcional de energia cinética do sistema contendo elétrons não interagentes ($T_s[n(\vec{r})]$), denominado de funcional universal da densidade ($G[n(\vec{r})]$), mais um funcional de energia de troca e correlação, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, que representa as correções não clássicas para o modelo de partículas independentes [108]. Assim, a Equação 22 pode ser modificada para a Equação 23 introduzindo estes novos termos.

$$E[n(\vec{r})] = V[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (23)$$

Nesse contexto, a densidade eletrônica e a energia cinética ($T_s[n(\vec{r})]$) são estimadas por meio da resolução das equações autoconsistentes de Kohn-Sham através das derivadas que minimizam o funcional de energia total em relação à densidade, $n(\vec{r})$, oriundo do princípio variacional. Entretanto, o funcional da energia de troca e correlação ($E_{xc}[n(\vec{r})]$) não possui uma expressão exata conhecida. Diante disto, a utilização de funcionais de aproximação se faz necessária, dentre os quais se destacam as aproximações de densidade local (LDA, do inglês *local density approximation*), a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*) e as aproximações híbridas [109,110].

Dentre os mais variados funcionais de troca e correlação estão o B3LYP, PBE1PBE e o PZ. O funcional B3LYP é bastante difundido na literatura e consiste na união do funcional B estabelecido por Axel Becke e o funcional de correlação LYP proposto por Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert Parr. Este fator se baseia na inclusão da troca de Slater em conjunto com correções envolvendo o gradiente da densidade em termos locais e não locais. Já o funcional PBE1PBE é baseado no funcional puro PBE desenvolvido por John Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof, e convertido em um funcional híbrido por Carlo Adamo e Vincenzo Barone, em que são combinados o funcional de gradiente generalizado PBE com uma quantidade preestabelecida de troca

exata. Por outro lado, o funcional PZ foi estabelecido por Perdew e Zunger em 1981, e é um funcional de densidade semilocal que corrige erros de auto interação não local para cada orbital, realizando uma análise de densidade eletrônica separada [111-114].

Importante ressaltar que além dos funcionais de troca e correlação são também inseridas funções pseudopotenciais nos cálculos computacionais para redução do custo operacional, visto que ao simplificar os termos dos elétrons de caroço (próximos do núcleo) há uma obtenção de funções mais simples, denominadas de funções de base. Estas por sua vez, são utilizadas para transformar equações diferenciais parciais (oriundas das equações de Kohn-Sham) em equações algébricas adequadas para implementação nos softwares [108].

Diante deste contexto, cabe citar que por meio dos cálculos de DFT uma gama de informações significativas pode ser retirada dos arquivos de saída, tais como: energia de otimização, parâmetros termodinâmicos, descritores de reatividade química, espectros IR e Raman teóricos, modos vibracionais, propriedades ópticas, dentre outros. Além disso, estes cálculos podem ser combinados com diferentes tipos de modelagem computacional para trazer mais informações estruturais. Nesta pesquisa, nas seções a seguir correspondentes aos trabalhos desenvolvidos serão apresentadas outras ferramentas computacionais, bem como seus conceitos e aplicações que fornecem dados pertinentes para materiais cristalinos.

Referências

- [1] J.M. Grimes, D.R. Hall, A.W. Ashton, G. Evans, R.L. Owen, A. Wagner, K.E. McAuley, F. Von Delft, A.M. Orville, T. Sorensen, M.A. Walsh, H.M. Ginn, D.I. Stuart, Where is crystallography going?, *Acta Crystallogr. Sect. D Struct. Biol.* 74 (2018) 152–166. <https://doi.org/10.1107/S2059798317016709>.
- [2] H. Henry Teng, How ions and molecules organize to form crystals, *Elements*. 9 (2013) 189–194. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.3.189>.
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th (2005) United States of America.
- [4] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids*, 1st (2007) Berlin Heidelberg New York.

- [5] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd (2009), United States of America.
- [6] C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*, 21 (2015) International Union of Crystal.
- [7] P.M. De Wolff, Y. Billiet, J.D.H. Donnay, W. Fischer, R.B. Galiulin, A.M. Glazer, M. Senechal, D.P. Shoemaker, H. Wondratschek, T. Hahn, A.J.C. Wilson, S.C. Abrahams, Definition of symmetry elements in space groups and point groups. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Symmetry, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 45 (1989) 494–499. <https://doi.org/10.1107/S0108767389002230>.
- [8] P.M. de Wolff, Y. Billiet, J.D.H. Donnay, W. Fischer, R.B. Galiulin, A.M. Glazer, T. Hahn, M. Senechal, D.P. Shoemaker, H. Wondratschek, A.J.C. Wilson, S.C. Abrahams, Symbols for symmetry elements and symmetry operations. Final report of the IUCr Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Symmetry, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 48 (1992) 727–732. <https://doi.org/10.1107/s0108767392003428>.
- [9] R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, 1st (2020), United States of America.
- [10] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd (1978), Addison-Wesley Publishing.
- [11] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of crystallography*, 2nd (2002), Oxford University Press, Oxford and New York.
- [12] G.C. Wang, T.M. Lu, RHEED transmission mode and pole figures: Thin film and nanostructure texture analysis, *RHEED Transm. Mode Pole Fig. Thin Film Nanostructure Texture Anal.* 9781461492870 (2014) 1–227. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9287-0>.
- [13] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10th (2018), New York, Wiley.
- [14] A. Shirokanev, D. Kirsh, A. Kupriyanov, Development of crystal lattice comparison method invariant to bravais unit cell choice, 3rd (2017), *Int. Conf. Front. Signal Process. ICFSP 2017.* (2017) 125–129. <https://doi.org/10.1109/ICFSP.2017.8097155>.
- [15] S.F.A. Kettle, Really, your lattices are all primitive, Mr. Bravais!, *J. Chem. Educcttion.* 70 (1993) 959–963. <https://doi.org/10.1021/ed070p959>.
- [16] A.A. Maradudin, S.H. Vosko, Symmetry properties of the normal vibrations of a crystal, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 1–37. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.1>.

- [17] J.M. Zuo, New method of Bravais lattice determination, *Ultramicroscopy*. 52 (1993) 459–464. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(93\)90061-2](https://doi.org/10.1016/0304-3991(93)90061-2).
- [18] B.T. Laboratories, M. Hill, R.P. Bauman, Normal Mode Determination in Crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.1250100152>.
- [19] A.J.C. Wilson, Space groups rare for organic structures. I. Triclinic, monoclinic and orthorhombic crystal classes, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 44 (1988) 715–724. <https://doi.org/10.1107/S0108767388004933>.
- [20] P. William, International Union of Crystallography, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 111 (1959) 80. <https://doi.org/10.1524/zkri.1959.111.1-6.80>.
- [21] K. Leonits, K.S.O. Mg, D. Jarosch, Kristallstruktur des Leonits, $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, *Zeitschrift Fur Krist.* 173 (1985) 75–79. <https://doi.org/10.1524/zkri.1985.173.14.75>.
- [22] J. Majzlan, D. Marinova, E. Dachs, Thermodynamics of the double sulfates $Na_2M^{2+}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, n = 2$ or 4) of the blödite-kröhnkite family, *RSC Adv.* 11 (2020) 374–379. <https://doi.org/10.1039/d0ra09501j>.
- [23] J. George, K.S. Joseph, ABSORPTION SPECTRUM OF VO^{2+} IN $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ SINGLE CRYSTALS, *Solid State Commun.* 46 (1983) 541–544. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90362-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90362-9).
- [24] A. V. Kasatkin, F. Nestola, J. Plášil, J. Marty, D.I. Belakovskiy, A.A. Agakhanov, S.J. Mills, D. Pedron, A. Lanza, M. Favaro, S. Bianchin, I.S. Lykova, V. Goliáš, W.D. Birch, Mangano-blödite, $Na_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, and cobaltoblödite, $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$: two new members of the blödite group from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA, *Mineral. Mag.* 77 (2013) 367–383. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.3.10>.
- [25] A. Souemti, A.D. Lozano-Gorrín, L. Zayani, S.A. Essayes, M. Abbassi, E. Lalla, C. Pérez-Rodríguez, D.B.H. Chehimi, Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Both Pure and Cobalt-Doped Picromerite-Type Hydrated Double Salt $K_2Mg_{1-x}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0, 0.4$), *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 4418–4424. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4622-2>.
- [26] R.L. Frost, Y. Xi, R. Scholz, Vibrational spectroscopy of the copper (II) disodium sulphate dihydrate mineral Kröhnkite $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Spectrosc. Lett.* 46 (2013) 447–452. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.753906>.

- [27] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D.B.H. Chehimi, Spectroscopic investigations on vanthoffite ceramics partially doped with cobalt, *Ionics* (Kiel). 24 (2018) 2867–2875. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2411-4>.
- [28] H. Marzougui, I.R. Martin, S. Attia-Essaies, D. Ben Hassen-Chehimi, E. Lalla, S.F. Léon-Luis, Site selective luminescence of Eu^{3+} ions in $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal, *Opt. Mater. (Amst)*. 46 (2015) 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.041>.
- [29] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, G. Giester, M. Wildner, M. Prem, A. Wohlschläger, Crystal structures of the double salt dihydrates $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KFeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 242–248. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.6.242.22812>.
- [30] F.C. Hawthorne, R.B. Ferguson, Refinement of the crystal structure of kröhnkite, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 31 (1975) 1753–1755. <https://doi.org/10.1107/s0567740875006048>.
- [31] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: Review and classification, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 435–443. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.9.435.22883>.
- [32] M. Fleck, U. Kolitsch, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains. An update, *Zeitschrift Fur Krist.* 218 (2003) 553–567. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.8.553.20689>.
- [33] J.G. Oliveira Neto, R. Lang, J.A.O. Rodrigues, C.E.O. Gutiérrez, M.A.R. Murillo, F.F. Sousa, J.G. Silva Filho, A.O. Santos, Kröhnkite-type $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ double salt: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 8195–8210. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07188-7>.
- [34] R.L. Frost, Y. Xi, R. Scholz, Vibrational spectroscopy of the copper (II) disodium sulphate dihydrate mineral Kröhnkite $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Spectrosc. Lett.* 46 (2013) 447–452. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.753906>.
- [33] V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 585–609. <https://doi.org/10.1070/rcr4530>.
- [34] M. Georgiev, D. Marinova, D. Stoilova, Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. III: Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in cobalt sulfates and selenates, *Vib. Spectrosc.* 53 (2010) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.03.014>.

- [35] M. Filep, K. Molnár, M. Sabov, Z. Csoma, A. Pogodin, Structural, thermal, and optical properties of Co^{2+} and Mg^{2+} doped $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Opt. Mater. (Amst)*. 122 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111753>.
- [36] D.C. Peets, M. Avdeev, M.C. Rahn, F. Pabst, S. Granovsky, M. Stötzer, D.S. Inosov, Crystal Growth, Structure, and Noninteracting Quantum Spins in Cyanochroite, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *ACS Omega*. 7 (2022) 5139–5145. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06143>.
- [37] A.E.H. Tutton, A comparative crystallographical study of the double selenates of the series $\text{R}_2\text{M}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.—Salts in which M is Zinc, *Proc. R. Soc. London*. 67 (1901) 58–84. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rspl.1900.0002>.
- [38] A. E. H. Tutton, *Crystalline Form and Chemical Constitution*, 1st (1926), University of Michigan.
- [39] A. E. H. Tutton, *Crystallography and Practical Crystal Measurement*, 1st (2018), United States of America.
- [40] J. Vijila Manonmoni, G. Bhagavannarayana, G. Ramasamy, S. Meenakshisundaram, M. Amutha, Growth, structure and spectral studies of a novel mixed crystal potassium zinc manganese sulphate, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.089>.
- [41] S. Ghosh, A.H. Lima, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, A.A. Barbosa, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.F.C. Oliveira, W.G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater. (Amst)*. 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.
- [42] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Blue up-conversion emission of Yb^{3+} -doped langbeinite salts, *Opt. Mater. (Amst)*. 53 (2016) 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.01.052>.
- [43] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D. Ben Hassen Chehimi, Synthesis, structural characterization and optical study of Dy^{3+} -doped langbeinite salts, *J. Lumin.* 177 (2016) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.045>.
- [44] A. Souamti, L. Zayani, J.M. Palomino, M. Cruz-Yusta, C.P. Vicente, D. Ben Hassen-Chehimi, Synthesis, characterization and thermal analysis of $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg,

- Co, Cu), *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 929–936. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4779-6>.
- [45] H. Anandalakshmi, S. Parthiban, V. Parvathi, V. Thanikachalam, S.C. Mojumdar, Thermal and optical properties of Cu(II)-doped magnesium rubidium sulfate hexahydrate crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104 (2011) 963–967. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1315-1>.
- [46] N.B.S.W.D. Partlow, *Crystals for ultraviolet light filters*, 1943.
- [47] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Luminescence properties of Pr^{3+} ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [48] J. Hulliger, *Chemistry and Crystal Growth*, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 33 (1994) 143–162. <https://doi.org/10.1002/anie.199401431>.
- [49] A.C. Levi, M. Kotrla, Theory and simulation of crystal growth, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 299–344. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/001>.
- [50] J D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 621–629. <https://doi.org/10.1021/ar800217x>.
- [51] L. Chao, T. Niu, W. Gao, C. Ran, L. Song, Y. Chen, W. Huang, Solvent Engineering of the Precursor Solution toward Large-Area Production of Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.* 33 (2021) 1–23. <https://doi.org/10.1002/adma.202005410>.
- [52] P. Bennema, J. van Eupen, B.M.A. van der Wolf, J.H. Los, H. Meekes, Solubility of molecular crystals: Polymorphism in the light of solubility theory, *Int. J. Pharm.* 351 (2008) 74–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.09.021>.
- [53] X. Wang, X. Zhuang, G. Su, Y. He, A new ultraviolet filter: $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RNSH) single crystal, *Opt. Mater. (Amst).* 31 (2008) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.020>.
- [54] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 621–629. <https://doi.org/10.1021/ar800217x>.
- [55] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 621–629. <https://doi.org/10.1021/ar800217x>.

- [56] G.M. Loiacono, J.J. Zola, G. Kostecky, Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and supersaturation, *J. Cryst. Growth.* 62 (1983) 545–556. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(83\)90398-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(83)90398-6).
- [57] P. Billot, M. Couty, P. Hosek, Application of ATR-UV spectroscopy for monitoring the crystallisation of UV absorbing and nonabsorbing molecules, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 511–523. <https://doi.org/10.1021/op900281m>.
- [58] Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review), *Desalination.* 228 (2008) 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>.
- [59] M.A. Ahmed, S. Tewari, Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology, *J. Electroanal. Chem.* 813 (2018) 178–192. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.024>.
- [60] R. J. Anderson, D. J. Bendell, P. W. Groundwater, *Organic Spectroscopy Analysis*, 1st (2004), University of Sunderland.
- [61] R.F. Mould, Invited review: Rontgen and the discovery of X-rays, *Br. J. Radiol.* 68 (1995) 1145–1176. <https://doi.org/10.1259/0007-1285-68-815-1145>.
- [62] W.C. Röntgen, On a new kind of rays, *Science*, pech1 (1896) 227–231. <https://doi.org/10.1148/45.5.428>.
- [63] ZUCKERMAN, H., *Scientific elite: Nobel laureates in the United States*, (1977) Transaction Publishers.
- [64] Hundred years of X-ray discovery: a brief historical account. 1895-1995., *Quim. Nova.* 18 (1995) 574–583. https://doi.org/Vol18No6_574_v18_n6_11.
- [65] V. Krastev, G.K. Exner, 100 years of X-ray diffraction: From Röntgen's discovery to top-of-the-art synchrotron source applications, *Bulg. Chem. Commun.* 45 (2013) 411–417. https://doi.org/4_2013_PDF/BCC-45-4-2013_1.
- [66] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proceedings R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 22 (1924) 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [67] M.J. Joshi, GROWTH AND CHARACTERIZATION OF STRUVITE AND RELATED CRYSTALS, 2011. <https://doi.org/11822246>.
- [68] M. Sakata, M.J. Cooper, An analysis of the Rietveld refinement method, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 554–563. <https://doi.org/10.1107/s002188987901325x>.

- [69] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [70] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [71] R. Young, *The Rietveld Method*, R.A. Young, Oxford Univ. Press. Oxford. (1993) 312. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [72] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, AB-INITIO STRUCTURE DETERMINATION OF LiSbWO_8 BY X-RAY POWDER DIFFRACTION, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [73] V.K. Peterson, Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems, *Powder Diffr.* 20 (2005) 14–17. <https://doi.org/10.1154/1.1810156>.
- [74] V. Shatok, *Sintering Methods and Products*, 1st (2012), BoD–Books on Demand.
- [75] B.J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [76] H. Vahidi, K. Syed, H. Guo, X. Wang, J.L. Wardini, J. Martinez, W.J. Bowman, A review of grain boundary and heterointerface characterization in polycrystalline oxides by (Scanning) transmission electron microscopy, *Crystals.* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11080878>.
- [77] A. Venkateshaiah, V.V.T. Padil, M. Nagalakshmaiah, S. Wacławek, M. Černík, R.S. Varma, Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives, *Polymers (Basel).* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12030512>.
- [78] R. Lin, J. Zheng, J.X. Ma, *Transmission electron microscopy*, 1st (2011) PEM Fuel Cell Diagnostic Tools. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.mfadr7.t91110461>.
- [79] A. Abdullah, A. Mohammed, *Scanning Electron Microscopy (SEM) : A Review*, *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX.* (2019) 77–85. <https://doi.org/proceedings2018/77-85>.
- [80] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* 1 (2007) 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.

- [81] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?, *Scanning*. 35 (2013) 141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>.
- [82] P.J. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*, 2nd (2002) Royal Society of Chemistry.
- [83] R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, 2nd (1985) Wiley.
- [84] D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6th (2007) Stanford University.
- [85] S. Wartewig, *IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing*, 1st (2006) John Wiley & Sons.
- [86] L., Peter, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, 2nd (2017) Elsevier.
- [87] P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd (2007) John Wiley & Sons.
- [88] C. V. Raman, A new radiation, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*. 37 (1953) 333–341. <https://doi.org/10.1007/BF03052651>.
- [89] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, *Raman Spectroscopy*, *Review*, 6 (2016) 50–64. <https://doi.org/580329fe08ae23fd1b673f34>.
- [90] D. A. Long, D. A. Long, *he Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, 8th (2002) Chichester: Wiley.
- [91] L.A. Lyon, C.D. Keating, A.P. Fox, B.E. Baker, L. He, S.R. Nicewarner, S.P. Mulvaney, M.J. Natan, *Raman in Journal, Anal. Chem.* 70 (1998) 341–361.
- [92] F.S. Rocha, A.J. Gomes, C.N. Lunardi, S. Kaliaguine, G.S. Patience, *Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2512–2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>.
- [93] P.J. Worsfold, *UV—visible Spectroscopy and its Applications*, *Anal. Chim. Acta*. 284 (1993) 245. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)80039-n](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)80039-n).
- [94] C.A. Royer, *Fluorescence Spectroscopy: Protein Stability and Folding*, 40 (1995) 65–90. <https://doi.org/10.1385/0-89603-301-5:65>.
- [95] T.G. Dewey, *Biophysical and Biochemical aspects of Fluorescence spectroscopy*, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9513-4>.
- [96] T. Aoki, *Photoluminescence Spectroscopy*, *Charact. Mater.* 3 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com058.pub2>.

- [97] T. Ozawa, Thermal analysis - Review and prospect, *Thermochim. Acta.* 355 (2000) 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00435-4).
- [98] M. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 1st (2001) Dordrecht: Springer Netherlands.
- [99] M. I. Giolito, *Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial*, 1st (2004) GIZ editorial.
- [100] P. J. Haines, *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. 1st (2012) Springer Science & Business Media.
- [101] R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. 2nd (1985) Wiley.
- [102] M. Born, R. Oppenheimer, Born Oppenheimer, *Ann. Phys.* (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [103] J.C. Slater, Note on hartree's method, *Phys. Rev.* 35 (1930) 210–211. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>.
- [104] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Phys. Rev.* 34 (1929) 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [105] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift Für Phys.* 61 (1930) 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [106] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1927) 89–110.
- [107] C.H. Chu, C.W. Leung, The convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups, *Integr. Equations Oper. Theory.* 40 (2001) 391–402. <https://doi.org/10.1007/BF01198136>.
- [108] E. Fetil, Ş. Özkan, T. Ilknur, Y. Erdem, B. Lebe, A.T. Güneş, Multiple pilomatricoma with perforation, *Int. J. Dermatol.* 41 (2002) 892–893. <https://doi.org/10.1046/j.1365-4362.2002.01376.x>.
- [109] D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory a practical introduction*. 1st (2009) Wiley.
- [110] J. Morin, J.M. Pelletier, *Density Functional Theory: principles, applications and analysis*. 1st (2013) Nova Science Publishers.
- [111] K. Raghavachari, Perspective on “Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *Theor. Chem. Acc.* 103 (2000) 361–363. <https://doi.org/10.1007/s002149900065>.

- [112] B.-S. Lee, Causal Relations Among Stock Returns, Interest Rates, Real Activity, and Inflation, *J. Finance*. 47 (1992) 1591. <https://doi.org/10.2307/2328955>.
- [113] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [114] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.

3. CAPÍTULO 3 – TRABALHO 1

Síntese e caracterização do sal duplo $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ tipo Kröhnkite

João G. Oliveira Neto, Rossano Lang, Jéssica A. O. Rodrigues, Carlos E. O. Gutiérrez,
Manuel A. R. Murillo, Francisco F. Sousa, José G. Silva Filho e Adenilson O. dos
Santos

(Publicado na revista *Journal of Materials Science*)

Resumo

Neste trabalho, um estudo extensivo foi realizado em cristais do sal duplo $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tipo Kröhnkite obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente. As propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, vibracionais e ópticas foram exploradas e discutidas. Além disso, cálculos baseados na teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT) foram empregues para uma análise criteriosa dos modos vibracionais intermoleculares e intramoleculares. Os resultados indicaram que o sistema $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ apresentou simetria triclínica, grupo espacial $P\bar{1}$ (C_i) e possui 111 modos de fônons ópticos na região espectral de 50 a 3650 cm^{-1} . De forma completar, foi observado que este cristal é formado por partículas poligonais-facetadas, e apresenta estabilidade térmica até $110\text{ }^\circ\text{C}$. Vale ressaltar ainda, um gap óptico de $5,78\text{ eV}$ estimado para este sal duplo, tal fato evidencia sua natureza eletrônica dielétrica. Ademais, foi averiguado que sob excitação de 400 nm ($3,1\text{ eV}$), ou seja, ressonantemente com a transição eletrônica ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$ do íon Mn^{2+} , uma dupla emissão de luz foi detectada: verde-amarelo ($\approx 562\text{ nm}$ - emissão fraca) e laranja ($\approx 598\text{ nm}$ - emissão mais intensa), ambas correspondentes a desexcitação ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$. Este comportamento duplo é devido às duas espécies diferentes de centros emissores de Mn^{2+} ocupando sítios octaédricos levemente distorcidos (emissão laranja) e tetraédricos (emissão verde-amarelo) na rede cristalina. A partir do espectro óptico obtido e com auxílio do diagrama de Tanabe-Sugano, a intensidade do campo cristalino e os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah foram estimados. No geral, os dados apresentados sugerem que o sal duplo $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser empregue no campo da óptica para o desenvolvimento de materiais optoeletrônicos. Esta finalidade pode ser melhor adaptada pela mudança no número de coordenação do manganês ($n = 4$ ou 6) e pela alteração no campo cristalino, tal fato proporciona o ajuste do comprimento de onda da luz emitida, do verde ao vermelho escarlate.

Palavras-chave

Estrutura Kröhnkite; Sal duplo $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$; Propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, térmicas e ópticas; Cálculos DFPT; Emissão de luz.

1. Introdução

Na última década, sais duplos hidratados com estrutura do tipo Kröhnkite têm atraído bastante atenção em diversos campos da ciência e tecnologia de materiais, devido a sua estabilidade estrutural e diversidade nas propriedades físico-químicas, tal fato oferece uma gama de aplicações possíveis. Exemplo disto, são os compostos baseados em sistemas polianiônicos $(XO_4)^n$, que têm sido explorados como ferramentas para desenvolvimento de baterias a base de íons metais alcalinos [1-5].

Geralmente, a grande maioria dos materiais polianiônicos possui fórmula química $A_nM(XO_4)_2(H_2O)_2$, onde A é ocupado por um íon metal alcalino, íon hidrônio ou íon amônio (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , H^+ ou Ca^{2+}), n é igual a 1 ou 2, M é um sítio substituído por um cátion pertinente aos metais alcalinos terrosos, metais de transição ou íons metálicos representativos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} ou Tl^{3+}), e X é um local onde íons com alta estado de oxidação, tais como: P^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Se^{6+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} ou W^{6+} , são inseridos [6-10].

De acordo com trabalhos previamente publicados na literatura [1-16], materiais polianiônicos apresentam resultados experimentais diversos e interessantes que têm demandado interesse científico entre os pesquisadores de todo o mundo. Entretanto, estudos envolvendo a classe Kröhnkite à base de sulfato contendo manganês e potássio são escassos. Nesse contexto, o sal duplo $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ emerge como um material pouco explorado. Este, teve sua estrutura determinada por Fleck e colaboradores [7], na qual estabeleceram que a célula unitária é constituída por unidades tetraédricas de SO_4 e unidades octaédricas de MnO_6 . Nesta estrutura, há duas moléculas de água nas posições axiais de cada octaedro. Em contraste, as posições equatoriais são compostas por átomos de oxigênio compartilhados através das unidades iônicas de $[SO_4]^{2-}$. Além disso, os átomos de potássio estão ligados aos átomos de oxigênio equatoriais, que estão conectados às cadeias tetraédricas-octaédricas formando uma estrutura rígida do tipo Kröhnkite tridimensional.

Do ponto de vista da aplicação, as propriedades estruturais, térmicas e ópticas são bastante relevantes para estes sais duplos. Vale ressaltar ainda que, íons divalentes de manganês são usados como centros luminescentes eficientes em variadas matrizes hospedeiras atualmente [17-21]. Além disso, o procedimento experimental adotado para

a síntese desses sistemas é de baixo custo. As amostras produzidas baseadas nesta composição aqui apresentada, permitem a possibilidade de sintonização de cor da emissão de luz pela alteração de ligante e inserção de impurezas na rede cristalina. Assim, o sistema $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, pode se destacar como um material promissor para várias aplicações ópticas.

Por tudo isto, aqui abordamos um estudo de caracterização amplo, na qual foram sintetizados cristais $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, e suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, vibracionais e ópticas foram analisadas e discutidas. Além disso, cálculos de primeiro princípio baseados na teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT) foram realizados para suportar as atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros de Raman e de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). A partir deste espectro óptico e do auxílio do diagrama de Tanabe-Sugano, foram avaliadas a intensidade do campo cristalino e os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah. Vale ressaltar que até o presente momento não existem dados disponíveis sobre estas caracterizações para este material, tanto quanto é do nosso conhecimento.

2. Materiais e métodos

2.1 Processo de síntese

O sal duplo $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, denominado de $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente, a partir de uma solução saturada em condições de temperatura e pressão ambiente. Para isso, os seguintes compostos de partida, sulfato de potássio (K_2SO_4) e sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ambos fornecidos pela Sigma Aldrich com pureza > 99 %, foram solubilizados em 50 mL de água deionizada a uma razão estequiométrica de 1:1 (8,713 g : 8,451 g), respectivamente. A solução preparada foi completamente homogeneizada por meio de um agitador magnético a 360 RPM durante 5 horas, sob temperatura constante de 323 K. Ao final do processo, a mistura obtida foi filtrada para remoção de possíveis impurezas e levada a uma estufa com temperatura estabilizada de 308 K, para nucleação da fase sólida. Além disso, foi verificado o pH da solução final utilizando um pHmetro de bancada (Qualimetro).

Para o processo de síntese e crescimento dos cristais pertinentes ao sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$, foram utilizados os materiais e equipamentos do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) e Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da UFMA - campus avançado de Imperatriz.

2.2 Técnicas de caracterização

A seguir, serão apresentadas as descrições experimentais utilizadas nas técnicas de caracterizações empregues para obtenção dos resultados físico-químicos. Cabe aqui ressaltar, que as imagens dos equipamentos utilizados neste material são apresentadas no apêndice final desta tese para melhor clareza dos leitores e pesquisadores.

2.2.1 Difração de raios X no pó (DRXP)

O padrão DRXP da amostra $K_2MnS_2H_4O_{10}$ foi obtido por meio de um difratômetro PANalytical, modelo Empyrean, operando com radiação $Cu-K_{\alpha 1}$ (1,54056 Å), tensão a 40 kV e corrente a 40 mA. A medida foi realizada na faixa angular de $2\theta = 12 - 40^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s.

O difratograma obtido pela técnica de DRXP foi analisado pelo método Rietveld [22], utilizando o software GSAS/EXPGUI [23-24], com base nos dados cristalográficos coletados no banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), pertinente ao arquivo de nº 95862. Esta medida e análise estrutural fora realizada no LDRX da UPCM.

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A morfologia da superfície cristalina, microestrutura e análise qualitativa elementar foram realizadas em cristais pequenos via observações de MEV acopladas a um analisador de EDS, da marca JEOL, modelo JSM-7100F. As amostras foram preparadas sob fita carbono e adicionas a *stubs* de alumínio para as análises. Este processo

foi realizado no laboratório de microscopia, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Rio de Janeiro, sob orientação do professor Dr. Eduardo Bittar.

2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens MET de alta resolução foram obtidas através de um microscópio eletrônico JEOL, modelo JEM 220FS-Cs. Na qual a amostra foi preparada através do espalhamento do pó pertinente aos cristais $K_2MnS_2H_4O_{10}$, sobre uma fita carbono que foi revestida com ouro por pulverização catódica. Além disso, este sistema foi imerso a uma dispersão de etanol ultrassônico, onde uma gota foi usada para depositar o material em uma grade de carbono (200 mesh). Esta análise foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia no Centro de Pesquisa em Materiais Avançados - Cimav, Chihuahua, México, sob direção do professor Dr. Manuel Murillo.

2.2.4 Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As análises térmicas de TG-DTA foram realizadas de forma simultânea através de um analisador térmico da Netzsch - STA 449 F3 Júpiter. Para o experimento, uma atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 K/min no intervalo de 300 a 1253 K foi empregue sob o pó dos cristais $K_2MnS_2H_4O_{10}$. A análise foi realizada no Instituto Tecnológico de Aeronáutica, localizado na cidade de São José dos Campos, São Paulo, pelo professor Dr. Rossano Lang.

2.2.5 FT-IR

O espectro de FT-IR da amostra foi obtido por meio de um espectrofotômetro da Bruker, modelo Vertex, 70 V, pelo método da pastilha de KBr (1 % do pó do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$), sob as seguintes condições experimentais: média de 32 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} e faixa de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Esta medida foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) na UPCM, sob supervisão da professora Dra. Franciana Pedrochi.

2.2.6 Espectroscopia Raman

O experimento de espectroscopia Raman foi conduzido em condições ambiente utilizando um sistema Raman da marca Jobin-Yvon, modelo T64000, contendo 3 monocromadores de 640 nm acoplados ao equipamento e grades holográficas de 1800 ranhuras/mm. Além disso, um dispositivo de carga acoplada resfriado a ar foi utilizado como fonte de detecção. As linhas Raman foram excitadas a 514,5 nm, através de um *laser* de estado sólido com potência de 2 mW, resolução espectral de 2 cm^{-1} , média de 7 acumulações por 60 s, utilizando uma lente de 20x com abertura de 0,25 e foco de 26,5. Esta análise foi realizada no laboratório de espectroscopia Raman da Universidade Federal do Pará – campus Belém, pelo professor Dr. Francisco Sousa.

2.2.7 Espectroscopia de absorbância/transmitância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorbância e transmitância na região de comprimento de onda entre 200 e 700 nm, foram coletados através de um espectrofotômetro UV-Vis-NIR com feixe duplo da marca Thermo Scientific, modelo Evolution 220, com uma lâmpada de deutério. As medidas foram realizadas em um cristal que foi previamente polido. Este processo foi realizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA) na UPCM, sob coordenação do professor Dr. Paulo Roberto.

2.2.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Medidas espectroscópicas de fotoluminescência nos regimes de emissão e excitação foram realizadas no cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ por meio de um espectrofluorímetro da Shimadzu, modelo RF-6000, utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Além disso, o espectro de emissão foi deconvoluído através de funções matemáticas de cores estabelecidas pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) em 1931 [25]. Esta análise também foi realizada no LABFARMA-UPCM, sob direção do professor Dr. Paulo Roberto.

2.3 Cálculos computacionais

As propriedades vibracionais do sistema cristalino $K_2MnS_2H_4O_{10}$ foram avaliadas via cálculos computacionais de DFPT [26-27], utilizando o código de onda plana QUANTUM-EXPRESSO [28-29]. Para o potencial de correlação e troca, a aproximação da densidade de spin local foi adotada [29], na qual foi considerado o funcional Perdew-Zunger [30] com k-points Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$ [31] e uma onda plana de corte de 150 Ry. Além disso, foi utilizado o método Grimme-D2 [32] para correção da dispersão.

A estrutura Kröhnkite de $K_2MnS_2H_4O_{10}$ foi relaxada, incluindo os parâmetros de rede da célula unitária, até que as forças se tornassem menores que 1×10^{-4} Ry/Bohr, a tensão menor que 0,01 kbar, e o limiar de energia fosse igual a 1×10^{-12} Ry. Os parâmetros da célula unitária relaxados foram encontrados, onde $a = 6,551 \text{ \AA}$, $b = 7,257 \text{ \AA}$, $c = 10,576 \text{ \AA}$, $\alpha = 73,002^\circ$, $\beta = 74,532^\circ$ e $\gamma = 69,906^\circ$. Estes, estão em boa concordância com os valores previamente relatados na literatura [7]. Destaca-se ainda que as frequências vibracionais foram estimadas por meio de uma matriz dinâmica calculada pela DFPT, também implementada no software QUANTUM-EXPRESSO.

Os resultados vibracionais foram analisados pelo software Jmol, onde foi possível extrair os dados referentes aos resultados teóricos de espectroscopia IR e Raman. Além disso, os cálculos foram realizados em um *cluster* de computadores pertencentes ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) em São Paulo, sob supervisão do professor Dr. José Gadelha da Silva Filho e participação do projeto de número 780 neste sistema.

3. Resultados e discussão

A Figura 1 mostra uma fotografia do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ obtido pelo método de evaporação lenta do solvente após um período de três semanas. Este sal duplo apresentou coloração rosa claro e um hábito de crescimento policristalino, onde aglomerados de grãos formam este sólido. Além disso, dimensões médias de $1,10 \times 0,20 \times 0,11 \text{ cm}^3$ ($C \times L \times A$) foram mensuradas para a grande maioria desse sistema. Vale ressaltar também que, o sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$ cristalizou em pH de 3,24. O caráter ácido da solução é responsável pela desprotonação dos metais, tornando-os favoráveis para realizar ligações com os grupos H_2O e SO_4^{2-} .



Figura 1 – Fotografia do cristal pertinente ao sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$ obtido pelo método de evaporação lenta do solvente.

3.1 DRXP e refinamento Rietveld

A Figura 2(a) apresenta o padrão de DRXP obtido para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$, em conjunto com uma análise estatística baseada no método Rietveld. De acordo com os resultados, sob condições ambiente este sal duplo cristaliza na simetria triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$ (C_i), compreendendo duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$) e os seguintes parâmetros de rede refinados: $a=6,575(4)$ Å, $b=7,335(5)$ Å, $c=10,698(6)$ Å, $\alpha=72,93(1)^\circ$, $\beta=73,95(3)^\circ$, $\gamma=69,72(4)^\circ$ e $V=453,44(9)$ Å³. Os parâmetros de qualidade do refinamento calculados: $R_{wp}=12,4\%$, $R_p=8,8\%$ e $S=1,6$, indicam que o ajuste aplicado apresenta confiabilidade e que a fase cristalina sintetizada está em concordância com a estrutura Kröhnkite $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ previamente publicada na ficha cristalográfica ICSD-95862 [7].

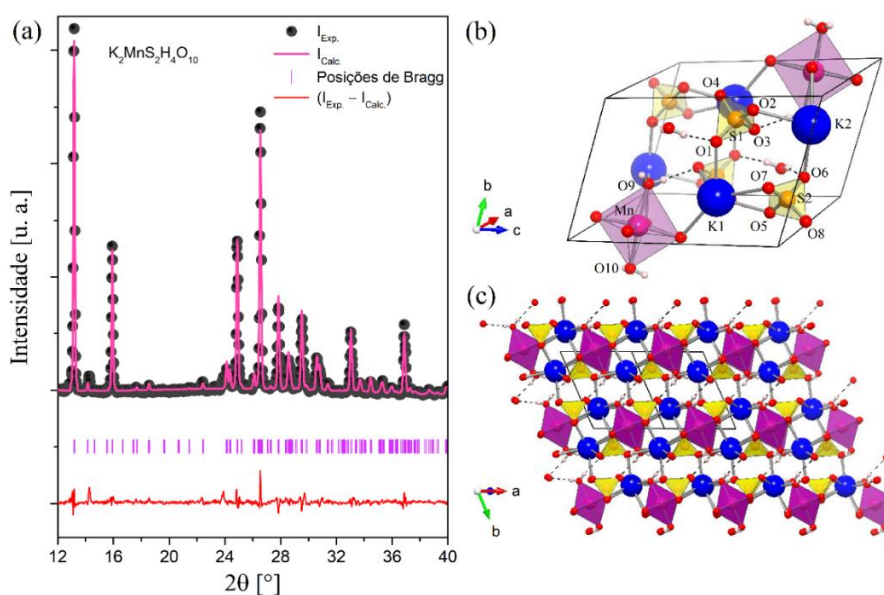


Figura 2 – (a) Padrão de DRXP refinado pelo método Rietveld para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$, sob condições ambiente. (b) Célula unitária do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ ao longo do eixo b com ligações de hidrogênio. (c) Supercélula ($2 \times 2 \times 2$) paralela às cadeias Kröhnkite $[Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]$.

A Figura 2(b) ilustra a forma de como as moléculas que compõem o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ estão ordenadas na célula unitária. A unidade assimétrica deste sistema é composta por dois átomos de potássio, dois grupos sulfatos, duas moléculas de água e um átomo de manganês. Na qual a estrutura é formada a partir de infinitas cadeias tetraédricas-octaédricas do tipo $[Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ [8], onde o centros octaédricos (MnO_6) estabelecem ligações de hidrogênio por vértices às unidades tetraédricas (SO_4), conforme observado na supercélula disposta na Figura 2(c). Além disso, são verificadas também interações intermoleculares entre as moléculas de água e os grupos sulfatos, enquanto as cadeias adjacentes de Kröhnkite estão ligadas aos átomos de potássio cristalograficamente distintos.

3.2 MEV e EDS

A Figura 3(a) mostra uma imagem de MEV referente a um cristal pequeno de $K_2MnS_2H_4O_{10}$. Nesta, observa-se algumas facetas bem definidas, assim como um formato poligonal da amostra. Além disso, defeitos interfaciais estão presentes na superfície cristalina, tais como: poros, rachaduras e discordâncias. Possivelmente, o não controle da taxa de evaporação durante a nucleação da fase sólida causa uma série de falhas no ordenamento estrutural, e consequentemente, são gerados defeitos de superfície, conforme representado no *in set* da Figura 3(a).

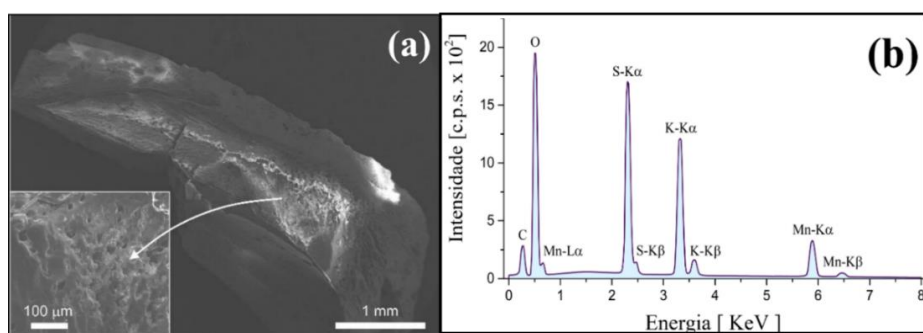


Figura 3 – (a) Imagem MEV de um cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. *In set*: micrografia MEV ampliada de uma área selecionada do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. (b) Espectro de análise elementar EDX.

A Figura 3(b) destaca um espectro qualitativo de EDX, onde foi realizada uma análise composicional sobre o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ destacado na Figura 3(a). Conforme esperado, observa-se a presença dos elementos K, Mn, S e O em suas energias respectivas.

Entretanto, em torno de $\approx 0,2706$ KeV, foi observado um pico associado a uma pequena concentração de C no cristal. É provável que esta impureza tenha sido agregada a amostra durante à lavagem do cristal com solvente acetona, ou ainda, devido a fita carbono disposta nos *stubs* de alumínio ao longo da análise.

3.3 MET

A Figura 4(a) apresenta uma imagem MET com alta resolução referente aos cristais $K_2MnS_2H_4O_{10}$ sob forma de pó. Como observado, o pó é descrito por pequenas partículas de morfologia e formatos poligonais randômicos, na qual possuem tamanho médio variando entre 0,3 e 1,8 μm . Vale ressaltar ainda, que a amostra $K_2MnS_2H_4O_{10}$ é bastante sensível à radiação exposta do feixe de elétrons, neste sentido, a Figura 4(b) ilustra este processo. Uma possível explicação para este evento, se deve ao fato de o sal duplo ser dihidratado, e para este tipo de análise o material é submetido a um sistema de vácuo. Eventualmente, materiais hidratados sob estes tipos de condições tornam-se sensíveis a radiações com alto brilho. Porém, após inúmeras tentativas, foi possível capturar uma imagem detalhada da borda do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ (Figura 4(c)). Perante isto, verificou-se através de difração de elétrons mostrada na Figura 4(d), o ordenamento atômico desta área selecionada, onde observou-se que o sistema apresenta padrão característico de fase triclinica. Comportamento similar foi averiguado também por Urabe, Shirakami e Iwashima (2004), em um silicato de tricálcio [33].

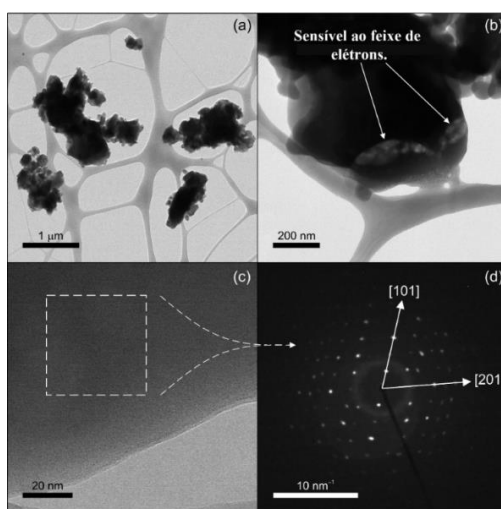


Figura 4 – (a) Imagem MET com baixa ampliação mostrando a morfologia de cristais $K_2MnS_2H_4O_{10}$ sob a forma de pó. (b) Imagem MET com alta resolução de um grão cristalino apresentando os danos causados diante da exposição do feixe de elétrons. (c) Imagem MET com alta resolução próximo a borda de um grão de $K_2MnS_2H_4O_{10}$. (d) Padrão de difração de elétrons da área selecionada indicando uma fase triclinica.

3.4 Análises térmicas

A Figura 5 mostra termogramas de TG-DTA para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ na faixa de temperatura entre 300 e 1253 K, sob atmosfera de nitrogênio. A partir da curva TG, observa-se que este sal duplo é estável termicamente até 300 K. Entretanto, em torno de 365 K, existe um evento endotérmico na curva DTA (I) associado a uma mudança conformacional na molécula do sistema $K_2MnS_2H_4O_{10}$, visto que não há perda de massa na curva TG relacionada a este processo e a energia pertinente a esta mudança é mínima. Além disso, no intervalo entre 380 e 470 K, ocorre uma variação de massa associada à desidratação do sal duplo, visto que a uma perda correspondente a - 8,39 % (35,74 g/mol), que é equivalente a liberação das duas moléculas de água coordenadas ao centro metálico. O pico endotérmico (II) de alta energia centralizado em 425 K confirma o processo de desidratação, implicando em uma transformação de fase da estrutura dihidratada para a fase anidra. Além disso, o declínio acentuado na curva DTA em temperaturas maiores que 470 K, indica uma mudança no calor específico com o aumento de temperatura.

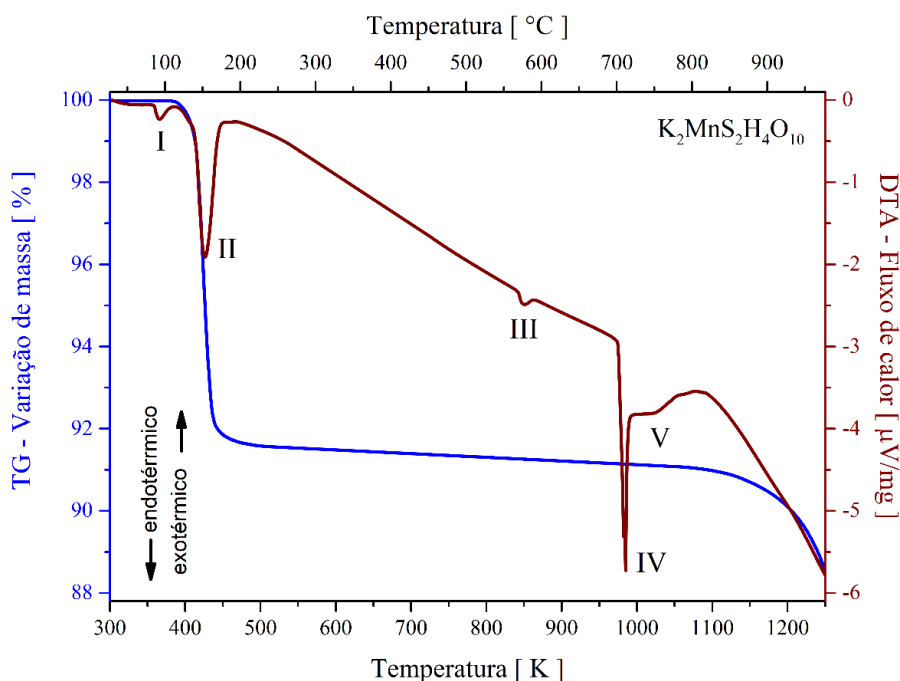


Figura 5 – Termogramas de TG-DTA pertinente ao do sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$.

Em temperaturas maiores que 800 K, mais três eventos endotérmicos foram observados na curva DTA. O pico III está associado a uma transição sólido-sólido do

composto K_2SO_4 (β - K_2SO_4) de estrutura ortorrômbica para a estrutura trigonal α - K_2SO_4 na fase anidra $K_2Mn(SO_4)_2$. Este processo térmico já foi previamente relatado para sais envolvendo o K_2SO_4 como constituinte [34].

O pico endotérmico IV é característico de uma transição de fase de primeira ordem e pode ser atribuído a fusão do composto $MnSO_4$, uma vez que seu ponto de fusão ocorre em torno de 973 K [35]. Por outro lado, o pico difuso V compreende o início de uma perda de massa na curva TG e caracteriza uma decomposição inicial do constituinte K_2SO_4 . Cabe ressaltar que um resíduo vítreo foi identificado como produto final em torno de 1253 K com porcentagem de aproximadamente 88,4 %.

3.5 Teoria de grupos

Conforme a teoria de grupos e baseado nos parâmetros estruturais extraídos da análise de DRXP e refinamento Rietveld (seção 3.1), foi possível determinar o número de modos normais ativos no IR e Raman. Para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ com simetria triclinica e grupo espacial C_i , contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z= 2$), trinta e oito átomos ($n= 38$) dispostos na célula primitiva e modos $3n$ previsto pela análise da teoria de grupos, as seguintes reproduções irredutíveis foram encontradas: $\Gamma= 57A_g + 57A_u$, em que $3A_u$ são modos acústicos e os demais (111) são modos ópticos. Os modos associados às representações irredutíveis A_g são ativos no Raman, enquanto o IR é exibido por aqueles pertencentes ao A_u . Todos estes modos vibracionais calculados são descritos na Tabela 1, com suas respectivas representações irredutíveis e números de onda. Além disso, foi calculado que a estrutura possui 114 graus de liberdade associados à sua molécula nos três eixos da célula unitária.

Tabela 1 – Modos normais do sal duplo triclinico $K_2MnS_2H_4O_{10}$ em $k= 0$. As representações irredutíveis (Irrep.) são indicadas, bem como os modos ativos no infravermelho e Raman.

Nº	ω [cm^{-1}]	Irrep	IR	Raman	Nº	ω [cm^{-1}]	Irrep	IR	Raman
1	0,0	A_u	S	N	58	434,2	A_u	S	N
2	0,0	A_u	S	N	59	448,0	A_g	N	S
3	0,0	A_u	S	N	60	453,2	A_u	S	N
4	66,1	A_g	N	S	61	454,9	A_g	N	S
5	67,0	A_u	S	N	62	467,2	A_u	S	N
6	69,0	A_g	N	S	63	543,7	A_g	N	S
7	71,2	A_g	N	S	64	555,3	A_u	S	N
8	86,4	A_g	N	S	65	578,6	A_u	S	N
9	94,9	A_g	N	S	66	581,4	A_u	S	N

10	95,7	A _u	S	N	67	584,0	A _u	S	N
11	99,6	A _g	N	S	68	588,6	A _g	N	S
12	101,5	A _u	S	N	69	595,7	A _g	N	S
13	105,9	A _g	N	S	70	595,7	A _u	S	N
14	111,7	A _g	N	S	71	597,0	A _g	N	S
15	113,9	A _u	S	N	72	599,5	A _u	S	N
16	117,8	A _u	S	N	73	599,9	A _g	N	S
17	122,0	A _g	N	S	74	603,3	A _g	N	S
18	123,0	A _g	N	S	75	604,6	A _u	S	N
19	123,6	A _u	S	N	76	609,9	A _g	N	S
20	133,4	A _g	N	S	77	632,6	A _u	S	N
21	139,9	A _u	S	N	78	642,7	A _g	N	S
22	141,8	A _u	S	N	79	726,5	A _u	S	N
23	143,2	A _g	N	S	80	727,1	A _g	N	S
24	144,7	A _u	S	N	81	829,3	A _g	N	S
25	151,6	A _g	N	S	82	831,0	A _u	S	N
26	156,4	A _u	S	N	83	897,8	A _g	N	S
27	158,4	A _u	S	N	84	901,9	A _u	S	N
28	159,0	A _g	N	S	85	941,7	A _u	S	N
29	162,6	A _u	S	N	86	944,5	A _g	N	S
30	164,2	A _g	N	S	87	948,8	A _u	S	N
31	167,8	A _g	N	S	88	950,8	A _g	N	S
32	168,5	A _u	S	N	89	964,9	A _u	S	N
33	174,2	A _g	N	S	90	972,0	A _g	N	S
34	176,3	A _u	S	N	91	1015,3	A _g	N	S
35	181,6	A _u	S	N	92	1026,2	A _u	S	N
36	182,3	A _g	N	S	93	1043,9	A _g	N	S
37	185,4	A _u	S	N	94	1063,9	A _u	S	N
38	192,1	A _g	N	S	95	1067,9	A _g	N	S
39	198,9	A _g	N	S	96	1071,0	A _u	S	N
40	199,4	A _u	S	N	97	1099,8	A _g	N	S
41	211,3	A _u	S	N	98	1103,0	A _u	S	N
42	211,9	A _g	N	S	99	1112,0	A _g	N	S
43	217,7	A _u	S	N	100	1138,4	A _u	S	N
44	220,8	A _g	N	S	101	1142,1	A _u	S	N
45	222,3	A _g	N	S	102	1147,5	A _g	N	S
46	224,9	A _u	S	N	103	1541,7	A _g	N	S
47	238,4	A _g	N	S	104	1545,0	A _u	S	N
48	242,9	A _u	S	N	105	1588,7	A _u	S	N
49	266,9	A _u	S	N	106	1589,1	A _g	N	S
50	271,2	A _g	N	S	107	3230,0	A _u	S	N
51	324,4	A _u	S	N	108	3231,2	A _g	N	S
52	324,7	A _g	N	S	109	3240,0	A _u	S	N
53	373,1	A _u	S	N	110	3243,8	A _g	N	S
54	377,0	A _g	N	S	111	3433,2	A _u	S	N
55	422,2	A _g	N	S	112	3434,8	A _g	N	S
56	426,9	A _u	S	N	113	3496,5	A _u	S	N
57	428,0	A _g	N	S	114	3496,9	A _g	N	S

Nº= Número do modo; ω = Número de onda; **IR**= Infravermelho; S= Sim; N= Não.

3.6 Espectroscopia FT-IR

A Figura 6 apresenta o espectro experimental de FT-IR referente ao cristal K₂MnS₂H₄O₁₀ sob a forma de pó no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, na qual as principais

bandas estão destacadas. Vale ressaltar ainda, que a atribuição de todas estas bandas está resumida na Tabela 2 de acordo com os cálculos de DFPT. Em torno de 3000 – 3600 cm^{-1} , duas bandas largas características de vibrações de estiramentos de moléculas de água foram observadas. Ademais, outros modos associados as moléculas de água com contribuições vibracionais de deformações no plano (tesoura) e fora do plano (balanço) foram analisadas no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} .

Como citado nos resultados estruturais e térmicos, ligações secundárias envolvem as moléculas de água e sulfato na estrutura Kröhnkite [7], este processo resulta em um sistema de ligações de hidrogênio extenso na rede cristalina. Pertinente a esta evidência, modos vibracionais centralizados em 1175, 1133, 1115, 1072, 617 e 469 cm^{-1} , foram descritos como contribuições vibracionais dos tetraedros SO_4^{2-} , ligados as moléculas de água na estrutura $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$.

Na região de baixo número de onda, além dos modos associados aos grupos SO_4^{2-} e H_2O , foram observados também, bandas com fraca absorção relacionadas a modos de torção envolvendo o centro metálico, $\tau(\text{MnOSO})$, por volta de 439 – 449 cm^{-1} . De fato, sistemas inorgânicos contendo metais de transição como centro da esfera de coordenação possuem bandas de baixa intensidade abaixo de 450 cm^{-1} [36]. Isto ocorre, por conta do átomo metálico possuir alta massa e devido ao caráter da ligação coordenada.

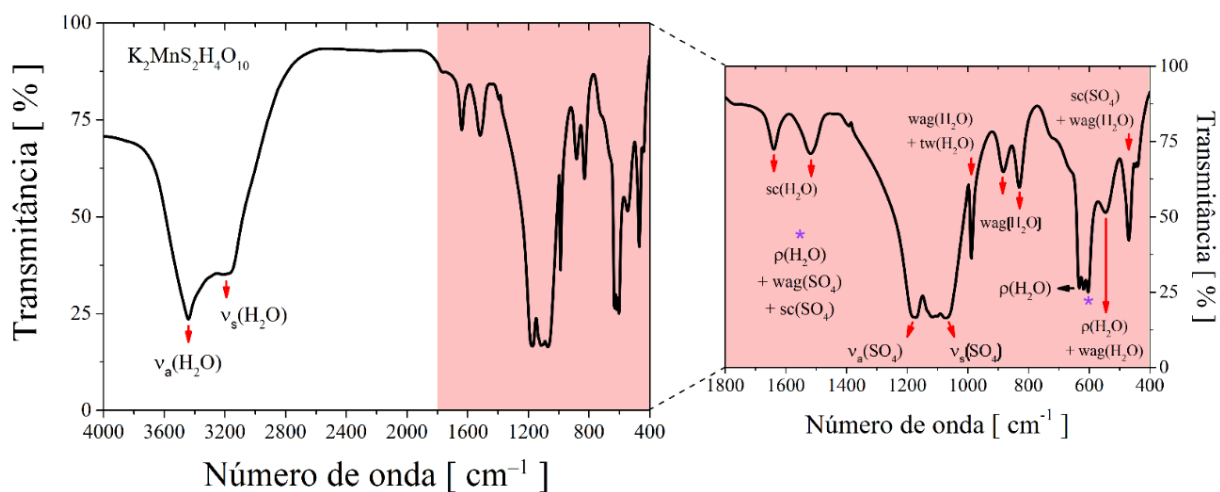


Figura 6 – Espectro de FT-IR referente ao cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob a forma de pó no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

Tabela 2 – Análise dos modos vibracionais para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ via cálculos DFPT: número de onda calculado (ω_{cal}), modos experimentais Raman (ω_R), modos experimentais IR (ω_{IR}), representações irreduzíveis (Irred.), e possíveis atribuições.

ω_{cal} [cm ⁻¹]	ω_R [cm ⁻¹]	ω_{IR} [cm ⁻¹]	Irred.	Atribuições*
66,1	67	-	A _g	trans _{op} (S1O ₄ + S2O ₄) + trans _{op} (K1 + K2)
86,4	80	-	A _g	trans(MnO ₆) + τ (MnO ₇ S2O ₅) + τ (MnO ₃ S1O ₂) + trans(K2)
94,9	95	-	A _g	ρ (S2O ₆ O ₅) + ρ (S1O1O ₂) + δ (MnO ₆) + trans(K1)
122,0	121	-	A _g	τ (MnO ₇ S2O ₅) + τ (MnO ₃ S1O ₂) + trans _{op} (K1 + K2)
133,4	136	-	A _g	τ (MnO ₇ S2O ₅) + τ (MnO ₃ S1O ₂) + trans(K2)
159,0	161	-	A _g	τ (MnO ₇ S2O ₅) + τ (MnO ₃ S1O ₂) + trans _{op} (K1 + K2)
182,3	179	-	A _g	ν_a (MnO ₆) + δ (MnO ₉ O10) + ν_s (MnO ₇ O ₄) + trans _{ip} (K1+K2)
198,9	197	-	A _g	ν_a (MnO ₆) + τ (MnO ₇ S2O ₅) + τ (MnO ₃ S1O ₂) + trans _{ip} (K1+K2)
211,9	216	-	A _g	ν_a (MnO ₆) + δ (O2··HO ₉ H··O5)
238,4	252	-	A _g	sc(O ₉ MnO ₇) + δ (O2··HO ₉ H··O5)
324,7	317	-	A _g	ν (MnO ₉) + δ (O2··HO ₉ H··O5)
377,0	-	-	A _g	ν (MnO10) + δ (O6··HO10H··O1) + ϕ (MnO ₃ O ₄ O ₇)
434,2	-	439	A _u	sc(S1O1O ₂) + sc(S2O ₅ O ₆) + τ (MnO ₃ S2O ₄) + τ (MnO ₇ S2O ₈)
448,0	441	-	A _g	tw(S1O1O ₂) + tw(S2O ₅ O ₆) + τ (MnO ₃ S2O ₄) + τ (MnO ₇ S2O ₈) + ρ (O ₉ H ₂)
453,2	-	449	A _u	tw(S1O1O ₂) + tw(S2O ₅ O ₆) + τ (MnO ₃ S2O ₄) + τ (MnO ₇ S2O ₈) + ρ (O ₉ H ₂)
454,9	468	-	A _g	tw(S1O1O ₂) + tw(S2O ₅ O ₆) + τ (MnO ₃ S2O ₄) + τ (MnO ₇ S2O ₈) + wag(O10H ₂)
467,2	-	469	A _u	sc(S1O1O ₃) + sc(S2O ₇ O ₆) + wag(O10H ₂)
555,3	-	545	A _u	ρ (O10H ₂) + wag(O ₉ H ₂)
599,5	-	603	A _u	sc(S1O1O ₃) + sc(S2O ₅ O ₈)
604,6	-	617	A _u	ρ (O ₉ H ₂) + ρ (O10H ₂) + wag(S1O1O ₃) + sc(S2O ₆ O ₈)
609,9	618	-	A _g	ρ (O10H ₂) + wag(S1O1O ₃) + sc(S2O ₇ O ₈)
632,6	-	632	A _u	ρ (O10H ₂)
829,3	821	-	A _g	wag(O ₉ H ₂) + sc(O10H ₂)
831,0	-	830	A _u	wag(O ₉ H ₂) + sc(O10H ₂)
897,8	880	-	A _g	wag(O ₉ H ₂) + sc(O10H ₂)
901,9	-	883	A _u	wag(O ₉ H ₂) + wag(O10H ₂)
964,9	-	987	A _u	wag(O ₉ H ₂) + tw(O10H ₂)
972,0	991	-	A _g	wag(O ₉ H ₂) + tw(O10H ₂)
1015,3	1027	-	A _g	ν_a (S1O1O ₃) + ν_a (S2O ₅ O ₈) + ρ (O10H ₂)
1043,9	1046	-	A _g	ν_s (S1O1O ₃) + ν_s (S1O2O ₄) + ν_s (S2O ₆ O ₇) + ρ (O10H ₂)
1071,0	-	1072	A _u	ν_s (S1O1O ₃) + ν_s (S1O2O ₄) + ν_s (S2O ₅ O ₈) + ν_s (S2O ₆ O ₇) + ρ (O10H ₂)
1099,8	1100	-	A _g	ν_s (S1O1O ₃) + ν_s (S1O2O ₄) + ν_s (S2O ₅ O ₈) + ν_s (S2O ₆ O ₇)
1103,0	-	1115	A _u	ν_a (S1O1O ₃) + ν_a (S1O2O ₄) + ν_a (S2O ₅ O ₈) + ν_a (S2O ₆ O ₇) + tw(O ₉ H ₂) + wag(O10H ₂)
1112,0	1125	-	A _g	ν_a (S1O1O ₃) + ν_a (S1O2O ₄) + tw(O ₉ H ₂) + tw(O10H ₂)
1138,4	-	1133	A _u	ν_a (S1O1O ₃) + ν_a (S1O2O ₄) + ν_a (S2O ₅ O ₈) + ν_a (S2O ₆ O ₇) + ν_s (O ₉ H ₂) + tw(O10H ₂)
1142,1	-	1175	A _g	ν_a (S1O2O ₄) + ν_a (O ₉ H ₂)
1147,5	1167	-	A _u	ν_a (S1O1O ₃) + ν_a (S1O2O ₄) + ν_a (S2O ₅ O ₈) + ν_a (S2O ₆ O ₇) + tw(O ₉ H ₂)
1545,0	-	1517	A _u	sc(O ₉ H ₂) + sc(O10H ₂)
1589,1	-	1639	A _u	sc(O ₉ H ₂) + sc(O10H ₂)
3230,0	-	3216	A _u	ν_s (O ₉ H ₂) + ν_s (O10H ₂)
3434,8	3408	-	A _g	ν_a (O ₉ H ₂) + ν_s (O10H ₂)
3496,9	-	3440	A _u	ν_a (O10H ₂)

***Nomenclatura:** trans= translação; trans_{ip}= translação em fase; trans_{op}= translação fora de fase; τ = torção; sc= tesoura; tw= dobramento; ϕ = deformação fora do plano; wag= abano; ν = estiramento; ρ = balanço; δ = deformação; ν_a = estiramento antissimétrico; ν_s = estiramento simétrico.

3.7 Espectroscopia Raman

A Figura 7 mostra os espectros experimentais de Raman não polarizados na faixa de 50 a 3650 cm⁻¹. Na região de baixa frequência (Figura 7(a)), compreendida entre 50 e 200 cm⁻¹, existem oito bandas que estão relacionadas aos modos vibracionais de toda a rede cristalina (modos externos) do sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$. Em concordância com os

cálculos DFPT realizados mostrados na Tabela 2, as bandas localizadas em 67 e 161 cm^{-1} , são oriundas de movimentos translacionais dos cátions de potássio (K^+) combinados com contribuições de torções/translações pertinente as unidades octaédricas (MnO_6) e tetraédricas (SO_4^{2-}). De forma complementar, outros modos de vibração, tais como: estiramentos simétricos, estiramentos antissimétricos e deformações envolvendo o centro metálico hexacoordenado foram observados em torno de 179 e 197 cm^{-1} . Foram analisados também, modos similares a estes mencionados anteriormente próximo a região dos modos rede, por exemplo os centralizados em 216, 252 e 317 cm^{-1} , que foram atribuídos a vibrações do tipo $\nu_a(\text{MnO}_6) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, $\text{sc}(\text{O9MnO7}) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, e $\nu(\text{MnO9}) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, respectivamente.

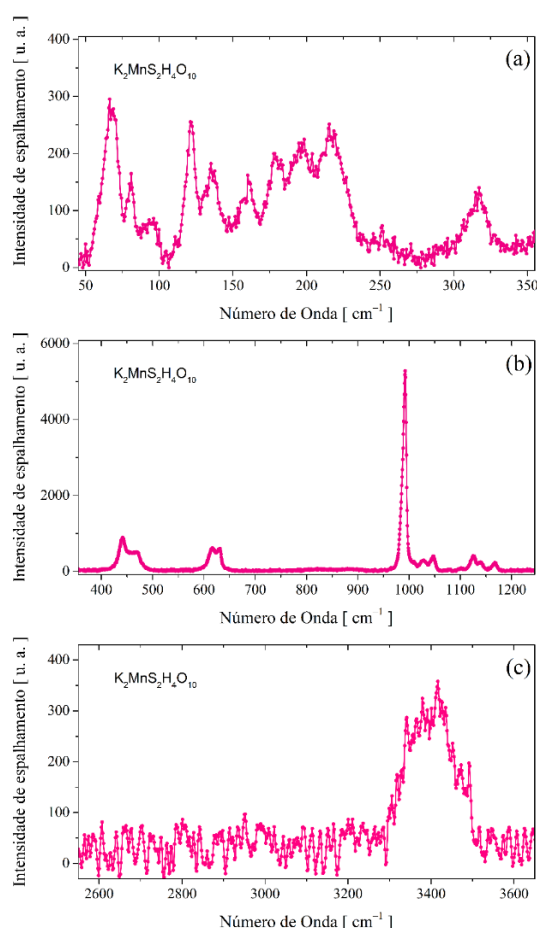


Figura 7 – Espectro experimental Raman do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob forma de pó, compreendido nas seguintes faixas espectrais: (a) 50–350 cm^{-1} , (b) 350–1250 cm^{-1} e (c) 2550–3650 cm^{-1} .

A Figura 7(b) ilustra a região espectral compreendida entre 350 e 1250 cm^{-1} . Nesta são observados acoplamentos dos modos vibracionais associados aos grupos SO_4^{2-} e H_2O .

Entretanto, também foram averiguadas contribuições octaédricas relacionadas a estes grupos, sendo analisadas por volta de 441 e 468 cm^{-1} . Além disso, modos de espalhamento em torno de 618, 821, 880, 991, 1027, 1046, 1100, 1125 e 1167 cm^{-1} , foram atribuídos como vibrações de deformações moleculares axiais e angulares (balanço, tesoura, torção, estiramento simétrico e antissimétrico) pertinentes aos grupos SO_4^{2-} e H_2O .

A Figura 7(c) apresenta a região de alto número de onda referente ao intervalo de 2550 a 3650 cm^{-1} . Nesta faixa, apenas uma banda larga centralizada em torno de 3440 cm^{-1} foi observada e atribuída a um modo de estiramento antissimétrico das moléculas de água.

3.8 Espectroscopia óptica

A Figura 8(a) mostra um espectro de absorbância UV-Vis obtido para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ em condições ambiente. No complexo octaédrico (MnO_6) coordenado por duas moléculas de água, o íon manganês possui estado de oxidação Mn^{2+} , na qual a molécula H_2O é classificada como um ligante de campo fraco. Diante disto, são observadas seis bandas de absorção no espectro UV-Vis originadas da interação ligante-metal, devido as transições intraconfiguracionais na coordenação octaédrica [37]. No caso do cátion Mn^{2+} , configuração d^5 , todas as transições eletrônicas são duplamente proibidas, tanto por spin quanto por Laporte, visto que a soma dos números quânticos de spin é diferente de zero ($\Delta S \neq 0$) e porque a intensidade de todas as transições é baixa, devido as interações spin-órbita. Tal evento justifica o motivo de complexos d^5 serem fracamente coloridos, neste caso em específico, rosa claro para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. As posições das bandas de absorção e suas respectivas atribuições, de acordo com o diagrama de energia de Tanabe-Sugano (T-S) para a configuração eletrônica d^5 (Figura 9) [38-40], são fornecidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados experimentais do espectro de absorbância referente aos íons Mn^{2+} no cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ e em MnSH_2O_5 solubilizado em água deionizada (ad). Para as atribuições das transições eletrônicas, foi utilizado o diagrama T-S (Figura 9) para a configuração eletrônica d^5 .

Fotoabsorção ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$	Comprimento de onda [nm]		Comprimento de onda [cm^{-1}]	
	$\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}$	$\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}$
${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	246,5	—	40567,9	—
${}^2\text{E}_g(\text{I})$	266,4	—	37537,5	—
${}^4\text{E}_g(\text{D})$	—	—	—	—
${}^2\text{A}_{2g}(\text{I}), {}^2\text{T}_{1g}(\text{I})$ - degenerado	—	—	—	—

$^4T_{2g}(D)$	357,9	354,7	27940,7	28192,8
$^4A_{1g}(G), ^4E_g(G)$ - degenerado	400,4	400,4	24975,0	24975,0
$^2T_{2g}(I)$	—	—	—	—
$^4T_{2g}(G)$	434,5	437,5	23014,9	22857,1
$^4T_{1g}(G)$	533,2	524,3	18754,7	19073,0

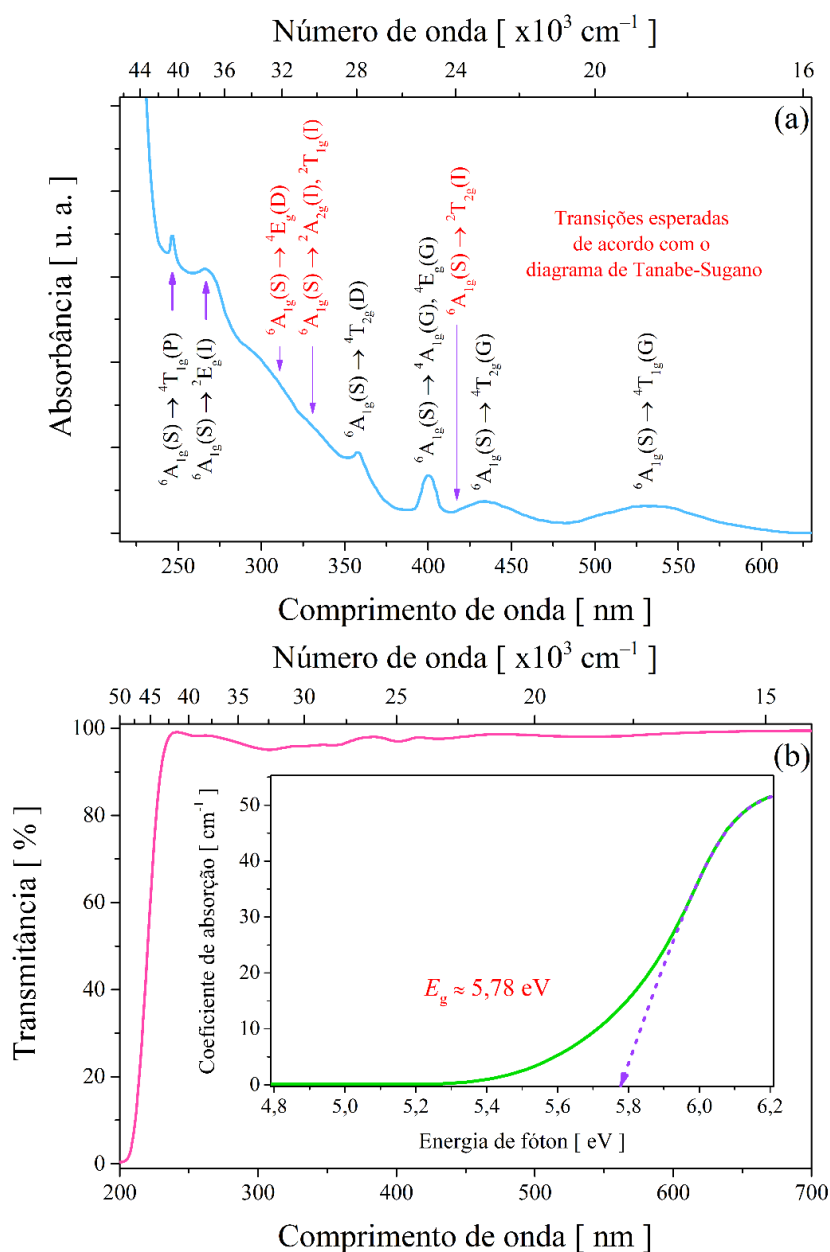
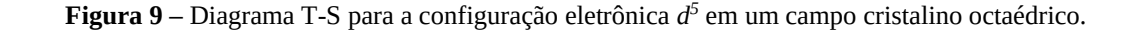


Figura 8 – (a) Espectro de absorbância UV-Vis pertinente ao sal duplo $K_2MnS_2H_4O_{10}$. (b) Espectro de transmitância óptica. *In set*: coeficiente de absorção em função da energia de fóton.

Diante dos valores apresentados na Tabela 3, é possível supor que os íons Mn^{2+} na estrutura Kröhnkite ocupam centros de baixa simetria, como C_{2v} , quando comparados com sítios altamente regulares que apresentam simetria superior, como O_h (ambiente octaédrico perfeito). Possivelmente existe algum componente promovendo esta distorção


$$1 - [(1 - \beta(1))^2]$$

onde d é a espessura do cristal e R a refletância da amostra. Como nos experimentos o sinal de refletância obtido foi bastante baixo, assumimos que $R = 0$. Este resultado é ilustrado no *in set* da Figura 8(b). Perante isto, foi realizada a extrapolação da porção reta nos dados da abcissa em que $\alpha(\lambda) = 0$, na qual foi possível estimar o valor do *bandgap* óptico de 5,78 eV para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. Esse alto valor de *bandgap* confirma a natureza eletrônica dielétrica deste sal duplo.

3.9 Espectroscopia de fotoluminescência

A Figura 10(a) mostra os espectros de fluorescência para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sob condições de emissão e excitação respectivamente. O espectro de fotoemissão foi excitado em 400 nm, ressonantemente com a transição eletrônica ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$, ${}^4\text{E}_g(\text{G})$, pertinente a um estado degenerado. A energia correspondente a esta transição está compreendida entre $0 < \Delta_0/B < 28$, conforme o diagrama T-S apresentado na Figura 9. Sob tal comprimento de onda de excitação utilizado, foram observadas duas bandas de fluorescência, a primeira em torno de 562 nm, associada a uma emissão verde-amarelo, e a segunda por volta de 598 nm, correspondente a uma emissão laranja. Ambas estão relacionadas à transição eletrônica ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$, referente ao centro emissivo de luz Mn^{2+} .

De modo geral, o cátion Mn^{2+} apresenta um pico largo de emissão, cuja posição de energia é dependente do número de coordenação, dos ligantes e da intensidade gerada no campo cristalino da rede local. Assim sendo, a cor de emissão associada ao comprimento de onda é atribuída à transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$, na qual pode ser sintonizada de verde para vermelho escarlate [42-45]. Entretanto, em nosso sistema $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ houve uma dupla emissão com diferença considerável entre as intensidades das bandas nos centros fluorescentes referente ao processo radiativo. Isto ocorre porque supostamente uma fração mínima de íons Mn^{2+} é coordenada tetraedricamente. Acredita-se que os íons Mn^{2+} dominam o espectro óptico por completo, em virtude da grande distância entre os centros Mn^{2+} adjacentes nas unidades octaédricas. Geralmente, os íons Mn^{2+} inseridos em um ambiente tetraédrico emitem luz na região espectral verde-amarelo, em contraste, em uma esfera octaédrica, emissões na região laranja-vermelho são suportadas [46]. Este tipo de comportamento duplo já foi reportado

por alguns trabalhos na literatura [45-47], e pode estar associado a inúmeros fatores, tais como: defeitos superficiais, interação com ligantes, retenção de umidade, dentre outros.

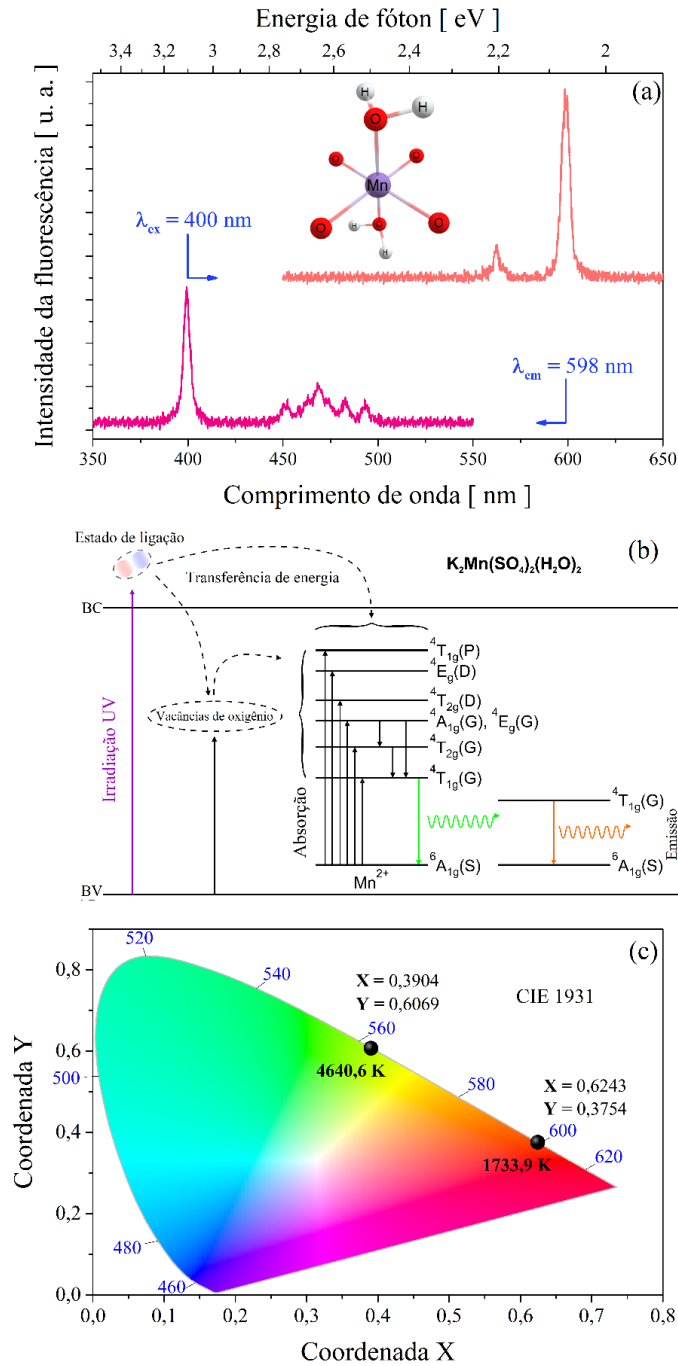


Figura 10 – (a) Espectros de fluorescência nos regimes de emissão e excitação. (b) Ilustração esquemática de possíveis mecanismos de excitação, emissão e processos de transferência de carga para estados eletrônicos dos íons Mn^{2+} . BV - Banda de valência. BC - Banda de condução. (c) Coordenadas de cromaticidade CIE e TCC para emissões verde-amarelo e laranja no cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$.

A Figura 10(a) ilustra o espectro de excitação para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$, quando monitorado em 598 nm, devido a emissão mais intensa neste comprimento de onda. Como

pode ser visto, este espectro é caracterizado por centros absorventes distintos, na qual um pico agudo centralizado em torno de 399 nm, corresponde ao estado eletrônico ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$, ${}^4E_g(G)$, e uma estrutura larga com múltiplas bandas por volta de 450 - 500 nm, é associada a transferência de carga de metal para ligante ou metal para defeitos na rede cristalina, visto que este conjunto de bandas compreende as transições eletrônicas ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G)$ e ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$.

Os possíveis mecanismos espectroscópicos para a excitação de estados eletrônicos d no íon Mn^{2+} são apresentados na Figura 10(b). Antes de tudo, deve-se entender o ambiente químico do cátion Mn^{2+} na rede sulfatada dihidratada. Qualquer fonte de emissão de luz é gerada por meio da transferência eficiente de energia do ambiente hospedeiro para os centros emissivos de Mn^{2+} , mediado pelos estados eletrônicos mistos. Em princípio, quando o íon Mn^{2+} é incorporado na matriz $SO_4(H_2O)$, os centros catiônicos divalentes desocupados são preenchidos. Isto ocorre, em virtude da mistura entre os elétrons $s-p$ da matriz e os elétrons d do íon Mn^{2+} . Este processo torna as transições eletrônicas parcialmente permitidas pela regra de Laporte. Além disso, as unidades octaédricas $[MnO_4(H_2O)_2]^{6-}$ funcionam como centros luminescentes de absorção, ou seja, atuam como aceitadores de *excíttons* e como centros emissivos que proporcionam fluorescência oriunda da transição ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$. Em resumo, os processos eficazes de transferência de energia por cruzamento intersistema não radiativo devem aumentar a densidade de *excíttons* em ${}^4T_{1g}(G)$, aumentando a fluorescência.

A Figura 10(c) apresenta o diagrama de cromaticidade CIE para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. A partir das coordenadas de cromaticidade (x , y) obtidas, foi possível calcular a temperatura de cor correlacionada (TCC) utilizando a relação matemática de McCamy [48]:

$$TCC = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33$$

onde, $n = (x - 0,3320) / (y - 0,1858)$. Substituindo, $(x, y) = (0,3904 : 0,6069)$ para emissão verde-amarelo e $(x, y) = (0,6243 : 0,3754)$ para emissão laranja, foram encontrados os valores de TCC de 4640,6 e 1733,9 K, respectivamente. Estes valores moderados de TCC descrevem que a luz emitida pelo cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ é confortável para a visão humana, tal fato torna este material um candidato promissor para ser empregue no

desenvolvimento de variados dispositivos ópticos inteligentes confortável para a visão humana.

Além destes experimentos espectroscópicos já realizados e discutidos, um ensaio adicional foi conduzido com intuito de verificar alguma distorção de simetria quando o íon Mn^{2+} está inserido no cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ crescido pelo método de evaporação lenta do solvente. Para tanto, foi preparada uma solução de manganês monohidratada $[MnSO_4(H_2O)]$ em água deionizada (denominada de $MnSH_2O_5 + ad$) e seu espectro de absorbância foi mensurado. A Figura 11 apresenta uma comparação entre os espectros de absorbância do material em solução e do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. Como observado, as transições ópticas para os estados eletrônicos em maiores energias são observadas apenas para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. Além disso, pequenas alterações na posição de alguns estados de energia menores são verificadas (observe no *in set* da Figura 11). Diante disso, os resultados sugerem que o desdobramento do campo cristalino, Dq , foi levemente alterado.

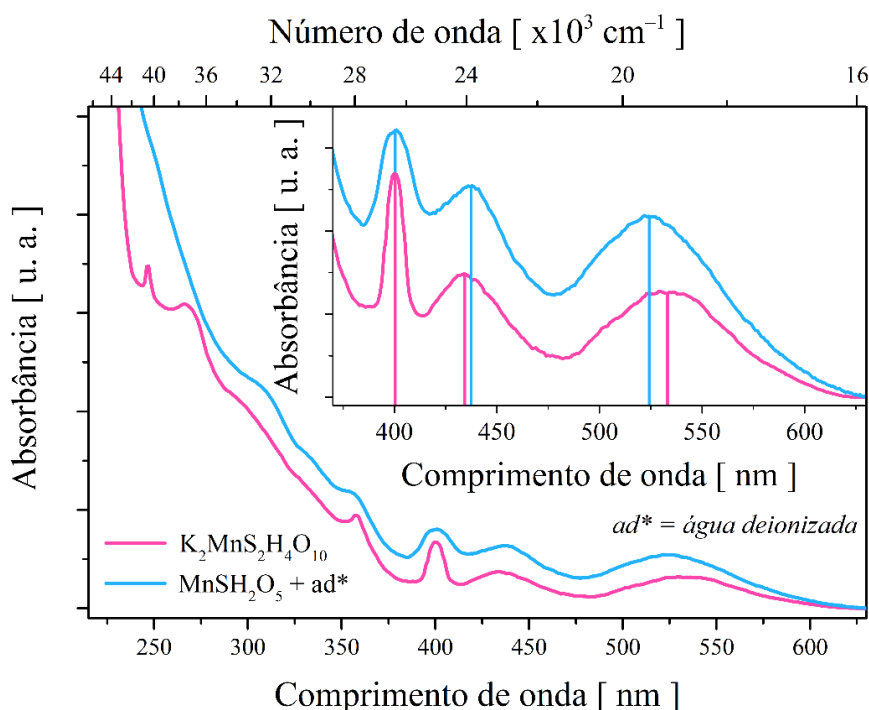


Figura 11 – Espectros de absorbância óptica UV-Vis do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e da solução $MnSH_2O_5 + ad$.

Usualmente, as divisões do campo cristalino são representadas através do diagrama T-S, na qual ele descreve os níveis de energia multieletrônicos como uma função do campo cristalino (Δ_0/B , $\Delta_0 = 10 Dq$) para uma constante C/B , onde B e C são

termos pertinentes aos parâmetros de Racah, que indicam a magnitude da repulsão intereletrônica entre os termos de mesma multiplicidade de spin [40].

Baseado no espectro de absorbância para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ (veja na Figura 8(a)), os dois estados de menor energia são: $\nu_1 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G) = 18754,7 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_2 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G) = 23014,9 \text{ cm}^{-1}$. Logo, a proporção entre as energias dessas bandas é calculada por:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{E_2/B}{E_1/B} = \frac{23014,9 \text{ cm}^{-1}}{18754,7 \text{ cm}^{-1}} \cong 1,227$$

Utilizando o diagrama T-S apresentado na Figura 12 e a equação resolvida acima, temos que a razão $(E_2/B) / (E_1/B)$ torna-se $\cong 1,227$, quando $\Delta_o/B = 12,51$. Nesta perspectiva, o parâmetro de Racah B pode ser calculado a partir das transições ν_1 e ν_2 , onde $B' = (18754,7 \text{ cm}^{-1} / 23,14) = 810,5 \text{ cm}^{-1}$, e $B'' = (23014,9 \text{ cm}^{-1} / 28,40) = 810,4 \text{ cm}^{-1}$. Logo, o valor médio de B para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ é de $810,4 \text{ cm}^{-1}$. Assim, a magnitude referente ao desdobramento do campo cristalino foi extraída por meio do valor médio do Parâmetro de Racah B, na qual: $\Delta_o / 810,4 \text{ cm}^{-1} = 12,51$, resolvendo a equação temos que: $\Delta_o = 10138,1 \text{ cm}^{-1}$ e $Dq = 1013,8 \text{ cm}^{-1}$.

Além do parâmetro B de Racah, o parâmetro C também foi calculado através da expressão a seguir, para a energia em número de onda do estado eletrônico ${}^4E_g(G)$ [49]:

$$\text{Energia } [{}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G)] = 10B + 5C$$

Tendo em vista que o pico de absorção em torno de 400 nm é referente a transição eletrônica ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G)$, um valor de $3374,2 \text{ cm}^{-1}$, foi encontrado para o parâmetro de Racah C. Para fins comparativos, os valores associados aos parâmetros de Racah para íons de Mn^{2+} livres, foram consultados em um trabalho previamente publicado, na qual $B = 960 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3325,5 \text{ cm}^{-1}$, e $C/B = 3,46$ [50,51]. Para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$, a razão calculada pertinente aos íons Mn^{2+} nesta estrutura Kröhnkite foi de $C/B = 4,16$. Baseado nestes resultados, infere-se que a relação ligante–campo cristalino faz com que o metal de transição Mn se comporte como um íon divalente de campo baixo, como esperado, porque a molécula de H_2O atua como um ligante de campo fraco, como já mencionado.

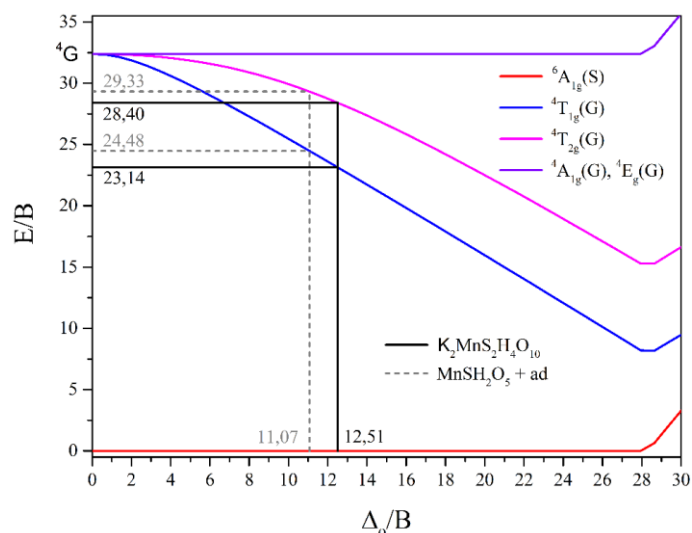


Figura 12 – Diagrama T-S em uma região de interesse para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e a solução de $MnSH_2O_5 + ad$.

Os parâmetros de Racah e as demais informações sob a interação metal-ligante referente a solução $MnSH_2O_5 + ad$, foram também calculadas utilizando as mesmas relações matemáticas empregues para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$, e estão resumidas na Tabela 4. Portanto, de acordo com os dados espectroscópicos obtidos e calculados, observa-se que o sítio hospedeiro do sal duplo tipo Kröhnkite para íons Mn^{2+} , é de fato ligeiramente distorcido quando comparado a uma simetria octaédrica ou tetraédrica regular.

Tabela 4 – Dados espectroscópicos obtidos a partir de absorvância óptica e do diagrama T-S de íons Mn^{2+} em um cristal de $K_2MnS_2H_4O_{10}$ e em solução de $MnSH_2O_5 + ad$.

Parâmetros experimentais	Amostras	
	$K_2MnS_2H_4O_{10}$	$MnSH_2O_5 + dw$
ν_2/ν_1	1.227	1.198
Δ_0/B	12.51	11.07
E_1/B	23.14	24.48
E_2/B	28.40	29.33
$\langle B \rangle$ média	810.4 cm^{-1}	779.2 cm^{-1}
$\langle Dq \rangle$ média	1013.8 cm^{-1}	862.6 cm^{-1}
C	3374.2 cm^{-1}	3374.2 cm^{-1}

4. Conclusões

Neste capítulo, relatamos a síntese do sistema Kröhnkite $K_2MnS_2H_4O_{10}$ pelo método de evaporação lenta do solvente. Além disso, estudos abrangentes envolvendo as

propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, vibracionais e ópticas foram apresentados e discutidos.

Os estudos estruturais mostraram que o sal duplo cristaliza em uma simetria triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$. Complementarmente, as análises microscópicas revelaram que a superfície do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ apresenta imperfeições como poros e rachaduras, devido ao não controle da taxa de evaporação do solvente. Tal fato promove distorções no ordenamento estrutural, produzindo defeitos interfaciais. Para mais, as medidas termogravimétricas indicaram que esta amostra possui estabilidade térmica até ≈ 360 K. Em temperaturas superiores a esta, o sistema dihidratado sofre transformação de fase, em virtude da liberação das duas moléculas de água na estrutura.

Os resultados pertinentes as propriedades vibracionais mostraram boa concordância entre os modos vibracionais teóricos calculados via DFPT e os modos experimentais obtidos através de espectroscopia IR e Raman. Os dados espectroscópicos de UV-Vis revelaram seis bandas associadas as transições eletrônicas do íon Mn^{2+} com os ligantes, sendo consistente com um complexo octaédrico. A partir disto, foi possível estimar o *bandgap* óptico de 5,78 eV, relacionado a característica eletrônica isolante do cristal. O espectro óptico juntamente com o diagrama T-S, foram empregues para avaliar a intensidade do campo cristalino, bem como os parâmetros de repulsão intereletrônica.

Sob excitação de ≈ 400 nm, uma emissão dupla foi observada no espectro de fotoluminescência; verde-amarelo em 562 nm e laranja em 590 nm. Neste caso, o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ compreende centros radiativos de Mn^{2+} ocupando grande parte de sítios octaédricos ligeiramente distorcidos e supostamente uma fração mínima de sítios tetraédricos.

Por tudo isto, o sal duplo $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ tipo Kröhnkite emerge como um candidato promissor para variadas aplicações ópticas, devido sua metodologia de síntese apresentar baixo custo e eficiência, e suas propriedades físicas e químicas serem de interesse comercial para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Além disso, este sistema permite a sintonização da cor de luz emitida via alteração de ligantes, inserção adequada de dopantes ou crescimento de cristais mistos.

5. Perspectivas

Apesar da realização de um estudo bastante amplo no sal duplo $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ tipo Kröhnkite, algumas sínteses, caracterizações e ensaios ainda podem ser feitos, de forma a complementar este estudo. A seguir são mencionadas algumas destas opções:

- ✚ Caracterizar as propriedades elétricas e magnéticas;
- ✚ Realizar um estudo estrutural, vibracional e de fotoluminescência em função da variação de temperatura e pressão;
- ✚ Identificar e determinar as novas fases estruturais a partir das condições termodinâmicas empregues;
- ✚ Calcular as propriedades eletrônicas via DFPT;
- ✚ Sintetizar o cristal de $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ inserindo impurezas de terras raras para observar o efeito de transferência de energia entre os centros emissivos;
- ✚ Crescer cristais mistos de $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, a partir da ocupação parcial de íons cromo no sítio do manganês, visando aplicações em dispositivos ópticos.

Agradecimentos

Nós agradecemos a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001 pelo suporte fornecido aos alunos através da bolsa. Assim como, agradecemos também às agências brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (Bolsas: 420850 / 2018-0, 438753 / 2018-6 e 309688 / 2019-1), CNPq - Ministério da Ciência e Tecnologia (Bolsas: 438753 / 2018-6 e 309688 / 2019-1), Financiadora de Estudos e Projetos e Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão pelo apoio financeiro. Além disso, somos gratos ao apoio computacional por parte do CENAPAD-SP (Proj. 780) e ao CBPF-RJ pela realização das medidas MEV e EDS.

Referências

[1] P. Barpanda, G. Oyama, C. D. Ling, A. Yamada, Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries, Chem. Mater. 26, (2014) 1297-1299. doi: 10.1021/cm4033226.

- [2] D. Marinova, V. Kostov, R. Nikolova, R. Kukeva, E. Zhecheva, M. Sendova-Vasileva, R. Stoyanova, From kröhnkite- to alluaudite-type of structure: Novel method of synthesis of sodium manganese sulfates with electrochemical properties in alkali-metal ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 22287-22299. doi:10.1039/c5ta07204b.
- [3] T. Watcharatharapong, J. T-Thienprasert, P. Barpanda, R. Ahuja, S. Chakraborty, Mechanistic study of Na-ion diffusion and small polaron formation in Kröhnkite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based cathode materials, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 21726-21739. doi: 10.1039/c7ta04508e.
- [4] T. Watcharatharapong, J. T-Thienprasert, S. Chakraborty, R. Ahuja, Defect formations and pH-dependent kinetics in kröhnkite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based cathode for sodium-ion batteries: Resembling synthesis conditions through chemical potential landscape, *Nano Energy* 55 (2019) 123-134. doi:10.1016/j.nanoen.2018.10.038.
- [5] H. Ait Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Faik, J. Mirena Igartua, A. El Bouari, Double hydrates salt as sustainable thermochemical energy storage materials: Evaluation of dehydration behavior and structural phase transition reversibility, *Sol. Energy*. 201 (2020) 846-856. doi:10.1016/j.solener.2020.03.067.
- [6] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: Review and classification, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 435-443. doi:10.1524/zkri.217.9.435.22883.
- [7] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, G. Giester, M. Wildner, M. Prem, A. Wohlschläger, Crystal structures of the double salt dihydrates $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KFeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 242-248. doi:10.1524/zkri.217.6.242.22812.
- [8] M. Fleck, U. Kolitsch, Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains. An update, *Zeitschrift Fur Krist.* 218 (2003) 553-567. doi:10.1524/zkri.218.8.553.20689.
- [9] U. Kolitsch and M. Fleck, Second update on compounds with kröhnkite-type chains *Z. Kristallogr.* 220, (2005) 31-41. doi: 10.1524/zkri.220.1.31.58894.
- [10] U. Kolitsch and M. Fleck, Third update on compounds with kröhnkite-type chains: the crystal structure of wendwilsonite $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ and the new triclinic structure types of synthetic $\text{AgSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}_2\text{Cu}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Rb,Cs), *Eur. J. Mineral.* 18, (2006) 471-482. doi: 10.1127/09351221/2006/0018-0471.
- [11] D. Stoilova, M. Georgiev, C. L. Lengauer, M. Wildner, D. Marinova, Vibrational behavior of SO_4^{2-} guest ions included in $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me= Co, Ni) and crystal

- structures of $K_2Me(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Me= Co, Ni). *J. Mol. Struc.* 920, (2009) 289-296. doi:10.1016/j.molstruc.2008.11.013.
- [12] R. L. Frost, X. Yunfei, R. Scholz, Vibrational Spectroscopy of the Copper (II) Disodium Sulphate Dihydrate Mineral Kröhnkite $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Spectrosc. Lett.* 46, (2013) 447-452. doi: 10.1080/00387010.2012.753906.
- [13] D. M. Marinova, E. N. Zhecheva, R. R. Kukeva, P. V. Markov, D. D. Nihtianova, R. K. Stoyanova, Mixed sodium nickel-manganese sulfates: Crystal structure relationships between hydrates and anhydrous salts, *J. Solid State Chem.* 250 (2017) 49-59. doi:10.1016/j.jssc.2017.03.015.
- [14] D. Marinova, M. Wildner, T. Bancheva, R. Stoyanova, M. Georgiev, D. G. Stoilova, Synthesis, structure and properties of blödite-type solid solutions, $Na_2Co_{1-x}Cu_x(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 0.18$), and crystal structure of synthetic kröhnkite, $Na_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ *Phys. Chem. Miner.* 45, (2018) 801-817. doi.org/10.1007/s00269-513 018-0963-0.
- [15] J. Majzlan, D. Marinova, E. Dachs, Thermodynamics of the double sulfates $Na_2M^{2+}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (M= Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, n = 2 or 4) of the blödite-kröhnkite family. *RSC Adv.* 11, (2021) 374-379. doi: 516 10.1039/d0ra09501j.
- [16] M. Weil and Kolitsch U, $(NH_4)Mg(HSO_4)(SO_4)(H_2O)_2$ and $NaSc(CrO_4)_2(H_2O)_2$, two crystal structures comprising kröhnkite-type chains, and the temperature-induced phase transition $(NH_4)Mg(HSO_4)(SO_4)(H_2O)_2 \leftrightarrow (NH_4)MgH(SO_4)_2(H_2O)_2$. *Acta Cryst.* 77, (2021) 144-151. doi: 10.1107/S2053229621001650.
- [17] De, A., Mondal, N., and Samanta, A. Luminescence tuning and exciton dynamics of Mn-doped $CsPbCl_3$ nanocrystals. *Nanoscale* 9, (2017) 16722-16727. doi: 10.1039/C7NR06745C.
- [18] N. K. Nandha and A. Nag, Synthesis and luminescence of Mn-doped $Cs_2AgInCl_6$ double perovskites. *Chem. Commun. (Camb.)* 54, (2018) 5205-5208. doi: 10.1039/C8CC01982G.
- [19] Sun, Q., Wang, S., Zhao, C., Leng, J., Tian, W., and Jin, S. Excitation-dependent emission color tuning from an individual Mn-doped perovskite microcrystal. *J. Am. Chem. Soc.* 141, (2019) 20089-20096. doi: 10.1021/jacs.9b09143.
- [20] C. Li, X. Bai, Y. Guo, B. Zou, Tunable Emission Properties of Manganese Chloride Small Single Crystals by Pyridine Incorporation, *ACS Omega.* 4 (2019) 8039-8045. doi:10.1021/acsomega.8b03661.

- [21] J. H. Wei, J. F. Liao, X. D. Wang, L. Zhou, Y. Jiang, D. Bin Kuang, All-Inorganic Lead-Free Heterometallic $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ Perovskite Single Crystal with Highly Efficient Orange Emission, *Matter*. 3 (2020) 892-903. doi:10.1016/j.matt.2020.05.018.
- [22] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151-152. doi:10.1107/S0365110X67000234.
- [23] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748, 2004 (<https://11bm.xray.aps.anl.gov/documents/GSASManual.pdf>).
- [24] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210-213. doi:10.1107/S0021889801002242.
- [25] E. Ganz, H. K. A. Pauli, Whiteness and tint formulas of the Commission Internationale de l'Eclairage: approximations in the $L^*a^*b^*$ color space, *Appl. Opt.* 34 (1995) 2998. doi:10.1364/ao.34.002998.
- [26] A. K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1912. doi:10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [28] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [29] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515-562. doi:10.1103/RevModPhys.73.515.
- [30] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048-5079. doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [31] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 5188-5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.

- [32] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787-1799. doi:10.1002/jcc.20495.
- [33] K. Urabe, T. Shirakami, M. Iwashima, Superstructure in a Triclinic Phase of Tricalcium Silicate, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 1253-1258. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01363.x.
- [34] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd^{3+} -doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93-98. doi:10.1016/j.jlumin.2016.04.033.
- [35] Arno H. Reidies, "Manganese Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a16_123.
- [36] S. Ghosh, S. Ullah, J. P. A. de Mendonça, L. G. Moura, M. G. Menezes, L. S. Flôres, T. S. Pacheco, L. F. C. de Oliveira, F. Sato, S. O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281-292. doi:10.1016/j.saa.2019.04.023.
- [37] S. V. J. Rao, A. S., Sreedhar, B., Rao, J. L., & Lakshman, Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Mn^{2+} ions in alkali zinc borosulphate glasses., *J. Non. Cryst. Solids.* 144 (1992) 169-174. doi:10.1016/0037-0931(92)90033-2.
- [38] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Chem. Soc. Jpn.* 9 (1954), 753.
- [39] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [40] H. Kamimura, S. Sugano, Y. Tanabe, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press, New York and London, 1970.
- [41] R. Oka, K. Kusukami, and T. Masui, Effect of $[\text{MnO}_6]$ Octahedra to the Coloring Mechanism of $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x)_2\text{MnO}_3$, *ACS Omega* 2020 5 (22), 13108-13114. doi:10.1021/acsomega.0c01071.
- [42] D. Zhang, C. Wang, Y. Liu, Q. Shi, W. Wang, Y. Zhai, Green and red photoluminescence from $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ phosphors prepared by solgel method, *J. Lumin.* 132 (2012) 1529-1531. doi:10.1016/j.jlumin.2012.01.025.
- [43] A. R. Molla, R. P. S. Chakradhar, C. R. Kesavulu, J. L. Rao, S. K. Biswas, EPR and optical properties of lithium disilicate glasses and glass-ceramics doped with Mn^{2+} ions. *J. Alloys Compd.* 512, (2012) 105-114. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.09.031.

- [44] B. Choudhury, A. Choudhury, Tailoring luminescence properties of TiO₂ nanoparticles by Mn doping, *J. Lumin.* 136 (2013) 339-346. doi:10.1016/j.jlumin.2012.12.011.
- [45] V. Morad, I. Cherniukh, L. Pötttschacher, Y. Shynkarenko, S. Yakunin, and M. V. Kovalenko, Manganese(II) in tetrahedral halide environment: factors governing bright green luminescence. *Chem. Mater.* 31, 24 (2019) 10161-10169. doi:10.1021/acs.chemmater.9b03782.
- [46] Q. Zhou, L. Dolgov, A.M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M.D. Dramićanin, M. G. Brik, M. Wu, Mn²⁺ and Mn⁴⁺ red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 2652-2671. doi:10.1039/c8tc00251g.
- [47] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao, Luminescent manganese (II) complexes: Synthesis, properties and optoelectronic applications, *Coord. Chem. Rev.* 416 (2020) 213331. doi:10.1016/j.ccr.2020.213331.
- [48] C. S. McCamy, Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates, *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142-144. doi:10.1002/col.5080170211.
- [49] J. S. Griffith. "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge, 1961.
- [50] P. H. M. Uylings, A. J. J. Raasen and J. F. Wyart, Energies of N equivalent electrons expressed in terms of two-electron energies and independent three-electron parameters: a new complete set of orthogonal operators. II. Application to 3dN configurations, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, (1984), 17, 4103. doi: 10.1088/0022-3700/17/20/010.
- [51] C. H. Jorgensen, Studies of absorption spectra IV: Some new transition group bands of low intensity, *Acta Chem. Scand.* 8, 9 (1954) 1502-1512. doi:10.3891/acta.chem.scand.08-1502.

Crescimento de cristais, resolução de estrutura e estudos computacionais de um novo sal de Tutton misto



João Gomes de Oliveira Neto, Jailton Romão Viana, Jardel Bruno Oliveira Lopes, Antônio Douglas da Silva Guedes Lima, Marcus Lima Sousa, Mateus Ribeiro Lage, Stanislav Stoyanov, Rossano Lang, e Adenilson Oliveira dos Santos

(publicado na revista *Journal of Molecular Modeling*)

Material sob processo de patenteamento

Resumo

Nas últimas décadas, os sais de Tutton têm sido amplamente explorados, em virtude das propriedades físicas e químicas de interesse comercial, tal fato torna estes materiais potenciais candidatos a serem utilizados no desenvolvimento de sistemas termoquímicos de armazenamento de calor e tecnologias ópticas. Nessa perspectiva, este trabalho reporta uma série de novos sais de Tutton misto com fórmula química $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ sintetizados pelo método de evaporação lenta do solvente e caracterizados por difração de raios X no pó (DRXP) associado ao método de refinamento Rietveld. Além disso, um estudo computacional foi conduzido utilizando superfícies de Hirshfeld e análises de vazios na rede cristalina. Estas ferramentas foram aplicadas para quantificar as interações intermoleculares entre os fragmentos moleculares, bem como determinar a quantidade de espaços livres nas células unitárias, respectivamente. De forma complementar, a teoria do funcional da densidade (DFT) foi empregada para calcular algumas propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas dos compostos de coordenação presentes nesses cristais. Os resultados teóricos-experimentais mostram a formação de um novo sal de Tutton misto sem antecedentes, do tipo $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, no qual o padrão de difração do pó desta estrutura foi analisado e resolvido pelo método DRXP utilizando um algoritmo DICVOL06 para indexação do padrão de difração e os parâmetros de rede e o grupo espacial foram determinados pelo método Le Bail. A estrutura foi então refinada pelo método Rietveld implementado no software TOPAS e depositada no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* sob o arquivo de nº 2104098. Os orbitais moleculares, ângulos de ligação e o efeito Jahn-Teller foram também discutidos. Os dados sugerem que os sais compostos por Mn-Zn possuem várias propriedades dependentes da estrutura eletrônica podem ser ajustadas pela modificação da composição química.

Palavras-chave

Crescimento de cristais; sais de Tutton; DRXP; superfície de Hirshfeld; DFT.

1. Introdução

Nas últimas décadas, vários sistemas cristalinos inorgânicos, incluindo os sais de Tutton, têm sido amplamente investigados devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas que direcionam as possíveis aplicações [1-4]. Por exemplo, cristais com características de filtros ópticos estão sendo investigados para fins medicinais e sistemas tecnológicos [5]. Além desses, também tem os materiais termoquímicos de armazenamento de calor, que oferecem uma rota alternativa para o problema global de energia [6,7]. Neste cenário, sais de Tutton se destacam por sua versatilidade nos diversos ramos da ciência, tendo potencial para serem utilizados em filtros de luz ultravioleta (UV) [8], fotodetectores, produtos de proteção solar para a pele, materiais de armazenamento de energia térmica [9], dentre outros [10-14].

Os sais de Tutton formam uma família cristalográfica isomórfica hexahidratada com fórmula química geral $M_2M^*(XO_4)_2 \cdot 6H_2O$, onde M é ocupado por um cátion monovalente (Cs^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ e NH_4^+); M^* representa um cátion bivalente (Mg^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}) e X é constituído por um átomo de S ou Se [15, 16]. Sob condições ambiente, esses sais cristalizam em um sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/a$, apresentando duas fórmulas por célula unitária ($Z= 2$) [17]. Além disso, nesta unidade existem dois complexos $[M^*(H_2O)_6]$ localizados em um centro de inversão que estão coordenados por seis moléculas de água em um ambiente octaédrico levemente distorcido, ocasionado pelo efeito Jahn-Teller [18]. Este efeito ocorre principalmente em complexos envolvendo os metais de transição com geometria octaédrica, onde os orbitais atômicos $5d$ são divididos em dois sistemas degenerados. Caso a molécula apresente um estado fundamental eletronicamente degenerado, um estado com menor energia é formado, devido a uma distorção que remove a degenerescência [19].

Na rede cristalina, os sais de Tutton são estabilizados por interações intermoleculares formadas entre os complexos octaédricos, o grupo tetraédrico $[(XO)_4]$ e o monocátion M [20]. O metal divalente está localizado nas posições $[0, 0, 0]$ e $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ da célula unitária, enquanto os demais grupos e átomos se encontram em posições gerais [21]. É particularmente atraente que, além dos sais de Tutton formados a partir de compostos individuais no sítio divalente, também existem sais de Tutton mistos que cristalizam com dois centros metálicos no sítio M^* e exibem propriedades

espectroscópicas específicas relacionadas a combinação de ambos os íons na rede estrutural [22,23].

Vários trabalhos são relatados na literatura associados ao crescimento de cristais dos sais de Tutton mistos e suas propriedades estruturais e ópticas, tais como: $K_2Zn_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [24], $K_2Co_xNi_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [10], $(NH_4)_2Zn_xMg_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [17], $(NH_4)_2Ni_xCu_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [25] e $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [12]. Porém, poucos trabalhos reportam materiais desta classe envolvendo a ocupação dos cátions Mn^{2+} e Zn^{2+} nesta estrutura de forma individual ou mista [15,26,27]. Além disso, mesmo diante de tantas investigações sobre a síntese e caracterização de sais de Tutton nos últimos cinco anos, apenas algumas pesquisas exibem a apuração de dados computacionais com informações pertinentes sobre as ligações nestes sistemas. Portanto, ferramentas de química computacional, como superfícies de Hirshfeld, vazios de cristais e teoria do funcional da densidade (DFT), podem fornecer informações valiosas relacionadas aos resultados experimentais, para uma melhor compreensão das propriedades e espécies que constituem um sal de Tutton [24,26].

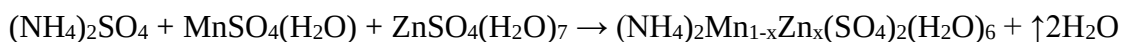
Motivados por este contexto, neste trabalho relatamos a síntese de sais de Tutton mistos inéditos do tipo $(NH_4)_2Mn_{1-x}Zn_x(SO_4)_2(H_2O)_6$ pelo método de evaporação lenta do solvente. As estruturas cristalinas foram resolvidas por difração de raios X no pó (PXRD) paralelo ao método de refinamento Rietveld para verificar os efeitos dos íons Mn^{2+} e Zn^{2+} na estrutura amônia sulfatada. Além disso, estudos computacionais foram realizados utilizando superfície de Hirshfeld e vazios cristalinos para melhor entender as interações intermoleculares nestes cristais. Cálculos DFT também foram realizados para avaliar as propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas dos compostos de coordenação presentes nos sais duplos.

2. Materiais e métodos

2.1 Crescimento de cristais

Os sais de Tutton do tipo $(NH_4)_2Mn_{1-x}Zn_x(SO_4)_2(H_2O)_6$ foram sintetizados pelo método evaporação lenta do solvente a partir de uma solução saturada a uma temperatura constante de 308 K, utilizando água deionizada como solvente para solubilização dos reagentes precursores: sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$ – Vetec, 99 %), sulfato de manganês monohidratado ($MnSO_4(H_2O)$ – Vetec, 98 %) e sulfato de zinco heptahidratado

($\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ – Impex, 99 %). Para o crescimento desta série de cristais, foi fixada uma massa para a matriz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de 5 g, e as massas de $\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ foram estimadas por meio da equação química a seguir, baseada em uma razão estequiométrica.



A razão molar e a quantidade de reagentes utilizadas no processo de síntese de cristais estão sumarizadas na Tabela 1. Para obtenção dos sais mistos, denominados aqui de $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$, as proporções molares referentes as fontes dos metais de transição (Mn e Zn) foram definidas como 0,0, 0,3, 0,5, 0,7 e 1,0. Todos os compostos de partida foram homogeneizados em um béquer com aproximadamente 50 mL de água deionizada, na qual as soluções foram agitadas magneticamente a 460 RPM durante 5 horas com temperatura controlada de 348 K. Após isto, as soluções foram filtradas para remoção de possíveis impurezas, recobertas com filme plástico e acondicionadas em uma estufa a 308 K para nucleação da fase sólida. Todo este procedimento de síntese foi realizado no laboratório de crescimento de cristais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – campus avançado de Imperatriz, sob a supervisão do prof. Dr. Adenilson Santos.

Tabela 1 – Razões molares e quantidades dos reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ utilizados durante o preparo das soluções precursoras dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	x	$\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ (g)	1-x	$\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ (g)	Código da amostra
5,000	1,00	8,451	0,00	0,000	$\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$
5,000	0,70	5,915	0,30	4,313	$\text{NMn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{SOH}$
5,000	0,50	4,225	0,50	7,169	$\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$
5,000	0,30	2,535	0,70	10,064	$\text{NMn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{SOH}$
5,000	0,00	0,000	1,00	14,378	$\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$

2.2 Caracterização estrutural

Os padrões de DRXP foram registrados a temperatura ambiente a partir da pulverização dos cristais. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean, com radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 40 mA. Todos os difratogramas foram obtidos na faixa angular de 2θ entre 10 e 50 °, com passo angular de 0,02 e tempo de aquisição de 2 s. O método Rietveld [29] foi empregue nestes dados por meio do software GSAS/EXPGUI [30] a partir das estruturas previamente resolvidas e depositadas no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Entretanto, para a amostra $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ este método não foi

satisfatório, devido os deslocamentos maiores de picos encontrados, sendo necessário a resolução da estrutura cristalina.

A estrutura cristalina do sal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ foi solucionada por meio dos dados de DRXP utilizando um algoritmo DICVOL06 [31], implementado no software Expo2014 [32] para realização da indexação do padrão de difração. Posteriormente, o método Le Bail [33] foi empregue no software GSAS/EXPGUI para extrair as intensidades das reflexões. As coordenadas cartesianas foram extraídas do arquivo (.cif) de entrada 43310 [34] da base de dados ICSD para iniciar o refinamento a partir das posições atômicas. Por fim, o método Rietveld foi utilizado no software TOPAS® versão 4.2 para refinar o padrão de DRXP até atingir os parâmetros de qualidade adequados. O arquivo .cif final foi verificado por meio do software enCIFer versão 1.7.5. Os dados cristalográficos para a estrutura $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ foram inseridos em um arquivo de saída na base Cambridge Crystallographic Data Centre pelo número 2104098. Além disso, o padrão calculado juntamente com a célula unitária foram preparados e analisados pelo software Mercury versão 4.3.1. Cabe mencionar que a caracterização física da amostra foi realizada no laboratório de difração de raios X da UFMA – Imperatriz, sob a coordenação do prof. Adenilson dos Santos.

2.3 Superfície de Hirshfeld e vazios

As superfícies de Hirshfeld, os gráficos *2D-fingerprint* e o centros vazios das células unitárias foram gerados a partir do software Crystal Explorer 17 [35], com intuito de fornecer uma análise abrangente das interações intermoleculares entre as espécies químicas e avaliar o volume livre da célula unitária.

As superfícies de Hirshfeld calculadas foram mapeadas em função da distância normalizada (d_{norm}) das ligações, apresentando um esquema padronizado de cores: branco – contatos próximos ao raio de van der Waals; azul – contatos mais distantes; e vermelho – contatos mais curtos [36, 37]. Já os gráficos *2D-fingerprint* são exibidos como uma função da distância de um ponto específico na superfície Hirshfeld ao átomo mais próximo dentro da superfície (d_e) e a distância entre um ponto específico na superfície Hirshfeld ao átomo mais próximo dentro da superfície (d_i). Este gráfico envolve todas as contatos intermoleculares, quantificando as interações específicas e resumindo as

contribuições de cada região espacial e grupo funcional associadas as interações intermoleculares [38]. Por outro lado, os espaços vazios da célula unitária foram identificados através de isosuperfícies de densidade eletrônica de 0,002 u. a., como sugerido por Bader *et al.*, [39].

2.4 Estudos computacionais

Cálculos de DFT foram realizados para otimização de geometria por meio do funcional PBE1PBE [40] na fase gasosa. Este funcional foi escolhido com base em relatos de que produz propriedades geométricas e espectroscópicas em concordância com resultados experimentais, em particular, para complexos de metais de transição da primeira linha com estados de alto e baixo spin. Além disso, as camadas dos núcleos de Mn e Zn foram analisadas com os potenciais de núcleo efetivos QZV, enquanto o conjunto de base quádruplo QZVP foi empregue para os elétrons da camada de valência. Para as camadas dos átomos de H e O, estas foram tratadas inteiramente utilizando o conjunto de base quádruplo- ζ QZVP [41].

O estado fundamental do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, d^5 , teve multiplicidade de spin igual a 6. Este fator foi determinado através do estado de menor energia após a otimização completa da estrutura com multiplicidades de spin iguais a 4, 6 e 8. A multiplicidade de spin é definida como $s(s+1)$, onde s é igual ao número de elétrons desemparelhado multiplicado pelo valor do spin eletrônico de $\frac{1}{2}$. Em oposição, a multiplicidade de spin do estado fundamental para o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, d^{10} , foi igual a 1. Cada uma das geometrias otimizadas do estado fundamental foi confirmada como sendo o mínimo na superfície de energia potencial usada nos cálculos de frequência vibracional. Os cálculos DFT foram realizados no software Gaussian 16 [42]. Vale ressaltar que os estados singletos eletrônicos foram tratados como determinantes simples, enquanto os estados com multiplicidades maiores foram analisados como determinantes duplos.

Todos os resultados obtidos a partir dos cálculos de DFT foram analisados por meio do software ChemCraft, que foi empregue também para gerar as figuras apresentadas nas seções de resultados [43]. De forma complementar, os potenciais eletrostáticos foram gerados usando o pacote do software Multiwfn [44]. Os valores

obtidos foram também utilizados para o estudo das interações intermoleculares entre as espécies na estrutura cristalina.

Os cálculos aqui mencionados foram realizados em um *cluster* de computadores pertencentes ao *Digital Research Alliance* no Canadá, sob supervisão do professor Dr. Stanislav Stoyanov e orientação do prof. Dr. Mateus Lage.

3. Resultados e discussão

3.1 Obtenção dos cristais

Todos os cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ foram obtidos com sucesso pelo método de evaporação lenta do solvente em meio ácido após um período que variou entre 18 e 21 dias. Como mostrado na Figura 1, as amostras com concentrações menores de Zn (até 50 %) cresceram na forma de monocristais com morfologia e facetas bem definidas, principalmente a amostra $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$, que além disso apresentou alta transparência óptica e superfície lisa. Entretanto, para as amostras contendo concentrações maiores que 50 % de Zn na rede, foi observado um padrão de crescimento policristalino. Foi verificado ainda que, a coloração das amostras foi alterada de rosa claro para branco levemente amarelado, de acordo com a redução de manganês na estrutura. Além disso, as dimensões dos cristais crescidos variaram entre $0,70 \times 1,22 \times 0,25 \text{ cm}^3$ e $1,24 \times 1,97 \times 0,67 \text{ cm}^3$. A Tabela 2 mostra um resumo das propriedades físicas e químicas observadas nos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$.

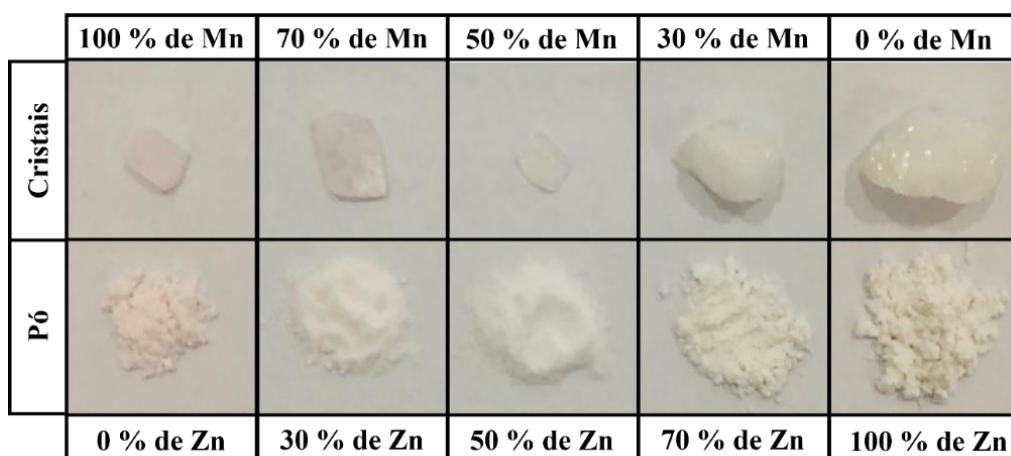


Figura 1 – Imagem das amostras $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ obtidas pelo método de evaporação lenta do solvente visualizadas sob a forma de cristais e pó com diferentes razões molares de Mn e Zn.

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas das soluções e dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$.

	Condutividade da solução [mV]	pH	Tempo de crescimento [dias]	Morfologia	Dimensões CxLxA [cm ³]	Cor
$\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$	191.3	3.52	18	Monocristal	$0.81 \times 1.32 \times 0.38$	Rosa claro
$\text{NMn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{SOH}$	203.3	3.33	21	Monocristal	$0.98 \times 1.47 \times 0.56$	Rosa claro
$\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$	194.5	3.50	21	Monocristal	$0.70 \times 1.22 \times 0.25$	Transparente
$\text{NMn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{SOH}$	180.1	3.73	21	Policristal	$1.04 \times 1.59 \times 0.60$	Branco amarelado
$\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$	138.6	4.33	18	Policristal	$1.24 \times 1.97 \times 0.67$	Branco amarelado

C – comprimento; L – largura; A – altura.

3.2 DRXP e solução de estrutura

A Figura 2 apresenta os padrões de DRXP obtidos em condições ambiente para os 5 cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$. Quando comparado com os compostos puros de referência ($\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$), os picos de difração pertinentes aos sais mistos de manganês e zinco mostraram deslocamentos para ângulos maiores. Este efeito é ocasionado pela variação da composição química na rede estrutural que provoca um efeito de pressão no sítio M^* da fórmula, devido a diferença entre os raios atômicos dos metais divalentes, Mn (2,05 Å) e Zn (2,01 Å). Isso pode ser melhor observado no *in set* da Figura 2, onde é possível visualizar no intervalo angular $2\theta = 13,5 - 15,5^\circ$, que os planos cristalinos (020) e (001) das amostras mistas sofrem contração na estrutura, com destaque para o sal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ que apresenta a maior variação estrutural.

Os padrões de DRXP para as amostras $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ foram analisados pelo método Rietveld utilizando as estruturas já previamente resolvidas e depositadas no banco de dados ICSD, através dos números de arquivo [14378] e [16591], respectivamente. Para os sais mistos, durante o tratamento de dados o segundo íon bivalente foi inserido e o fator de ocupação correspondente ao número de mols nominal foi modificado. Entretanto, para o cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$, foi necessário resolver a estrutura por meio de algoritmos matemáticos, como descrito na seção 2.2 deste capítulo, devido às maiores mudanças significativas observadas no difratograma.

A Figura 3 mostra os padrões de DRXP das 5 amostras refinados pelo método Rietveld. Em condições ambiente, todas as estruturas cristalizaram em simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$, contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$). Estas propriedades confirmam que os cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ além de isomórficos,

pertencem a classe cristalográfica dos sais de Tutton mistos. Os parâmetros de rede, estruturais e de qualidade de refinamento obtidos estão resumidos na Tabela 3, onde é possível verificar que a inserção de dois íons metálicos divalentes no mesmo sítio provocou uma redução no volume da célula unitária, devido a contração dos parâmetros de rede a e b . Todavia, este comportamento é esperado, visto que o raio atômico do zinco (2,01 Å) é menor que o do manganês (2,05 Å), logo a adição de íons Zn^{2+} nas amostras $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ e a remoção de íons Mn^{2+} , induzem um decréscimo na estrutura a qual os sais de Tutton misto estão inseridos. Além disso, foi observado que o parâmetro de rede c não variou tanto como os demais. Os parâmetros de qualidade de refinamento R_{wp} , R_p e S , indicam uma boa qualidade de ajuste entre os dados experimentais e calculados.

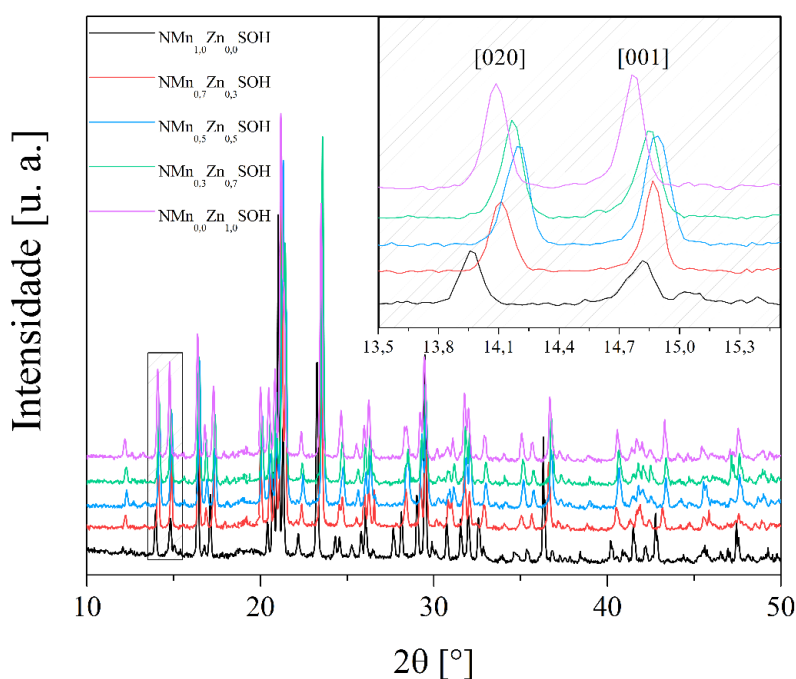


Figura 2 – Padrões de DRXP dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ na faixa angular de 0 – 50 °, 2 θ . *In set*: Efeito de deslocamento observado nos picos de difração dos cristais $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ (13,5 a 15,5 °, 2 θ).

Tabela 3 – Parâmetros estruturais da célula unitária dos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ obtidos a partir do método Rietveld.

		Amostras				
		$\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$	$\text{NMn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{SOH}$	$\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$	$\text{NMn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{SOH}$	$\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$
Parâmetros de rede	a [Å]	9,371(5)	9,278(5)	9,256(12)	9,271(5)	9,343(6)
	b [Å]	12,687(6)	12,560(6)	12,540(17)	12,559(5)	12,645(8)
	c [Å]	6,246(9)	6,234(4)	6,245(81)	6,236(3)	6,239(9)
	$\alpha = \gamma$ [°]	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
	β [°]	106,899 (5)	106,94(6)	106,88(35)	106,93(4)	106,92(5)
	V [Å ³]	710,67(4)	694,98(5)	693,73(16)	694,13(7)	705,35(5)

Parâmetros estruturais	Simetria	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
	Grupo espacial	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$P2_1/a$
	Z	2	2	2	2	2
Parâmetros de qualidade	R_{wp} [%]	9,51	9,47	8,24	9,73	9,76
	R_p [%]	7,36	7,25	6,36	7,14	7,73
	S	1,86	1,94	1,45	1,95	2,28

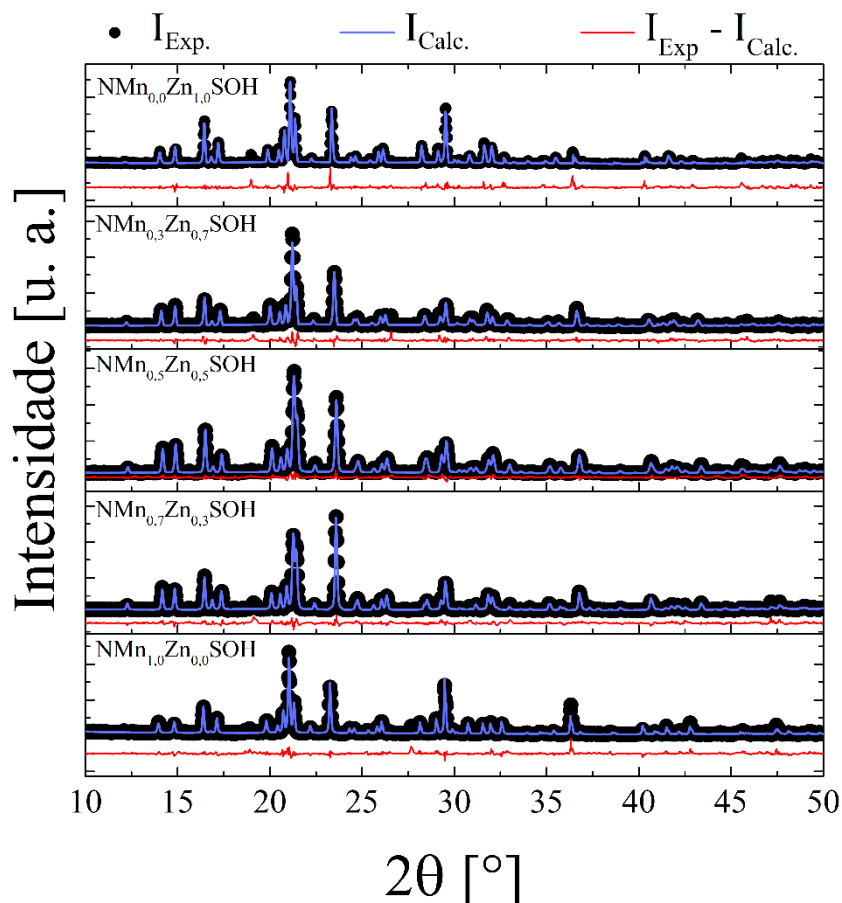


Figura 3 – Padrões de DRXP refinados pelo método Rietveld dos cristais $NMn_{1-x}Zn_xSOH$ em condições ambiente.

Em particular, a unidade assimétrica e a projeção da célula unitária ao longo dos planos a e b da estrutura resolvida $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$ são mostradas na Figura 4. O cristal $NMn_{0,5}Zn_{0,5}SOH$ com fórmula molecular $(NH_4)_2Mn_{0,5}Zn_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$, consiste de um complexo metálico $[M^*(H_2O)_6]$ com simetria octaédrica ligeiramente distorcida ligado a um grupo sulfato (SO_4^{2-}) e um grupo amônio (NH_4^+) via ligações de hidrogênio do tipo $O5-H5 \cdots O3$ e $N1-H3 \cdots O1$, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 4b, a célula unitária deste cristal possui um ordenamento atômico em camadas entre os fragmentos $M^*(H_2O)_6$, SO_4^{2-} e NH_4^+ .

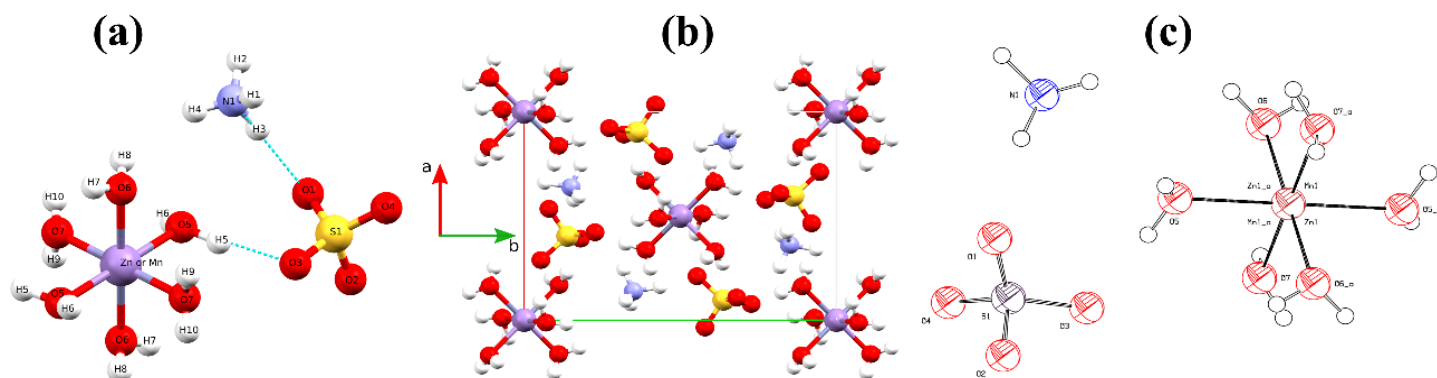


Figura 4 – (a) Estrutura molecular do sal de Tutton misto $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$. (b) Célula unitária do sal de Tutton misto $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$. (c) Diagrama ORTEP da estrutura resolvida $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ com nível de probabilidade de 50 % para os elipsóides térmicos.

A Tabela 4 apresenta os comprimentos de ligação entre os átomos do cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$. Vale a pena destacar as ligações Mn-O e Zn-O que apresentaram 3 valores distintos: 2,011(28) Å, 2,094(28) Å e 2,141(26) Å; e os ângulos das ligações O-Mn-O e O-Zn-O que variaram entre 87,90(99) ° e 92,50(11) °. Estas alterações confirmam a leve distorção na geometria octaédrica do complexo, devido ao efeito Jahn-Teller. Complementarmente, o diagrama ORTEP com o número dos átomos, as possíveis distâncias e ângulos de ligação são mostrados na Figura 4c.

Cabe pontuar ainda que, no cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ os átomos de oxigênio do grupo SO_4^{2-} atuam como aceitadores de ligações de hidrogênio do tipo $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, na qual as moléculas de água do complexo $[\text{M}^*(\text{H}_2\text{O})_6]$ participam como doadoras de H, e do tipo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, onde as moléculas de NH_4 funcionam como doadoras de H. Todas estas ligações de hidrogênio estão sumarizadas na Tabela 5, junto com a distância (Å) entre os átomos doadores e receptores das ligações de hidrogênio.

Tabela 4 – Parâmetros geométricos observados na estrutura resolvida do sal de Tutton misto $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Zn – Mn	0.000	O5 – Mn/Zn – O6	87.90(99)
Mn/Zn – O5	2.141(26)	O5 – Mn/Zn – O7	89.6(10)
Mn/Zn – O6	2.094(28)	O6 – Mn/Zn – O7	92.5(11)
Mn/Zn – O7	2.011(28)	H5 – O5 – Mn/Zn	104(15)
O5 – H5	1.01(27)	H6 – O5 – Mn/Zn	119(19)
O5 – H6	0.83(32)	H7 – O6 – Mn/Zn	114(24)
O6 – H7	0.85(35)	H8 – O6 – Mn/Zn	109(20)
O6 – H8	0.91(39)	H9 – O7 – Mn/Zn	109(12)

O7 – H9	1.05(28)	H10 – O7 – Mn/Zn	127(22)
O7 – H10	0.83(26)	H5 – O5 – H6	125(23)
S – H5	2.81(23)	H7 – O6 – H8	112(24)
O3 – H5	1.92(26)	H9 – O7 – H10	101(26)
S – O1	1.479(29)	S – O3 – H5	109.0(82)
S – O2	1.388(45)	O1 – S – O2	104.4(19)
S – O3	1.510(27)	O2 – S – O3	99.6(18)
S – O4	1.525(35)	O3 – S – O4	114.3(19)
N – O1	3.046(29)	O4 – S – O1	110.9(17)
H3 – O1	2.052(19)	N – H3 – O1	164.6(14)
N – H1	1.020(20)	H1 – N – H2	105.3(20)
N – H2	1.083(25)	H2 – N – H3	102.5(15)
N – H3	1.032(17)	H3 – N – H4	114.7(22)
N – H4	0.934(19)	H4 – N – H1	115.9(19)

Tabela 5 – Principais ligações de hidrogênio observados no cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ com estrutura resolvida, considerando os contatos menores que a soma dos raios de van der Waals.

Moléculas	Dímeros atômicos observados	Distância (Å)			Ângulo (°)
		Doador ... Aceitador	H ... Aceitador	Doador ... H	
$\frac{\text{Mn/Zn}(\text{OH}_2)_6}{\text{e SO}_4}$	O5 ... H5 ... O3	2.924	1.925	1.010	169.8
	O5 ... H6 ... O4	2.834	2.014	0.827	171.3
	O6 ... H7 ... O2	2.806	1.957	0.854	172.8
	O6 ... H8 ... O4	2.728	1.840	0.899	168.7
	O7 ... H9 ... O3	2.925	1.911	1.052	160.5
	O7 ... H10 ... O1	2.656	1.841	0.832	166.3
$\frac{\text{NH}_4}{\text{e SO}_4}$	N1 ... H1 ... O1	3.047	2.079	1.021	157.6
	N1 ... H1 ... O2	3.261	2.395	1.021	142.0
	N1 ... H2 ... O3	2.638	1.560	1.083	173.0
	N1 ... H3 ... O1	3.059	2.052	1.032	164.6
	N1 ... H4 ... O4	2.791	2.008	0.933	140.4

3.3 Análise das superfícies de Hirshfeld e gráficos 2D-fingerprint

Para um melhor entendimento de como ocorrem as interações intermoleculares nos sais de Tutton, as amostras com estruturas resolvidas foram selecionadas para análise das superfícies de Hirshfeld e dos gráficos 2D-fingerprint. As Figuras 5a, 5e e 5i apresentam as superfícies de Hirshfeld a partir da densidade eletrônica nos fragmentos moleculares que compõem os cristais $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$, respectivamente, plotadas em função da d_{norm} . O padrão de cores representa a intensidade dos contatos intermoleculares: vermelho – regiões em que os contatos intermoleculares possuem distância menores que os raios de van der Waals;

branco – locais na qual os contatos intermoleculares possuem distâncias iguais aos raios de van der Waals; e azul – sítios com contatos intermoleculares em que as distâncias são maiores que os raios de van der Waals.

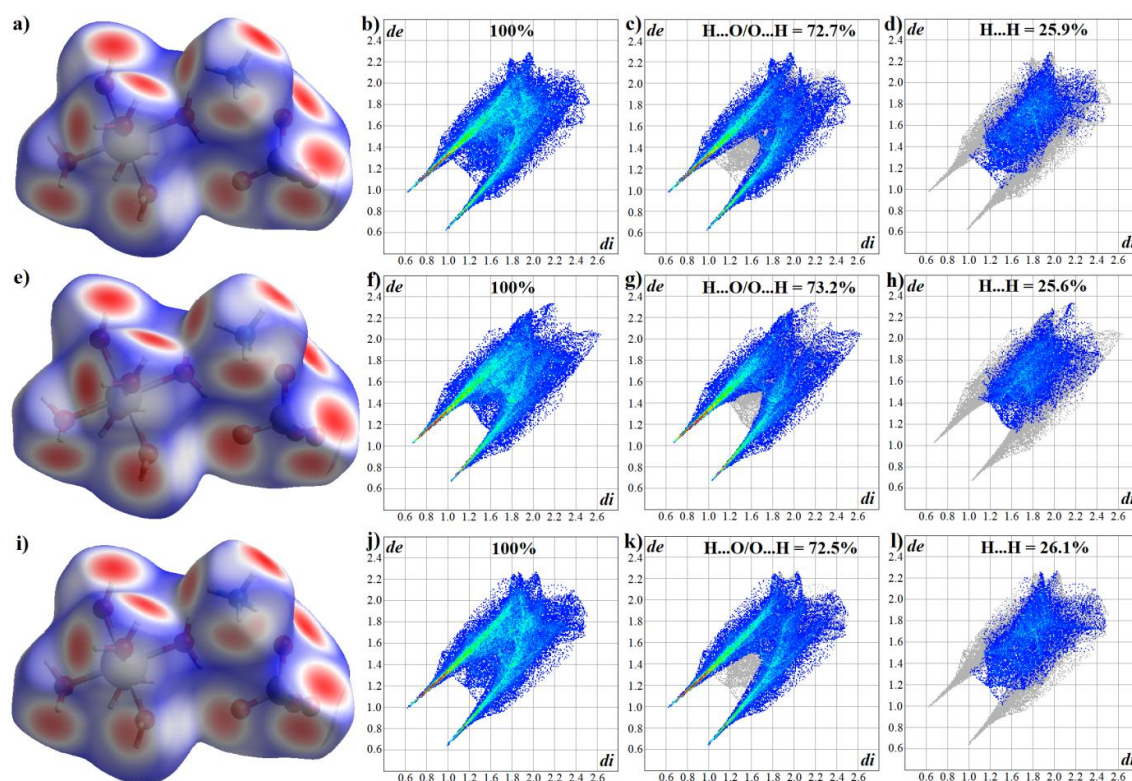


Figura 5 – Superfícies de Hirshfeld dos sais de Tutton mapeada de acordo com a d_{norm} : (a) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (e) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (i) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$; gráficos *2D-fingerprint* completos dos sais de Tutton: (b) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (f) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (j) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$; Interações $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ observadas no gráfico *2D-fingerprint* pertinente aos sais de Tutton: (c) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (g) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (k) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$; Interações $\text{H}\cdots\text{H}$ observadas no gráfico *2D-fingerprint* pertinente aos sais de Tutton: (d) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (h) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (l) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$.

De acordo com as superfícies de Hirshfeld exibidas nas Figuras 5a, 5e e 5i, as regiões vermelhas apontam fortes interações ao redor dos átomos de H e O, destacando os contatos $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ entre os fragmentos moleculares. Além disso, alguns locais levemente vermelhos e brancos estão associados aos contatos $\text{H}\cdots\text{H}$ e $\text{O}\cdots\text{O}$.

As superfícies de Hirshfeld estão associadas aos gráficos *2D-fingerprint*, onde observa-se histogramas em função das propriedades de d_e e d_i , que são representados em uma fração de pontos coloridos na superfície, na qual os pontos vermelhos representam contatos curtos e os pontos azuis simbolizam contatos distantes. Esta ferramenta permite

uma análise quantitativa das forças intermoleculares que ocorrem em um cristal, o que possibilita a análise das interações de atração e repulsão entre as espécies constituintes.

Os gráficos *2D-fingerprint* total são mostrados nas Figuras 5b, 5f e 5j e estão relacionados aos sais de Tutton $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$, respectivamente. Novamente, a semelhança entre o perfil obtido ocorre, devido estes materiais serem isomórficos, como mostrados nos resultados de DRXP. Estes gráficos foram decompostos em novos gráficos (Figuras 5c, 5d, 5g, 5h, 5k e 5l) associados apenas as interações $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ e $\text{H}\cdots\text{H}$ com seu percentual correspondente.

Para os 3 cristais observa-se que as interações $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ contribuem com mais de 70 % da superfície de Hirshfeld, que é o contato principal que estabiliza a rede cristalina dos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ Tutton. Isto é reforçado pela presença de picos agudos vermelhos nas regiões de baixos valores de d_e e d_i , como mostrados nas Figuras 5c, 5g e 5k, tal fato indica a ocorrência de interações fortes.

De acordo com as Figuras 5d, 5h, e 5l, verifica-se que as interações $\text{H}\cdots\text{H}$ também contribuem significativamente no ordenamento desses cristais, totalizando uma média de 25,9 % desses contatos. Além destas, forças dispersivas fracas do tipo $\text{O}\cdots\text{O}$ também foram quantificadas, porém com valores abaixo de 1,4 %. Portanto, pode-se afirmar que os fragmentos NH_4^+ , SO_4^{2-} e $\text{M}^*(\text{H}_2\text{O})_6$ estão cocrystalizados na rede estrutural principalmente via contatos $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ e $\text{H}\cdots\text{H}$. Cabe ressaltar ainda que, a variação de íons Mn^{2+} e Zn^{2+} no sítio bivalente $[\text{M}^*(\text{H}_2\text{O})_6]$ provoca leves alterações nos contatos intermoleculares, quando comparado com os cristais puros de $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$. Como observado nos gráficos *2D-fingerprint*, a ocupação de metais distintos na estrutura $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ causa uma redução no percentual de contatos $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ e um aumento nos contatos $\text{H}\cdots\text{H}$. Possivelmente, esta disparidade é oriunda do efeito de pressão promovido na célula unitária entre os dois íons metálicos.

3.4 Vazios da rede cristalina

As Figuras 6a, 6b e 6c mostram os centros vazios dentro das células unitárias para os sais de Tutton $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$. Os vazios são apresentados por meio de isosuperfícies de densidade eletrônica, na qual é possível

estimar o volume livre da célula unitária, a área superficial e a porcentagem de vazios presentes nos sólidos cristalinos.

De acordo com os resultados computacionais, a estrutura $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ apresentada na Figura 6a, mostra um volume de vazios correspondente a $52,81 \text{ \AA}^3$, ou seja, cerca de 7,43 % da célula unitária deste sal de Tutton é livre. Além disso, foi verificado um fator de $221,19 \text{ \AA}^2$ para a área de superfície. Entretanto, o cristal $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ (Figura 6b) mostrou valores mais altos, com percentual de 8,53 % ($59,98 \text{ \AA}^3$) de espaços vazios e uma área de superfície livre de $239,09 \text{ \AA}^2$. Essa divergência pode ser explicada pelos raios atômicos dos metais de transição hexacoordenados, visto que ambos os sistemas são isomórficos e diferem apenas no centro da esfera de coordenação. Como o raio atômico do manganês é maior que o do zinco em $0,04 \text{ \AA}$, logo espera-se que a amostra $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ possua um maior volume de espaço preenchido.

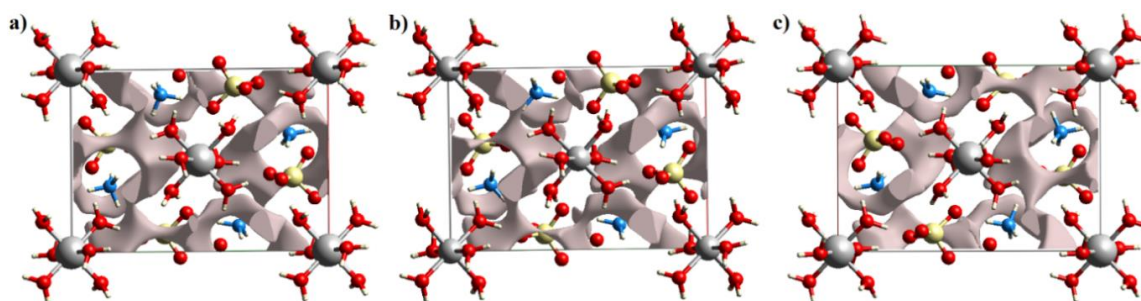


Figura 6 – Centros vazios visualizados ao longo do eixo *b* das células unitárias referente aos sais de Tutton (a) $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$, (b) $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$ e (c) $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$.

Em contraste com as demais estruturas, o sal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ exibiu valores intermediários com um percentual de 8,01 % de espaços vazios, área superficial de $225,91 \text{ \AA}^2$ e um volume livre de $55,45 \text{ \AA}^3$. Outro fator a ser destacado, é que nas três amostras as isosuperfícies não estão completamente fechadas ao redor de todos os fragmentos moleculares. Existem regiões onde ocorrem as interações entre os grupos funcionais que estão abertas. Além disso, a presença de um alto percentual de espaços vazios causa uma diminuição na energia de interação e, conseqüentemente, diminui a energia de rede e afeta alguns parâmetros físico-químicos, tais como solubilidade e dureza. É importante enfatizar que os resultados de centros vazios, superfícies de Hirshfeld e gráficos 2D-

fingerprint, são ferramentas úteis que revelam informações sobre propriedades estruturais e interações intermoleculares que não foram relatadas anteriormente na literatura para os sais de Tutton com composição $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$.

3.5 Estudo dos compostos de coordenação

Os complexos metálicos hexahidratados de Mn (II) e Zn (II) associados aos sais de Tutton $\text{NMn}_{1,0}\text{Zn}_{0,0}\text{SOH}$ e $\text{NMn}_{0,0}\text{Zn}_{1,0}\text{SOH}$, foram investigados através de cálculos DFT. A geometria otimizada de cada composto de coordenação foi obtida e os resultados mostram que a formação do sistema $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é termodinamicamente mais favorável que a do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Energia livre de Gibbs (ΔG^{298}), entalpia (ΔH) e energia eletrônica corrigida pelo fator ZPVE (ΔE_{ZPVE}) para os íons metálicos, ligantes e complexos, em Hatree.

	ΔG^{298}	ΔH	ΔE_{ZPVE}
H₂O	-76.3830	-76.3610	-76.3647
Mn²⁺ (4)	-1149.8347	-1149.8154	-1149.8178
Mn²⁺ (6)	-1149.9646	-1149.9449	-1149.9472
Zn²⁺	-1778.2072	-1778.1890	-1778.1913
[Mn(H₂O)₆]²⁺ (4)	-1608.5712	-1608.5066	-1608.5259
[Mn(H₂O)₆]²⁺ (6)	-1608.6489	-1608.5836	-1608.6031
[Zn(H₂O)₆]²⁺	-2236.9554	-2236.8933	-2236.9125

ZPVE – Energia de ponto vibracional zero (*zero-point vibrational energy*).

De acordo com a Tabela 6, observa-se que o estado fundamental sexteto do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ é mais estável que o estado quarteto, em 0.0777 Ha (48.76 kcal/mol) e 0.0772 Ha (48.44 kcal/mol) para energia livre de Gibbs e energia eletrônica total com correção ZPVE, respectivamente. Os cálculos também foram empregues na otimização de geometria para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado octeto, entretanto, os resultados não convergiram. Foi observado também um estado sexteto para o íon Mn^{2+} não coordenando. A energia de coordenação foi analisada em termos das variações de energia livre de Gibbs (ΔG^{298}), entalpia (ΔH) e energia eletrônica, corrigida com ZPVE no vácuo (ΔE_{ZPVE}), em conformidade com as relações matemáticas a seguir:

$$\Delta_{\text{coord}} G^{298} = \Delta G^{298}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - (6 \Delta G^{298}[(\text{H}_2\text{O})] + \Delta G^{298}[\text{M}^{2+}]) \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{coord}}H = \Delta H[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - (6\Delta H[(\text{H}_2\text{O})] + \Delta H[\text{M}^{2+}]) \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}} = \Delta E_{\text{ZPVE}}[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} - (6\Delta E_{\text{ZPVE}}[(\text{H}_2\text{O})] + \Delta E_{\text{ZPVE}}[\text{M}^{2+}]) \quad (3)$$

As energias eletrônicas de coordenação corrigidas por ZPVE ($\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}}$) para o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e o estado fundamental sexteto do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ são iguais a 334,10 kcal/mol e -293,17 kcal/mol, respectivamente. Além disso, o fator $\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}}$ do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ otimizado no estado quarteto é -325,99 kcal/mol. Estes resultados apontam que o complexo de zinco é mais estável que o complexo de manganês. Os valores de energia livre de Gibbs e entalpia mostram as mesmas tendências que a energia eletrônica total. Os parâmetros termodinâmicos de todos os complexos investigados neste estudo estão sumarizados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 7 – Energia livre de Gibbs de coordenação ($\Delta_{\text{coord}}G^{298}$), entalpia ($\Delta_{\text{coord}}H$) e energia eletrônica corrigida por ZPVE ($\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}}$) dos complexos, em kcal/mol.

Sistema	$\Delta_{\text{coord}}G^{298}$	$\Delta_{\text{coord}}H$	$\Delta_{\text{coord}}E_{\text{ZPVE}}$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (4)	-274.87	-329.53	-325.99
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (6)	-242.19	-296.64	-293.17
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-282.22	-337.76	-334.10

As cargas atômicas de Mulliken também foram calculadas para ambos os compostos de coordenação. Como esperado, foram encontrados valores semelhantes para os átomos das moléculas de água, todavia o mesmo não foi observado para os íons metálicos. Na Figura 7 são apresentadas as propriedades eletrônicas dos complexos de manganês e zinco hexahidratados e seus estados fundamentais. Os valores das cargas de Mulliken de 1,230 |e| e 1.112 |e| são estimados para os centros metálicos de zinco e manganês, respectivamente, como mostrado nas Figuras 7a e 7b, destacando uma redução significativa de carga eletrônica dos cátions bivalentes para as moléculas de água, sendo mais pronunciada no complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ do que no complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Os spins atômicos de Mulliken no estado fundamental sexteto para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ são mostrado na Figura 7c, onde é possível observar que a maior densidade de spin, atribuída à distribuição de spin não pareada, é sobre o átomo de Mn, igual a 2,994 em relação aos elétrons α .

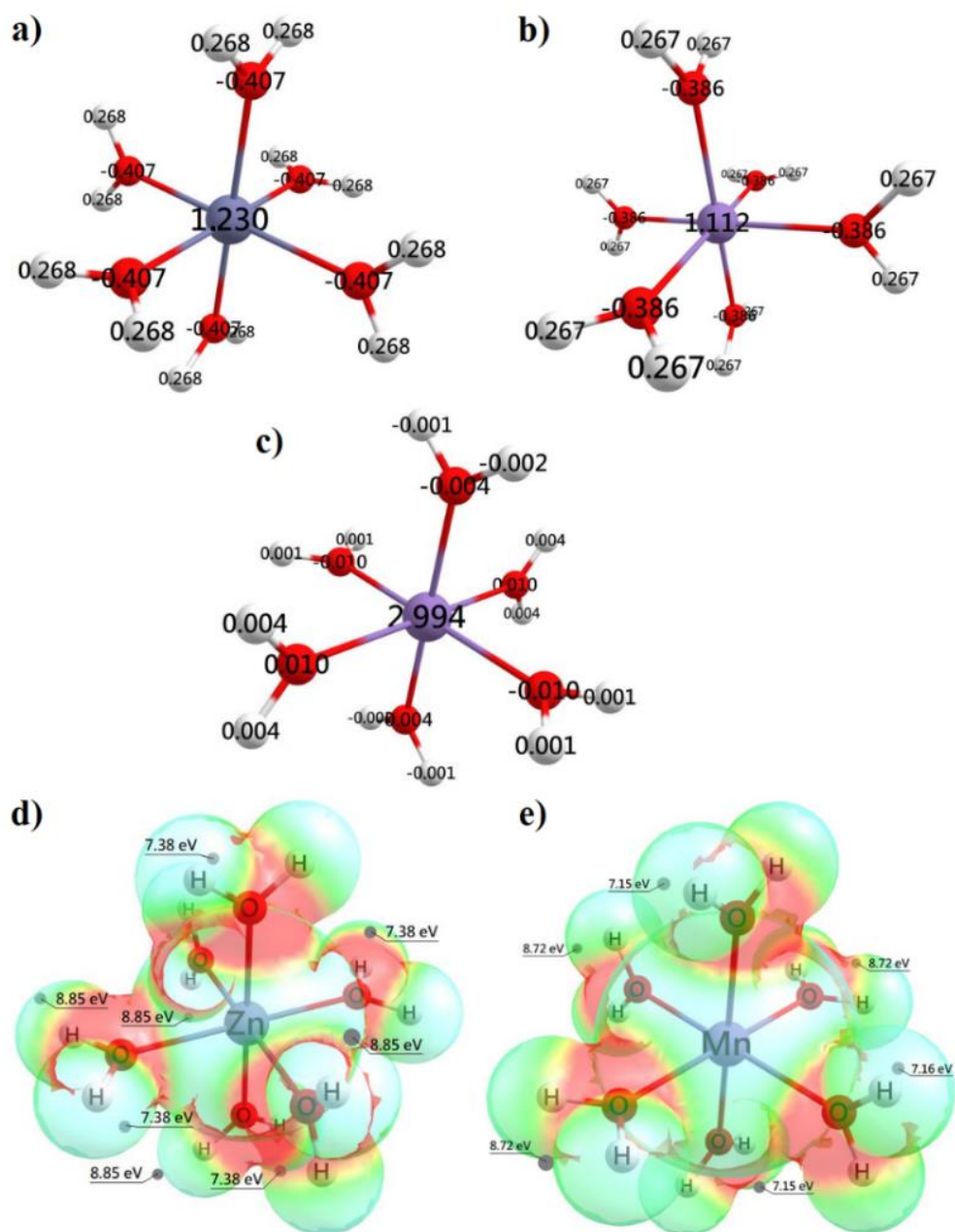


Figura 7 – Cargas atômicas parciais dos complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (b) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto. (c) Densidade de spin do estado fundamental sexteto para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Potenciais eletrostáticos mapeados na superfície de densidade eletrônica e valores selecionados dos complexos: (d) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e (e) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto.

As Figuras 7d e 7e mostram as superfícies de potencial eletrostático (SPE) para os complexos de manganês e zinco. Os SPE são representados por um gradiente de cores que varia de vermelho (regiões nucleofílicas) a azul (regiões eletrofílicas). Além disso, os valores dos potenciais eletrostáticos calculados são mostrados em eV, em locais específicos dos compostos de coordenação. Os valores dos potenciais eletrostáticos mais altos e mais baixos estão localizados em torno dos átomos de hidrogênio e oxigênio,

respectivamente. Essa representação fornece uma visão sobre a extensão em que cada um dos sítios pode contribuir para o processo de formação do sal.

É importante destacar que os resultados apresentados nas Figuras 7 indicam que os complexos $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ possuem geometria octaédrica e não exibem distorção oriunda do efeito Jahn-Teller, encontrada na estrutura cristalina, em particular para os comprimentos de ligação Mn-O. Para ajudar a elucidar essa distorção, consideramos o estado fundamental quarteto do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com energia 32,82 kcal/mol, maior que a do estado fundamental sexteto. A Tabela 8 apresenta um resumo destas propriedades geométricas e eletrônicas associadas aos fragmentos $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Os resultados obtidos mostram que no estado fundamental quarteto o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ exibe 3 comprimentos de ligação M-O distintos, que em termos de alternância de ligação são análogos aos comprimentos de ligação Mn-O (Mn-O5, Mn-O6 e Mn-O7) listados na Tabela 4. Esses parâmetros se correlacionam com 3 valores das cargas dos átomos de oxigênio e indicam que os pares das moléculas de água *trans* em relação ao metal Mn são simétricos. Logo, o efeito Jahn-Teller é refletido nos comprimentos de ligações Mn-O, e nas cargas e spins dos átomos de oxigênio, podendo estabilizar o estado fundamental quarteto nas condições da rede cristalina.

Tabela 8 – Propriedades geométricas e eletrônicas selecionadas dos complexos $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental quarteto e sexteto. $q(\text{O})$ = carga Mulliken do átomo de oxigênio da água; $\rho_s(\text{O})$ = densidade de spin do átomo de oxigênio da água.

Complexo	Ligação M-O (Å)	$q(\text{O})$	$\rho_s(\text{O})$
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2.10	-0.41	-
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (6)	2.20	-0.39	0.01
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (4)	2.02	-0.36	0.00
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (4)	2.10	-0.38	0.01
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (4)	2.26	-0.39	0.01

Os orbitais moleculares ocupados mais altos (HOMO) e os orbitais moleculares desocupados mais baixos (LUMO) foram calculados e são mostrados na Figura 8. O complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ corresponde a um sistema de camada fechada com um gap direto de energia ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$) de 9,83 eV, entre um HOMO com elétrons pareados e o LUMO. Como o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto é tratado com determinantes duplos, o $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ é definido em termos de orbitais alfa (α) e beta (β).

O verdadeiro HOMO é α HOMO, pois possui uma energia maior que o β HOMO e, portanto, o $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ é de 7,89 eV. A transição de energia mais baixa do $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ envolve uma transferência de carga de dois ligantes de água para o metal e pode ser designado como transferência de carga ligante-metal. As transições de energia menores do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental sexteto estão centralizadas no metal, com base nas distribuições espaciais α HOMO para α LUMO. O α HOMO do fragmento $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apresenta uma distribuição espacial d_z^2 característica.

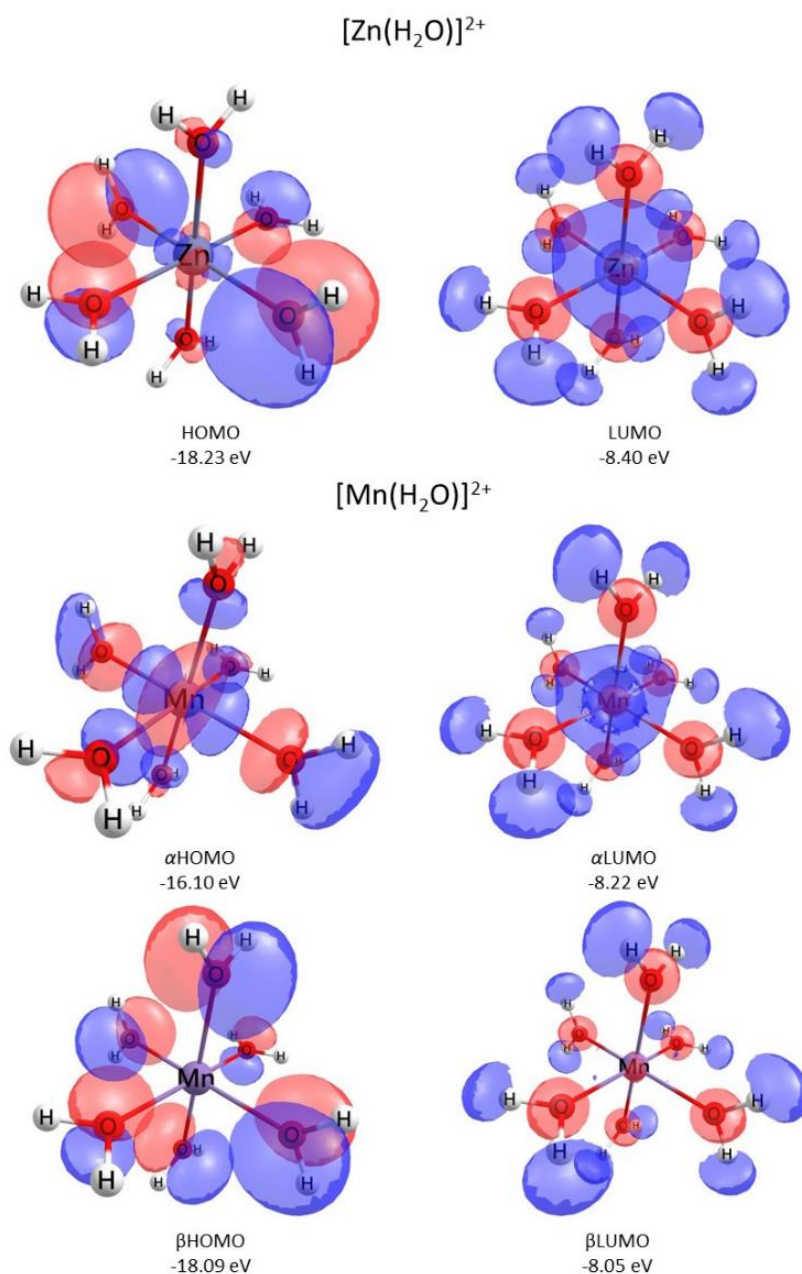


Figura 8 – Orbitais moleculares HOMO e LUMO do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, assim como α e β HOMO e LUMO do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ com estado fundamental 6.

4. Conclusões

Neste capítulo, nós realizamos a síntese de três novos cristais do tipo $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ pertencentes a família dos sais de Tutton mistos a partir da evaporação lenta do solvente de soluções saturadas. Estas amostras juntamente com seus análogos foram caracterizadas por DRXP, na qual foi possível verificar que a presença dos dois cátions Mn^{2+} e Zn^{2+} em um mesmo sítio da rede cristalina causou um efeito de pressão, levando à formação de um octaedro distorcido na esfera de coordenação resultante também do efeito Jahn-Teller. Destes sistemas, o cristal $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ teve sua estrutura resolvida, devido às maiores alterações observadas no padrão de DRXP quando comparado aos demais. Além disso, todos os difratogramas foram refinados pelo método Rietveld e apresentaram simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$. Cabe ressaltar que a estrutura $\text{NMn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{SOH}$ foi depositada no banco de dados *Cambridge Crystallographic Data Centre* sob o número 2104098.

Os estudos computacionais utilizando as superfícies e Hirshfeld e a análise dos espaços vazios cristalinos, contribuíram para um melhor entendimento das interações intermoleculares e dos centros livres nas células unitárias. Por meio das superfícies de Hirshfeld foram identificados os principais contatos de interação nas estruturas. Esses contatos foram quantificados usando os gráficos de *2D-fingerprint*, onde foi possível estabelecer a frequência de ocorrência das diferentes interações intermoleculares. Além disso, os espaços vazios nas células unitárias foram visualizados por isosuperfícies, e o volume livre da célula unitária, a área de superfície e a porcentagem de vazios nos sólidos cristalinos foram computados.

Os cálculos de DFT foram conduzidos para analisar as propriedades eletrônicas dos aqua-complexos presentes nas estruturas dos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$. As cargas atômicas parciais de Mulliken, mapas de potencial eletrostático, orbitais moleculares de fronteira e gap de energia foram determinados. Os resultados indicam que ambos os complexos são eletronicamente estáveis de acordo com os parâmetros termoquímicos. O estado quarteto do complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apresenta uma distorção geométrica que se correlaciona com a alternância da ligação Mn-O encontrada na estrutura cristalina, que é atribuída ao efeito Jahn-Teller. Além disso, os dados sugerem a alta multiplicidade do aqua-complexo de manganês (II) e os orbitais moleculares α e β estreitamente espaçados fornecem muitas possibilidades para transições eletrônicas. O

espaçamento α -(HOMO e LUMO) e β -(HOMO e LUMO) sugeriram que diferentes transições eletrônicas podem ocorrer no complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Para tanto, os novos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$ apresentaram propriedades cristalinas, eletrônicas e de ligação atraentes. Tais características e propriedades sugerem um excelente potencial como materiais inteligentes sensíveis à radiação ultravioleta.

5. Perspectivas

Mesmo com uma investigação estrutural e computacional realizada nos sais de Tutton $\text{NMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SOH}$, algumas caracterizações e ensaios ainda precisam ser realizados para especificar de fato a aplicação destes cristais. A seguir são apresentadas algumas destas alternativas:

- ✚ Caracterizar a superfície dos cristais via ensaios de microscopia para verificar como a variação dos metais na rede afeta a morfologia;
- ✚ Realizar estudo vibracional a partir de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman;
- ✚ Calcular os modos vibracionais utilizando cálculos de DFT para dar suporte na designação das vibrações de FT-IR e Raman;
- ✚ Analisar o comportamento térmico por meio de termogravimetria e análise térmica diferencial;
- ✚ Verificar a fotoluminescência das amostras nos regimes de emissão e excitação;
- ✚ Medir magnetização em função da temperatura e de um campo externo para analisar o efeito do manganês na estrutura sulfatada com amônio e zinco.
- ✚ Identificar e determinar novas fases estruturais a partir de medidas de DRXP e espectroscopia Raman em função de condições extremas;
- ✚ Inserir impurezas na rede cristalina, com intuito de adquirir alguma propriedade desejável para uma determinada finalidade.

Agradecimentos

Nós agradecemos a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001 pelo suporte fornecido aos alunos através da bolsa. Assim como, agradecemos às agências brasileiras: Conselho Nacional

de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão. Agradecemos também ao Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Energético do Governo do Canadá, a plataforma nacional de computação avançada Compute/Calcul Canada e a Rainha em Direito do Canadá, representada pelo Ministro de Recursos Naturais.

Referências

- [1] P. Barpanda, G. Oyama, C. D. Ling, A. Yamada, Kröhnkite-Type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a Novel 3.25 V Insertion Compound for Na-Ion Batteries, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1297-1299. eabf1754. <https://doi.org/10.1021/cm4033226>.
- [2] D. Marinova, V. Kostov, R. Nikolova, R. Kukeva, E. Zhecheva, M. Sendova-Vasileva, R. Stoyanova, From kröhnkite- to alluaudite-type of structure: novel method of synthesis of sodium manganese sulfates with electrochemical properties in alkali-metal ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 22287-22299. <https://doi.org/10.1039/C5TA07204B>.
- [3] X. Wang, X. Zhuang, G. Su, Y. He, A new ultraviolet filter: $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RNSH) single crystal, *Opt. Mater.* 31 (2008) 233-236. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.020>.
- [4] J. G. Oliveira Neto, R. Lang, J. A. O. Rodrigues, C. E. O. Gutiérrez, M. A. R. Murillo, F. F. Sousa, J. G. Silva Filho, A. O. Santos, Kröhnkite-type $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ double salt: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 8195–8210. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07188-7>.
- [5] N. A. Vasileva, N. I. Sorokina, A. M. Antipin, I. A. Verin, A. E. Voloshi, Transformation of the structure in a series of mixed $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *JETO Letters.* 102 (2015) 448–451. <https://doi.org/10.1134/S0021364015190169>.
- [6] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 318–345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
- [7] P. A. J. Donkers, L. C. Sögütoglu, H. P. Huinik, H. R. Fischer, O. C. G. Adan, A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications, *Appl. Energy.* 199 (2017) 45–68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.

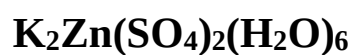
- [8] A. E. H. Tutton, A comparative crystallographical study of the double selenates of the series $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$.—Salts in which M is Zinc, Proc. R. Soc. Lond. 67 (1901) 58–84. <https://doi.org/10.1098/rspl.1900.0002>.
- [9] H. A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A. El Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies, Renew. Energy. 162 (2020) 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [10] V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, Russ. Chem. Rev. 85 (2016) 585. <https://doi.org/10.1070/RCR4530>.
- [11] A. Souemti, A. D. Lozano-Gorrín, L. Zayani, S. A. Essayes, M. Abbassi, E. Lalla, C. Pérez-Rodríguez, D. B. H. Chehimi, Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Both Pure and Cobalt-Doped Picromerite-Type Hydrated Double Salt $K_2Mg_{1-x}Co_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0, 0.4$), J. Electron. Mater. 45 (2016) 4418–4424. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4622-2>.
- [12] S. Ghosh, M. Oliveira, T. S. Pacheco, G. J. Perpétuo, C. J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, J. Cryst. Growth. 487 (2018) 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.027>.
- [13] G. Ganesh, A. Ramadoss, P. S. Kannan, A. SubbiahOandi, Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ crystals, J. Therm. Anal. Calorim. 112 (2013) 547–554. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2577-y>.
- [14] A. Souamti, I. R. Martín, L. Zayani, A. D. Lozano-Gorrín, D. B. H. Chehimi, Luminescence properties of Pr^{3+} ion doped Mg-picromerite Tutton salt, J. Lumin. 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [15] A. A. El-Fadl, A. M. Nashaat, Growth, structural, and spectral characterizations of potassium and ammonium zinc sulfate hydrate single crystals, Appl. Phys. A. 123 (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0957-7>.
- [16] T. S. Pacheco, S. Ghosh, M. Oliveira, A. A. Barbosa, G. J. Perpétuo, C. J. Franco, Growth and characterization of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate crystals: A new UV light filter, J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2 (2017) 354–359. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.002>.

- [17] G. Ramasamy, G. Bhagavannarayana, G. Madhurambal, S. Meenakshisundaram, Crystal growth, structure, crystalline perfection and characterization of zinc magnesium ammonium sulfate hexahydrate mixed crystals $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *J. Cryst. Growth.* 352 (2012) 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.02.028>.
- [18] M. J. Colaneri, J. Vitali, Effect of the Lattice Field on the Electronic Structure and Dynamics of Copper–Hexahydrate in Tutton Salts. *J. Phys. Chem. A.* 125 (2021) 3268–3278. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00074>.
- [19] M. J. Colaneri, S. J. Teat, J. Vitali, Electron Paramagnetic Resonance Characteristics and Crystal Structure of a Tutton Salt Analogue: Copper-Doped Cadmium Creatininium Sulfate, *J. Phys. Chem. A.* 124 (2020) 2242–2252. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c00004>.
- [20] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A. D. Lozano-Gorrín, J. M. Palomino, D. B. H. Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$), *Mater. Sci. Eng. B.* 240 (2019) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.016>.
- [21] A. R. Lim, Thermodynamic properties and phase transitions of Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1619–1623. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1849-2>.
- [22] S. Parthiban, H. Anandalakshmi, S. Senthilkumar, V. Karthikeyan, S. C. Mojumdar, Influence of Vo(II) doping on the thermal and optical properties of magnesium rubidium sulfate hexahydrate crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108 (2012) 881–885. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2388-1>.
- [23] N. A. Vasileya, S. S. Baskakova, M. S. Lyasnikova, V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, Growth and Study of Properties of Mixed Crystals $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Crystallogr. Rep.* 64 (2019) 141–145. <https://doi.org/10.1134/S1063774519010309>.
- [24] X. Zhuang, G. Su, G. Wang, G. Li, Z. Huang, Structure, growth and optical properties of $\text{Zn}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ single crystal, *Cryst. Res. Technol.* 39 (2004) 754–758. <https://doi.org/10.1002/crat.200310249>.
- [25] S. Ghosh, A. H. Lima, L. S. Flôres, T. S. Pacheco, A. A. Barbosa, S. Ullah, J. P. A. Mendonça, L. F. C. Oliveira, W. G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater.* 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.

- [26] T. S. Pacheco, Z. M. C. Ludwing, S. Ullah, J. P. A. Mendonça, F. Sato, R. L. Souza, E. C. Paiva, M. D. Martins, F. C. Marques, G. F. S. Andrade, S. Ghosh, Magnetic characterization, electronic structure and vibrational properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M=Mn, Ni) crystals, *Solid State Commun.* 334 (2021) 114384. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114384>.
- [27] J. V. Maninmoni, G. Bhagavannarayana, G. Ramasamy, S. Meenakshisundaram, M. Amutha, Growth, structure and spectral studies of a novel mixed crystal potassium zinc manganese sulphate, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 9-12. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.089>.
- [28] M. V. Barashkov, A. I. Komyak, S. N. Shashkov, Vibrational spectra and crystal lattice dynamics of hexahydrates of zinc potassium and ammonium sulfates, *J. Appl. Spectrosc.* 67 (2000) 216–225. <https://doi.org/10.1007/BF02681838>.
- [29] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [30] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [31] A. Boultif, D. Louër, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (2001) 987-993. <https://doi.org/10.1107/S0021889801006441>.
- [32] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, ALTOMARE, Angela et al. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1231-1235. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013113>.
- [33] A. Le Bail, Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, *Mat. Res. Bull.* 23 (1998) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [34] H. Montgomery, E. C. Lingafelter, The crystal structure of Tutton's salts. II. Magnesium ammonium sulfate hexahydrate and nickel ammonium sulfate hexahydrate, *Acta Cryst.* 17 (1964) 1478–1479. <https://doi.org/10.1107/S0365110X6400367X>.
- [35] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer 17*, University of Western Australia: Perth, Australia (2017).

- [36] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. B.* 60 (2004) 627–668. <https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>.
- [37] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm.* 11 (2016) 19-32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- [38] S. L. Tan, M. M. Jotani, E. R. Tiekink, Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent interaction (NCI) plots and the calculation of interaction energies in the analysis of molecular packing, *Acta Crystallogr. E: Crystallogr. Commun.* 75 (2019) 308-318. <https://doi.org/10.1107/S2056989019001129>.
- [39] R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, Molecular charge distributions and chemical binding, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3341-3363. <https://doi.org/10.1063/1.1841222>.
- [40] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (2019) 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- [41] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057-1065. <https://doi.org/10.1039/B515623H>.
- [42] J. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. Ochterski, R. Martin, D. Fox, Gaussian 12, Rev. C. 01: Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA (2016).
- [43] G. A. Andrienko, Chemcraft – Graphical software for visualization of quantum chemistry computations, Ivanovo, Rússia (2019).
- [44] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.

Síntese, caracterização e estudos DFT do sal de Tutton



João Gomes de Oliveira Neto, Jhonatam de Oliveira Carvalho, Gislayllson Dias dos Santos Souza, Luiz Fernando Lobato da Silva, Rossano Lang, Francisco Ferreira de Sousa, Pedro de Freitas Façanha Filho e Adenilson Oliveira dos Santos

(será submetido a revista *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*)

Resumo

Aqui, foi realizado o crescimento do cristal $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ pertencente a família dos sais de Tutton e suas propriedades estruturais, térmicas e espectroscópicas foram analisadas e discutidas. Além disso, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram empregues para designação adequada dos modos de vibração, bem como estudo eletrônico molecular por meio da estrutura de bandas e densidade de estados. A difração de raios X em pó (DRXP) mostrou que os cristais cristalizam em simetria monoclinica com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{a}$. Foi verificado ainda, que o material apresentou um *bandgap* de 4,653 eV, que é uma característica dos cristais dielétricos. Baseado na teoria de grupos, a amostra apresentou 90 modos Raman e 93 modos de infravermelho ativos. Os estudos de análises térmicas mostraram dois eventos endotérmicos e um evento exotérmico na faixa de 300 a 700 K. Este comportamento térmico foi investigado através de medidas de DRXP e espectroscopia Raman em função da temperatura, onde foram observadas três mudanças de fase, as duas primeiras correspondentes à desidratação e a última associada a um evento de cristalização. Estas novas fases tiveram suas estruturas identificadas e determinadas pelos métodos de Rietveld e Le Bail. Os dados termoestruturais obtidos sugerem que o sal duplo $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ pode ser considerado interessante para o desenvolvimento de materiais termoquímicos que armazenam energia por meio de processos de transições de fase.

Palavras-chave

Crescimento de cristais; Sais de Tutton; Sal duplo $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; Propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas; Cálculos DFT; Transições de fase.

1. Introdução

O desenvolvimento de materiais adequados para armazenar energia absorvida por coletores solares tem recebido considerável atenção nos últimos anos [1]. Além disso, para sistemas de aquecimento doméstico e abastecedores de água quente, a energia pode ser armazenada regularmente via reações termoestruturais reversíveis em mudanças de fase ou aumento da temperatura dos materiais de armazenamento [2,3]. Assim, alguns sais inorgânicos hidratados apresentam temperaturas de fusão suscetíveis e elevadas entalpias de fusão. Estas propriedades os tornam candidatos promissores nesta área de desenvolvimento tecnológico, como é o caso dos sais de Tutton que têm desempenhado um papel importante nas ciências e engenharia de materiais [4].

Os sais de Tutton pertencem uma família cristalográfica de caráter isomórfico com fórmula química $M_2M^*(XO_4)_2(H_2O)_6$, em que M, M^* e X representam um cátion monovalente (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ ou Cs^+), um cátion bivalente (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , dentre outros) e um elemento do grupo 16 da tabela periódica (S ou Se), respectivamente [5-7]. Estes materiais cristalizam em simetria monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$, contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z= 2$) [8-9]. Na unidade principal, o íon metálico divalente é coordenado por seis moléculas de água [$M^*(H_2O)_6$], formando um arranjo octaédrico distorcido em torno do composto de coordenação, devido ao efeito Jahn-Teller [10]. Nesta estrutura, as moléculas de água formam ligações com grupos aceptores e doadores de elétrons, M_2 e $(XO_4)_2$, respectivamente, que conferem a estabilidade estrutural a rede cristalina do sal de Tutton [11].

Em condições ambiente de temperatura e pressão, todos os cristais da família sais de Tutton exibem dimensões da célula unitária e estrutura molecular semelhantes [12,13]. Por exemplo, os cristais de sulfato de rubídio e zinco hexahidratado [$Rb_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$], sulfato de cério e zinco hexahidratado [$Cs_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$] [14], sulfato de amônio e zinco hexahidratado [$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$] [15] e sulfato de potássio e zinco hexahidratado [$K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6$], apresentam no sítio bivalente um centro de inversão simétrica (C_i), onde o íon Zn^{2+} ocupa as posições (0,0,0) e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ na célula unitária, enquanto os demais átomos e grupos ocupam posições gerais na rede cristalina [17,18].

Particularmente, o sal de Tutton $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$, teve sua estrutura e algumas propriedades caracterizadas nos últimos anos com uma gama de técnicas de caracterização. Euler e colaboradores, realizaram a síntese e a determinação estrutural deste sal duplo [19]. Mais tarde, Lim e Kim investigaram as propriedades estruturais e térmicas utilizando termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e ressonância magnética nuclear [16]. Posteriormente, Morais e colaboradores usaram a análise termogravimétrica para avaliar o comportamento de desidratação de variados sais de Tutton contendo diferentes cátions metálicos, em que propuseram o surgimento de novas fases cristalinas por difração de raios X em função de altas temperaturas [20]. De forma complementar, Barashkov, Komyak e Shashkow conduziram um estudo comparativo entre os sais $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$ e $[(NH_4)_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$, analisando os modos vibracionais dos constituintes moleculares via espectroscopia de infravermelho e Raman [21]. No entanto, as propriedades eletrônicas, estrutura de bandas, densidade parcial de estados, temperaturas de transição, determinação de novas fases estruturais e estudo vibracional em função da temperatura, não foram relatados na literatura anteriormente para este material. Além disso, muitas questões envolvendo o ordenamento atômico dos sais de Tutton ainda estão em aberto, principalmente aquelas relacionadas à natureza das mudanças estruturais associadas a variações de calor.

Sob esse contexto, e com o objetivo de entender melhor a relação entre temperatura e estrutura no sal de Tutton $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$, denominado aqui por $KZnSOH$, realizamos um estudo abrangente das propriedades termodinâmicas por meio de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Além disso, motivados por esses resultados térmicos, a estrutura foi investigada por difração de raios X no pó (DRXP) e espectroscopia Raman sob condições de altas temperaturas para identificar e determinar novas fases estruturais. De forma complementar, cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados na rede cristalina para determinar os modos vibracionais observados nos espectros Raman e de infravermelho. Relatamos ainda, as propriedades eletrônicas deste cristal.

2. Materiais e métodos

2.1 Síntese dos cristais $KZnSOH$

Os cristais do sal de Tutton KZnSOH foram preparados pelo método de evaporação lenta do solvente por meio de solução aquosa em 50 mL de água deionizada contendo sulfato de potássio (K_2SO_4) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$) em quantidades equimolares (1 : 1 - 4,356 g : 7,190 g , respectivamente). Primeiramente, os compostos precursores foram misturados e mantidos sob agitação magnética (360 RPM) por cinco horas (323 K) até que os reagentes estivessem completamente homogeneizados. Em seguida, esta solução foi filtrada, coberta com filme plástico contendo orifícios aleatórios (15) e deixada evaporar lentamente em uma estufa com temperatura controlada de 308 K para nucleação da fase sólida.

Os cristais KZnSOH foram sintetizados no do Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) e no Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da UFMA - campus avançado de Imperatriz, sob supervisão do prof. Dr. Adenilson dos Santos.

2.2 Técnicas de caracterização

A estrutura cristalina do duplo sal em função da temperatura foi realizada em um difratômetro de pó da PANalytical, modelo Empyrean, com um monocromador de grafite pirolítico, detector rápido PIXcel 1d e uma câmara de temperatura Anton-Paar TTK450 conectada ao sistema. Para a medida foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), na qual os padrões de DRXP foram registrados no intervalo angular de 10 a 40° , 2θ , em passos de 3° com um tempo de contagem de 50 s na faixa de temperatura entre 300 e 623 K, com o equipamento operando a 40 kV/40 mA. Além disso, os difratogramas foram analisados e refinados pelo método Rietveld por meio do software EXPGUI-GSAS [22], com base nos parâmetros reportados pela literatura previamente [19]. Esta medida foi realizada no LDRX – UPCM da UFMA – Imperatriz, sob orientação do prof. Adenilson dos Santos.

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi mensurado no pó dos cristais por meio de um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando um acessório de reflectância total atenuada a partir de um cristal de diamante/ ZnSe . Os dados foram registrados na faixa espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} , com

uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e uma média de 32 varreduras. Este procedimento foi realizado pelo prof. Dr. Rossano Lang na Universidade Federal de São Paulo.

Os espectros Raman foram medidos em um espectrômetro LabRam, modelo HR Evolution, com um dispositivo de carga acoplado a um refrigerador termoelétrico no sistema. As medidas foram registradas na região de comprimento de onda de 100 a 3600 cm^{-1} , por meio de um laser vermelho de estado sólido ($\lambda = 633\text{ nm}$) com potência de 6,2 mW sob a amostra. Cada espectro foi obtido com 4 acumulações, tempo de contagem de 120 s e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Além disso, as medidas com temperatura foram realizadas em um forno Linkam (CCR1000), conectado ao microscópio e controlado por um sistema de temperatura PID com precisão de 1 K. A análise foi realizada pelo prof. Dr. Francisco de Sousa e pelo acadêmico de doutorado Gislayllson Sousa na Universidade Federal do Pará.

As análises térmicas de TG-DTA foram realizadas simultaneamente em um analisador termogravimétrico DTG60 da Shimadzu. As condições adotadas para esta medida consistiram em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de ar de 100 mL/min, na faixa de temperatura de 300 a 700 K sob taxa de aquecimento de 10 K/min, utilizando aproximadamente 3,342 mg da amostra KZnSOH em cadinho de alumina. Este ensaio foi realizado no laboratório de análises térmicas da UPCM - UFMA Imperatriz, sob direção do prof. Dr. Paulo Roberto e execução do bolsista Henrique Queiroz.

2.3 Cálculos DFT

Os cálculos DFT foram realizados utilizando o programa *Cambridge Serial Total Energy Package* - CASTEP [23], que tem como base cálculos de primeiros princípios fundamentados pela mecânica quântica para modelagem de materiais por meio de um conjunto de ondas planas e pseudopotenciais. A troca de elétrons e a correlação foram tratadas com pseudopotenciais de conservação normalizados e aproximação da densidade local, parametrizados pelo funcional de Perdew e Zunger contendo um conjunto de pontos médio $2\times 2\times 2$, um corte de energia de 600 eV e uma tolerância selecionada de acordo com o tipo de átomo. Para a otimização de geometria foi utilizado o algoritmo Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno. A energia máxima foi ajustada para $1,0\times 10^{-5}\text{ eV/átomo}$, a força máxima para $0,03\text{ eV/Å}$, a tensão máxima para 0,05 GPa e o deslocamento para

0,001 Å. Além disso, o nível de Fermi coincide com o maior valor de energia na banda de valência ($E_F = 0$ eV) e a função de onda eletrônica se propaga na rede recíproca através do caminho de alta simetria na Zona de Brillouin do cristal monoclinico ao longo dos pontos Z(0.000, 0.000, 0.500) – Γ (0.000, 0.000, 0.000) – Y(0.000, 0.500, 0.000) - A(-0.500, 0.500, 0.000) - B(-0.500, 0.000, 0.000) - D(-0.500, 0.000, 5.000) - E(-0.500, 0.500, 0.500) - C(0.000, 0.500, 0.500). Além disso, cálculos de fônons foram avaliados pelo método de resposta linear utilizando o sistema Monkhorst-Pack para distribuição dos pontos K de forma homogênea na zona de Brillouin e espaçamento do vetor q para uma interpolação de 0,05 1/Å.

3. Resultados e Discussão

3.1 Crescimento do cristal KZnSOH

O sal duplo KZnSOH foi obtido com sucesso pela técnica de evaporação lenta do solvente em pH ácido de 4,4 após 14 dias. A Figura 1 apresenta a morfologia prismática obtida para os cristais KZnSOH, que apresentaram perfil óptico translúcido e dimensões médias em torno de $0,82 \times 0,80 \times 0,35$ cm³ (L $\times$ C $\times$ A).

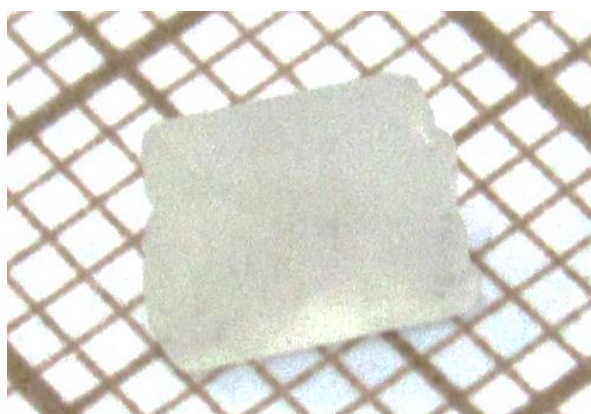


Figura 1 – Imagem do cristal KZnSOH.

3.2 DRXP em condições ambiente

A Figura 2 apresenta o padrão de DRXP para o cristal KZnSOH em condições ambiente refinado pelo método Rietveld. O difratograma experimental (asteriscos pretos)

foi comparado com seu análogo (linha vermelha) que foi encontrado no banco de dados anexado ao arquivo de número 409985. Além disso, as posições dos picos de Bragg estão representadas por barras azul e a diferença entre os padrões é simulada pela linha cinza.

Conforme esperado para os sais de Tutton, o cristal KZnSOH cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5), contendo duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$) e os seguintes parâmetros de célula refinados: $a=9,033(5)$ Å, $b=12,208(8)$ Å, $c=6,151(4)$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=104,81(6)^\circ$ e $V=655,79(8)$ Å³. Os fatores que mostram a qualidade do refinamento: $R_{wp}=9,60\%$, $R_p=8,22\%$ e $S=1,82$, estabelecem que os valores obtidos estão em concordância com os dados reportados por Euler e colaboradores [19].

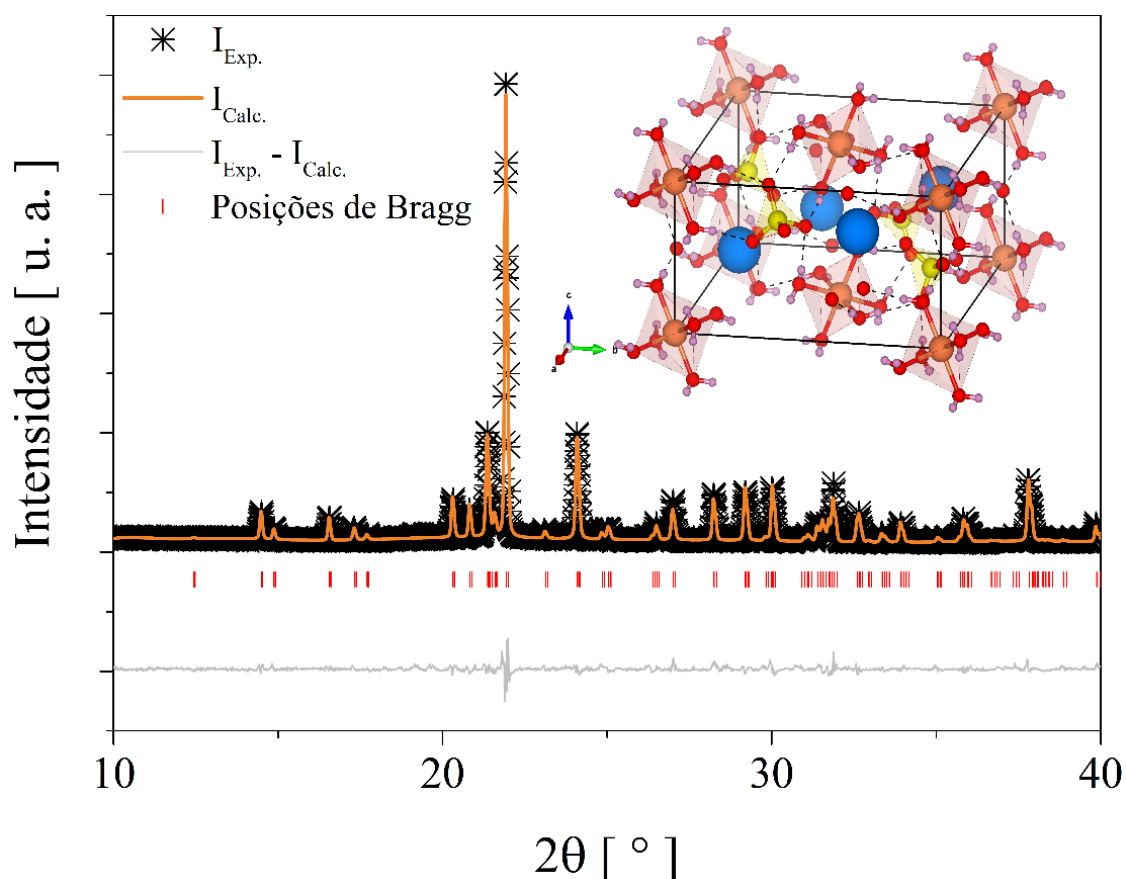


Figura 2 – Padrão de DRXP para o cristal KZnSOH refinado pelo método Rietveld em condições ambiente. *In set*: célula unitária monoclinica do sal de Tutton KZnSOH apresentada nos eixos abc mostrando as ligações de hidrogênio formadas entre os fragmentos moleculares.

O *in set* da Figura 2 exibe a célula unitária do sal de Tutton KZnSOH visualizada de forma tridimensional, na qual a unidade estrutural $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$ compreende o átomo de zinco como centro metálico da esfera de coordenação envolvido por seis

moléculas de água que geram uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$. As moléculas de água estabelecem interações intermoleculares com o grupo aniônico (SO_4^{2-}) e com os íons catiônicos (K^+). Além disso, são as ligações de hidrogênio formadas pelos poliedros octaédricos e tetraédricos, que conferem estabilidade estrutural a rede cristalina do sistema KZnSOH .

3.3 Propriedades eletrônicas via cálculos DFT

Com intuito de observar características inéditas e vislumbrar possíveis novas aplicações para os sais de Tutton, as propriedades eletrônicas foram avaliadas por meio de cálculos DFT. Importante ressaltar que até o presente momento ou até onde sabemos, existem apenas dois trabalhos reportados na literatura previamente, que descreve a estrutura eletrônica deste tipos de cristais: $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [27] e $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ [28]. Assim, sabe-se que para sais de Tutton com composição química $[\text{K}_2\text{M}^*(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, não existem relatos sobre este tipo de caracterização. Aqui, nós realizamos esta análise através da estrutura de bandas e densidade de estados parciais para o sal de Tutton KZnSOH .

A Figura 3a apresenta a estrutura de bandas obtida para o duplo sal KZnSOH . Neste tipo de gráfico, a estrutura de bandas expressa a função de onda da mecânica quântica permitida dentro da rede periódica atômica. Como observado, existem dois conjuntos distintos de bandas, o primeiro é formado pelas bandas na parte superior com energia maior que zero e o segundo é constituído de bandas na parte inferior com energia abaixo de zero. O intervalo entre estes conjuntos de bandas representa um valor de 4,653 eV e está associado ao bandgap direto, observado do ponto G (Γ) localizado na banda de valência até a banda de condução. O valor obtido aponta a natureza dielétrica do sal de Tutton KZnSOH , que é menor que outros cristais desta família cristalográfica já relatados anteriormente [27,28].

A Figura 3b apresenta cinco gráficos associados a densidade de estados parciais para os elementos presentes no sal duplo KZnSOH . Em geral, este cristal apresenta uma densidade máxima na banda de valência em torno de 45 elétrons/eV para os átomos K, S e O, relacionados aos orbitais p , com contribuições mínimas dos orbitais s . Para o átomo Zn, a densidade máxima para a banda de valência está próxima de 20 elétrons/eV no

orbital d , com frações mínimas dos orbitais s e p . Além disso, para o átomo H, apenas foi observado uma densidade de 8 elétrons/eV para o orbital s , conforme esperado. Em resumo, pode-se observar uma forte tendência de estados no orbital p sob a banda de valência, ou seja, os estados dos átomos K, S e O causam forte influência na rede cristalina, com contribuições do orbital d oriundo dos estados eletrônicos do átomo Zn.

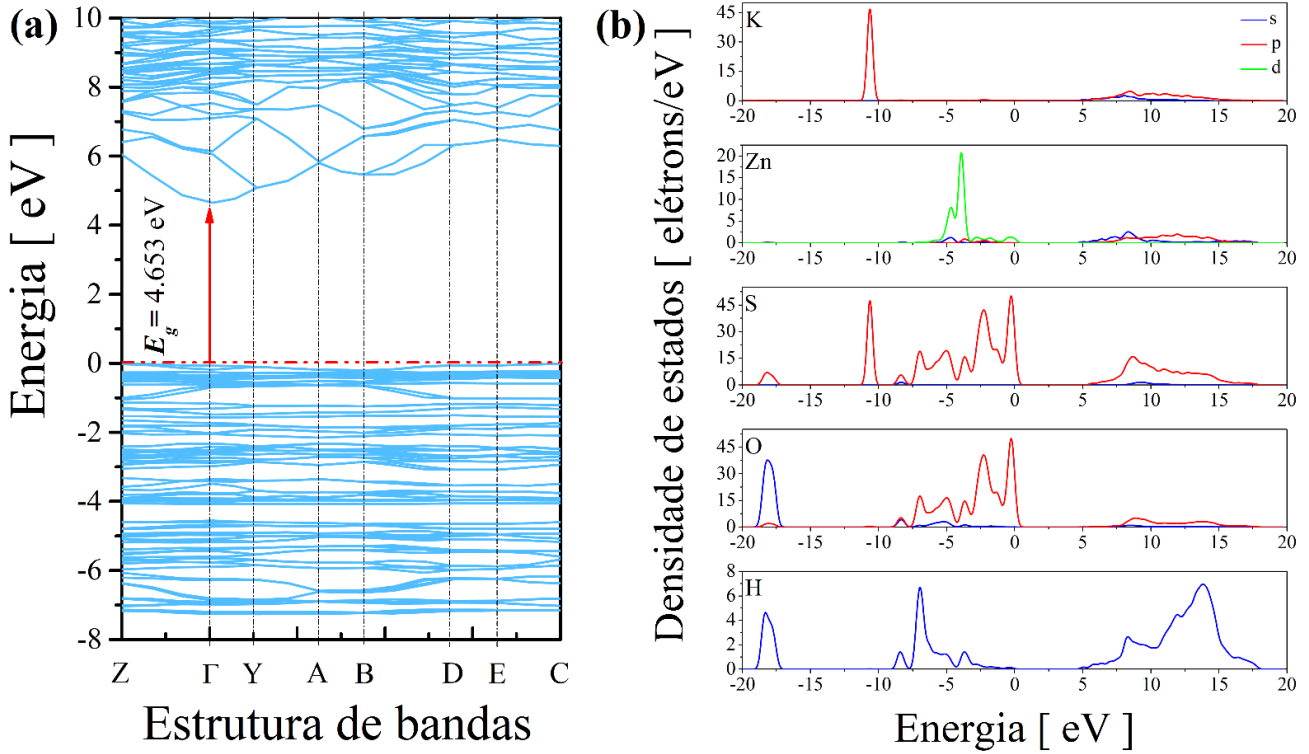


Figura 3 – (a) Estrutura de banda do sal de Tutton KZnSOH. (b) Densidade de estados parciais calculada mostrando a contribuição dos orbitais em torno da região do bandgap óptico.

3.4 Análise vibracional em condições ambiente

Conforme mencionado anteriormente, o sal de Tutton KZnSOH é formado por três constituintes na célula unitária: K^+ , SO_4^{2-} e $[Zn(H_2O)_6]$, na qual possuem 2, 10 e 19 átomos, respectivamente. Como existem duas fórmulas por célula unitária, o cristal possui um total de 62 átomos e consequentemente 186 graus de liberdade que podem ser decompostos nas seguintes reproduções irreduzíveis de acordo com a teoria de grupo para o grupo fator C_{2h} : $\Gamma_{total} = 45A_g + 48A_u + 45B_g + 48B_u$, em que as vibrações fundamentais para a atividade Raman são representadas por A_g e B_g , e a atividade IR é dada por A_u e B_u [29]. Dentre estes modos, A_u e $2B_u$ são modos acústicos, $\Gamma^{Ac} = A_u + 2B_u$, assim, o número de modos ópticos deste sistema cristalino é reduzido para $\Gamma^{Raman} = 45A_g + 45B_g$ e $\Gamma^{IR} =$

$47A_u + 46B_u$. Todos os modos normais de Raman e IR com suas representações irreduzíveis estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modos normais Raman e IR do sal de Tutton $KZnSOH$ juntamente com as representações irreduzíveis (Irrep.). S= Sim. N= Não.

Nº	ω [cm ⁻¹]	Irrep	IR	Raman	Nº	ω [cm ⁻¹]	Irrep	IR	Raman
1	49.6	A_g	N	S	50	204.4	B_u	S	N
2	54.7	A_u	S	N	51	204.5	A_g	N	S
3	60.0	A_u	S	N	52	227.1	B_g	N	S
4	60.7	A_g	N	S	53	228.1	A_g	N	S
5	67.8	B_g	N	S	54	230.2	A_u	S	N
6	74.7	B_u	S	N	55	230.9	B_u	S	N
7	75.8	B_g	N	S	56	253.1	A_g	N	S
8	76.2	A_u	S	N	57	253.3	B_u	S	N
9	76.3	A_g	N	S	58	273.7	A_u	S	N
10	76.8	B_u	S	N	59	275.7	B_g	N	S
11	80.3	B_g	N	S	60	277.6	B_u	S	N
12	80.7	A_u	S	N	61	280.0	A_u	S	N
13	81.6	B_u	S	N	62	286.1	A_g	N	S
14	85.7	B_g	N	S	63	288.9	B_g	N	S
15	86.3	A_g	N	S	64	300.1	A_g	N	S
16	88.1	B_u	S	N	65	307.7	B_g	N	S
17	90.2	A_u	S	N	66	317.7	A_g	N	S
18	95.6	A_u	S	N	67	319.4	B_g	N	S
19	96.1	A_g	N	S	68	320.9	A_u	S	N
20	100.6	B_g	N	S	69	327.6	B_u	S	N
21	104.1	A_g	N	S	70	335.9	B_u	S	N
22	106.7	A_u	S	N	71	338.5	A_u	S	N
23	108.9	B_u	S	N	72	409.9	A_g	N	S
24	114.2	B_g	N	S	73	410.9	B_g	N	S
25	116.0	B_u	S	N	74	423.9	B_u	S	N
26	118.3	A_u	S	N	75	426.6	A_u	S	N
27	118.8	B_u	S	N	76	431.1	B_g	N	S
28	123.2	A_g	N	S	77	433.7	A_u	S	N
29	127.0	B_g	N	S	78	438.4	A_g	N	S
30	128.1	B_u	S	N	79	441.3	B_u	S	N
31	133.1	A_u	S	N	80	455.1	A_g	N	S
32	135.7	B_g	N	S	81	458.9	B_u	S	N
33	141.3	A_g	N	S	82	469.9	A_u	S	N
34	144.6	B_g	N	S	83	470.0	B_g	N	S
35	145.2	A_u	S	N	84	575.9	B_u	S	N
36	146.3	A_u	S	N	85	579.3	A_g	N	S
37	152.6	B_u	S	N	86	581.5	A_u	S	N
38	155.1	A_g	N	S	87	585.9	B_g	N	S
39	159.4	B_u	S	N	88	596.5	A_u	S	N
40	161.3	A_g	N	S	89	597.5	B_u	S	N
41	161.7	B_g	N	S	90	599.6	B_g	N	S
42	170.8	B_u	S	N	91	600.2	A_g	N	S
43	174.8	B_g	N	S	92	606.7	A_u	S	N
44	175.0	A_u	S	N	93	608.9	A_g	N	S
45	179.4	A_g	N	S	94	610.6	B_g	N	S
46	189.1	A_u	S	N	95	612.8	A_g	N	S
47	190.3	B_u	S	N	96	658.3	B_u	S	N
48	194.6	B_g	N	S	97	661.4	A_u	S	N
49	202.4	A_u	S	N	98	666.5	B_u	S	N
99	668.1	A_g	N	S	157	1597.3	B_u	S	N
100	681.9	A_u	S	N	158	1602.3	A_u	S	N

101	693.2	B_u	S	N	159	1605.5	B_u	S	N
102	701.8	A_g	N	S	160	3034.9	A_u	S	N
103	706.9	A_u	S	N	161	3035.3	A_g	N	S
104	708.2	B_g	N	S	162	3039.8	B_u	S	N
105	714.5	B_g	N	S	163	3050.3	B_g	N	S
106	715.6	A_g	N	S	164	3054.2	B_u	S	N
107	715.8	B_u	S	N	165	3063.9	A_g	N	S
108	797.3	B_u	S	N	166	3066.2	A_u	S	N
109	797.9	A_g	N	S	167	3073.4	B_g	N	S
110	802.9	B_g	N	S	168	3111.9	A_g	N	S
111	805.5	A_u	S	N	169	3113.0	B_g	N	S
112	840.9	A_u	S	N	170	3115.4	A_u	S	N
113	841.4	B_g	N	S	171	3117.0	B_u	S	N
114	843.9	A_g	N	S	172	3132.1	A_g	N	S
115	844.9	B_u	S	N	173	3137.0	B_u	S	N
116	857.3	A_g	N	S	174	3139.3	A_u	S	N
117	861.2	A_u	S	N	175	3191.1	B_g	N	S
118	863.1	B_g	N	S	176	3193.4	B_u	S	N
119	871.1	B_u	S	N	177	3194.9	A_g	N	S
120	898.7	B_g	N	S	178	3198.2	B_g	N	S
121	905.2	A_u	S	N	179	3202.4	A_u	S	N
122	911.3	A_g	N	S	180	3213.7	B_u	S	N
123	911.8	B_u	S	N	181	3223.7	A_u	S	N
124	933.4	A_g	N	S	182	3228.6	A_g	N	S
125	937.2	B_u	S	N	183	3244.1	B_g	N	S
126	940.4	B_g	N	S					
127	940.5	A_g	N	S					
128	941.9	A_u	S	N					
129	944.5	B_u	S	N					
130	945.2	A_u	S	N					
131	950.6	B_u	S	N					
132	963.9	B_u	S	N					
133	964.9	A_u	S	N					
134	965.4	A_g	N	S					
135	969.0	B_g	N	S					
136	1053.9	A_g	N	S					
137	1054.0	B_g	N	S					
138	1054.6	A_u	S	N					
139	1060.8	B_u	S	N					
140	1067.6	A_g	N	S					
141	1079.9	B_u	S	N					
142	1086.0	A_u	S	N					
143	1094.7	B_g	N	S					
144	1119.5	B_u	S	N					
145	1121.7	A_g	N	S					
146	1131.3	A_u	S	N					
147	1150.5	B_g	N	S					
148	1556.3	A_g	N	S					
149	1558.4	A_u	S	N					
150	1558.6	B_u	S	N					
151	1562.6	B_g	N	S					
152	1586.0	A_u	S	N					
153	1587.2	B_g	N	S					
154	1590.4	B_u	S	N					
155	1594.2	A_g	N	S					
156	1597.2	A_g	N	S					

Os espectros experimentais e teóricos de FT-IR e Raman são apresentados nas Figuras 4a e 4b, respectivamente. Além disso, a posição das bandas Raman e IR em cm^{-1} , as representações irreduzíveis associadas a cada modo e a designação das vibrações são exibidas na Tabela 2.

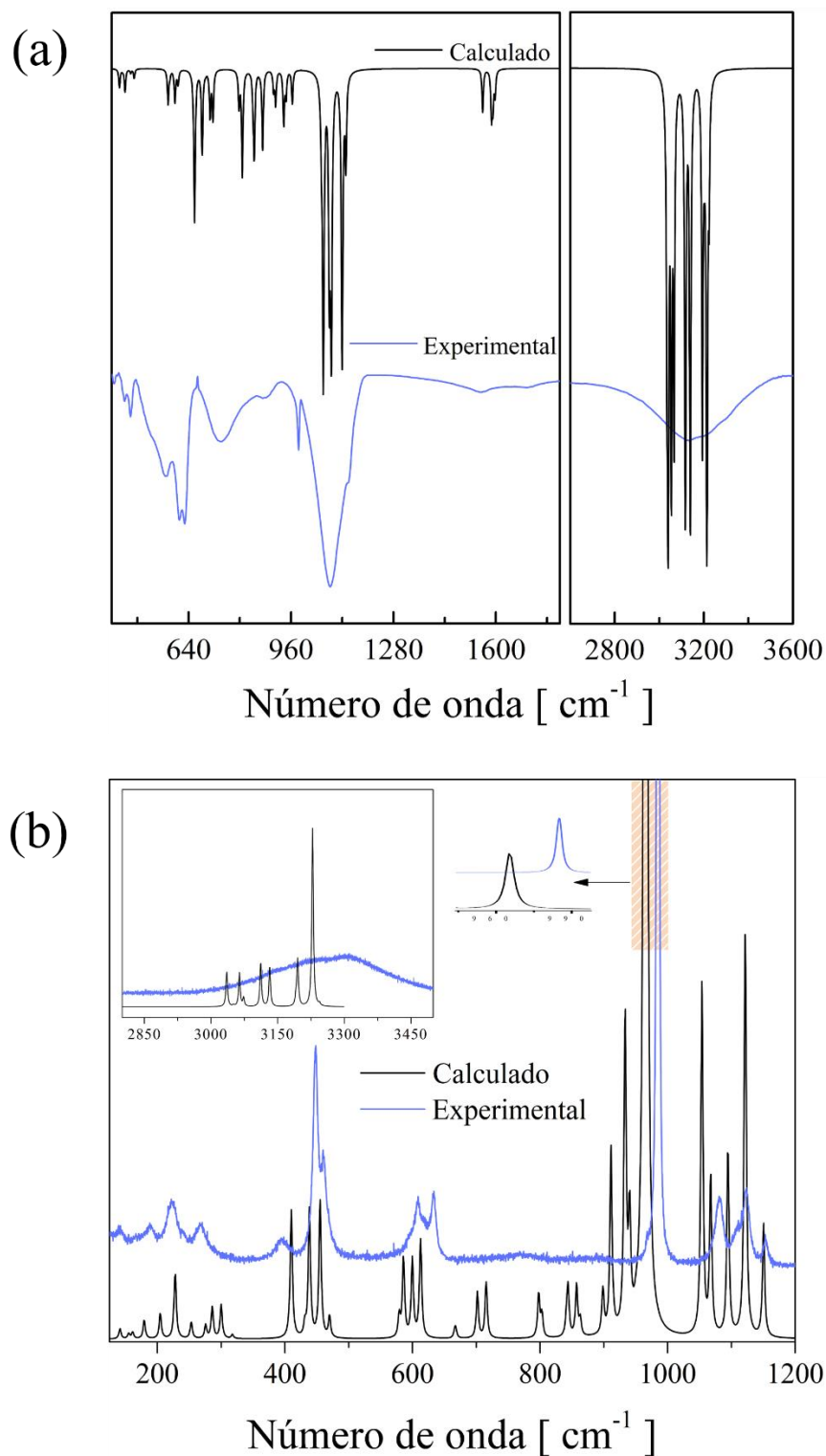


Figura 4 – Espectro experimental e calculado para o cristal KZnSOH: (a) IR e (b) Raman.

Tabela 2 – Análise dos modos vibracionais para o sal de Tutton KZnSOH: ω_{cal} – número de onda calculado, ω_{R} – modo Raman experimental, ω_{IR} – modo IR experimental, Irrep – representação irredutível e designação.

ω_{cal} [cm ⁻¹]	ω_{R} [cm ⁻¹]	ω_{IR} [cm ⁻¹]	Irrep	Atribuição*
67.8	66	-	B _g	trans _{ip} (K ₂) + τ [Zn(H ₂ O) ₆] + δ_{as} (SO ₄ ²⁻)
75.8	75	-	B _g	trans _{op} (K ₂) + δ_s [Zn(H ₂ O) ₆] + δ_{as} (SO ₄ ²⁻)
104.1	110	-	A _g	trans _{op} (K ₂) + δ_s [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
114.2	118	-	B _g	trans _{op} (K ₂) + tw(H ₂ O) + δ_{as} (SO ₄ ²⁻)
141.3	140	-	A _g	trans(K ₂) + τ [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
174.8	170	-	B _g	trans(K ₂) + τ [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
194.4	187	-	B _g	trans(K ₂) + δ [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
228.1	222	-	A _g	δ_s [Zn(H ₂ O) ₆]
253.1	229	-	A _g	δ_s [Zn(H ₂ O) ₆]
275.7	271	-	B _g	δ_s [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
286.1	285	-	A _g	δ_s [Zn(H ₂ O) ₆] + δ (SO ₄ ²⁻)
409.9	396	-	A _g	ν_s [Zn(H ₂ O) ₆] + ν_s (SO ₄ ²⁻)
423.9	-	407	B _u	ν_a [Zn(H ₂ O) ₆] + ν_s (SO ₄ ²⁻)
433.7	-	417	A _u	δ_s (SO ₄ ²⁻) + ν_a [Zn(H ₂ O) ₆]
441.3	-	440	B _u	δ_s (SO ₄ ²⁻) + ν_a [Zn(H ₂ O) ₆]
455.1	448	-	A _g	δ_s (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
469.9	-	457	A _u	δ_s (SO ₄ ²⁻) + ν_a [Zn(H ₂ O) ₆]
470.0	461	-	B _g	δ_s (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
597.5	-	567	B _u	δ_a (SO ₄ ²⁻) + tw(H ₂ O)
606.7	-	571	B _u	δ_a (SO ₄ ²⁻) + tw(H ₂ O)
608.9	607	-	A _g	δ_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
612.8	620	-	A _g	δ_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
658.3	-	610	B _u	tw(H ₂ O)
666.5	-	628	B _u	tw(H ₂ O)
668.1	633	-	A _g	tw(H ₂ O)
715.6	759	-	A _g	tw(H ₂ O)
715.8	-	741	B _u	tw(H ₂ O)
797.9	774	-	A _g	ρ (H ₂ O)
871.1	-	882	B _u	ρ (H ₂ O)
963.9	-	983	B _u	ν_s (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
965.4	985	-	A _g	ν_s (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1067.6	1080	-	A _g	ν_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1086.0	-	1082	A _u	ν_a (SO ₄ ²⁻) + sc(H ₂ O) + tw(H ₂ O)
1094.7	1110	-	B _g	ν_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1121.7	1123	-	A _g	ν_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1131.3	-	1139	A _u	ν_a (SO ₄ ²⁻) + ν_s (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1150.5	1154	-	B _g	ν_a (SO ₄ ²⁻) + wag(H ₂ O)
1597.3	-	1696	B _u	sc(H ₂ O)
3035.3	3054	-	A _g	ν_s (H ₂ O)
3113.0	3137	-	B _g	ν_{as} (H ₂ O)
3132.1	3202	-	A _g	ν_s (H ₂ O)
3139.4	-	3128	A _u	ν_s (H ₂ O)
3191.1	3255	-	B _g	ν_s (H ₂ O)
3194.1	3312	-	A _g	ν_{as} (H ₂ O)
3198.2	3364	-	B _g	ν_{as} (H ₂ O)
3213.7	-	3212	B _u	ν_s (H ₂ O)
3228.6	3419	-	A _g	ν_s (H ₂ O)
3244.1	3465	-	B _g	ν_{as} (H ₂ O)

* Nomenclatura: trans= translação; τ = torsão; sc= tesoura; tw= balanço fora de fase; wag= balanço em fase; ρ = rotação; δ = deformação; δ_a = deformação antissimétrica; δ_s = deformação simétrica; ν_a = estiramento antissimétrico; ν_s = estiramento simétrico.

Uma larga banda de absorção IR é registrada no espectro experimental entre 2800 e 3600 cm⁻¹, associada com movimentos de estiramento simétricos oriundo das moléculas de água. Similarmente, esta banda também foi verificada no espectro Raman (veja no *in*

set da Figura 4b) no mesmo intervalo espectral com oito modos vibracionais relacionados a estiramentos simétrico e antissimétrico das moléculas de H₂O. De acordo com os dados discutidos previamente nos resultados de DRXP, sabe-se que as moléculas de água formam os principais contatos que estabilizam a rede cristalina de um sal de Tutton, resultando em um sistema extenso de interações intermoleculares que se propagam na estrutura tridimensional. Assim, variados modos com contribuições menores de moléculas de água foram observados na região espectral de 400 a 1700 cm⁻¹ para ambos os espectros, tais como tesoura, balanço em fase, balanço fora de fase e rotação. Além disso, bandas IR centralizadas em 1239, 1082 e 983 cm⁻¹ são devidamente descritas como contribuições características do tetraedro SO₄²⁻ interagindo com o complexo hexahidratado distorcido. Complementarmente, estas vibrações foram também observadas no espectro Raman a 1154, 1123, 1110, 1080 e 985 cm⁻¹.

Na região de menor número de onda do espectro IR, por volta de 400 – 440 cm⁻¹, bandas de fraca absorção são observadas e correspondem as vibrações de estiramento antissimétricas do complexo [Zn(H₂O)₆] com contribuições de movimentos vibracionais do SO₄²⁻. Em tese, sais inorgânicos hidratados apresentam modos de fraca intensidade abaixo de 450 cm⁻¹, relacionados a vibrações metal-ligante [27]. De forma complementar, modos similares foram verificados no espectro Raman em torno de 396, 285, 271, 229 e 222 cm⁻¹, associados a movimentos de estiramento e deformação do composto de coordenação. Por outro lado, sete bandas em números de onda menores que 200 cm⁻¹, foram registradas no espectro Raman experimental e estão correlacionadas com modos da rede. De acordo com os cálculos DFT, as bandas centralizadas em 187 e 140 cm⁻¹, são oriundas de contribuições translacionais dos átomos K combinados com vibrações de deformação/torsão das unidades [Zn(H₂O)₆] e SO₄²⁻, respectivamente.

3.5 Análises térmicas

As curvas de TG-DTA associadas ao aquecimento da amostra KZnSOH sob a forma de pó estão representadas na Figura 5. O primeiro evento ocorre entre 330 e 372 K, e corresponde a uma perda de massa na curva TG de -16,31 % (0,545 mg) que é equivalente a 72,37 g/mol, atribuído a liberação de 4 moléculas de água de coordenação. O pico endotérmico em torno de 370 K na curva DTA, caracteriza a desidratação parcial deste material. No segundo evento, existe uma decomposição térmica de - 8,17 %, na qual

a perda de massa calculada é de 36,25 g/mol, ou seja, ocorre a decomposição das duas moléculas de água restantes. O segundo pico endotérmico na curva DTA em torno de 405 K, indica a evaporação destas moléculas de água, confirmando a desidratação total do sal de Tutton KZnSOH .

Os dois picos endotérmicos observados podem representar a diferença na intensidade de interação a qual cada uma das seis moléculas de água está submetida [30]. Além disso, estes picos estabelecem dois eventos de transformações de fase consecutivos por desidratação: (I) fase hexahidratada $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6] \xrightarrow{\Delta}$ fase dihidratada $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (II) fase dihidratada $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \xrightarrow{\Delta}$ fase anidra $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$. Existe ainda um pico exotérmico de baixa energia em torno de 538 K, que é característico de um evento de cristalização. Estes dados estão em concordância com os publicados previamente por Morales e colaboradores [20], na qual mudanças de fase foram investigadas perante a desidratação de alguns sais de Tutton.

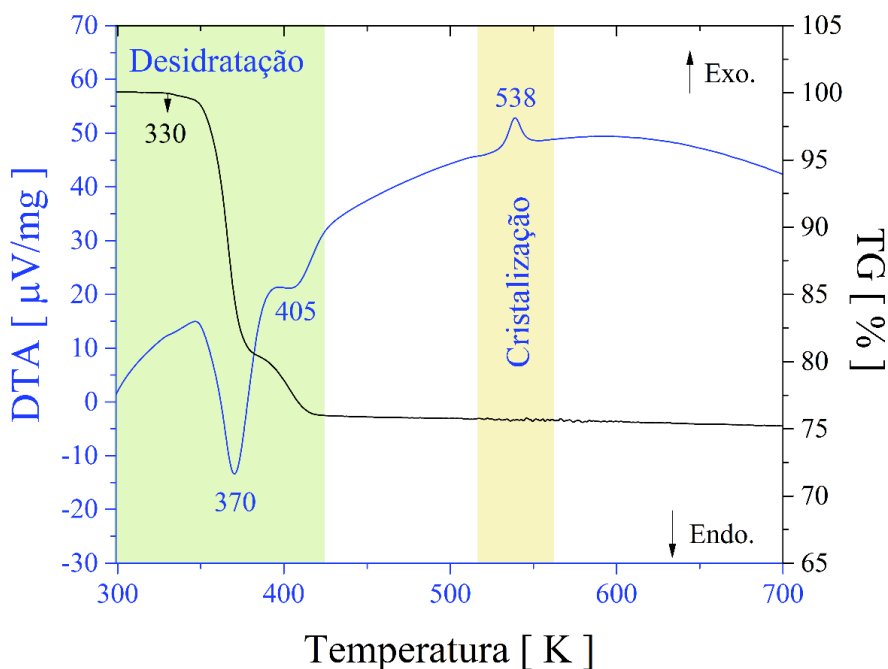


Figura 5 – Termogramas de TG-DTA para o cristal KZnSOH .

3.6 DRXP em função da variação de temperatura

Motivado pelos resultados físico-químicos obtidos nas análises térmicas, um estudo térmico estrutural foi realizado utilizando DRXP em função da variação de

temperatura e pode ser visualizado pelo mapa da intensidade de difração apresentado na Figura 6a. No mapa, é possível observar claramente as transformações de fase que ocorre, devido a desidratação em torno de 360 e 415 K, e a transição de fase por volta de 530 K.

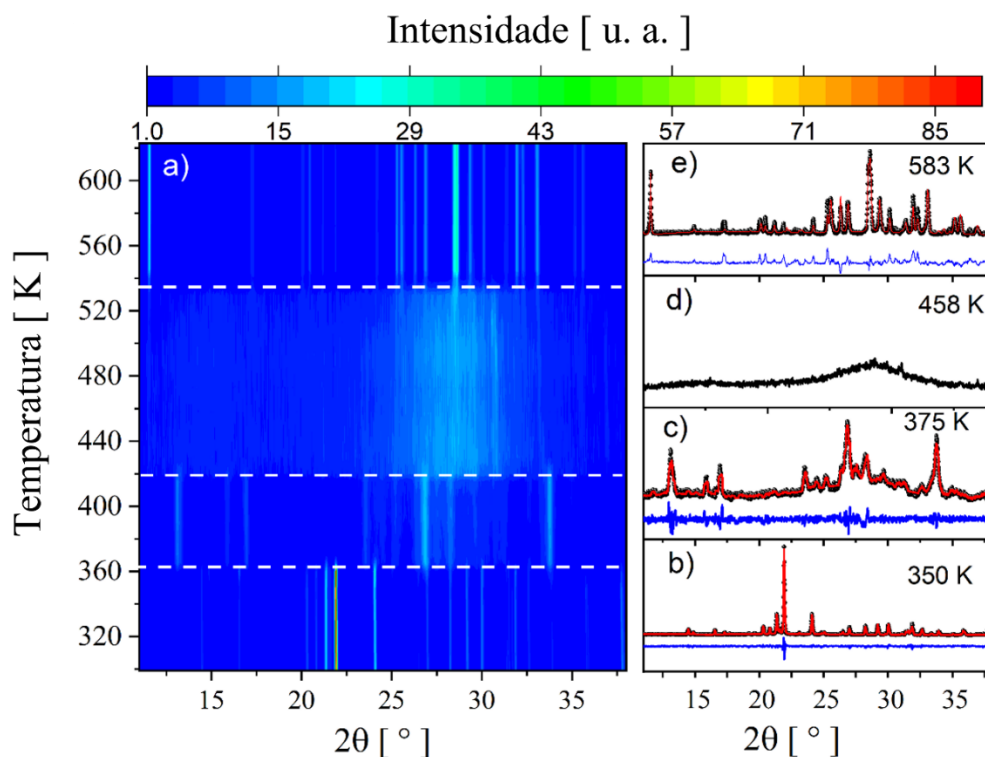


Figura 6 – (a) Mapa 2D das intensidades de difração em função da temperatura. (b) Padrão DRXP da estrutura $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_6]$ em 350 K refinado pelo método Rietveld. (c) Padrão DRXP da estrutura $[K_2Zn(SO_4)_2(H_2O)_2]$ em 375 K refinado pelo método Le Bail. (d) Padrão DRXP da estrutura $[K_2Zn(SO_4)_2]$ parcialmente amorfa em 458 K. (e) Padrão DRXP da estrutura $[K_2Zn(SO_4)_2]$ em 583 K refinado pelo método Rietveld.

Os padrões de DRXP medidos até 360 K, exibiram apenas a estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$, típica de um sal de Tutton. O difratograma registrado a 550 K e refinado pelo método Rietveld mostrado na Figura 6b reforça esta evidência. Entretanto, para temperaturas acima deste valor, mudanças estruturais são observadas em alguns ângulos ($2\theta = 11,76, 16,96, 21,55, 30,69, \text{ e } 33,35^\circ$), conferindo o início da primeira transformação de fase associada a desidratação de 4 moléculas de água, como relatado nos resultados de TG-DTA. Esta nova fase aparece definida a 370 K e permanece estável até 415 K. Nesse contexto, o difratograma a 375 K foi escolhido e analisado pelo método Le Bail para indexação da fase e determinação de parâmetros estruturais pelos softwares DASH 3.4.5 [31] e GSAS [22], respectivamente. A análise da estrutura cristalográfica

$[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ é mostrada na Figura 6c e sugere que a fase formada pertence ao sistema triclinico, grupo espacial P1 e possui os seguintes parâmetros de rede refinados: $a = 14,130(6) \text{ \AA}$, $b = 16,415(6) \text{ \AA}$, $c = 26,106(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 35,17(3)^\circ$, $\beta = 134,71(1)^\circ$, e $\gamma = 147,87(1)^\circ$. Além disso, os fatores que monitoram a qualidade do refinamento ($R_{wp} = 7,47\%$, $R_p = 5,23\%$ e $S = 1,27$) estão aceitáveis e demonstram a confiabilidade desta análise estrutural. Importante mencionar que a evaporação das 4 primeiras moléculas de água no cristal KZnSOH , provoca a ruptura de algumas ligações de hidrogênio na estrutura molecular, tornando o sistema atômico mais desordenado. Tal fato, explica a mudança de simetria monoclinica para triclinica.

De acordo com Morales e colaboradores [20], a fase dihidratada já possui uma estrutura depositada na literatura anexada ao arquivo de número 00-017-0482; entretanto, após uma análise apurada, foi observado que este padrão não corresponde a fase registrada a 375 K neste estudo, como mostrado na Figura 7. Assim, foi verificado que o padrão reportado anteriormente está relacionado a uma mistura de fases dos compostos. Além disso, informações estruturais, tais como: simetria, grupo espacial e números de fórmulas por célula unitária não foram relatados neste arquivo.

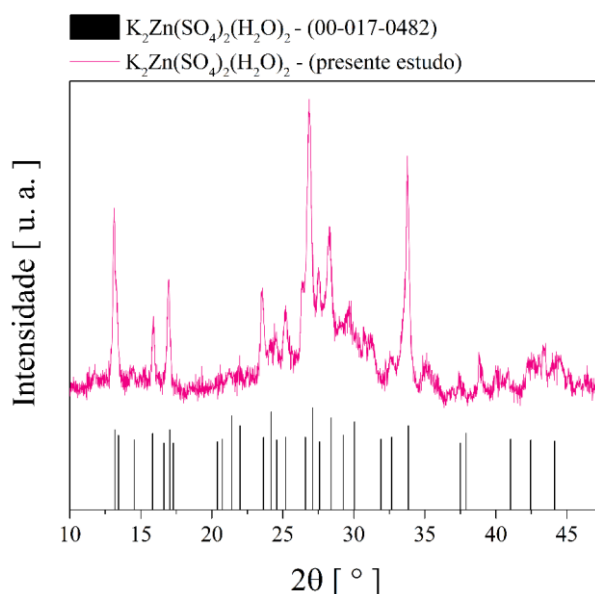


Figura 7 – Padrão DRXP da fase dihidratada $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrada a 375 K neste estudo juntamente com o padrão DRXP anexado ao arquivo 00-017-0482 para a mesma estrutura.

Uma terceira fase foi detectada para temperaturas acima de 415 K, por meio do alargamento e desaparecimento de variados picos. Esta fase apresenta um perfil

parcialmente amorfo e surge por volta de 415 K e permanece estável até em torno de 513 K. Diante disso, o grau de cristalinidade (veja na Figura 8) nos padrões de DRXP foi calculado pela relação matemática reportada em um trabalho previamente publicado [33]. É possível observar que as temperaturas 458 (Figura 6d), 473 e 493 K, apresentam uma redução no grau de cristalinidade (6,52, 6,24 e 5,81 %, respectivamente) e consequentemente, maior desordem no sistema. Esta perda de cristalinidade ocorre, devido a desidratação da fase dihidratada, visto que existe uma maior mudança na rede atômica, por causa da ruptura de interações intermoleculares entre o grupo SO_4^{2-} e os metais Zn e K. Todavia, em 530 K, mesmo com a estrutura desordenada, ocorre a aparecimento de novos picos de baixa intensidade, indicando o surgimento da transição sólido-sólido, como prevista na curva DTA em torno desta temperatura. A cristalização do resíduo parcialmente amorfo é possivelmente explicada pela formação de ligações iônicas favorecidas em altas temperaturas entre as porções aniônicas (SO_4^{2-}) e catiônicas (K^+ e Zn^{2+}) dos fragmentos moleculares. Além disso, a alta diferença de eletronegatividade entre estes compostos é outro fator resultante na formação desta fase cristalina.

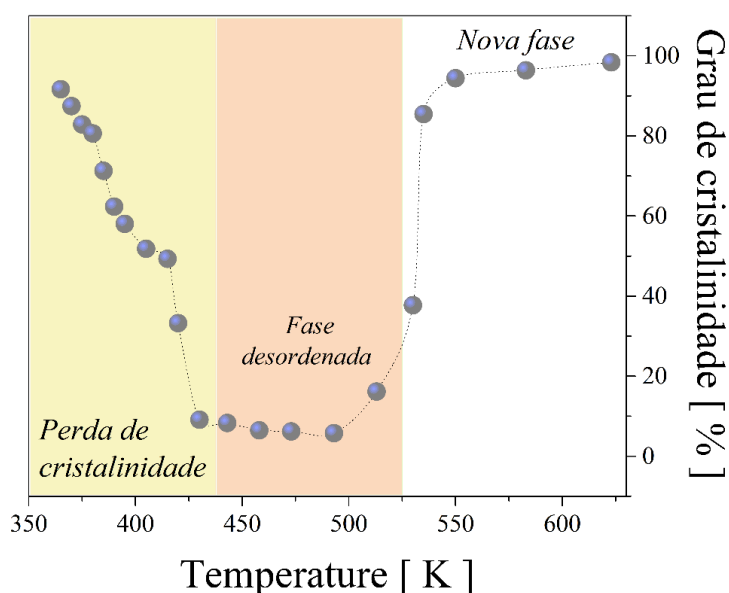


Figura 8 – Grau de cristalinidade avaliado em função dos padrões DRXP na faixa de temperatura entre 360 e 623 K.

A quarta fase $[\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$ aparece definida em 535 K e permanece estável em altas temperaturas. O difratograma a 583 K, foi escolhido para análise da estrutura cristalográfica. De acordo com o padrão DRXP obtido a esta temperatura para a fase

anidra cristalina e juntamente com o refinamento Rietveld apresentado na Figura 5e, foi verificado que a quarta fase pertence a sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/n$, contendo 4 fórmulas por célula unitária e os seguintes parâmetros de rede refinados: $a=5.415(8)$ Å, $b=8.682(3)$ Å, $c=16.247$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, e $\beta=90.763(6)^\circ$. Os parâmetros de qualidade de refinamento R_{wp} , R_p , e S obtidos foram 10,55 %, 8,65 %, e 1.96, respectivamente, e indicam concordância entre a fase experimental e a fase disposta na literatura extraída do conjunto de base ICSD sob o arquivo de nº 170140.

3.7 Coeficiente de expansão térmica

A partir dos padrões DRXP em altas temperaturas, refinados pelo método Rietveld antes da primeira transição de fase, foi possível determinar os coeficientes de expansão térmica para o sal de Tutton $KZnSOH$, por meio da variação dos parâmetros de rede em função da taxa de calor sobre a amostra. A Figura 9 mostra o comportamento obtido para a dilatação ($\Delta L/L_0$) e os valores dos coeficientes de expansão térmica (αL) de 300 a 360 K para as direções cristalográficas: [001], [010] e [100]. Os resultados demonstram que as curvas de expansão térmica tendem a aumentar gradativamente ao longo dos três eixos, indicando um comportamento anisotrópico, que pode estar relacionado às distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio na célula unitária [34]. Os valores obtidos foram: $\alpha_{[010]} = 51,84(3) \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, $\alpha_{[100]} = 42,08(2) \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 34,39(2) \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$.

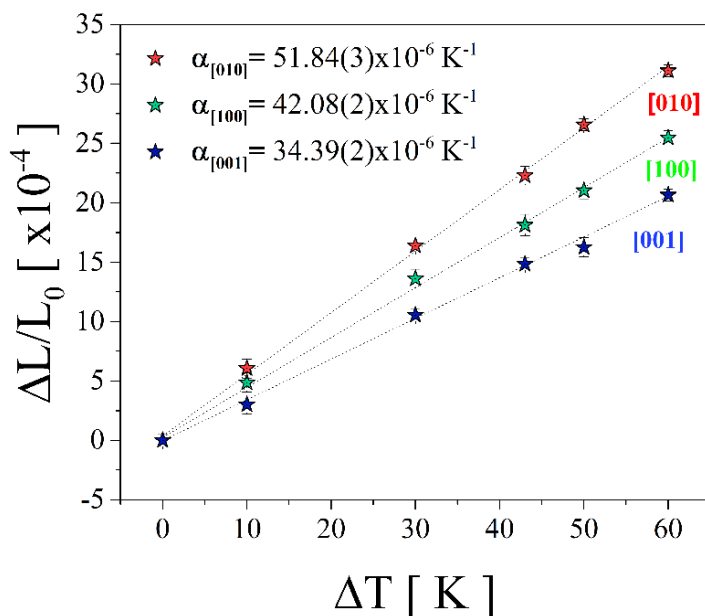


Figura 9 – Coeficientes de expansão térmica na fase monoclinica ($P2_1/a$) do cristal $KZnSOH$.

3.8 Espectroscopia Raman em função da temperatura

Os espectros Raman do cristal KZnSOH registrados em altas temperaturas entre 300 e 550 K na região espectral de 50–950 cm^{-1} são mostrados na Figura 10a. À medida que a temperatura aumenta de 300 a 350 K, as bandas relacionadas aos modos de rede sofrem perda de intensidade, desaparecimento e deslocamento para posições de menor número de onda, exceto para as bandas denominadas de 6 e 7, como visualizada no gráfico de distribuição de modos. Da mesma forma, essas mudanças vibracionais e estruturais também foram observadas para as demais bandas apresentadas até 950 cm^{-1} (observe nas Figuras 10c-f). No entanto, a partir de 360 K observam-se mudanças mais bruscas nos modos de rede, indicando uma transformação de fase pela evaporação de quatro moléculas de água de coordenação, conforme observado nos resultados de análises térmicas e PXRD. O desaparecimento dos modos 6, 7, 12, 18 e 19, que envolvem as vibrações das moléculas de água confirmam este fenômeno físico. Entretanto, esta nova fase dihidratada só é estabilizada até 390 K e alguns modos nesta faixa apresentam comportamento não linear com o aumento da temperatura (1, 2, 3, 4 e 5). Além disso, em torno de 653 cm^{-1} há o aparecimento de uma banda (g) que pode estar associada a uma deformação do grupo SO_4^{2-} com contribuições vibracionais das moléculas de H_2O remanescentes. Outra nova banda que aparece por volta de 486 cm^{-1} está associada à nova fase dihidratada e pode ser designada como uma deformação do complexo hidratado $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]$, uma vez que a esfera de coordenação sofre um rearranjo estrutural a partir das duas últimas moléculas de água. Este fato faz com que o íon metálico forme ligações iônicas com os grupos sulfato por meio dos átomos de oxigênio.

Por volta de 410 K, observa-se que os espectros Raman apresentam diferenças quando comparados com a fase dihidratada. Nessa temperatura, o material sofre desidratação e muda para uma fase estrutural mais desordenada. Essa evidência pode ser melhor observada nos gráficos de distribuição de modos: Figura 10b – os modos de rede não apresentam mais comportamento não linear e agora apresentam linearidade com o aumento da temperatura. Além disso, há o aparecimento de uma nova banda em 170 cm^{-1} , que pode ser designada como um movimento de deformação do composto de coordenação; Figura 10c – o modo 10 ($\delta_s[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6] + \delta(\text{SO}_4^{2-})$) desaparece e em 364 cm^{-1} em torno de 450 K uma nova banda aparece; Figura 10d - a banda centrada em torno de 521 cm^{-1} (f), observada em 390 K permanece na fase anidra e sofre deslocamentos para números de onda maiores; Figura 10f - outra nova banda é observada em 390 K (l) e

apresenta um comportamento linear na fase desordenada. Em resumo, todas essas mudanças observadas nos espectros Raman indicam que a desidratação total do material causa grandes distorções no centro metálico Zn^{2+} , pois ocorre a ruptura de inúmeras ligações na rede e a formação de novas com as unidades K^+ e SO_4^{2-} , isso pode ser confirmado pelo aparecimento e desaparecimento de algumas bandas.

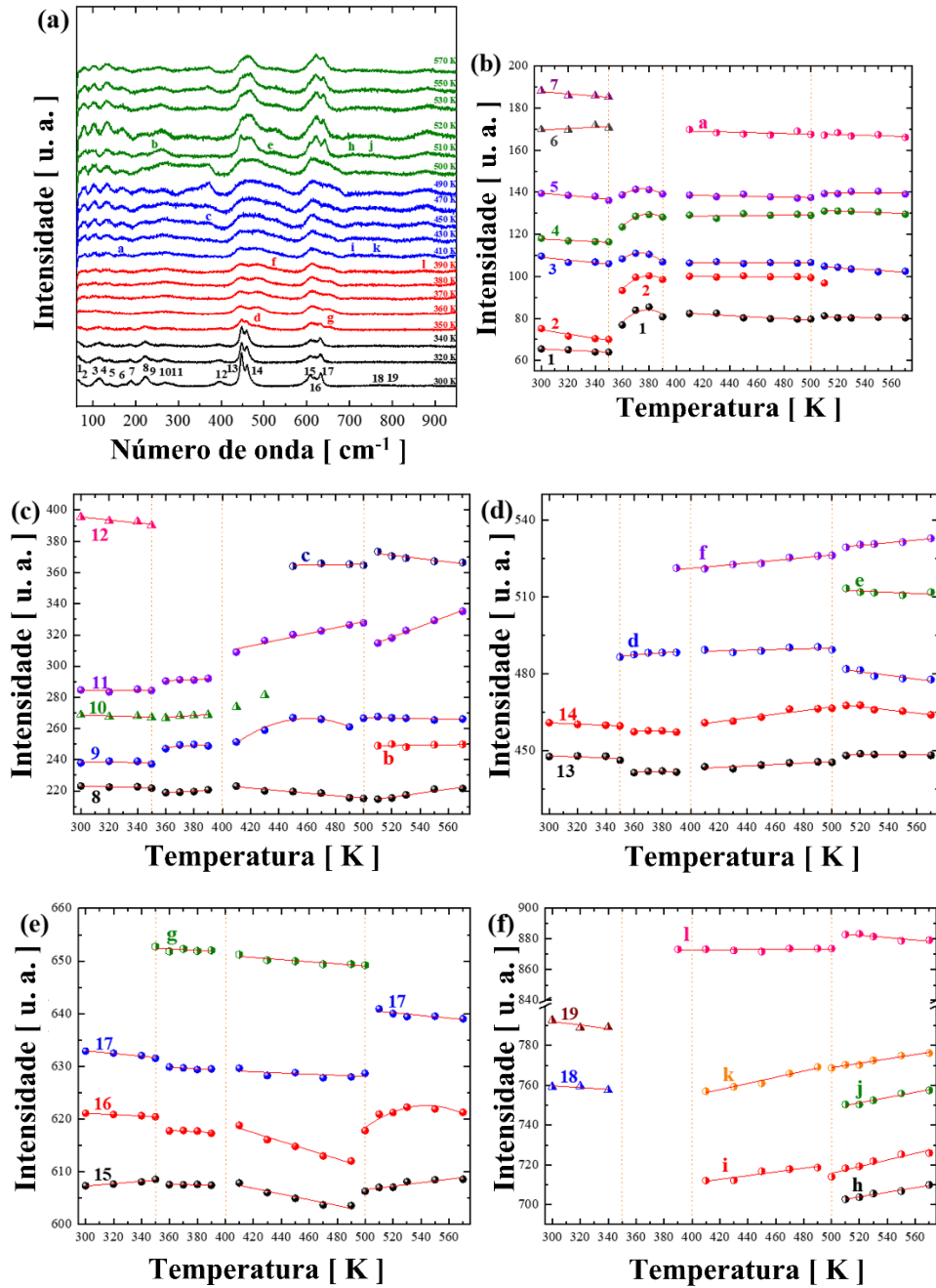


Figura 10 - (a) Espectros Raman do cristal KZnSOH em altas temperaturas na região espectral de 50 a 950 cm^{-1} , e (b)-(f) gráficos de número de onda versus temperatura para o intervalo de 50 - 950 cm^{-1} .

Acima de 500 K, os espectros Raman voltam a apresentar mudanças bruscas, e este fato está relacionado à cristalização da fase desordenada em altas temperaturas, como mostrado nos resultados de PXRD e TG-DTA. A 510 K, os espectros apresentam perfis de bandas bem definidos e ocorre o surgimento de novas bandas (b, e, h e j) relacionadas aos modos vibracionais da fase anidra ordenada $[K_2Zn(SO_4)_2]$.

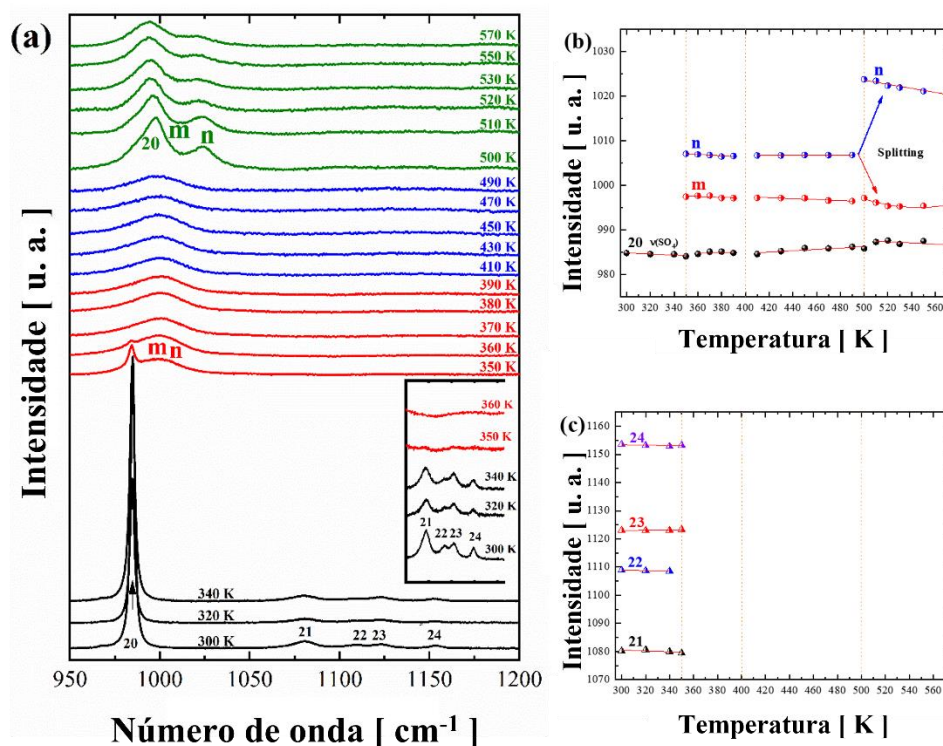


Figura 11 - (a) Espectros Raman dos cristais $KZnSOH$ na região espectral de $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. *In set*: modos de baixa intensidade localizados em aproximadamente 1050 a 1200 cm^{-1} . (b) e (c) gráficos de números de onda versus temperatura para esta faixa de temperatura.

Todas essas mudanças e transições estruturais também foram observadas na faixa de 950 a 1200 cm^{-1} e são mostradas na Figura 11a. Verifica-se que a banda centrada em 983 cm^{-1} , designada como $\nu_s(\text{SO}_4^{2-}) + \text{wag}(\text{H}_2\text{O})$, permanece estável até 340 K , posteriormente sofre uma redução de intensidade e alargamento, devido à evaporação das primeiras quatro moléculas de água. Além disso, a 350 K , dois novos modos aparecem associados aos movimentos de estiramento do grupo SO_4^{2-} . Os três modos são sobrepostos por uma banda larga que sofre deslocamentos com o aumento da temperatura até 490 K . Isso indica que as fases estruturais sucessivas a fase hexahidratada são mais desordenadas. No entanto, em 500 K , os dois novos modos sofrem desvios significativos entre si e as bandas tendem a se tornar mais definidas até 570 K . Essas mudanças podem

ser observadas nos gráficos de distribuição de modos mostrados na Figura 11b. Além disso, as quatro bandas registradas entre 1050 e 1200 cm^{-1} permanecem nos espectros Raman apenas até 340 K (Figura 11c), pois são características de vibrações envolvendo moléculas de água. Este mesmo comportamento também é observado na região com maior número de onda entre 2900 e 3600 cm^{-1} (veja nas Figuras 12a-c), onde é possível verificar que os modos $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ desaparecem a 350 K. A Tabela 3 resume os dados calculados a partir do ajuste linear e não linear (Balkanski) para as bandas experimentais observadas nos espectros Raman.

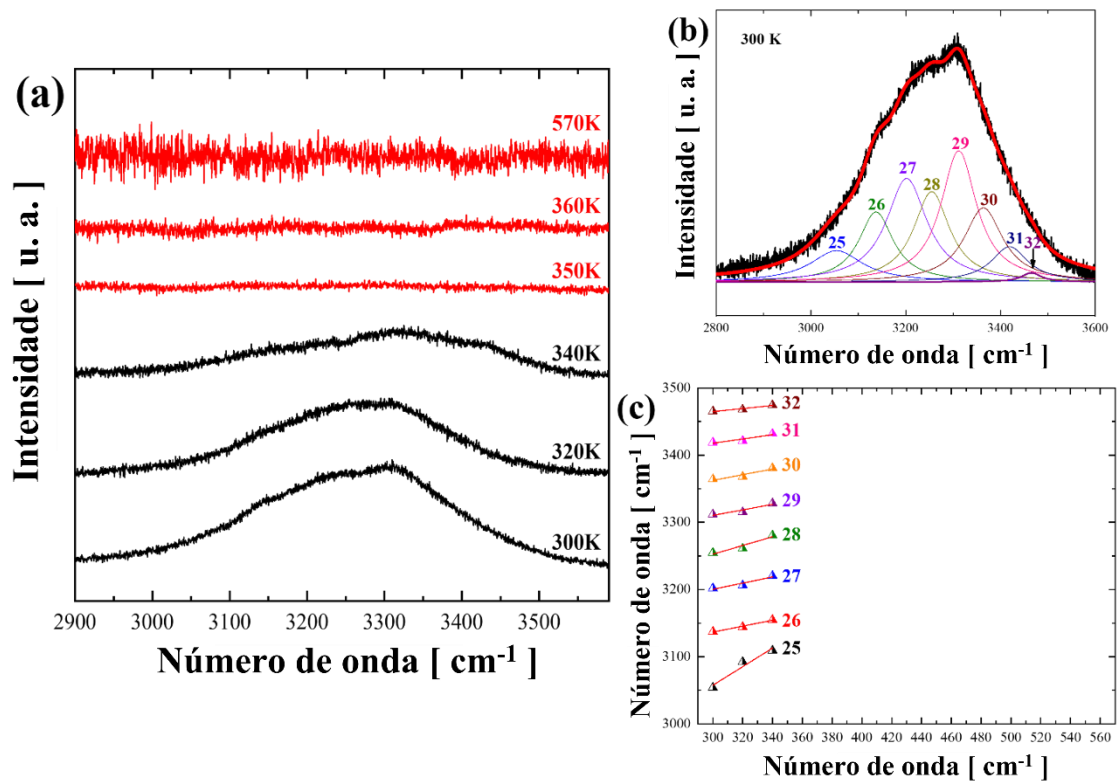


Figura 11 - (a) Espectros Raman dos cristais KZnSOH na região espectral de 2900–3600 cm^{-1} . (b) Deconvolução gaussiana da banda Raman localizada na faixa espectral entre 2800 e 3600 cm^{-1} . (c) Gráfico de números de onda versus temperatura para esta faixa de temperatura.

Tabela 3 - Números de onda das bandas experimentais associadas aos coeficientes de temperatura obtidos pelo ajuste linear ($\omega = \omega_0 + \alpha T$ e não linear (Balkanski) $\omega = \omega_0 + \beta \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + \gamma \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right]$, onde $x = \frac{h\omega_0}{2k_B T}$ e $y = \frac{h\omega_0}{3k_B T}$.

Modo	ω_{Raman}	300 – 360 K				360 – 400 K				400 – 500 K				500 – 570 K			
		ω_0	α	β	γ	ω_0	α	β	γ	ω_0	α	β	γ	ω_0	α	β	γ
1	66	75.5	-0.03	-	-	3642.4	-	3511.9	511.4	96.9	-0.03	-	-	84.9	-0.01	-	-
2	75	104.7	-0.10	-	-	3622.1	-	3486.8	504.2	101.7	-	-	-	-	-	-	-
3	110	128.4	-0.06	-	-	2862.9	-	2362.6	284.5	107.1	-	-	-	127.0	-0.04	-	-
											0.004						
											0.001						

4	118	127.4	-0.03	-	-	-	-	-	-	125.7	0.01	-	-	143.3	-0.02	-	-
5	139	157.1	-0.06	-	-	2923.9	-	2434.1	294.2	144.6	-0.01	-	-	138.8	0.002	-	-
6	170	160.2	0.03	-	-	1709.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
a	170	-	-	-	-	-	-	-	-	175.1	-0.01	-	-	178.6	-0.02	-	-
7	188	204.7	-0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	223	229.5	-0.02	-	-	198.7	0.06	-	-	256.3	-0.08	-	-	149.7	0.13	-	-
9	238	240.8	-0.01	-	-	228.3	0.05	-	-	-	-	-	-	276.2	-0.02	-	-
b	249	-	-	-	-	-	-	-	-	1062.0	-	348.7	13.4	-	-	-	-
10	269	277.3	-0.03	-	-	247.4	0.05	-	-	-	-	-	-	243.4	0.01	-	-
11	285	282.9	0.004	-	-	274.2	0.05	-	-	231.1	0.19	-	-	139.8	0.34	-	-
c	364	-	-	-	-	-	-	-	-	359.4	0.01	-	-	427.8	-0.11	-	-
12	396	423.6	-0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	448	454.4	-0.02	-	-	438.8	0.01	-	-	431.9	0.03	-	-	449.7	-	-	-
14	461	467.9	-0.02	-	-	459.1	-	-	-	431.0	0.07	-	-	499.9	0.003	-	-
d	486	-	-	-	-	471.6	0.04	-	-	483.3	0.01	-	-	518.7	-0.07	-	-
e	513	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	524.5	-0.02	-	-
f	521	-	-	-	-	-	-	-	-	500.2	0.05	-	-	502.8	0.05	-	-
15	607	600.3	0.02	-	-	608.5	-	-	-	629.8	-0.05	-	-	589.9	0.03	-	-
16	621	625.1	-0.01	-	-	623.2	-0.01	-	-	652.3	-0.08	-	-	-26.7	-	-	-
17	633	640.8	-0.03	-	-	635.1	-0.01	-	-	633.6	-0.01	-	-	653.6	-0.03	-	-
g	653	-	-	-	-	657.3	-0.01	-	-	659.1	-0.02	-	-	-	-	-	-
h	703	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	643.3	0.12	-	-
i	712	-	-	-	-	-	-	-	-	673.4	0.09	-	-	632.4	0.17	-	-
j	751	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	682.3	0.13	-	-
k	757	-	-	-	-	-	-	-	-	692.7	0.15	-	-	713.6	0.11	-	-
18	759	772.9	-0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	793	819.1	-0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
l	873	-	-	-	-	-	-	-	-	870.0	0.01	-	-	922.7	-0.08	-	-
20	985	988.5	-0.01	-	-	982.4	0.007	-	-	978.9	0.01	-	-	994.6	-0.01	-	-
m	997	-	-	-	-	1001.6	-0.01	-	-	1001.6	-0.01	-	-	1273.5	-	-	-
n	1007	-	-	-	-	1012.2	-0.01	-	-	1006.0	0.002	-	-	1046.7	-0.05	-	-
21	1080	1085.3	-0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	1109	1111.5	-0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	1123	1121.8	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	1154	1156.0	-0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	3054	2642.9	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	3137	3004.7	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	3202	3062.4	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	3255	3058.0	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	3312	3187.2	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	3364	3235.9	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	3419	3321.2	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	3465	3395.4	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Uma análise adicional foi realizada nos espectros Raman na faixa entre 930 e 1060 cm^{-1} , para verificar o comportamento da banda de maior intensidade referente à vibração $\nu_s(\text{SO}_4^{2-}) + \text{wag}(\text{H}_2\text{O})$. A Figura 13 mostra os espectros Raman nesta faixa em função do aumento de temperatura. Conforme observado, a banda registrada em 983 cm^{-1} perde intensidade em 350 K e aparecem os modos m e n. Posteriormente, a 410 K, os três modos aparecem semelhantes em intensidade e são sobrepostos por uma banda larga que se propaga até 490 K. Porém, acima de 500 K, esta banda se divide em duas e mostra uma nova organização da rede estrutural em altas temperaturas. Com base nessa análise,

calculamos a largura a meia altura (LMA) destes modos para verificar o ordenamento estrutural das fases.

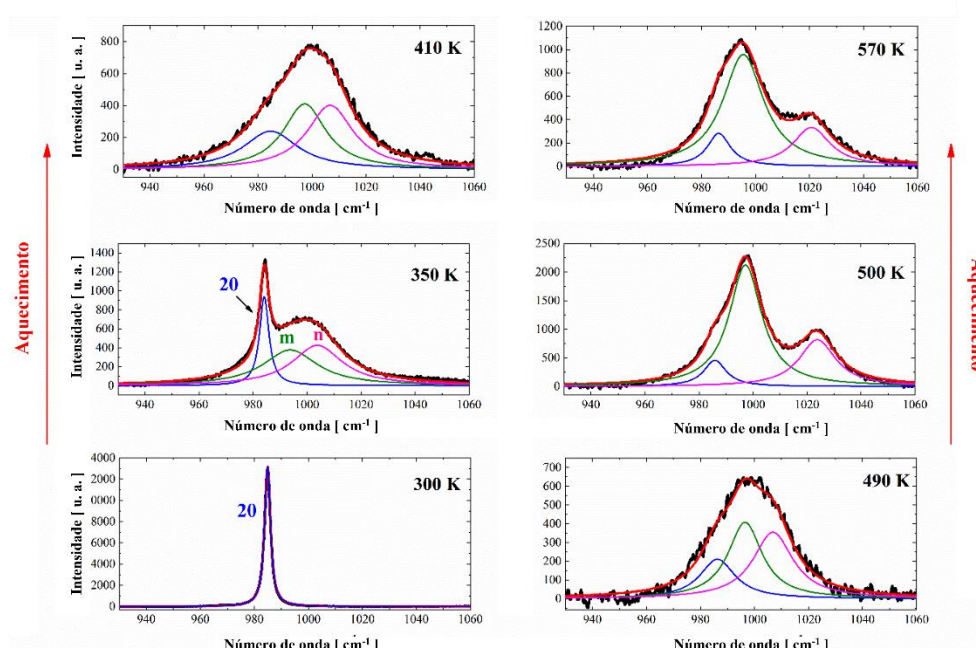


Figura 13 - Comportamento dos modos de estiramento da unidade SO_4^{2-} sob aquecimento pertencente aos cristais de $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

A Figura 14 mostra o comportamento obtido da LMA em função da temperatura, onde se observa que o aumento da taxa de calor, além de causar o surgimento dos modos m e n a 350 K, provoca um comportamento não linear que é observada entre as fases dihidratada e anidra desordenada. A fase anidra cristalina apresenta valores de LMA baixos, porém, não inferiores aos observados na fase ambiente. Este fato indica que apesar de apresentar um sistema monoclinico, a última fase analisada não é tão cristalina quanto a fase hexahidratada. A Tabela 4 apresenta os coeficientes obtidos da análise desses dados para o modo de estiramento da unidade SO_4^{2-} .

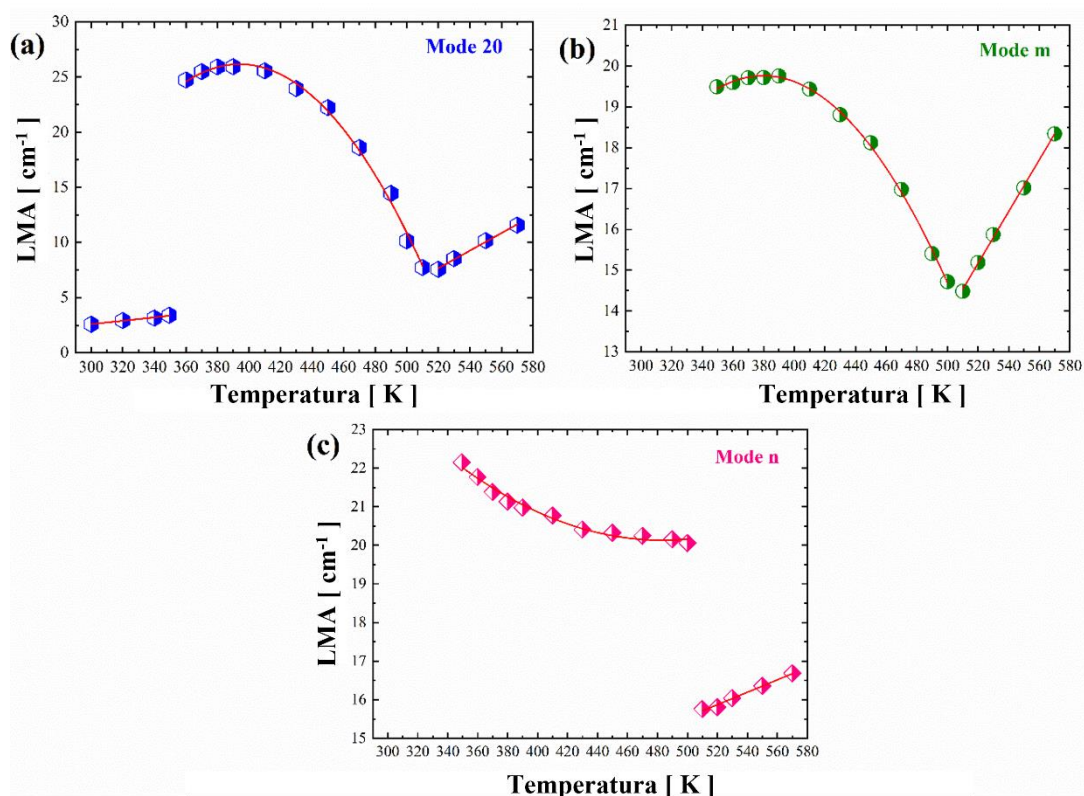


Figura 14 - LMA em função da temperatura para os modos de estiramento do SO₄²⁻.

Vale ressaltar que, as mudanças nos espectros Raman ocorrem em temperaturas aparentes mais baixas do que as observadas nas análises térmicas e nos resultados de DRXP. Isso pode ser devido ao aquecimento adicional do laser sobre a amostra, mesmo em baixa potência. Além disso, as diferentes taxas de calor envolvidas entre a amostra e as técnicas contribuem para o início diferente dos processos de transição.

Tabela 4 - Coeficientes de largura a meia altura dos modos de estiramento da unidade SO₄²⁻.

Modo	ω_{Raman}	300 – 350 K					350 – 510 K				510 – 570 K			
		ω_0	α	β	γ		ω_0	α	β	γ	ω_0	α	β	γ
20	985	-2.02	0.01	-	-	-185.4	-	-11.4	-0.1		-33.7	0.1	-	-
m	997	-	-	-	-	-30.9	-	-0.5	-6.5×10^{-4}		-17.8	0.1	-	-
n	1007	-	-	-	-	44.8	-	-0.3	4.1×10^{-4}		7.5	0.02	-	-

4. Conclusões

Neste capítulo, estudos envolvendo as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas dos cristais KZnSOH foram apresentados e discutidos. Em condições ambiente foi verificado que a amostra pertence à família dos sais de Tutton

com simetria monocínica e grupo espacial $P2_1/a$. Um valor de 4,653 eV foi calculado para o bandgap, a partir da estrutura de bandas do material. Tal fato, aponta a natureza dielétrica deste material. Complementarmente, uma boa correlação entre os modos DFT e os modos experimentais de Raman e FTIR foi constatada.

As análises térmicas de TG-DTA indicaram que o material apresenta estabilidade térmica até em torno de 330 K. Acima disto, o sal de Tutton sofre duas transformações de fase consecutivas via desidratação e por volta de 558 K passa por uma transição de fase sólido-sólido na forma anidra. Os resultados de DRXP em função da temperatura mostraram que até 623 K, o cristal $KZnSOH$ apresenta três mudanças de fase: I- Fase hexahidratada (monocínico, $P2_1/a$) $\rightarrow$ Fase dihidratada (triclínico, $P1$) em 365 K; II- Fase dihidratada (triclínico, $P1$) $\rightarrow$ Fase anidra desordenada (parcialmente amorfa) em 420 K; e III- Fase anidra desordenada (parcialmente amorfa) $\rightarrow$ Fase anidra ordenada (monocínica, $P2_1/n$) em 530 K. As fases em altas temperaturas foram identificadas e determinadas pelo método Rietveld e Le Bail. Os resultados de espectroscopia Raman em função da temperatura colaboraram com os dados de DRXP, onde foi possível verificar as transformações e transições de fases analisadas.

Por meio deste estudo, foi possível estabelecer uma melhor compreensão do comportamento termoestructural em sais de Tutton, assim como vislumbrar novos resultados que podem contribuir para uma melhor finalidade. Cabe ressaltar que, devido as mudanças de fase em função da temperatura, este material torna-se um possível candidato a ser utilizado no desenvolvimento de materiais termoquímicos que armazenam energia.

5. Perspectivas

Existem ainda alguns estudos que podem ser realizados para esclarecer algumas propriedades do cristal $KZnSOH$, tais como:

-  Realizar estudo das propriedades estruturais e vibracionais em função da pressão hidrostática;
-  Obter medidas de magnetização variando campo e temperatura;
-  Analisar as propriedades elétricas do material via espectroscopia de impedância.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA, pelo suporte financeiro. Além disso, somos gratos a Universidade Federal do Pará em nome do professor Waldeci Feio pelo fornecimento do gás para realização das medidas de espectroscopia Raman.

Referências

- [1] A. Souamti, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, J. Morales Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1001–1008. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6028-z>.
- [2] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd³⁺-doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.033>.
- [3] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Luminescence properties of Pr³⁺ ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [4] H. Ait Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A. El Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal compatibility for long-term heat storage technologies, *Renew. Energy.* 162 (2020) 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [5] A.R. Lim, Thermodynamic properties and phase transitions of Tutton salt (NH₄)₂Co(SO₄)₂·6H₂O crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 1619–1623. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1849-2>.
- [6] G. Ganesh, A. Ramadoss, P.S. Kannan, A. Subbiahpandi, Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 112 (2013) 547–554. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2577-y>.

- [7] G. Ganesh, A. Ramadoss, P.S. Kannan, A. Subbiahpandi, Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals, *J. Therm. Anal. Calorim.* 112 (2013) 547–554. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2577-y>.
- [8] S. Ghosh, M. Oliveira, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *J. Cryst. Growth.* 487 (2018) 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.027>.
- [9] H. Marzougui, S. Attia-Essaies, D. Ben Hassen-Chehimi, Synthesis, thermal, XRD and spectroscopic studies characterization of Tutton salt $\text{K}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$), *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 234–238. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.05.040>.
- [10] M.A. Augustyniak, A.E. Usachev, The host lattice influence on the Jahn-Teller effect of the $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex studied by EPR in $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt crystals, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 4391–4400. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/22/310>.
- [11] P.S. Rao, A.K. Viswanath, S. Subramanian, EPR of dynamic Jahn-Teller distortion in Cu II doped magnesium Tutton's salt, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 48 (1992) 1745–1757. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(92\)80248-U](https://doi.org/10.1016/0584-8539(92)80248-U).
- [12] R. No, J. St, C.S. Rani, M.D. Sweetlin, P. Selvarajan, Studies of L-methionine doped Ammonium Ferrous Sulfate single crystals grown by solution method, 5 (2018) 615–622. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07188-7>.
- [13] A. Ran Lim, J.H. Lee, ^{23}Na and ^{87}Rb relaxation study of the structural phase transitions in the Tutton salts $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 247 (2010) 1242–1246. <https://doi.org/10.1002/pssb.200945464>.
- [14] .R. Lim, S.H. Kim, Study on structural phase transitions and relaxation processes of $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.017>.
- [15] S.K. Hoffmann, T. Radczyk, Complex motions of X-ray induced NH^{3+} radicals in Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystals observed by EPR and ESEEM spectroscopy, *Mol. Phys.* 104 (2006) 2423–2432. <https://doi.org/10.1080/00268970600630900>.
- [16] A.R. Lim, S.H. Kim, Structural and thermodynamic properties of Tutton salt $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 371–376. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4865-9>.

- [17] J.V. Manonmoni, G. Ramasamy, S.P. Meenakshisundaram, M. Amutha, S.C. Mojumdar, Crystal growth and characterization of mixed crystal potassium zinc vanadium sulphate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 969–974. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4110-y>.
- [18] J. Vijila Manonmoni, G. Bhagavannarayana, G. Ramasamy, S. Meenakshisundaram, M. Amutha, Growth, structure and spectral studies of a novel mixed crystal potassium zinc manganese sulphate, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.089>.
- [19] H. Euler, B. Barbier, A. Meents, A. Kirfel, Refinement of the crystal structure of potassium hexaaquairon(II) sulfate, $K_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$ and potassium hexaaquazinc(II) sulfate, $K_2[Zn(H_2O)_6](SO_4)_2$, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 224 (2009) 171–173. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2009.0077>.
- [20] A.C. Morales, N.D. Cooper, B.A. Reisner, T.C. DeVore, Variable temperature PXRD investigation of the phase changes during the dehydration of potassium Tutton salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 132 (2018) 1523–1534. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7107-0>.
- [21] M. V Barashkov, A.I. Komyak, S.S. N, VIBRATIONAL SPECTRA AND CRYSTAL LATTICE DYNAMICS OF HEXAHYDRATES OF ZINC POTASSIUM AND AMMONIUM SULFATES, *J. Appl. Spectrosc.* 67 (2000) 162–168. <https://doi.org/10.1007/BF02681838>.
- [22] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [23] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Fur Krist.* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [24] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [25] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [26] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233–240. <https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.

- [27] S. Ghosh, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, L.G. Moura, M.G. Menezes, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, L.F.C. de Oliveira, F. Sato, S.O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281–292. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.023>.
- [28] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, S. Ullah, J.P.A. de Mendonça, F. Sato, R.L. de Souza, E.C. Paiva, M.D. Martins, F.C. Marques, G.F.S. Andrade, S. Ghosh, Magnetic characterization, electronic structure and vibrational properties of $(\text{NH}_4)_2 \text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}$) crystals, *Solid State Commun.* 334–335 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114384>.
- [29] B.T. Laboratories, M. Hill, R.P. Bauman, Normal Mode Determination in Crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [30] J.G. Oliveira Neto, J.G. Silva, N.S. Cruz, F.F. De Sousa, P.F.F. Filho, A.O. Santos, Growth, structural, vibrational, DFT and thermal studies of bis(β -alanine)nickel(II) dihydrate crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 141 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109435>.
- [31] W.I.F. David, K. Shankland, J. Van De Streek, E. Pidcock, W.D.S. Motherwell, J.C. Cole, DASH: A program for crystal structure determination from powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 910–915. <https://doi.org/10.1107/S0021889806042117>.
- [32] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, AB-INITIO STRUCTURE DETERMINATION OF LiSbWO_8 BY X-RAY POWDER DIFFRACTION, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 447–452. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [33] J.G. Oliveira Neto, L.A. Cavalcante, E.S. Gomes, A.O. Dos Santos, F.F. Sousa, F. Mendes, A.A.M. Macêdo, Crystalline Films of L-Threonine Complexed with Copper(II) Dispersed in a Galactomannan Solution: A Structural, Vibrational, and Thermal Study, *Polym. Eng. Sci.* 60 (2020) 71–77. <https://doi.org/10.1002/pen.25260>.
- [34] G.M. Moura, J.O. Carvalho, M.C.D. Silva, P.F. Façanha Filho, A.O. Dos Santos, Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in l-histidinium bromide monohydrate single crystals, *Mater. Chem. Phys.* 165 (2015) 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.009>.

Efeitos da introdução de impurezas de DyCl_3 e $\text{Sm}(\text{SO}_4)_3$ nas propriedades físicas do sal de Tutton $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

João Gomes de Oliveira Neto, Jardel Bruno de Oliveira Lopes, Ricardo Valli, Jhonatam Oliveira Carvalho, Rossano Lang, e Adenilson Oliveira dos Santos

(será submetido a revista *Journal of Molecular Structure*)

Material patentado – Número do processo: BR 10 2020 011947 8

Resumo

Neste capítulo foi realizado a síntese de novos sais de Tutton inéditos com composição química $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$, denominado KNSH, contendo impurezas a partir dos compostos $Sm_2(SO_4)_3$ (KNSH:Sm) e $DyCl_3$ (KNSH:Dy) pelo método de evaporação lenta do solvente. As propriedades estruturais, vibracionais, ópticas, eletrônicas, térmicas e de solubilidade foram caracterizadas e discutidas. Os cristais foram obtidos em torno de 30 dias em pH ácido e em tons de verde esmeralda. Além disso, foi verificado que a introdução dos agentes externos prolongou o tempo do crescimento da matriz. A introdução da espécie $DyCl_3$ provocou um aumento na solubilidade da matriz, devido o efeito do íon não comum, oriundo do princípio de Le Chatelier. Todos os sais duplos cristalizaram na simetria monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$, contendo duas moléculas por célula unitária. Os constituintes $Sm_2(SO_4)_3$ e $DyCl_3$ promoveram uma dilatação dos parâmetros de rede, ocasionando uma expansão do volume da estrutura. Por meio destes dados, foram calculados ainda o tamanho médio do cristalito, microdeformação da rede e os centros vazios da estrutura. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier exibiram as vibrações dos grupos funcionais e os deslocamentos provocados pelas impurezas. Enquanto os espectros de transmitância óptica revelaram que o cristal KNSH:Dy possui uma alta taxa de transmitância na região ultravioleta, o que torna este material um bom candidato a ser utilizado no desenvolvimento de filtros ópticos modernos. De forma complementar, foi observado que as amostras exibem gap eletrônico dielétrico. As amostras inéditas possuem fotoluminescência na região do visível e podem ser utilizadas como emissores de luz na região laranja (KNSH:Sm) e branca (KNSH:Dy). Os dados de análise térmica indicaram que as impurezas não afetaram tanto as propriedades térmicas, todavia um pequeno aumento na estabilidade térmica foi observado. Os achados desta pesquisa direcionam a aplicação destes dois novos sistemas sulfatados na área de desenvolvimento de materiais ópticos inteligentes, tais como filtros de luz e dispositivos emissores de luz.

Palavras-chave

Crescimento de cristais; Sais de Tutton; $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$; Propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas, ópticas e térmicas; Fotoluminescência; Dispositivos ópticos.

1. Introdução

Filtros ópticos são dispositivos passíveis conhecidos pelas suas funcionalidades específicas, que permitem ou restringem a passagem de luz para uma banda espectral de interesse [1]. De forma geral, são produzidos a partir da deposição de camadas de revestimentos ópticos, tais como materiais inorgânicos e orgânicos, sobre um substrato e integrados principalmente em aparelhos de medição espectroscópica [2,3].

Nesse contexto, existem duas classes de filtros ópticos: os absorptivos, na qual os materiais constituintes absorvem certos comprimentos de onda ou frequência de luz, permitindo que os fatores desejados passem, e os dicróicos, denominados também de interferência, em que as espessuras dos múltiplos revestimentos ópticos são projetadas de forma a refletir comprimentos de onda indesejados e transmitir a faixa de comprimento de onda desejada [4].

Diante deste cenário, muitas vezes em aplicações espectroscópicas, é necessário separar a luz espalhada da amostra daquela refletida pela fonte de bombeamento óptico utilizando um filtro de "rejeição", como ocorre em medições de fotoluminescência e Raman por meio de fontes monocromáticas, para coletar espectros mais precisos [5]. Os filtros ópticos mais comumente usados para tal finalidade são os filtros *Notch*, que bloqueiam uma faixa estreita de comprimentos de onda e os filtros *long-pass*, que transmitem comprimentos de onda mais longos, enquanto bloqueia comprimentos de onda mais curtos [6,7].

Os filtros ópticos também desempenham um papel essencial na microscopia de fluorescência, fornecendo controle espectral e sensibilidade de detecção [8]. Sem os filtros de excitação e emissão, o sistema de detecção não seria capaz de distinguir a fluorescência de múltiplos alvos da luz incidente espalhada e a autofluorescência de uma amostra ou substrato [9]. Resumindo, os filtros ópticos devem transmitir seletivamente os comprimentos de onda de luz desejados enquanto bloqueiam a luz indesejada [10]. Além disso, combinações de janelas de reflexão/absorção/transmissão da amostra/filtro e vice-versa são adequadamente empregadas [11].

Sob essas condições mencionadas, novas abordagens e investigações detalhadas de materiais característicos para tais filtros são de grande interesse. Diante disso e com base na literatura, o crescimento e a manipulação dos sais de Tutton fornecem um

caminho de exploração para este contexto, visto que já existem alguns estudos que reportam estes tipos de aplicações para cristais pertencentes a esta família cristalográfica isomórfica [12].

Os sais de Tutton formam uma classe de cristais hexahidratados com fórmula química geral $M_2M'(XO_4)_2(H_2O)_6$, onde M é ocupado por um íon monocatiônico (NH_4^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+), M' representa um cátion divalente (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) e X é constituído por um átomo de enxofre ou selênio [13]. Estes sistemas cristalizam em simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$, apresentando duas fórmulas por célula unitária e estabilidade estrutural, devido as interações intermoleculares formadas entre os fragmentos moleculares M^+ , $[M'(H_2O)_6]$ e $(XO_4)^{2-}$ [14].

Dentre os sais de Tutton existentes; o sulfato de amônio e níquel hexahidratado $[(NH_4)_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$ e o sulfato de potássio e níquel hexahidratado $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$, são considerados candidatos promissores na área de filtros ópticos na região do ultravioleta, devido apresentarem alta transmissão na faixa espectral de 200 a 300 nm, e possuírem poucas bandas de absorção na regiões de maiores comprimentos de onda [15,16]. Tais características, são similares às dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado $[\alpha-NiSO_4(H_2O)_6]$, que é considerado o composto pioneiro nesta área óptica [17]. Entretanto, os sais de Tutton mencionados se tornam superiores a este, por causa das temperaturas de desidratação significativas e menor grau de higroscopicidade [18].

Motivados por este contexto, e devido as propriedades espectrais de interesse do cristal $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$ já conhecidas, neste trabalho objetivamos introduzir impurezas de terras-raras $Sm(SO_4)_3$ e $DyCl_3$ no duplo sal de sulfato de potássio e níquel hexahidratado, visando estudar as distorções causadas por estes agentes externos nas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e térmicas da matriz $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$.

2. Materiais e métodos

2.1 Síntese dos sais de Tutton

Os sais de Tutton com composição $K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6$ individual e contendo impurezas $Sm(SO_4)_3$ e $DyCl_3$, foram sintetizados pelo método de evaporação lenta do

solvente, a partir de uma solução saturada em água deionizada, contendo os reagentes K_2SO_4 (99,99 % – Vetec) e $NiSO_4 \cdot 5H_2O$ (99,99 % – Sigma Aldrich) em uma razão estequiométrica equimolar. Para as amostras contendo impurezas, estas foram adicionadas em quantidades de 1 % em massa, em relação a quantidade de $NiSO_4 \cdot 5H_2O$ utilizada no preparo da matriz. A Tabela 1 resume a massa utilizada de cada reagente em porcentagem e massa para a síntese dos sais de Tutton deste estudo. Após a pesagem dos compostos, os reagentes foram homogeneizados em agitação magnética (360 RPM) durante 180 minutos com uma temperatura controlada de 35 °C. Posteriormente, as soluções foram filtradas, cobertas com filme plástico contendo 15 orifícios dispostos aleatoriamente e levadas a uma estufa com temperatura estabilizada de 35 °C. Esta síntese foi realizada no laboratório de Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) e no Laboratório de Crescimento de Cristais (LCC) na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – campus Imperatriz, sob orientação do Adenilson Santos.

Tabela 1 – Valores dos compostos de partida em % e g utilizados para a síntese dos sais de Tutton $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$ individual e contendo impurezas de terras raras.

Compostos de partida [% e g]					
Código das amostras	K_2SO_4	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	$Sm_2(SO_4)_3$	$DyCl_3$	Tempo de nucleação [dias]
KNSH	50 % - 0,871 g	50 % - 1,404 g	-	-	7
KNSH:Sm	50 % - 0,871 g	49,5 % - 1,390 g	0,5 % - 0,014 g	-	21
KNSH:Dy	50 % - 0,871 g	49,5 % - 1,390 g	-	0,5 % - 0,014 g	30

2.2 Técnicas de caracterização

Medidas de difração de raios X no pó (DRXP) foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean, utilizando uma radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e operando a 40 kV/40 mA. Os padrões foram obtidos no intervalo angulas de 10 a 50 °, 2θ , com passo de 3° e tempo de contagem de 50 s. Além disso, os difratogramas foram analisados pelo método Rietveld por meio do software GSAS-EXPGUI [19]. Esta análise foi realizada no LDRX na UFMA – Imperatriz, sob supervisão do prof. Dr. Adenilson Santos.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi mensurada nos cristais sob a forma de pó em um espectrômetro Perkin Elmer

(modelo: Frontier) por meio de um sistema contendo um acessório de reflectância total atenuada a partir de um cristal de diamante/ZnSe. Além disso, os espectros foram medidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma média de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Esta caracterização foi realizada na Universidade Federal de São Paulo pelo prof. Dr. Rossano Lang.

Os espectros de transmitância foram registrados em um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-VIS) da Thermo Scientific - modelo Evolution, na faixa espectral entre 200 e 1,100 nm, utilizando uma lâmpada de deutério com duplo feixe. Para este ensaio os cristais foram polidos para deixar a superfície cristalina mais lisa e se possível reduzir o tamanho de espessura das amostras. As medidas foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA) sob a coordenação do prof. Dr. Paulo Roberto.

As medidas de fotoluminescência nos regimes de emissão e excitação foram realizadas em um espectrofluorímetro da Shimadzu, RF-6000, monitorando os comprimentos de onda conforme dados previamente reportados na literatura para os centros emissivos [20,21]. Além disso, para avaliar a capacidade dos cristais emitirem luz na região visível, os espectros de emissão foram deconvoluídos por meio de funções matemáticas de cores correspondentes a Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE). Novamente, esta análise foi feita no LABFARMA pela orientação do prof. Dr. Paulo Roberto.

Análises térmicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas por meio de um analisador térmica da Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. Os termogramas foram obtidos utilizando uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no intervalo de 30 a 770 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min . A medida foi conduzida no Instituto Tecnológico de Aeronáutica na cidade de São José dos Campos – São Paulo, pelo professor Dr. Rossano Lang.

3. Resultados e Discussão

3.1 Obtenção dos sais duplos

Os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy foram obtidos com sucesso após um período de 30 dias em meio ácido apresentando coloração verde esmeralda e morfologia definida. Além disso, foi observado que as amostras possuem transparência óptica, exceto o sal KNSH:Sm que exibiu opacidade e uma natureza policristalina. As dimensões médias obtidas e o pH das soluções precursoras dos cristais foram: KNSH – $0,80 \times 1,33 \times 0,47 \text{ cm}^3$ e pH de 6,3; KNSH:Sm – $0,43 \times 0,50 \times 0,23 \text{ cm}^3$ e pH de 2,8; e KNSH:Dy – $0,86 \times 1,10 \times 0,39 \text{ cm}^3$ e pH de 3,2.

A partir do pH das soluções, observa-se que a adição de $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ e DyCl_3 na matriz KNSH, acidifica o meio e torna o processo de evaporação da solução mais lento, visto que a amostra KNSH cristaliza em torno de 14 dias, enquanto as demais demandam um período médio de 4 semanas. Possivelmente, as impurezas introduzem pequenas distorções na rede cristalina e causam enfraquecimento das ligações, o que leva maior tempo para estabilização da fase sólida na zona instável.



Figura 1 – Imagem dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy obtidos após nucleação da fase sólida.

3.2 Solubilidade em função da temperatura

A Figura 2 apresenta as curvas de solubilidade dos sais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy em função da temperatura por meio do método politérmico tradicional. As amostras de cada cristal sintetizado foram pulverizadas e dissolvidas em 100 mL de água deionizada (resistividade= $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ e $\text{pH} \approx 7$) sob agitação contínua de 360 RPM em diferentes temperaturas (30, 35, 40, 45 e 50 °C). Após as 3 soluções atingirem o ponto de saturação, ou seja, o máximo possível de dissolução das amostras em água, as concentrações de solutos resultantes foram estimadas de forma gravimétrica.

Conforme observado, existe um aumento no coeficiente de solubilidade para os três sais duplos de níquel analisados, indicando que ocorre um processo de dissolução

endotérmico, ou seja, a energia absorvida na forma de calor para separar as partículas dos solutos é superior a energia liberada durante a solvatação. Além disso, observa-se que a amostra contendo impurezas de DyCl_3 apresentou maior valor de coeficiente de solubilidade, devido ao efeito do íon não comum. De acordo com o princípio de Le Chatelier [22], a solubilidade de um sal pode ser afetada por uma perturbação causada por um agente externo. Assim, a adição de íons não comuns promove aos constituintes que estabilizam o material uma interação que desloca a reação de equilíbrio no sentido da formação do produto. Tal fato aumenta o grau de ionização da solução e favorece o aumento da solubilidade.

Em resumo, como na síntese do cristal KNSH:Dy , as espécies Dy^{3+} foram introduzidas na matriz por meio de uma fonte não comum (DyCl_3), há um aumento no percentual de moléculas dissolvidas em meio ácido que efetivamente sofrem ionização, devido a presença de um íon aniônico (Cl^-) que reage com um dos reagentes participantes do equilíbrio e causa um deslocamento na reação química no sentido da formação deste duplo sal.

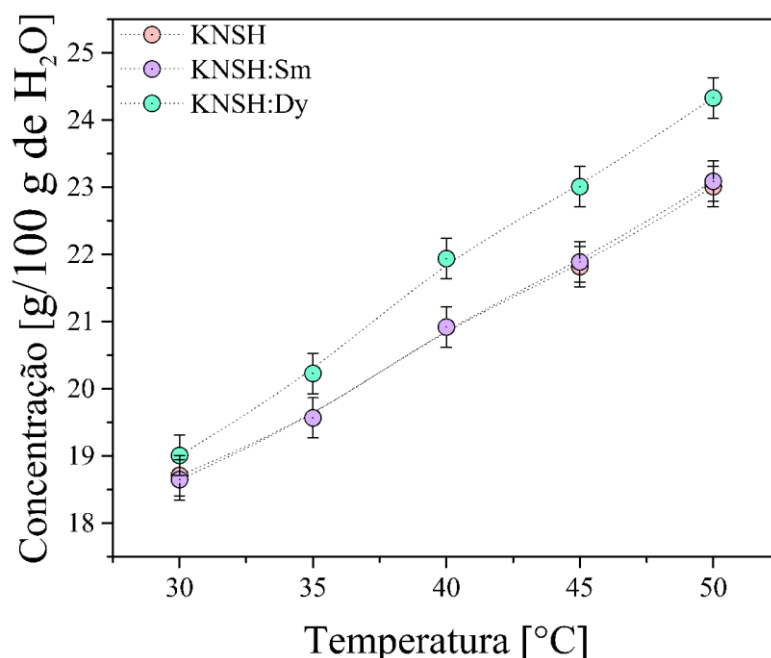


Figura 2 - Curvas de solubilidade obtidas por meio do método politérmico para as amostras KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy, na faixa de temperatura entre 30 e 50 °C.

Quando comparado ao cristal KNSH:Dy , o cristal KNSH:Sm apresentou menor coeficiente de solubilidade e isto está relacionado ao efeito do íon comum [23]. Como a

introdução dos íons Sm^{3+} na matriz hospedeira envolve a adição de um constituinte comum, no caso o SO_4^{2-} , uma redução no grau de ionização da solução ocorre levando uma menor solubilização do sal. Comportamento similar foi verificado para a matriz KNSH, que apresentou valor de coeficiente de solubilidade semelhante aos dados previamente reportados na literatura [16]. Além disso, cabe mencionar que para os cristais com impurezas, um fator que deve ser levado em consideração é o tamanho da molécula introduzida na matriz, visto que a área ocupada pela molécula de $\text{Sm}(\text{SO}_4)_3$ é significativamente maior que a da molécula DyCl_3 . Este fato pode influenciar na natureza física dos cristais, tais como transparência óptica e defeitos interfaciais.

3.3 Análise estrutural via DRXP

A Figura 3 apresenta os padrões DRXP das amostras em condições ambiente refinados pelo método Rietveld. Os padrões experimentais (círculos pretos) foram comparados com o padrão teórico (linhas azuis) da estrutura $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ anexada ao arquivo de número 4308 depositada banco de dados ICSD. Para a matriz KNSH, uma boa correlação foi observada entre as intensidades, mostrando que a fase foi obtida na sua forma pura por meio do método de síntese evaporação lenta solvendo.

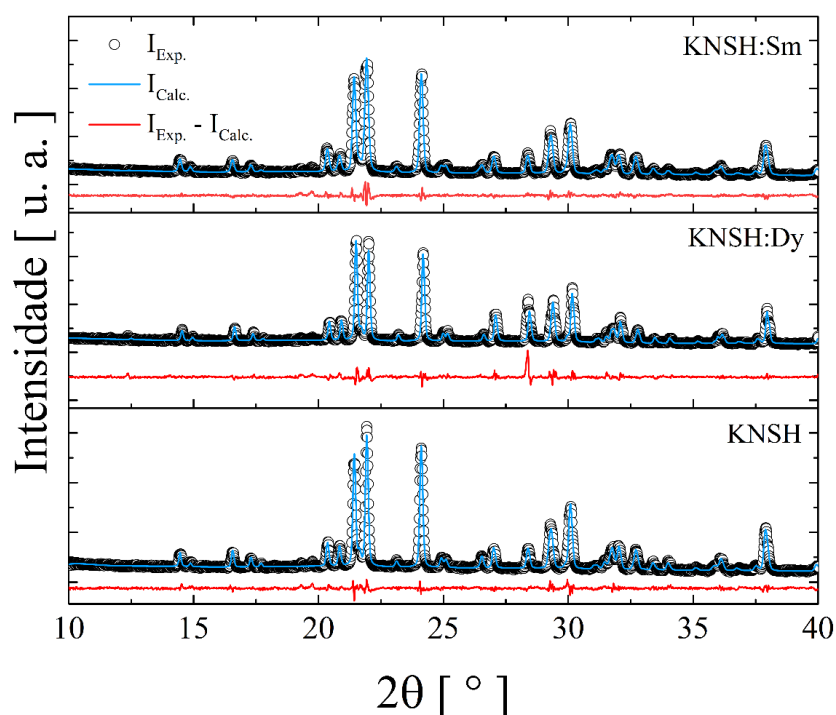


Figura 3 – Padrões DRXP refinados pelo método Rietveld em condições de temperatura e pressão ambiente para os cristais KNSH, KNSH:Dy e KNSH:Sm.

A partir do método Rietveld, foi verificado que o sal KNSH cristaliza na simetria monoclinica de grupo espacial $P2_1/a$, contendo duas fórmulas por célula unitária. Tais parâmetros tornam este sistema pertencente à família cristalográfica isomórfica dos sais de Tutton. Além disso, visando vislumbrar parâmetros sobre a célula unitária, foi calculado o volume de espaço livres, a área de superfície e a porcentagem de vazios deste cristal. Os centros livres são apresentados por meio de isosuperfícies de densidade eletrônica, como mostrado na Figura 4. Os resultados computacionais mostram que a amostra KNSH possui um volume de vazio de $7,66 \text{ \AA}^3$, equivalente a 1,18 % de espaço livre na célula unitária e uma área superficial de $46,55 \text{ \AA}^2$. Assim, pode se afirmar que este cristal pode ser utilizado como matriz hospedeira para incorporação de pequenas impurezas em seus centros livres.

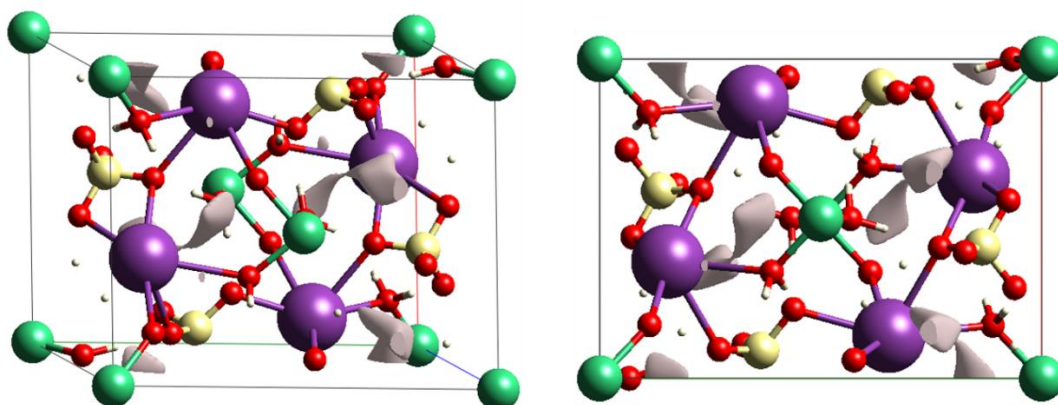


Figura 4 – Projeção da célula unitária visualizada em dois eixos para o cristal KNSH com isosuperfícies de densidade eletrônica demarcando os espaços vazios da estrutura.

Para as amostras KNSH:Sm e KNSH:Dy, os difratogramas mostraram alta similaridade com o padrão obtido para o sistema KNSH, ou seja, a rede cristalina da matriz mostrou boa acomodação das impurezas sem provocar grandes distorções estruturais. Entretanto, mudanças nas intensidades, largura de picos e deslocamentos mínimos foram observados, devido a presença de agentes externos. Os dados extraídos pelo método Rietveld estão sumarizados na Tabela 2 e evidenciam estas modificações mencionadas. Além disso, um outro fator que pode estar influenciando esses desvios é o raio atômico dos elementos terras-raras, que faz com que o volume da célula unitária aumente proporcionalmente ao tamanho do raio atômico dos átomos Sm e Dy. Por esta razão, a amostra KNSH:Sm apresentou um volume maior que as demais, por causa de um efeito de pressão uniaxial gerado no eixo b , a partir do raio atômico do samário ($2,36 \text{ \AA}$).

Mesmo observado que a introdução das impurezas não ocasionou fortes alterações na estrutura KNSH, mudanças significativas foram analisadas para os valores do tamanho médio do cristalito (D) e da microdeformação da rede (ε). Estes parâmetros de estrutura foram calculados respectivamente pelas relações de Debye-Scherrer's ($D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$) [24] e Williamsom-Hall ($\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta}$) [25], em que K é um fator de forma ($K = 0,9$), λ é comprimento da radiação de raios X incidente ($\text{CuK}\alpha - 1,54056 \text{ \AA}$), β é a largura a meia altura dos picos de difração e θ é o ângulo de Bragg. O valor de D para a matriz KNSH (85,8 nm) é menor que os valores estimados para as amostras contendo impurezas (Sm – 101,1 nm e Dy – 87,7 nm). Entretanto, as amostras KNSH:Sm (0,15) e KNSH:Dy (0,17), exibiram maiores valores de microdeformação da rede que a matriz KNSH (0,14). Estas distorções na rede cristalina observadas nos cristais modificados estão associadas a presença das impurezas de Sm^{3+} e Dy^{3+} , que causa um aumento nos defeitos estruturais. Isto ocorre porque os agentes externos induziram estresse e microdeformações na matriz hospedeira KNSH, no entanto o aumento no tamanho médio do cristalito aponta uma atenuação dos picos de difração.

Tabela 2 – Parâmetros estruturais extraídos a partir do método de refinamento Rietveld para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

Parâmetros estruturais	Sais duplos		
	KNSH	KNSH:Sm	KNSH:Dy
$R_{wp} [\%]$	5.61	9.02	5.81
$R_p [\%]$	4.22	6.14	4.44
S	1.35	2.06	1.41
Simetria	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
Z	2	2	2
$a [\text{\AA}]$	8.990(2)	8.994(3)	8.993(5)
$b [\text{\AA}]$	12.174(4)	12.161(5)	12.171(9)
$c [\text{\AA}]$	6.126(7)	6.127(4)	6.128(8)
$V [\text{\AA}^3]$	647.57(7)	648.07(9)	647.91(5)
$\alpha [^\circ]$	90	90	90
$\beta [^\circ]$	105.04(6)	105.02(7)	105.03(4)
$\gamma [^\circ]$	90	90	90
$D [\text{nm}]$	85.8	101.1	87.7
ε	0.14	0.15	0.17

Além destas informações estruturais apresentadas e discutidas, é importante conhecer a forma em que os fragmentos moleculares estão ordenados na célula unitária. A Figura 5 apresenta projeções da célula unitária, onde é possível visualizar que o metal

níquel é o centro da esfera de coordenação ligado por seis moléculas de água que formam um octaedro levemente distorcido. Este por sua vez, estabelece interações intermoleculares com os átomos de oxigênio presente no grupo tetraedro sulfato e com os átomos de oxigênio que coordenam os átomos de potássio formando um poliedro. Assim, este padrão se propaga por toda a rede cristalina formando um sistema periódico complexo estabilizado por ligações de hidrogênio.

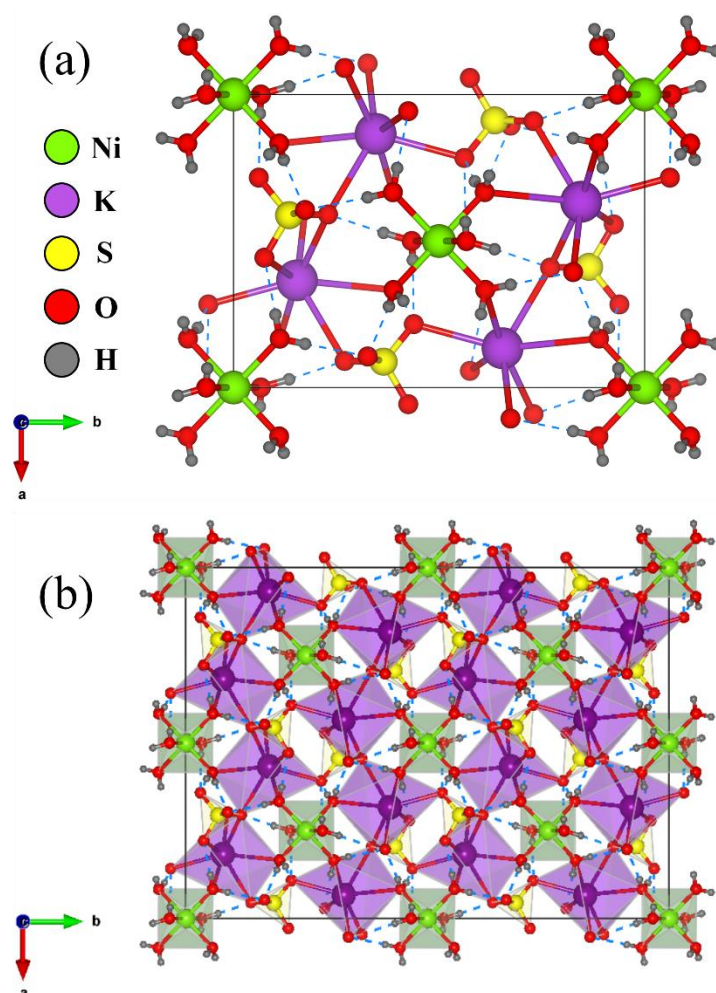


Figura 5 – (a) Projeção da célula unitária do cristal KNSH sob visualização do eixo *c*. (b) Supercélula 2×2 do cristal KNSH.

3.4 Estudo vibracional por FT-IR

Os espectros de FTIR para os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy, são mostrados na Figura 6 na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Como esperado, variadas bandas associadas às diferentes vibrações das moléculas de água foram verificadas nos espectros. Movimentos como balanço em fase, deformação, rotação e estiramento foram

detectados em regiões de número de ondas distintos, devido a intensidade de ligação, ora fraca (ligações de hidrogênio com os grupos aniônicos), ora forte (ligações iônicas com o centro metálico Ni) [26,27].

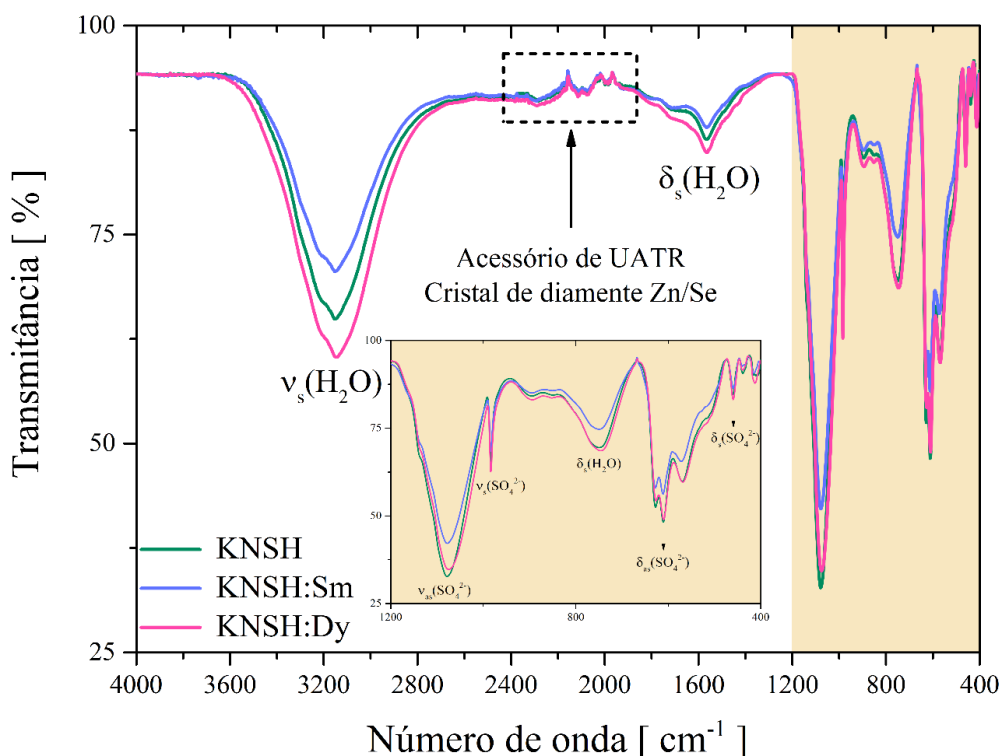


Figura 6 – Espectros de FT-IR obtidos para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy sob a forma de pó.

Na faixa espectral de 900 a 700 cm^{-1} , são verificados modos associados também as moléculas de água, todavia, estas vibrações são designadas como modos de balanço das moléculas de água coordenadas ao íon metálico por meio de ligações mais curtas que os demais modos observados [13]. Além disso, bandas de fraca intensidade foram registradas no intervalo entre 415 e 400 cm^{-1} , e correspondem a interação metal-água [26].

Sob simetria perfeita, o grupo tetraedro SO_4^{2-} exibe 4 modos de vibração distintos: estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_4^{2-})$; deformação simétrica $\delta_s(\text{SO}_4^{2-})$; estiramento antissimétrico $\nu_{as}(\text{SO}_4^{2-})$; e deformação antissimétrica $\delta_{as}(\text{SO}_4^{2-})$ [14,28]. Conforme observado na Figura 6, as bandas presentes na faixa de 460 a 439 cm^{-1} , são atribuídas a modos de deformação simétrica do grupo sulfato [13]. Enquanto no intervalo de 628-610 cm^{-1} , são verificados modos de deformação antissimétrico deste tetraedro [26]. Em torno

de 1078 e 984 cm^{-1} , ambas as bandas definidas são designadas como modos de estiramento antissimétrico e simétrico [13,14], respectivamente.

A Tabela 3 apresenta um resumo das posições do centro das posições das bandas registradas, bem como suas atribuições. Conforme analisado, são observadas alguns deslocamentos e variação de intensidade entre a matriz KNSH com as duas amostras contendo impurezas, que podem ser derivadas das forças dos osciladores de OH na rede cristalina, devido à alta polaridade das moléculas de água. Além disso, nota-se também alguns deslocamentos para os modos correspondentes ao grupo SO_4^{2-} . Isto ocorre, porque as impurezas possivelmente ocupam centros intersticiais na rede cristalina, causando uma leve distorção na coordenação do sítio tetragonal.

Tabela 3 – Modos IR ativos para os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy com suas respectivas atribuições baseadas em trabalhos previamente reportados na literatura [13,14,16,26-28].

Número de onda [cm^{-1}]			
KNSH	KNSH:Sm	KNSH:Tb	Atribuições
405	407	406	$\nu_t(\text{NiO})$
410	410	412	$\nu_{as}(\text{NiO})$
415	415	415	$\nu_t(\text{NiO})$
433	432	432	$\nu_t(\text{NiO}) + \delta_s(\text{SO}_4)^{2-}$
439	440	440	$\delta_s(\text{SO}_4)^{2-}$
460	459	459	$\delta_s(\text{SO}_4)^{2-}$
570	571	568	wag(H_2O)
611	611	609	$\delta_{as}(\text{SO}_4)^{2-}$
627	628	626	$\delta_{as}(\text{SO}_4)^{2-}$
750	748	746	$\delta_s(\text{H}_2\text{O})$
849	849	850	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
894	893	894	wag(H_2O)
984	983	983	$\nu_t(\text{SO}_4)^{2-}$
1078	1077	1075	$\nu_{as}(\text{SO}_4)^{2-}$
1565	1566	1565	$\delta_s(\text{H}_2\text{O})$
1716	1718	1717	$\delta_s(\text{H}_2\text{O})$
3151	3149	3143	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3211	3213	3213	$\nu(\text{H}_2\text{O})$

ν - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento antissimétrico; δ - deformação; δ_s - deformação simétrica; δ_{as} - deformação antissimétrica; wag – balanço em fase; ρ - rotação.

3.5 Espectros de transmissão óptica

A Figura 4 apresenta os espectros de transmitância óptica para os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy na faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. Antes da caracterização, as amostras foram previamente polidas para redução de defeitos superficiais e diminuição da espessura. Conforme observado, para o cristal KNSH, uma banda de transmissão na faixa UV entre 190 e 360 nm, com transmitância de 75 % foi

observada. Enquanto para a amostra KNSH:Dy, esta mesma banda apresentou um perfil mais nítido e estreito, além de uma transmitância maior de 86 %. O mesmo comportamento não foi verificado para o sal KNSH:Sm, que apresentou uma transmitância nesta faixa apenas de 27 %. Além da banda localizada na faixa UV, outras duas bandas de transmissão na região VIS (400 a 640 nm) e na região IR (700 a 1100 nm) foram registradas nos espectros para todos os 3 cristais. Possivelmente, as disparidades encontradas entre os percentuais de transmitância são atribuídas as mudanças estruturais induzidas pelas impurezas na rede cristalina, como distâncias de ligações alteradas, tamanho do raio atômico dos cátions e volume da molécula inserida na estrutura.

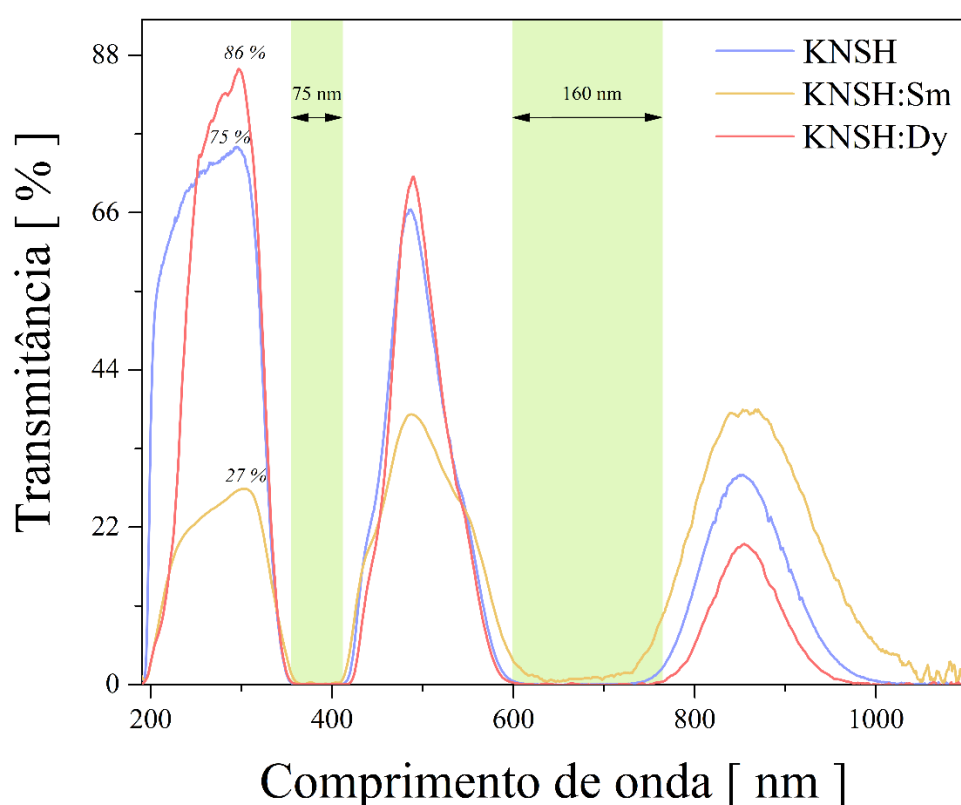


Figura 7 – Espectros de transmitância óptica dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

De acordo com os relatos da literatura [12,29], pesquisas apontam que sais de Tutton com transmitância nas regiões UV, VIS e IR acima de 60 % são considerados materiais adequados para o desenvolvimento de dispositivos ópticos modernos. Nesse contexto, o cristal KNSH:Dy possui alta transmitância na região UV, tal propriedade torna este sal um candidato promissor a ser utilizado como um filtro de luz, sensores UV e sistemas de alta tecnologia. Entretanto, este bom desempenho não foi verificado para a

amostra KNSH:Sm. Supostamente, a molécula $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ está causando alguma distorção no campo cristalino da matriz KNSH, que limita sua propriedade óptica. Importante mencionar ainda que, esta molécula quando comparada ao DyCl_3 , é bastante superior no volume molecular. No entanto, vale ressaltar que a porcentagem de transmitância dos sais de Tutton não depende exclusivamente da composição química, mas também da espessura para um bom funcionamento em sistemas ópticos.

Nos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy, os íons Ni^{2+} estão hexacoordenados com moléculas de água que doam um par de elétrons livres ao metal para formar uma ligação covalente. A interação metal-ligante neste sistema resulta em uma geometria octaédrica distorcida $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, porque os comprimentos de ligação das moléculas de H_2O são diferentes quando estabilizam o íon Ni^{2+} . Esta distorção estrutural é causada pela orientação dos orbitais d no espaço tridimensional e por conta do efeito Jahn-Teller. Além disso, as bandas de transmissão nas 3 amostras são oriundas das transições eletrônicas de complexos d^8 , $[^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})]$ região UV, $[^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})]$ região VIS e $[^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F})]$ região IR [30]. Essas transições, porventura são afetadas pelas impurezas inseridas na rede estrutural.

3.6 Determinação do bandgap eletrônico

Por meio do espectro de transmitância e do espectro de reflectância, foi possível calcular o coeficiente de absorção que corresponde à transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sendo esta propriedade avaliada pela relação matemática a seguir:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R(\lambda))^2}{T(\lambda)} \right]$$

em que d é a espessura de cada um dos cristais, R é o valor da refletância das amostras, T corresponde aos valores de transmitância dos sais e λ representa os comprimentos de onda. De acordo com o perfil do gráfico obtido, foi realizada a extrapolação da porção reta nos dados apresentados na Figura 8 da abcissa em que $\alpha(\lambda) = 0$, onde foi possível calcular o valor da energia do bandgap óptico para cada cristal. Os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy apresentaram valores de 6,4 eV, 6,1 eV e 5,8 eV, respectivamente. Esse valor alto descreve a natureza dielétrica destes cristais, todavia, é

possível analisar que as impurezas afetaram ligeiramente a energia do bandgap da matriz KNSH, tornando-a mais eletrocondutora.

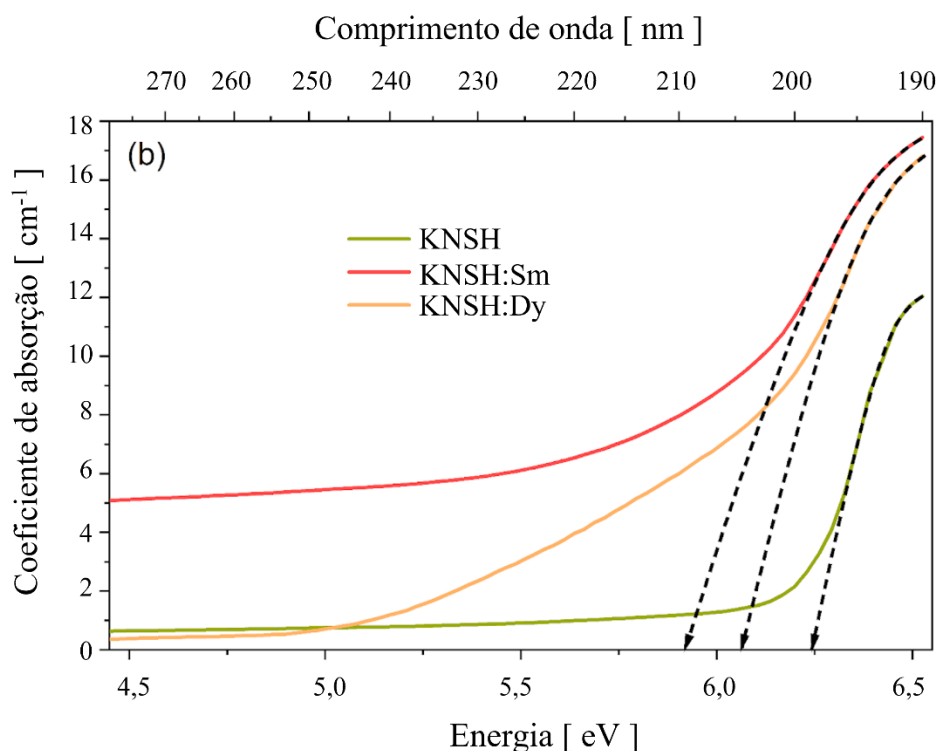


Figura 8 – Coeficiente de absorção em função da energia de fóton para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

3.7 Espectroscopia de fotoluminescência

As Figuras 9a-d apresentam os espectros de fotoluminescência nos regimes de excitação e emissão para os sais de Tutton KNSH:Sm e KNSH:Dy. Nesta análise, nem uma banda associada as transições eletrônicas do cristal KNSH foi verificada, entretanto, os deslocamentos e os formatos de bandas observados são indícios de que a rede cristalina da matriz possui influência sob os centros emissores de luz. Além disso, os comprimentos de onda de excitação e emissão foram selecionados para obtenção dos espectros, por meio de dados previamente já reportados pela literatura [31-37].

3.7.1 KNSH:Sm

A Figura 9(a) apresenta o espectro de excitação do cristal KNSH:Sm monitorado sob o comprimento de emissão de 720 nm. Por volta de 300 a 495 nm, duas bandas foram

observas nesta faixa espectral e são originadas do nível fundamental $^6H_{5/2}$ para os níveis excitados $^4H_{9/2}$ (313 nm) e $^4I_{11/2} + ^4I_{13/2} + ^4M_{15/2}$ (480 nm) [31]. Como neste espectro, a banda de maior intensidade está localizada em 480 nm, este comprimento foi utilizado para obtenção do espectro de emissão mostrado na Figura 9(b).

No espectro de emissão existem 4 bandas centralizadas em torno de 521, 600, 664 e 720 nm, correspondentes às transições eletrônicas $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, respectivamente, dos íons Sm^{3+} [32]. A natureza da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (521 nm) é dipolo magnética (DM), sendo estável em qualquer campo cristalino. Todavia, a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (664 nm) ocorre devido o dipolo elétrico (DE), ou seja, é hipersensível a matriz a qual os íons Sm^{3+} estão inseridos [33]. Além disso, sua intensidade é fortemente afetada pelo campo cristalino. Como a intensidade da transição DM é maior que a transição DE, sugere-se que o ambiente de coordenação onde os íons Sm^{3+} estão inseridos apresente poucos desvios na simetria de inversão, devido à natureza cristalina da amostra. Por outro lado, a alta intensidade da banda de emissão $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (600 nm) é devido às transições DM e DE. Vale ressaltar ainda que a banda apresentada no inseto da Figura 9(b) foi isolada, devido à alta intensidade quando comparada as demais.

3.7.2 KNSH:Dy

A Figura 9(c) apresenta o espectro de excitação da amostra KNSH:Dy com comprimento de onda de emissão monitorado a 583 nm. Foram registradas 4 bandas localizadas em torno de 388, 435, 447 e 479 nm, atribuída as transições do estado $^6H_{15/2}$ para os níveis $^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4F_{9/2}$, respectivamente [34,35]. Assim como na amostra KNSH:Sm, a banda de maior intensidade foi utilizada como comprimento de onda ideal para obter o espectro de emissão.

A Figura 9(d) mostra o espectro de emissão registrado sob comprimento de excitação de 390 nm. Como pode ser visto, existem duas bandas de emissão na região do visível centralizadas em 482 e 583 nm, associadas às transições eletrônicas $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (azul) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (amarelo), respectivamente [36]. A transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ é oriunda de DE, que é dependente do campo cristalino na qual os íons Dy^{3+} estão inseridos

[37]. Como a matriz possui um sistema com baixa simetria (monoclínica), isso favorece a emissão do amarelo, tal fato justifica a maior intensidade desta transição.

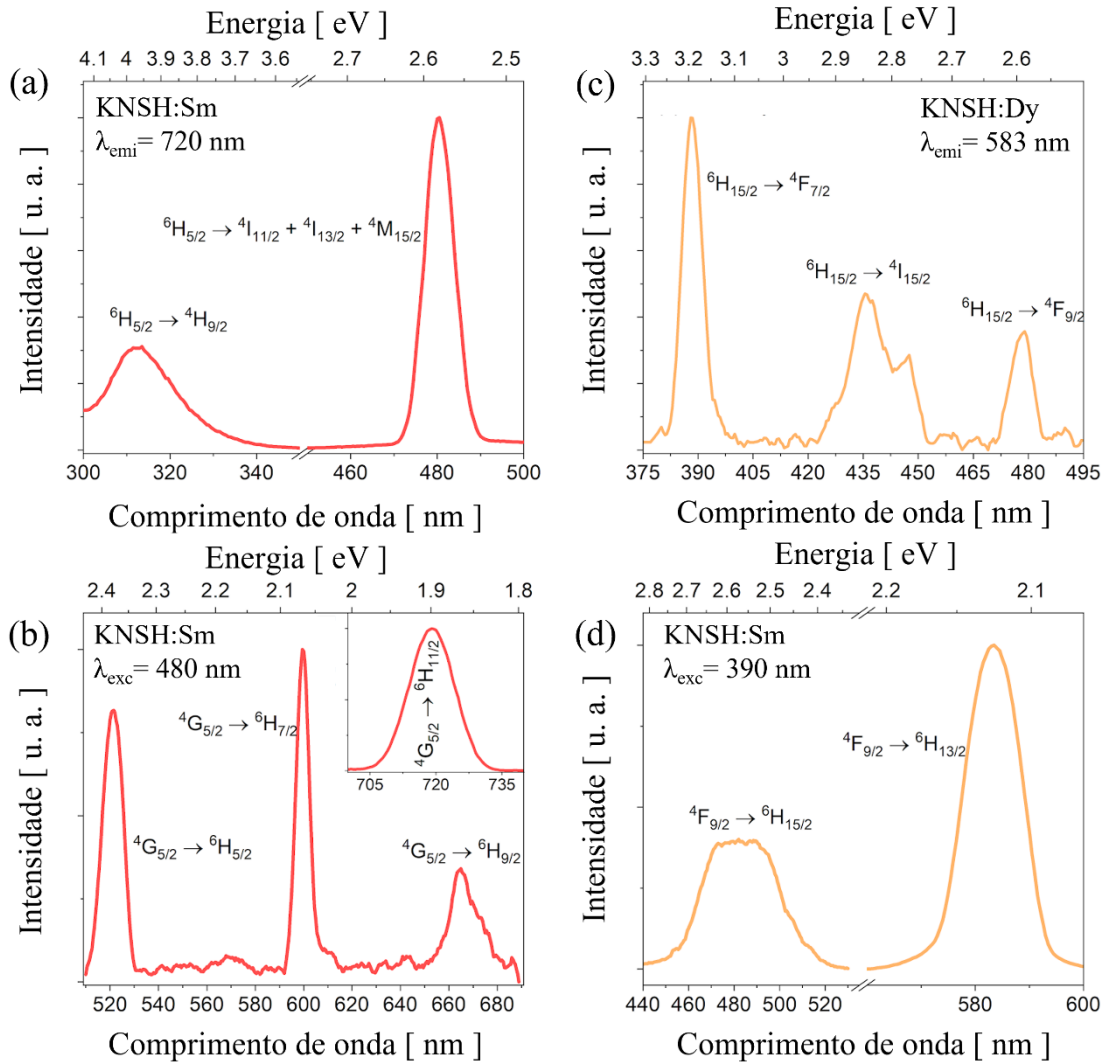


Figura 9 – (a) Espectro de excitação para o cristal KNSH:Sm. (b) Espectro de emissão para o cristal KNSH:Sm. (c) Espectro de excitação para o cristal KNSH:Dy. (d) Espectro de emissão para o cristal KNSH:Dy.

3.8 Diagrama CIE

A partir dos espectros de fotoluminescência no regime de emissão, as coordenadas de cromaticidade CIE (x, y) foram obtidas para os cristais KNSH:Sm e KNSH:Dy. Como pode ser visto, o sal de Tutton KNSH:Dy emitiu luz na região do branco quase ideal, apresentando valores para as coordenadas de $x = 0,32$ e $y = 0,33$ (branco ideal - 0,33:0,33). Este resultado indica que, este sistema pode ser utilizado como material promissor para

uso em dispositivos ópticos inteligentes que emitem luz [38]. Por outro lado, o cristal KNSH:Sm apresentou as coordenadas $x=0,56$ e $y=0,42$, na qual é verificada uma emissão laranja pura para este duplo sal. Sendo este considerado também, um cristal útil para o desenvolvimento de iluminação de estado sólido [39].

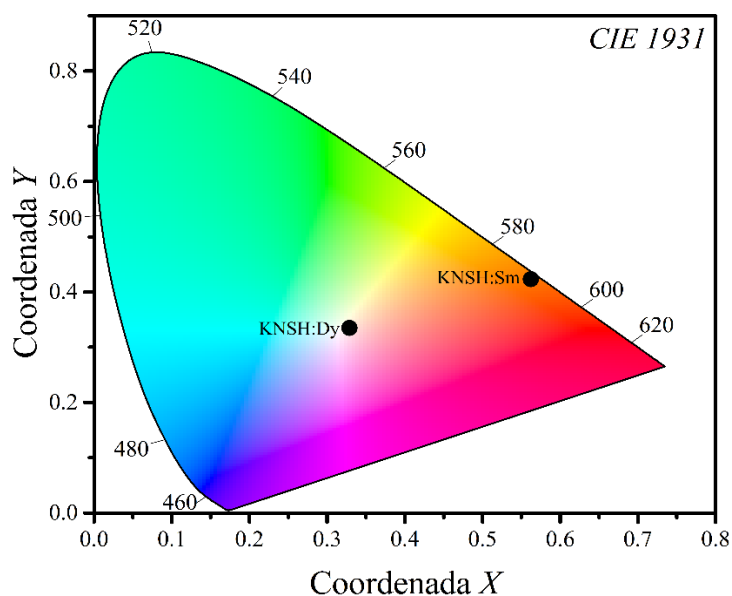


Figura 10 – Diagrama de cromaticidade CIE para os cristais KNSH:Sm e KNSH:Dy.

Por meio das coordenadas de cromaticidade CIE para os cristais contendo impurezas e utilizando a relação de McCamy's [40] ($TCC = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33$) foi possível calcular a temperatura de cor correlacionada (TCC), onde $n = (x - 0,3320) / (y - 0,1858)$. Substituindo $(x, y) = (0,3200; 0,3300)$ para o cristal KNSH:Dy e $(0,5600; 0,4200)$ para o cristal KNSH:Sm, foram obtidos os valores de 6112,8 (luz fria) e 1804,2 K (luz quente), respectivamente.

3.9 Análises térmicas

A alta estabilidade térmica é um aspecto necessário para que os cristais sejam aplicados como filtros ópticos. Para tal investigação, termogramas acoplados a TG-DTA foram registrados entre 30 e 670 °C para os sais de Tutton KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy. A partir das curvas TG, nota-se que as amostras são termicamente estáveis e sem transição de fase até ≈ 104 °C. Na faixa de 105-220 °C, a análise de mudança de massa indica a liberação de seis moléculas de água em uma única etapa, para todas as sais

de Tutton. A perda de massa total sob a atmosfera de N₂ corresponde aproximadamente à porcentagem de moléculas de água dos complexos [Ni(H₂O)₆]²⁺ na estrutura cristalina. A desidratação é acompanhada por um pico endotérmico (identificado como I) nas curvas DTA. Esses eventos endotérmicos descrevem as interações das moléculas de água com o Ni²⁺ e os possíveis efeitos das impurezas nas ligações de hidrogênio da matriz KNSH. As Tabelas 4 e 5 reúnem vários valores de dados térmicos para fins de comparação.

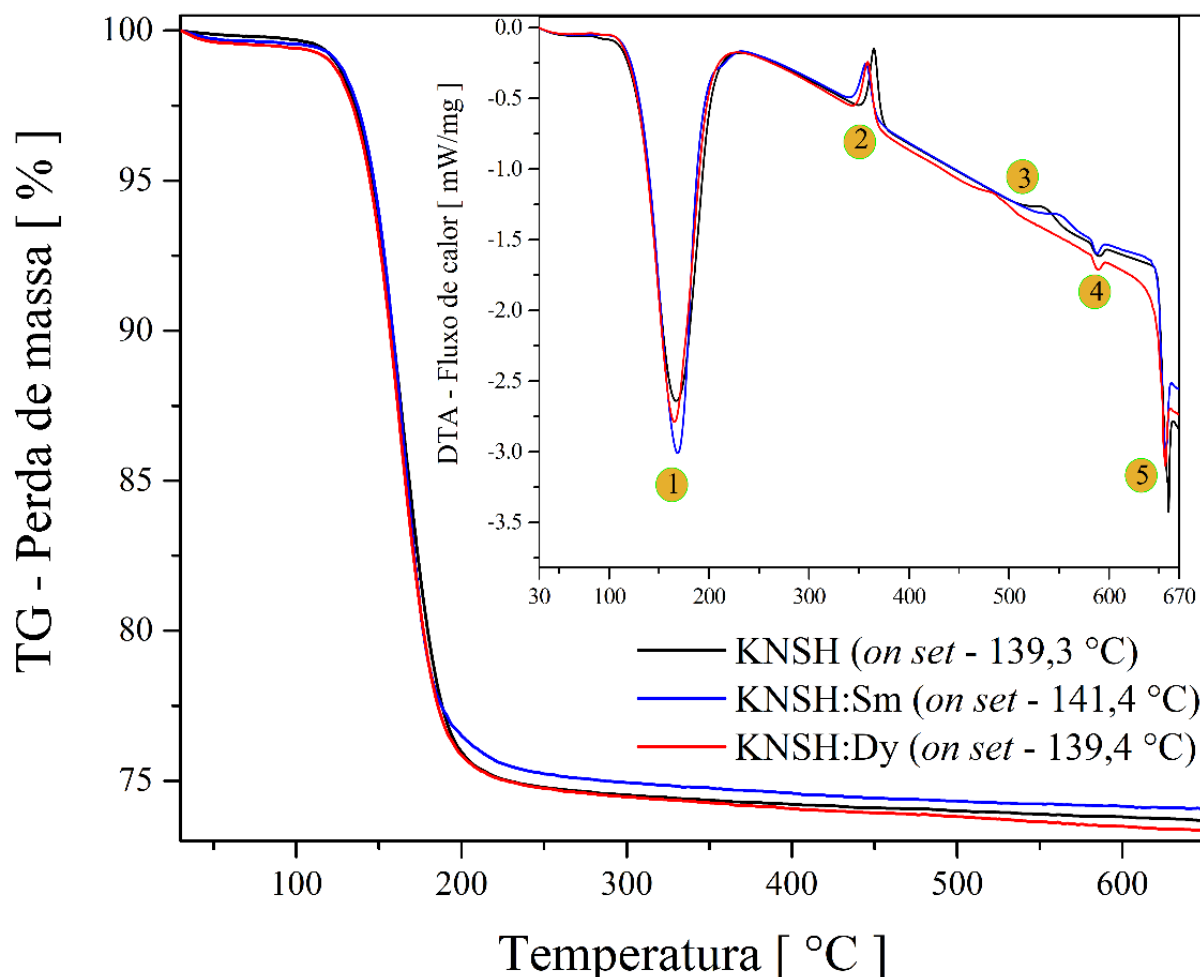


Figura 11 – Curvas TG-DTA para os cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

Tabela 4 – Parâmetros térmicos obtidos da curva TG-DTA para o cristal KNSH crescido de diferentes formas.

KNSH	Este trabalho	Ref. [41]	Ref. [42]	Ref. [43]	Ref. [44]	Ref. [45]	Ref. [46]
Técnica de crescimento	MELS	RSS	RSS	MRS	MELS	MELS	MELS
Estabilidade térmica [°C]	98,5	110	97,2	110	97,1	-	96
On set [°C]	139,3	-	-	-	-	-	-
Perda de massa – H ₂ O [%]*	23,8	-	24,3	24,3	24,9	24,3	24,8

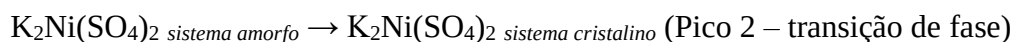
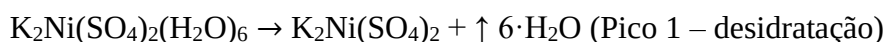
* Perda de massa teórica ≈ 24,7 %; MELS – Método de evaporação lenta do solvente; RSS – Resfriamento de solução saturada; MRS – Método Sankaranarayanan-Ramsamy.

Tabela 5 – Propriedades térmicas dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

Sistema	Propriedades	Amostras		
		KNSH	KNSH:Sm	KNSH:Dy
TG	Estabilidade [°C]	98,5	104,3	101,7
TG	<i>On set</i>	139,3	141,4	139,4
TG	Perda de massa [%]	23,8	23,6	23,7
DTA	Fluxo de calor – Pico I [mW/mg]	-2,64	-3,11	-2,79
DTA	Fluxo de calor – Pico 5 [mW/mg]	-3,42	-3,03	-3,09
TG	Resíduo a 870 °C [%]	72,1	71,8	70,9
Ref. [47]	Raio iônico da impureza [pm]	-	96,4	91,2

A primeira faixa de 30 a 98 °C mostra uma leve perda de massa (0,2 - 0,7 %), devido à água adsorvida fisicamente. Além disso, pequenas mudanças foram detectadas na estabilidade térmica, *on set* e intensidade do pico I endotérmico: KNSH:Sm > KNSH:Dy > KNSH (veja os dados na Tabela 5). Como as concentrações de impurezas são mínimas, apenas pequenas variações nas propriedades térmicas são esperadas.

O aumento nos valores das propriedades térmicas pode ser explicado pelos elementos introduzidos na matriz. Se os raios iônicos das impurezas aumentam ocorre um favorecimento nas ligações de hidrogênio, devido um efeito de pressão gerado, conseqüentemente é observado maior energia térmica no fluxo de calor, proporcionando estabilidade ligeiramente superior. Entre 250 e 700 °C, as curvas DTA apresentam diferentes picos endotérmicos e exotérmicos sem perdas de massa (Tabela 6). As possíveis reações que descrevem os primeiros fenômenos térmicos são dadas a seguir:

**Tabela 6** – Atribuição dos eventos endotérmicos e exotérmicos dos cristais KNSH, KNSH:Sm e KNSH:Dy.

Pico	Tipo de evento	Atribuição	Temperatura [°C]		
			KNSH	KNSH:Sm	KNSH:Dy
1	Endo.	Desidratação	167,1	168,5	165,2
2	Exo.	Cristalização	364,7	356,6	358,5
3	Exo.	Indeterminado	533,3	548,7	484,8
4	Endo.	Indeterminado	589,3	587,5	588,6
5	Endo.	Mudança de fase	659,6	656,8	656,1

Curvas de TG-DTA similares foram relatadas para o cristal KNSH [41-44], na qual o pico II foi atribuído a uma transição de fase por cristalização de um resíduo amorfo

conforme indicado pela reação 2. Este evento já foi validado anteriormente por difração de raios X em função da temperatura [45].

Assim como outros autores, a origem das flutuações 3 e 4 não foi identificada. Além disso, as mudanças envolvendo absorção e emissão de calor foram extremamente pequenas. Por fim, o pico endotérmico V pode ser atribuído a uma transição de fase K_2SO_4 , de uma estrutura cristalográfica ortorrômbica para uma trigonal [28]. Um resíduo vítreo foi observado como produto final com percentuais de 71-74 %. Em resumo, os termogramas dos cristais apresentaram as mesmas transições térmicas, o que indica um baixo impacto das impurezas nas propriedades térmicas do sal de Tutton KNSH.

4. Conclusões

Novos sais de Tutton com composição $[K_2Ni(SO_4)_2(H_2O)_6]$ contendo as impurezas $Sm_2(SO_4)_3$ e $DyCl_3$ foram sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente. Cristais transparentes de cor verde esmeralda cresceram em torno de 1 a 4 semanas. Os estudos de DRXP confirmaram a simetria monoclinica com grupo espacial $P2_1/a$ para todas as amostras. Além disso, foi verificada que a inserção de impurezas provocou um efeito de pressão na matriz cristalina KNSH, causando uma ligeira dilatação no volume da célula unitária. Foi observado também que o tamanho do cristalito e a microdeformação da rede foram afetados com a adição dos constituintes externos. A análise de FT-IR mostrou os principais grupos funcionais que estão presentes na rede cristalina, assim como os deslocamentos de posição das bandas promovido pelas impurezas.

Os resultados de espectroscopia de transmissão revelaram que os cristais crescidos possuem uma ampla faixa de transmissão na região UV de 190 a 360 nm, com destaque para a amostra KNSH:Dy, que apresentou transmitância máxima de 86% na região UV. Além disso, a presença dos terras-raras na rede cristalina KNSH reduziu o valor do band gap de energia, tornando as amostras mais eletrocondutoras. As medidas de fotoluminescência mostraram que os sais de Tutton KNSH:Sm e KNSH:Dy possuem várias bandas de emissão na região do visível, emitindo luz nas cores laranja e branco quase ideal, respectivamente. Cabe ressaltar ainda que, todos os cristais apresentaram

estabilidade térmica significativa contendo alguns fenômenos endotérmicos e exotérmicos inerentes a matriz KNSH.

Estes dados mostram que os sais de Tutton KNSH:Sm e KNSH:Dy podem ser considerados candidatos promissores para serem empregues em dispositivos emissores de luz, e o cristal KNSH:Dy, especificamente, pode ser utilizado para desenvolvimento de filtros ópticos, devido sua transmitância na faixa UV.

5. Perspectivas

Mesmo o sal de Tutton KNSH sendo o cristal mais explorado desta família isomórfica, existem alguns ensaios e medidas que podem ser realizados para fornecer contribuições inéditas para esta linha de pesquisa. A seguir são mostrados alguns exemplos:

- ✚ Realizar medidas de espectroscopia Raman em função da variação de temperatura;
- ✚ Analisar as fases cristalográficas obtidas por meio de difração de raios X e espectroscopia Raman em função da pressão hidrostática;
- ✚ Obter o comportamento magnético em função da temperatura e de um campo externo aplicado;
- ✚ Combinar a emissão das amostras com fósforos luminescentes ou vidros para obter um comprimento de onda ideal para uma determinada finalidade;

Agradecimentos

Agradecemos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA, pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] G. Lenz, B. J. Eggleton, C. K. Madsen, R. E. Slusher. Optical Delay Lines Based on Optical Filters, *IEEE J. Quantum Electron.* 37 (2001) 525-532. <https://doi.org/10.1109/3.914401>.
- [2] L. Martinu, D. Poitras. Plasma deposition of optical films and coatings: A review, *J. Vac. Sci.* 18 (2000) 2619-2645. <https://doi.org/10.1116/1.1314395>.
- [3] H. Y. Pan, X. Chen, X. L. Xia. A review on the evolvement of optical-frequency filtering in photonic devices in 2016–2021, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 161 (2022) 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112361>.
- [4] A. R. A. Peter, G. Pisano, C. Tucker, S. Weaver. A review of metal mesh filters, *Millimeter and Submillimeter Detectors and Instrumentation for Astronomy III.* 6275 (2006) 248-262. <https://doi.org/10.1117/12.673162>.
- [5] N. Ramanujam. Fluorescence Spectroscopy In Vivo, *Encyclopedia of analytical chemistry.* 1 (2000) 20-56. <https://doi.org/2009/04/233837>.
- [6] J.R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy.* Boston, MA: springer US, 2006.
- [7] R. B. Schulz, W. Semmler. Fundamentals of optical imaging, *Mol. Imaging.* 1 (2008) 3-22. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72718-7_1.
- [8] M. Dandin, P. Abshirea, E. Smela. Optical filtering technologies for integrated fluorescence sensors, *Lab on a Chip.* 7 (2007) 955-977. <https://doi.org/10.1039/B704008C>.
- [9] T. Erdogan. Optical Filters for Wavelength Selection in Fluorescence Instrumentation, *Curr. Protoc. Cytom.* 56 (2011) 2-4. <https://doi.org/10.1002/0471142956.cy0204s56>.
- [10] J. Reichman. *Handbook of optical filters for fluorescence microscopy.* Chroma Technology Corporation, 2000.
- [11] W. Wang, Imaging the chemical activity of single nanoparticles with optical microscopy, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2485-2508. <https://doi.org/10.1039/C7CS00451F>.
- [12] V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. E. Voloshin, Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 585. <https://doi.org/10.1070/RCR4530>.
- [13] A. Souamti, L. Zayani, A.D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, J. Morales Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 128 (2017) 1001–1008. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6028-z>.

- [14] A. Souamti, I.R. Martín, L. Zayani, M.A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A.D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D.B.H. Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd^{3+} -doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.033>.
- [15] G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Wang, Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: A new ultraviolet light filter, *J. Phys. D Appl. Phys.* 35 (2002) 2652–2655. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/20/327>.
- [16] H. Youping, C. Jianrong, S. Genbo, Z. Xinxin, L. Guohui, J. Rihong, Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization, *J. Cryst. Growth.* 233 (2001) 809–812. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01564-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01564-0).
- [17] Y. He, G. Su, X. Yu, Z. Li, B. Huang, R. Jang, Q. Zhao, Growth of α -nickel sulphate hexahydrate for ultraviolet filters, *J. Cryst. Growth* 169 (1996) 193–195. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00310-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00310-7).
- [18] J.V. Manonmoni, G. Ramasamy, S.P. Meenakshisundaram, M. Amutha, S.C. Mojumdar, Crystal growth and characterization of mixed crystal potassium zinc vanadium sulphate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 969–974. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4110-y>.
- [19] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 210–213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [20] V. Singh, S. Watanabe, T. G. Rao, J. F. D. Chubaci, H. Y. Kwak, Luminescence and defect centres in $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor, *J. Non-Cryst. Solids.* 356 (2010) 1185–1190. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.007>.
- [21] Y. Liu, Z. Yang, Q. Yu, X. Li, Y. Yang, P. Li, Luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}:\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1956–1958. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.002>.
- [22] C. J. Marzzacco, The Effects of Salts and Nonelectrolytes on the Solubility of Potassium Bitartrate: An Introductory Chemistry Discovery Experiment. *Journal of chemical education.* 75 (1998) 1628. <https://doi.org/10.1021/ed075p1628>.
- [23] H. Gamsjäger, J. W. Lorimer, P. Scharlin, D. G. Shaw, Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008). *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 233–276. <https://doi.org/10.1351/pac200880020233>.
- [24] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.

- [25] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [26] M. V. Barashkov, A. I. Komyak, S. N. Shashkov, Vibrational spectra and crystal lattice dynamics of hexahydrates of zinc potassium and ammonium sulfates, *J. Appl. Spectrosc.* 67 (2000) 216–225. <https://doi.org/10.1007/BF02681838>.
- [27] S. Ghosh, S. Ullah, J. P. A. de Mendonça, L. G. Moura, M. G. Menezes, L. S. Flôres, T. S. Pacheco, L. F. C. de Oliveira, F. Sato, S. O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= Ni, Cu) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281–292. doi:10.1016/j.saa.2019.04.023.
- [28] A. Souamti, I. R. Martín, L. Zayani, A. D. Lozano-Gorrín, D. B. H. Chehimi, Luminescence properties of Pr^{3+} ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [29] S. Ghosh, A. H. Lima, L. S. Flôres, T. S. Pacheco, A. A. Barbosa, S. Ullah, J. P. A. Mendonça, L. F. C. Oliveira, W. G. Quirino, Growth and characterization of ammonium nickel-copper sulfate hexahydrate: A new crystal of Tutton's salt family for the application in solar-blind technology, *Opt. Mater.* 85 (2018) 425–437. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.004>.
- [30] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A. D. Lozano-Gorrín, J. M. Palomino, D. B. H. Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M= Cu, Co, Ni), *Mater. Sci. Eng. B.* 240 (2019) 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.01.016>.
- [31] K. Jha, M. Jayasimhadri, Effective sensitization of Eu^{3+} and energy transfer in $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped ZPBT glasses for CuPc based solar cell and w-LED applications, *J. Lumin.* 194 (2018) 102–107. doi:10.1016/j.jlumin.2017.09.049.
- [32] S.L. Brito, T.A. Lodi, R.F. Muniz, A. Steimacher, F. Pedrochi, Energy transfer investigation of $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ CaBAI glasses, *J. Lumin.* 219 (2020) 116947. doi:10.1016/j.jlumin.2019.116947.
- [33] B. V. Ratnam, M. Jayasimhadri, K. Jang, Luminescent properties of orange emissive Sm^{3+} -activated thermally stable phosphate phosphor for optical devices, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 132 (2014) 563–567. doi:10.1016/j.saa.2014.04.189.

- [34] N. Luewarasirikul, H.J. Kim, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 66 (2017) 559–566. doi:10.1016/j.optmat.2017.02.049.
- [35] C. Madhukar Reddy, G.R. Dillip, B. Deva Prasad Raju, Spectroscopic and photoluminescence characteristics of Dy^{3+} ions in lead containing sodium fluoroborate glasses for laser materials, *J. Phys. Chem. Solids*. 72 (2011) 1436–1441. doi:10.1016/j.jpcs.2011.08.023.
- [36] J.Y. Li, D. Hou, Y. Zhang, H. Li, H. Lin, Z. Lin, W. Zhou, R. Huang, Luminescence, energy transfer and temperature sensing property of Ce^{3+} , Dy^{3+} doped $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors, *J. Lumin.* 213 (2019) 184–190. doi:10.1016/j.jlumin.2019.05.027.
- [37] E. Hertle, L. Chepyga, M. Batentschuk, S. Will, L. Zigan, Temperature-dependent luminescence characteristics of Dy^{3+} doped in various crystalline hosts, *J. Lumin.* 204 (2018) 64–74. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.032.
- [38] W. Lü, W. Lv, Q. Zhao, M. Jiao, B. Shao, H. You, A novel efficient Mn^{4+} activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphor: Application in red-emitting and white LEDs, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 11985–11990. doi:10.1021/ic501641q.
- [39] K. Breive, G. Tamulaitis, P. Duchovskis, Z. Bliznikas, K. Breive, R. Ulinskaite, A. Brazaityte, A. Novičkovas, A. Žukauskas, High-power light-emitting diode based facility for plant cultivation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) 3182–3187. doi:10.1088/0022-3727/38/17/S20.
- [40] C.S. McCamy, Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res Appl.* 17 (1992) 142–144. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- [41] N. B. Singh, W. D. Partlow, S. Strauch, A. M. Stewart, J. F. Jackovitz, D. W. Coffey, Crystals for ultraviolet light filters. United States Patent (1998) 5,788,765.
- [42] Y. He, J. Chen, G. Su, X. Zhuang, G. Lee, J. Rihong, Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization, *J. Cryst. Growth*. 233 (2001) 809–812. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01564-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01564-0).
- [43] N. Khayyat, H. R. Dizaji, Growth of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal by Sankaranarayanan–Ramsamy (SR) method for UV light band-pass filter, *Optik*. 126 (2015) 3936–3938. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.07.180>.
- [44] H. Marzougui, V. Sánchez, S. F. León-Luis, A. D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, M. E. Torres, S. Attia-Essaies, D. B. Hassen-Chehimi, Dielectric Properties and Thermal

Decomposition of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ Crystals, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 5839-5846. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4774-0>.

[45] A. C. Morales, N. D. Cooper, B. A. Reisner, T. C. DeVore. Variable temperature PXRD investigation of the phase changes during the dehydration of potassium Tutton salts, *J. Therm. Anal. Calorim.* 132 (2018), 1523-1534. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7107-0>.

[46] M. Narsimhulu, G. Ramesh, D. Haranath, A strong blue light-emitting material $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Photoluminescence and magnetic properties, *Chem. Phys. Lett.* 755 (2020) 137792. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137792>.

[47] K. Barbalace, Periodic Table of Elements – Sorted by Ionic Radius. Environmental Chemistry.com.1995–2020.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A seguir estão descritas todas as produções realizadas ao longo do doutorado (40 meses) até aqui:

Artigos publicados:

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. CAVALCANTE, L. A. GOMES, E. S. SANTOS, A. O. SOUSA, F. F. MENDES, F. MACÊDO, A. A. M. Crystalline Films of L-Threonine Complexed with Copper (II) Dispersed in a Galactomannan Solution: A Structural, Vibrational, and Thermal Study.** *Polymer Engineering & Science*, v. 60, n.1, p. 71 – 77, 2019.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA FILHO, J. G. CRUZ, N. S. SOUSA, F. F. FAÇANHA FILHO, P. F. SANTOS, A. O. Growth, structural, vibrational, DFT and thermal studies of bis(β -alanine) nickel (II) dihydrate crystals.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 141, n. 1, p. 109435, 2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. MARQUES, J. V. SILVA NETO, O. C. REIS, I. F. S. ABREU, K. R. RIBEIRO, P. R. S. SANTOS, A. O. Síntese e estudo das propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do monocristal de L-Treonina complexado com íon Cu^{2+} pelo método de evaporação lenta do solvente.** *Revista Matéria*, v. 25, n. 2, 2020.
- ✚ **RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. BARROS, A. O. S. AYALA, A. P. SANTOS-OLIVEIRA, R. MENEZES, A. S. SOUSA, F. F. Copper(II):Phenanthroline Complexes with L-asparagine and L-methionine: Synthesis, Crystal Structure and in-Vitro Cytotoxic Effects on Prostate, Breast and Melanoma Cancer Cells.** *Polyhedron*, v. 191, n. 1, p. 114807, 2020.
- ✚ **SILVA NETO, O. C. LODI, T. A. OLIVEIRA NETO, J. G. DE CAMARGO, A. S. S. PEDROCHI, F. STEIMACHER, A. Tunable Luminescence of Ce^{3+} -Doped Calcium Boroaluminate Glasses for Light Emitting Devices.** *Journal of Electronic Materials*, v. 50, n. 4, p. 2378 – 2388, 2021.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA FILHO, J. G. BITTAR, E. M. SILVA, L. M. SOUSA, F. F. DOMINGOS, H. V. COSTA-LOTUFO, L. V. REIS, A. S. SANTOS, A. O. Structural, thermal, electronic, vibrational, magnetic, and cytotoxic properties of chloro (glycinato - N, O) (1,10-phenanthroline – N,N')**

- **copper (II) trihydrate coordination complex.** *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 226, n. 1, p. 111658, 2022.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA NETO, O. C. PEDROCHI, F. STEIMACHER, A. SILVA FILHO, J. G. SOUSA, F. F. SANTOS, A. O. Structural, vibrational, thermal, and optical properties of L-threonine crystals containing Ce³⁺ ions.** *Journal of Molecular Structure*, v. 1254, n. 1, p. 132316, 2022.
- ✚ **RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, C. C. NOGUEIRA, C. E. S. SOUSA, F. F. MENEZES, A. S. SANTOS, A. O. Phase changes of tris(glycinato)chromium(III) monohydrate crystal systematically studied by thermal analyses, XRPD, FTIR, and Raman combined with ab initio calculations.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 272, n. 1, p. 120883, 2022.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. LANG, R. RODRIGUES, J. A. O. GUTIÉRREZ, C. E. O. MURILLO, M. A. R. SOUSA, F. F. SILVA FILHO, J. G. SANTOS, A. O. Kröhnkite-type K₂Mn(SO₄)₂(H₂O)₂ double salt: Synthesis, structure, and properties.** *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 1, p. 8195-8210, 2022.
- ✚ **CARVALHO, J. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA FILHO, J. G. SOUSA, F. F. FREIRE, P. T. C. SANTOS, A. O. FAÇANHA FILHO, P. F. Physicochemical properties calculated using DFT method and changes of 5-methyluridine hemihydrate crystals at high temperatures.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 281, n. 1, p. 121594, 2022.
- ✚ **REIS, I. F. S. VIANA, J. R. OLIVEIRA NETO, J. G. STOYANOV, S. R. CARNEIRO, J. W. M. LAGE, M. R. SANTOS, A. O. Synthesis, characterization, and thermal and computational investigations of the L-histidine bis(fluoride) crystal.** *Journal of Molecular Modeling*, v.28, n.222, p.1-11, 2022.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. LOPES, J. B. O. LIMA, A. D. S. G. SOUSA, M. L. LAGE, M. R. STOYANOV, S. R. LANG, R. SANTOS, A. O. Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed (NH₄)₂Mn_{1-x}Zn_x(SO₄)₂(H₂O)₆ Tutton salt.** *Journal of Molecular Modeling*, v. 29, n. 223, p.1-13, 2022.

✚ **Patentes depositadas:**

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA, C. R. SILVA NETO, O. C. REIS, I. C. S. SANTOS, A. O. Fosfatos de cálcio funcionalizados com íons Mg, Sr e Ba para remoção por adsorção de compostos sulfurados em combustíveis.** INPI – UFMA, 13/08/2019.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. MARQUES, J. V. SILVA NETO, O. C. RODRIGUES, J. A. O. COSTA, A. S. ABREU, K. R. SANTOS, A. O. Cristal de L-treonina dopado com cloreto de neodímio III para uso em dispositivos ópticos.** INPI – UFMA, 26/09/2019.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. GUIMARÃES NETO, F. SILVA NETO, O. C. RODRIGUES, J. A. O. REIS, I. F. S. Cristais fotoluminescentes obtidos à base de matrizes cristalinas de aminoácidos dopadas com cloreto de cério.** INPI – UFMA, 08/11/2019.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. CAVALCANTE, L. A. GOMES, E. S. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. Microesferas revestidas com alginato de sódio à base de cristais de L-treonina e cobalto (II) para aplicação como sensor de temperatura.** INPI – IFMA/UFMA, 13/01/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA NETO, O. C. MARQUES, J. V. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. Síntese de um cristal emissor de luz vermelha formado por L-treonina dopada com Eu^{3+} para aplicação em marcadores bioluminescentes.** INPI – IFMA/UFMA, 13/01/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. Novo cristal ternário de 1,10-fenantrolina e L-metionina complexado com cobre (II) com potencial inibitório para células cancerígenas.** INPI – IFMA/UFMA, 14/01/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. CAVALCANTE, L. A. GOMES, E. S. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. Preparação de microesferas revestidas de alginato de sódio a base de cristais de L-valina complexadas com íons de níquel (II) aplicadas como micronutrientes para plantas.** INPI – IFMA/UFMA, 15/01/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. ROCESSO METODOLÓGICO PARA O Preparo do agente antitumoral de Cu(II) com glicina e 1,10-fenantrolina na forma cristalina disperso em quitosana para obtenção de filmes inorgânicos biodegradáveis.** INPI – IFMA/UFMA, 15/01/2020.

- ✚ RAMOS, M. C. **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA, C. R. SANTOS, J. C. SANTOS, A. O. Filme biodegradável com propriedade antitumoral e seu processo de obtenção.** INPI – UFMA, 10/02/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. REIS, I. F. S. SILVA NETO, O. C. RODRIGUES, J. A. O. VIANA, J. R. ABREU, K. R. OLIVEIRA, R. R. S. C. DIAS, A. L. SANTOS, A. O. Sal de Tutton $K_2[Cu^{2+}(SO_4)_2(H_2O)_6]$ dopado com Sm_2O_3 e seu uso.** INPI – UFMA, 04/05/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA, G. L. QUEIROZ, L. H. S. FRANÇA, J. K. P. STEIMACHER, A. PEDROCHI, F. CARVALHO, J. O. SANTOS, A. O. Sais de Tutton luminescentes do tipo $K_2Ni(H_2O)_6(SO_4)_2$ dopados com íons lantanídeos (Sm, Dy e Tb) para uso em sistemas ópticos emissores de luz visível.** INPI – UFMA, 15/06/2020.
- ✚ RODRIGUES, J. A. O. SANTOS, A. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. MENEZES, A. S. SANTOS, A. O. Filme polimérico a partir do complexo tris(glicinato)cromo(III) monohidratado.** INPI – UFMA, 16/06/2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA NETO, O. C. RAMOS, M. C. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. Sólido cristalino inorgânico contendo íons Cr^{3+} e seu uso.** INPI – UFMA, 15/03/2021.
- ✚ PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. Processo de síntese do cristal ternário de cobre (II), 1,10-fenantrolina e L-tirosina.** INPI – UFMA, 28/04/2021.
- ✚ LOPES, J. B. O. SANTOS, A. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. BEZERRA, R. D. B. MACÊDO, A. A. M. Cristal de clorobrometo de bis-glicina e seu uso.** INPI – UFMA, 13/08/2021.
- ✚ PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. Filme cristalino com propriedade biológica.** INPI – UFMA, 17/08/2021.
- ✚ BARROS, D. M. RODRIGUES, J. A. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. RODRIGUES, W. B. REIS, A. S. SANTOS, A. O. SOUSA, F. F. MENEZES A. S. Cristal de cobre complexado com fenantrolina e arginina e seu efeito anticâncer nas linhagens HL-60 e PC-3.** INPI – UFMA, UFPA, 09/12/2021.
- ✚ VIANA, J. R. LIMA, A. D. S. G. PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. LAGE, M. R. SANTOS, A. O. Processo de síntese do complexo cristalino de níquel(II), 1,10-fenantrolina e ácido maléico.** INPI – UFMA, 15/03/2022.

- ✚ OLIVEIRA, R. R. S. C. **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. Filmes esféricos biodegradáveis de alginato de sódio e quitosana contendo cristal de 1,10-fenantrolina e L-valina complexado com cobre (II) com aplicações farmacológicas.** INPI – UFMA, 01/04/2022.
- ✚ SIMPLICIO, J. L. F. **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. Microesferas de alginato incorporadas com complexos de fenantrolina-ferro, processo de obtenção e seu uso.** INPI – UFMA, 02/05/2022.
- ✚ PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. SANTOS, A. O. MACÊDO, A. A. M. MENDES, F. Microesferas de quitosana com cristal ternário de cobre (II) complexado com 1,10-fenantrolina e L-tirosina.** INPI – UFMA, IFMA e Polytechnic Institute of Coimbra, 05/05/2022.
- ✚ PINHO, E. K. S. **OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. SILVA, R. SILVA NETO, O. C. SIMPLÍCIO, J. L. F. Cristais de ácido sulfâmico dopados com os corantes rodamina 6G e verde bromocresol.** INPI – UFMA, 27/07/2022.

✚ Patentes submetidas:

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. CARVALHO, J. O. RODRIGUES, J. A. O. PEREIRA, W. O. LOPES, J. B. O. LANG, R. C. SOUSA, F. F. SANTOS, A. O. Obtenção do sal duplo $[(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ e seu uso.** INPI – UFMA, UFPA e UNIFESP.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. SANTOS, A. O. LANG, R. C. AYALA, A. P. Cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0,47}\text{Cu}_{0,53}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ para tecnologia cego-solar.** INPI – UFMA, UNIFESP e UFC.
- ✚ **SANTOS, A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SOUSA, F. F. AYALA, A. P. Cocrystal de nicotinamida utilizando o ácido cáprico como coformador.** INPI – UFMA e UFC.

✚ Palestras:

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. A importância da pesquisa no desenvolvimento de novas tecnologias no século XXI. 2º Fórum de Pesquisa, Inovação, Tecnologia e Arte da FAVALE, Açailândia – MA, 22/11/2019.**

✚ Participação em eventos científicos:

✚ **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú – 22 a 26 de outubro de 2019.

✚ **59º Congresso Brasileiro de Química**, João Pessoa – 5 a 8 de novembro de 2019.

✚ **Resumos publicados em anais de congresso:**

✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. ABREU, K. R. REIS, I. F. S. RAMOS, M. C. SOUSA, F. F. REIS, A. S. DOS SANTOS, A. O.** Synthesis and characterization of copper (II) complex with 1,10-phenanthroline and glycine: An apoptosis inductor. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. MARQUES, J. V. REIS, I. F. S. SILVA NETO, O. C. SANTOS, G. C. DOS SANTOS, A. O.** Synthesis and characterization of Ag(III) doped L-Asparagine single crystals. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **SANTOS, G. C. OLIVEIRA NETO, J. G. REIS, I. F. S. RAMOS, M. C. ABREU, K. R. SILVA, C. R. VIANA, J. R. DOS SANTOS, A. O.** Complex of L-Glutamic acid and 1,10-Phenanthroline with copper (II) for antitumor application. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **COSTA, A. S. OLIVEIRA NETO, J. G. FAÇANHA FILHO, P. F.** Synthesis and characterization of L-Leucine oxalate crystals by Raman spectroscopy in function of temperature. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **RAMOS, M. C. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, G. C. REIS, I. F. S. SANTOS, J. C. DOS SANTOS, A. O.** Synthesis and characterization of 1,10-Phenanthroline and serine complexed with copper(II). **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **REIS, I. F. S. OLIVEIRA NETO, J. G. ABREU, K. R. RAMOS, M. C. DOS SANTOS, A. O.** Synthesis, structural and thermal characterization of iron (III) complex with 1,10-Phenanthroline and malonic acid for antitumor application. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, C. C. MENEZES, A. S. DOS SANTOS, A. O.** XRD and Raman study of glycine crystal with Cr³⁺ as a function of temperature. **XVIII Brazil MRS Meeting 2019**, Balneário Camboriú.

✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. ABREU, K. R. REIS, I. F. S. RODRIGUES, J. A. O. SILVA NETO, O. C. DOS SANTOS, A. O.** Estudo do perfil de solubilidade e da

- atividade citotóxica do cristal ternário de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com cobre (II) em células cancerígenas HCT-116. **59º Congresso Brasileiro de Química 2019**, João Pessoa.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA NETO, O. C. SANTOS, J. C. SILVA, C. R. RODRIGUES J. A. O. REIS, I. F. S. DOS SANTOS, A. O.** Fosfatos de cálcio contendo metais de transição para adsorção de efluente têxtil em meio aquoso: Síntese, caracterização e ensaio adsorptivo. **59º Congresso Brasileiro de Química 2019**, João Pessoa.
 - ✚ **RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. REIS, I. F. S. SANTOS, C. C. MENEZES, A. S. DOS SANTOS, A. O.** Propriedades vibracionais do cristal de glicina complexado com cromo. **59º Congresso Brasileiro de Química 2019**, João Pessoa.
 - ✚ **REIS, I. F. S. DIAS, A. L. OLIVEIRA NETO, J. G. FRANÇA, J. K. P. RODRIGUES, J. A. O. DOS SANTOS, A. O.** Complexo ternário antitumoral de ferro (III) com fenantrolina e ácido malônico: Síntese e caracterização. **59º Congresso Brasileiro de Química 2019**, João Pessoa.
 - ✚ **RAMOS, M. C. OLIVEIRA NETO, J. G. DOS SANTOS, A. O.** Produção de farinha de amendoim para utilização como adsorvente visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos. **59º Congresso Brasileiro de Química 2019**, João Pessoa.
 - ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G. ABREU, K. R. RODRIGUES, J. A. O. REIS, I. F. S. SILVA, C. R. RAMOS, M. C. OLIVEIRA, R. R. S. C. SOUSA, F. F. DOS SANTOS, A. O.** Estudo vibracional por espectroscopia Raman do cristal de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com cobre (II) para uso em antitumorais. **VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman 2019**, Belém/PA.
 - ✚ **SILVA, C. R. CORDEIRO, A. J. P. SANTANA, N. S. OLIVEIRA NETO, J. G. BEZERRA, R. D. S. QUEIROZ, L. H. S. CARVALHO, J. O. SOUSA, F. F. DOS SANTOS, A. O.** Síntese e caracterização polimórfica de cristais de azitromicina por DRX e espectroscopia Raman. **VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman 2019**, Belém/PA.
 - ✚ **RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, C. C. SOUSA, F. F. MENEZES, A. S. DOS SANTOS, A. O.** Estudo do cristal tris(glicinato) de cromo (iii) monohidratado por espectroscopia Raman. **VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman 2019**, Belém/PA.

- ✚ LIMA, A. D. S. G. VIANA, J. R. LANG, R. SANTOS, A. O. LAGE, M. R. **OLIVEIRA NETO, J. G.** STOYANOV, S. R. DFT studies and Hirshfeld analysis of a new Tutton salt crystal. **Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2021**, online.
- ✚ LOPES, J. B. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** VIANA, J. R. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. LANG, R. Growth, structural and thermal properties of $((\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x}))_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($x = 0.0, 0.5$, and 1.0) Tutton salts. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G.** LOPES, J. B. O. VIANA, J. R. ABREU, K. R. PEREIRA, W. O. LANG, R. SANTOS, A. O. Influence of $\text{Sm}(\text{SO}_3)_3$ and DyCl_3 impurities on the structural and optical properties of $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ LOPES, J. B. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** VIANA, J. R. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. LANG, R. Studies of phase transformation of $\text{NH}_4\text{KNi}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G.** LOPES, J. B. O. MOREIRA, A. B. N. VIANA, J. R. SOUSA, F. F. LANG, R. SANTOS, A. O. Phase transitions of $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt as a function of temperature. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ MARQUES, J. V. OLIVEIRA NETO, J. G. LOPES, J. B. O. VIANA, J. R. SANTOS, J. C. SANTOS, A. O. LANG, R. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystals: Synthesis, structural, thermal, and vibrational properties. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ SANTOS, J. C. MARQUES, J. V. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. Growth, structural and optical properties of luminescent Eu^{3+} and Mn^{2+} L-threonine doped crystals. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ SILVA NETO, O. C. OLIVEIRA NETO, J. G. SILVA, A. F. Red luminescence on $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ and $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ co-sintered with borophosphate glass in phosphor-in-glass system for LED applications. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ PEREIRA, W. O. OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. LIMA, A. D. S. G. LAGE, M. R. SANTOS, A. O. Growth and thermal-structural study of 1,10-

- phenanthroline monohydrated crystal. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
- ✚ ABREU, K. R. VIANA, J. R. OLIVEIRA NETO, J. G. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. Structural and thermal study of L-Histidine maleate crystal. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
 - ✚ SANTOS, J. C. OLIVEIRA NETO, J. G. MARQUES, J. V. MOREIRA, A. B. N. SANTOS, A. O. Preparation and structural characterization according to the temperature of the cytosine crystal. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
 - ✚ VIANA, J. R. OLIVEIRA NETO, J. G. PEREIRA, W. O. LAGE, M. R. SANTOS, A. O. Synthesis, characterization, and crystal structure analysis of a Ni(II) complex with phenanthroline and maleate ligands. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
 - ✚ RODRIGUES, J. A. O. OLIVEIRA NETO, J. G. ABREU, K. R. AYALA, A. P. SANTOS-OLIVEIRA, R. SANTOS, A. O. MENEZES, A. S. SAOUSA, F. F. Potent cytotoxic effect a new ternary copper(II) complex with L-asparagine. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
 - ✚ ABREU, K. R. VIANA, J. R. OLIVEIRA NETO, J. G. PEREIRA, W. O. SANTOS, A. O. Synthesis and characterization of the crystalline complex Bis [1,10-phenanthroline-N-N'-maleate-O-O'-copper(II)] dimethanol tetrahydrate. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.
 - ✚ PEREIRA, W. O. OLIVEIRA NETO, J. G. VIANA, J. R. LOPES, J. B. O. ABREU, K. R. SOUSA, F. F. SANTOS, A. O. Synthesis, structural, thermal and vibrational characterization of copper (II) complex with 1,10-phenanthroline and L-glutamine for antitumor application. **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu.

✚ **Trabalhos completos publicados:**

- ✚ LOPES, J. B. O. OLIVEIRA NETO, J. G. SANTOS, A. O. LANG, R. Crescimento e caracterização estrutural de sais de Tutton $((\text{NH}_4)_x(\text{K}_{1-x}))_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ ($x = 0, 0,5, 1$). **2º International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, São Luiz, 2021.

✚ **Apresentação de trabalhos:**

- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G.** CARVALHO, J. O. SOUSA, M. L. PEREIRA, W. O. LANG, R. SANTOS, A. O. Growth, structure solution and spectroscopic study of a new $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt for adjustable yellow-orange light emission. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G.** VIANA, J. R. LANG, R. SANTOS, A. O. Growth and study of temperature-induced phase transformation in $\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tutton salt. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ ABREU, K. R. OLIVEIRA, R. R. S. C. **OLIVEIRA NETO, J. G.** SANTOS, A. O. Synthesis and characterization of dichloro(L-histidine)copper(II) crystal. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ OLIVEIRA, R. R. S. C. ABREU, K. R. **OLIVEIRA NETO, J. G.** SANTOS, A. O. Synthesis and characterization of the ternary crystal of 1,10-Phenanthroline and L-valine complexed with copper (II) to application in antitumor activity. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** SANTOS, A. O. Synthesis, structural, thermal and vibrational characterization of copper (II) complex with 1,10-phenanthroline and L-proline for antitumor application. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ PEREIRA, W. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** SANTOS, A. O. Synthesis, structural and thermal characterization of copper (II) complex with 1,10-phenanthroline and L-tyrosine for antitumor application. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ VIANA, J. R. **OLIVEIRA NETO, J. G.** LAGE, M. R. SANTOS, A. O. Synthesis and characterization of triaqua-1,10-phenanthroline nickel(II) maleate monohydrate $[\text{Ni}(\text{phen})(\text{male})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ VIANA, J. R. **OLIVEIRA NETO, J. G.** LIMA, A. D. S. G. SANTOS, A. O. LAGE, M. R. A DFT study of the coordination complex of Cu(II) with L-threonine ligand. **XIX Brazil MRS Meeting**, 2021.
- ✚ SIMPLICIO, J. L. F. REIS, I. F. S. **OLIVEIRA NETO, J. G.** SANTOS, A. O. ESTUDO Estrutural e vibracional do complexo de ferro(III) com 1,10-fenantrolina para aplicação oncológica. **72ª Reunião anual da SBPC**, 2020.

✚ **Estruturas cristalinas depositadas:**

- ✚ RODRIGUES, J. A. O. **OLIVEIRA NETO, J. G.** BARROS, A. O. S. AYALA, A. P. SANTOS-OLIVEIRA, R. MENEZES, A. S. SOUSA, F. F. **CCDC 1977678** (aqua-(L-asparaginato)-chloro-(1,10-phenanthroline)-copper monohydrate) – *Experimental Crystal Structure Determination*, 2020.
- ✚ **OLIVEIRA NETO, J. G.** SOUSA, M. L. RODRIGUES, J. A. O. CARVALHO, J. O. SOUSA, F. F. LANG, R. SANTOS, A. O. **CSD 2104098**, Mixed $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ Tutton salt – *Experimental Crystal Structure Determination*, 2021-2022.

A seguir são mostradas imagens dos equipamentos utilizados para caracterização dos sais duplos hidratados apresentados aqui nesta tese.

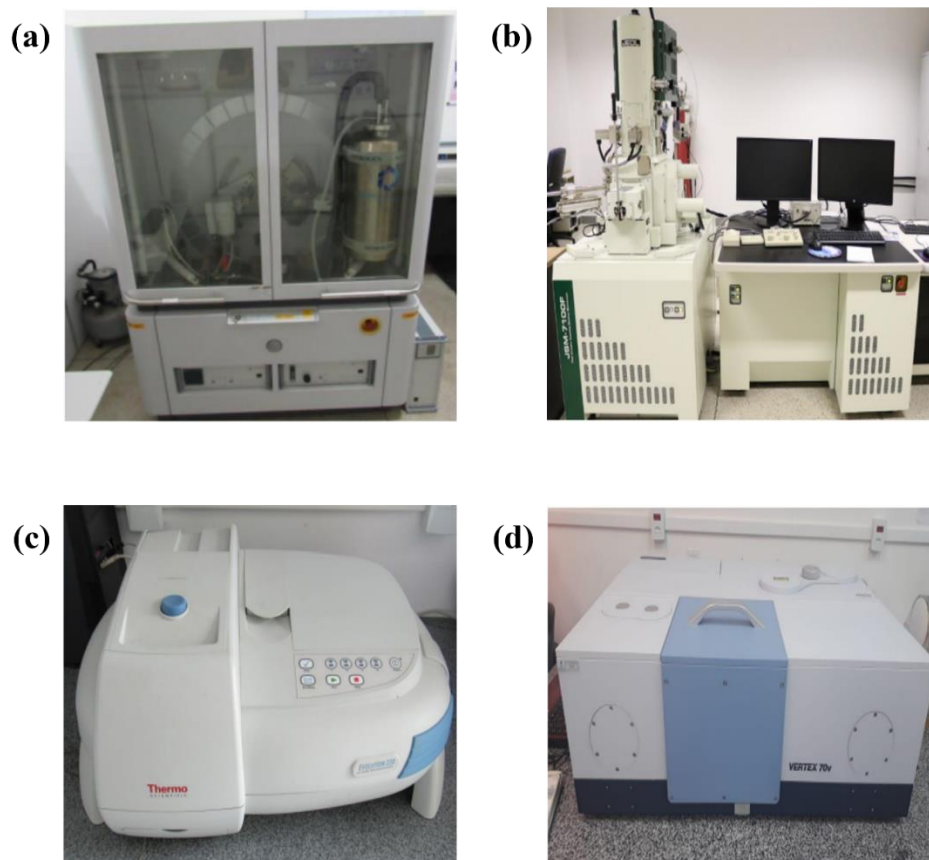


Figura 1 – (a) Difratorômetro da PANalytical modelo Empyrean. (b) Microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-7100F. (c) Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV/VIS/NIR/UV-3600. (d) Espectrômetro de FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70 v.

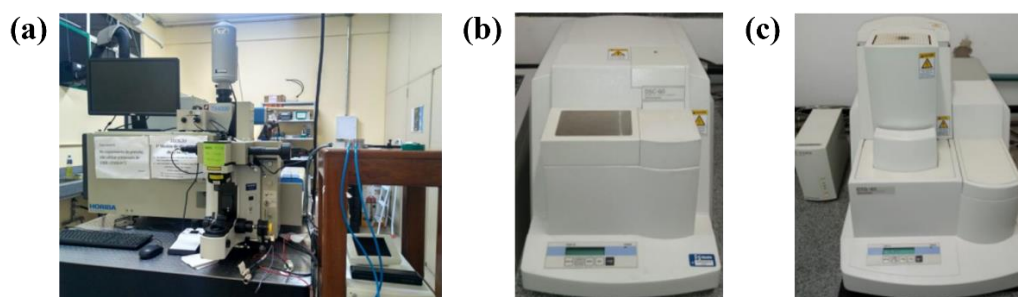


Figura 2 – (a) - Espectrômetro Raman Jobin-Yvon, modelo T64000. (b) Analisador térmico SHIMADZU, modelo DSC-60. (c) Analisador térmico SHIMADZU, modelo DTG-60.



Figura 3 – Difratorômetro para análises em monocristal da Bruker, modelo D8 venture.



Figura 4 – Microscópio eletrônico de transmissão da JEOL, modelo JEM 220 Fs-Cs.



Figura 5 – Analisador TG/DSC da Netsch, modelo STA 499 F3 Júpiter.



Figura 6 – Espectrofluorímetro da SHIMADZU, modelo RF-6000.



Figura 7 – Espectrômetro de FT-IR da Perkin Elmer, modelo Frontier.

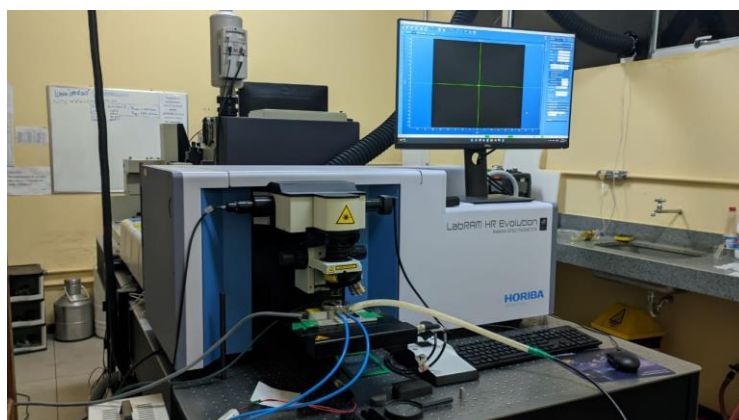


Figura 8 – Espectrômetro Raman LabRAM, modelo HR Evolution.