



**UNIVERSIDADE
FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Síntese e caracterização de cristais de $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X=NH_4$,
Cs; $Y=Ni, Mn, Mg$) dopados com Neodímio, Prata, Boro e
Dimetilurea**

Tiago de Sousa Pacheco

**JUIZ DE FORA – MG
Agosto de 2021**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Síntese e caracterização de cristais de $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X=NH_4$,
Cs; $Y=Ni, Mn, Mg$) dopados com Neodímio, Prata, Boro e
Dimetilurea**

Tiago de Sousa Pacheco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Zélia Maria Da Costa Ludwig

**JUIZ DE FORA – MG
Agosto de 2021**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pacheco, Tiago de Sousa.

Síntese e caracterização de cristais de $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X=NH_4$, Cs; $Y=Ni$, Mn, Mg) dopados com Neodímio, Prata, Boro e Dimetilurea / Tiago de Sousa Pacheco. -- 2021.
94 f. : il.

Orientadora: Zélia Maria Da Costa Ludwig
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Síntese. 2. Caracterização. 3. Cristais . I. Ludwig, Zélia Maria Da Costa , orient. II. Título.

Tiago de Sousa Pacheco

"Síntese e caracterização de cristais de $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($X=NH_4$, Cs; $Y = Ni$, Mn, Mg) dopados com Neodímio, Prata, Boro e Dimetilureia."

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Física. Área de Concentração: Física.

Aprovada em 27 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Zélia Maria Da Costa Ludwig

Prof.^a Dr.^a Zélia Maria Da Costa Ludwig - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

p/ Zélia Maria Da Costa Ludwig

Prof.^a Dr.^a Ingrid David Barcelos
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

p/ Zélia Maria Da Costa Ludwig

Prof. Dr. Edinei Canuto Paiva
Instituto Federal do Norte de Minas Gerais - IFNMG

p/ Zélia Maria Da Costa Ludwig

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig
Universidade Federal de Juiz de Fora

p/ Zélia Maria Da Costa Ludwig

Prof.^a Dr.^a Geórgia Maria Amaral Junqueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedicatória

Dedico esta tese especialmente aos meus pais, irmãos e amigos por todo carinho e apoio durante toda a minha caminhada no mundo da Física e da Ciência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus queridos pais, que sempre batalharam bastante para que eu e meus queridos irmãos tivéssemos condições de estudar.

Aos meus irmãos, Lúbia, Jairo, Claudia, Jânio, João Batista e meus pais Ivone e Claudimiro, que de longe ou de perto, sempre me deram muito apoio. Se eu cheguei a algum lugar, tenham certeza, foi graças ao apoio de todos vocês, essa vitória não é só minha, ela é nossa.

Especialmente a minha orientadora e professora, Zélia Maria Da Costa Ludwig, pela orientação atenciosa e dedicada, por todo apoio e paciência, incentivo e acolhimento, pelas sugestões e críticas construtivas que muito contribuíram para a minha formação ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Por se preocupar com a minha formação como pesquisador, cientista e ser humano, sempre exigindo que eu me dedicasse ao máximo e desse o meu melhor. Pelos grandes momentos de alegria que passamos juntos e pela grande amizade que construímos ao longo desses anos.

Ao meu grande amigo e ex-professor Edinei Canuto Paiva, pelos ensinamentos ao longo de toda a minha formação e pela grande amizade.

Ao meu grande amigo e professor Santunu Ghosh (o indiano), com quem eu tive a honra de conviver e pude aprender muitas coisas sobre a vida e não menos importante, sobre Física e Ciência. Sou eternamente grato a ti, muitíssimo obrigado por tudo meu amigo.

A todos os amigos do Centro de Pesquisas em Materiais da UFJF – CEPEM/UFJF, pelos momentos de alegrias que vivemos em nosso laboratório, pelos ensinamentos e aprendizados que tivemos uns com os outros. Em especial a galerinha da sala 6 dos alunos do PPG-Física, e também a todos os professores e colegas do PPG-Física e PPG-Química da UFJF.

A todos os funcionários do departamento de Física da UFJF, em especial ao secretário do PPG-Física Sr. Domingos S. Barros, por ter sido sempre muito prestativo comigo.

A todos os demais colaboradores, que foram peças fundamentais no desenvolvimento deste trabalho, em especial aos professores: Rafael S. Lopes do CDTN, Sukarno O. Ferreira da UFV e a professora Ingrid D. Barcelos do LNSL, pelas grandes colaborações e contribuições que foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da

linha de luz IMBUIA-Micro é reconhecida pela assistência durante os experimentos 20210126.

Ao Professor Virgílio dos Anjos e o doutorando Cassiano Batestin Costa do laboratório do Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais (GE2M)- UFJF pelas colaborações com as medidas Raman.

Ao professor Rafael Arromba, pelas contribuições com as análises Químicas ICP, ao professor Gustavo Fernandes e a aluna de doutorado Flávia Campos do departamento de Química da UFJF, pela colaboração com as medidas Raman.

Aos órgãos financiadores dos laboratórios que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: CAPES (pela bolsa de doutorado), CNPq, FADEP, FINEP, FAPEMIG, à UFJF e ao programa de pós-graduação em Física da UFJF.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto de Alfred Edwin Howard Tutton [17].	17
Figura 2 – Representação da fórmula química do sal de Tutton, destacando as formas tetraédricas do sulfato circundado pelos íons monovalentes e pelo octaedro do metal bivalente formado com as moléculas de água. Adaptado de [18].	18
Figura 3 – Representação de uma molécula octaédrica alongada e comprimida, que dão origem à distorção Jahn-Teller, adaptado de [24].	19
Figura 4 – Representação do diagrama de Ostwald-Miers. Adaptado de [57].	23
Figura 5 – Representação do processo de crescimento de cristais a partir de uma solução em uma estufa, com evaporação lenta do solvente, a pressão e temperatura constantes. Fonte: Elaborado pelo autor.	24
Figura 6 – a) Processo de formação dos clusters de acordo com o raio crítico, b) Energia livre de Gibbs em função do raio r do cluster ($\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$) [60].	26
Figura 7 – a) Barreiras de energia que o <i>cluster</i> precisa vencer para dar continuidade no crescimento: ΔG_K energia de corte, ΔG_{SD} difusão superficial, ΔG_{DEADS} dessolvatação, ΔG_{DBL} camada limite de difusão, b) possíveis movimentos dos clusters na superfície de crescimento [60].	27
Figura 8 – Representação de um sistema ICP [61].	29
Figura 9 – Esquema do processo que ocorre no interior de um ICP-MS. Fonte: Elaborado pelo autor.	30
Figura 10 – Representação de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), destacando os detectores dos elétrons ejetados da amostra [63].	31
Figura 11 – Representação dos efeitos provocados no átomo pela interação com o feixe de elétrons [63].	32
Figura 12 – Representação de um sistema de análises térmicas (à direita) acoplado com um sistema FT-IR (à esquerda). Adaptado de [67].	33
Figura 13 – Representação das curvas obtidas usando um calorímetro TG-DTG acoplado a um sistema FT-IR, para uma amostra de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [65].	34
Figura 14 – Representação dos efeitos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh. Fonte: Fonte: Elaborado pelo autor.	35
Figura 15 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_2 [68].	37
Figura 16 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_4 [68].	37
Figura 17 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_6 [68].	38
Figura 18 – Representação de um feixe incidente de intensidade I_0 e um feixe transmitido I ao atravessar uma amostra de comprimento L . Fonte: Elaborado pelo autor.	39
Figura 19 – Esquema de um sistema FT-IR, destacando a diferença da interação em uma radiação monocromática. Fonte: Elaborado pelo autor.	40
Figura 20 – Representação de um cristal no modo ATR em contato com a amostra. Adaptado de [72].	41
Figura 21 – Em, a) Representação de um difratômetro de raios X, destacando a direção do feixe incidente sobre a amostra e o feixe difratado. Em, b) uma representação do fenômeno de difração por planos cristalográficos [75].	43
Figura 22 – Imagem de alguns cristais obtidos pelo método de crescimento de cristais por solução: (A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ANiSH); (B) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AMnSH); (C) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$ (ANiMnSH:Nd); (D) $(\text{Cs})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$ (CsNiSH:Di); (E) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$ (ANiSH:B); (F) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ (ANiSH:Ag); (G) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ (AMgSH:Ag). Fonte: Elaborado pelo autor.	50

Figura 23 – Imagens obtidas no MEV, nas quais foram realizadas as análises químicas EDS das amostras na forma de pó. Fonte: Elaborado pelo autor.	51
Figura 24 – Espectro EDS dos cristais, destacando os picos referentes aos raios X característicos dos elementos, foram detectados S, N, O, Ni, Mn, os picos de Al, Si pertencem a fita utilizada para fixar a amostra no porta amostra, foram detectados Cs, S, N, O, Ni, e o C pertencente ao dopante Dimetilurea ($C_3H_8ON_2$). Fonte: Elaborado pelo autor.	52
Figura 25 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Fonte: Elaborado pelo autor.	55
Figura 26 – Curvas TG/DTA mostrando o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Fonte: Elaborado pelo autor.	56
Figura 27 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Ni_xMn_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O:Nd$. Fonte: Elaborado pelo autor.	57
Figura 28 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O:Di$. Fonte: Elaborado pelo autor.	59
Figura 29 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O:B$. Fonte: Elaborado pelo autor.	60
Figura 30 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot H_2O:Ag$. Fonte: Elaborado pelo autor.	61
Figura 31 – Curvas TG/DTA mostrando o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O:Ag$. Fonte: Elaborado pelo autor.	62
Figura 32 – Espectros FT-IR dos gases emitidos durante o processo de degradação dos cristais sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Fonte: Elaborado pelo autor.	65
Figura 33 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de H_2O gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd. Fonte: Elaborado pelo autor.	65
Figura 34 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de NH_3 gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd. Fonte: Elaborado pelo autor.	66
Figura 35 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de SO_2 gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd. Fonte: Elaborado pelo autor.	66
Figura 36 – Espectros Raman das amostras ANiSH, AMnSH, ANiMnSH:Nd na faixa de 100 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , região onde estão localizados os modos vibracionais dos tetraedros NH_4^+ , $(SO_4)_2^{2-}$ e octaedros $Y(H_2O)_6^{2+}$ e H_2O . Fonte: Elaborado pelo autor.	68
Figura 37 – Espectro de absorção MIR no modo ATR dos cristais ANiSH (A-B) e ANiMnSH:Nd (C-D) na faixa de 400cm^{-1} a 3600cm^{-1} , com destaque para as bandas de absorção dos grupos H_2O , NH_4^+ , $(SO_4)_2^{2-}$ e $Y(H_2O)_6^{2+}$. Fonte: Elaborado pelo autor.	70
Figura 38 – Espectros Raman das amostras D, E, F e G. Em A) destaque para a região dos modos vibracionais (ν_4 e ν_2) do $(SO_4)_2^{2-}$, (ν_1 , ν_2 e ν_3) dos $Y(H_2O)_6^{2+}$, libracionais e translacionais $(SO_4)_2^{2-}$ e H_2O . Em B) é apresentado o modo simétrico ν_1 do $(SO_4)_2^{2-}$. Em C) os modos dos $(SO_4)_2^{2-}$ e NH_4^+ . Em D) os modos dos H_2O e NH_4^+ . Todos esses modos vibracionais estão detalhados na Tabela 14. Fonte: Elaborado pelo autor.	71

Figura 39 – Espectros de absorção para as amostras A, D, E, F e G, obtidos na região do infravermelho médio ($400-4000\text{cm}^{-1}$) e na faixa inicial do infravermelho próximo ($4000-6000\text{cm}^{-1}$). Fonte: Elaborado pelo autor.....	73
Figura 40 – Espectros Raman dos resíduos óxidos das amostras A, B e C, remanescentes das medidas Termogravimétricas. Fonte: Elaborado pelo autor.....	77
Figura 41 – Espectros Raman dos resíduos das amostras D, E, F e G das medidas termogravimétricas. Fonte: Elaborado pelo autor.	78
Figura 42 – Espectros Raman dos resíduos das amostras E-F. Fonte: Elaborado pelo autor.....	79
Figura 43 – Espectros Raman dos resíduos das amostras D-G. Fonte: Elaborado pelo autor.....	80
Figura 44 – Espectros de raios X dos cristais ANiSH, AMnSH, ANiMnSH:Nd e CsNiSH:Di. obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° , à temperatura ambiente. Fonte: Elaborado pelo autor.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados no preparo das soluções precursoras dos cristais.....	45
Tabela 2 – Massas dos reagentes medidas em gramas para cada amostra.	47
Tabela 3 – Medidas ICP-MS das razões Ni, Mn e Nd nas amostras estudadas.	53
Tabela 4 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	55
Tabela 5 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra B) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56
Tabela 6 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra C) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$	57
Tabela 7 – Dados das temperaturas iniciais de desidratação e picos DTA de cada etapa, para as amostras A, B e C.	58
Tabela 8 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra D) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$	59
Tabela 9 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra E) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{B}$	60
Tabela 10 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra F) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$	61
Tabela 11 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra G) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$	62
Tabela 12 – Dados das temperaturas iniciais de desidratação e picos DTA de cada etapa, para as amostras D, E, F e G.	63
Tabela 13 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Raman para as amostras A, B e C.	69
Tabela 14 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Raman para as amostras D, E, F, e G.	72
Tabela 15 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Infravermelho para as amostras A, D, E, F, e G.	74
Tabela 16 – Modos vibracionais observados via espectroscopia Raman da amostra de resíduo $\text{Cs}_2\text{NiSO}_4:\text{OC}$, da amostra D.	81
Tabela 17 – Modos vibracionais observados via espectroscopia Raman da amostra de resíduo $\text{MgSO}_4:\text{Ag}$, da amostra G.	82

RESUMO

Uma classe importante de cristais que vem despertando o interesse de muitos pesquisadores são os cristais da família do sal de Tutton. Especialmente, as propriedades dos cristais mistos foram pouco estudadas. Os cristais dessa família apresentam fórmula química do tipo $X_2^+Y^{2+}(ZO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em que X^+ é um íon monovalente, Y^{2+} é um íon bivalente e Z pode ser (S ou Se) e são aplicados na produção de janelas especiais para radiação UV/IR em sistemas de detecção da aproximação de mísseis em aeronaves. Através do método de crescimento de cristais por solução, é possível obter cristais puros e mistos, com a combinação desses elementos, pode-se obter cristais com uma vasta gama de composições e propriedades distintas. Além disso, podem ser adicionados dopantes na estrutura cristalina desses sais. No presente trabalho, foram investigadas as propriedades espectroscópicas de cristais com composição $(NH_4)_2Ni_xMn_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, dopados com Neodímio, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ com Boro e Prata, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ com Prata e $(Cs)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ com Dimetilurea, por meio das técnicas espectroscópicas Raman, Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análises termogravimétricas TG/DTA acoplada com FT-IR, em que foi possível constatar um ganho significativo na temperatura inicial de desidratação dos cristais dopados quando comparados com os cristais puros.

Palavras-chave: Síntese; Caracterização; Cristais.

ABSTRACT

An important class of crystals that has attracted the interest of many researchers are the Tutton salt family crystals. Especially, the properties of mixed crystals are relatively understudied. The crystals of this family have chemical formula of the type $X_2^+Y^{2+}(ZO_4)_2 \cdot 6H_2O$ where X^+ is a monovalent ion, Y^{2+} is a bivalent ion and Z can be (S or Se) and are applied in the production of special windows for UV/IR radiation in aircraft missile approach detection systems. Through the method of crystal growth by solution, it is possible to obtain pure and mixed crystals, with the combination of these elements, it is possible to obtain crystals with a wide range of compositions and distinct properties. Furthermore, dopants can be added to the crystal structure of these salts. In the present work, were investigated the spectroscopic properties of crystals with composition $(NH_4)_2Ni_xMn_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, doped with Neodymium, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ with Boron and Silver, $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ with Silver and $(Cs)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ with Dimethylurea, through Raman spectroscopic techniques, Fourier transform infrared (FT-IR) and thermogravimetric analysis TG/DTA coupled with FT-IR, where it was possible to verify a significant gain in the initial dehydration temperature of the doped crystals when compared to the pure crystals.

Keywords: Synthesis; Characterization; crystals.

SUMÁRIO

Capítulo 1 : Introdução.....	13
Justificativa e Motivações	15
Objetivos	15
Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica	17
2.1. Os Cristais da Família do Sal de Tutton	17
2.2. Crescimento de Cristais.....	22
Capítulo 3 : Métodos de Caracterização	29
3.1. Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)	29
3.2. Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	30
3.3. Análises Termogravimétricas	32
3.4. Espectroscopia Raman	34
3.5. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	39
3.6. Difração de Raios X.....	42
Capítulo 4 : Metodologia - Descrição experimental.....	45
4.1. Síntese das soluções.....	45
4.2. Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)	47
4.3. Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	48
4.4. Análises Termogravimétricas	48
4.5. Espectroscopia Raman e Espectroscopia na Região do Infravermelho no Modo ATR	48
4.6. Análises Usando Difração de Raios X	49
Capítulo 5 : Resultados e Discussões	50
5.1. Crescimento dos Cristais	50
5.2. Análises Químicas via EDS e ICP-MS.....	51
5.3. Análises Térmicas Acopladas com Espectro FT-IR dos Gases Liberados	54
5.4. Espectroscopia Raman e Infravermelho	67
5.5. Espectroscopia Raman dos Resíduos das Medidas Termogravimétricas.....	76
5.6. Análises Usando Difração de Raios X	82
Capítulo 6 : Considerações Finais.....	85
Referências	87

Capítulo 1 : Introdução

O mundo dos cristais é maravilhoso, e não é à toa que os cristais estão por toda a parte na nossa vida cotidiana. Estão nos nossos corpos (dentes e ossos, quando ingerimos sais, açúcares, proteínas e medicamentos) e na natureza (gelo, minerais e rochas) e são cruciais para a descoberta de novos materiais e novas tecnologias. Os cristais são usados para produzir melhores fármacos, ajudam-nos a perceber e a preservar a arte e também inspiram a arte, são usados como joias e adereços, no aprimoramento de alimentos na agricultura, são usados para compreender e salvar vidas. O estudo de materiais cristalinos é uma das mais poderosas técnicas analíticas disponíveis para os cientistas. Se for possível crescer um monocristal de um sal, molécula, proteína ou mesmo de um vírus completo, então, é normalmente possível identificar não só a sua conectividade (como os átomos estão ligados), mas também os seus comprimentos e ângulos de ligação e a sua conformação molecular (a forma adotada por uma molécula flexível). A partir do estudo de cristais de proteínas é possível elucidar como funciona essa proteína em um organismo e onde se encontram os seus sítios ativos. Atualmente, uma grande variedade de cristais pode ser sintetizada em laboratório, onde é possível controlar e até mesmo modificar algumas propriedades importantes, isso é possível através da adição de dopantes, do tratamento térmico, do tratamento com radiação Gama, dentre outras, dependendo do tipo de interesse e aplicabilidade. Alguns cristais podem não ser úteis para aplicações tecnológicas, mas podem ser utilizados na fabricação de joias e adereços, como é o caso do beneficiamento de gemas por meio do tratamento com a radiação gama, seguido ou não por tratamento térmico, que podem provocar mudanças de cores e agregar valor comercial [1-3].

Do ponto de vista científico e tecnológico, alguns cristais podem ser úteis em aplicações tecnológicas, por exemplo, na fabricação de diodos, transistores, circuitos integrados eletrônicos e ópticos, memórias ópticas, lasers de estado sólido, detectores de radiação, defletores ópticos, guias de onda etc. A maior parte da produção mundial de cristais, cerca de 60%, está concentrada na fabricação de semicondutores; enquanto a produção de cristais ópticos, cristais cintiladores e óptico-acústico gira em torno de 10% cada. Em seguida, estão os cristais para aplicações como laser de estado sólido, óptica não linear, joias e similares, que ocupam cerca de 3% cada de toda produção de cristais. O campo de crescimento de cristais é dividido em cinco grandes áreas, sendo elas: Estudos teóricos e experimentais fundamentais sobre o crescimento de cristais, crescimento de cristais sintéticos em laboratório para a preparação de amostras para pesquisa, fabricação

industrial de monocristais, caracterização e usinagem, fabricação de cristais metálicos/dendritos (por exemplo: lâminas de turbina), cristalização em massa (por exemplo: sal, açúcar, produtos químicos), como destaca H. J. Scheel [1].

A síntese de materiais na forma monocristalina é mais difícil que a síntese de materiais na forma policristalina. No entanto, a síntese de monocristais se justifica pelo fato de os monocristais apresentarem vantagens consideráveis para as suas aplicações tecnológicas, que estão diretamente relacionadas à anisotropia cristalina, a uniformidade na composição e a ausência dos contornos de grãos, e essas características aparecem inevitavelmente nos materiais policristalinos e são responsáveis pelas mudanças em propriedades, tais como, absorção óptica ou espalhamento, condutividade elétrica e térmica, comportamento magnético etc. Nesse sentido, a utilização de materiais monocristalinos é extremamente importante para inúmeras aplicações tecnológicas [3].

Há uma grande variedade de materiais à base de complexos inorgânicos, como é o caso de alguns compostos de sulfatos bimetálicos que são bastante conhecidos na comunidade científica, por exemplo: os complexos desidratados $X_2Y_2(SO_4)_3$ são conhecidos como fase *Langbeinites*, os complexos dihidratados constituem a fase *krohnkite* $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, os complexos tetrahidratados são *leonitas* $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, já os complexos na fase hexahidratado $X_2Y(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ são a família de sal de Tutton, em que X é um metal alcalino monovalente ou amônia (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) e Y é um metal de transição bivalente (V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+}), em particular, para a família de sal de Tutton, S pode ser substituído por Se e a molécula de H_2O por D_2O , Dipankar Saha *et al.* [4]. Os cristais da família do sal de Tutton são comercialmente utilizados como janelas para radiação (UV/IR) em sistemas de detecção de mísseis [5-7].

O fator interessante dos cristais de Tutton é que, independentemente da composição escolhida para ocupar a posição do metal alcalino monovalente X^+ ou amônia, do metal de transição bivalente Y^{2+} , dos elementos S ou Se, e até mesmo H_2O ou D_2O , a estrutura cristalina de um sal de Tutton, é sempre a estrutura cristalográfica monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$, contendo duas moléculas por célula unitária ($Z=2$). Entretanto, apesar de possuírem a mesma estrutura cristalográfica, dependendo do metal de transição bivalente Y^{2+} , esses cristais podem apresentar propriedades distintas, por exemplo, cristais contendo Ni^{2+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} não absorvem radiação UV, enquanto que cristais contendo Zn^{2+} absorvem radiação UV. Os cristais com Ni^{2+} possuem temperatura de desidratação em

torno de 97°C, enquanto que cristais de Co^{2+} ou Mn^{2+} possuem temperaturas de desidratação abaixo de 80°C [5-15]. Nesse sentido, ao longo dos últimos anos, vários artigos foram publicados relatando a dopagem desses cristais com terras raras, e compostos contendo carbono, buscando aplicações na biomedicina, no desenvolvimento de dispositivos ópticos de armazenamento de dados, na dosimetria, em amplificadores, em lasers, dentre outras [8-12, 16].

Justificativa e Motivações

O Centro de Pesquisas, Ensino Inovação em Materiais da UFJF – CEPEN/UFJF trabalha majoritariamente em suas linhas de pesquisa, com materiais vítreos e poliméricos, buscando a síntese e a caracterização de novos materiais para possíveis aplicações tecnológicas, a realização dessa tese agregou novos conhecimentos sobre o estudo de sistemas cristalinos, permitindo a criação de uma nova linha de pesquisa na área de materiais, capaz de gerar conhecimento e avanço tecnológico, não só para o grupo em si, mas também para todo o Departamento de Física, atraindo ainda, parcerias e colaborações com grupos de pesquisa de outros Departamentos da própria UFJF, outras universidades públicas de Minas Gerais e centros de pesquisas de outros Estados. Destacamos também que essa foi a primeira tese de Doutorado defendida por esse grupo de pesquisa que foi criado recentemente. A principal motivação encontrada para a realização dessa pesquisa foi o avanço tecnológico que ela representa e as novas possibilidades de aplicações para esse material.

Objetivos

Geral

Sintetizar e caracterizar cristais da família do sal de Tutton, puros e dopados, visando melhorar a estabilidade térmica destes materiais.

Específicos

- Sintetizar novos cristais da família do sal de Tutton pelo método de solução;
- Realizar análises químicas para identificar a presença dos elementos químicos e dopantes nas estruturas dos cristais;

- Investigar as propriedades térmicas e o processo de degradação dos cristais na faixa de temperatura de 50°C a 1000°C, através de análise térmica simultânea STA (TG-DTA) acopladas com FT-IR;
- Estudar as propriedades espectroscópicas por meio das técnicas espectroscópicas vibracionais: Raman e Infravermelho, em cristais puros e a influência dos dopantes nos modos vibracionais dos cristais dopados.

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

2.1. Os Cristais da Família do Sal de Tutton

O químico britânico Alfred Edwin Howard Tutton (1864-1938), mostrado na Figura 1, entre os anos 1890-1929, investigou uma série de materiais cristalinos à base de sulfatos e selenatos duplos, com metais de transição, por exemplo: Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Cd e descobriu que essa série de materiais com uma vasta gama de composições distintas, curiosamente se cristalizavam no mesmo grupo cristalino, ou seja, esses materiais são isoestruturais. Esses materiais estudados por Tutton foram muito bem descritos em cerca de cinquenta trabalhos registrados na *Royal Societies and Chemical Societies*, entre os anos de 1890 a 1929. No início de sua pesquisa com esses materiais, o método de difração de raios X ainda não tinha sido descoberto, e isso não possibilitou a A. E. H. Tutton desenvolver trabalhos mais elaborados contendo dados das estruturas cristalográficas desses cristais. Até o ano de 1895, seu trabalho foi realizado em *South Kensington*, com o intuito de determinar as dimensões dos cristais. No entanto, naquele tempo, essas dimensões não podiam ser determinadas de forma experimental direta. As medidas eram realizadas com um aparelho desenhado pelo próprio Tutton [17].

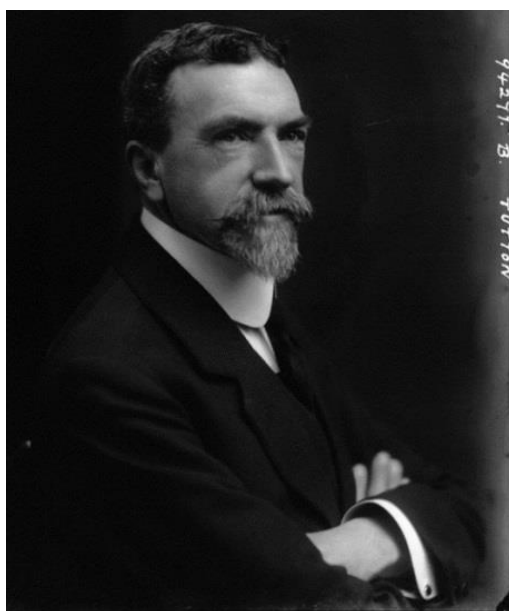


Figura 1 – Foto de Alfred Edwin Howard Tutton [17].

Durante a sua vida em Londres, Tutton publicou três livros intitulados: “*Crystalline Form & Chemical Constitution*”, “*Crystals*”, “*Crystallography and Practical Crystal Measurement*”, todos disponíveis para serem baixados na *Royal Society*

of London [17]. Esses trabalhos contêm um resumo muito completo sobre cristalografia, com ilustrações e descrições de instrumentos e métodos experimentais da época, incluindo os que foram construídos pelo próprio Tutton.

Cristais da família do sal de Tutton possuem uma fórmula geral, do tipo, $X_2Y(ZO_4)_2 \cdot 6H_2O$, em que X^+ pode ser um metal alcalino monovalente ou amônia, Y^{2+} é um metal de transição bivalente e Z pode ser S ou Se. Na Figura 2, tem-se uma representação estrutural da fórmula geral dos sais de Tutton. A estrutura mostrada nessa figura é composta por grupos moleculares, sendo: dois tetraedros $(ZO_4)^{2-}$ com carga (2-) cada, dois metais alcalinos X_2^+ com carga (+) cada, e um octaedro $Y(H_2O)_6^{2+}$ com carga (2+). Esses grupos moleculares se empacotam na estrutura cristalina, de modo que ocorra o equilíbrio de cargas, ou seja, são quatro cargas negativas e quatro cargas positivas. Essa estrutura se repete ao longo de todo o cristal de modo que em cada célula unitária possui duas estruturas como a que é mostrada na Figura 2.

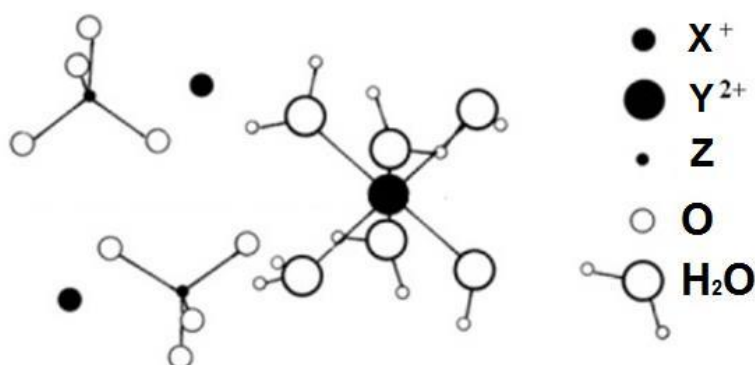


Figura 2 – Representação da fórmula química do sal de Tutton, destacando as formas tetraédricas do sulfato circundado pelos íons monovalentes e pelo octaedro do metal bivalente formado com as moléculas de água. Adaptado de [18].

Os cristais da família do sal de Tutton apresentam muitas propriedades que ainda não foram completamente explicadas e compreendidas, principalmente quando se trata de cristais mistos e/ou dopados. Do ponto de vista do estudo de materiais cristalinos, a série de cristais da família do sal de Tutton é atraente, pois é uma das poucas séries em que se consegue sintetizar um grande grupo de compostos com a mesma estrutura cristalográfica, obtidos a partir de uma solução aquosa, que dentre os métodos de crescimento de cristais, é o método mais simples e barato. Através do método de crescimento por solução aquosa, é possível sintetizar cristais puros abrangendo uma enorme gama de composições, variando apenas os elementos X^+ ou NH_4^+ , $Y(H_2O)_6^{2+}$ e $(ZO_4)_2^{2-}$ na composição dos cristais, além disso, ainda é possível obter cristais mistos, alternando a composição dos cristais e dos

elementos aos pares, por exemplo: cristais contendo mutuamente os elementos X^+ e NH_4^+ , ou pares dos grupos moleculares tetraédricos $(ZO_4)_2^{2-}$ contendo selênio e enxofre, ou combinações de metais de transição que formam os complexos octaédricos $Y(H_2O)_6^{2+}$, e ainda podem ser combinados os três tipos de variações em um único cristal, por fim, podem ainda ser sintetizados cristais dopados. Os cristais mistos podem apresentar propriedades diferentes das que apresentam os cristais puros, pois combinam propriedades físico-químicas de elementos distintos, fato dos raios iônicos dos íons serem diferentes, afeta não só os parâmetros de rede dos cristais, mas também nas propriedades ópticas, espectroscópicas, térmicas etc. [19].

Existem vários estudos na literatura que relatam métodos de crescimento de cristais pelo método de solução, caracterização estrutural, morfológica, espectroscopia óptica e espectroscopia vibracional de muitos cristais que podem ser usados como filtros para a radiação UV [5, 20-22]. Geralmente, os cristais dessa série, apresentam distorções estruturais do tipo Jahn-Teller, que aparecem em complexos octaédricos do tipo YL_6 , que formam a estrutura cristalina dos sais de Tutton, esse tipo de distorção estrutural surge somente para elementos que possuem configurações eletrônicas d^1 , d^2 , d^4 , d^5 (spin baixo), d^6 (spin alto), d^7 e d^9 , a denominação spin alto é para configuração com mais elétrons desemparelhados, enquanto que a denominação spin baixo é para configuração com mais elétrons desemparelhados [6, 23, 24], a distorção Jahn-Teller é causada por uma assimetria na distribuição eletrônica do átomo central dos octaedros YL_6 , que pode deixar a molécula alongada ou comprimida, como representado na Figura 3 [25].

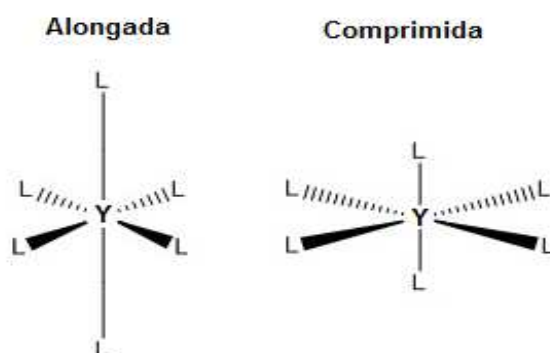


Figura 3 – Representação de uma molécula octaédrica alongada e comprimida, que dão origem à distorção Jahn-Teller, adaptado de [24].

Uma molécula octaédrica perfeita possui estados fundamentais eletrônicos degenerados com cinco orbitais atômicos, sendo dois orbitais e_g e três orbitais t_{2g} , o efeito

Jahn-Teller aparece para remover a degenerescência e formar um sistema de menor energia e menor simetria. Os efeitos de alongamento e compressão variam muito dependendo do tipo de metal e ligantes. Em geral, quanto mais fortes são as interações orbitais metal-ligante, maior a chance de um efeito Jahn-Teller ser observado [23, 24].

Medidas termogravimétricas mostram que cristais mistos dessa série, possuem estabilidade térmica comparável ou até mesmo superior às dos cristais puros. Como, por exemplo, os cristais: $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KNSH) e $K_2Co_{0,1}Ni_{0,9}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH), que possuem temperatura de desidratação em torno $98^\circ C$, enquanto materiais como $Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (NSH) possuem temperatura de desidratação em torno de $73^\circ C$ [26-28]. Nesse sentido, muitos trabalhos buscam melhorar a estabilidade térmica desses materiais, além disso, busca-se também melhorar a qualidade óptica desses cristais [6, 29]. Nos últimos anos, vários trabalhos foram publicados relatando que os sais de Tutton têm potencial para aplicações como filtros para radiação UV/IR. Os cristais da família de sal de Tutton, do ponto de vista tecnológico, atraíram a atenção devido às suas importantes aplicações principalmente, como janelas para radiação UV/IR em sistemas de detecção de aproximação de mísseis. Além disso, do ponto de vista acadêmico e de pesquisa básica, esses materiais despertaram o interesse dos pesquisadores no que diz respeito ao estudo de suas propriedades físico-químicas que permitem uma melhor compreensão das interações intermoleculares que ocorrem nas estruturas cristalinas desses cristais.

Cristais mistos dessa família de sais podem apresentar alta eficiência de transmissão óptica na região do UV, sendo em alguns casos utilizados em sistemas de aeronaves em detectores de aproximação de mísseis [5, 7, 26, 27, 30]. Estudos apresentados por V. L. Manomenova *et al.* [31] mostraram um estudo detalhado sobre os complexos de sulfato de níquel e cobalto, os quais são indicados como materiais promissores para aplicações como filtros UV devido à boa combinação de suas propriedades ópticas e térmicas.

Os filtros de radiação UV/IR, feitos à base de cristais de sal de Tutton, têm bandas de transmissão na região do ultravioleta máxima entre 200 nm e 350 nm, bandas de transmissão médias entre 420 nm e 580 nm e bandas de transmissão baixas entre 750 nm e 900 nm. Em outras regiões, esses filtros exibem absorção de radiação [5-7, 20, 32-37]. Além desses, existem vários estudos na literatura que relatam métodos de crescimento de cristais via solução, caracterização estrutural, morfológica, espectroscopia óptica e

espectroscopia vibracional de muitos cristais que podem ser usados como filtros para radiação UV. Tais como: nos estudos feitos por He, Youping *et al.* [27] e X. Zhuang *et al.* [26] em que foram descritas e comparadas as propriedades térmicas e espectroscópicas de NSH e sulfato de níquel-cobalto e potássio (KCNSH), Vasilyeva *et al.* [38-41] estudaram as distorções nos octaedros $Y(H_2O)_6^{2+}$ na estrutura cristalina, as propriedades ópticas de cristais crescidos pela técnica de redução de temperatura sob solução estática, sob agitação e análise da composição Ni/Co ao longo da direção de crescimento e a microdureza desses cristais, Polovynko *et al.* [30] estudaram espectros de transmissão em UV-Vis e reflexão IR, Ivanovski *et al.* [42] desenvolveram estudos teóricos com dados experimentais baseados em espectros de reflectância de IR polarizado de um cristal puro de Níquel com Potássio (KNSH). Nos estudos realizados por Youping *et al.* [27] e [43, 44] relataram a influência do raio iônico dos metais de transição na ocupação da rede cristalina.

O diagrama de fases do cristal de Potássio com composição mista de Cobalto e Níquel (KCNSH) para diferentes temperaturas foi descrito por Zhokhov *et al.* [45], excelentes cristais puros de Rubídio com Níquel (RNSH) foram obtidos pelo método de redução de temperatura e apresentaram ótimas propriedades ópticas e térmicas, conforme foi relatado por Manomenova *et al.* [46] e Wang *et al.* [47], outros autores compararam as propriedades ópticas e espectroscópicas de cristais de sulfato de Níquel hexahidratado (NSH) com cristais de potássio com manganês e níquel (KMNSH) e sulfato de níquel e zinco heptahidratado (ZNSH) [28, 48-53].

Mais recentemente, estudos realizados por Abir Bejaoui *et al.* [54] apontaram para materiais feitos à base de sulfato, tais como os sais de Tutton como sendo materiais promissores para aplicações como condutores iônicos em baterias, eletrodos, cátodos, eletrólitos sólidos e até em baterias de lítio ou sódio. A. Souamti *et al.* [8-10, 12, 55] e H. Marzougui *et al.* [11] estudaram as propriedades térmicas, espectroscópicas e estruturais dos sais de Tutton dopados com íons terras raras, verificando que esses cristais podem ser usados em aplicações ópticas. Estudos realizados por Ran Lim [56], através de medidas termogravimétricas e NMR em cristais $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, visando possíveis aplicações como armazenamento de energia absorvida em coletores solares. Resultados apresentados por M. Narsimhulu *et al.* [16], que investigaram o comportamento óptico, luminescente e magnético de cristais $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, destacam que esses cristais podem ser usados como fonte emissora de luz azul.

2.2. Crescimento de Cristais

Os fundamentos das tecnologias de crescimento de cristais tiveram início com os experimentos de cristalização realizados por volta dos séculos XVIII e XIX, e também com a evolução da termodinâmica no final do século XIX, promovidos por (Gibbs, Arrhenius, Van't Hoff). E ainda, a teoria de nucleação e crescimento, o entendimento dos fenômenos de transporte no século XX também contribuíram para os avanços nesse campo. Mas ainda hoje, existe uma necessidade mundial no mercado de trabalho, de engenheiros e cientistas com grande qualificação na área de crescimento de cristais pelas mais variadas técnicas, buscando desenvolver tecnologias de fabricação de cristais e também o aprimoramento das técnicas já existentes. Os métodos de crescimento de cristais são baseados nos seguintes métodos: fusão, vapor, estado sólido e solução. O quadro a seguir mostra algumas características básicas desses métodos [1, 3].

Quadro 1– Características dos principais métodos de crescimento de cristais.

Métodos	Fusão	Solução	Vapor
Temperatura de Crescimento	Temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão	Menor que a temperatura de fusão
Velocidade de Crescimento	Alta (mm/h)	Baixa (mm/dia)	Baixa (mm/dia)
Morfologia	Determinada pelo processo	Faces naturais	Faces naturais
Pureza e Perfeição Estrutural	Alta pureza	Alta perfeição estrutural	Alta pureza e alta perfeição estrutural

Fonte: J. P. Andreetta [3].

Cristais obtidos através do método de solução costumam apresentar alta perfeição estrutural e faces planas como as dos cristais naturais. Embora demorem dias, semanas ou até mesmo meses para obter um cristal por esse método, ele é bastante utilizado na produção de cristais importantes para aplicações tecnológicas. De acordo com as leis termodinâmicas, a velocidade de crescimento pode influenciar drasticamente na qualidade e até mesmo nas propriedades dos cristais, nesse sentido, quanto mais lento for o processo de crescimento de cristais pelo método de solução, menores serão os defeitos estruturais e inclusões líquidas nos cristais obtidos [3].

O método de crescimento de cristais por solução ocupa um espaço importante entre os métodos de crescimento de cristais por ser relativamente simples e versátil. Esse método é usado, principalmente, para materiais solúveis em água ou outro tipo de solvente.

Nesse método, as mudanças na concentração da solução são provocadas pela evaporação do solvente à temperatura constante, pelo abaixamento lento da temperatura, podendo ocorrer, em alguns casos, as duas situações de modo que a solução atinja a supersaturação. O diagrama de Ostwald-Miers mostra as regiões estável, metaestável e instável para um sistema soluto/solvente, com as possíveis rotas para o crescimento de cristais. A região instável, mostrada na Figura 4, é onde ocorre facilmente a formação dos clusters devido à associação das moléculas na solução. A região metaestável é onde o crescimento de cristais ocorre apenas pela introdução de sementes [57]. Esse diagrama pode ser descrito em termos de três zonas distintas:

- I - A zona estável de uma solução não saturada, em que não é possível a nucleação ou o crescimento de cristais. Os cristais existentes simplesmente se dissolvem;
- II - A zona metaestável supersaturada, onde o crescimento pode ocorrer, mas a nucleação espontânea não ocorre, o crescimento só é possível através de uma semente;
- III - A zona supersaturada instável de nucleação espontânea e rápida, na qual ocorre a cristalização.

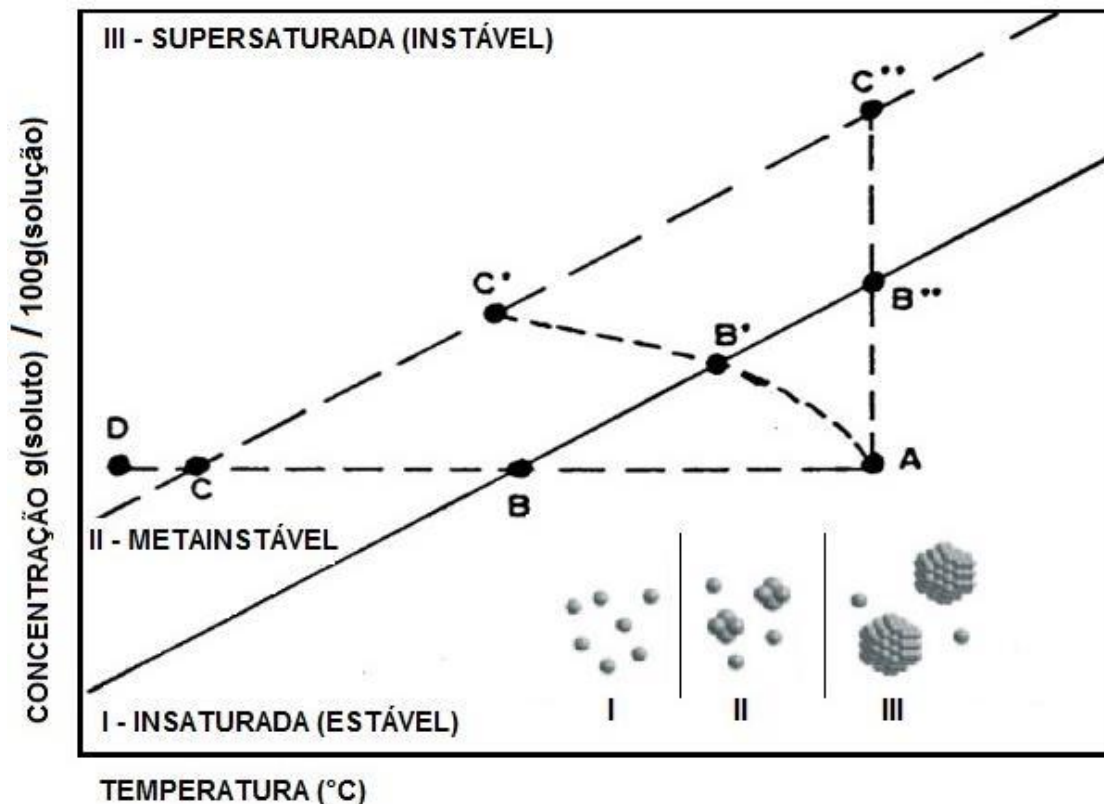


Figura 4 – Representação do diagrama de Ostwald-Miers. Adaptado de [57]

A linha sólida representa a curva de solubilidade, na qual não há mudança de solubilidade da solução com o aumento de temperatura. A linha tracejada representa a supersaturação máxima da solução. Como pode ser observado, na Figura 4, a supersaturação em uma solução pode ser obtida por três rotas:

- Por resfriamento da solução, pela rota ABCD;
- Por evaporação do solvente, pela rota AB''C''. Essa foi a metodologia escolhida para sintetizar os cristais de Tutton estudados nessa tese;
- Simultaneamente, na rota AB'C', quando ocorre uma combinação de evaporação e resfriamento.

Na região instável, o crescimento só ocorre quando os núcleos atingem um tamanho crítico estável. Abaixo desse tamanho, os núcleos podem se dissolver na solução, pois o potencial químico da fase líquida é maior que a fase sólida e isso não favorece a cristalização [58]. Baseado no diagrama de Ostwald-Miers mostrado na Figura 4, para desenvolver o presente trabalho, adotou-se a rota AB''C'', para o crescimento dos cristais, através dessa rota, a região supersaturada instável, pode ser atingida de maneira mais simples, de modo que a solução usada para o crescimento dos cristais não sofra perturbações externas e que o crescimento dos cristais ocorra de maneira lenta. Nessa rota de crescimento, a solução é mantida estática e a temperatura constante dentro de uma estufa. Inicialmente, os átomos estão distribuídos de forma aleatória na solução (insaturada), com a evaporação do solvente, a concentração da solução aumenta até esta se tornar supersaturada o que favorece o surgimento dos primeiros clusters e aglomerados cristalinos, que darão origem aos cristais maiores.

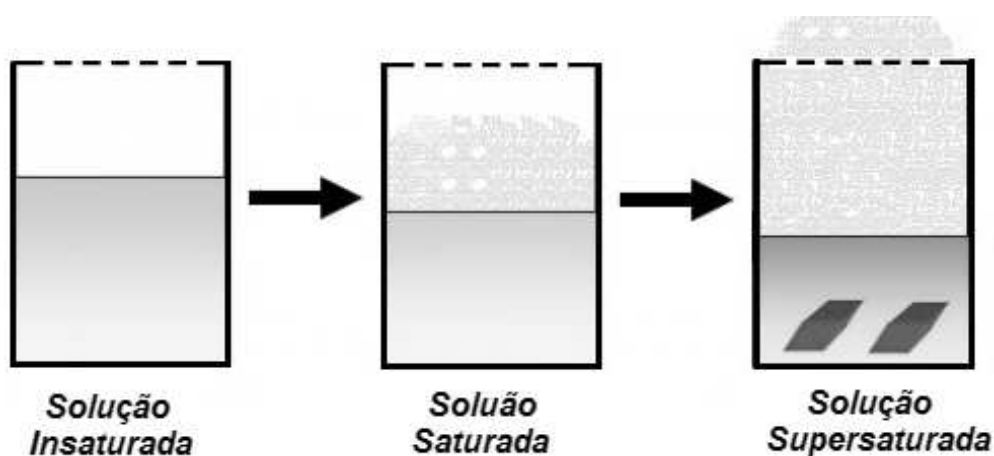


Figura 5 – Representação do processo de crescimento de cristais a partir de uma solução em uma estufa, com evaporação lenta do solvente, a pressão e temperatura constantes. Fonte: Elaborado pelo autor.

Em uma solução, a supersaturação representa o quanto ela se distancia da fase de equilíbrio, sem que apareça uma nova fase, ou seja, sem que ocorra uma transição de fase dentro dela. No processo de cristalização, o potencial termodinâmico de Gibbs, conhecido como a energia livre de Gibbs, que tem um papel fundamental, pois é o que vai determinar qual é a fase estável de uma substância, aquela que torna o potencial de Gibbs o menor possível.

Como estamos tratando de uma situação como a representada na Figura 5, em que a pressão e temperatura são fixadas pelo ambiente onde a solução se encontra, sabemos que nesse caso, o sistema termodinâmico está em contato com um reservatório (nesse caso a estufa) mantido a pressão e temperatura fixas, a situação de equilíbrio estável, vai ser determinada pelo mínimo da sua energia de Gibbs. Em essência, a energia livre de Gibbs é proporcional ao potencial químico, ou ainda, o potencial químico é a energia de Gibbs por partícula (nesse caso, por cluster formado dentro da solução). Para o sistema mostrado na Figura 5, a força motriz envolvida no processo de cristalização é a diferença na energia livre do sistema, ou seja, a diferença no potencial químico das fases do sistema, que é geralmente representada por:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{solução}} - \mu_{\text{fase sólida}} \quad (2.2.1)$$

Em que μ representa o potencial químico de cada fase. O potencial químico da solução é dado em função da atividade a e do potencial químico padrão μ . A atividade é geralmente representada como:

$$a = e^{\mu/k_B T} \quad \text{Onde } \mu = \mu_s - \mu_0 \quad (2.2.2)$$

Aplicando a função logaritmo, chega-se a expressão:

$$\mu_s = \mu_0 + k_B T \ln a \quad (2.2.3)$$

Em que k_B é a constante Boltzmann e T é a temperatura. Para uma solução ideal, a força motriz de cristalização, também conhecida como afinidade de crescimento, pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln a \cong \sigma \quad (2.2.4)$$

O σ é definido termodinamicamente como a supersaturação relativa [58]. No processo de crescimento, após a solução atingir o estado de supersaturação, começam a

surgir aglomerados ou partículas que ao atingirem o tamanho crítico dão início ao fenômeno de crescimento [59, 60].

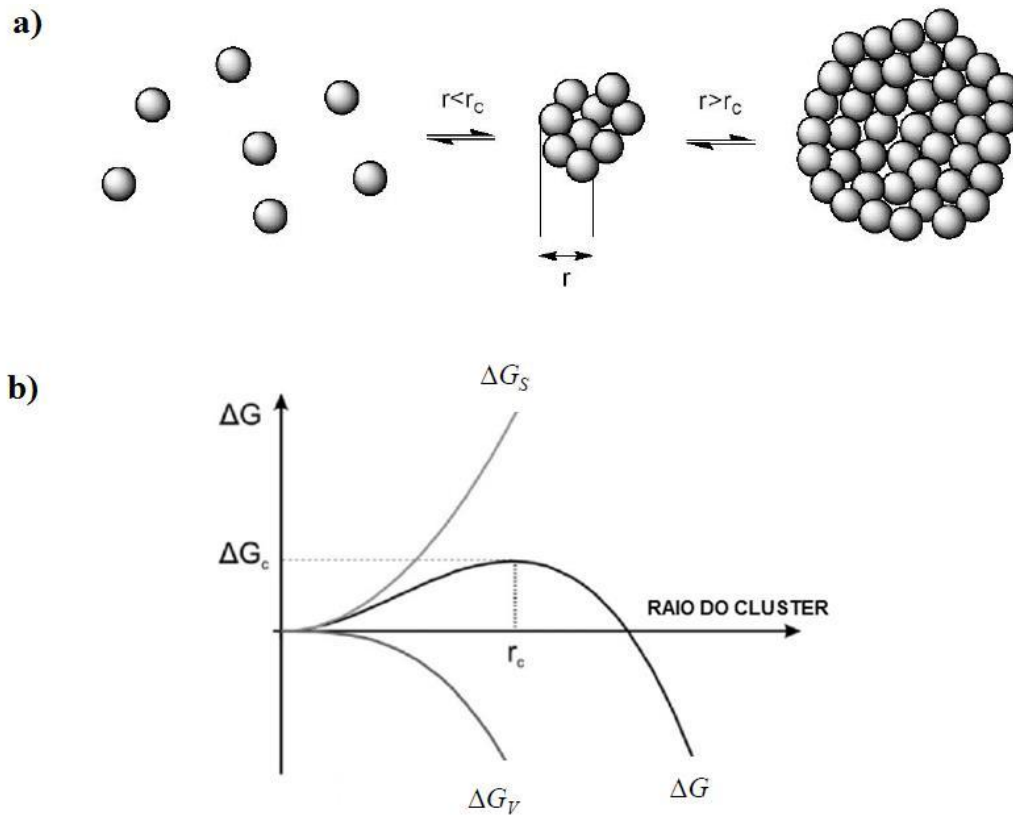


Figura 6 – a) Processo de formação dos clusters de acordo com o raio crítico, b) Energia livre de Gibbs em função do raio r do cluster ($\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$) [60].

Podemos notar que a variação da energia livre de Gibbs ΔG pode ser positiva ou negativa, e que essa é uma função do raio do cluster e tem seu valor máximo quando o cluster atinge o raio crítico (raio mínimo para que o cristal cresça).

- ΔG_V é a variação da energia livre de Gibbs devido ao volume do cluster, e é sempre negativa.

$$\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{\Omega} k_B T \ln(1 + \sigma) \quad (2.2.5)$$

- ΔG_S é a variação da energia livre de Gibbs de superfície, e é sempre positiva.

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2.6)$$

Combinando as equações 2.2.5 e 2.2.6, podemos escrever a energia livre de Gibbs em função do raio (r) do cluster:

$$\Delta G_{(r)} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{\Omega} k_B T \ln(1 + \sigma) + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2.7)$$

Derivando a equação 2.2.7 e igualando a zero, obtemos uma expressão para o raio crítico do cluster:

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T} \frac{1}{\ln(1 + \sigma)} \quad (2.2.8)$$

Na equação 2.2.8, temos que, r é o Raio do cluster, Ω é o volume do cluster, γ é a energia interfacial sólido-líquido, k_B é a constante de Boltzmann e σ é a supersaturação relativa. Por fim, substituindo a equação 2.2.8 na equação 2.2.7, obtém-se que a variação máxima da energia livre de Gibbs para o raio crítico é:

$$\Delta G_c = \frac{16}{3} \frac{\pi\Omega^2\gamma^3}{[k_B T \ln(1 + \sigma)]^2} \quad (2.2.9)$$

Para que seja possível o crescimento espontâneo dos cristais, primeiramente, os clusters precisam vencer as barreiras de energia, como descrito na Figura 7-a, a energia de corte, que determina o tamanho mínimo (raio crítico) desses clusters, a energia de difusão superficial, que permite que os clusters formados se movam na superfície de crescimento, a energia de dessolvatação, que faz com que os clusters formados se diluam novamente na solução, e por fim, a energia de limite de difusão, que faz com os clusters se movam na solução e não se empacotam formando o cristal [59, 60].

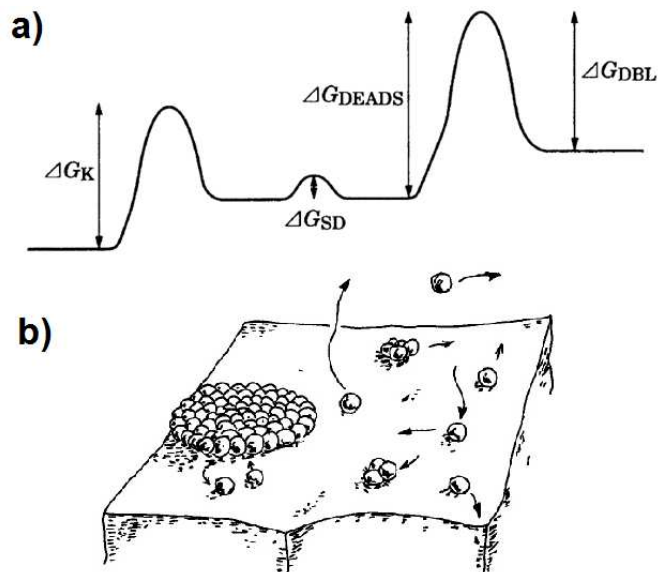


Figura 7 – a) Barreiras de energia que o *cluster* precisa vencer para dar continuidade no crescimento: ΔG_K energia de corte, ΔG_{SD} difusão superficial, ΔG_{DEADS} dessolvatação, ΔG_{DBL} camada limite de difusão, b) possíveis movimentos dos clusters na superfície de crescimento [60].

Quando é dado início ao crescimento de um cluster, este precisa vencer a barreira de energia superficial para se acomodar em pontos de menor energia na superfície. Caso contrário, são dissolvidos novamente na solução devido ao fato do potencial químico da fase sólida ser maior que o potencial da fase líquida. Vencidas todas essas barreiras de energia, o cristal começa a se formar, quando o crescimento do cristal se dá de maneira lenta, os cristais formados terão faces planas e bem definidas, também serão menores os números de defeitos como, inclusões líquidas e deslocamentos de planos cristalográficos. A compreensão do processo de crescimento, da morfologia, da composição, do efeito de impurezas e defeitos na rede cristalina, da estrutura do arranjo cristalino, das propriedades físicas e químicas, das técnicas de caracterização de um cristal, são fatores de particular importância para do desenvolvimento científico e tecnológico [59, 60]. Nesse sentido, será feito uma breve apresentação das técnicas usadas para a caracterização dos cristais estudados durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Capítulo 3 : Métodos de Caracterização

3.1. Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

A espectroscopia de plasma é uma das técnicas mais populares e versáteis para a análise de aspectos geológicos e ambientais. Amostras, incluindo rochas e minerais, águas, poeira, vegetação, solos, lodo de esgoto e sedimentos, podem ser analisadas usando essa técnica. Ela permite a análise de múltiplos elementos, é rápida e altamente econômica, pois permite determinar mais de 70 elementos presentes em até menos de 2 ml de solução de amostra em tempos menores que 2 minutos. Ao longo dos últimos anos, os espectrômetros de plasma ICP tornaram-se uma ferramenta indispensável para a análise química elementar dos mais variados tipos de materiais. Espectrômetros de massa (MS) com plasma indutivamente acoplado (ICP) e fontes de excitação por plasma oferecem facilidade de uso, alta sensibilidade e precisão. Um equipamento ICP-MS do inglês (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), consiste de uma fonte de plasma induzido (ICP), que é acoplada a um espectrofotômetro de massa (MS). Nessa técnica, a introdução contínua da amostra líquida em um sistema de nebulização forma um aerossol que é transportado até o maçarico de plasma de argônio, como mostrado no esquema da Figura 8 [61].

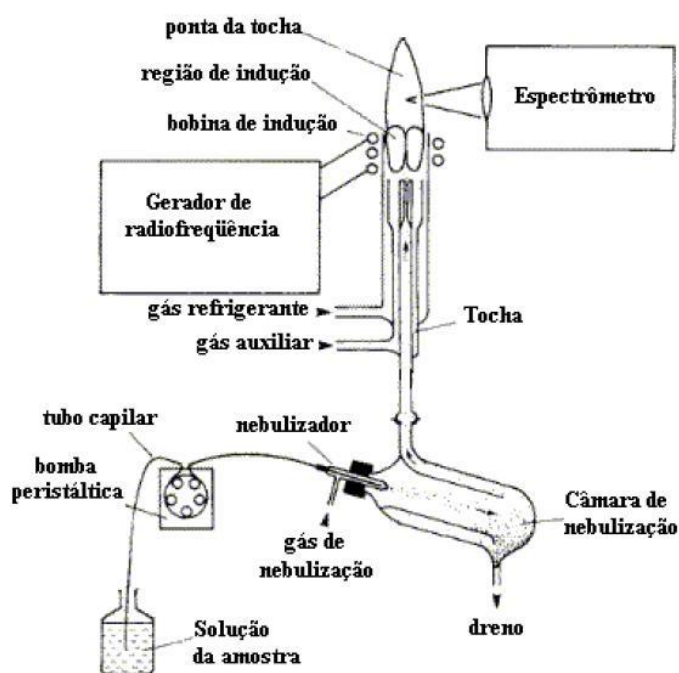


Figura 8 – Representação de um sistema ICP [61].

Uma fonte Tesla instalada na região de entrada do gás de refrigeração (Argônio) serve de descarga elétrica que é acelerada no campo magnético das bobinas para ionização do Argônio (plasma), onde as amostras são atomizadas, ou seja, devido às altas temperaturas do plasma ocorre a ionização dos átomos da amostra que, ao retornarem do estado excitado para o estado fundamental, geram linhas de emissão atômica característica para cada átomo que constitui a amostra [61].

Antes de chegar ao plasma, o solvente da amostra evapora-se (dessolvatação). Em seguida, a matéria que compõe a amostra passa ao estado gasoso sob a forma de moléculas (vaporização). Posteriormente, ocorre a atomização e, por fim, a ionização, como representado na Figura 9.

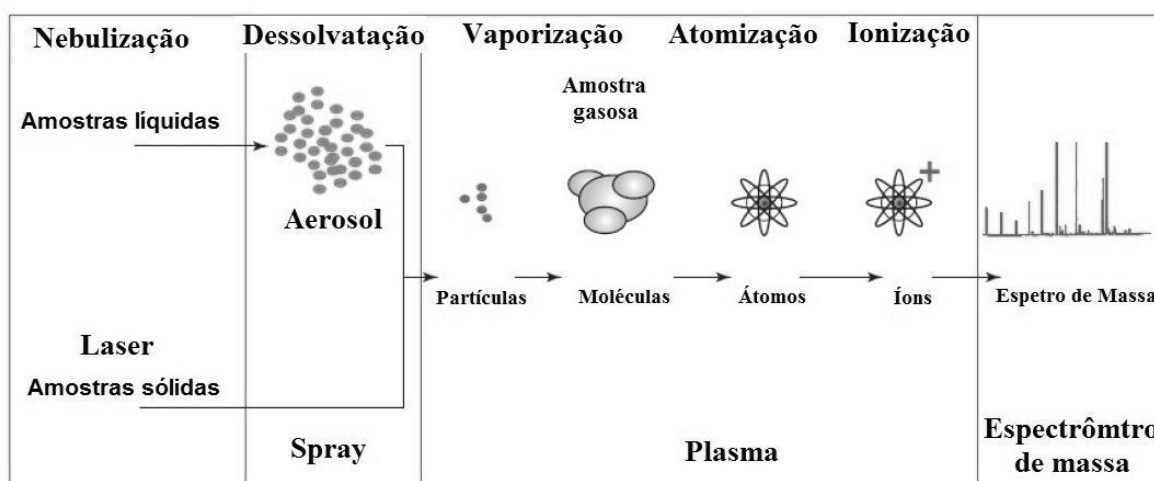


Figura 9 – Esquema do processo que ocorre no interior de um ICP-MS. Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a ionização, os íons são encaminhados para um espectrômetro de massa, no qual a informação obtida é processada pelo sistema de computador do espectrofotômetro que quantifica cada elemento químico da amostra até quantidades da ordem de ng/g, que representa a quantidade de elemento por quantidade de amostra. Com essa técnica, podem ser analisados cerca de 70 elementos químicos em toda a faixa de massa que vai do de ${}^7\text{Li}$ a ${}^{238}\text{U}$ em ~ 1 min [61, 62].

3.2. Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com essa técnica, são possíveis realizar análises em regiões muito pequenas ($\sim 1\mu\text{m}^2$). Deve-se destacar que é possível visualizar a amostra durante a análise em diferentes graus de ampliação. O feixe de elétrons, ao interagir com a amostra, produz

efeitos que carregam consigo informações da composição e da topografia da amostra analisada. Na Figura 10, a seguir, tem-se uma representação dos efeitos que ocorrem após a interação do feixe de elétrons com a amostra.

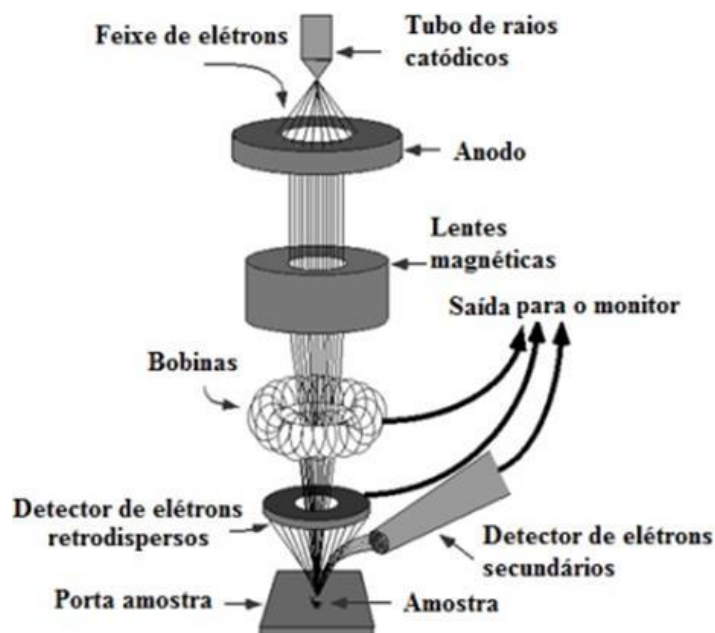


Figura 10 – Representação de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), destacando os detectores dos elétrons ejetados da amostra [63].

A vantagem de utilizar a técnica EDS é que podem ser analisadas poucas quantidades de amostras e também é possível obter um mapa da composição química superficial da região analisada na amostra, além disso, também é possível obter imagem da região analisada da amostra com ampliação que vão de 12 vezes até 10^6 vezes [63]. As imagens de alta resolução são formadas pelos elétrons secundários que são ejetados dos átomos da amostra devido às interações inelásticas dos elétrons do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais e na banda de valência nos semicondutores e nos isolantes. Por definição, os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários e são definidos somente com base na sua energia cinética. As interações elétron-amostra produzem elétrons secundários em todo o volume de interação, mas somente aqueles que são gerados bem próximos à superfície é que escaparão da amostra e irão contribuir para o sinal.

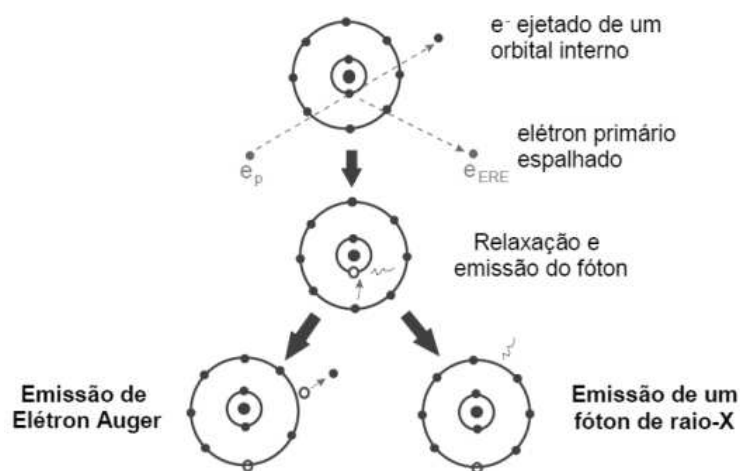


Figura 11 – Representação dos efeitos provocados no átomo pela interação com o feixe de elétrons [63].

Essa profundidade é da ordem de 1 nm para metais e 10 nm para materiais isolantes. Utilizam-se também os elétrons espalhados para formar imagens com resoluções menores, que são analisadas juntamente com os raios X característicos para identificar a composição superficial da amostra. A análise composicional é realizada por meio dos raios X emitidos pela amostra, medindo-se seu comprimento de onda e/ou energia [63].

3.3. Análises Termogravimétricas

Basicamente, as análises térmicas, são constituídas por um grupo de técnicas nas quais a amostra é submetida a um programa controlado de aquecimento ou de resfriamento, sob uma atmosfera específica (geralmente inerte), e durante esse procedimento, são monitoradas as propriedades físicas e químicas dessa determinada amostra, ou seja, verifica-se se a mesma irá sofrer reações, se ganhará ou perderá massa etc. As medições das mudanças na massa da amostra com a temperatura são realizadas usando uma termobalança conhecida como analisador termogravimétrico.

Uma das técnicas mais comuns de análises térmicas é a Termogravimetria (TG), utilizada no estudo de reações químicas envolvendo degradação provocada por calor, este processo é conhecido como pirólise e serve para analisar a perda de massa de uma amostra durante o processo de aquecimento controlado. Uma alternativa complementar e usual é a derivada da perda de massa (DTG). Em um sistema de análises térmicas, analisa-se a mudança de massa devido a interações com a atmosfera, a vaporização e a decomposição de uma amostra em função da variação controlada da temperatura. A curva DTG fornece a

taxa de variação de massa da amostra analisada em função da temperatura ou do tempo, em que área abaixo da curva é equivalente ao percentual de massa perdida no processo de decomposição da amostra. Na técnica TG, as amostras não necessitam de grande preparação e podem ser analisadas em quantidades da ordem de miligramas [64-66]. Esses sistemas termogravimétricos podem ainda ser acoplados com outros como, por exemplo: espectrômetro de massa e/ou espectrômetro FT-IR como o mostrado na Figura 12, ambos para analisar os gases expelidos das amostras durante os processos de degradação.

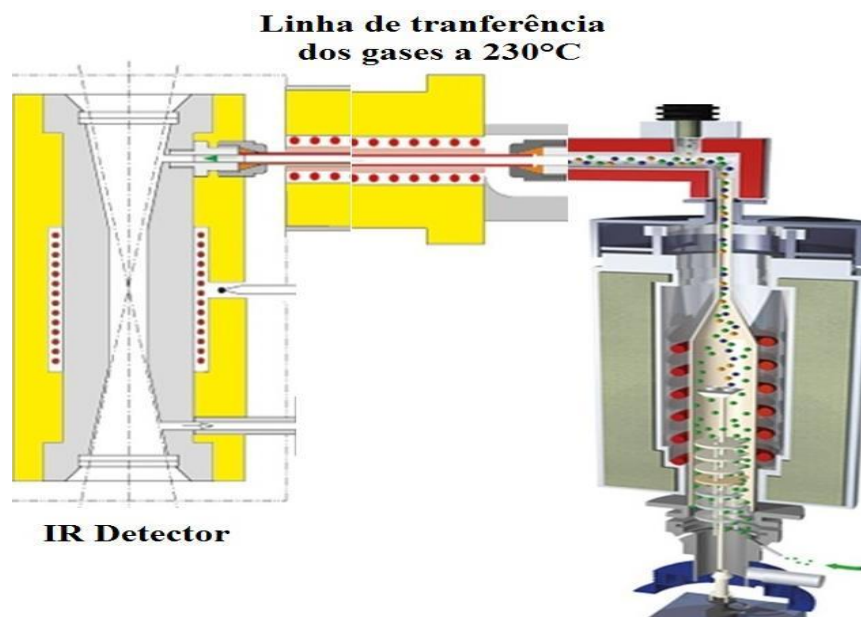


Figura 12 – Representação de um sistema de análises térmicas (à direita) acoplado com um sistema FT-IR (à esquerda). Adaptado de [67].

À direita na Figura 12, está localizado o sistema que realiza as medidas térmicas, esse sistema é constituído por um calorímetro, uma termobalança, um forno, um suporte para os cadinhos contendo as amostras de referência (geralmente um cadinho vazio) e a amostra a ser medida. A esse sistema, é acoplada uma tubulação para a entrada do gás inerte N_2 , e uma tubulação de saída do gás inerte juntamente com os gases despreendidos da amostra durante sua degradação à medida que esta é aquecida. A linha de transferência dos gases possui um sistema de resfriamento, para controlar a temperatura dos gases antes de entrarem no sistema de medida FT-IR localizado à esquerda na Figura 12.

Esses acoplamentos podem proporcionar uma melhor compreensão acerca dos processos de degradação das amostras estudadas, pois permitem que um dado material seja analisado simultaneamente por duas técnicas distintas. Na Figura 13, tem-se uma representação de uma curva típica TG-DTG e os resultados FT-IR devido ao acoplamento de equipamentos que se baseiam nessas duas técnicas, em que para cada etapa de

degradação, o sistema coleta um espectro característico do gás expelido da amostra que está sendo analisada.

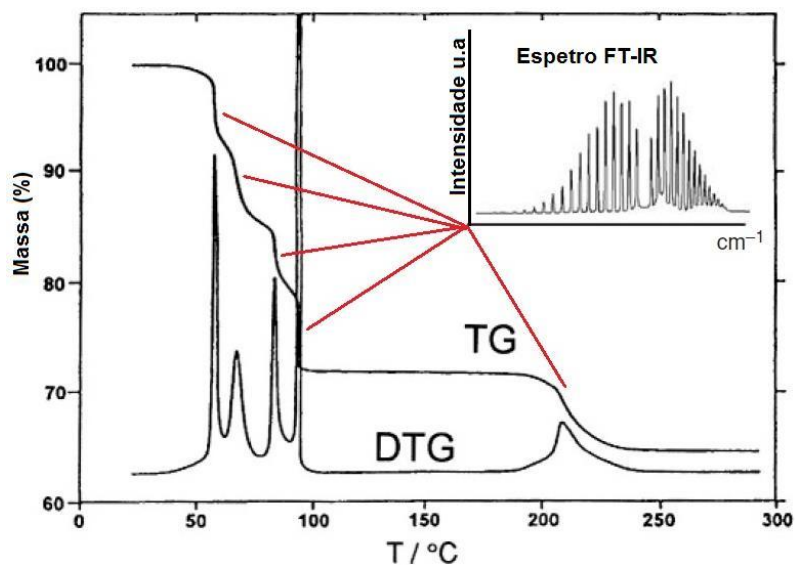


Figura 13 – Representação das curvas obtidas usando um calorímetro TG-DTG acoplado a um sistema FT-IR, para uma amostra de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [65].

As curvas TG-DTG fornecem informações da perda percentual de massa da amostra (TG) e da taxa de variação da massa da amostra (DTG), ambas em função da temperatura ou do tempo. Essas medidas podem detectar diferentes processos de decomposição, nos mais variados tipos de materiais. Reações químicas como, desidratação com a formação de produtos voláteis de reação; processos de corrosão ou oxidação (formação de óxidos não voláteis), que podem ocorrer quando a atmosfera utilizada na análise for um gás não inerte [66]. Ao utilizar um sistema TG acoplado com FT-IR, pode-se determinar a estequiometria dos processos de degradação, pois é possível acompanhar as reações que ocorrem na amostra e detectar os componentes expelidos pela mesma.

3.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tornou-se uma importante ferramenta analítica e de pesquisa, que pode ser usada para aplicações nas mais diversas áreas: farmacêutica, ciência, polímeros, filmes finos, semicondutores, estruturas de fulereno, nanomateriais de carbono e inclusive diversos tipos sistemas cristalinos. A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia no espalhamento de luz por uma amostra (sólido, líquido ou gasoso), e pode ser considerada em sua forma mais simples como um processo em que um fóton de luz interage com uma amostra para produzir radiação dispersa de diferentes comprimentos de onda. Com a espectroscopia Raman é possível obter informações químicas,

caracterização de estruturas moleculares, efeitos de ligação, ambiente e estresse em uma amostra, mapeamento etc.

Basicamente, quando uma radiação monocromática incide sobre uma amostra, essa luz irá interagir com a amostra de alguma forma. Podendo ser refletida, absorvida ou espalhada. A radiação espalhada (ou dispersa) pela amostra é que carrega consigo informações a respeito da estrutura molecular e composição química das amostras. Cada molécula apresenta um comportamento característico como identidade, isto é, seus modos vibracionais característicos. Quando um fóton de energia $E = h\nu$ interage com uma molécula, ele pode perder e/ou ganhar energia, ou seja, pode ocorrer ou não uma alteração na frequência do fóton. Se a molécula absorve a energia de um fóton e emite radiação com uma frequência igual a do fóton incidente, esta interação é chamada de Rayleigh, para uma molécula que absorve a energia de um fóton e emite radiação com uma frequência menor que a do fóton incidente, essa interação é chamada Stokes e se a molécula absorve a energia de um fóton e emite radiação com uma frequência maior que a do fóton incidente, essa interação é chamada de Anti-Stokes [68, 69], como mostrado na Figura 14.

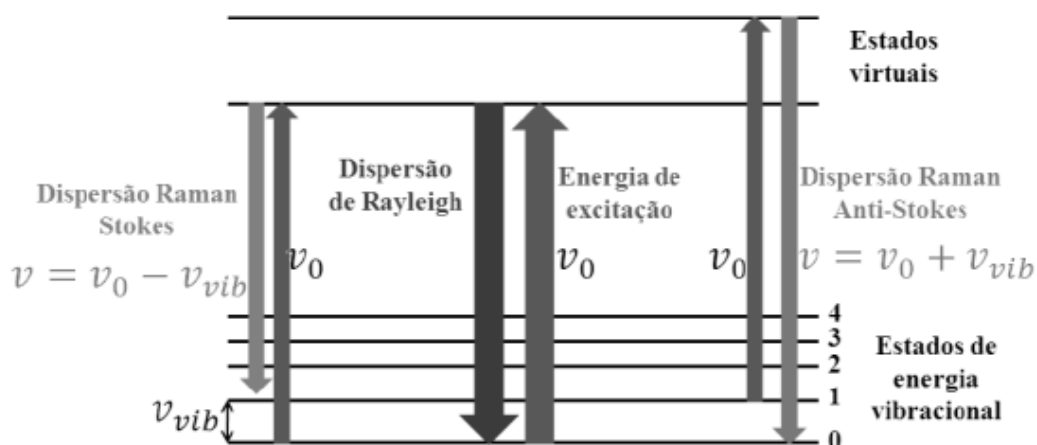


Figura 14 – Representação dos efeitos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh. Fonte: Fonte: Elaborado pelo autor.

Um cristal, ao ser atravessado por um campo elétrico oscilante de uma radiação eletromagnética, sofre uma alteração local da distribuição de cargas elétricas, criando dipolos elétricos induzidos e suas vibrações dependem das orientações dos átomos no material. Logo, as moléculas com orientações distintas irão responder de forma diferente podendo emitir radiação com frequência maior ou menor que a incidente. O momento de dipolo induzido pela radiação incidente leva a molécula a um estado de energia virtual que

não coincide com algum estado quântico eletrônico da molécula. Então, esta retorna a um estado de menor energia, emitindo radiação [68, 69].

A teoria completa da dispersão Raman é muito complexa, mas apesar dessa complexidade, é útil mostrar como os espectros surgem. Podemos começar com a ideia de um campo elétrico oscilante dado por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_l t) \quad (3.4.1)$$

Essa equação descreve uma onda que se move com uma frequência de laser de ν_l e um campo elétrico máximo de \mathbf{E}_0 no tempo t . Ao interagir com a matéria, esse campo elétrico interage com os elétrons dos átomos e moléculas que a constituem. Esses elétrons formam uma densidade eletrônica em torno dos átomos e moléculas, essas densidades eletrônicas podem sofrer deformações devido à interação com campos elétricos externos, ou seja, podem sofrer polarização. À medida que a densidade eletrônica se distorce devido ao campo elétrico da luz incidente na amostra, um momento dipolar induzido \mathbf{m} é formado. Esse momento dipolar é dado pelo produto da polarizabilidade da molécula ou do átomo, pelo campo elétrico da radiação incidente, e pode ser descrito como:

$$\mathbf{m} = \alpha \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_l t) \quad (3.4.2)$$

A variável que relaciona o momento dipolar induzido com o campo elétrico é a polarizabilidade da molécula α . Essa variável fornece uma medida de quão facilmente uma molécula é deformada pelo campo elétrico da luz incidente. Um ponto importante a considerar na dispersão Raman é que a mudança na polarização devido ao comprimento da ligação é descrito por:

$$\alpha = \alpha_{eq} + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (3.4.3)$$

Onde $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right)$ descreve a taxa de variação da polarizabilidade da molécula em função de \mathbf{r} , quando \mathbf{r} muda de seu valor de equilíbrio \mathbf{r}_{eq} durante uma vibração molecular em uma ligação com uma polarizabilidade de equilíbrio de α_{eq} . O conceito-chave que leva a uma equação para espalhamento Raman é que a vibração é um oscilador harmônico dado por:

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_{eq} = \mathbf{r}_m \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (3.4.4)$$

Onde \mathbf{r}_m é o comprimento máximo que a ligação se estende durante uma vibração com uma frequência de vibração ν_{vib} . Agrupando estas equações, podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_{eq} + \mathbf{r}_m \cos(2\pi\nu_{vib} t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (3.4.5)$$

quando isso é substituído na equação do dipolo induzido, obtemos:

$$m = \alpha_{eq} E_0 \cos(2\pi\nu_l t) + \frac{E_0}{2} r_m \cos(2\pi(\nu_l - \nu_{vib})) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) + \frac{E_0}{2} r_m \cos(2\pi(\nu_l + \nu_{vib})) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (3.4.6)$$

Embora isso tenha sido derivado da teoria clássica, esse momento dipolar pode ser usado como um operador para a descrição da mecânica quântica da dispersão Raman. O primeiro termo descreve a dispersão elástica ou Rayleigh; o dipolo induzido a partir desse termo oscila na mesma frequência que o campo elétrico do laser incidente. O segundo termo descreve um dipolo induzido que oscila na frequência do campo elétrico do laser menos a do dipolo induzido da vibração. Isso representa o campo elétrico que perde energia na vibração e é a forma mais comum de espalhamento Raman. Quando a energia é perdida pelo campo elétrico, a mudança é chamada de mudança de Stokes. O terceiro termo antecipa um caso em que a vibração já está excitada e a energia da vibração é transmitida à energia do fóton. Esse tipo de espalhamento inelástico é chamado de deslocamento anti-Stokes.

A Figura 15 mostra as representações dos modos vibracionais das moléculas triatômicas não lineares, tipo: XY_2 . Os modos ν_1 são modos simétricos, ν_2 são modos anti-simétricos e ν_3 são modos de deformações:

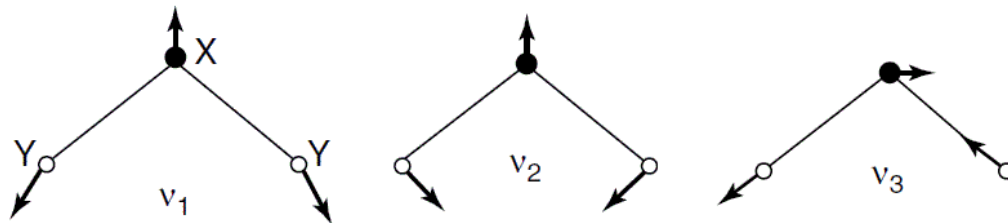


Figura 15 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_2 [68].

Para moléculas com geometria tetraédrica, tipo XY_4 . Têm-se as seguintes representações dos modos de vibração:

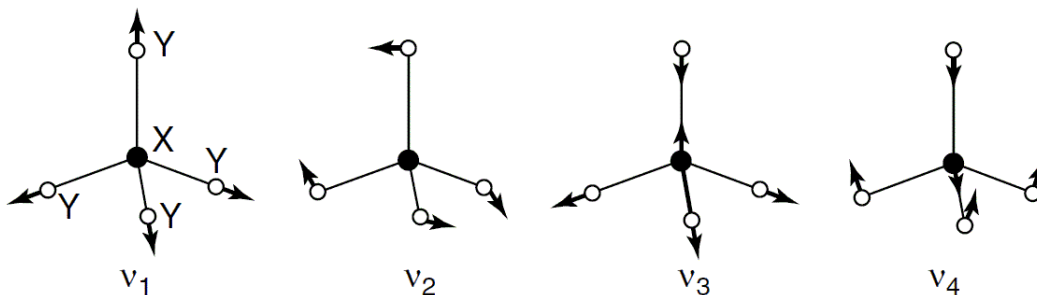


Figura 16 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_4 [68].

Para moléculas do tipo XY_6 , com geometria octaédrica, têm-se as seguintes representações dos modos de vibração:

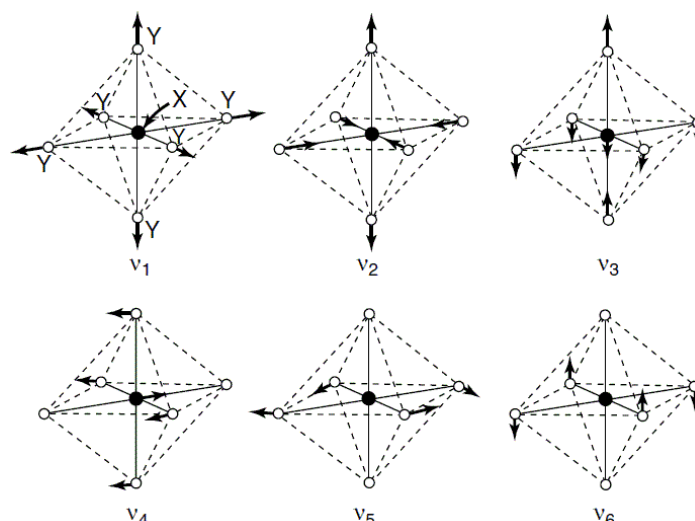


Figura 17 – Representação dos modos vibracionais de uma molécula do tipo XY_6 [68].

No caso do H_2O , os modos de vibração ν_1 , ν_2 e ν_3 aparecem, aproximadamente, na região de 3.657 cm^{-1} , 1.595 cm^{-1} e 3.756 cm^{-1} , respectivamente. E, para o íon tetraedro SO_4 , os modos normais de vibração ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 aparecem, aproximadamente, na região de 983 cm^{-1} , 450 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} e 611 cm^{-1} , respectivamente. Os complexos $Y(H_2O)_6$, presentes nos cristais da família do sal de Tutton, possuem seis modos vibracionais dos quais somente os modos ν_1 , ν_2 e ν_5 são ativos no Raman e os modos ν_3 e ν_4 são ativos no IR, o modo ν_6 não se apresenta ativo nem em Raman nem no IR. Esses modos vibracionais aparecem na região abaixo 410 cm^{-1} [68-71].

A seleção correta do comprimento de onda do laser usado durante as análises deve ser uma consideração importante para a espectroscopia Raman. Com ajuda de equipamentos modernos, muitas vezes é possível utilizar vários comprimentos de onda do laser para obter a melhor detecção do sinal Raman. Por exemplo, muitas amostras, especialmente aquelas de natureza 'orgânica' ou 'biológica', são espécies bastante fluorescentes. A excitação dessas amostras com um laser no verde (532 nm) pode promover fluorescência da amostra que atrapalham a caracterização da amostra. Nesse caso, o uso de um laser no vermelho (633 nm) ou infravermelho próximo (785 nm) pode ser o mais adequado. Com a energia de fótons mais baixa, um laser vermelho ou infravermelho próximo pode não promover a transição eletrônica (e, portanto, a fluorescência) e, portanto, o espalhamento Raman pode ser muito mais fácil de detectar. Por outro lado, à medida que se aumenta o comprimento de onda, de verde para vermelho para o NIR, a eficiência de espalhamento diminui, nesses casos tempos de integração mais longos ou lasers de potência mais alta podem ser necessários.

3.5. Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região infravermelho (IV) fornece evidências da presença de vários grupos moleculares presentes em estruturas orgânicas e/ou inorgânicas devido à interação das moléculas com a radiação eletromagnética incidente. A radiação na região do infravermelho ao interagir com as moléculas faz com que estas vibrem com uma determinada amplitude. Esse processo é quantizado, porém o espectro vibracional de uma molécula costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, dessa forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

Para que o modo vibracional de uma determinada molécula seja ativado em IV, deverá ocorrer variação do momento de dipolo da molécula durante a transição vibracional. Enquanto que, para um modo ser ativo em espectroscopia Raman, deverá ocorrer variação da polarizabilidade da molécula durante a transição vibracional. As técnicas (IV e Raman) são em geral complementares, pelo fato das regras de seleção que governam ambos os processos serem diferentes. Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, podem ocorrer vários processos úteis para análises químicas. A absorção da radiação visível e /ou infravermelho é a base de uma das formas mais comuns de análise química, a fotometria, pode ser descrita de forma quantitativa pela lei de Lambert-Beer, como representado na Figura 18.

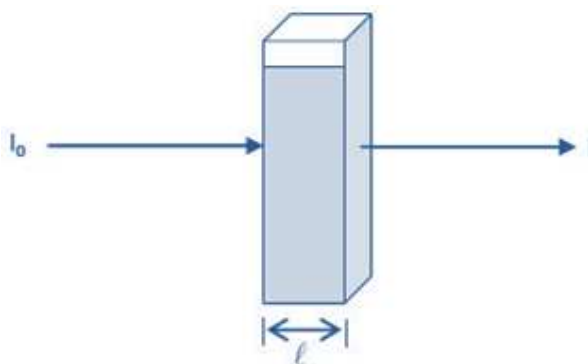


Figura 18 – Representação de um feixe incidente de intensidade I_0 e um feixe transmitido I ao atravessar uma amostra de comprimento l . Fonte: Elaborado pelo autor.

$$A = \epsilon cl = -\log_{10} \left(\frac{T}{100} \right), \text{ com } T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3.5.1)$$

Onde A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de atenuação molar, c é a concentração molar, l é o comprimento do caminho óptico, T é transmitância, I é intensidade da

radiação transmitida e I_0 é a intensidade da radiação incidente. Se a radiação eletromagnética estiver na região do infravermelho médio (*Mid-Infrared*) de aproximadamente 2,5 μm a 24 μm , moléculas são capazes de absorver a luz por meio da excitação de vibrações moleculares. Para moléculas não lineares, têm-se $(3N-6)$ vibrações e para moléculas lineares têm vibrações $(3N-5)$, onde N é o número de átomos da molécula. A frequência ν de uma vibração molecular pode ser complicada devido a vibrações de grupo, mas em uma molécula diatômica simples pode ser calculada a partir da lei de Hooke [68].

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \quad \mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3.5.2)$$

Onde k está relacionado à força de ligação entre os átomos e μ é a massa reduzida dos átomos. Como a força de união e a massa reduzida não mudam durante as vibrações, essa equação prevê linhas espectrais nítidas. Essas linhas nítidas e frequentemente as frequências características dos grupos químicos, tornam a espectroscopia MIR ideal para identificação molecular. A interferência causada pelo uso do vidro durante as medidas inviabiliza o uso de cubetas nas medidas MIR, como os usados para espectroscopia de absorção UV/Vis. Isso torna necessária uma preparação tediosa da amostra, complicando assim a amostragem e a quantificação.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier baseia-se no interferômetro de Michelson, como representado na Figura 19.

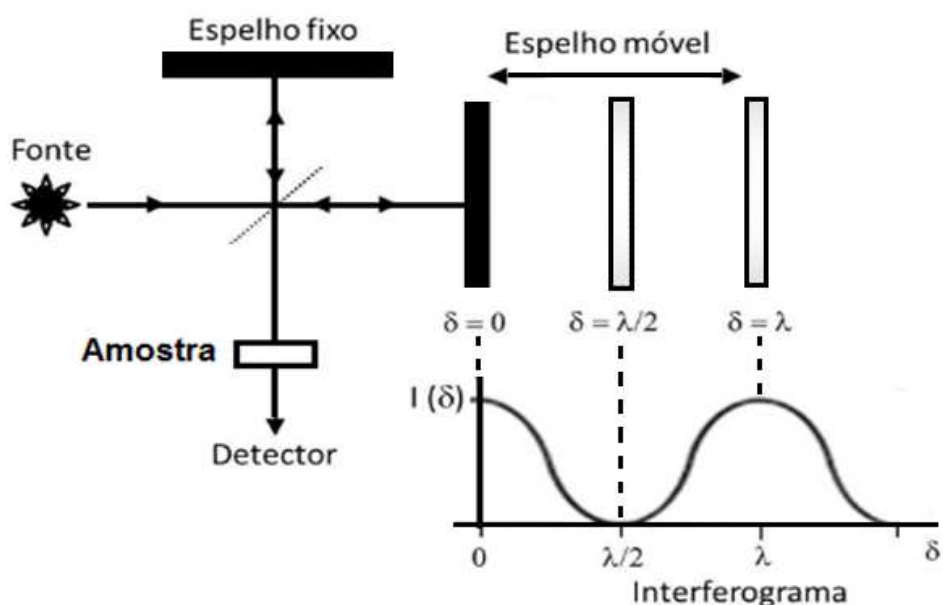


Figura 19 – Esquema de um sistema FT-IR, destacando a diferença da interação em uma radiação monocromática. Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando uma radiação infravermelha interage com a amostra, após percorrer caminhos dados por δ que é a diferença de caminho percorrido pelo feixe devido à mudança de posição do espelho móvel. Para as diferenças de caminho dadas por $\delta = n\lambda$ onde, $n = 0, 1, 2 \dots$ tem-se interferência construtiva, enquanto que para caminhos dados por $\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ onde, $n = 0, 1, 2 \dots$ tem-se interferência destrutiva. A intensidade da radiação que chega ao detector é dada por:

$$I(\delta) = B(\nu) \cos(2\pi\delta\nu) \quad (3.5.3)$$

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta \, d\nu \quad (3.5.4)$$

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\nu\delta \, d\delta \quad (3.5.5)$$

A relação (3.5.3) depende apenas da posição δ do espelho móvel e também do termo $B(\nu)$ que está associado ao espectro branco, ou seja, sem a presença da amostra e é a intensidade da fonte que é constante. Dessa maneira, todo o domínio espectral chega ao detector simultaneamente. Portanto, o feixe resultante que chega ao detector é dado pela integral $I(\delta)$ dado por (3.5.4), e essa expressão $I(\delta)$ é uma transformada de Fourier, de onde se tem a equação (3.5.5) que relaciona o interferograma ao espectro óptico ou, em outras palavras, o espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma.

Desde a década de 1980, os sistemas de amostragem ATR (reflexão total atenuada) resolveram muitos dos problemas de preparação de amostras. Na espectroscopia ATR, a radiação, sob certas condições, é refletida no interior de um material com elevado índice de refração (cristal de ATR) em contato direto com a amostra, a radiação penetra na amostra sob a forma de “onda evanescente”, cuja intensidade decai exponencialmente com a distância à superfície do cristal (alguns micrômetros).

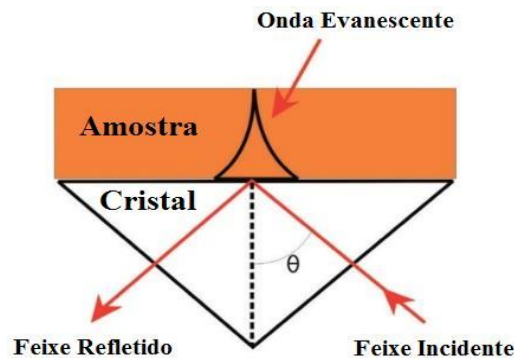


Figura 20 – Representação de um cristal no modo ATR em contato com a amostra. Adaptado de [72].

O princípio físico desse tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência e quando excede um determinado ângulo crítico a reflexão é completa. No ponto de reflexão (de acordo com observações experimentais) o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra. A radiação de penetração é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro. A técnica ATR tem grande utilidade para examinar materiais densos ou com alta absorção [72].

3.6. Difração de Raios X

A difração de raios X em cristais foi descoberta por Max von Laue por volta de 1912, quase 20 anos após a descoberta dos raios X pelo físico alemão Wilhelm Röntgen, em 1895, que assim os batizou, por possuírem uma natureza até então desconhecida. Max Von Laue descobriu que os raios X apresentam propriedades típicas de ondas como: polarização, interferência e difração, assim como a luz visível e qualquer onda eletromagnética. Além disso, ele descobriu que a forma da difração dos raios X por um cristal revela informações sobre a estrutura do mesmo, ou seja, como é o arranjo atômico no interior no material [73-75].

Atualmente, quando se trata de caracterização de materiais, essa técnica possibilita obter informações muito importantes referentes à rede cristalina, como: posições atômicas, grupo espacial, parâmetros de rede, presença de defeitos, estudo de equilíbrio de fases, medição de tamanho de partículas e análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes. Por meio da análise da radiação difratada, pode-se construir uma imagem da estrutura do cristal com as respectivas posições dos átomos e, até mesmo, acompanhar alterações da rede cristalina de um material quando sofre uma transição de fase. A condição para que ocorra interferência construtiva proposta por Bragg é:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.6.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, θ é o ângulo de incidência, d é a distância que separa os planos cristalográficos e n é um número inteiro, que representa a diferença de caminho dos raios X espalhados para os quais ocorrerá interferência

construtiva. Para $\lambda \gg d$, não haverá diferença de fase devido ao espalhamento e a intensidade espalhada não dependerá do ângulo θ de incidência. Daí a impossibilidade de obtenção da imagem da estrutura atômica de um objeto que possua ($d \sim 1 - 4\text{\AA}$) utilizando radiação no intervalo de comprimento de onda ópticos ($\lambda \sim 10^3\text{\AA}$), já que a produção desse tipo de imagem envolve interferência. Por outro lado, Raios X, elétrons e nêutrons, possuem $\lambda \sim 1\text{\AA}$ apresentam efeitos de interferência devido ao espalhamento por conjuntos de átomos, tornando-os adequados para o estudo de estruturas cristalinas.

Basicamente, quando os raios X são espalhados por um cristal, isso pode acontecer tanto de forma inelástica quanto elástica. Porém, é o espalhamento elástico, ou seja, sem mudanças no comprimento de onda, que determina o padrão de difração de raios X. A Figura 21 mostra como o fenômeno de difração de raios X acontece através de um grupo de planos cristalográficos.

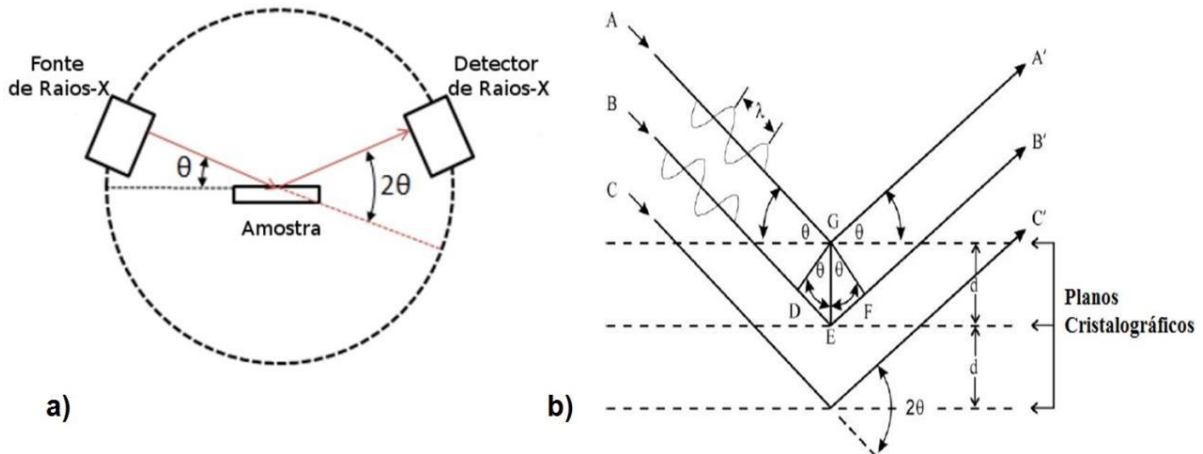


Figura 21 – Em, a) Representação de um difratômetro de raios X, destacando a direção do feixe incidente sobre a amostra e o feixe difratado. Em, b) uma representação do fenômeno de difração por planos cristalográficos [75].

A difração apresentada para os cristais, tal como mostrado na Figura 21, pode ser interpretada geometricamente como uma “reflexão da luz por um espelho plano”, que nesse caso seriam os planos cristalinos, já que o ângulo de incidência é igual ao ângulo difratado. O que difere os fenômenos de difração da reflexão especular, além da definição do ângulo de incidência, é que o primeiro ocorre devido à interferência de onda no interior do material somente para ângulos que satisfaçam a lei de Bragg e a intensidade do feixe incidente é muito maior que a intensidade do feixe difratado. Já a reflexão especular ocorre somente na superfície do material e o fenômeno independe do ângulo de incidência. Nesse sentido, cristalógrafos se referem às ondas difratadas como reflexões. A intensidade dos

raios X difratados depende da densidade de elétrons no caminho do feixe e de como os átomos estão distribuídos no espaço. Como um cristal possui vários planos cristalográficos, a densidade de elétrons varia no espaço ao longo do material e isso provoca diferentes intensidades dos raios X difratados [73-76].

Capítulo 4 : Metodologia - Descrição experimental

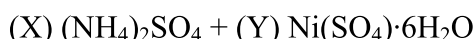
4.1. Síntese das soluções

Os cristais produzidos e analisados nesse trabalho foram obtidos a partir do preparo de soluções usando os reagentes que são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no preparo das soluções precursoras dos cristais.

Reagentes/pureza	Fórmula	Massa Molar (g/mol)
Sulfato de Amônio 99%	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132.14
Sulfato de Níquel Hexahidratado 98%	$\text{Ni}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262.85
Sulfato de Manganês Hidratado 98%	$\text{Mn}(\text{SO}_4)\cdot \text{H}_2\text{O}$	169.01
Cloreto de Césio 99.8%	CsCl	168.36
Sulfato de Magnésio Heptahidratado 98%	$\text{Mg}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246.48
Óxido de Neodímio 99%	Nd_2O_3	336.48
Nitrato de Prata 99.5%	AgNO_3	169.87
Dimetilurea 96.5%	$\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2$	88.108
Ácido Bórico 99.5%	H_3BO_3	61,83

Segue um exemplo do cálculo das proporções de cada reagente utilizado na preparação das soluções.



Massa molecular X ----- 2,5g

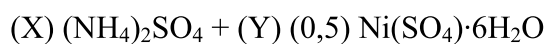
Massa molecular Y ----- M

Assim, a massa M em gramas do reagente Y necessária para a o preparo de uma solução para o crescimento de um cristal puro de Níquel, é dada por:

$$M = \frac{(2,5) \text{ Massa molecular Y}}{\text{Massa molecular X}}$$

Obtendo, assim, as proporções para sintetizar um cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dessa forma, obtêm-se as proporções dos reagentes para o preparo da solução para se sintetizar qualquer cristal puro.

A seguir, para preparar a solução dos cristais mistos, por exemplo: com a proporção de 50% de Níquel e Manganês, ou seja, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{(0.5)}\text{Mn}_{(0.5)}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para $x=0.5$.



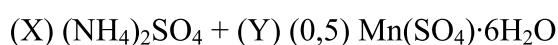
Massa molecular X ----- 2,5g

(0,5) Massa molecular Y ----- $M_{Níquel}$

Assim, a massa M em gramas do reagente Y necessária para a o preparo de uma solução para o crescimento de um cristal misto de Ni/Mn, é dada por:

$$M_{Níquel} = \frac{(0,5)(2,5) \text{ Massa molecular Y}}{\text{Massa molecular X}}$$

Da mesma forma para calcular a quantidade de Manganês.



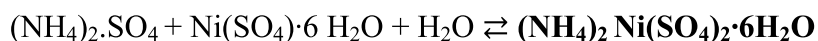
Massa molecular X ----- 2,5g

(0,5) Massa molecular Y ----- $M_{Manganês}$

$$M_{Manganês} = \frac{(0,5)(2,5) \text{ Massa molecular Y}}{\text{Massa molecular X}}$$

A seguir, temos uma representação esquemática das reações que ocorrem no crescimento de cada amostra.

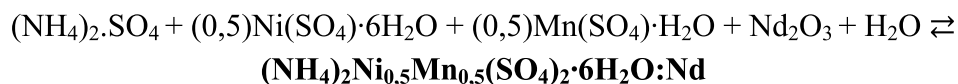
Amostra A: Cristal puro de Níquel.



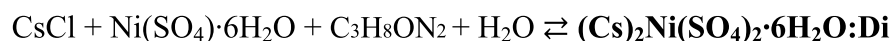
Amostra B: Cristal puro de Manganês.



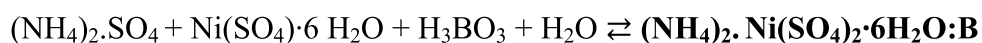
Amostra C: Cristal misto Ni/Mn dopado com Neodímio.



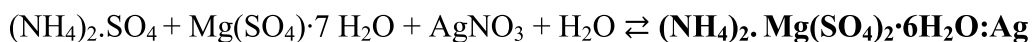
Amostra D: Cristal de Cs dopado com Dimetilurea (Di).



Amostra E: Cristal de Níquel dopado com Ácido Bórico.



Amostra F: Cristal puro de Magnésio dopado com Prata.



Na tabela a seguir, temos as massas medidas dos reagentes utilizados no preparo das soluções que foram usadas para sintetizar os cristais.

Tabela 2 – Massas dos reagentes medidas em gramas para cada amostra.

Amostra	NH ₄ SO ₄	Ni(SO ₄)	Mg(SO ₄)	Mn(SO ₄)	CsCl	(0,2g) de Nd ₂ O ₃ / (30ml) H ₂ SO ₄	C ₃ H ₈ ON ₂	H ₃ BO ₃	AgNO ₃
A	1.0040	1.9940	---	---	---	---	---		---
B	2.0010	---	---	2.5590	---	---	---		---
C	2.0000	1.9890	---	1.2780	---	3ml	---		---
D	---	9.0330	---	---	5.7860	---	0.8220		---
E	4.9988	9.9430						0.6142	---
F	5.0030	9.9431	---	---	---	---	---		0.2014
G	5.0003	---	9.3260	---	---	---	---		0.2004

Após as massas dos reagentes serem medidas, as soluções foram preparadas na forma de uma solução sólida diluída em (200ml) de água destilada e deionizada com pH igual a 7 e (18,2MΩ.cm⁻¹), para solubilizar os reagentes a solução foi aquecida à temperatura de 50°C com o auxílio de uma placa aquecedora e um agitador magnético por 1h, depois a solução foi filtrada em filtro de papel (14μm de poro, espessura de 205μm, gramatura 80g/m²) e levada para uma estufa com temperatura de (40,0±1,0)°C, onde ocorreu o processo de crescimento por evaporação lenta do solvente.

4.2. Espectroscopia de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

As análises das amostras produzidas nesse trabalho foram realizadas com o apoio do Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, no Laboratório de Espectrometria Atômica (ICP-OES e ICP-MS) (LABSPECTRO) situado no Centro Técnico Científico da PUC-Rio (CTC/PUC-Rio), sob a coordenação da Prof^a. Dra. Tatiana Dillenbourg Saint’Pierre, em um espectrômetro Perkin-Elmer de Plasma Acoplado Indutivamente a um espectrômetro de Massa, NexIon 300X, monitorando os isótopos Mn, Ni e Nd no modo padrão, o ICP-MS foi configurado com uma célula de colisão e reação (DRCII, PerkinElmer) empregado para minimizar as interferências isobáricas.

4.3. Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram feitas em um Microscópio Eletrônico Carl Zeiss (Field-Scanning Electron Microscópio, FEG-MEV, modelo SIGMA VP). Pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do CDTN, o microscópio foi acoplado a um Espectrômetro Dispersivo de Raios-X (XFlash 410-M, Bruker NanoGmbH) usando microanálise elementar, para detectar a presença dos elementos na estrutura cristalina das amostras estudadas.

4.4. Análises Termogravimétricas

A análise termogravimétrica de TG/DTG/DTA acoplado com FT-IR foi realizada no Centro de pesquisas em materiais CPEM-UFJF, sob a supervisão da Prof^ª. Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig e auxílio do aluno de Doutorado Victor Hugo de Oliveira, utilizando um calorímetro modelo STA 449 F3 Júpiter da NETZSCH, que pode operar junto com espectrômetro FT-IR modelo TENSOR 27 da BRUKER, adquiridos pelo contrato FINEP CT-Infra 01.14.0015.00, referência 0633/13, através do projeto 5-CIENMAT. As amostras não irradiadas foram trituradas usando um almofariz de cerâmica até ficarem na forma de pó com tamanho de grão da ordem de 80-100 μ m, com taxa de aquecimento de 10°C/min, cobrindo a faixa de temperatura de 50°C a 1000°C, em atmosfera inerte de nitrogênio N₂ e fluxo de 20ml/min. Essas medidas levaram em torno de 2,5 horas para serem realizadas. O acoplamento do calorímetro que faz as análises térmicas e o espectrômetro que analisa os gases provenientes da queima e degradação das amostras foi feito por meio de um módulo de acoplamento TGA da Bruker, que é resfriado constantemente com Nitrogênio e que fica a uma temperatura de 200°C, para resfriar os gases antes de chegarem ao espectrômetro.

4.5. Espectroscopia Raman e Espectroscopia na Região do Infravermelho no Modo ATR

Para as amostras sintetizadas na primeira etapa desse trabalho, os espectros Raman foram obtidos no laboratório do Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais (GE2M)- UFJF. Sob a supervisão Prof. Dr. Virgílio dos Anjos e o doutorando Cassiano Batesttin Costa. As coletas foram realizadas à temperatura ambiente no intervalo:

100-4000 cm^{-1} , com um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, e um laser *Melles Griot Argon* modelo 543-AP-01, sintonizado com laser em $\lambda = 514 \text{ nm}$, com potência nominal de 18 mW. O feixe de laser foi focado na amostra por um microscópio confocal Olympus BX41 com objetiva de 50x/0,75 e a radiação espalhada coletada pelo microscópio foi analisada em um Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) resfriado com nitrogênio líquido. O processo de aquisição e controle do espectrômetro foi realizado pelo software Labspec fornecido pelo fabricante do aparelho. Os espectros do infravermelho médio (MIR) e reflexão total atenuada (ATR) foram registrados no modo de absorção com um espectrofotômetro Bruker Vertex 70 FT-MIR variando de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Para as amostras sintetizadas na segunda etapa desse trabalho, os espectros Raman foram medidos no laboratório de Química da UFJF, os dados foram coletados à temperatura ambiente usando o espectrômetro Bruker Senterra Raman, com uma excitação $\lambda = 633 \text{ nm}$ de uma linha de laser He-Ne e uma potência de saída de 20mW, no intervalo: 100-4000 cm^{-1} . Todas as medidas de espectros Raman foram obtidas usando uma objetiva de ampliação de 50 \times (NA = 0,51) e para o tempo de aquisição de 40s.

Experimentos de micro FT-IR foram obtidos sob a supervisão da Prof^ª. Dra. Ingrid D. Barcelos, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS): As medições de micro FT-IR foram realizadas em um espectromicroscópio FT-IR (Cary 620, Agilent Technologies). Espectros de refletância de ponto único foram coletados na faixa de infravermelho médio (400-6000 cm^{-1}) usando uma fonte Global, com resolução espectral de 3 cm^{-1} , 64 varreduras acumuladas, leitura de sinal por detector MCT-100 μm e objetiva 25x (ponto de $\sim 420 \times 420 \mu\text{m}^2$).

4.6. Análises Usando Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas usando pelo método de pó, realizadas no Laboratório de Difração de raios X, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-UFV, sob a supervisão do Prof. Dr. Sukarno Olavo Ferreira, em um difratômetro Bruker D8-Discover utilizando fonte de radiação de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Capítulo 5 : Resultados e Discussões

5.1. Crescimento dos Cristais

Os cristais foram crescidos por meio do método de evaporação lenta do solvente com a solução mantida estática em uma estufa, à temperatura constante de 40°C. Nesse processo de crescimento de cristais, a evaporação do solvente provoca a redução do volume da solução levando da situação de solução saturada para a situação de solução supersaturada, a evaporação do solvente, que no nosso caso é a água deionizada, é controlada por um orifício (~ 0,5cm) feito no filme plástico utilizado para cobrir o béquer.

A seguir, na Figura 22, temos imagens dos cristais obtidos, obedecendo à composição de cada amostra descrita no Capítulo 4, seção 4.1.

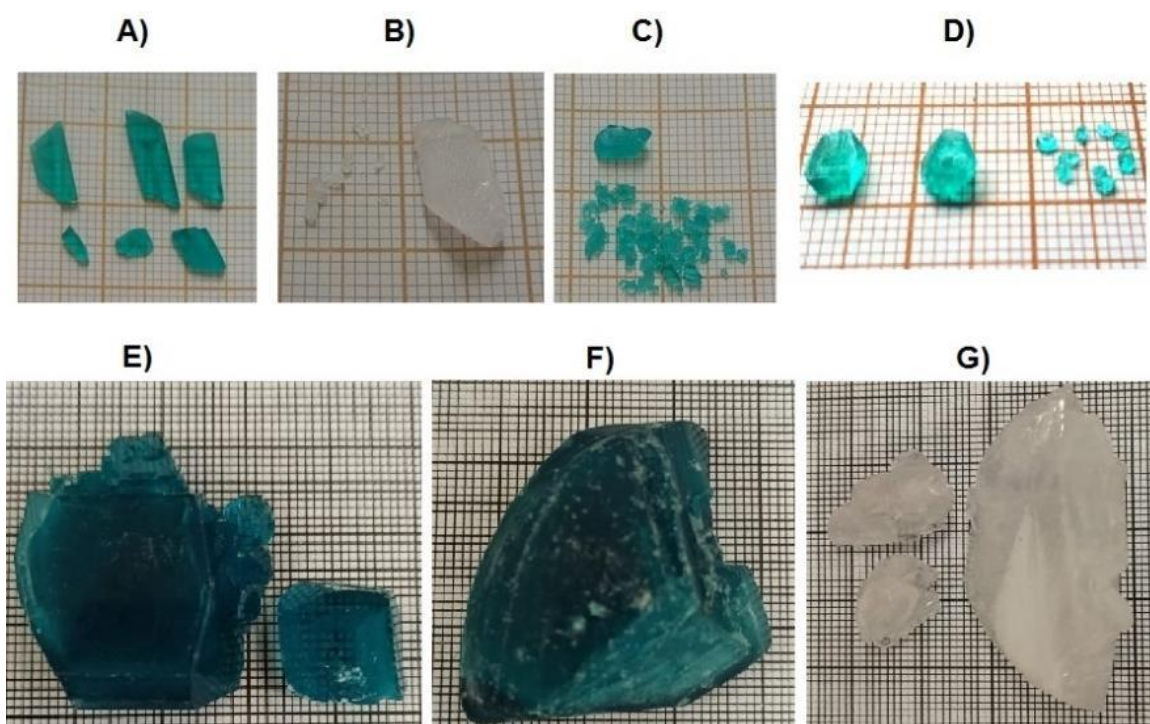


Figura 22 – Imagem de alguns cristais obtidos pelo método de crescimento de cristais por solução: (A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ANiSH); (B) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AMnSH); (C) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$ (ANiMnSH:Nd); (D) $(\text{Cs})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$ (CsNiSH:Di); (E) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$ (ANiSH:B); (F) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ (ANiSH:Ag); (G) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ (AMgSH:Ag). Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cristais ANiSH, AMnSH e ANiMnSH:Nd, cresceram dentro da solução preparada em um tempo médio de 35 dias após serem colocadas na estufa para evaporação do lenta do solvente, já os cristais CsNiSH:Di, ANiSH:B, ANiSH:Ag e AMgSH:Ag, cresceram na solução em um tempo médio 20 dias, após serem colocadas na estufa. Os

cristais que contêm Níquel em sua composição possuem uma coloração verde, enquanto os cristais com Manganês e Magnésio possuem uma tonalidade esbranquiçada, como mostrado na Figura 22.

5.2. Análises Químicas via EDS e ICP-MS

Como uma análise química inicial e qualitativa, a fim de identificar os componentes presentes nos cristais, medidas de EDS foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura, para as amostras A, B, C e D, na forma de pó. As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura possuem ampliação de 230x a 2000x, como mostrado na Figura 23.

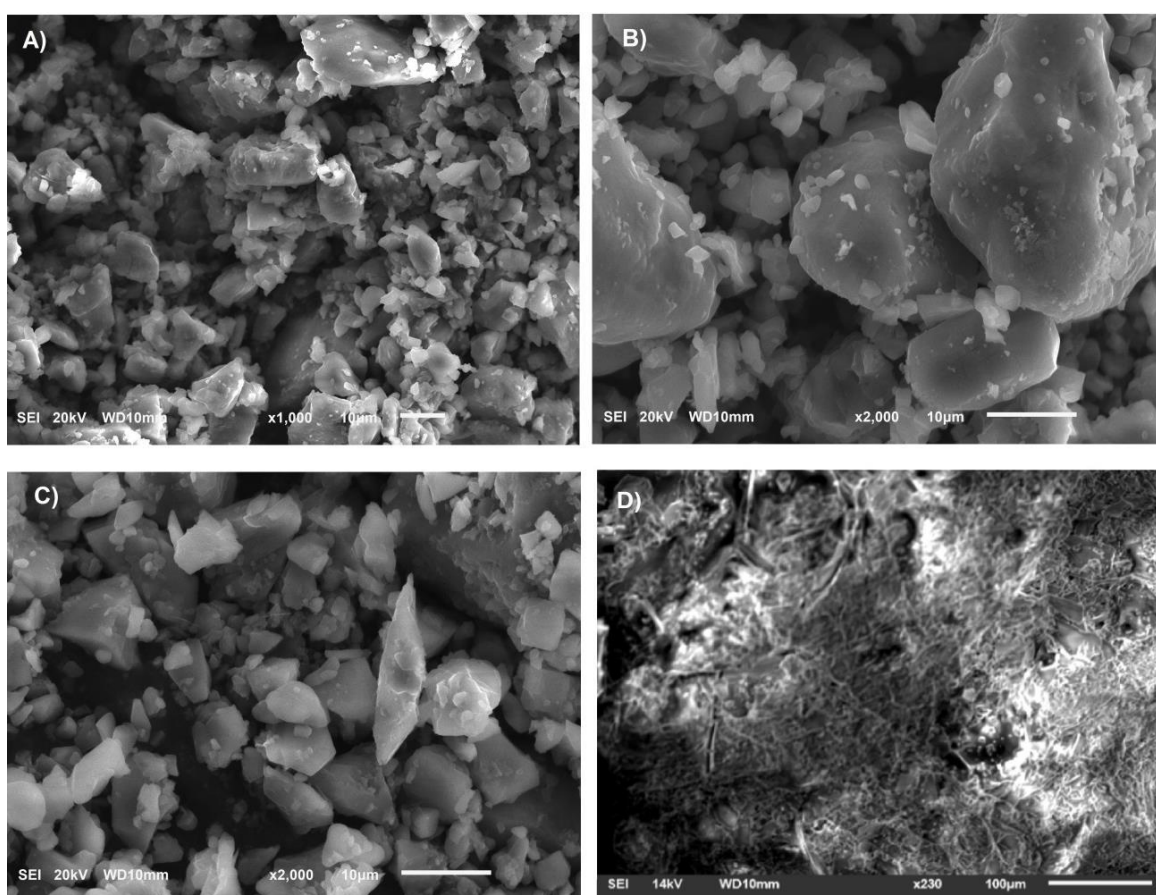


Figura 23 – Imagens obtidas no MEV, nas quais foram realizadas as análises químicas EDS das amostras na forma de pó. Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os componentes presentes na estrutura cristalina foram identificados nos cristais puros, exceto, na amostra C, o Neodímio e o Manganês que estavam presentes no cristal misto, devido ao fato de que as concentrações desses elementos estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, como mostrado na Figura 24, na qual não aparecem os

picos referentes ao Mn e Nd no espectro EDS. A presença do C nos espectros da Figura 24, referem-se à presença do material que compõe a fita dupla face usada para fixar o pó de cristal no substrato dentro da câmara de vácuo dentro do equipamento usado nas medições.

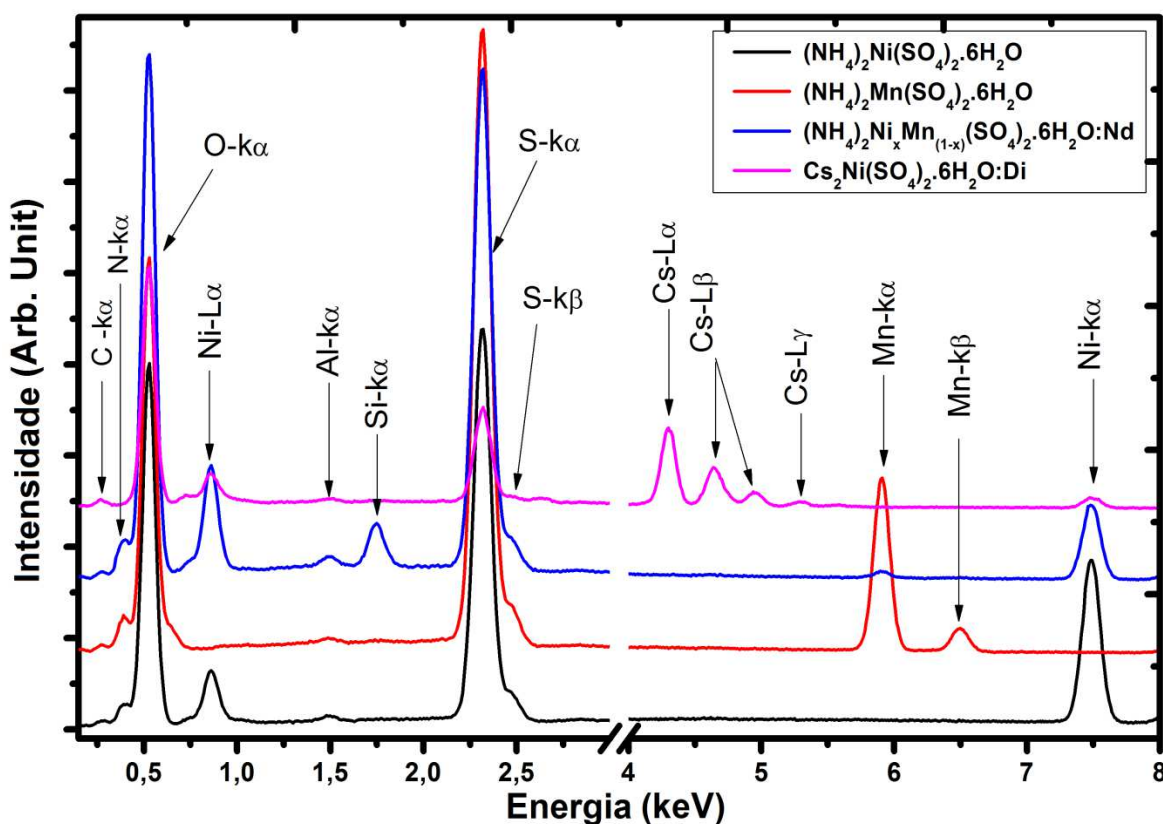


Figura 24 – Espectro EDS dos cristais, destacando os picos referentes aos raios X característicos dos elementos, foram detectados S, N, O, Ni, Mn, os picos de Al, Si pertencem a fita utilizada para fixar a amostra no porta amostra, foram detectados Cs, S, N, O, Ni, e o C pertencente ao dopante Dimetilurea ($C_3H_8ON_2$). Fonte: Elaborado pelo autor.

Para detectar a pequena porcentagem de Neodímio e Manganês na amostra C, foram realizadas medidas ICP-MS nas amostras A, B e C para estabelecer uma relação entre o percentual de cada elemento. A partir dos dados apresentados na Tabela 3, foi possível observar a pequena porcentagem de manganês na rede do cristal misto ANiMnSH:Nd, embora tenha sido calculada em 50% a partir da relação estequiométrica para a preparação da solução para o crescimento do cristal misto de Ni/Mn. As quantidades de amostra utilizadas para análise ICP-OES estão indicadas na coluna Mc (massa de cristal) da Tabela 3. Após a pesagem, as amostras foram totalmente diluídas em uma solução contendo água deionizada e ácido nítrico (HNO_3 , 75%). Os resultados desse procedimento são apresentados na Tabela 3, para os elementos Ni, Mn e Nd, em que os dados estão expressos como massa de elemento por grama de cristal na coluna 2 e convertidos em percentual na coluna 3.

Tabela 3 – Medidas ICP-MS das razões Ni, Mn e Nd nas amostras estudadas.

Amostras	Massa(g)	Medida via ICP-MS (mg/kg)			Medida convertida em (%)		
		Ni	Mn	Nd	Ni	Mn	Nd
ANiSH	0.0295	104671	---	---	100	---	---
AMnSH	0.0294	---	120934	---	---	100	---
ANiMnSH:Nd	0.0655	109212	4453	24.5	96.06	3.92	0.02

As proporções medidas para os elementos Ni, Mn e Nd, presentes nos cristais obtidos com a técnica de crescimento por solução com evaporação lenta do solvente, mostraram que, para a temperatura de crescimento de 40°C, a ocupação de Ni na estrutura cristalina foi maior que as ocupações dos elementos de Mn e Nd, estes podem estar ocupando sítios intersticiais na rede.

No que diz respeito à ocupação dos metais de transição na rede cristalina, resultados similares, foram reportados por Zhuang *et al.* [26], que obteve um cristal com uma proporção de 0,1:0,9 de Co/Ni em uma solução que foi preparada para ser de 0,3:1 Co/Ni, ou seja, introduzindo um excesso de Co, e ainda assim a sua proporção foi menor. Isso também foi relatado nos trabalhos realizados por outros autores [43, 44], que obtiveram cristais mistos de K com Zn e Mn, Zn e V, respectivamente, em que a proporção de Mn e V, medida em espectrômetro de emissão atômica, foram menores que as introduzidas na solução.

O fato de o íon Ni^{2+} possuir um raio iônico (0,69Å) menor que o íon Mn^{2+} (0,83Å), como reportado por He *et al.* [27], seria este, um possível motivo para que os cristais que contenham Ni tenham uma maior facilidade de acomodação na rede cristalina. Podemos acrescentar ainda o fato de que o Ni^{2+} possui maior afinidade eletrônica que o Mn^{2+} , embora o Ni^{2+} possa ser substituído, em alguns momentos, pelo íon Mn^{2+} e ambos formam complexos hidratados $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ alternadamente na estrutura cristalina.

5.3. Análises Térmicas Acopladas com Espectro FT-IR dos Gases Liberados

As análises termogravimétricas possibilitaram um estudo quantitativo e também qualitativo a respeito de todas as etapas dos processos de degradação dos cristais. Em todas as amostras citadas na seção 5.1, foram realizadas medidas térmicas TG/DTA acopladas com FT-IR, com taxa de aquecimento de 10°C/min, cobrindo a faixa de temperatura de 50°C a 1000°C, em atmosfera de nitrogênio N₂. Essas amostras foram pulverizadas manualmente em almofariz de cerâmica, para cada medida, foram utilizados quantidades de ~10 miligramas de amostra medidas em uma balança de precisão.

Nas Figuras 25-27, são mostradas as curvas TG/DTA para os cristais puros de Níquel e Manganês e para o cristal misto dopado com Neodímio, respectivamente, onde podem ser observadas todas as etapas de degradação dos cristais. Acompanhando essas figuras, temos as Tabelas 4-6, apresentando uma descrição detalhada dos valores teóricos dos percentuais das perdas de massa dos cristais, em comparação com os valores obtidos experimentalmente para as reações químicas que ocorrem durante cada etapa de degradação dos cristais. Para cada uma dessas etapas, podem ser observadas as perdas percentuais de massa das amostras em função do aumento controlado da temperatura, onde em cada degrau na curva da perda de massa, corresponde a um tipo de molécula desprendida da amostra sob a forma de um gás, que foi detectado no sistema FT-IR acoplado ao sistema de análises térmicas.

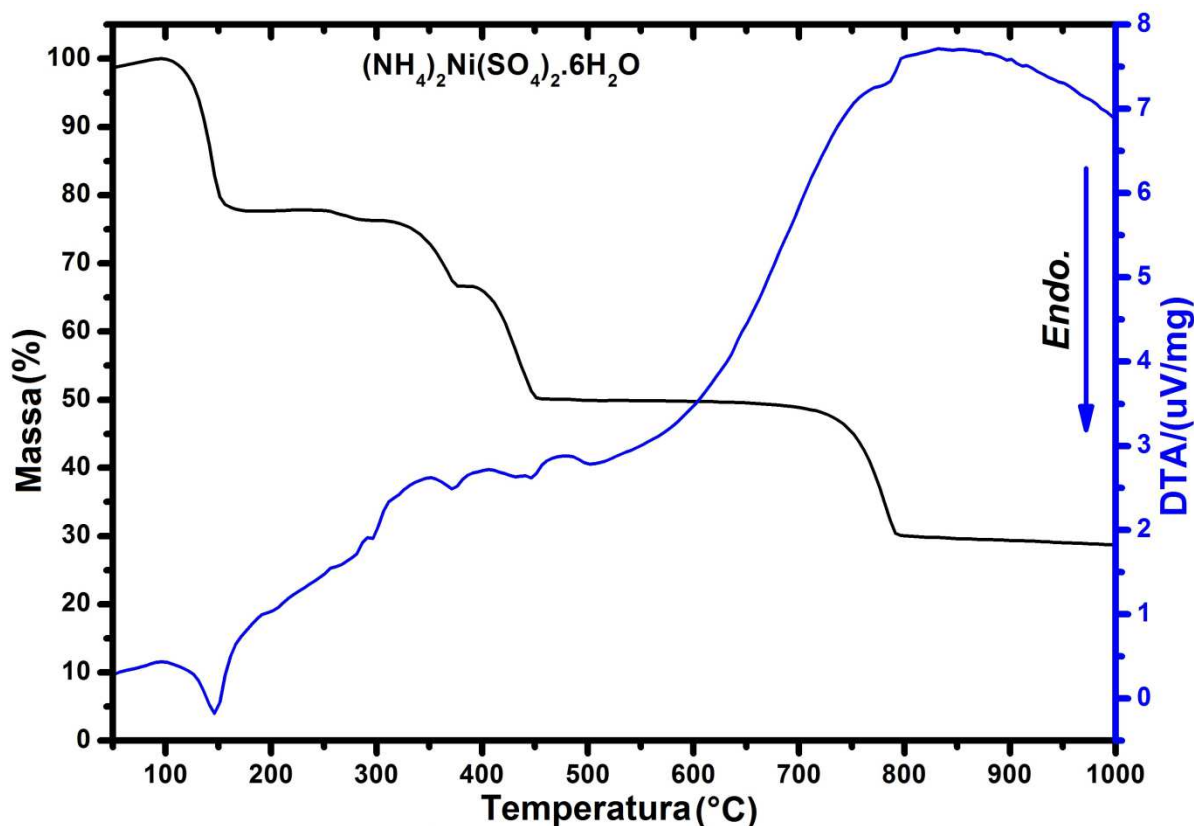


Figura 25 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sólido) + $\uparrow 5\text{H}_2\text{O}$ (gás)			$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ (sólido) + $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ (gás) + $\uparrow 2(\text{NH}_3)$ (gás)		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
96-236	22.80	22.17	236-386	13.18	11.19
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{Ni}(\text{SO}_4)\text{O}_2$ (sólido) + $\uparrow \text{SO}$ (gás) + $\uparrow 1/2\text{O}_2$ (gás)			NiO_3 (sólido) + $\uparrow \text{SO}_2$ (gás) + $\uparrow 1/2\text{O}_2$ (gás)		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
386-471	16.21	16.57	571-821	20.26	19.90
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
NiO_3 (sólido)			>821	27.55	29.83

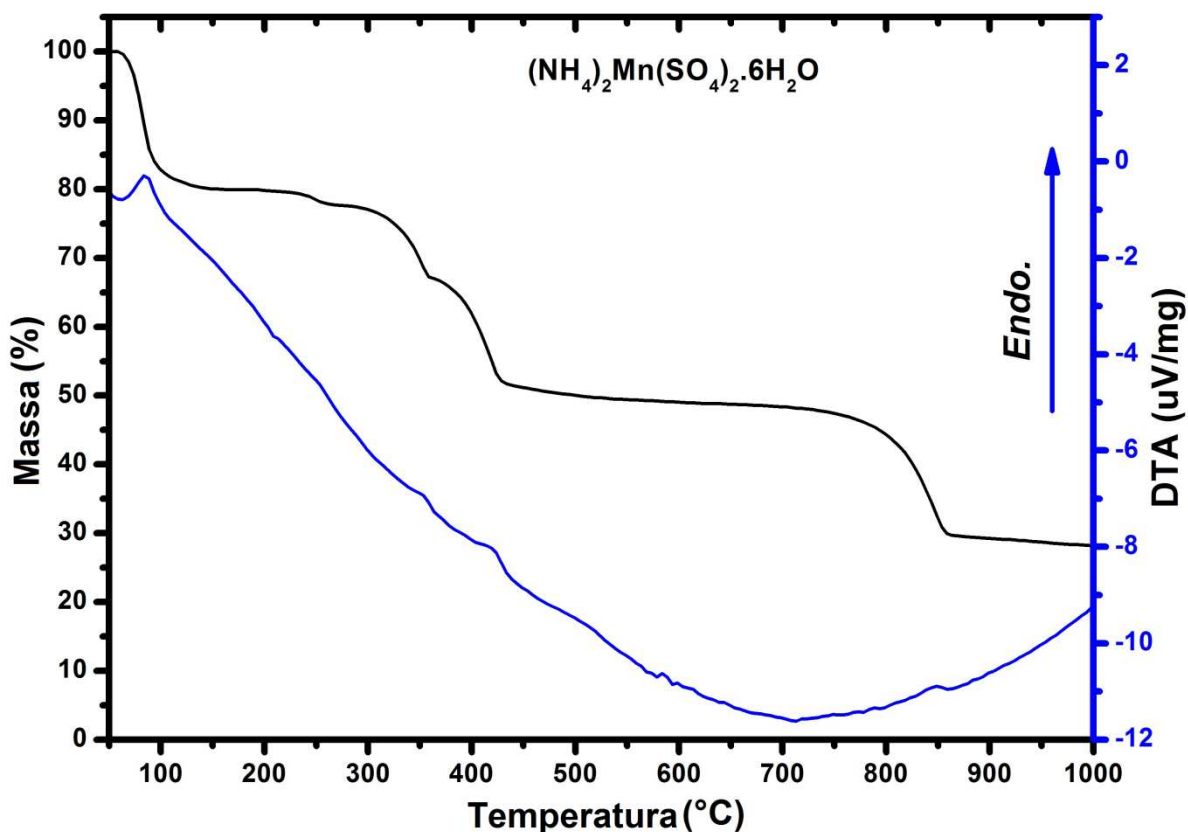


Figura 26 – Curvas TG/DTA mostrando o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra B) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sólido) + $\uparrow 5\text{H}_2\text{O}$ (gás)			$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (sólido) + $\uparrow \text{H}_2\text{O}$ (gás) + $\uparrow 2(\text{NH}_3)$ (gás)		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
58-193	23.02	20.09	193-363	13.30	12.90
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{Mn}(\text{SO}_4)\text{O}_2$ (sólido) + $\uparrow \text{SO}$ (gás) + $\uparrow 1/2\text{O}_2$ (gás)			MnO_3 (sólido) + $\uparrow \text{SO}_2$ (gás) + $\uparrow 1/2\text{O}_2$ (gás)		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
363-593	16.37	17.77	603-980	20.45	20.27
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
MnO_3 (sólido)			>980	26.86	28.35

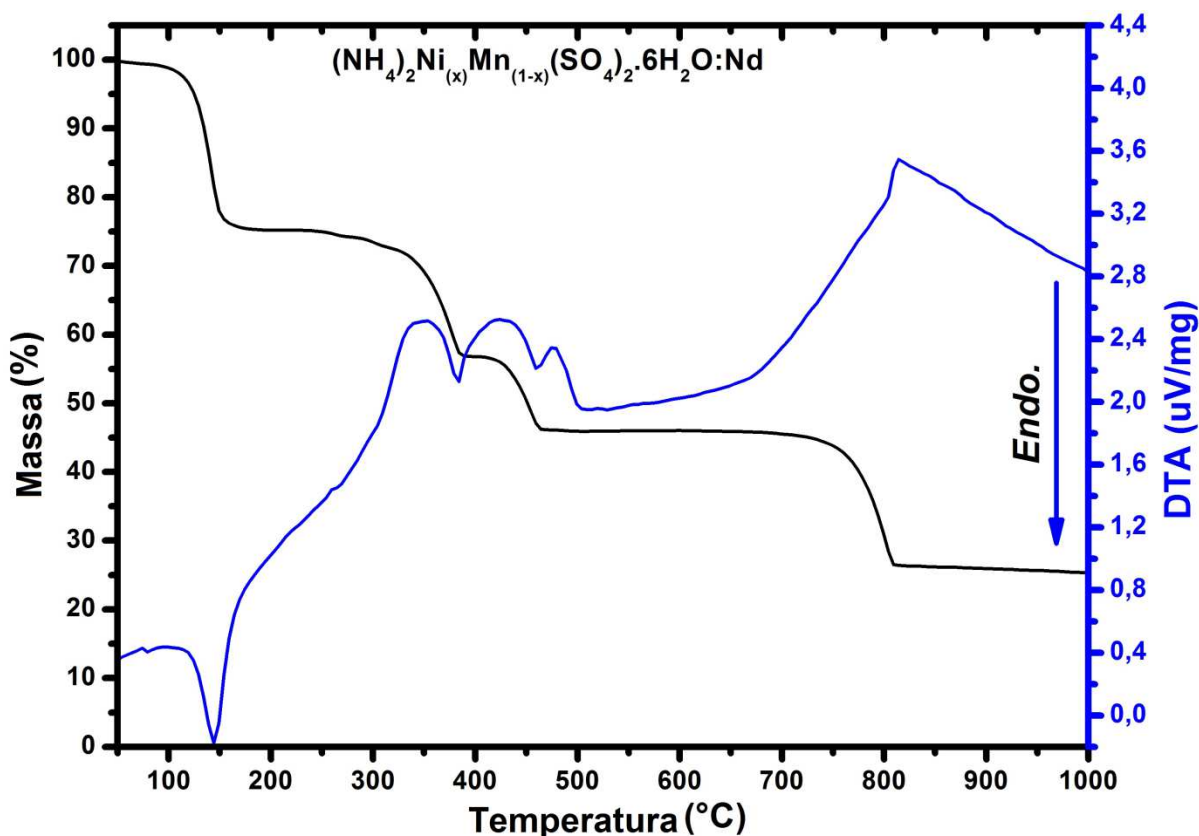


Figura 27 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra C) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Nd}(\text{sólido})$ + $\uparrow 5\text{H}_2\text{O}(\text{gás})$			$\text{NiMn}(\text{SO}_4+\text{SO}_3)\text{Nd}(\text{sólido})$ + $\uparrow \text{H}_2\text{O}(\text{gás}) + \uparrow 2(\text{NH}_3)(\text{gás}) + 1/2\text{O}_2(\text{gás})$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Ideal(%)	Temp(°C)	Exp.(%)
97-209	22.81	24.77	209-404	17.22	18.46
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{NiMnSO}_4\text{NdO}(\text{sólido}) + \uparrow \text{SO}(\text{gás}) + \uparrow 1/2\text{O}_2(\text{gás})$			$\text{NiMnNdO}_2(\text{sólido}) + \uparrow \text{SO}_2(\text{gás}) + \uparrow 1/2\text{O}_2(\text{gás})$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Ideal(%)	Temp(°C)	Exp.(%)
404-574	16.20	10.75	574-859	20.27	19.88
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
$\text{NiMnNdO}_3(\text{sólido})$			>859	23.50	26.14

Pode ser notado nas curvas DTA das Figuras 25, 26 e 27, que cada perda de massa é acompanhada por um pico endotérmico. O primeiro pico endotérmico **DTA** aparece

durante a desidratação, na faixa de temperatura de 60-180°C, logo em seguida, esses cristais transformam-se em outra fase cristalina, formando um anidro, que é conhecido como fase langbeinita $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$, onde $(\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn})$. O segundo, terceiro e quarto picos endotérmicos nas curvas DTA, referentes à decomposição das moléculas de NH_4 em NH_3 e da molécula SO_4 em SO e $1/2\text{O}_2$, na faixa de temperatura de 240-470°C. O quinto pico endotérmico nas curvas DTA, referentes à decomposição da molécula SO_4 em SO_2 , na faixa de temperatura de 750-870°C.

Tabela 7 – Dados das temperaturas iniciais de desidratação e picos DTA de cada etapa, para as amostras A, B e C.

	Amostra	Início da desidratação °C	Posição dos Picos DTA °C
A	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96	146; 296; 371; 446; 780
B	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58	84; 254; 353; 420; 848
C	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$	98	144; 259; 380; 459; 804

Analisando esses processos de degradação desses cristais, observa-se que, no intervalo de temperatura entre 55-235°C, as amostras (A, B e C) sofreram uma perda de massa que é devido à sua desidratação e que corresponde a um percentual de aproximadamente 20% a 25%, essa é a massa de cinco moléculas de H_2O dos complexos octaédricos $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$, presentes na estrutura dos cristais. A segunda etapa de degradação ocorre aproximadamente entre 190-404°C, as amostras sofrem uma perda de aproximadamente 11% a 18%, correspondente à perda de duas moléculas de amônia NH_3 e uma molécula de H_2O , além disso, a amostra C teve um comportamento diferenciado, tendo ainda uma perda de $1/2\text{O}_2$. Nas duas últimas etapas, ocorrem perdas de um monóxido de enxofre SO e $1/2\text{O}_2$ entre 360-590°C que equivalem a aproximadamente 10% a 17% e um dióxido de enxofre SO_2 e oxigênio $1/2\text{O}_2$ gasoso, entre 570-890°C que equivale a aproximadamente 18% a 19%. O resultado final, de todo o processo de degradação, resulta em aproximadamente de 26% a 29% a massa total das amostras, esse resíduo final corresponde a um trióxido de Níquel- NiO_3 na amostra A, na amostra B, tem-se um trióxido de Manganês- MnO_3 e na amostra C temos um misto de óxido de Níquel/Manganês/Neodímio- NiMnNdO_2 , para essa amostra obtivemos uma ganho de 2°C na temperatura inicial de desidratação, quando comparado com a amostra A.

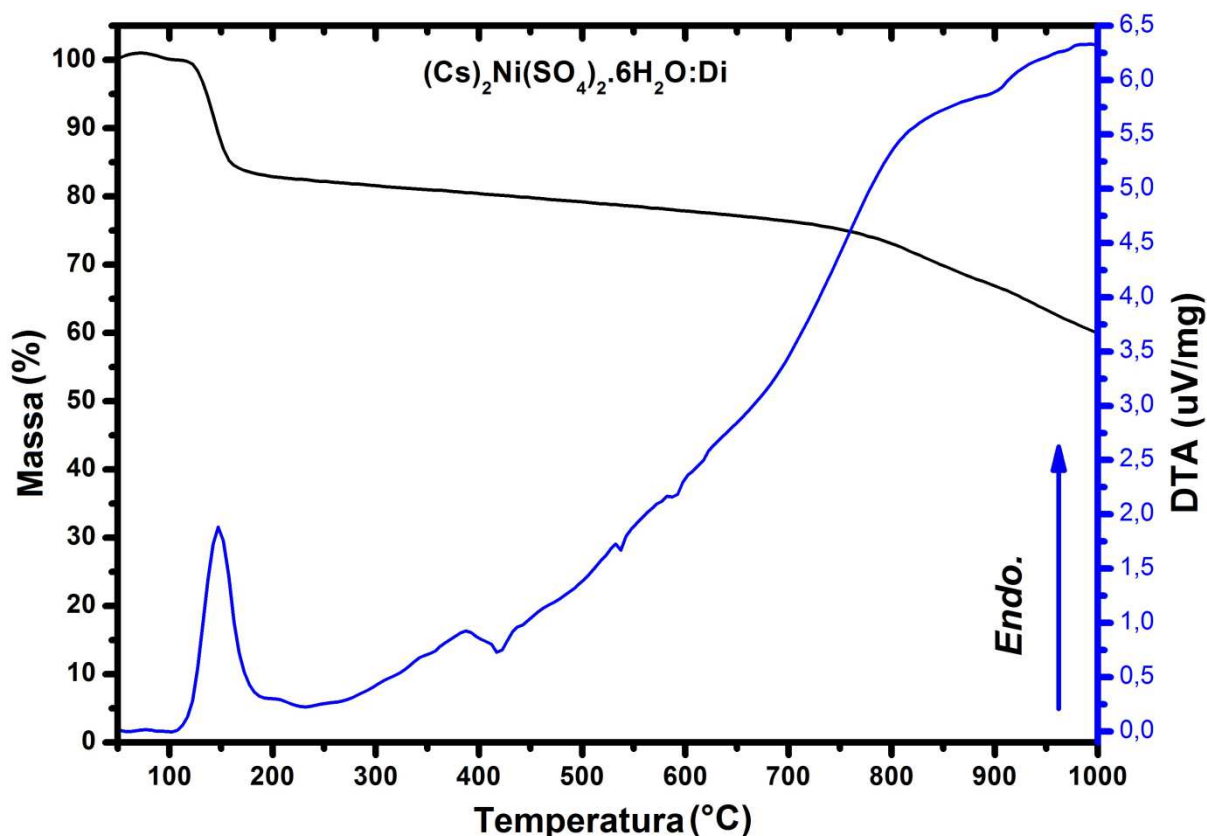


Figura 28 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra D) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$.

1° Perda de massa				
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2)_{(\text{sólido})} + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{gás})}$				
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)		
115-230	17.87	17.42		
2° Perda de massa				
$\text{Cs}_2\text{NiCO}_{(\text{sólido})} + (\text{SO}_4)_{(\text{sólido})} + \uparrow (\text{H}_8\text{N}_2)_{(\text{gás})} + \uparrow (1/2)\text{CO}_2_{(\text{gás})} + \uparrow \text{SO}_2_{(\text{gás})} + \uparrow 1/2\text{O}_2_{(\text{gás})}$				
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)		
230-1000	23.17	22.42		
Massa Residual		Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4):\text{OC}_{(\text{sólido})}$		>1000	58.96	60,16

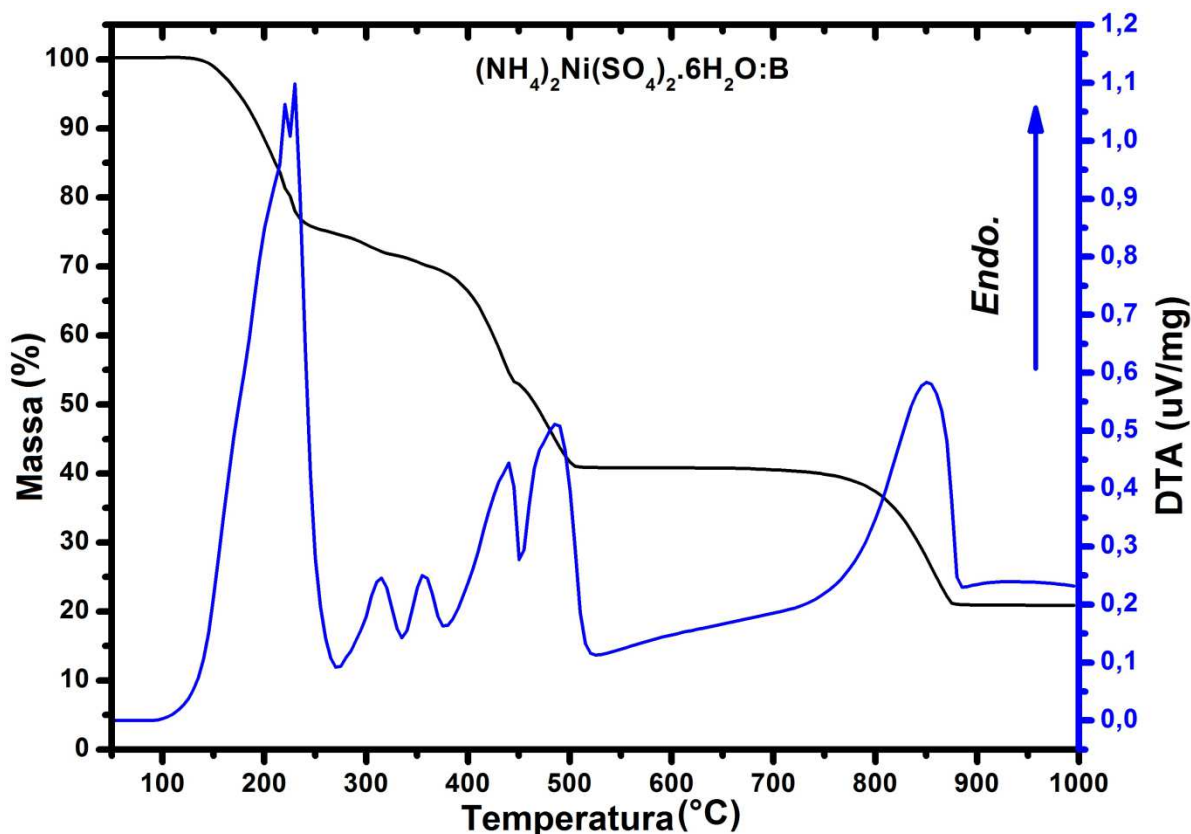


Figura 29 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra E) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_3\text{BO}_3)_{(\text{sólido})} + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{gás})}$			$\text{Ni}(\text{SO}_4 + \text{SO}_3) \cdot \text{B}_{(\text{sólido})} + \uparrow 2(\text{NH}_3)_{(\text{gás})}$ $+ (2\text{O}_2 + 3\text{H})_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
135-238	23.66	23.43	240-445	22.57	23.14
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{Ni}(\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2) \cdot \text{B}_{(\text{sólido})} + \uparrow \text{SO}_{(\text{gás})} + \uparrow 1/2\text{O}_2_{(\text{gás})}$			$\text{NiO}_2\text{B}_{(\text{sólido})} + \uparrow \text{SO}_2_{(\text{gás})} + \uparrow 1/2\text{O}_2_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
445-506	14.02	12.34	645-880	17.52	19.82
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
$\text{NiO}_2\text{B}_{(\text{sólido})}$			>902	22.23	20.90

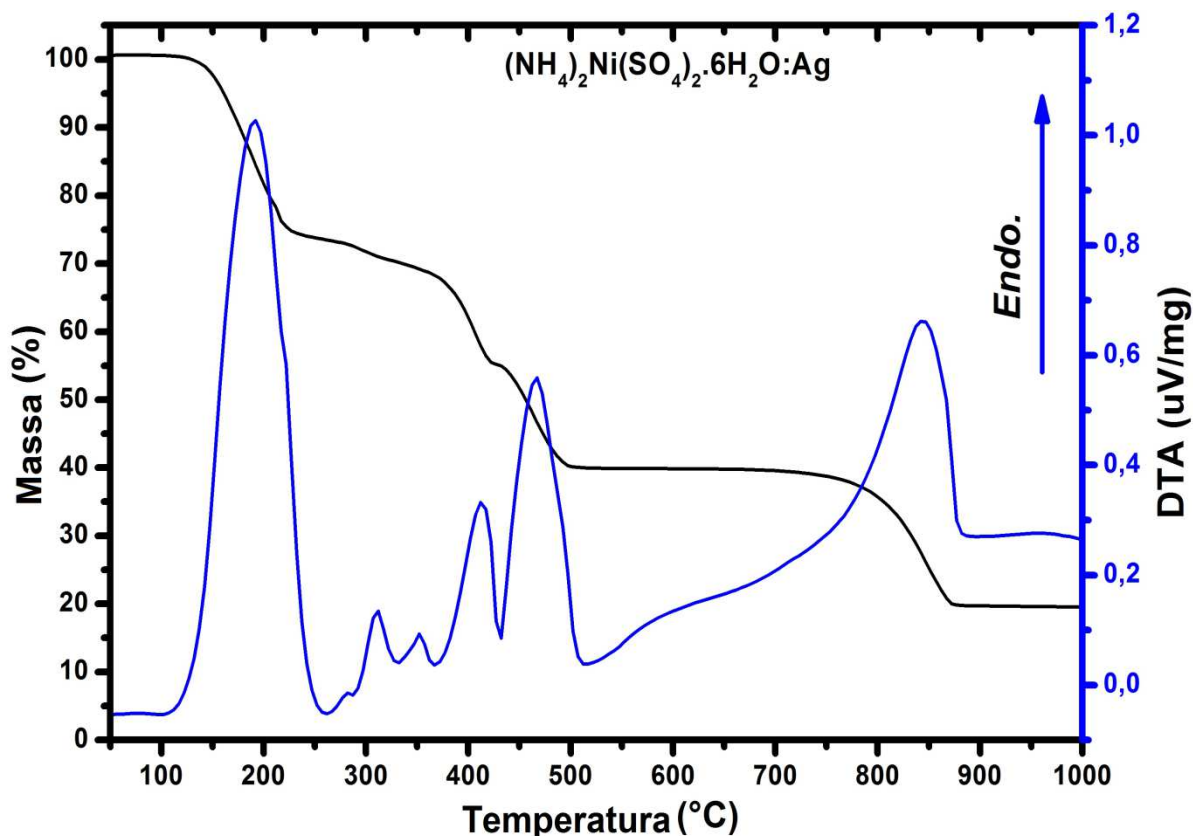


Figura 30 – Curvas TG/DTA para o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra F) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{AgO}_3)_{(\text{sólido})} + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{gás})} + \uparrow \text{N}_{(\text{gás})}$			$\text{Ni}(\text{SO}_4)_2:(\text{Ag})_{(\text{sólido})} + \uparrow 2(\text{NH}_3)_{(\text{gás})} + \uparrow (\text{O}_3 + 2\text{H})_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
132-225	24.28	24.72	246-421	16.72	18.42
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{Ni}(\text{SO}_4)\text{O}(\text{Ag})_{(\text{sólido})} + \uparrow \text{SO}_{(\text{gás})} + \uparrow \text{O}_2_{(\text{gás})}$			$\text{NiOAg}_{(\text{sólido})} + \uparrow \text{SO}_2_{(\text{gás})} + \uparrow \text{O}_2_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
432-500	15.92	14.73	520-890	19.10	20.12
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
$\text{NiOAg}_{(\text{sólido})}$			>900	23.98	20.02

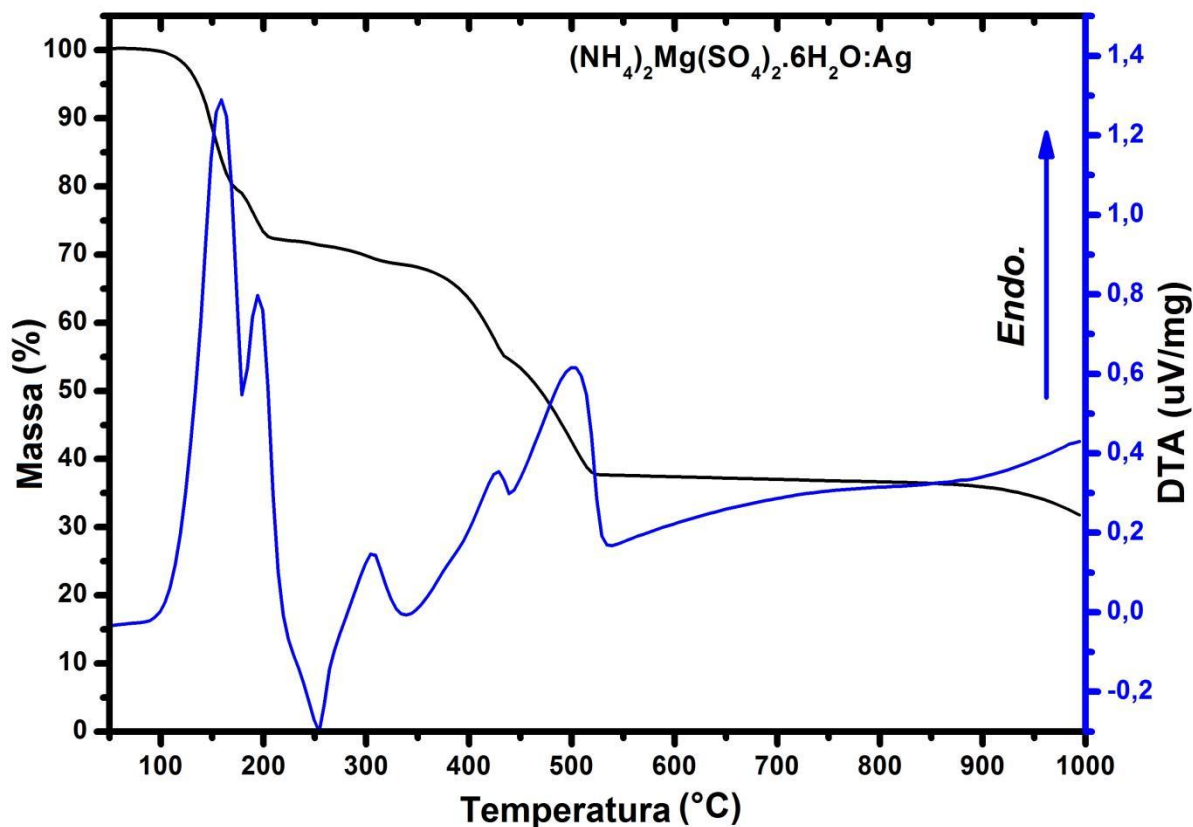


Figura 31 – Curvas TG/DTA mostrando o percentual de perda de massa juntamente com os picos endotérmicos da variação de temperatura envolvida em cada etapa de degradação do cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Descrição da reação química dos gases liberados em cada estágio de degradação da amostra G) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$.

1° Perda de massa			2° Perda de massa		
$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{AgO}_2)_{(\text{sólido})} + \uparrow 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{gás})} + \uparrow \text{N}_{(\text{gás})} + 1/2\text{O}_2_{(\text{gás})}$			$\text{Mg}(\text{SO}_4 + \text{SO}_3)\text{Ag}_{(\text{sólido})} + \uparrow 2(\text{NH}_3)_{(\text{gás})} + \uparrow (\text{O}_2 + 2\text{H})_{(\text{gás})} + \uparrow 1/2\text{O}_2_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
94-202	26.03	27.16	205-435	17.35	17.42
3° Perda de massa			4° Perda de massa		
$\text{MgSO}_4\text{Ag}_{(\text{sólido})} + \uparrow \text{SO}_{(\text{gás})} + \uparrow \text{O}_2_{(\text{gás})}$			$\text{MgAg}_{(2/3)}\text{SO}_4_{(\text{sólido})} + \uparrow (1/3)\text{SO}_4_{(\text{gás})}$		
Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)	Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
435-530	15.09	17.23	545-1000	6.03	5.84
Massa Residual			Temp(°C)	Ideal(%)	Exp.(%)
$\text{Mg}(2/3)\text{SO}_4\text{Ag}$			>859	36.50	31.78

Pode ser notado na curva DTA das Figuras 28, que cada perda de massa é acompanhada por picos endotérmicos. A mostra D - $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$, possui um comportamento térmico bastante diferenciado das demais amostras. O primeiro pico endotérmico DTA aparece durante a desidratação, na faixa de temperatura de 105-190°C, logo em seguida, esse cristal transforma-se em outra fase cristalina, formando um anidro, que é conhecido como fase kieserite $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$. Em seguida, na faixa de temperatura de 350-1000°C, aparecem quatro picos endotérmicos na curva DTA, referentes à decomposição das moléculas de $\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2$ e da molécula SO_4 , como descrito na Tabela 8.

Para as amostras E, F e G, as curvas DTA das Figuras 29, 30 e 31, apresentam dois picos endotérmicos DTA, durante a desidratação, na faixa de temperatura de 100-270°C, esses cristais também se adquirem a fase cristalina anidra langbeinita $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2:\text{X}$, onde $(\text{X} = \text{B}, \text{Ag})$. Em seguida, a faixa de temperatura de 250-540°C, aparecem quatro picos endotérmicos nas curvas DTA, referentes à decomposição das moléculas de NH_4 , H_3BO_3 e AgNO_3 e de uma molécula SO_4 em SO e O_2 . Na última etapa de degradação, na faixa de temperatura de 745-890°C, surge um pico endotérmico nas curvas DTA das amostras E-F, referentes à decomposição da molécula SO_4 em SO_2 e $1/2\text{O}_2$. Entretanto, para a amostra G, a decomposição da molécula SO_4 , começa a ter início a partir da temperatura de 890°C indo até 1000°C decompondo apenas 1/3 das moléculas de SO_4 .

Tabela 12 – Dados das temperaturas iniciais de desidratação e picos DTA de cada etapa, para as amostras D, E, F e G.

Amostra		Início da desidratação °C	Posição dos Picos DTA °C
D	$(\text{Cs})_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$	115	147; 386; 532; 820; 945
E	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$	135	220; 229; 314; 355; 440; 485; 850
F	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$	132	190; 310; 350; 410; 466; 845
G	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$	94	158; 193; 306; 427; 502

Comparando o ganho de temperatura inicial de degradação, temos um ganho de 3°C na amostra D, em relação ao cristal puro que é de 112°C estudado por Rudneva *et al.* [34]. Nas amostras E-F, os ganhos de temperaturas foram de 39°C e 36°C, respectivamente, enquanto que a temperatura de desidratação do cristal puro (amostra A) é

de 96°C. Na amostra G, o ganho na temperatura foi de 24°C comparado com o cristal puro similar que é de 70°C, reportado por Souamti *et al.* [55].

Analisando os processos de degradação das amostras D, E, F e G, mostrados nas Figuras 28, 29, 30 e 31, no intervalo de temperatura entre 110-230°C, as amostras sofreram uma perda de massa de aproximadamente 17% a 26%, correspondente à massa de cinco moléculas de H₂O, presentes na estrutura dos cristais. A amostra D possui somente duas etapas de degradação, a segunda etapa ocorre entre 350-1000°C e corresponde a decomposição das moléculas SO₄ e C₃H₈ON₂, 190-404°C. Para as demais amostras E, F e G, a segunda etapa de degradação equivale a aproximadamente 16% a 23% e ocorre entre 240-506°C, essa decomposição correspondente à perda de duas moléculas de amônia NH₃, uma molécula de H₂O e um dióxido de enxofre SO₂. A última etapa de degradação, ocorre na faixa de temperatura de 520-890°C para as amostras E-F, decorrentes da decomposição da molécula SO₄, equivalente a 17% -19%. Já a amostra G sofre uma degradação parcial da molécula SO₄, correspondendo a aproximadamente 6%. O resíduo final das perdas de massas nas amostras D, E, F e G resulta em Cs₂NiSO₄:CO, NiO₂B, NiOAg e MgAg(2/3)SO₄, respectivamente.

A seguir, são apresentados resultados complementares que serviram para compreender melhor as etapas de degradação das amostras A, B e C. Foram realizadas as análises dos gases envolvidos (EGA) em cada etapa do processo de degradação através da técnica FTIR acoplada às análises térmicas. Essa técnica permitiu a identificação dos gases liberados pelas amostras em cada estágio do processo de degradação que aconteceu dentro do sistema do analisador térmico simultâneo. Os gases liberados foram direcionados para o espectrofotômetro do sistema FT-IR e os espectros de absorção de FT-IR desses gases são mostrados na Figura 32, em que regiões destacadas representam as bandas de absorção dos grupos moleculares SO₃ e NH₃.

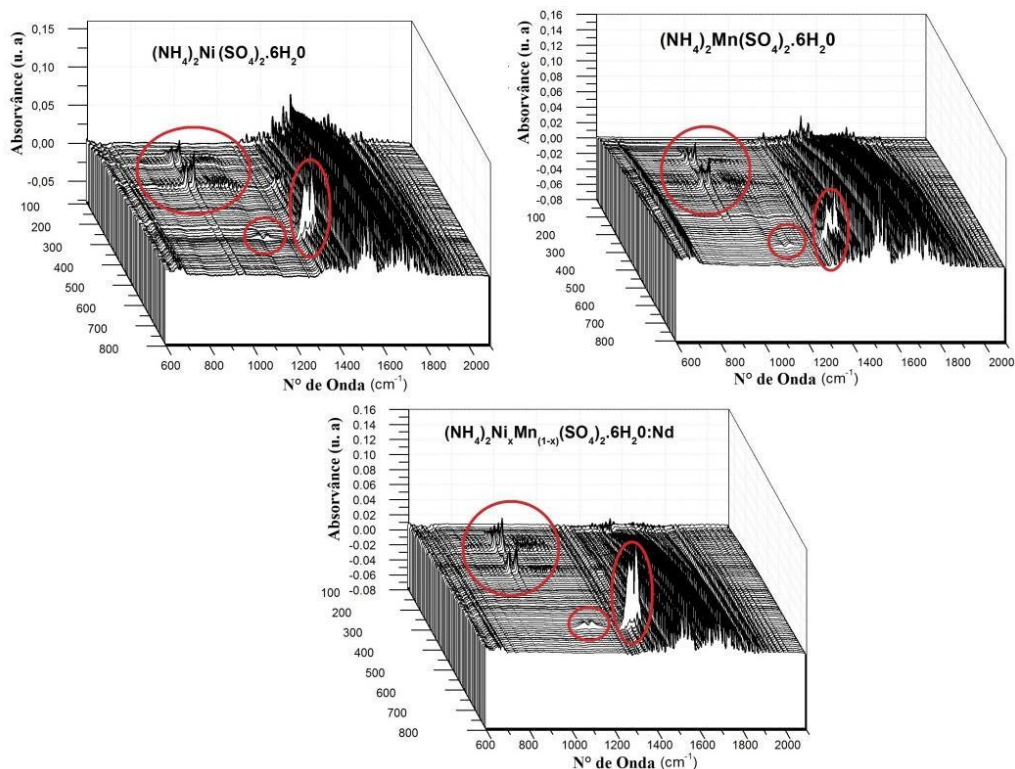


Figura 32 – Espectros FT-IR dos gases emitidos durante o processo de degradação dos cristais sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Fonte: Elaborado pelo autor.

As bandas relacionadas às moléculas gasosas de H_2O aparecem nas regiões entre $1400-1800\text{cm}^{-1}$, e entre $3500-4000\text{cm}^{-1}$ dos espectros de absorção no infravermelho, destacados pelos círculos nas Figuras 33 e 34. Essas bandas apresentam baixas intensidades que são características das moléculas de água em sua forma gasosa.

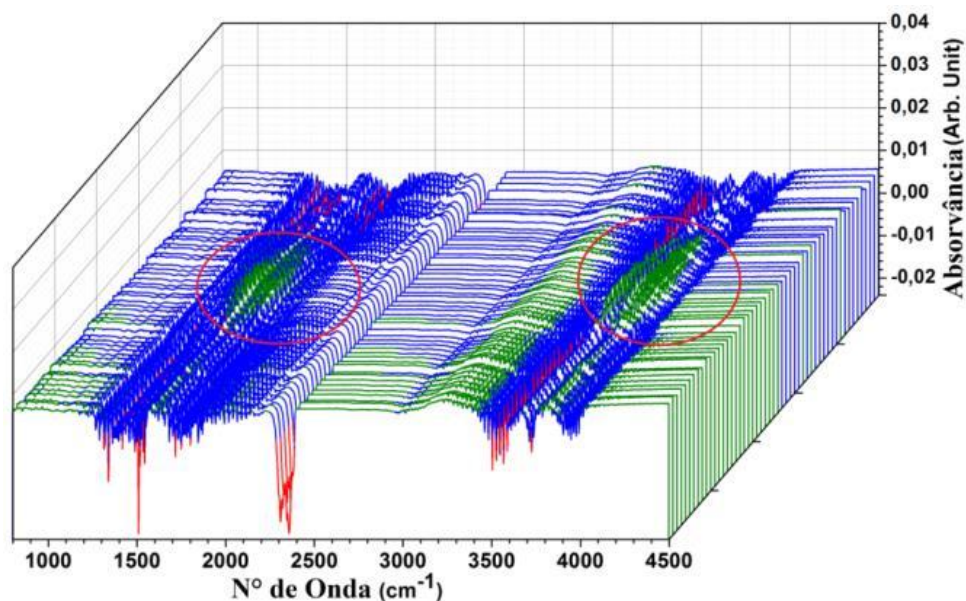


Figura 33 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de H_2O gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd. Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram identificados um modo vibracional da molécula NH_3 na forma piramidal $\nu_2 \sim 930 \text{ cm}^{-1}$, dois modos vibracionais $\nu_1 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 \sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ da molécula SO_2 . Esses resultados estão de acordo com os valores apresentados nas referências [68, 69]. A seguir, na região e $700\text{-}1200\text{cm}^{-1}$, surge a banda relacionada a molécula gasosa NH_3 em sua forma piramidal.

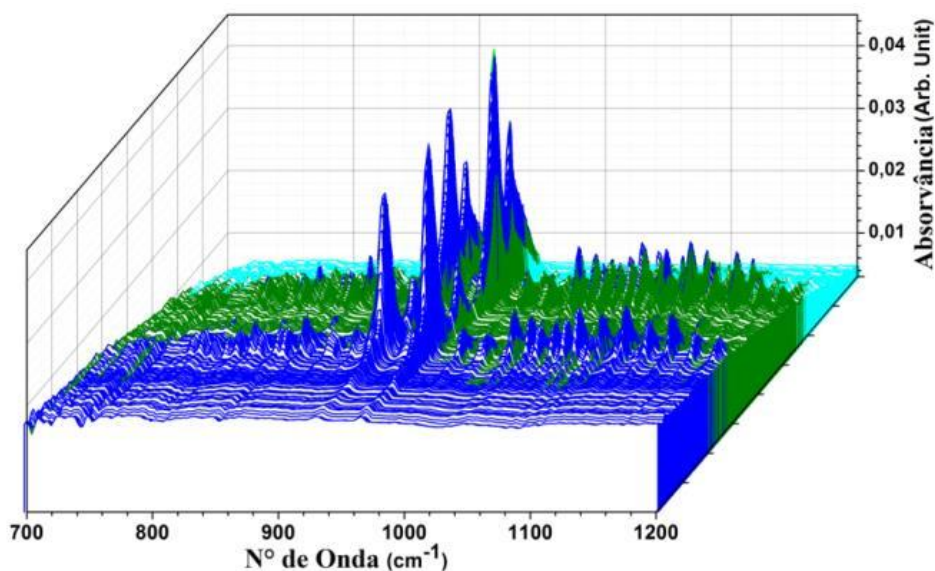


Figura 34 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de NH_3 gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd . Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 35, na região entre $1050\text{-}1450\text{cm}^{-1}$, aparecem duas bandas características das moléculas gasosas SO_2 em sua forma planar.

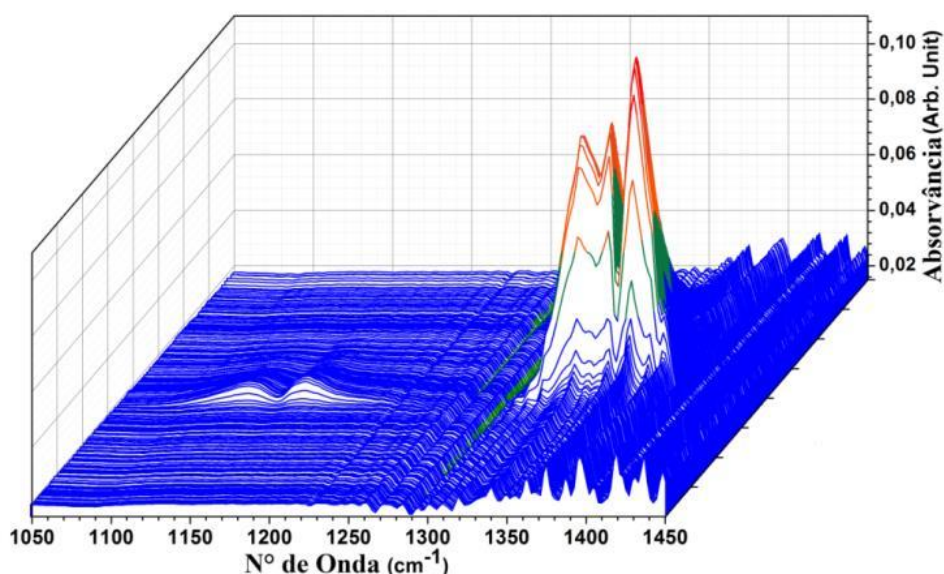


Figura 35 – Espectros FT-IR obtidos sob atmosfera de nitrogênio (N_2), das moléculas de SO_2 gasoso liberados durante a degradação do cristal misto ANiMnSH:Nd . Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que, as moléculas diatômicas simétricas O₂, que fazem parte do processo de degradação de todas as amostras estudadas nesse trabalho, são inativas na região do infravermelho e não podem ser detectadas por meio da análise de FT-IR, por esse motivo não apresentam bandas de absorção nos espectros das Figuras 33-35. Além disso, é importante destacar que, para os sais de Tutton estudados nessa tese, são apresentados pela primeira vez, a confirmação da presença dos gases H₂O, NH₃, SO₂, desprendidos durante as etapas de degradação das amostras na termogravimetria. Esses resultados estão de acordo com a previsão teórica das perdas de massas durante as etapas dos processos de degradação dos cristais. Eles também confirmam as previsões realizadas anteriormente a respeito das massas dessas moléculas desprendidas das amostras durante todas as etapas nos processos de degradação, e isso até então, não havia sido relatado na literatura para cristais da família do sal de Tutton. Além disso, o estudo dos gases desprendidos das amostras, permitiu-nos montar os esquemas das reações químicas que ocorrem ao longo de toda a decomposição desses cristais, como mostrado anteriormente nas Tabelas 4-6 e nas Tabelas 7-11.

5.4. Espectroscopia Raman e Infravermelho

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em toda a série de cristais obtidos na faixa de 100 a 4000cm⁻¹, sendo possível identificar os modos normais de vibração dos íons (SO₄)₂²⁻. As amostras dos sais de Tutton: A) (NH₄)₂Ni(SO₄)₂.6H₂O, B) (NH₄)₂Mn(SO₄)₂.6H₂O e C) (NH₄)₂Ni_xMn_(1-x)(SO₄)₂.6H₂O:Nd, contêm 78 átomos por célula unitária, para esses cristais são previstos 234 modos normais de vibração, representados por:

$$\Gamma = 57A_g + 57B_g + 60A_u + 60B_u \quad (5.4.1)$$

Em que Γ representa as contribuições dos modos A_g e B_g, que somam 114 modos são ativos no Raman e os modos A_u e B_u, somando 117 modos, são ativos no infravermelho e 3 modos acústicos, sendo 1A_u e 2B_u, não são ativos nem em Raman nem em IR. Do total de 234 modos vibracionais, para os grupos moleculares H₂O, NH₄⁺, (SO₄)₂²⁻ e Y(H₂O)₆²⁺, são atribuídos modos internos (36; 36; 36; 30), modos de libração (36; 12; 12; 6) e modos de translação (0; 12; 12; 6), respectivamente. Esses modos vibracionais são conhecidos como: respiratório simétrico, deformação simétrica, alongação anti-simétrica e deformação anti-simétrica. Na estrutura cristalina dos sais de Tutton, estes modos podem ser influenciados pelas interações intermoleculares típicas desse material, ou

devido a interações com dopantes. A estrutura cristalina é composta por tetraedros $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ que são ligados com os complexos $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, por meio de ligações hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, e as moléculas NH_4^+ são coordenadas com os átomos de O dos $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ [14, 21, 22, 70, 71].

Na Figura 36, são apresentados os espectros Raman das amostras: A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B) $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e C) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$, onde podem ser observadas as bandas nas quais estão localizados os modos vibracionais dos grupos moleculares H_2O , NH_4^+ , $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

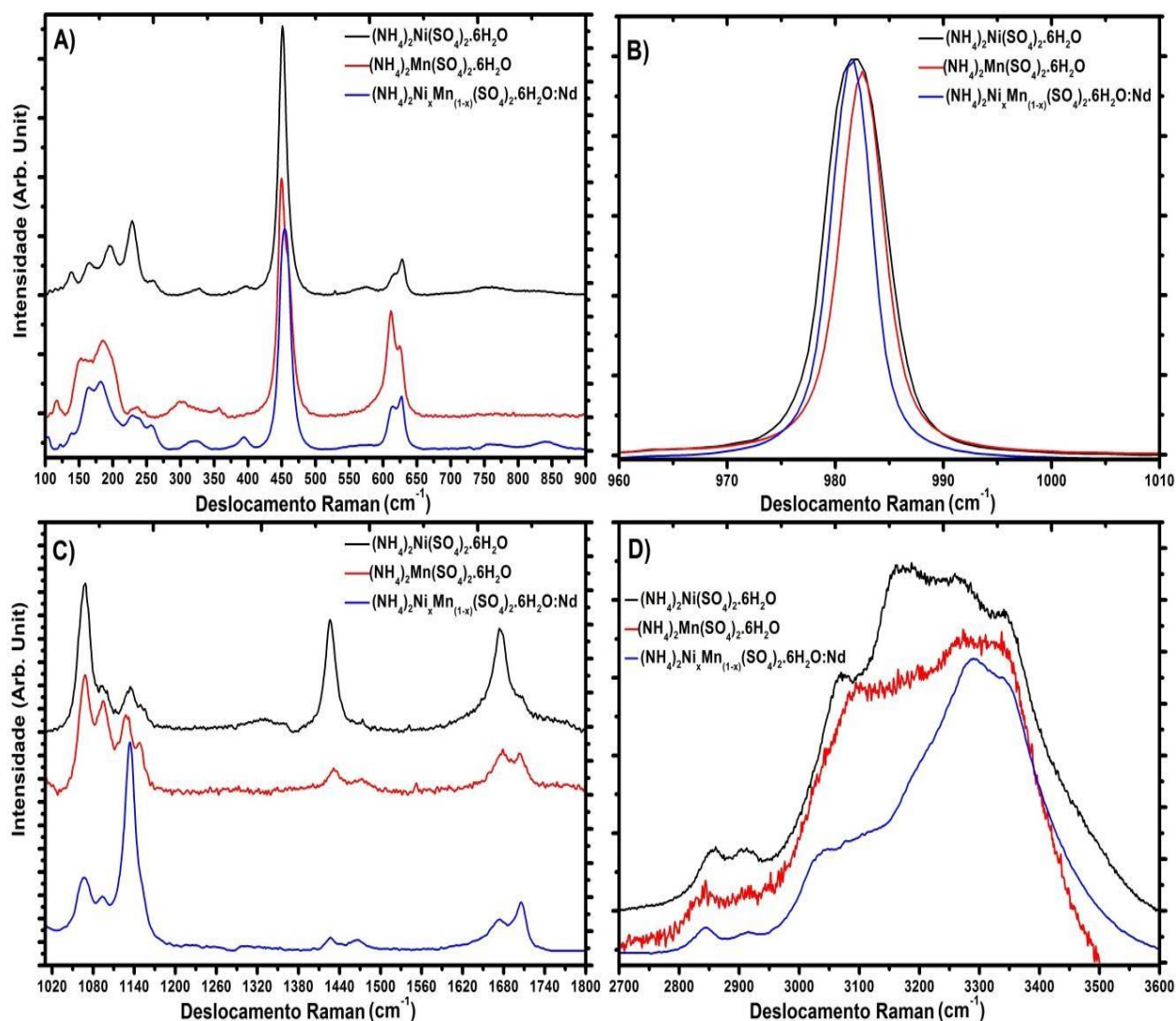


Figura 36 – Espectros Raman das amostras ANiSH, AMnSH, ANiMnSH:Nd na faixa de 100 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , região onde estão localizados os modos vibracionais dos tetraedros NH_4^+ , $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e octaedros $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e H_2O . Fonte: Elaborado pelo autor.

Os centros dos picos referentes a essas bandas presentes nos espectros Raman da Figura 36, estão descritos a seguir na Tabela 13, e estão em concordância em comparação com os valores apresentados nas referências Barashkov *et al.* [70] e Ghosh *et al.* [22].

Tabela 13 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Raman para as amostras A, B e C.

Modos vibracionais (cm ⁻¹)			Literatura		Atribuição
A	B	C	[70]	[22]	
106; 115 122; 138	116	104; 122 138	110; 121 131	105; 113 122; 138	SO ₄ ^(L)
164	150; 159	166	161	163	NH ₄ ^(L)
188	182	182	170; 183	183	*(v ₅)
195	200	---	196; 203	205	NH ₄ ^(L)
228	228; 237	228; 237	218; 235	---	*(v ₅)
256	---	256	253	241	*(v ₂)
327	299	322	300; 313	---	H ₂ O ^(tw)
396	357	393	384	393	*(v ₁) ^(ss)
451	449; 458	454	451; 457	455	(v ₂) SO ₄ ^(sb)
574	---	---	577	579	H ₂ O ^(w)
616; 628	611; 624	614; 627	616; 627	610; 624	(v ₄) SO ₄ ^(ab)
756; 823	---	762; 841	743; 807	839	H ₂ O ^(r)
981	982	981	983	981	(v ₁) SO ₄ ^(ss)
1068	1068	1068	1072	1068	(v ₂ + v ₄) SO ₄
1092; 1133 1151	1094; 1129 1147	1092; 1133 1151	1093; 1136 1152	1090; 1136 1150	(v ₃) SO ₄ ^(as)
1426; 1473	1431; 1472	1426; 1466	1432; 1467	1426	(v ₄) NH ₄ ^(ab)
1674	1678	1674	1676	1670	(v ₂) NH ₄ /H ₂ O ^(sb)
1707	1703	1704	1709	1707	(v ₂) NH ₄ ^(sb)
2858	2844	2844	2842	2845	(2v ₄) NH ₄
2909	2914	2912	2918	---	(v ₁) NH ₄
3026	3042	3037	3035	3035	(v ₃) NH ₄
3071	3092	3103	3100	3109	(v ₁) H ₂ O
3173; 3261	3181; 3266	3197; 3288	3138; 3232	3273	(v ₃) H ₂ O
3342	3344	3342	---	---	(v ₁) H ₂ O
3462	3420	3452	3364	---	(v ₃) H ₂ O

T = Translation, *L* = Librations, * = Octahedral Complex Y(H₂O)₆²⁺, *tw* = twisting, *r* = rocking, *w* = wagging, *ss* = symmetric stretching, *sb* = symmetric bending, *ab* = asymmetric bending, *as* = asymmetric stretching.

Como pode se observar na Tabela 13, quando comparados os valores medidos para as posições centrais dos picos, a influência das baixas concentrações de Mn e Nd na estrutura cristalina da amostra C afetou moderadamente as posições de alguns picos, provocando deslocamento de picos para maiores números de onda como, por exemplo, modos de libração do NH₄⁺, no modo v₄ do (SO₄)₂²⁻, no modo Rocking do H₂O, no modo v₃ do NH₄⁺, no modo v₃ do H₂O, essas mudanças de picos são provocadas pela presença de Mn e Nd, que alteram a densidade eletrônica nas vizinhanças dessas moléculas afetando as suas frequências de vibração.

Para complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho no modo ATR das amostras A e C, mostradas na Figura 37.

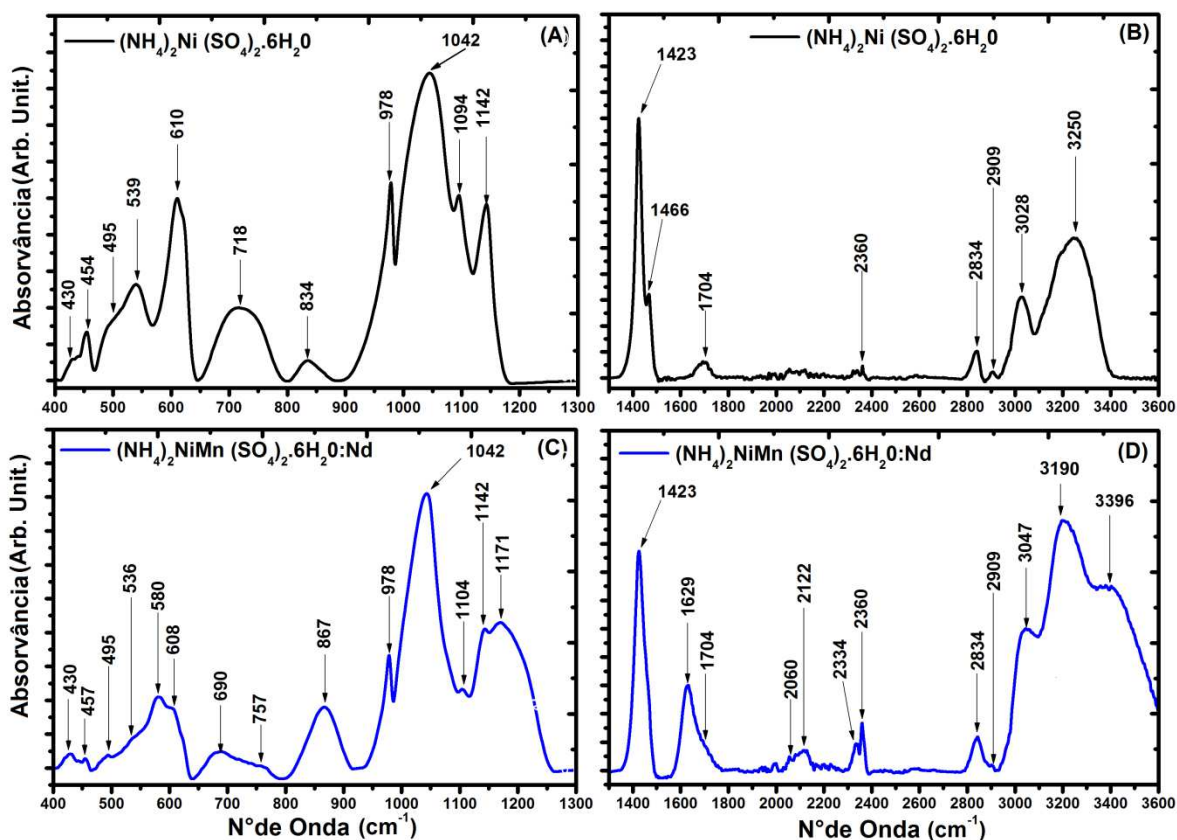


Figura 37 – Espectro de absorção MIR no modo ATR dos cristais ANiSH (A-B) e ANiMnSH:Nd (C-D) na faixa de 400cm^{-1} a 3600cm^{-1} , com destaque para as bandas de absorção dos grupos H_2O , NH_4^+ , $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos espectros de absorção IR-ATR, mostrados na Figura 37, nota-se que foi possível identificar pequenas diferenças nos centros dos picos para o modo ν_2 do $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ em 454cm^{-1} para o cristal ANiSH, e 457cm^{-1} para o cristal ANiMnSH:Nd. O modo de balanço do H_2O em 580cm^{-1} que aparece apenas para o cristal ANiMnSH:Nd. Uma diferença mais acentuada para os modos de balanço do H_2O em 834cm^{-1} e 867cm^{-1} , para o modo ν_3 do $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ em 1094cm^{-1} para o cristal ANiSH e 1104cm^{-1} para o cristal ANiMnSH:Nd além da combinação $2\nu_4$ em 1171cm^{-1} . Aparece somente para o cristal ANiMnSH:Nd, um modo ν_4 de H_2O em 1629cm^{-1} , as combinações dos modos $\nu_2+\nu_6$ em 2060cm^{-1} e $\nu_1+\nu_3$ em 2122cm^{-1} . Em números de onda mais altos, observamos para cristal ANiMnSH:Nd, um modo em 3047cm^{-1} do NH_4^+ , em seguida, um modo ν_1 do H_2O em 3190cm^{-1} e 3396cm^{-1} .

A seguir, na Figura 38, são apresentados os espectros Raman das amostras: D) $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$, E) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$, F) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ e G) $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$. Onde podem ser observadas as bandas onde estão localizados os modos vibracionais dos grupos moleculares H_2O , NH_4^+ , $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

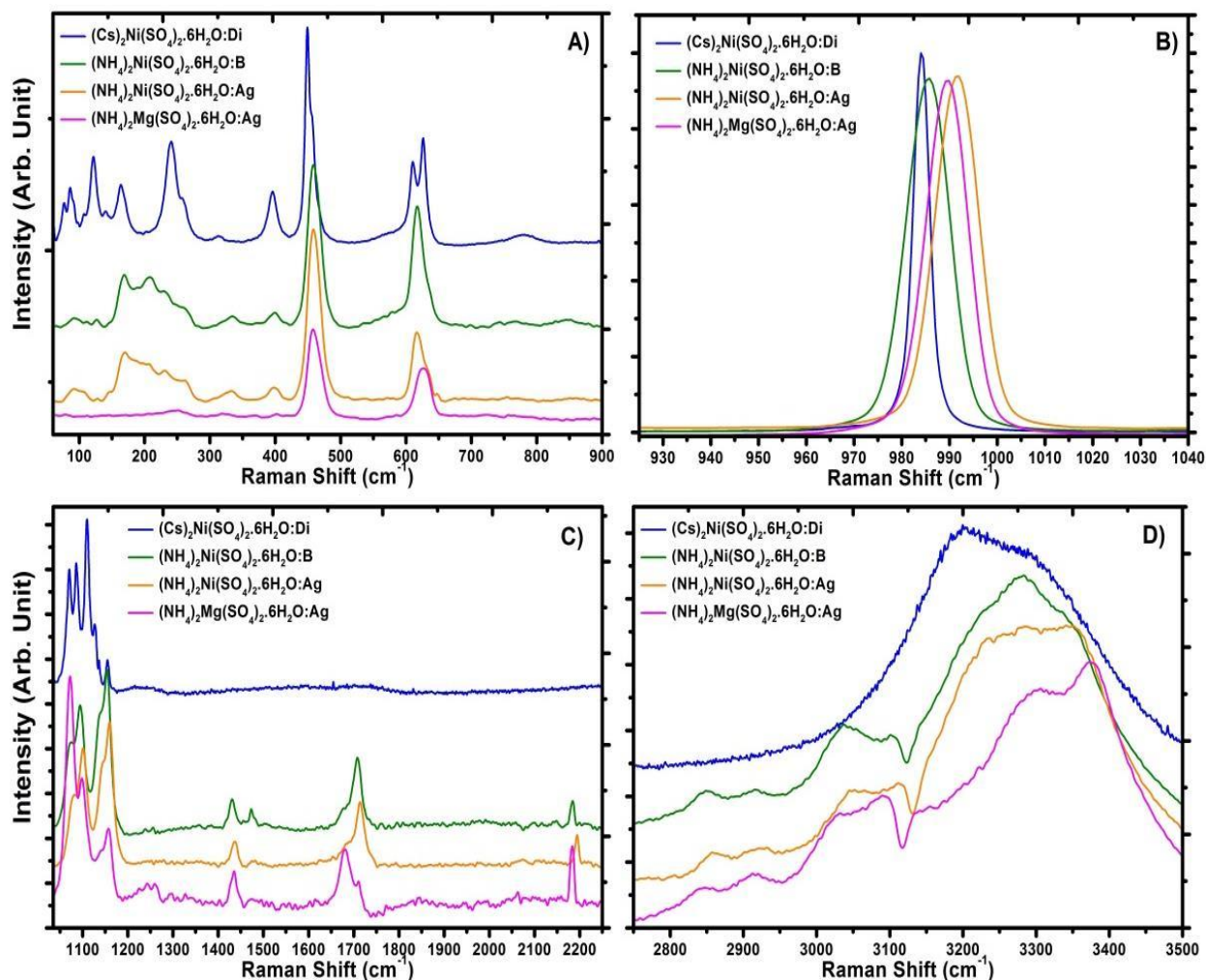


Figura 38 – Espectros Raman das amostras D, E, F e G. Em A) destaque para a região dos modos vibracionais (ν_4 e ν_2) do $(\text{SO}_4)_2^{2-}$, (ν_1 , ν_2 e ν_5) dos $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, libracionais e translacionais $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e H_2O . Em B) é apresentado o modo simétrico ν_1 do $(\text{SO}_4)_2^{2-}$. Em C) os modos dos $(\text{SO}_4)_2^{2-}$ e NH_4^+ . Em D) os modos dos H_2O e NH_4^+ . Todos esses modos vibracionais estão detalhados na Tabela 14. Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 14, estão destacados os centros dos picos referentes a essas bandas dos grupos moleculares H_2O , NH_4^+ , $(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, presentes nos espectros Raman das amostras (D, E, F e G), mostrados na Figura 38. Os resultados observados estão novamente em concordância em comparação com os valores apresentados nas referências Barashkov *et al.* [70], Ghosh *et al.* [22].

Tabela 14 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Raman para as amostras D, E, F, e G.

Modos vibracionais (cm ⁻¹)				Literatura		Atribuição
D	E	F	G	[70]	[22]	
76; 86; 91; 97; 107; 121; 140	92 112 127	91; 106 127 145	79 112 145	110 121 131	105; 113 122 138	SO ₄ ^(L)
163	168	169	---	161	163	NH ₄ ^(L)
	188	188		170; 183	183	*(v ₅)
	207	207		196; 203	205	NH ₄ ^(L)
	230	231		218; 235	---	*(v ₅)
241	261	262	251	253	241	*(v ₂)
313	334	333	323	300; 313	---	H ₂ O ^(Lw)
	371	364	369			NH ₄ ^(L)
395	399	398	402	384	393	*(v ₁) ^(ss)
449, 456	458	458	457	451, 457	455	(v ₂) SO ₄ ^(sb)
571	578	574	585	577	579	H ₂ O ^(w)
610; 625	617; 635	616; 633	623; 631	616; 627	610; 624	(v ₄) SO ₄ ^(ab)
779	743 769	755 769	756	743 807	---	^(sb) (v ₄) AgNO ₃ ^[77, 78] H ₂ O ^(r)
	847 880	857 890				^(ss) H ₃ BO ₃ ^[79-81] AgNO ₃ ^[77, 78]
984	985	991	989	983	981	(v ₁) SO ₄ ^(ss)
---	1023 1035	1021 1038	1022 1042	---	---	(v ₁) AgNO ₃ ^[77, 78] H ₃ BO ₃ ^[79-81]
1070	1073	1080	1172	1072	1068	(v ₂ + v ₄) SO ₄
1085, 1109 1126, 1136 1155	1094 1137 1154	1100 1144 1159	1098 1139 1158	1093 1136 1152	1090 1136 1150	(v ₃) SO ₄ ^(as)
	1430 1472	1436 1480	1433	1432 1467	1426	(v ₄) NH ₄ ^(ab)
	1675	1684	1680	1676	1670	(v ₂) (NH ₄ -H ₂ O) ^(sb)
	1707	1714	1712	1709	1707	NH ₄ (v ₂) ^(sb)
	2180	2194	2183	---	---	(v ₂ + L) NH ₄
	2850	2860	2845	2842	2845	(2v ₄) NH ₄
	2916	2923	2915	2918	---	(v ₁) NH ₄
	3038	3049	3026	3035	3035	(v ₃) NH ₄
	3102	3112	3091	3100	3109	(v ₁) H ₂ O
3121 3194	3141 3224	3176 3232	3150 3222	3138 3232	---	(v ₃) H ₂ O
3306	3280	3287	3300	---	---	(v ₁) H ₂ O
3366	3336	3344	3370	3364	---	(v ₃) H ₂ O

T = Translation, *L* = Librations, * = Octahedral Complex Y(H₂O)₆, *tw* = twisting, *r* = rocking, *w* = wagging, *ss* = symmetric stretching, *sb* = symmetric bending, *ab* = asymmetric bending, *as* = asymmetric stretching.

Podemos observar pela Tabela 14, que houve nitidamente uma diferença acentuada para o modo v₁ do (SO₄)₂²⁻ em todas as amostras, principalmente, para as

amostras E (com dopagem de Boro) e F (com dopagem de Prata), pois essas duas são as amostras com a composição mais próxima de um cristal puro sem dopagem, como é o caso da amostra A) $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que possui um pico centrado em 981cm^{-1} , enquanto as amostras (E, F) possuem picos centrados em 985cm^{-1} e 991cm^{-1} , respectivamente. Além disso, foram identificados também, modos vibracionais característicos dos dopantes AgNO_3 , H_3BO_3 , presentes nas estruturas cristalinas dos cristais. Para complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho, como mostrados na Figura 39.

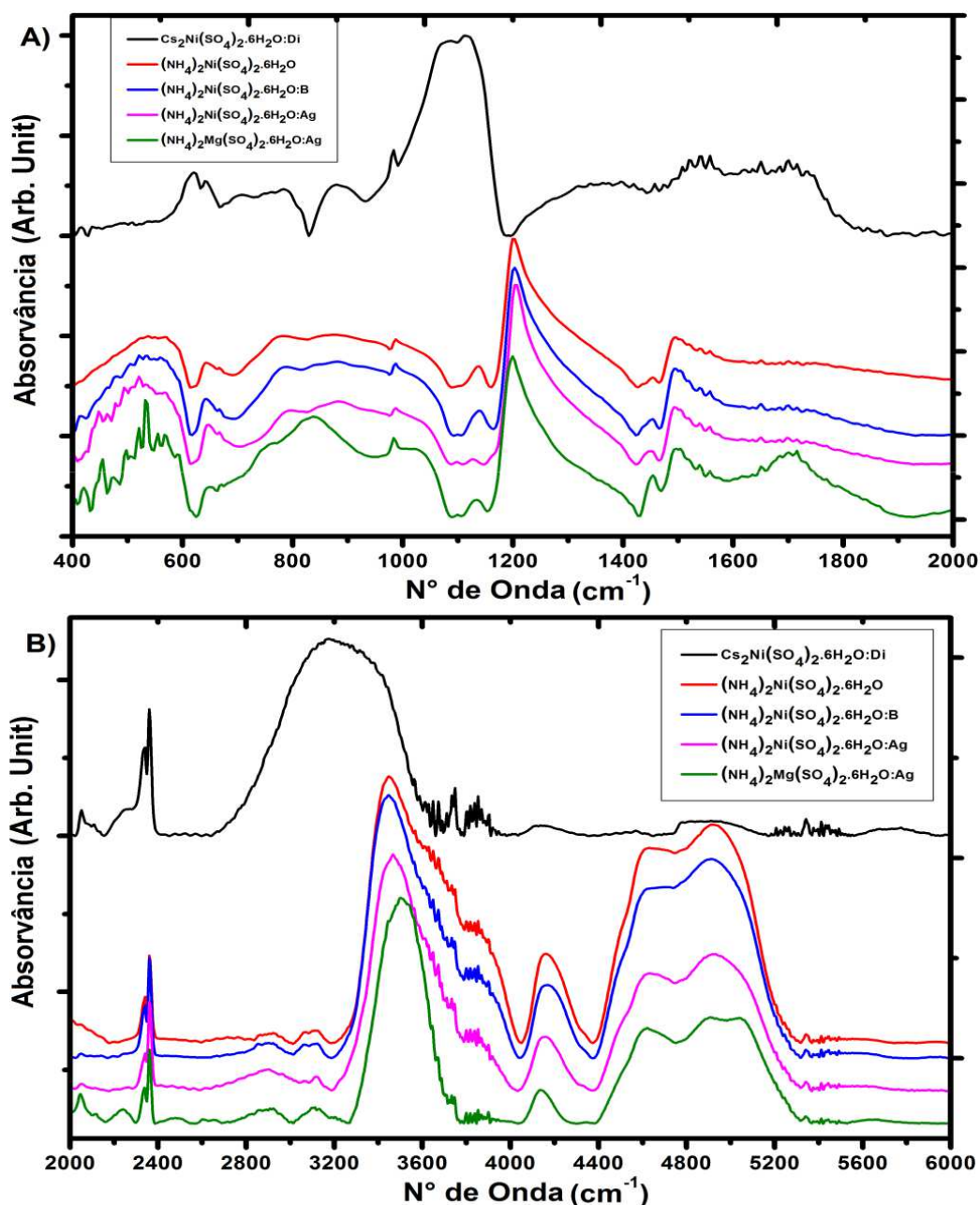


Figura 39 – Espectros de absorção para as amostras A, D, E, F e G, obtidos na região do infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) e na faixa inicial do infravermelho próximo ($4000\text{-}6000\text{cm}^{-1}$). Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de espectros na região do infravermelho médio é bastante comum para os sais de Tutton. Entretanto, para a região do infravermelho próximo, não foram encontrados trabalhos na literatura conhecida que apresentem resultados para essa faixa do infravermelho. Os espectros NIR das amostras analisadas mostram duas bandas espectrais largas, que surgem da presença de água que apresentam diferentes coordenações com as moléculas em suas vizinhanças.

Tabela 15 – Comparação dos modos vibracionais observados na espectroscopia Infravermelho para as amostras A, D, E, F, e G.

Modos vibracionais (cm ⁻¹)					Literatura		Atribuição
A	D	E	F	G	[70]	[22]	
435; 448	435; 448	440; 447	440; 447	440; 455	438; 457	438; 450	(v ₂) SO ₄ ^(sb)
536; 568	537	534; 568	534; 568	533; 568	544	549; 569	H ₂ O ^(L)
642 667	606, 620 642; 675	642 667	646 667	651 670	615 627; 690	614 625	(v ₄) SO ₄ ^(ab)
728, 780 848 882	746, 761 784, 813 846	728 786 848; 882	761, 794 848 882	741, 759 790, 815 837, 882	725 743 807	744 769 770	H ₂ O ^(r)
987	983	987	987	983	983	980	(v ₁) SO ₄ ^(ss)
1036	1036	1036	1036	1036	---	1034	(v ₂ + v ₄) SO ₄
1099 1137 1200	1068 1086 1114 1141 1191	1099 1139 1203	1096 1127 1205	1099 1134 1199	1085 1144	1094 1145 1274	(v ₃) SO ₄ ^(as)
	1320 1390						ligação C-H
1454 1494	1457 1541	1453 1494	1450 1494	1454 1494	1445 1465	1432 1468	(v ₄) NH ₄ ^(ab)
1703	1701	1703	1703	1703	1709	1709	H ₂ O-NH ₄ (v ₂) ^(sb)
	2052	2449	2051	2047	---	---	(v ₂ + L) NH ₄
	2108			2117	2115		(v ₂ + v ₃) SO ₄
	2250			2240	2240		(2v ₃) SO ₄
2340 2361	2340 2361	2340 2361	2340 2361	2340 2361			CO ₂ da atmosfera ambiente
2900	2850 2900	2900	2900	2900			ligação C-H (2v ₄) NH ₄
3108	3108	3108	3108	3108			(v ₃)NH ₄ ^(as)
	3180						(2v ₂) H ₂ O
	3420				3364		(v ₁) H ₂ O ^(ss)
3445		3445	3465				(v ₃) H ₂ O ^(as)
				3506			(v ₁ + L) H ₂ O
4159 4227	4130 4226	4166 4227	4136 4185	4150 4226	4000 a 4400		Y-OH [82, 83]

4336	4330	4336	4342	4331		
4499	4568	4499	4499	4499	4500 a 7000	H-O e N-H combinação de modos (<i>sb+ss</i>) [82, 83]
4616	4820	4616	4611	4611		
4916	4945	4916	4921	4906		
5034	5341	5034	5085	5040		
5341	5677	5341	5341	5341		
5631	5768	5631	5631	5646		

T = Translation, *L* = Librations, * = Octahedral Complex $Y(H_2O)_6$, *tw* = twisting, *r* = rocking, *w* = wagging, *ss* = symmetric stretching, *sb* = symmetric bending, *ab* = asymmetric bending, *as* = asymmetric stretching.

Em especial, para a região do infravermelho próximo que vai de 4000cm^{-1} até 6000cm^{-1} , não foram encontrados estudos relacionados a sais de Tutton. As bandas largas que aparecem nessa região do espectro infravermelho, são atribuídos a modos vibracionais Y-OH e também a combinações dos modos H-O e N-H, como descrito no final da Tabela 15, de acordo com as referências [82, 83].

As picos centrados em 2340cm^{-1} e 2361cm^{-1} visualizados nos espectros mostrados na Figura 39, são característicos da deformação axial assimétrica do $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, da atmosfera ambiente onde foram realizadas as medidas. As bandas características de deformações da ligação C-H e N-H aparecem próximas de 2900cm^{-1} e 2850cm^{-1} , para a amostra D, que foi dopada com Dimetilurea ($\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2$), também aparecem entre 1300cm^{-1} e 1400cm^{-1} , essas bandas aparecem sobrepostas provocando um alargamento das banda e não são bem resolvidas, dificultando a sua identificação. No entanto, ainda é possível observar diferenças sutis nas regiões abaixo de 700cm^{-1} , próximo de 1100cm^{-1} , e entre 1300cm^{-1} e 1400cm^{-1} .

Para todas as amostras, as frequências das duas vibrações de alongamento OH fundamentais, ν_1 e ν_3 , e da vibração de flexão, $2\nu_2$, da molécula de H_2O , encontram-se muito próximas e provocam um acoplamento intermolecular que ocorre entre vibrações semelhantes de moléculas vizinhas, para esses sais hidratados, esta proximidade provoca um forte alargamento e distorção geral de todas as formas das bandas acima de 3200cm^{-1} . O mesmo efeito ocorre na região acima de 4000cm^{-1} , para vibrações fundamentais associadas a átomos de hidrogênio associados à água, no caso de minerais e compostos inorgânicos hidratados, como os sais de Tutton [82, 83].

5.5. Espectroscopia Raman dos Resíduos das Medidas Termogravimétricas

Para elucidar as informações obtidas anteriormente através das medidas termogravimétricas. Para confirmar a composição dos resíduos baseado nos seus modos vibracionais, foram realizadas medidas espectroscópicas Raman, com o intuito de identificar os modos vibracionais característicos dos óxidos que compõem os resíduos. Os espectros Raman mostrados na Figura 40 foram obtidos dos resíduos remanescentes após feitas as medidas termogravimétricas das amostras A, B e C e mostram picos correspondentes aos óxidos Ni-O, Mn-O, O₂-Ni-O₂, O-NiO-O e MnO_x, cujos picos estão de acordo com os relatados nas literaturas [69, 84-89]. O pico estreito 655cm⁻¹ é atribuído à vibração de alongamento Mn₃O₄ [84], esse pico aparece deslocado para número de onda mais baixo em 645cm⁻¹ no resíduo do cristal misto, o pico em 695cm⁻¹ corresponde às ligações Ni-O-Ni [88], para o resíduo do cristal puro de Níquel. Os picos próximos a 520cm⁻¹ e 584cm⁻¹, são atribuídos a uma torção e a um alongamento das ligações Ni-O, respectivamente. Esse pico também aparece deslocado para número de onda mais baixo em 555cm⁻¹ no resíduo do cristal misto. Além disso, há uma banda larga entre 900cm⁻¹ e 1200cm⁻¹, é atribuída ao Ni(O₂)₂, para o resíduo do cristal puro de Níquel (amostra A), essa banda está centrada em torno de 1069cm⁻¹, enquanto para o resíduo da cristal misto, aparecem duas bandas, uma centrada em torno de 1096cm⁻¹, e outra banda fraca centrada em 1460cm⁻¹, ambas correspondem ao O-Ni-O-O [69].

Para a região abaixo de 500cm⁻¹, temos algumas bandas para os cristais puros, no entanto elas não aparecem para o cristal misto, para o resíduo contendo Níquel, temos os picos centrados em (208cm⁻¹ e 383cm⁻¹) que correspondem translação do NiO. Para o resíduo contendo Manganês, temos os picos centrados em (288cm⁻¹ e 474cm⁻¹) correspondem aos modos MnO_x de translação e libração, respectivamente, os picos centrados em (315 cm⁻¹ e 370 cm⁻¹) correspondem ao Mn₃O₄ [84]. Para o resíduo do cristal NiMnNd, temos uma banda larga com intensidade baixa em torno de 400cm⁻¹ e 440cm⁻¹, corresponde a vibração Nd-O [90].

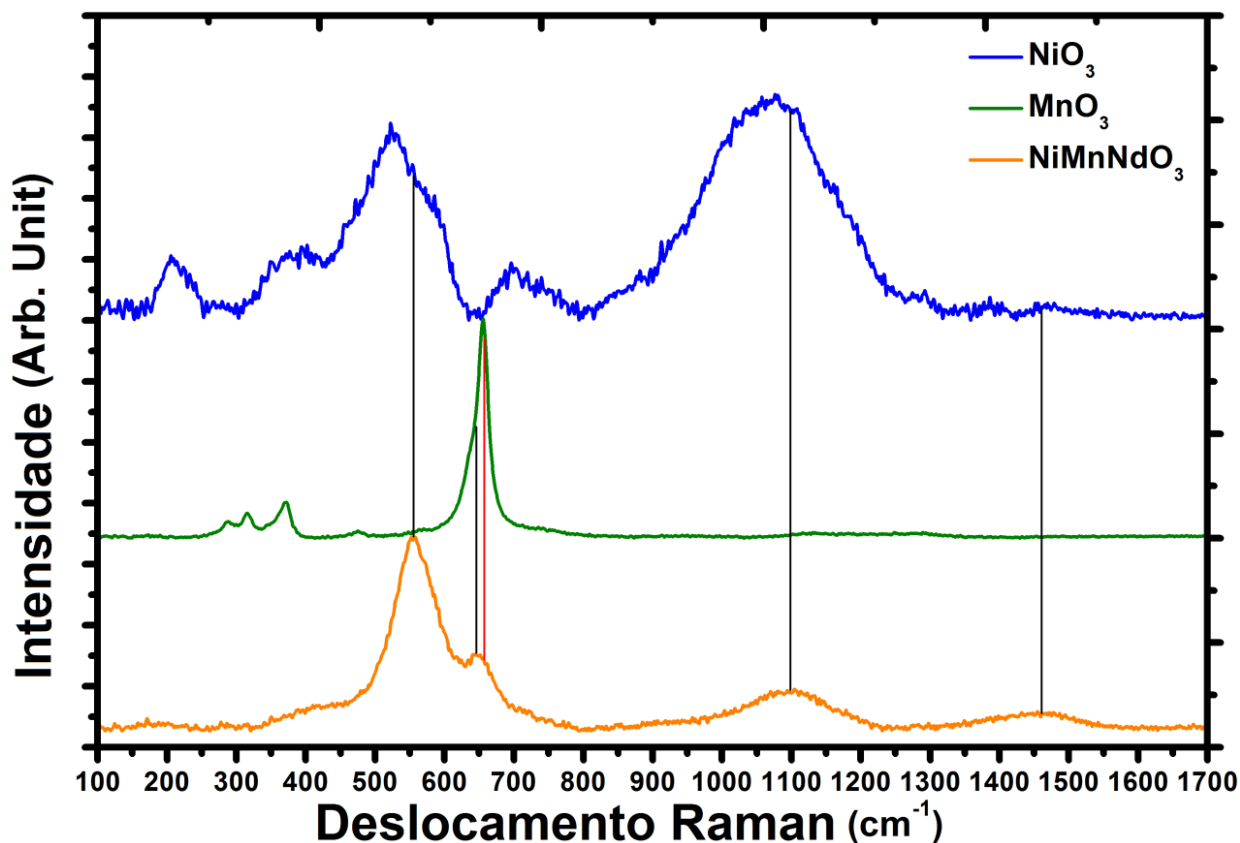


Figura 40 – Espectros Raman dos resíduos óxidos das amostras A, B e C, remanescentes das medidas Termogravimétricas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto na Figura 40, os espectros Raman das amostras obtidas do resíduo que sobrou após terem sido degradados no processo termogravimétrico, confirmam a previsão de que, após a queima até 1000 °C, apenas os óxidos metálicos permanecem como produto final. A seguir na Figura 41, temos os espectros Raman dos resíduos das amostras D-E. Nota-se claramente que os resíduo NiO:B da amostra E) e NiO:Ag da amostra F), são bastante parecidos com o espectro da amostra A), pois as suas composições são bastante parecidas. Em contrapartida, os resíduo $\text{Cs}_2\text{NiSO}_4\text{:OC}$ e $\text{MgSO}_4\text{:Ag}$, das amostras D e G, respectivamente, como esperado, temos espectros bastante distintos das demais amostras, pois estes não sofreram degradação completa até 1000°C, restando ainda em sua composição moléculas SO_4 .

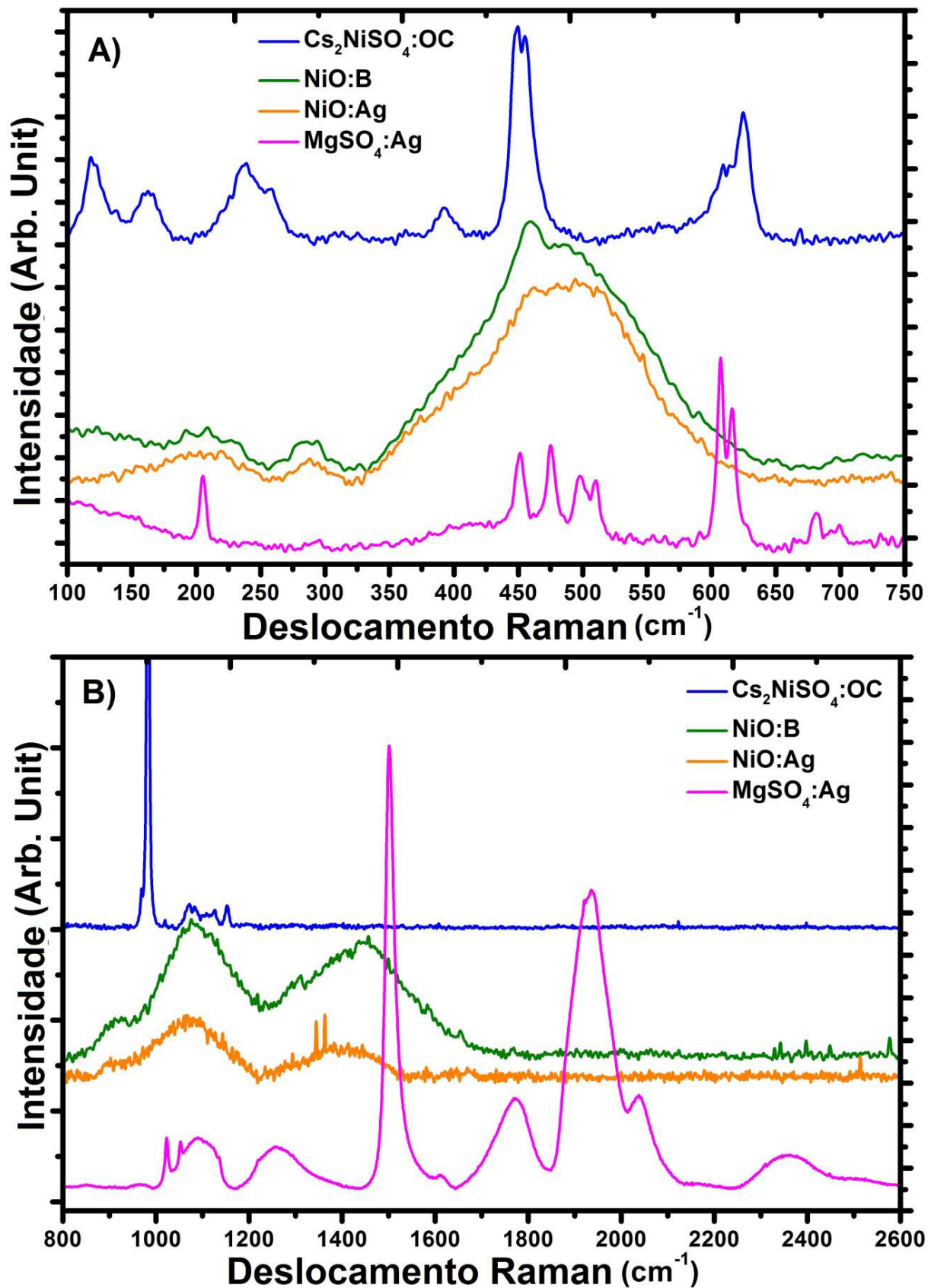


Figura 41 – Espectros Raman dos resíduos das amostras D, E, F e G das medidas termogravimétricas. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resíduos NiO:B e NiO:Ag, possuem espectros bastante similares um ao outro, como mostrado na Figura 40(A-B), e ambos são parecidos com o espectro do resíduo NiO da amostra A mostrado na Figura 40.

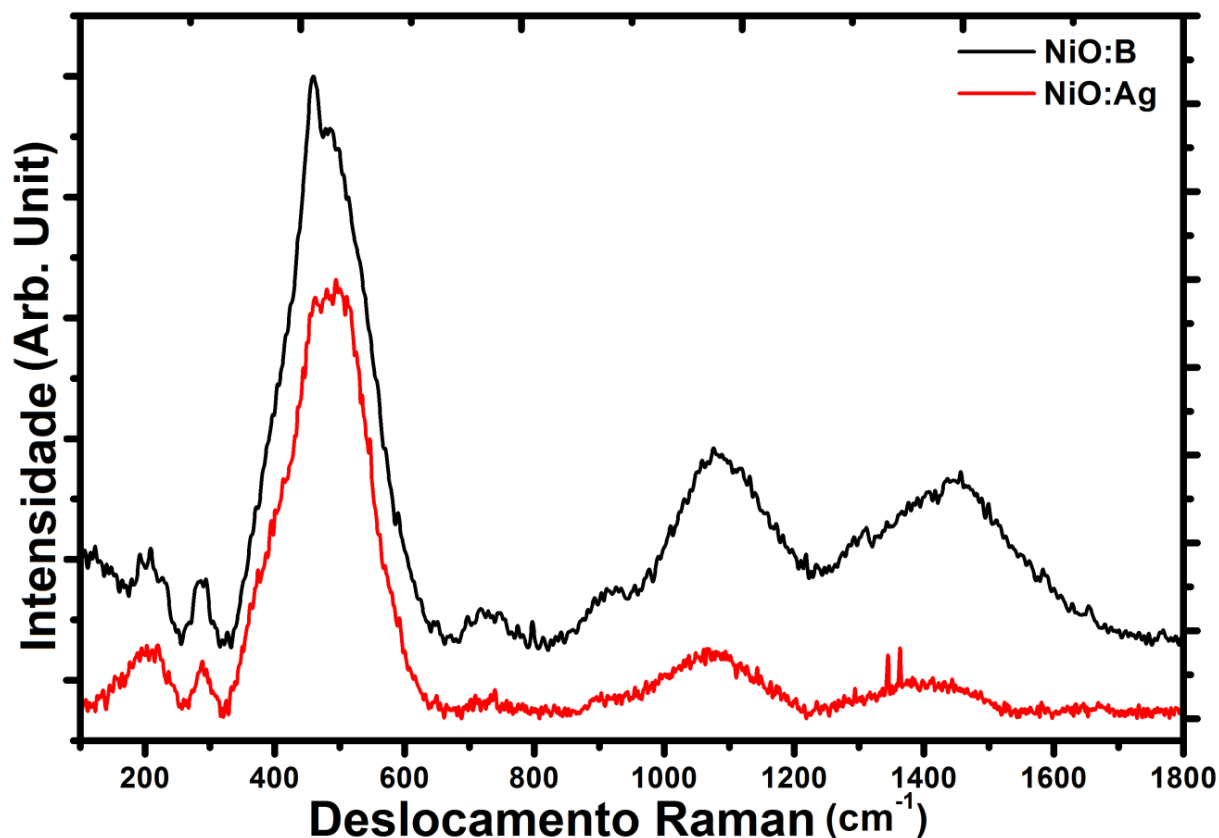


Figura 42 – Espectros Raman dos resíduos das amostras E-F. Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resíduos contendo Boro e Prata, mostrados na Figura 42, apresentam bandas largas centradas em (206cm⁻¹e 458cm⁻¹e 486cm⁻¹) que correspondem a translação do NiO, em ambos. O pico em 288cm⁻¹, esta relacionado com o AgO e o O-B-O [81], em 724cm⁻¹ somente no NiO:B , em 738cm⁻¹ somente no NiO:Ag, duas bandas em (905cm⁻¹, 1075cm⁻¹) em ambos. Na região entre 1250cm⁻¹ e 1500cm⁻¹, temos duas bandas, uma em (1310cm⁻¹) e uma em (1450cm⁻¹) que corresponde ao B-O [81] e ao O-Ni-O-O [69].

Os espectros mostrados na Figura 43, pertencem aos resíduos das amostras D-G, Cs₂NiSO₄:OC e MgSO₄:Ag, respectivamente. Esses espectros são claramente bastante distintos das demais amostras, devido a suas diferentes etapas de degradação durante as medidas termogravimétricas.

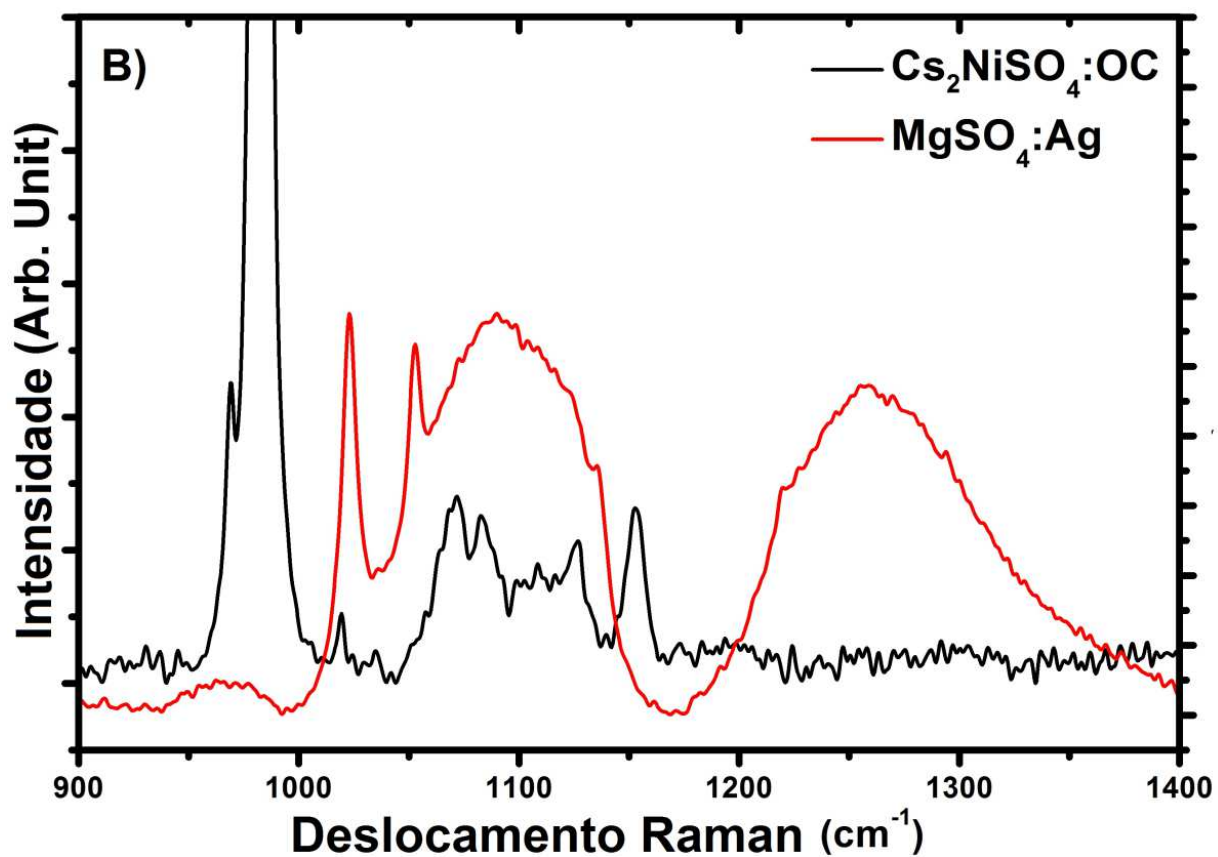
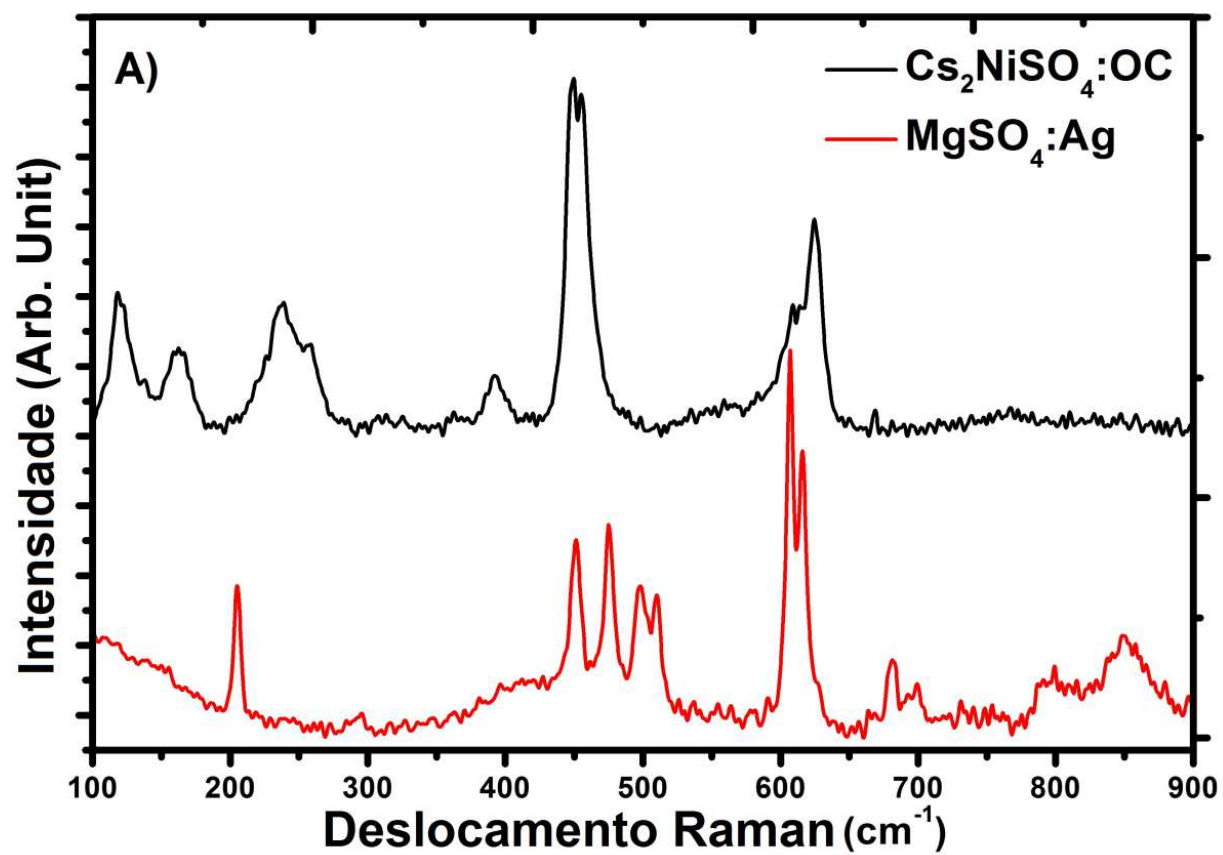


Figura 43 – Espectros Raman dos resíduos das amostras D-G. Fonte: Elaborado pelo autor.

O resíduo $\text{Cs}_2\text{NiSO}_4\cdot\text{OC}$ tem picos correspondentes às ligações Ni-O, S-O e Cs-O, C-C, como descrito na Tabela 16.

Tabela 16 – Modos vibracionais observados via espectroscopia Raman da amostra de resíduo $\text{Cs}_2\text{NiSO}_4\cdot\text{OC}$, da amostra D.

Centro dos picos Raman (cm^{-1})	Ligação molecular e modo vibracional
118, 138, 162,	Cs-O [91] e S-O
238, 258	Cs-O [68, 92]
392	Ni-O
449, 455	O-S-O ^(sb)
608, 613, 624,	O-S-O ^(ab)
668	S-C-S ^(ss) [93]
969	C-C [94]
982	S-O
1018, 1034	C-O [95]
1071, 1082, 1108	S-O
1126	S-O e O-Cs-O [96, 97]
1152	S-O, Ni-O [69], C-O

ss = symmetric stretching, sb = symmetric bending, ab = asymmetric bending.

Os modos vibracionais conhecidos de Cs-O estão em torno de (457, 236, 268 e 115 cm^{-1}) [92]. As vibrações C-C de mais baixa frequência estão entre 800-900 cm^{-1} [94], seguidas por ligações C-O entre 1000 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , juntamente com os modos vibracionais das ligações dos grupos S-O, Cs-O e Ni-O. As posições dos picos das ligações S-O e Ni-O, são bastante parecidas em comparação com os picos que tínhamos para o cristal antes de sofrer a degradação na termogravimetria. Os picos em 668 cm^{-1} pertencentes às ligações C-S não apareciam nos cristais antes da degradação agora apareceram no resíduo. Além desse, surgem também os picos 969 cm^{-1} que pertencem à ligação C-C, o pico das ligações C-O em 1018 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} , os dois picos em frequências superiores 1126 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} são mais difíceis de serem distinguidos, pois podem ser atribuídos às ligações do tipo S-O, Ni-O, C-O e Cs-O.

O resíduo $\text{MgSO}_4\cdot\text{Ag}$ possui picos característicos de ligações do tipo: Mg-O, S-O, Ag-O, Ag-S, como descrito na Tabela 17. As posições dos picos das ligações S-O e Mg-O, no resíduo $\text{MgSO}_4\cdot\text{Ag}$, aparecem ligeiramente deslocadas em comparação com os picos que tínhamos para o cristal antes de sofrer a degradação na termogravimetria. Os picos entre 650 cm^{-1} -900 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} -2400 cm^{-1} , são característicos de absorção de água da atmosfera ambiente, pois o resíduo possui propriedades higroscópicas. Na região que vai de 1060 cm^{-1} até 1400 cm^{-1} , temos bandas largas associadas às ligações S-O, Mg-O e Ag-O,

essas bandas tornam-se difíceis de associar a cada modo vibracional devido à absorção de água, que geram esses alargamentos de banda, resultando na mudança do ambiente estrutural, ou seja, podem provocar alterações nos comprimentos dessas ligações químicas nas vizinhanças dessas moléculas.

Tabela 17 – Modos vibracionais observados via espectroscopia Raman da amostra de resíduo MgSO₄:Ag, da amostra G.

Centro dos picos Raman (cm ⁻¹)	Tipo de ligação molecular
205, 295	Ag-S ^(ss) [98]
400	Mg-O
451	O-S-O ^(sb)
474	Ag-O
497	Ag-S [98]
510	Mg-O
607, 615	O-S-O ^(ab)
681, 699, 797	Absorção de H ₂ O
850	Ag-OH
964	S-O ^(ss)
1023, 1052	S-O
1060 a 1150	S-O ^(as) , Mg-O, Ag-O
1180 a 1400	Mg-O e Ag-O
1501, 1612	Ag-O [98]
1772	Combinação de modos S-O
1934, 2037, 2355	Absorção de H ₂ O ambiente

ss = symmetric stretching, sb = symmetric bending, ab = asymmetric bending, as = asymmetric stretching.

Esses resultados complementam os resultados obtidos através das análises termogravimétricas, pois estão condizentes com os resultados esperados para os resíduos óxidos que sobraram após ocorrer todas as etapas de degradação das amostras, uma vez que foram identificados todos os modos vibracionais característicos desses resíduos óxidos.

5.6. Análises Usando Difração de Raios X

Nas medidas de difração de raios X mostradas na Figura 44, observou-se a existência de predomínio de picos cristalinos oriundos de ANiSH no cristal misto dopado com neodímio ANiMnSH:Nd. Isso ocorre devido à pequena porcentagem de Mn e do dopante Nd na estrutura cristalográfica do cristal. Por essa razão, o padrão de difração não mostra grandes mudanças, mas ainda assim é possível observar o surgimento e o desaparecimento de alguns picos, quando comparamos os espectros de raios X, por exemplo, na região 2θ entre 50° e 80°, ocorreu uma redução no número de picos e na

intensidade de alguns dos picos já existentes. Pode-se notar, como esperado, como esses cristais pertencem à mesma família, existem picos em comum para todas as amostras, pois pertencem ao mesmo sistema cristalográfico com estrutura monoclinica e grupo espacial $P2_1/c$.

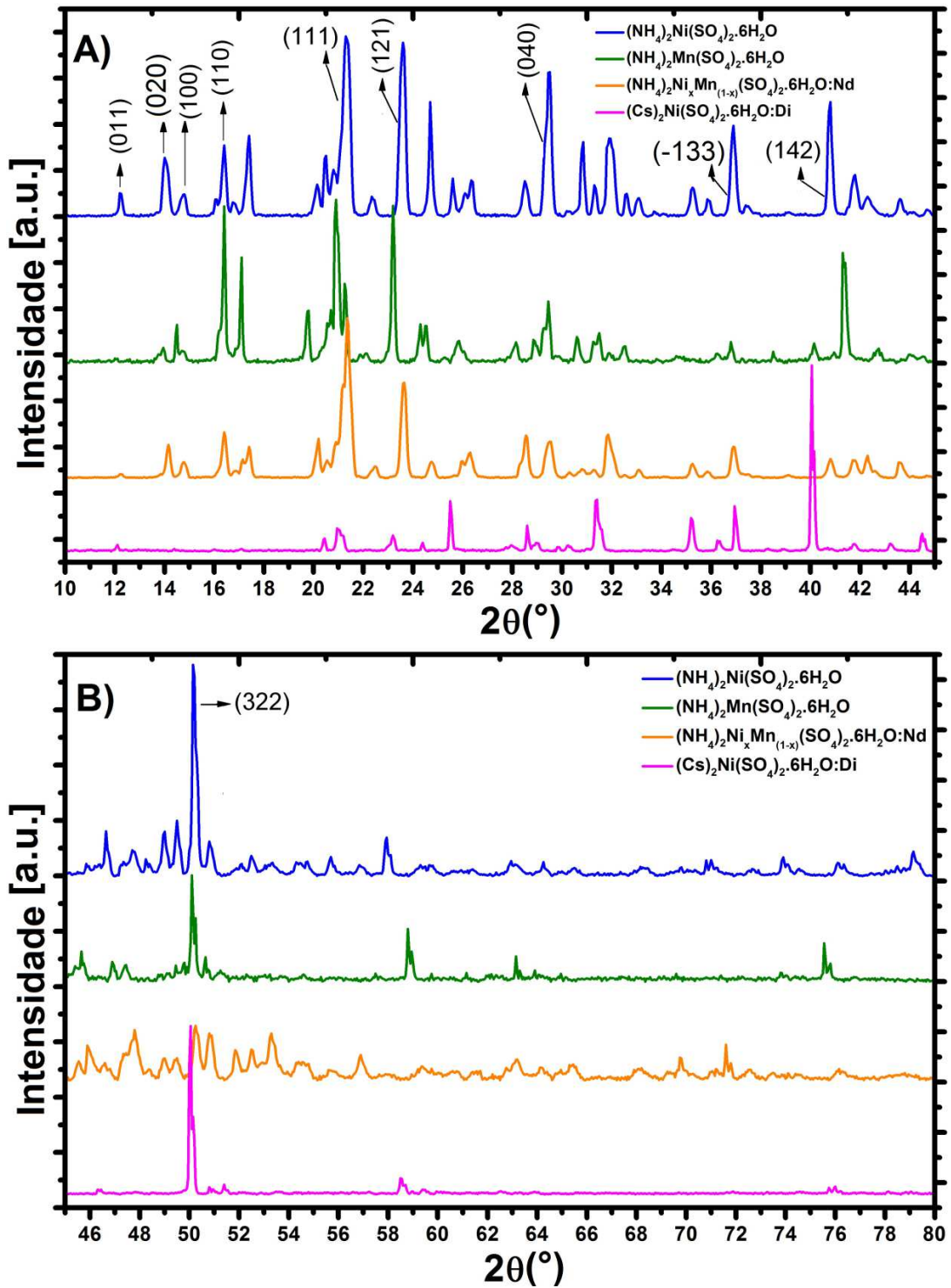


Figura 44 – Espectros de raios X dos cristais ANiSH, AMnSH, ANiMnSH:Nd e CsNiSH:Di, obtidos na faixa de 2θ de 10° a 80° , à temperatura ambiente. Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns picos que apresentam maiores similaridades para as amostras ANiSH, AMnSH, ANiMnSH:Nd, que estão em torno de ($2\theta = 16, 21, 29, 31, 32, 36, 50$), outros provenientes da fase AMnSH estão presentes no cristal misto apesar da baixa concentração de Mn e estão localizados em ($2\theta = 13, 17, 28, 30, 45$). Na região $2\theta > 50^\circ$, também aparecem picos em ($2\theta = 51,87; 61,65; 71,59; 71,81$), que não aparecem nas amostras ANiSH, AMnSH, e portanto podem ser associados à pequena porcentagem do dopante Nd na estrutura cristalina. É notável também, que o cristal contendo Césio (CsNiSH:Di) o qual foi dopado com Dimetilurea ($C_3H_8ON_2$), possui um padrão de difração bastante distinto quando comparado com os demais padrões de difração.

Levando em consideração a fórmula empírica dos sais de Tutton $X_2Y(ZO_4)_2 \cdot 6H_2O$, para o cristal contendo Césio, na posição do metal alcalino monovalente X^+ temos a ocupação por dois átomos de Cs, e não por duas moléculas de amônia NH_4^+ , do ponto de vista de raio iônico, o átomo de Cs^+ tem 1,67 Å de raio iônico [99], enquanto que a molécula de NH_4^+ tem 1,43 Å de raio iônico [100]. Esse pode ser um dos fatores que provocam uma distinção enorme entre os espectros de difração de raios X do cristal $Cs_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dopado com Dimetilurea ($C_3H_8ON_2$), quando comparado com o cristal $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Além da diferença entre os raios iônicos do Cs^+ e NH_4^+ , existe ainda o efeito do empacotamento do dopante Dimetilurea ($C_3H_8ON_2$) na rede cristalina do cristal de Césio, que pode estar ocupando interstícios na rede afetando as interações moleculares entre os grupos moleculares $(SO_4)_2^{2-}$, $Ni(H_2O)_6^{2+}$, e isso conseqüentemente afeta os parâmetros de rede do cristal como um todo.

Capítulo 6 : Considerações Finais

Na primeira etapa do desenvolvimento dessa tese, foram obtidos cristais $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$, utilizando crescimento a partir da evaporação lenta do solvente através de solução aquosa. Com as análises químicas, EDS e ICP-MS, verificamos que o cristal misto exibe baixas concentrações de manganês e neodímio na estrutura cristalina do sal misto (3,92% de Mn e 0,02% de Nd). Análises termogravimétricas combinadas com aquelas feitas usando um espectrômetro FT-IR mostram pela primeira vez para esses cristais, as bandas de absorção dos gases que evaporam das amostras durante todo o processo de desidratação dos cristais seguido dos outros processos de degradação, nos quais são expelidos gases dos cristais NH_3 e SO_2 , e que estão de acordo com a previsão teórica das perdas desses gases nos processos de degradação. Além disso, para o cristal misto dopado com neodímio $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Nd}$, houve um ganho de cerca de 2°C em sua temperatura inicial de desidratação, quando comparado com o cristal puro $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os espectros infravermelho no modo ATR e Raman mostram as bandas relacionadas aos modos normais de vibração das moléculas H_2O , NH_4 , SO_4 , $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$, para os cristais puros e foram identificados deslocamentos de picos devido à presença do dopante Nd na rede cristalina do cristal misto, também foram observados combinações de alguns modos vibracionais, assim como os modos rotacionais e libracionais desses grupos moleculares.

Na segunda etapa, foram sintetizados cristais dopados com Dimetilurea ($\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}_2$), Nitrato de Prata (AgNO_3) e Ácido Bórico (H_3BO_3), formando os cristais, $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$, respectivamente. Esses cristais foram caracterizados através de medidas termogravimétricas, espectroscopias Raman e infravermelho. Com as medidas termogravimétricas, foi possível determinar detalhadamente todo o processo de degradação dos cristais, que nos permitiu inferir as reações químicas que ocorrem em cada etapa desses processos, uma vez que esse procedimento é pouco relatado na literatura conhecida dos sais de Tutton. Nesse sentido, as medidas termogravimétricas foram de extrema importância para que pudéssemos apresentar novas informações a respeito do comportamento térmico dos cristais estudados ao longo de cada etapa de degradação. Além disso, para esses cristais, ocorreram ganhos significativos na temperatura de desidratação,

que foram de 3°C no cristal $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$, um ganho 39°C no cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{B}$, um ganho de 36°C no cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$ e um ganho de 24°C no cristal $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$, quando comparados com os cristais puros equivalentes. Esses ganhos consideráveis nas temperaturas iniciais de desidratação dos cristais estudados nessa pesquisa são de extrema importância para a aplicabilidade desses cristais, pois estes cristais se mostraram mais estáveis termicamente em comparação com os cristais convencionais sem dopagem que são encontrados na literatura conhecida.

Com as medidas espectroscópicas Raman e Infravermelho, identificamos os modos vibracionais dos grupos moleculares H_2O , NH_4 , SO_4 e $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_6$, que compõem as estruturas cristalinas dos cristais sintetizados. Além disso, foi possível observar deslocamentos significativos nos centros de alguns picos e bandas, relacionados a esses grupos moleculares, esses deslocamentos estão associados à presença dos dopantes na rede cristalina que provocam distorções nas densidades eletrônicas desses grupos moleculares. Também foi possível identificar picos característicos relacionados a estes dopantes utilizados. De certa maneira, as medidas Raman e Infravermelho serviram como uma forma de análise qualitativa da composição química dos cristais.

Com as medidas Raman foi possível confirmar que os resíduos remanescentes após as medidas termogravimétricas, eram compostos basicamente de óxidos de metais de transição e dos seus respectivos dopantes, exceto nos resíduos das amostras cristal $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}$, pois essas amostras não sofreram decomposição por completo na faixa de temperatura de 50°C até 1000°C. Com a espectroscopia Raman, foram identificados os modos normais de vibração correspondentes às ligações químicas Ni-O, Mn-O, Nd-O, Mg-O, Ag-O, B-O, Cs-O, Ag-S, S-O, C-C, C-O, e confirmada a presença dos dopantes na composição química de cada resíduo correspondente a cada cristal, pois alguns picos não apareceram nos espectros Raman dos cristais antes de sofrerem a degradação térmica, mas apareceram nos espectros dos resíduos. Esse tipo de estudo, através de técnicas espectroscópicas de resíduos dos sais de Tutton, não foi encontrado na literatura conhecida que trata desses cristais. Portanto, podemos inferir que esse tipo de investigação é extremamente importante para complementar o entendimento dos processos de degradação desses materiais.

Referências

- [1] H.J. Scheel, Historical aspects of crystal growth technology, *Journal of Crystal Growth*, 211 (2000) 1-12.
- [2] T.d.S. Pacheco, Crescimento e caracterização de cristais de K com composição mista de Ni e Co da família do sal de Tutton. Dissertação de Mestrado-UFOP (2015).
- [3] J.P. Andreetta, *Cristalização: teoria e prática*, IFSC, 1999.
- [4] D. Saha, G. Madras, T.N. Guru Row, Manipulation of the hydration levels in minerals of sodium cadmium bisulfate toward the design of functional materials, *Crystal growth & design*, 11 (2011) 3213-3221.
- [5] T.S. Pacheco, S. Ghosh, M. de 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, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2 (2017) 354-359.
- [6] 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, *Journal of Crystal Growth*, 487 (2018) 104-115.
- [7] M. de Oliveira, S. Ghosh, T.S. Pacheco, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, Growth and structural analysis of ammonium nickel cobalt sulfate hexahydrate crystals, *Materials Research Express*, 4 (2017) 105036.
- [8] 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 Yb³⁺-doped langbeinite salts, *Optical Materials*, 53 (2016) 190-194.
- [9] 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, *Journal of Luminescence*, 188 (2017) 148-153.
- [10] 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, *Journal of Luminescence*, 177 (2016) 93-98.
- [11] H. Marzougui, I. Martin, S. Attia-Essaies, D.B. Hassen-Chehimi, E. Lalla, S. Léon-Luis, Site selective luminescence of Eu³⁺ ions in K₂Mg(SO₄)₂·6H₂O crystal, *Optical Materials*, 46 (2015) 339-344.
- [12] A. Souamti, L. Zayani, A. Lozano-Gorrín, D.B.H. Chehimi, J.M. Palomino, Synthesis, characterization and thermal behavior of new rare earth ion-doped picromerite-type Tutton's salts, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128 (2017) 1001-1008.
- [13] T.S. Pacheco, Z.M. Ludwig, D.R. Sant'Anna, G.J. Perpétuo, C.J. Franco, E.C. Paiva, S. Ghosh, Growth and vibrational spectroscopy of K₂Li_yNi_xCo_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O (y= 0.1; 0.2; 0.3; 0.4) crystals, *Vibrational Spectroscopy*, (2020) 103093.
- [14] T.S. Pacheco, Z.M.C. Ludwig, S. Ghosh, V.H. Oliveira, D.R. Sant'Anna, C.B. Costa, R. Lopes, S.O. Oliveira, T.D. Saint'Pierre, R.A. Sousa, E.C. Paiva, Growth, characterization and vibrational spectroscopy of (NH₄)₂Ni_xMn_(1-x)(SO₄)₂·6H₂O:Nd crystals, *Materials Research Express*, 6 (2019) 096302.
- [15] E.C. Paiva, F.P. Oliveira, S. Ghosh, T.S. Pacheco, R.R. Leite, R.L. de Souza, Z.M.C. Ludwig, M.D. Martins, Synthesis and vibrational spectroscopy of (NH₄)₂Co(Cr_xS_{1-x}O₄)₂·6H₂O Tutton's salt, *Vibrational Spectroscopy*, 111 (2020) 103178.
- [16] M. Narsimhulu, G. Ramesh, D. Haranath, A strong blue light-emitting material K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O: Photoluminescence and magnetic properties, *Chemical Physics Letters*, 755 (2020) 137792.

- [17] Alfred Edwin Howard Tutton. 1864-1938, Obituary Notices of Fellows of the Royal Society, 2 (1939) 621-626.
- [18] A.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, Materials Chemistry and Physics, 117 (2009) 557-561.
- [19] S. Fei, H.L. Strauss, Infrared-Induced Processes in a Disordered Crystal of a Tutton Salt, The Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 3414-3417.
- [20] G. Su, X. Zhuang, Y. He, G. Zheng, A new crystal of ammonium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light band-pass filter, Optical Materials, 30 (2008) 916-919.
- [21] M. Barashkov, A. Zazhugin, A. Komyak, S. Shashkov, Low-frequency vibrational spectra of crystals of tutton salts, Journal of Applied Spectroscopy, 67 (2000) 605-611.
- [22] S. Ghosh, S. Ullah, J.P. de Mendonça, L.G. Moura, M.G. Menezes, L.S. Flôres, T.S. Pacheco, L.F. 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, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2019).
- [23] 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, Journal of Physics: Condensed Matter, 11 (1999) 4391.
- [24] L.R. Falvello, Jahn–Teller effects in solid-state co-ordination chemistry, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1997) 4463-4476.
- [25] Z. Chen, S. Fei, H.L. Strauss, Switching the Jahn–Teller Distortion in Crystalline Ammonium Hexaaquacopper Sulfate (Tutton Salt) with Infrared Radiation, Journal of the American Chemical Society, 120 (1998) 8789-8796.
- [26] X. Zhuang, G. Su, Y. He, G. Zheng, Growth and characterisation of potassium cobalt nickel sulfate hexahydrate for UV light filters, Crystal Research and Technology, 41 (2006) 1031-1035.
- [27] Y. He, J. Chen, G. Su, X. Zhuang, G. Lee, R. Jiang, Growth of potassium nickel sulfate hexahydrate (KNSH) crystal and its characterization, Journal of Crystal Growth, 233 (2001) 809-812.
- [28] Y. He, G. Su, X. Yu, Z. Li, B. Huang, R. Jang, Q. Zhao, Growth of α -nickel sulphate hexahydrate for ultraviolet filters, Journal of Crystal Growth, 169 (1996) 193-195.
- [29] 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, Optical Materials, 85 (2018) 425-437.
- [30] I. Polovynko, S. Rykhlyuk, I. Karbovnyk, V. Koman, M. Piccinini, M. Castella Guidi, A new method of growing $\text{K}_2\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0.4; 0.8; 1$) mixed crystals and their spectral investigation, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 4704-4707.
- [31] 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, Russian Chemical Reviews, 85 (2016) 585-609.
- [32] D. Vanitha, S.A. Bahadur, Athimoolam, "Crystal growth and characterization of potassium magnesium nickel sulphate hexahydrate as UV filter," Archives of Applied Science Research, 4 (2012) 2378-2381.
- [33] E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, A.E. Voloshin, The Study of KCSH Crystals Grown from Aqueous Solutions by Accelerated Technique, Crystallography Reports, 63 (2018) 1005-1008.

- [34] E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, L.F. Malakhova, A.É. Voloshin, T.N. Smirnova, Cs₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (CNSH) crystal: Growth and some properties, *Crystallography Reports*, 51 (2006) 344-347.
- [35] G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Li, J. Ma, G. Wang, Z. Huang, Structure and spectra character of cobalt nickel sulfate twelvehydrate (CNSH) single crystal, *Crystal Research and Technology*, 38 (2003) 1087-1092.
- [36] P. Kathiravan, T. Balakrishnan, C. Srinath, K. Ramamurthi, S. Thamocharan, Growth and characterization of α-nickel sulphate hexahydrate single crystal, *Karbala International Journal of Modern Science*, 2 (2016) 226-238.
- [37] V.M. Masalov, N.A. Vasilyeva, V.L. Manomenova, A.A. Zhokhov, E.B. Rudneva, A.E. Voloshin, G.A. Emelchenko, Growth of mixed K₂(Ni,Co)(SO₄)₂·6H₂O crystals under stationary conditions of supercooling and forced convection of the aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, 475 (2017) 21-25.
- [38] N.A. Vasil'eva, N.I. Sorokina, A.M. Antipin, I.A. Verin, A.E. Voloshin, Transformation of the structure in a series of mixed K₂Ni_xCo_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O single crystals, *JETP Letters*, 102 (2015) 448-451.
- [39] N.A. Vasilyeva, M.S. Grigoryeva, V.V. Grebenev, A.E. Voloshin, Growth and properties of mixed K₂Ni_xCo_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O crystals, *Crystallography Reports*, 58 (2013) 646-650.
- [40] N.A. Vasilyeva, D.S. Nuzhdin, M.A. Faddeev, V.V. Grebenev, V.A. Lykov, A.E. Voloshin, Elemental analysis of mixed K₂Ni_xCo_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O crystals, *Crystallography Reports*, 61 (2016) 304-307.
- [41] E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, M.V. Koldaeva, N.I. Sorokina, A.E. Voloshin, V.V. Grebenev, I.A. Verin, M.S. Lyasnikova, V.M. Masalov, A.A. Zhokhov, G.A. Emelchenko, Anomalies of properties in a series of K₂Co_xNi_{1-x}(SO₄)₂·6H₂O mixed crystals, *Crystallography Reports*, 62 (2017) 928-939.
- [42] V. Ivanovski, T.G. Mayerhöfer, J. Popp, V.M. Petruševski, Polarized IR reflectance spectra of the monoclinic single crystal K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O: Dispersion analysis, dielectric and optical properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69 (2008) 629-641.
- [43] W. Rudolph, G. Irmer, Raman and infrared spectroscopic investigation of contact ion pair formation in aqueous cadmium sulfate solutions, *Journal of solution chemistry*, 23 (1994) 663-684.
- [44] V. Karadjova, D. Stoilova, Crystallization in the Three-Component Systems Rb₂SO₄-MSO₄-H₂O (M= Mg, Co, Ni, Cu, Zn) at 298 K, *Journal of Crystallization Process and Technology*, 3 (2013) 136.
- [45] A.A. Zhokhov, V.M. Masalov, I.I. Zverkova, G.A. Emelchenko, V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, N.A. Vasilieva, A.E. Voloshin, Study of the K₂Ni(SO₄)₂·6H₂O–K₂Co(SO₄)₂·6H₂O–H₂O diagram and determination of the conditions for growing K₂(Ni,Co)(SO₄)₂·6H₂O mixed crystals, *Crystallography Reports*, 61 (2016) 1027-1030.
- [46] V.L. Manomenova, E.B. Rudneva, L.F. Malakhova, N.G. Furmanova, A.É. Voloshin, T.N. Smirnova, Crystal growth and properties of Rb₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (RNSH), *Crystallography Reports*, 52 (2007) 918-922.
- [47] X. Wang, X. Zhuang, G. Su, Y. He, A new ultraviolet filter: Rb₂Ni(SO₄)₂·6H₂O (RNSH) single crystal, *Optical Materials*, 31 (2008) 233-236.
- [48] M. Hemmati, H. Rezagholipour Dizaji, Unidirectional growth of α-NiSO₄·6H₂O crystal by Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method, *Crystal Research and Technology*, 47 (2012) 703-706.

- [49] V. Duraikkan, S.A. Bahadur, S. Athimoolam, Crystal growth and characterization of potassium manganese nickel sulphate hexahydrate—A new UV filter, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11 (2012) 1121.
- [50] V. Masilamani, J. Shanthi, V. Sheelarani, Growth and analysis of NSH and KMNSH crystals by slow evaporation technique, *ISRN Condensed Matter Physics*, 2014 (2014).
- [51] X. Zhuang, G. Su, G. Wang, G. Li, Z. Huang, Structure, growth and optical properties of $Zn_{0.24}Ni_{0.76}(SO_4) \cdot 7H_2O$ single crystal, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 39 (2004) 754-758.
- [52] G. Su, X. Zhuang, Y. He, Z. Li, G. Wang, Ammonium nickel sulfate hexahydrate crystal: a new ultraviolet light filter, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35 (2002) 2652.
- [53] K. Meena, K. Muthu, M. Rajasekar, G. Bhagavannarayana, S. Meenakshisundaram, S. Mojumdar, Urea/thiourea induced crystal growth of ammonium nickel sulfate hexahydrate and characterization studies, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2015) 963-968.
- [54] A. Bejaoui, A. Souamti, M. Kahlaoui, A.D. Lozano-Gorrín, J. Morales Palomino, D. Ben Hassen Chehimi, Synthesis, characterization, thermal analysis and electrical properties of $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Cu, Co, Ni), *Materials Science and Engineering: B*, 240 (2019) 97-105.
- [55] A. Souamti, L. Zayani, J.M. Palomino, M. Cruz-Yusta, C.P. Vicente, D.B. Hassen-Chehimi, Synthesis, characterization and thermal analysis of $K_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (M = Mg, Co, Cu), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122 (2015) 929-936.
- [56] A.R. Lim, S.H. Kim, Structural and thermodynamic properties of Tutton salt $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123 (2016) 371-376.
- [57] G. Loiacono, J. Zola, G. Kostecky, Growth of KH_2PO_4 crystals at constant temperature and supersaturation, *Journal of crystal growth*, 62 (1983) 545-556.
- [58] J. Dalmolen, Synthesis and Application of New Chiral Amines in Dutch Resolution, PhD Thesis, University of Groningen, 2005.
- [59] F. Jones, M.I. Ogden, *Crystal Growth and Molecular Crystal Growth Modification, Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, (2012).
- [60] S. Ichiro, *Crystals Growth, Morphology, and Perfection*, Cambridge University Press., (2005) 308.
- [61] I. Jarvis, K.E. Jarvis, Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, *Chemical Geology*, 95 (1992) 1-33.
- [62] R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*, CRC press, 2013.
- [63] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*, EdiPUCRS, 2007.
- [64] P. Gabbott, *A practical introduction to differential scanning calorimetry, Principles and applications of thermal analysis*, (2008) 1-50.
- [65] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, Springer Science & Business Media, 2001.
- [66] M. Ionashiro, *Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*, São Paulo: Giz Editorial, (2004).
- [67] F. Ekkehard, F. Carolin, *The first direct TG-FT-IR coupling*, 2014.
- [68] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, 2009.

- [69] Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Handbook of Vibrational Spectroscopy.
- [70] M.V. Barashkov, A.I. Komyak, S.N. Shashkov, Vibrational spectra and crystal lattice dynamics of hexahydrates of zinc potassium and ammonium sulfates, *Journal of Applied Spectroscopy*, 67 (2000) 216-225.
- [71] B. Singh, S.P. Gupta, B.N. Khanna, The infrared spectra of tutton salts 1. A comparative study of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}''=\text{Ni, Co or Mg}$), *Pramana*, 14 (1980) 509-521.
- [72] T. Theophile, *Infrared spectroscopy: Materials science, engineering and technology*, BoD–Books on Demand, 2012.
- [73] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Courier Corporation, 1994.
- [74] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [75] C. Giacovazzo, *Fundamentals of crystallography*, Oxford University Press, 2002.
- [76] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [77] Z. Shen, W. Sherman, Structural transformation studies of AgNO_3 by Raman and infrared spectroscopy, *Journal of molecular structure*, 271 (1992) 175-181.
- [78] C.-H. Huang, M. Brooker, Raman and ir spectroscopic studies of AgNO_3 as the solid crystal and molten salt, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32 (1976) 1715-1724.
- [79] K. Zaki, C. Pouchan, Vibrational analysis of orthoboric acid H_3BO_3 from ab initio second-order perturbation calculations, *Chemical physics letters*, 236 (1995) 184-188.
- [80] R. Servoss, H. Clark, Vibrational spectra of normal and isotopically labeled boric acid, *The Journal of Chemical Physics*, 26 (1957) 1175-1178.
- [81] K. Krishnan, The Raman spectrum of boric acid, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, Springer, 1963, pp. 103-108.
- [82] J.T. Kloprogge, H. Ruan, R.L. Frost, Near-infrared spectroscopic study of basic aluminum sulfate and nitrate, *Journal of materials science*, 36 (2001) 603-607.
- [83] V.J. Bukas, M. Tsampodimou, V. Gionis, G.D. Chryssikos, Synchronous ATR infrared and NIR-spectroscopy investigation of sepiolite upon drying, *Vibrational Spectroscopy*, 68 (2013) 51-60.
- [84] I. Minigalieva, B. Katsnelson, L. Privalova, M. Sutunkova, V. Gurvich, V. Shur, E. Shishkina, I. Valamina, O. Makeyev, V. Panov, Attenuation of combined nickel (II) oxide and manganese (II, III) oxide nanoparticles' adverse effects with a complex of bioprotectors, *International journal of molecular sciences*, 16 (2015) 22555-22583.
- [85] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, V. Skvortsova, G. Chikvaidze, I. Sildos, J. Grabis, D. Jankoviča, A. Dindune, M. Maiorov, *Synthesis and Vibration Spectroscopy of Nano-Sized Manganese Oxides*, *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering*, 2017.
- [86] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO , *Journal of Physics: Conference Series*, 93 (2007) 012039.
- [87] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås, E. Björnbom, Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterisation, *Applied Catalysis A: General*, 180 (1999) 141-151.

- [88] Y. Xie, Y. Guo, Y. Guo, L. Wang, W. Zhan, Y. Wang, X. Gong, G. Lu, A highly effective Ni-modified MnO_x catalyst for total oxidation of propane: the promotional role of nickel oxide, *RSC Advances*, 6 (2016) 50228-50237.
- [89] K. Saravanan, A. Jarry, R. Kostecki, G. Chen, A study of room-temperature Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ solid solutions, *Scientific Reports*, 5 (2015) 8027.
- [90] A.M. Heyns, K.J. Range, Raman and infrared study of neodymium oxide peroxide, Nd₂O₂ (O₂), *Journal of Raman Spectroscopy*, 25 (1994) 855-859.
- [91] A. Kornath, F. Neumann, Preparation of Cesium Trithionate by the Ultrasonic Reaction of CsF with SO₂, *Inorganic chemistry*, 36 (1997) 2708-2710.
- [92] K. von Raben, K. Lee, R. Chang, R. Benner, Enhanced Raman scattering from cesium suboxides in photocathodes: Ag–O–Cs (S-1) and Bi–Ag–O–Cs (S-10), *Journal of applied physics*, 55 (1984) 3907-3911.
- [93] I.B. Adilina, F. Aulia, M.A. Fitriady, F. Oemry, R.R. Widjaya, S.F. Parker, Computational and Spectroscopic Studies of Carbon Disulfide, *Molecules*, 25 (2020) 1901.
- [94] O. Reckeweg, A. Schulz, F.J. DiSalvo, Syntheses, single-crystal structure determination, and Raman spectra of Rb[C(CN)₃] and Cs[C(CN)₃], *Zeitschrift für Naturforschung B*, 70 (2015) 151-154.
- [95] M.H. Brooker, J. Wang, Raman and infrared studies of lithium and cesium carbonates, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 48 (1992) 999-1008.
- [96] A. Band, A. Albu-Yaron, T. Livneh, H. Cohen, Y. Feldman, L. Shimon, R. Popovitz-Biro, V. Lyahovitskaya, R. Tenne, Characterization of oxides of cesium, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 12360-12367.
- [97] T. Livneh, A. Band, R. Tenne, Raman scattering from the peroxide ion in Cs₂O₂, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33 (2002) 675-676.
- [98] I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, Micro-Raman characterisation of silver corrosion products: instrumental set up and reference database, *E-Preserv Sci*, 9 (2012) 1-8.
- [99] Y. Sugiura, Y. Saito, T. Endo, Y. Makita, Effect of the ionic radius of alkali metal ions on octacalcium phosphate formation via different substitution modes, *Crystal Growth & Design*, 19 (2019) 4162-4171.
- [100] U. Syamaprasad, C. Vallabhan, Electrical conductivity and thermally stimulated current in the paraelectric phase of (NH₄)₂SO₄, *Solid State Communications*, 38 (1981) 555-559.