



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Crescimento e caracterização dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado dopados com íons  $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$  e com sulfato de magnésio heptahidratado.

Belém-Pará  
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Crescimento e caracterização dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado dopados com íons  $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$  e com sulfato de magnésio heptahidratado.

Messias de Nazaré Guimarães Ferreira Júnior  
Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Belém-Pará  
2011

Crescimento e caracterização dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado dopados com íons  $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$  e com sulfato de magnésio heptahidratado.

Messias de Nazaré Guimarães Ferreira Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios  
Orientador (UFPA)

---

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira  
Membro Interno (UFPA)

---

Prof. Dr. Sergio Luis Morelhão  
Membro Externo (USP)

Belém-Pará  
2011

## Resumo

Neste trabalho, cristais de sulfato níquel dopados com íons de manganês (NSH: Mn) e cristais de sulfato níquel dopados com de íon de magnésio (NMgSH) foram crescidos e posteriormente caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e de espectroscopia Raman. Os resultados obtidos mostraram que os cristais dopados possuem estrutura muito semelhante a do cristal de sulfato de níquel puro (NSH), com uma deformação anisotrópica nas dimensões da célula unitária em relação ao cristal puro. O objetivo do presente estudo foi crescer dois novos monocristais de boa qualidade óptica para serem usados como filtros ópticos de banda passante. Os cristais de sulfato de níquel hexa-hidratado (NHS) são conhecidos por possuírem espectros de transmissão óptica, que tem atraído muita atenção, pois apresenta duas regiões com alta eficiência de transmissão, aproximadamente 80%, sendo a primeira região entre 200 e 350 nm e a segunda entre 400 e 600 nm, e uma alta eficiência de absorção em outras regiões do espectro UV-VIS. Um espectro de transmissão de luz com estas características é semelhante a um filtro óptico. Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas para cristais puros e dopados. A temperatura de decomposição obtida para o NSH foi de 73 ° C, enquanto que os cristais de NSH:Mn e NMgSH apresentam valores de 82 ° C e 86 ° C, respectivamente. Como pode ser facilmente percebido, a estabilidade térmica de cristais com o íons de Mn ou Mg em suas estruturas é significativamente maior. A banda de transmissão entre 200 e 350 nm no espectro óptico de NSH foi observada com redução significativa em sua largura nos espectros de transmissão dos cristais dopados restringindo assim a região do espectro conhecida como UVA.

## Abstract

In this work, manganese ions doped nickel sulphate crystals (NSH:Mn) and magnesium ion doped nickel sulphate crystals (NMgSH) were grown and later characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques. The results obtained showed that the doped crystals possess a structure very similar to that of the pure nickel sulphate crystal (NSH), with an anisotropic deformation in the unit cell dimensions compared to the pure crystal, undergoing expansion in unit. The aim of the present study was to grow two new single crystals of good optical quality to be used as optical bandpass filters. Nickel sulfate hexahydrate (NHS) crystals are known to possess an optical transmission spectrum which has attracted much attention because it presents two regions with high transmission efficiency of approximately 80%, the first region being between 200 and 350 nm and the second between 400 and 600 nm, and a high absorption efficiency in other regions of the UV-VIS spectrum. A light transmission spectrum with these characteristics is similar to an optical filter. Thermogravimetric (TGA) analyses were carried out for pure and doped crystals. The obtained decomposition temperature of NSH was found to be 73 °C while that NSH: Mn and NMgSH crystals present values of 82 ° C and 86 C respectively. As can be easily perceived, the thermal stability of crystals with Mn or Mg ions in their structures is significantly higher. The transmission band between 200 and 350 nm in the optical spectrum of NSH was found to be narrower in the transmission spectrum of the doped crystal thus restricting the region of the spectrum known as UVA.

“Quanto melhor é adquirir a sabedoria do que o ouro! e quanto mais excelente é escolher o entendimento do que a prata.” (prov. 16:16)

“A Deus, minha esposa Rita e filhas Giovana e Gabriela que sempre me acompanharam nesta jornada de trabalho”

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus por ter me concedido a oportunidade de servi-lo e executar este trabalho.

A minha esposa Rita Ferreira e filhas Giovana Ferreira e Gabriela Ferreira por fazerem parte de tudo em minha vida.

Ao meu orientador Claudio Marcio Remédios pela convivência e experiência transmitida ao longo dessa etapa de minha carreira.

Aos meus pais Messias Ferreira e Maria Madalena ferreira, que sempre me apoiaram e incentivaram ao estudo.

Aos estimados colegas de mestrado e aos companheiros de laboratório José Eduardo, Lineide Lima, Thiago Kalil pela boa convivência e incentivo.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Espalhamento de raios X por planos cristalinos	6
Figura 2 - Absorção e emissão da radiação	8
Figura 3 - Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio	9
Figura 4 - Absorção de luz por uma amostra	13
Figura 5 - Gráfico representativo da lei de Lambert-Beer demonstrando os limites da linearidade	16
Figura 6 - Escala da relação entre Transmitância % e Absorbância	17
Figura 7- Representação da lei de Beer com $\lambda = 545\text{nm}$ e caminho ótico de 1cm	17
Figura 8 - Os cinco orbitais d em suas respectivas orientações no plano cartesiano	18
Figura 9 - Desdobramento do campo para geometria octaédrica	19
Figura 10 - Transições Raman	21
Figura 11 - Vibrações de moléculas triatômicas não lineares	22
Figura 12 - Curva da TGA em vermelho e da DTG em azul	24
Figura 13- Foto cristal de NSH.	26
Figura 14 - Foto cristal NSH: Mn	27
Figura 15- Foto cristal NMgSH.	28
Figura 16 a - Moagem	28
Figura 16 b - Material necessário para preparação de amostras	28
Figura 16 c - Parte vazada do porta amostras no suporte	29
Figura 16 d - Depositando pó de cristal	29
Figura 16 e - Facilitando preenchimento da cavidade	29
Figura 16 f - Pressionando o pó para ficar compacto	29
Figura 16 g - Conectando a outra parte do porta amostras	29

Figura 16 h - Porta amostras sobre a base	29
Figura 16 i - Retirada do porta amostras da base	30
Figura 16 j - Face oposta da amostra a ser analisada	30
Figura 17- Espectrômetro Raman Jobin Yvon – Spex 320	32
Figura 18 a - Difratômetro de raios X	33
Figura 18 b - Detalhe interno do Difratômetro	33
Figura 19 - Arranjo experimental utilizado na Transmitância	35
Figura 20 a - Equipamento DTG – 60H SIMULTSNEOUS DTA-TG APARATUS da SHIMADZU	36
Figura 20 b - Aparelho com forno elevado aparecendo a termobalança	36
Figura 20 c - Equipamento em funcionamento	36
Figura 20 d - Gráficos resultantes da análise de uma das amostras	36
Figura 21- Espectros de difração de raios X de pólicristais do cristal de NMgSH	38
Figura 22 - Espectros Raman de cristais puro e de NSH e NMgSH	39
Figura 23 - Espectros de Transmitância na região UV-VIS dos cristais puro e de NSH e NMgSH	40
Figura 24 - Resultados de análises termogravimétricas nos cristais de NSH e NMgH	41
Figura 25 - Espectros de difração de raios X de pólicristais de NSH:Mn	42
Figura 26 - Espectros Raman dos cristais de NSH e NSH:Mn	43
Figura 27- Resultados de análises termogravimétricas nos cristais NSH e NSH:Mn	44
Figura 28 - Transmitância UV-VIS-IV de cristais de NSH e NSH:Mn	45

**LISTA DE ABREVIATURAS**

UV - Ultra Violeta

VIS - Visível

IV - Infravermelho

FLU - Filtro de luz ultravioleta

TGA - Análise termogravimétrica

KCNSH - Sulfato de potássio cobalto níquel

NSH - Sulfato de níquel hexahidratado

FNSH - Sulfato de ferro níquel

ANSH - Sulfato de amônia níquel

ACNSH - Sulfato de amônia cobalto níquel

NSH:Mn – Sulfato de níquel dopado com íons de manganês

CNSH - Sulfato de cobalto níquel

KNSH - Sulfato de potássio níquel

RNSH - Sulfato de rubídio níquel

NMgSH – sulfato de níquel magnésio

HCl - Ácido clorídrico

Si – Silício

NL – Número de ligantes

## SUMÁRIO

<b>Introdução</b> .....	1
<b>1. Teorias</b> .....	5
1.1. Difração de raios X.....	5
1.2. Fluorescência de raios X.....	6
1.3. Espectroscopia.....	6
1.3.1. Classificação dos métodos experimentais ópticos de espectroscopia.....	6
1.3.2. Mecanismo de Absorção e Emissão.....	8
1.3.3. Lei de Lambert-Beer.....	10
1.4. Teoria do Campo Cristalino – TCC.....	10
1.5. Espectroscopia Raman.....	18
1.6. Análise Termogravimétrica.....	23
<b>2. Procedimentos Experimentais</b> .....	26
2.1. Crescimento de cristais de NSH, NSH:Mn e NMgSH por evaporação lenta	26
2.1.1. Crescimento de cristais de NSH .....	26
2.1.2. Crescimento do cristal NSH: Mn .....	27
2.1.3. Crescimento do cristal misto NMgSH .....	27
2.2. Amostras para medidas de raios X de poli-cristais .....	28
2.3. Amostras e Equipamento para as medidas de fluorescência de raios X .....	31
2.4. Amostras para as medidas de Espectroscopia Raman e Espectrofotômetria..	31
2.5. Equipamento de Espectroscopia Raman .....	31
2.6. Difractrômetro raios X .....	32
2.7. Equipamento para Espectros Ópticos de Transmissão .....	34
2.8. Equipamento de Análise Termogravimétrica .....	35
<b>3. Resultados</b> .....	37
3.1. Resultados para os cristais de (NMgSH) .....	37
3.1.1. Resultados de Fluorescência e Difração de raios X .....	37
3.1.2. Resultados de Espectroscopia Raman .....	38
3.1.3. Resultados de Transmitância na Região UV-VIS.....	40
3.1.4. Resultados das Análises Termogravimétricas .....	40
3.2. Resultados para os Cristais de NSH:Mn .....	41
3.2.1 Resultados de Fluorescência e Difração de raios X .....	41
3.2.2 Resultados de Espectroscopia Raman .....	42

3.2.3. Resultados das Análises Termogravimétricas .....	44
3.2.4. Resultados de Transmitância .....	44
<b>Conclusão</b> .....	46
<b>Referências</b> .....	48

## Introdução

Neste trabalho serão relatados os resultados do estudo dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dopado com íons  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , representado por NSH:Mn, e do cristal misto de sulfato de Níquel hexahidratado com sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) representado por NMgSH. Estes cristais assim como o cristal de sulfato de níquel hexahidratado, representado por NSH [1-13], funcionam como filtros de banda passante, isto é, eles transmitem comprimentos de onda específicos do espectro eletromagnético.

O uso desses cristais como filtros de radiações permite o isolamento óptico de uma banda do espectro, sem a necessidade de prismas e grades de difração como elementos de dispersão. Os materiais cristalinos que funcionam como filtros dependem de bandas que possuam boa transmissão e também forte absorção. Os estudos nesta linha de pesquisa têm como objetivo buscar a otimização deste tipo de material e são de fundamental importância para obtenção de filtros de luz mais eficientes.

Na atualidade, cristais usados como filtros de banda passante têm sido investigados por diversos pesquisadores em vários países [1-26], tais estudos tem como motivação suas aplicações tecnológicas, o que leva estes estudiosos a busca por aperfeiçoar as propriedades destes cristais e obter filtros mais eficientes. A maioria dos cristais apresentam características ópticas de transmissão contínuas na faixa de comprimentos de onda do UV para próximo do IR, apenas alguns deles possuem características descontínuas, como o cristal de sulfato de níquel hexa-hidratado (NSH)[10,13,18].

O cristal de NSH tem alta eficiência de transmissão e larguras de banda estreitas no espectro com picos de transmissão em 250 e 500 nm. Filtros de luz Ultravioleta (FLU) e sensores de UV feitos de cristais NSH já estão comercialmente disponíveis, mas sua baixa estabilidade térmica, fácil recuperação de umidade e facilidade de quebrar, são suas principais desvantagens.

O cristal de NSH possui duas fases, a fase  $\alpha$  e a  $\beta$ . Neste trabalho foram utilizados cristais de sulfato de níquel na fase alfa ( $\alpha$ -NSH) [34]. Estes cristais possuem um formato peculiar e suas várias superfícies planas foram estudadas [8]. Foi observado que as faces (001)

e (011) têm melhores características para serem usadas como filtro UV sendo a face (011) ligeiramente mais eficiente.

A melhoria nas características de cristais que servem como FLU e a busca de novos resultados com novas peculiaridades dos mesmos é bastante debatida, como se observa em vários artigos. Recentemente descobriu-se que os cristais de níquel hexa-sulfato de potássio (KNSH) [19] têm comportamentos de transmissão ópticos similares ao do NSH, porém com maior estabilidade térmica apresentando (através da análise termogravimétrica, TGA) temperatura de desidratação igual a 97,2 °C. Este estudo mostra que as propriedades de transmissão óptica do KNSH estão relacionadas à unidade de estrutura  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ . Observou-se que para crescer um bom cristal destes é necessário um aumento de solubilidade através da adição de HCl na solução, o que gera defeitos na estrutura dos mesmos. Defeitos estes que influenciam fortemente na aplicação desses cristais como filtro de luz.

No estudo do cristal  $\text{CoNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  feito por Genbo Su [12], representado por CNSH, observou-se um espectro semelhante ao do NSH, apresentando boa transmissão de luz mas com pequena redução de intensidade na banda com pico em 50 nm comparada a do níquel puro, diferença esta atribuída ao íon cobalto hidratado  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  [21]. A temperatura de desidratação do cristal CNSH é de aproximadamente 84 °C, sendo maior do que a do cristal NSH (73,03 °C).

Xinxin Zhuang [20], cresceu o cristal de Sulfato de Potássio Cobalto Níquel hexa-hidratado (KCNSH) usando o método abaixamento de temperatura da solução, assim como no KNSH. As propriedades do cristal de KCNSH foram comparadas as do KNSH. Observou-se que os parâmetros de rede dos dois cristais são bem próximos e pertencem ao mesmo grupo espacial e que as diferenças de espectro na região do visível (para a banda de absorção que vai de 357 ~ 667 nm) surgem principalmente devido a absorção de uma pequena quantidade de íons  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  na estrutura cristalina do KCNSH[21]. Para um filtro de banda passante de UV isto é vantajoso, pois a luz tem maior absorção no visível (450 ~ 600nm) e próximo a região do infravermelho. A temperatura de desidratação do cristal de KCNSH é de 98° C que é bem próximo a do cristal de KNSH (97,2 °C). Ambas são muito superiores a do cristal de NSH.

O estudo do cristal FNSH [16] mostra que ele é um composto complexo que contém três unidades isoladas  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $(\text{SO}_4)^{2-}$  e que estes íons são ligados através de pontes de hidrogênio, formando o composto  $\text{FeNi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Foi observado na estrutura cristalina FNSH, que cada íon de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  é ligado com seis moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  formando

distorcidas unidades octaédricas de  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , já os íons  $(\text{SO}_4)^{2-}$  assumem geometria tetraédrica regular e que estão ligadas com o  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  através de pontes de hidrogênio. Estas ligações formam camadas alternadas de octaédros e tetraédros. Elas são ligações semelhantes às pontes de hidrogênio entre os grupos  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  nos cristais de NSH [17] e KNSH [19].

Os cristais NSH e KNSH têm várias faixas de transmissão do espectro óptico com máximos centrados em 300, 500, 875 e 1425 nm. Já nos espectros de transmissão óptica do cristal FNSH existem dois picos de transmissão elevados em 250 e 500 nm e uma maior absorção em comprimentos de onda maiores, sendo que a largura na transmissão da luz na região do UV foi reduzida cerca de 50 nm quando comparada com os espectros de transmissão dos cristais NSH e KNSH na mesma região.

As alterações no espectro de transmissão do FNSH decorre principalmente da presença das unidades  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  em sua estrutura. Ainda um bom cristal, de cor verde escuro, pode ser crescido facilmente usando o método de resfriamento lento da solução. O resultado obtido na análise termogravimétrica mostrou que a temperatura de desidratação deste cristal foi de 80,05°C. A alta eficiência na transmissão de um espectro óptico com picos 250 nm e 500 nm, sua maior estabilidade térmica e facilidade de polimento, torna o cristal FNSH um bom material para ser usado como filtro de luz próximo da banda do UV e azul-verde.

No estudo do cristal ANSH [15] a TGA mostrou que sua temperatura de desidratação está acima de 96,06°C contra 73,23 °C do NSH [13,22]. O espectros de transmissão do ANSH apresentou forte transmissão de luz com picos em 250 nm, 500 nm, 875 nm e 1425 nm, possuindo na região do UV (250 nm) transmissão superior a 75%, para amostras com espessuras de 2 mm. Este resultado combinado com a estabilidade térmica descrita acima indica que o cristal ANSH é adequado para aplicação como um FLU. Para efeito de comparação, notamos que os espectros de transmissão do NSH e de cristais KNSH apresentam as mesmas características que a do ANSH, embora suas estruturas cristalinas sejam diferentes [18, 23, 24].

A partir da proposta do ANSH foi estudado o cristal de ACNSH [14], neste caso o ANSH foi dopado com íons  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Na comparação do ANSH com este novo cristal (ACNSH) observou-se que a absorção da luz na região do visível foi intensificada mantendo sua alta eficiência de transmissão na região do UV. A temperatura de desidratação permaneceu inalterada.



Cristais de sulfato de césio níquel hexahidratado ( $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram crescidos por E. B. Rudneva [25] e suas características espectrais foram estudadas na região do UV e VIS. Foi observado que, assim como os cristais  $\alpha$ -NSH, ANSH e KNSH, o cristal  $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tem alta transmitância com largura de banda na faixa de 220-320 nm. Sua temperatura de desidratação é de 112°C, ou seja, ele é mais estável termicamente que os cristais de  $\alpha$ -NSH, ANSH, KNSH e dentre outros já mencionados anteriormente.

Um também promissor filtro de UV é o cristal RNSH( $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [26]. Ele foi crescido pelo método de abaixamento de temperatura da solução e exhibe propriedade de transmissão óptica semelhante aos cristais de NSH, ocasionada pela presença de  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  nestes cristais. A intensidade de transmissão do cristal RNSH na banda UV é de aproximadamente 85%(espessura de 2 mm), sendo mais forte que a do cristal NSH. Sua temperatura de desidratação é de 100.5 °C, bem maior que a do NSH (73°C) e ACNSH (97°C). Com base nesses resultados o cristal RNSH é certamente um excelente material para filtro de luz ultravioleta.

Atualmente ainda grande o interesse de vários grupos de pesquisa em estudar cristais que possam ser usados em filtro ópticos. Os principais desafios estão relacionados a conciliar as propriedades ópticas necessárias para um filtro com estabilidade térmica e facilidade de crescimento. Com essa perspectiva, neste trabalho foram crescidos cristais de sulfatos de níquel dopado com complexos iônicos  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e cristais de NMgSH. O método de crescimento dos mesmos e os resultados de experimentos de espectroscopia Raman, difração de raio x, fluorescência de raios x, espectro de transmissão e análise termogravimétrica (TGA) são apresentados aqui.

# 1

## Teorias

### 1.1. Difração de raios X

Quando um feixe de raios X incide em uma amostra cristalina é espalhada de forma elástica pode-se observar o efeito de Difração de raios X. Os fótons de raios X interagem com os elétrons e podem ser espalhados de forma elástica, ou seja, os fótons emergentes do processo de espalhamento possui o mesmo comprimento de onda que os fótons incidentes [27]. Como na amostra cristalina os átomos estão arranjados no espaço de maneira regular, o espalhamento é reforçado em certas direções e cancelado em outras devido aos efeitos de interferência. A radiação emergente contém informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

Na difração de raios X a condição para que uma dada família de planos cristalinos entre em condição de difração é expressa pela lei de Bragg. Veja a Fig. 1. Nesta figura uma dada família de planos cristalinos é descrita pelos índices de Miller (h k l). Para um feixe de raios X espalhado pela família (h k l), haverá interferência construtiva se as distâncias ABC e DEF forem iguais a um número inteiro de comprimento de onda ( $\lambda$ ). A partir daí pode-se facilmente concluir que:  $ABC = 2d\sin\theta$ , onde d é a distância entre os planos cristalinos. Portanto, quando a interferência construtiva (difração) ocorre temos  $ABC = \lambda$ . Então pode ser obtida a equação de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Portanto, a partir da determinação experimental do ângulo  $\theta$ , pode-se obter o espaçamento entre os planos cristalinos, d, que é característico da família de planos (hkl).

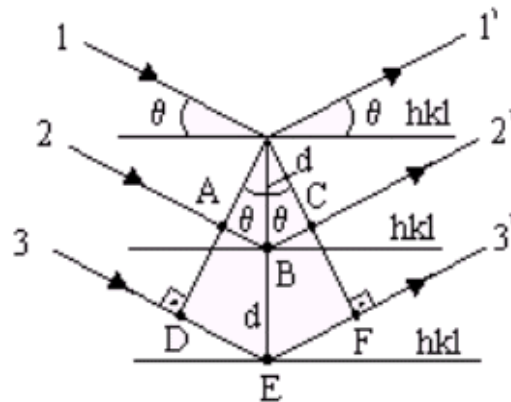


Figura 1 - Espalhamento de raios X por planos cristalinos.

## 1.2. Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa identificando os elementos presentes em uma amostra e também quantitativa que permite saber a proporção em que cada elemento se encontra na amostra [35].

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama ou raios X de elevada energia para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Os elétrons arrancados por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Elétrons de níveis mais elevados transitam para as camadas de menor energia K ou L ocupando as posições dos elétrons arrancados (transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ ). Nestas transições fótons de raios X são emitidos. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo sua identificação.

## 1.3 Espectroscopia

### 1.3.1 Classificação dos métodos experimentais óticos de espectroscopia

Os métodos experimentais óticos de espectroscopia [29] incluem aqueles baseados nos fenômenos da óptica, tal como absorção, emissão, difração, refração, dispersão, reflexão e

polarização, em toda a gama do espectro eletromagnético. Todos os métodos óticos envolvem uma interação da matéria com a radiação eletromagnética e, de modo geral, classificam-se conforme a natureza desta interação.

De acordo com o valor de energia da radiação eletromagnética, as transições entre os estados ocorrem diferenciadamente, e podemos dividi-las em vários tipos, dos quais as principais são as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Além delas, têm-se também as transições translacionais, ocorrendo em diferentes valores de energia do espectro eletromagnético. Portanto, considere a incidência em uma amostra de uma radiação de qualquer comprimento de onda, parte da radiação pode ser absorvida e convertida em energia térmica, e outra parte pode se dispersada ou emitida, com ou sem variação do comprimento de onda

<b>Radiação</b>	<b>Limites aproximados do comprimento de onda</b>	<b>Interações com a matéria</b>
Raios $\gamma$	$\lambda < 1 \text{ \AA}$	Transições nucleares
Raios X	$1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$ (1nm)	Transições eletrônicas da camada interna
Ultravioleta de vácuo	$1 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$	Transições eletrônicas da camada externa
Ultravioleta próximo	$200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$	
Visível	$400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$	
Infravermelho próximo	$800 \text{ nm} < \lambda < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$	Vibrações moleculares
Infravermelho fundamental	$2,5 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ }\mu\text{m}$	
Infravermelho distante	$25 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 400 \text{ }\mu\text{m}$	rotações moleculares
Microondas – radar	$400 \text{ }\mu\text{m} < \lambda < 25 \text{ cm}$	Orientações do spin
Ondas de rádio	$\lambda < 25 \text{ cm}$	

Tabela 1 – Espectro eletromagnético e suas interações (retirado de [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia](http://www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia))

Na tabela acima é mostrado o espectro eletromagnético e suas interações com a matéria. Os limites entre as zonas adjacentes são um pouco arbitrários.

A base da análise espectrofotométrica é a medição da radiação que é absorvida. A classificação é muito ampla por que a medição pode ser feita numa gama muito larga do espectro. Pode-se, então, usar uma banda de radiação estreita ou larga, visualmente ou por meios objetivos, dando-nos informações qualitativas ou quantitativas em propósitos variados.

### 1.3.2 Mecanismo de absorção e emissão

De um modo geral, quando ocorre a absorção de radiação em qualquer zona do espectro, a substância passa para um nível energético mais elevado. No caso de átomos ou íons monoatômicos, a única forma de excitação é a eletrônica, ou seja, um ou mais elétrons transitam para um nível mais elevado. No caso da absorção verifica-se a relação abaixo:

$$E_f - E_i = h\nu \text{ com } E_f > E_i$$

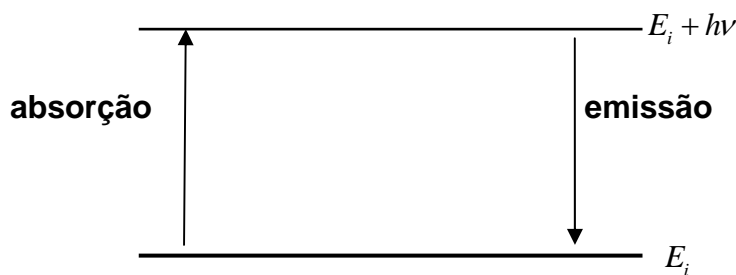


Figura 2 - Absorção e emissão da radiação [29].

No caso da emissão  $E_f < E_i$ , átomo ou moléculas previamente excitados retornam ao estado fundamental emitindo energia. A previa excitação ocorre, por exemplo, quando se submete átomos ou moléculas a uma energia térmica ou elétrica, provocando a transição eletrônica para níveis excitados de energia. O tempo de vida de um estado eletrônico excitado é normalmente muito pequeno, da ordem de  $10^{-8}$  segundos. Portanto, a substância depois da absorção passa rapidamente ao estado fundamental e esta energia absorvida é convertida em térmica, radiante, ou química, entre outras.

A energia necessária para elevar um elétron do seu estado fundamental para um estado excitado denomina-se energia de excitação. Quando radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa do visível ou do ultravioleta incide em uma substância qualquer, é muito provável que um elétron seja promovido para um nível energético eletrônico superior. De acordo com esta teoria, para que a molécula absorva um fóton para excitar um elétron, esse fóton deverá ter energia exatamente igual à diferença entre os orbitais desta transição (figura 3).

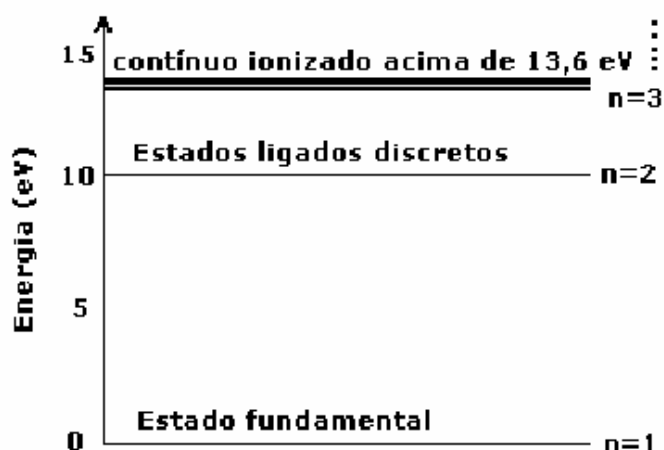


Figura 3 - Diagrama de níveis de energia para o átomo de hidrogênio [28].

Há também outras restrições, como no caso molecular, e que se refere ao fato de que somente elétrons do orbital molecular mais alto ocupado HOMO (Highest occupied Molecular Orbital) podem ser excitados. E este elétron excitado também só pode ir para um orbital molecular de menor energia que não esteja ocupado com outros elétrons, chamado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Em síntese, se o elétron está em um orbital HOMO do tipo  $\sigma$ , ele somente poderá ser excitado para um orbital LUMO também do tipo  $\sigma$ , e é necessário que o fóton tenha energia exatamente igual entre dois estados eletrônicos HOMO e LUMO da molécula. Quando a molécula retorna para o estado fundamental, o orbital HOMO, ocorre emissão de um fóton de luz com comprimento de onda igual à diferença entre os estados energéticos.

No átomo de Sódio, por exemplo, a excitação do estado normal 3s para o 3p corresponde a um  $\lambda$  de 589,3 nm (luz amarela), ou número de onda  $16965 \text{ cm}^{-1}$ . Esta radiação é absorvida pelo vapor de sódio a qualquer temperatura e emitida pelo Sódio a temperaturas suficientemente elevadas.

Nas transições eletrônicas, ocorre a passagem de um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia, através da absorção da radiação, mas praticamente não há mudança da posição dos núcleos da molécula, pois a transição é muito mais rápida que a mudança de posição.

As mudanças na energia vibracional e na energia rotacional de uma molécula ocorrem devido a ocorrência de mudanças na posição relativa dos átomos na molécula. Os graus de

liberdade moleculares determinam a qualidade e a quantidade de movimentos efetuados pelos átomos componentes de uma molécula em questão.

Toma-se como exemplo uma molécula formada por  $N$  átomos e disposta no espaço tridimensional. Cada átomo tem suas coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  e sob influência da radiação eletromagnética; essa molécula pode sofrer uma transição e cada um dos  $N$  átomos pode se movimentar nas três direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ ; o que implica em  $3N$  modos distintos de movimentos associados aos três tipos possíveis de transições, que são:

**Vibracionais** - os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação ou nos ângulos de ligação;

**Rotacionais** - mudanças na posição dos átomos da molécula devido a rotações sobre eixos definidos;

**Translacionais** - movimentos de translação da molécula como um todo.

Considerando o eixo  $X$  de uma molécula linear temos três modos rotacionais (rotações em cada um dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ ), e também outros dois movimentos translacionais (movimentos de translação devido aos eixos nos quais a molécula não está definida, pois em relação ao eixo  $X$  em que a molécula está localizada não há translação). Os demais movimentos permitidos serão devidos aos movimentos que chamamos de vibracionais, e que serão  $3N - 5$ . Para uma molécula que não seja linear, existirão  $3N - 6$  movimentos vibracionais, uma vez que todos os modos translacionais são possíveis.

Com o conhecimento da geometria de uma molécula pode-se inferir suas propriedades, e reciprocamente, pelas propriedades espectroscópicas de uma molécula pode-se inferir qual é sua geometria.

### 1.3.3. Lei de Lambert-Beer

Em estudos quantitativos envolvendo absorção de radiação, necessita-se de uma medida experimental que caracterize a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra, através de uma lei geral conhecida como Lei de Lambert-Beer [32].

A esta quantidade chama-se potência radiante (quantidade de energia radiante por unidade de tempo). Como sua magnitude pode variar com a direção, é conveniente defini-la como função de um plano perpendicular à direção do fluxo da radiação. Na prática, a radiação absorvida por uma amostra é determinada comparando-se a potência radiante do

feixe transmitido na ausência de espécies absorventes com a potência radiante transmitida na presença destas espécies.

Porém na literatura deparamos com a intensidade de radiação,  $I$ , ao invés de potência radiante, que é usada experimentalmente. Estas duas quantidades não correspondem à mesma coisa, mas estão relacionadas entre si. A Intensidade de radiação  $I$  é definida como a razão entre a potência radiante e o ângulo sólido de incidência, mas quando a área iluminada, o ângulo sólido e o volume do absorvedor são pequenos, como é o caso das medidas para fins analíticos, a potência da radiação pode ser tomada como a sua intensidade.

Quando um feixe (monocromático) de radiação com intensidade  $I_0$  incide sobre uma cubeta contendo uma solução ou diretamente sobre um cristal, vários fenômenos podem ocorrer como reflexão (em decorrência do absorvedor ou das diferenças entre os índices de refração), inclusive pelas paredes da cubeta, espalhamento (caso o meio não seja transparente e homogêneo).

Mas o efeito mais significativo ocorre quando parte da radiação é absorvida pelo meio que está sendo analisado. Como consequência desta interação a intensidade do feixe transmitido,  $I_t$ , após a passagem pela cubeta ou por um cristal será menor que a intensidade inicial,  $I_0$ .

Todos estes efeitos associados à intensidade de radiação estão relacionados entre si por uma expressão linear descrita pela equação:

$$I_0 = I_r + I_e + I_a + I_t$$

onde:

$I_0$  = Intensidade do feixe incidente;

$I_r$  = Intensidade do feixe refletido, resultado das diferenças do índice de refração entre o absorvedor e o ambiente;

$I_e$  = Intensidade do feixe espalhado, resultado de um meio não homogêneo (suspensão) e/ou de flutuações térmicas;

$I_a$  = Intensidade do feixe absorvido pelo meio;



$I_t$  = Intensidade do feixe transmitido.

Desta forma a intensidade da radiação incidente pode ser considerada como sendo utilizada em dois processos, descritos pela equação abaixo:

$$I_0 = I_a + I_t$$

As intensidades: incidente ( $I_0$ ) e transmitida ( $I_t$ ) podem ser medidas diretamente. Logo, a parte absorvida ( $I_a$ ) pode ser determinada como a diferença entre  $I_0$  e  $I_t$ . Portanto, considerando-se uma cubeta (figura 4) com uma substância absorvente (sólida, líquida ou gasosa). Vamos admitir a incidência perpendicular de um feixe de radiação monocromática de intensidade  $I_0$ . Ao passar através da espessura  $b$  da substância a sua intensidade é reduzida para o valor  $I$  devido à absorção.

Admitindo  $\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S}$  então uma seção transversal deste volume absorvente dentro da cubeta e de área  $S$  e espessura infinitesimal  $dx$ . Dentro desta seção há  $dn$  partículas absorventes (moléculas ou íons), e a cada uma delas, está associada uma superfície de absorção fotônica, ou seja, se um fóton incidir numa destas áreas dar-se-á a absorção imediatamente.

Ao somatório de todas estas áreas designamos de  $dS$  e a probabilidade de captura de um só fóton, através desta seção, é a razão entre a área de captura sobre a total,  $dS/S$ . Estatisticamente esta razão representa a probabilidade de captura dos fótons na seção.

Se  $I_x$  é a intensidade do feixe incidente na seção á distância  $x$  da face exterior do volume, sendo proporcional ao número de fótons por  $\text{cm}^2$  e por tempo (s) e  $dI_x$  representa a perda de intensidade nesta seção, a fração capturada será então  $-dI_x/I_x$  (o sinal negativo indica perda de intensidade).

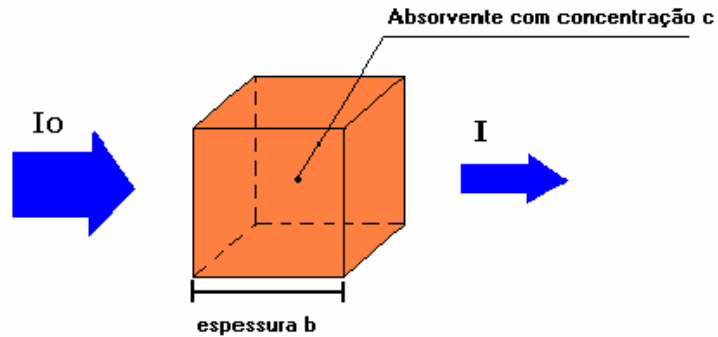


Figura 4 - Absorção de luz por uma amostra.

Então a média desta razão iguala-se á probabilidade de captura, portanto:

$$\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dS}{S} \quad \text{eq. 1.4.1}$$

Caso defina-a como  $a$  área de captura associada a uma partícula e  $dn$  o número de partículas no elemento de volume, obtém-se:

$$dS = adn \quad \text{eq. 1.4.2}$$

Fazendo as substituições, obtém-se:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{adn}{S} \quad \text{eq. 1.4.3}$$

Integrando:

$$-\ln I/I_0 = an/S \quad \text{eq. 1.4.4}$$

Pela conversão de logaritmos [ $2.303 \times \log(p) = \ln(p)$ ], obtém-se:

$$\log I/I_0 = an/2,303S$$

Mas, relacionando a intensidade da radiação com a concentração (c) do absorvente em moles por litro e a espessura b, então tem-se:

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2; c = \frac{1000n}{6,023 \times 10^{23} V} \text{ moles/litro}$$

A equação (1.3.4) fica:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{6,023 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1000}$$

$$\Rightarrow \log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon bc \quad \text{eq. 1.4.5}$$

Observe que:

- O termo  $\epsilon$  chama-se absorvidade molar, quando a concentração está expressa em moles por litro, ou simplesmente absorvidade quando expressa em outras unidades de concentração;
- A absorvidade é diretamente proporcional à área de captura associada a uma dada partícula, que depende do tipo de substância e da energia do feixe incidente, isto é, do seu comprimento de onda;
- Trata-se de uma lei fundamental para todos os tipos de radiação eletromagnética, aplicável a soluções, gases e sólidos;
- A Lei de Beer<sup>1</sup> demonstra que para uma dada substância e um dado comprimento de onda, a absorbância é diretamente proporcional à concentração deste absorvente para uma mesma espessura ou diretamente proporcional à espessura para uma mesma concentração.

Na equação 1.4.5 o termo A é chamado de Absorbância, e podemos observar claramente a relação com as leis de Bouguer e Lambert, e por isso encontramos na literatura

---

<sup>1</sup> A lei de Bouguer - Bouguer foi o primeiro a realizar uma experiência em que relaciona o quantidade de luz que atinge cada molécula numa amostra e a quantidade de luz que passa através da amostra. Ele assumiu que a radiação que incide é 1; e observou que a luz transmitida foi de 50% para uma célula. Da mesma forma só 25% da luz é transmitida no caso de 2 células. Para descrever estas observações a transmitância (T) foi definidas por:  $T = I / I_0$  (eq. 1.4.6) ou transmitância percentual:  $\%T = 100T$  eq. 1.4.7. A lei de Lambert – Antecedente a Beer, Lambert demonstrou que se considerarmos apenas luz monocromática, a quantidade de luz transmitida é proporcional à intensidade de luz incidente na solução, a espessura (b) da solução absorvente, e portanto com uma constante de proporcionalidade que depende das características de absorção da solução, bem definida pela equação:  $\log I/I_0 = K \times b$

as denominações “Lei de Bouguer-Beer”, “Lei de Lambert-Beer” ou simplesmente “Lei de Beer”. Portanto pode-se deduzir outras relações das equações (1.4.5), (1.4.6), (1.4.7)

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon bc ; T = \frac{I}{I_0} ; \%T = 100T$$

- $\log I/I_0 = -\log T \rightarrow A = \log 1/T ;$  eq. 1.4.8
- $\log 1/T = \log 100/\%T \rightarrow A = \log 100/\%T ;$  eq. 1.4.9
- $\log 100/\%T = \log 100 - \log \%T \rightarrow A = 2 - \log \%T ;$  eq. 1.4.10

Uma característica particular da lei de Beer é ser aditiva. Em muitos casos, é possível determinar simultaneamente duas ou mais espécies diferentes presentes numa amostra, utilizando esta mesma lei. Teoricamente, isto pode ser realizado desde que não ocorra nenhuma interação entre as espécies, e que o espectro de absorção observado pela mistura seja a soma dos espectros individuais que seriam obtidos caso cada uma das espécies estivesse presente sozinha na solução e sob as mesmas condições experimentais.

Na prática, estas condições ideais não ocorrem, mas mesmo assim, ainda é possível a determinação de espécies químicas em uma mistura. Neste caso, para cada comprimento de onda, a absorbância total devido às espécies presentes na solução pode ser expressa como a soma das absorbâncias de cada uma delas:

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad A_{\lambda_i} = \sum A_{\lambda_n} = b \sum \varepsilon_n c_n \quad \text{eq. 1.4.11}$$

A Lei de Beer tem algumas limitações reais, visto que só se aplica a soluções muito diluídas, geralmente inferiores a  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  M, devido basicamente a dois motivos [29]: a distância média entre as espécies responsáveis pela absorção diminui com o aumento da concentração, podendo chegar a um ponto que afeta a distribuição de carga das espécies vizinhas. Esta interação faz variar a absorção em um dado comprimento de onda da radiação, provocando desvio na linearidade da lei; o segundo motivo é que para concentrações bastante elevadas há variação do índice de refração da solução afetando a absorvidade  $\varepsilon$  e provocando desvio na linearidade da lei. Portanto temos uma relação linear  $A = f(c)$  até certo valor da concentração, depois ocorre uma curvatura com concavidade virada para o eixo das abscissas

(figura 5).

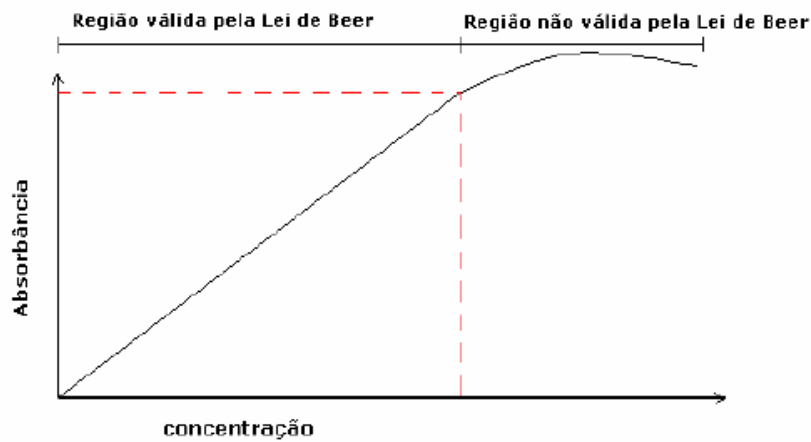


Figura 5 - Gráfico representativo da lei de Lambert-Beer demonstrando os limites da linearidade [30].

Por que é melhor expressar a lei de Beer usando absorvância como medida de absorção ao invés de %T?

Em relação às equações (1.4.5), (1.4.7), (1.4.8) e (1.4.9):

$$A = \epsilon bc ; \%T = 100T ; A = \log 1/T ; A = \log 100/\%T ;$$

Com a devida transformação logarítmica:

$$\%T = e^{-\epsilon bc} \quad \text{eq. 1.4.12}$$

E ainda sem utilizar o fator de conversão da equação 1.3.4 temos:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon bc \quad \text{eq. 1.4.13}$$

E a relação da absorvância com a transmitância:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \ln(1/T) \quad \text{eq. 1.4.14}$$

Graficamente esta relação é:

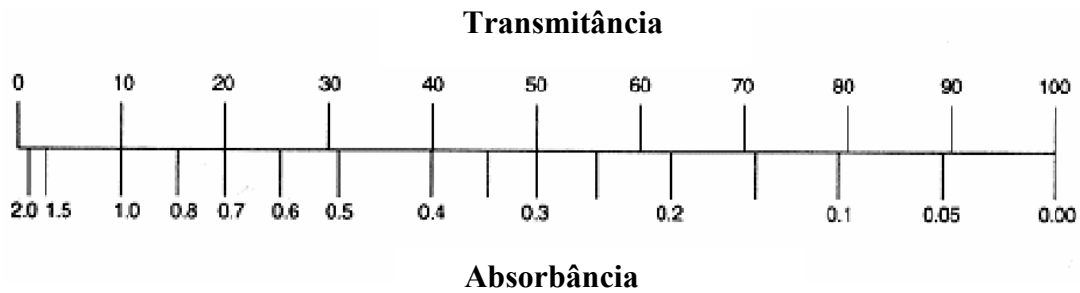


Figura 6 – Escala da relação entre Transmitância % e Absorbância.

Então, se a luz passa através de uma solução ou de um cristal sem absorção nenhuma, a absorbância é zero, e a transmitância percentual é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida, a transmitância percentual é zero e a absorbância é infinita.

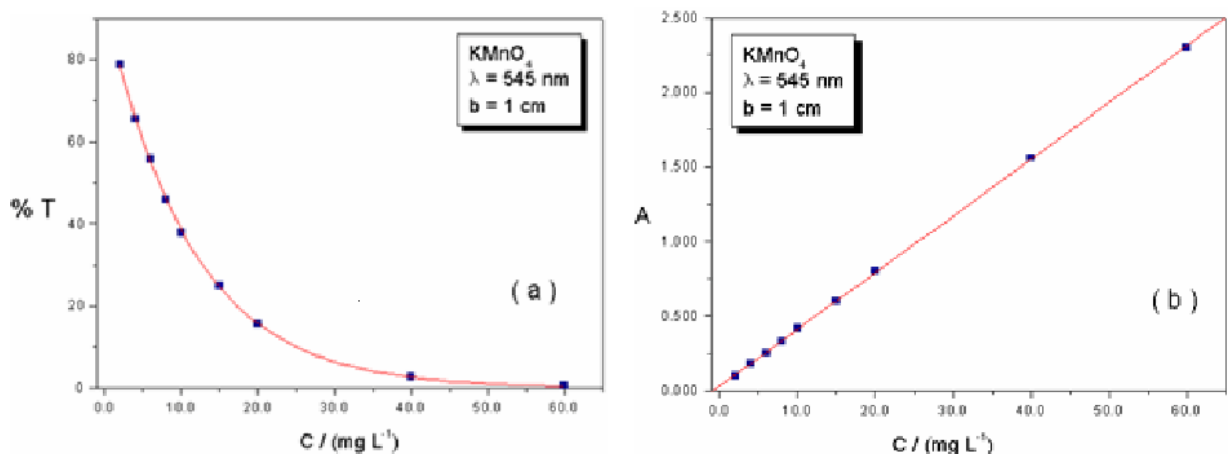


Figura 7 – Representação da lei de Beer com  $\lambda = 545\text{nm}$  e caminho óptico de 1cm.

Em (a) %T versus  $c$  (eq. 1.4.12) e em (b)  $A$  versus  $c$  (eq. 1.4.5).

A relação da Absorbância com a concentração é linear, enquanto que a transmitância percentual tem relação logarítmica. Como verifica-se no exemplo da figura 6 para uma solução de  $\text{KMnO}_4$ .

Para saber o significado da absorvidade molar  $\epsilon$ , partimos da equação (1.4.5):

$$\epsilon = A/bc$$

Portanto, podemos definir absorvidade  $\epsilon$  de forma objetiva como “uma medida da quantidade de luz absorvida por unidade de concentração”.

A absorvidade molar é uma constante específica para determinada substância, de modo que se a concentração da solução é reduzida para a metade, a absorvância se reduzirá pela metade e a absorvidade será o dobro. Não esquecendo ainda que  $\epsilon$  depende do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente.

Quanto maior o valor de  $\epsilon$  maior será a taxa de absorção observada e mais sensível o método espectrofotométrico. Esta é a razão pela qual, idealmente, procura-se trabalhar com uma radiação monocromática, sempre que possível, e correspondente ao máximo de absorção da espécie a ser determinada. Então, o espectro de absorção é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a quantidade de radiação absorvida em um espectrofotômetro.

#### 1.4. Teoria do Campo Cristalino - TCC

Na teoria do campo cristalino, a interação entre o íon central e os ligantes de um complexo são puramente eletrostáticas (atração entre cargas). Tais ligantes são cargas ou dipolos pontuais.

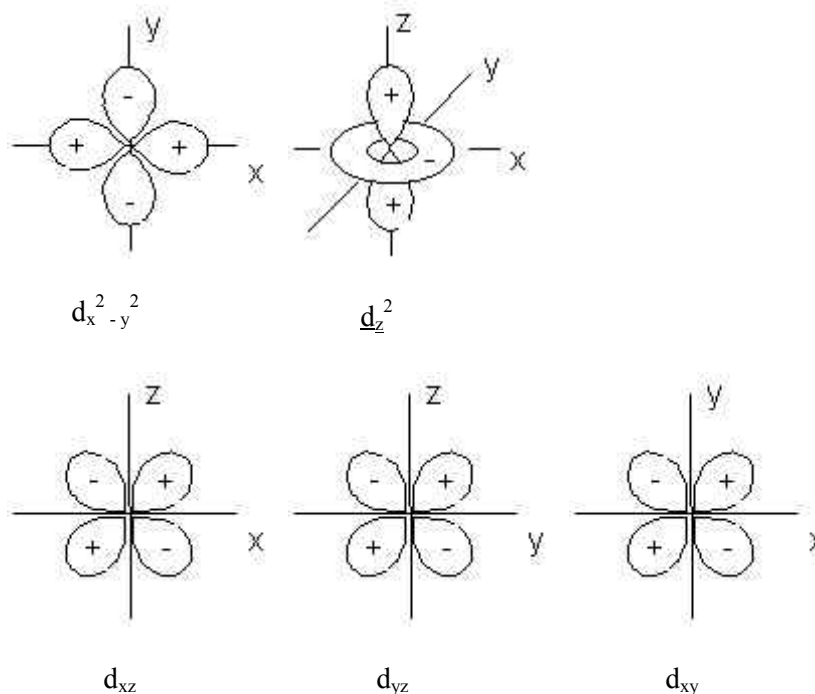


Figura 8- Os cinco orbitais d em suas respectivas orientações no plano cartesiano.

Quando se aproximam os ligantes do íon metálico, os orbitais d do íon metálico deverão sofrer as influências dos ligantes, ou seja, os orbitais d do metal que estão, a

princípio, em um mesmo nível de energia, deixarão o estado de degenerescência (mesma energia) e passarão a ocupar estados diferentes de energia, sendo que alguns se tornarão mais estáveis outros não.

Observando a forma de cada orbital atômico d, as orientações segundo o eixo cartesiano são importantes, pois a aproximação dos ligantes serão efetuadas segundo estes eixos, o que provocará a variação na energia de cada orbital. Note que os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  serão os orbitais que sofrerão um acréscimo de energia, pois eles estão segundo os eixos cartesianos e sofrerão mais com a aproximação dos ligantes, já os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  terão um decréscimo de energia já que eles estão entre os eixos e não sofrerão diretamente influência dos ligantes.

Os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  são chamados (quando juntos) de  $e_g$  e os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  são chamados de  $t_{2g}$ . Pode-se observar na figura abaixo, a alteração da degenerescência dos orbitais atômicos, ao se aproximar os ligantes segundo um campo elétrico octaédrico, ou seja, segundo os eixos x, y e z.

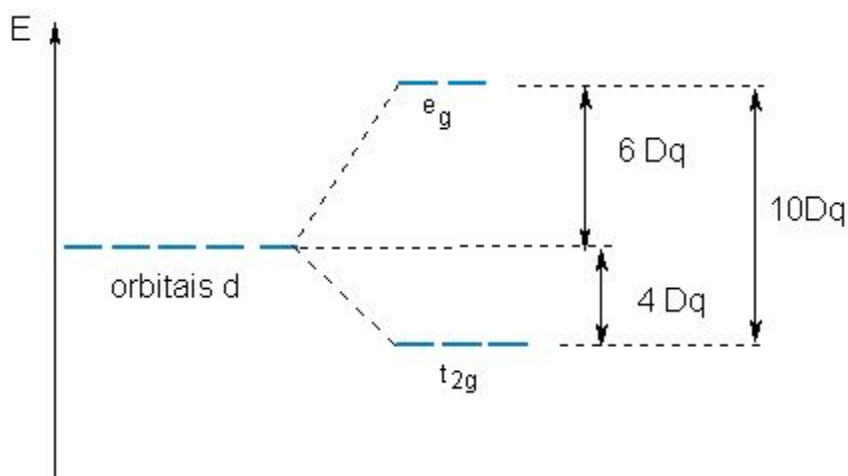


Figura 9 – desdobramento do campo para geometria octaédrica.

Verifica-se que os orbitais  $e_g$  possuem maior energia enquanto os  $t_{2g}$  possuem menor energia, sendo a diferença de energia entre estes dois níveis denominada de  $10 Dq$  ou desdobramento do campo cristalino. Pode-se ainda observar, que cada um dos orbitais  $e_g$  sofreu uma desestabilização de  $6 Dq$ , enquanto cada um dos orbital  $t_{2g}$  sofreu uma estabilização de  $4 Dq$ , totalizando  $10 Dq$ . O valor de  $10 Dq$  não é fixo (não existe um valor constante para  $10 Dq$ ), este valor irá variar de complexo para complexo, sendo obtido de dados espectrais.

O valor de  $10 Dq$  pode ser influenciado por alguns fatores, tais como:



**Simetria do campo eletrostático:** quanto mais simétrico for o campo eletrostático, maior será o valor de  $10Dq$ . Maior simetria: maior número de ligantes em torno do íon metálico, exemplo disso é a geometria octaédrica ( $NL=6$ ) e a geometria tetraédrica ( $NL=4$ ).

**Maior o valor do nível eletrônico:** quanto maior for o nível eletrônico do metal, maior será o valor de  $10 Dq$ . Exemplo, íons com configuração eletrônica 5d possui maior  $10 Dq$  do que íons com configuração 4d ou 3d.

**Número de oxidação do íon:** quanto maior for o Nox do íon metálico, maior será a interação metal-ligante, assim, maior será o valor de  $10 Dq$ .

**Natureza do ligante:** a partir da análise da série espectroquímica:  $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^- < CO$ . O CO é o ligante que produz maior desdobramento do campo cristalino, pois este ligante possui orbitais livres que possibilitam a ocorrência de retro-doação de elétrons, entre o ligante e o íon metálico.

## 1.5. Espectroscopia Raman

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ser descrita da seguinte forma: o campo elétrico,  $E$ , da radiação produz uma perturbação no sistema que é expressa pelo operador,  $H' = P.E$ , onde  $P$  é o momento de dipolo elétrico. Expandindo o momento de dipolo elétrico de um sistema em uma série de potência teremos:

$$P = \mu + \alpha E + \beta E^2,$$

Na equação acima  $\alpha$  é a polarizabilidade e  $\beta$  é a hiperpolarizabilidade. Sabemos também que  $\mu$  está associada com emissão ou absorção ordinária, absorção ou emissão no infravermelho, onde a energia do fóton fornece a energia para a transição molecular de uma forma direta. A primeira parte induzida,  $\alpha E$ , está associada com os vários efeitos de dois fótons, entre eles o efeito Raman onde a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidentes é igual à energia da transição molecular. O terceiro termo ( $\beta E^2$ ) está associado com outro processos como por exemplo o Hiper-Raman.

O Espalhamento da radiação pela matéria pode ocorrer de forma elástica efeito também chamado de espalhamento Rayleigh ou espalhamento inelástico. Quando o espalhamento é elástico os fótons emergentes possuem a mesma energia dos fótons incidentes. No espalhamento inelástico os fótons emergentes podem ter menor ou maior energia que os fótons incidentes. Em ambos os casos a diferença de energia entre os fótons

incidentes e emergentes é igual à diferença de energia entre dois níveis de energia de estados estacionários  $\Delta E = E_n - E_m$ . Assim, o fóton espalhado pode apresentar energias  $h\nu' \pm \Delta E$ , e frequências  $\nu' \pm \Delta E/h$  dando origem às linhas Stokes e Anti-Stokes (Fig. 8). Portanto, o efeito Raman produz linhas com frequências equidistantes de  $\Delta E/h$  da linha incidente de frequência  $\nu'$ .

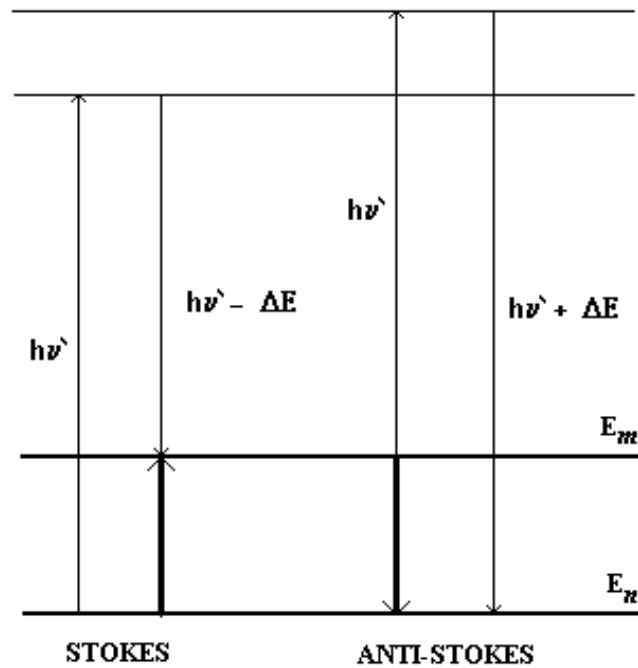


Figura. 10 – Transições Raman.

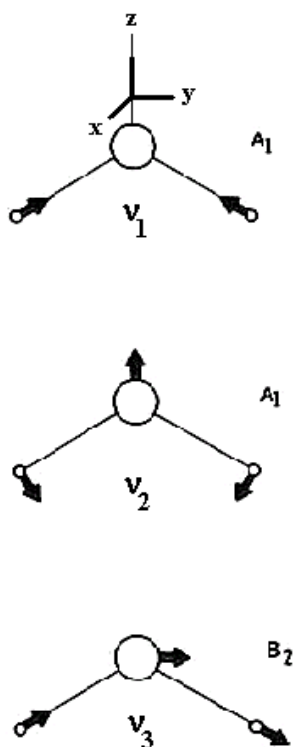


Figura 11 – Vibrações de moléculas triatômicas não lineares.

A mudança na polarizabilidade sempre ocorre no efeito Raman. Para sabe-se a atividade Raman de modos vibracionais de uma molécula, deve-se observar a tabela de caracteres do grupo pontual associado a ela e verificar quais as representações que possuem como função de base, termos quadráticos  $xx$ ,  $xy$ , etc., pois estas são as mesmas representações dos componentes de polarizabilidade  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ , etc. Por exemplo, moléculas triatômicas não lineares ( $XY_2$  :  $H_2O$ ,  $SO_2$ , etc.) apresentam grupo pontual  $C_{2v}$ .

Tabela 2.1 Tabela de Caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	1	$T_x, R_y$	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$	yz

Tabela 2 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$ 

Pode ocorrer interessantes efeitos no espectro de certas substâncias em sua fase cristalina. Por exemplo: na fase gasosa do HCl é observada uma frequência fundamental de  $2886 \text{ cm}^{-1}$  enquanto que em sua fase cristalina, com duas moléculas por célula unitária, são observadas duas, com frequências  $2705$  e  $2748 \text{ cm}^{-1}$ . Essa quebra de degenerescência pode ser explicada pela influência de uma vizinhança cristalina com baixa simetria. Estes feitos podem ser tratados pelos métodos da teoria da perturbação, onde o Hamiltoniano do sistema pode ser expresso em duas partes;

### 1.6. Análise Termogravimétrica

A Análise termogravimetria [33] é uma técnica experimental onde a massa da amostra é medida como uma função de temperatura ou de tempo em uma atmosfera controlada. A massa de uma amostra é acompanhada por um período de tempo enquanto sua temperatura está sendo alterada. Os instrumentos de Termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados.

A identificação da temperatura na qual ocorre uma dada mudança na velocidade de perda de massa de amostra pode ser identificada com maior precisão por Análise Termogravimetria Diferencial (DTG). Curvas TGA e (DTG) são apresentadas como no gráfico abaixo. Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul). A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada.

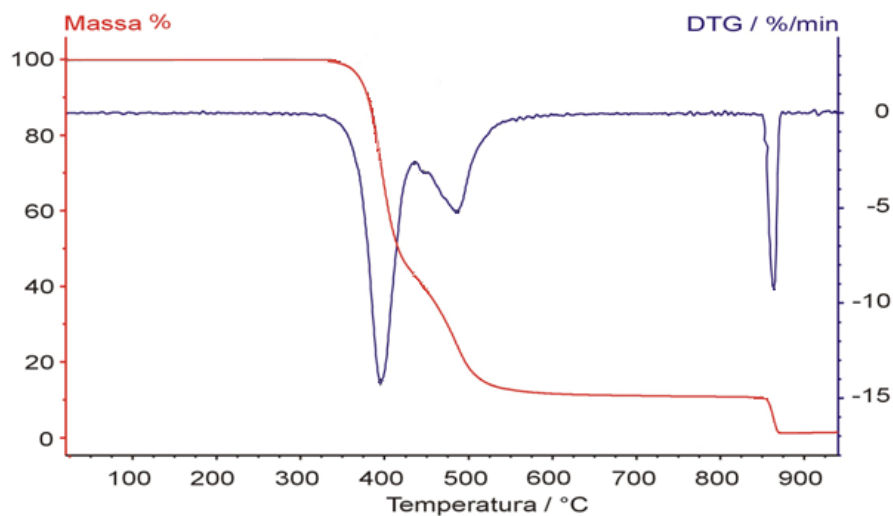


Figura 12 – Curva da TGA em vermelho e da DTG em azul

### Aplicações da TG

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;

- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;

# 2

## Procedimentos Experimentais

### 2.1. Crescimento de cristais de NSH, NSH:Mn e NMgSH por evaporação lenta

#### 2.1.1. Crescimento de cristais de NSH

No processo de crescimento por evaporação lenta, uma quantidade de 51,96315 g de reagente  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 52 ml de água destilada e deionizada por meio de um agitador atuando com frequência de 6 Hz à temperatura de 32 °C. Logo após foi realizada a medida do Ph que apresentou valor 3,0. Em seguida, a solução foi levada a estufa onde ocorreu o processo de evaporação lenta em um ambiente com temperatura mantida a 32 °C. A solução foi retirada da estufa após sete dias e um cristal de cor verde-azulado foi removido cuidadosamente do Becker (fotografia abaixo). O cristal possui a mesma forma descrita em [8].

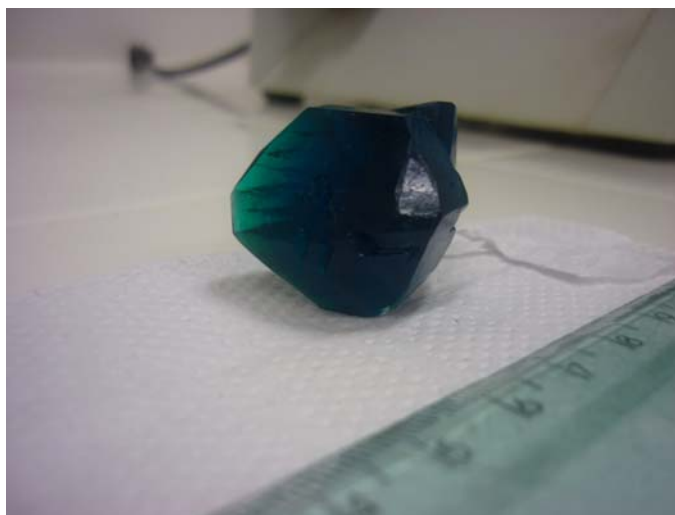


Figura 13 - Foto cristal de NSH.

### 2.1.2. Crescimento do cristal NSH: Mn

Para o cristal de NSH:Mn foram dissolvidos 22,500096 g de reagente de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  junto com 1,88561 g do reagente  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 24 ml de água destilada e deionizada. A solução foi agitada em um agitador magnético, com uma frequência de 6 Hz à temperatura de  $32^\circ\text{C}$ . A concentração molar dessa solução ficou em 10% de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 90% de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e seu Ph ficou no valor 3,0. Em seguida essa solução foi levada a estufa a  $32^\circ\text{C}$  onde ocorreu o processo de evaporação lenta. A solução foi retirada da estufa após cinco dias e um cristal com boa transparência e cor verde-azulado foi removido cuidadosamente do fundo do Becker (fotografia abaixo).



Figura 14 - Foto cristal NSH: Mn.

### 2.1.3. Crescimento do cristal misto NMgSH

Para do cristal misto NMgSH, foram dissolvidos 36,00275g do reagente  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  junto com 3,74890g do reagente  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  em 40 ml de água destilada e deionizada. A solução foi agitada em um agitador magnético, com uma frequência de 6 Hz à temperatura de  $32^\circ\text{C}$ . Após os solutos estarem completamente dissolvidos a solução que apresentou Ph com valor 4,0 foi levada a estufa a  $31^\circ\text{C}$  onde ocorreu o processo de evaporação lenta.. A solução foi retirada da estufa após cinco dias com cinco cristais cor verde escuro (fotografia abaixo).





Figura 15 - Foto cristal NMgSH.

## 2.2. Amostras para medidas de raios X de poli-cristais

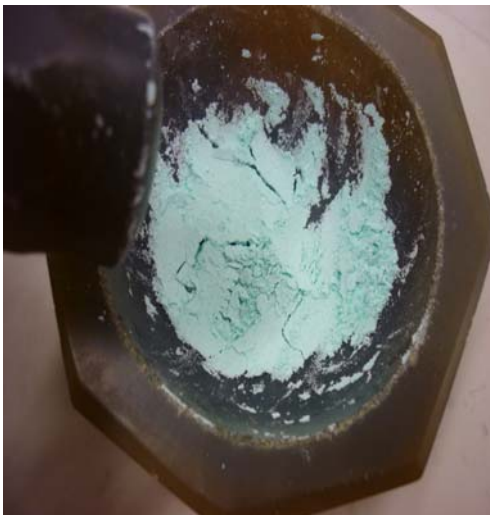


Figura 16a - moagem

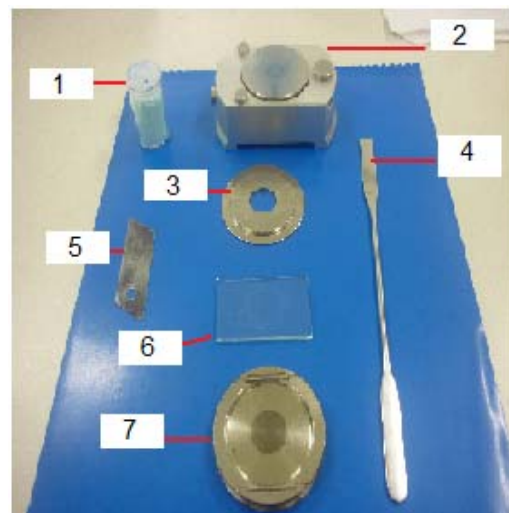


Figura 16b - material necessário para preparação de amostras



Figura 16c - parte vazada do porta amostras no suporte

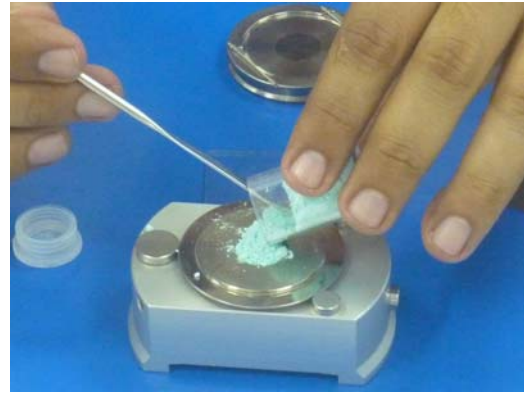


Figura 16d - depositando pó de cristal



Figura 16e - facilitando preenchimento da cavidade

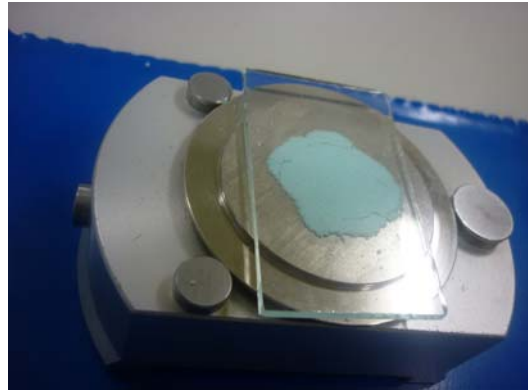


Figura 16f - pressionando o pó para ficar compacto

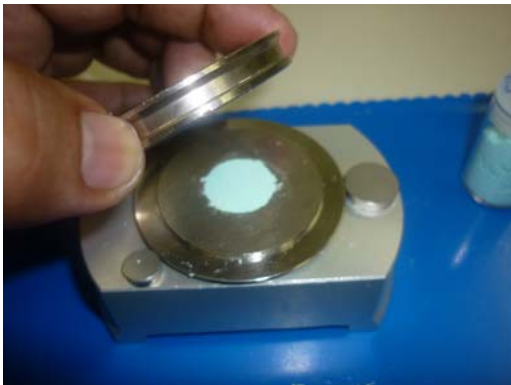


Figura 16g - conectando a outra parte do porta amostras



Figura 16h - porta amostras sobre a base



Figura 16i - retirada do porta amostras da base



Figura 16j - face oposta da amostra a ser analisada

Na preparação das amostras utilizadas para difractometria de pó, os cristais foram moídos e peneirados por uma peneira de 63  $\mu\text{m}$  (figura 16a); em seguida colocou-se o material no porta-amostra. Na figura 16b estão os itens necessários para esta operação, sendo: 1-amostra, 2-base, 3 e 7-partes que compõem o porta amostra (a 3 é vazada), 4-espátula, 5-lâmina de aço afiada, 6-lâmina de vidro.

Após ser colocada a parte 3 sobre a base (figura 16c) pode-se depositar na cavidade, com ajuda da espátula, uma quantidade de pó suficiente para ultrapassar sua borda (figura 16d) e com a parte afiada da lamina metálica são feitos movimentos verticais sobre o excesso de pó para garantir que o interior da cavidade seja preenchido sem que se crie uma direção preferencial. Depois com a lamina de vidro pressionou-se verticalmente o excesso de material para que ele ficasse compactado na cavidade (figura 16f). Com a lâmina metálica foi retirado o excesso que ficou fora da cavidade e depois encaixou-se a outra parte do porta-amostra sobre a que está no suporte (figura 16g e 16h).

Em seguida apoiou-se sobre a mão o porta-amostra e o retirou-se da base acionando seu pino lateral (figura 16i), apresentando assim a superfície oposta do material suficientemente plana e compacta (figura 16j) sobre a qual incidirá o feixe de raios x. Este modo de preparação de amostra é conhecido como Back-Loading, na qual a superfície a ser analisada é a oposta. Este método é fundamental para evitar os efeitos de orientações preferenciais, pois as mesmas podem influenciar na intensidade relativa do padrão de difração. Agora a amostra é levada ao difratômetro onde serão realizadas as medidas.

### **2.3. Amostras e equipamento para as medidas de fluorescência de raios X**

As determinações das composições químicas das amostras foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de raios X, utilizando espectrômetro WDS seqüencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

Foi misturado 3 g de cada amostra a 0,9 g de aglomerante (cera de parafina). Foram formadas partilhas prensadas com carga de 20 toneladas. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical.

### **2.4. Amostras para as medidas de espectroscopia Raman e Espectrofotometria**

O polimento ótico dos monocristais de NSH:Mn e NMgSH necessário para uma medida Raman consistiu inicialmente no desbaste da superfície em lixas de números 400, 600, 1000 e 1200 e logo em seguida feito o polimento propriamente dito com pasta de diamante com granulações de 6, 3, 1 e 1/4  $\mu\text{m}$ . Como resultado destes procedimentos obteve-se uma lente de 2 mm de espessura e superfície polida com a direção 001.

### **2.5. Equipamento de espectroscopia Raman**

Foi utilizado um Espectrômetro Raman Jobin Yvon – Spex 320 equipado com um microscópio, tendo como fonte de excitação um laser de He-Ne na linha de 630 nm. Para as medidas foram usadas as mesmas amostras utilizadas nas medidas com o espectrofotômetro.

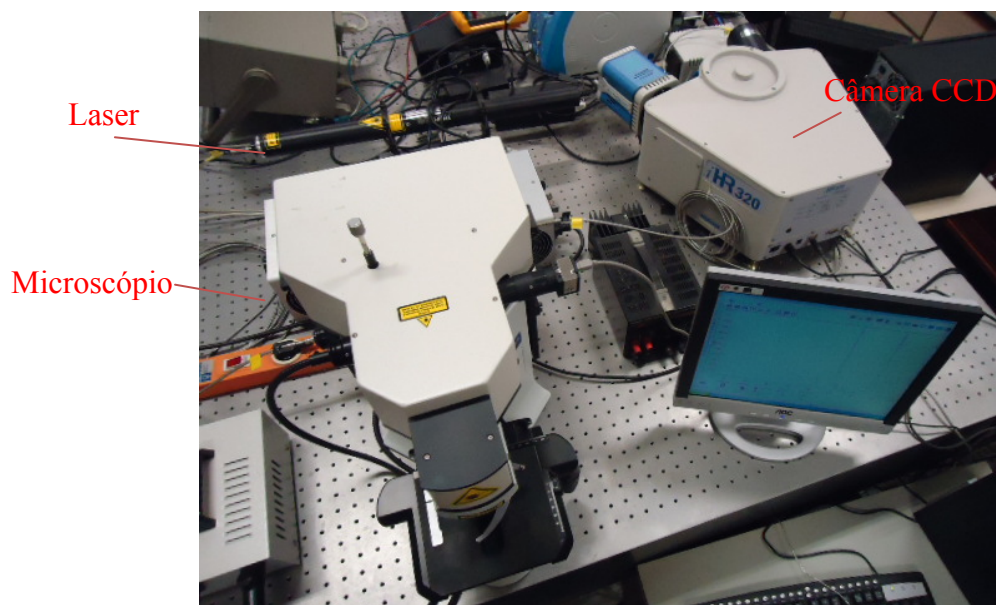


Figura 17 - espectrômetro Raman Jobin Yvon – Spex 320

## 2.6. Difratorômetro de raios X

O equipamento de difração de raios X que se utilizou nas medidas experimentais foi o Difratorômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical mostrado na foto 14a, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) mostrado na foto 3.5b e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ( $K\alpha_1$  1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. Os registros foram realizados no intervalo 5 a 75° 2 $\theta$ . Para a aquisição de dados é utilizado o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert High Score versão 2.1b, também da PANalytical.





Figura 18a - difractômetro de raios X.

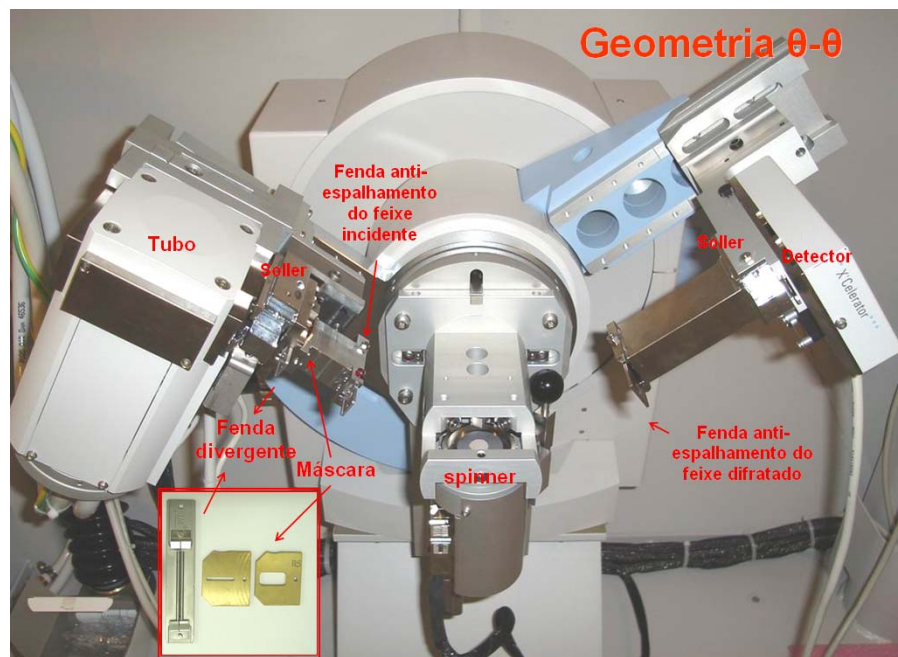


Figura 18b - detalhe interno do difractômetro.

## 2.7. Equipamento para Espectros Ópticos de Transmissão

As medidas de transmissão do espectro óptico para observar e analisar o espectro de transmissão dos cristais NSH:Mn e NMgSH foram realizadas no Laboratório de Óptica da UFPA. Foram realizadas varreduras de comprimentos de onda de 200 nm até 700 nm (i.e., desde o ultravioleta próximo passando por toda a banda do visível), com passos de 1 (um) nanômetro e tempo de aquisição de 500 ms (0,5 segundo).

Para a montagem do experimento, a fonte luminosa utilizada consistia de uma lâmpada especial de Xenônio XBO de largo espectro, com uma potência de 75 watts, capaz de emitir luz num espectro contínuo com frequências que vão do infravermelho até o ultravioleta. Inicialmente dispôs-se esta lâmpada na janela de entrada de um monocromador da marca Acton Research (ACTON) modelo 300i com torre de grades de difração UV-VIS-NIR. Este monocromador é constituído de um conjunto de espelhos cuja finalidade é fazer com que o sinal luminoso chegue até um conjunto de três grades de difração holográficas, responsáveis pela separação do espectro em seus vários componentes. Cada uma dessas grades de difração faz a decomposição em certa faixa do espectro eletromagnético UV, Visível e Infravermelho próximo, podendo abranger a faixa de 200 nm até 2800 nm. O controle do monocromador foi feito através da interface HUB-USB específica, fabricada pela ACTON, com padrão RS232 e um software apropriado chamado LabVIEW 7.1, que é capaz de fazer aquisição da intensidade de luz em função do comprimento de onda ou em função do tempo. Um porta-amostra foi fixo a janela de saída do monocromador e um fotodetector de Silício (Si) sensível na região entre 200nm a 1100 nm, da Roper Scientific, modelo 440 foi colocado na saída do porta amostra. fendas graduáveis colocadas na entrada e na saída do monocromador permitem ajustar a quantidade de luz que passa pela amostra. A figura a seguir mostra uma visão interna do arranjo experimental para as medidas de transmitância.

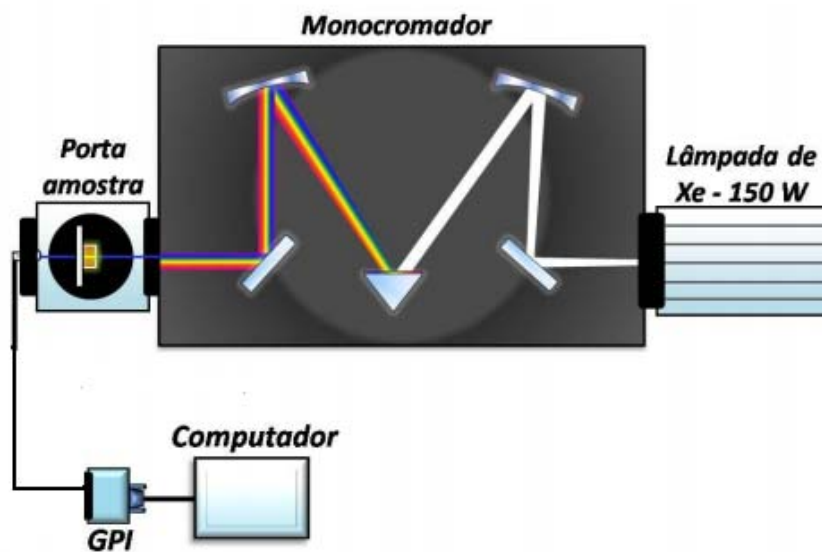


Figura 19 - Arranjo experimental utilizado na Transmitância.

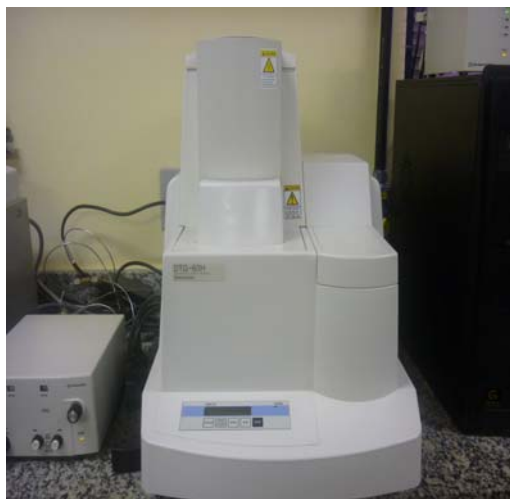
As fendas de entrada e saída devem ser ajustadas para não ocorrer saturação no fotodetector. Para cada região do espectro a ser estudada é necessário a seleção da grade de difração adequada no monocromador. Antes de cada medida de absorbância é necessário uma medida de referencia sem amostra nenhuma no porta amostra. Os dados obtido são tratados em um programa computacional chamado oringe.

## 2.8. Equipamento de Análise Termogravimétrica

O equipamento usado para análise termogravimétrica foi o DTG – 60H SIMULTSNEOUS DTA-TG APARATUS da SHIMADZU (figura 16a).

Na fotografia: 19b pode ser observado a termobalança (hastes verticais) pois o forno foi elevado com apenas um toque de botão; 16c o equipamento em funcionamento ligado ao computador; 19d exibe os gráficos resultantes da análise de uma das amostras.





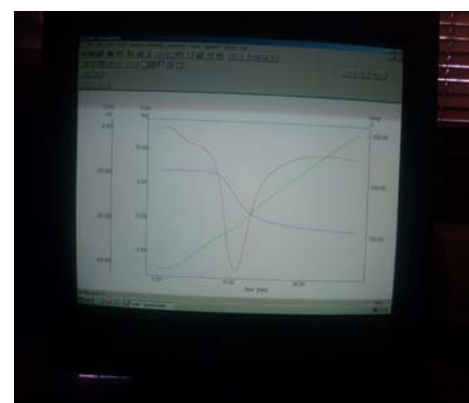
20a



20b



20c



20d

Figuras: 19a - equipamento DTG – 60H SIMULTSNEOUS DTA-TG APARATUS da SHIMADZU; 19b- aparelho com forno elevado aparecendo a termobalança; 19c- o equipamento em funcionamento; 19d - gráficos resultantes da análise de uma das amostras.

Para obtenção das curvas termogravimétricas (TG e DTA) utilizou-se uma massa de aproximadamente 8 mg do pó (procedimento feito para cada amostra) e as transferiu para um cadinho de platina, logo após, as mesmas foram submetidas a uma faixa de temperatura entre 30 °C a 300 °C sob atmosfera de ar estático e razão de aquecimento de 5°C/min. Os cálculos de perda de massa foram realizados com auxílio do programa TA-60W da Shimadzu®. Os dados obtidos foram salvos e tratados no programa Oringer 8.0, onde os gráficos foram plotados e analisados.

# 3

## Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados das medidas obtidas nos procedimentos experimentais que ocorreram por meio da difração de raios x, fluorescências de raios x, espectroscopia Raman, espectro de transmissão e da análise termogravimétrica (TGA).

### 3.1. Resultados para os cristais de NMgSH

#### 3.1.1. Resultados de Fluorescência e Difração de raios X

A composição química das amostras foi analisada inicialmente através da técnica de fluorescência de raios X onde foi determinado que as amostras estudadas possuem concentração molar de 9% de íons de magnésio.

Em seguida os cristais de NMgSH foram caracterizados quanto as suas estruturas cristalinas através das técnicas de difração de raios X de policristais e espectroscopia Raman. A figura 20 mostra o resultado de um refinamento pelo método de Rietveld de um padrão de difração de uma amostra destes cristais.

A identificação das fases cristalográficas presentes neste difratograma foi feita através do programa X'Pert HighScore Plus. Uma única fase foi identificada: a conhecida estrutura tetragonal, chamada fase alfa do sulfato de Níquel hexahidratado. Em seguida os difratogramas foram analisados por Refinamento de estrutura usando-se para isso o método de Rietveld.

Os resultados do refinamento confirmam que os cristais dopados possuem a fase  $\alpha$ -NSH do sulfato de níquel puro com estrutura tetragonal e grupo espacial P412121. Os valores dos parâmetros de rede obtidos desses resultados foram  $a = b = 6,791588$  e  $c = 18,31464$ . Assim observamos que os parâmetros de rede dos cristais de NMgSH são maiores que os parâmetros de rede dos cristais puros. Houve expansão no volume da sua célula unitária

passando a ser de  $844,629 \text{ \AA}^3$ . Os valores dos fatores R do refinamento foram  $R_p = 1,6 \%$ , e  $R_{wp} = 9,2 \%$ .

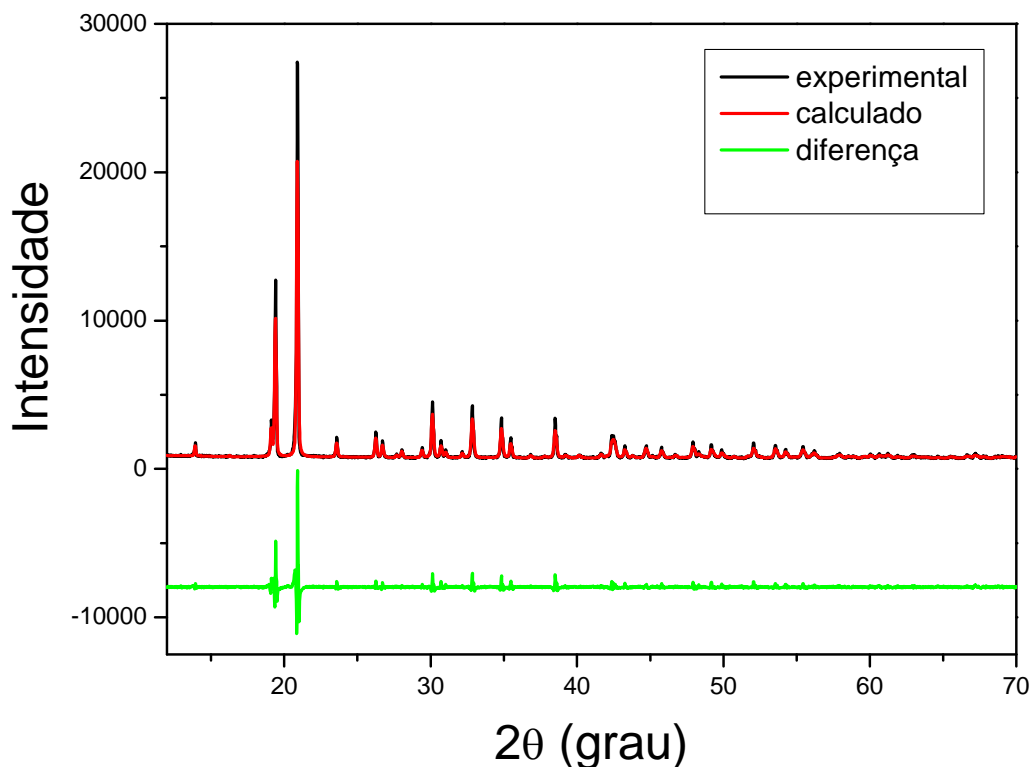


Figura 21 - Espectros de difração de raios X de pólicristais do cristal misto de NMgSH.

### 3.1.2. Resultados de Espectroscopia Raman

A figura 22 mostra espectros Raman para os cristais de NSH e de NMgSH. Os modos foram identificados e a espectroscopia Raman mostrou que o cristal misto possui espectro com considerável diferença comparado ao espectro do cristal puro, pois aparecem nesses espectros mudanças significativas nas intensidades e larguras de algumas bandas Raman. Na figura 22a, essas alterações estão presentes nos modos da rede que vão até aproximadamente  $200 \text{ cm}^{-1}$  com redução das intensidades de algumas bandas entre  $85 \text{ cm}^{-1}$  e  $200 \text{ cm}^{-1}$ . As intensidades das três bandas aproximadamente em  $227 \text{ cm}^{-1}$ ,  $263 \text{ cm}^{-1}$  e  $275 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sofrem fortes reduções em suas intensidades. As três bandas em  $395 \text{ cm}^{-1}$ , em  $461 \text{ cm}^{-1}$  e  $488 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo  $\nu_2$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  íon). Destas três bandas apenas a banda com pico de intensidade em  $488 \text{ cm}^{-1}$  sofreu mudança apresentando redução

de intensidade. A banda em  $639\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  íon) sofreu também alteração em sua intensidade, como pode se observar.

Na figura 22b, as bandas em  $1007\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao modo  $\nu_1$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  íon) são comuns em intensidade, ocorrendo um estreitamento na largura do pico para o NMgSH. Em ambos os espectros observou-se o modo  $\nu_4$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em duas bandas: em torno de  $1111\text{ cm}^{-1}$  e  $1156\text{ cm}^{-1}$ . No espectro do cristal de NMgSH estas bandas apresentam mudanças na intensidade e aparecem mais distintas. Estas mudanças no espectro dos cristais mistos provavelmente ocorrem devido a uma mudança de sítio de simetria dos íons na célula unitária que possivelmente se dá devido aos efeitos do estresse na estrutura do cristal induzida pelo complexo de íons de magnésio.

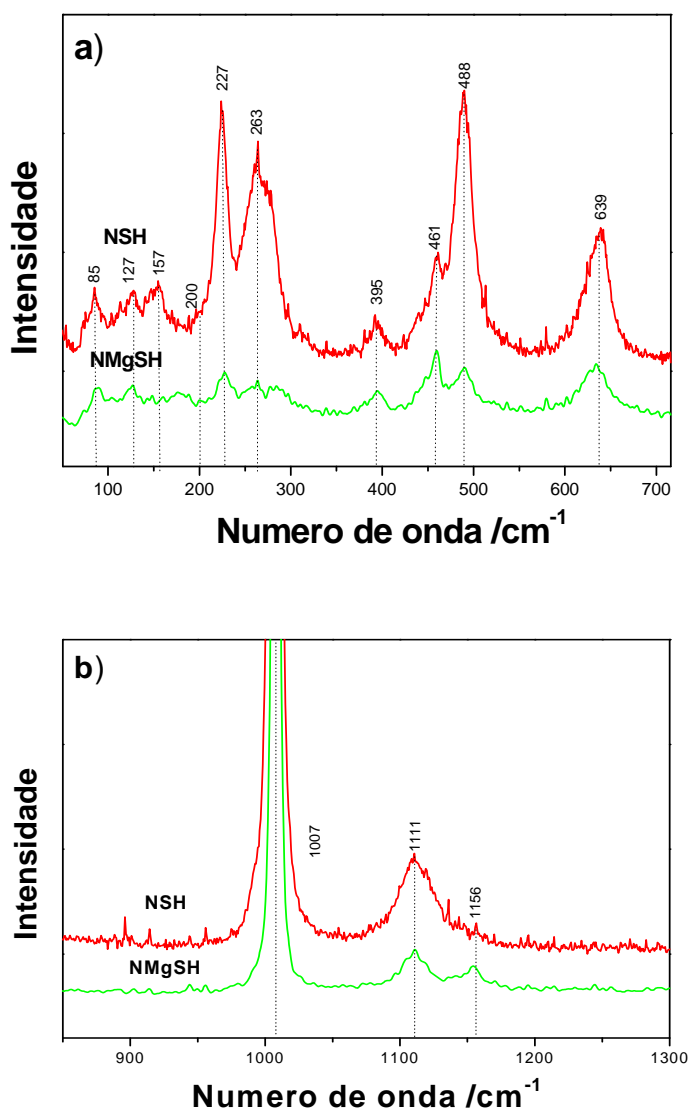


Figura 22 - Espectros Raman de cristais de NSH e NMgSH

### 3.1.3. Resultados de Transmitância na Região UV-VIS

A figura 23 mostra os espectros de transmissão no intervalo de 200 nm a 700 nm para os cristais de níquel puro (NSH) e do cristal NMgSH. Nota-se que os mesmos são semelhantes, contudo os cristais NMgSH apresentam na região compreendida entre 310 e 450 nm largura do vale maior comparada ao do NSH. Isto significa que para esta região o cristal com a presença de magnésio possui melhor capacidade de absorção de radiação ultravioleta e parte do visível. Na região do visível, que vai de 400 nm a 700 nm, verifica-se um pico em 490 nm.

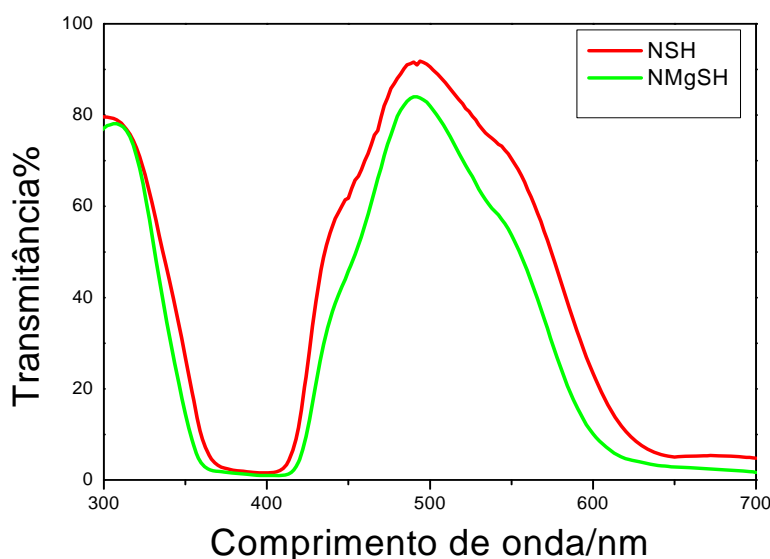


Figura 23 - Espectros de Transmitância na região UV-VIS dos cristais de NSH e NMgSH

### 3.1.4. Resultados das Análises Termogravimétricas

A figura 24 mostra resultados de TGA para os cristais de NSH e NMgSH. A temperatura de decomposição do NSH foi encontrada neste experimento no valor de 73,0 °C. Para o cristal NMgSH a temperatura de decomposição encontrada foi de 86,0 °C, ou seja, uma diferença de 13 °C que é um aumento bastante significativo. O NMgSH possui melhor estabilidade térmica que o NSH.

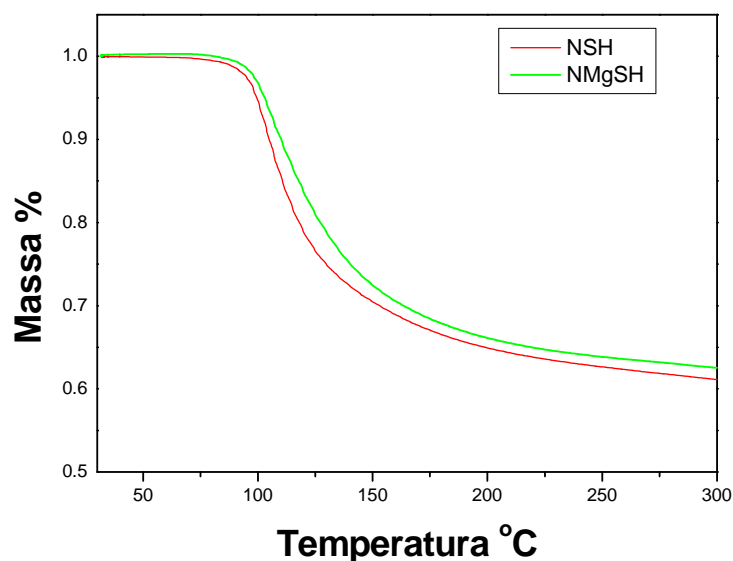


Figura 24 - Resultados de análises termogravimétricas nos cristais de NSH e NMgSH.

## 3.2. Resultados para os Cristais de NSH:Mn

### 3.2.1. Resultados de Fluorescência e Difração de raios X

A composição química das amostras de NSH:Mn foi analisada inicialmente através da técnica de fluorescência de raios X onde foi determinado que as amostras estudadas possuem concentração molar de 3% de íons de magnésio.

A figura 25 mostra o padrão de difração do cristal de NSH:Mn além do resultado de um refinamento pelo método de Rietveld deste padrão de difração. Primeiramente este padrão de difração foi analisado através do programa “X`Pert HighScore”. Em seguida foi feito o refinamento usando-se para isso o método de Rietveld. Os resultados deste refinamento confirmam que o cristal dopado possui a fase  $\alpha$ -NSH do sulfato de níquel puro com estrutura tetragonal e grupo espacial P412121. Os parâmetros de rede obtidos no refinamento são  $a = b = 6,79022 \text{ \AA}$  e  $c = 18,30496 \text{ \AA}$ . Há uma deformação anisotrópica nas dimensões dos parâmetros de rede comparados aos do cristal puro, com um aumento na dimensão dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ , ocasionando a expansão do volume da célula unitária que passou a ter volume igual a  $843,349 \text{ \AA}^3$ . Os valores dos fatores R foram  $R_p = 11 \%$ , e  $R_{wp} = 18 \%$ .

No da figura 25 a relação de intensidade entre as reflexões (001) e (112) não esta em acordo com o padrão do NSH conhecido na literatura. Realizamos várias vezes estas medidas

e em todos os resultados esta a relação de intensidade entre as reflexões (001) e (112) se apresentou como na figura 25. Este efeito pode ser causado por mudanças na estrutura cristalina devido a presença dos íons dopantes na estrutura do NSH. Mas não desconsideramos a possibilidade da formação de direções preferências nas amostras policristalinas induzidas no processo de preparação. Apesar de termos tentado evitar a formação de direção preferencial nas amostras usadas em todas as medidas.

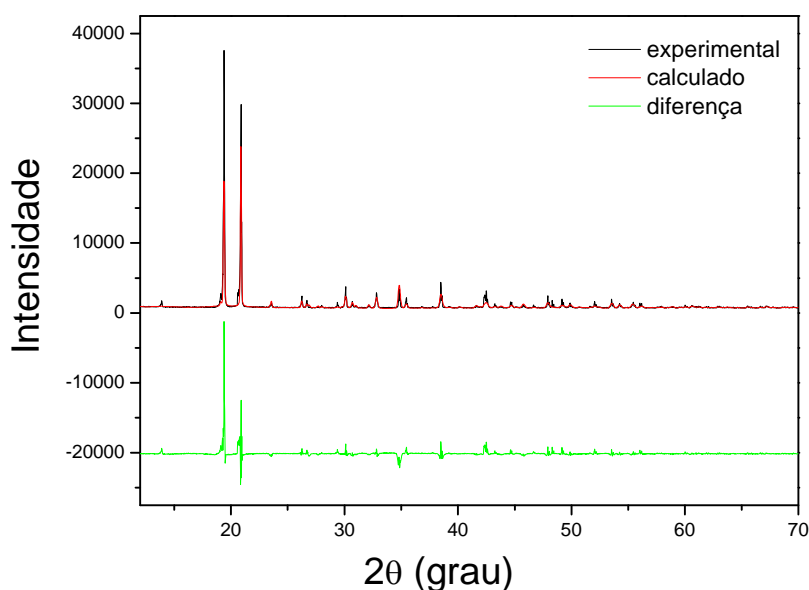


Figura 25 - Espectros de difração de raios X de pólicristais de NSH:Mn

### 3.2.2. Resultados de Espectroscopia Raman

A figura 26 mostra espectros Raman para os cristais puros e dopados. A espectroscopia Raman confirmou que os cristais dopados mantêm a mesma estrutura que os cristais puros e que os espectros de ambos os cristais são muito semelhantes. Os modos de vibração associados às bandas Raman presentes nos espectros foram identificados e estão em completo acordo com a identificação realizada por outros autores em trabalhos anteriores.

Em ambos os espectros para os cristais puro e dopado encontrou-se três bandas com números de onda  $85\text{ cm}^{-1}$ ,  $127\text{ cm}^{-1}$  e  $157\text{ cm}^{-1}$  na região dos modos da rede cristalina apresentando uma pequena redução de intensidade nas mesmas no cristal dopado. As bandas em  $227\text{ cm}^{-1}$  e  $263\text{ cm}^{-1}$  que podem ser identificadas como sendo do complexo iônico

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  não sofreram mudanças significativas, apenas uma pequena redução de intensidade. As três bandas em  $395\text{ cm}^{-1}$ ,  $461\text{ cm}^{-1}$  e  $488\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas ao modo  $\nu_2$  ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> e também em  $639\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao modo  $\nu_3$  ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> não sofreram mudanças significativas.

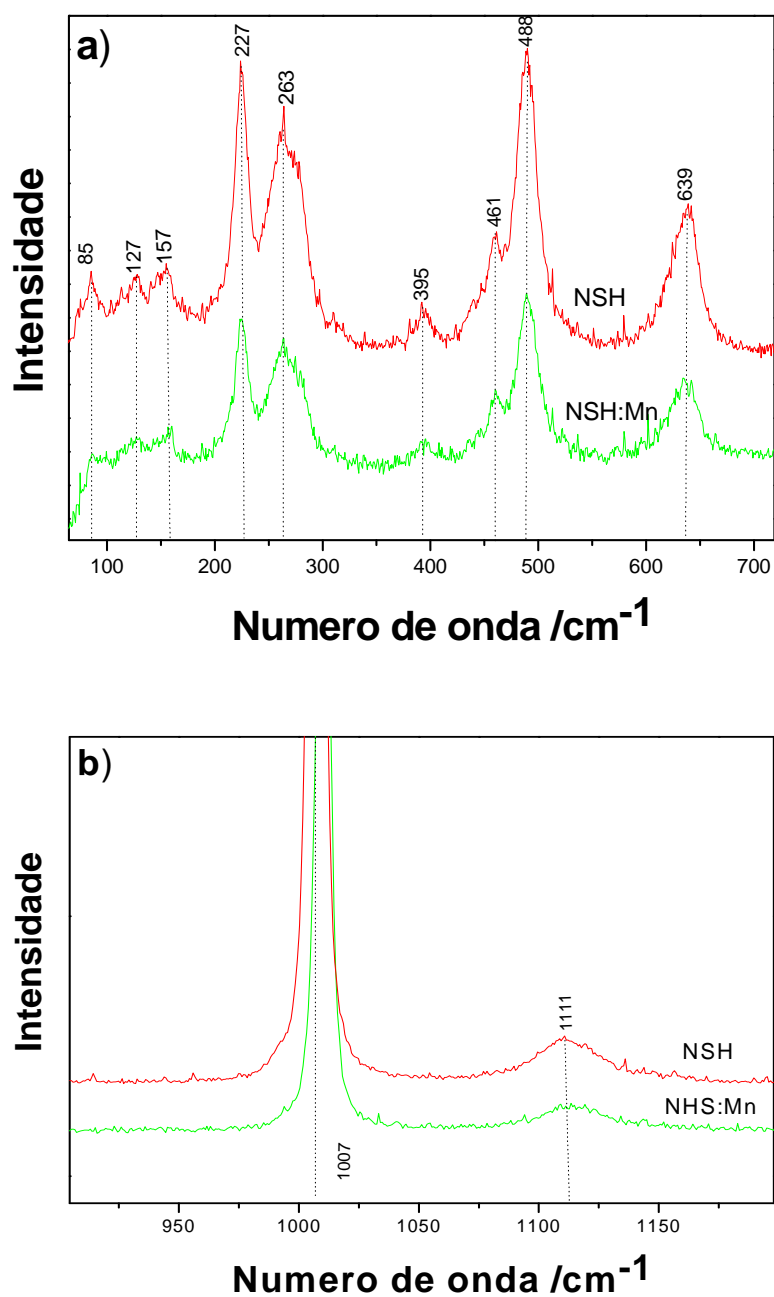


Figura 26 - Espectros Raman dos cristais de NSH e NSH:Mn

Na figura 26b o modo  $\nu_1$  ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> foi observado em  $1007\text{ cm}^{-1}$  com estreitamento em sua largura e deslocamento para o azul. O modo  $\nu_4$  ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> com banda em  $1111\text{ cm}^{-1}$  apresentou apenas perda de intensidade.



### 3.2.3. Resultados das Análises Termogravimétricas

Medidas de TGA mostram que o cristal dopado sofre decomposição a uma temperatura mais alta, 82 °C. A figura 27 mostra resultados de TGA em ambos os cristais. A temperatura de decomposição do NSH foi encontrada neste experimento no valor de 73 °C e para o cristal dopado a temperatura de decomposição foi encontrada no valor de 82 °C. Como se pode verificar os cristais com a presença de  $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$  em suas estruturas ganham uma considerável estabilidade térmica.

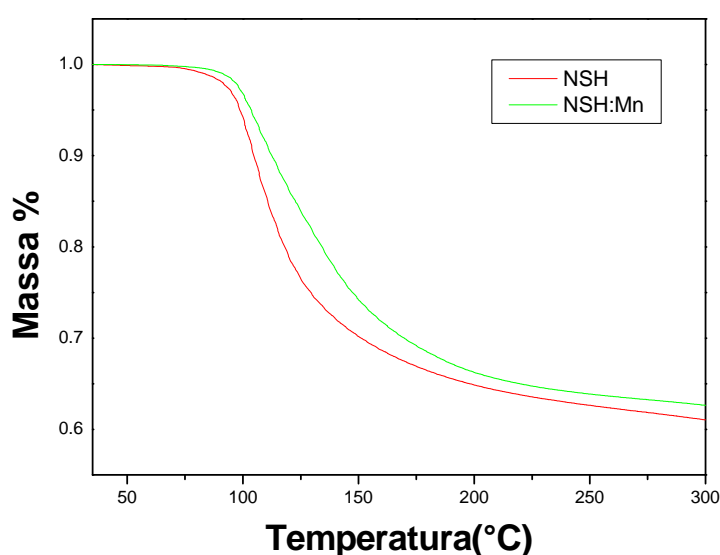


Figura 27 - Resultados de análises termogravimétricas nos cristais de NSH e NSH:Mn

### 3.2.4. Resultados de Transmitância

A figura 28 mostra os espectros de transmissão no intervalo de 300 nm a 1100 nm para os cristais de sulfatos de níquel puro (NSH) e dopado (NSH:Mn). As amostras usadas para a obtenção de ambos os espectros tinham espessura de 2 mm. Nota-se que o cristal dopado apresenta na região compreendida entre 310 e 450 nm, largura do vale um pouco maior comparado ao do cristal puro, indicando uma melhor capacidade de absorção para o cristal dopado nesta região. Já na região do visível, que vai de 400 nm a 700 nm, a intensidade do pico centrado em 490 nm é bem maior para o dopado, o que representa sua melhor capacidade de transmissão nesta região. Na faixa do infravermelho que vai de 700 nm a 1100 nm ambos os cristais possuem um pico com máximo centrado em 950 nm. Sendo a banda em 950 nm nos espectros do cristal NSH:Mn ligeiramente mais intensa.

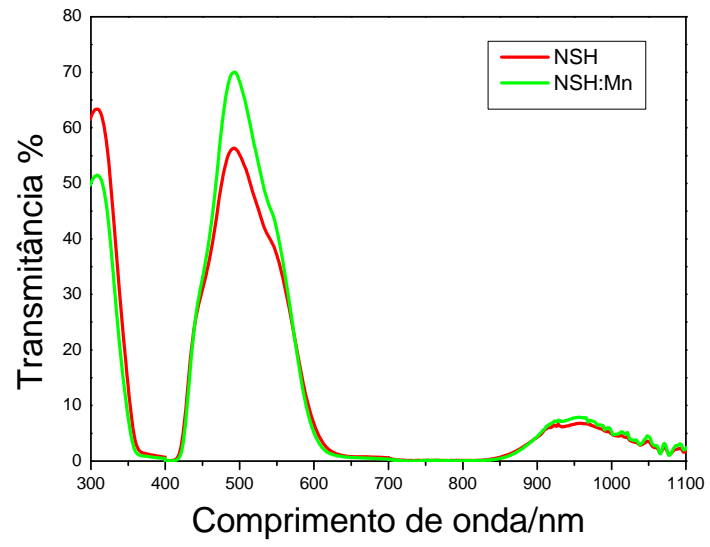


Figura 28 - Transmitância UV-VIS-IV de cristais de NSH e NSH:Mn

## Conclusão

Neste trabalho, foram desenvolvidos estudos dos cristais de sulfato de níquel hexaidratado (NSH) dopado com complexos iônicos  $[\text{MnH}_2\text{O}]^{2+}$ , representado por NSH:Mn, e dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado dopados com íons de magnésio representados por NMgSH. O método de crescimento dos mesmos, suas caracterizações obtidas por espectroscopia Raman, difração de raios X, espectro de transmissão e análise termogravimétrica (TGA) são descritos. No primeiro capítulo apresentou-se a importância e motivação deste trabalho, com fundamentação nos resultados de trabalhos obtidos por vários pesquisadores, em diferentes países, que seguem a mesma linha de pesquisa.

No segundo capítulo foram demonstradas as teorias envolvidas e no terceiro capítulo é realizada a descrição dos procedimentos experimentais, metodologias e equipamentos usados para aquisição dos resultados. No quarto capítulo foram demonstrados e discutidos os resultados experimentais obtidos nas diversas medidas para caracterização dos cristais em questão.

Observando que o objetivo deste trabalho visou o estudo de cristais que servem como filtros de banda passante, pode-se concluir que os resultados apresentados por meio das várias técnicas utilizadas estão coerentes entre si, mostrando que a presença de dopantes de naturezas diferentes adicionados ao sulfato de níquel pode modificar seu espectro de transmissão sem que haja a modificação na estrutura tetragonal do mesmo. Os dopantes podem provocar alterações entre os níveis de energia 10D dos orbitais que sofrem desdobramento d no átomo de Níquel quando este encontra-se na presença de ligantes que produzem influências por interações eletrostáticas.

A influência de magnésio e de manganês nos cristais crescidos foi também observada pelo estudo da difração de raios X. Os difratogramas obtidos indicaram alterações nos parâmetros de rede dos cristais dopados com relação aos parâmetros dos cristais puros. Nos espectros Raman dos cristais contendo magnésio foi observado alterações mais significativas. Isto pode ser atribuído ao fato de que nestes cristais o percentual de dopantes era maior. Notamos também que ambos os cristais dopados sofreram elevação em suas temperaturas de desidratação quando comparadas ao cristal puro, adquirindo assim maior estabilidade térmica, que é um fator positivo. Ainda observamos neste trabalho que um dos fatores que conferem a

um material a característica de ser um bom filtro de radiação foi mantido, os cristais em estudo apresentarem boa transmitância, superando 75% em sua intensidade.

Tendo em vista o exposto, o referido trabalho obteve resultado satisfatório. Houve sucesso no crescimento dos cristais dopados e suas caracterizações. Foram observadas mudanças nas características físicas dos cristais relacionadas à presença de novos átomos em suas estruturas cristalinas. A continuidade deste estudo pode ser realizada através do crescendo de cristais com diferentes dopantes e posterior caracterização dos mesmos.

## Referências

- [1] K. Stadnicka, A. M. Glazer, and M. Koralewski, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **43**, 319 (1987).
- [2] J. R. Hester, E. N. Maslen, A. M. Glazer, and K. Stadnicka, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **49**, 41(1993).
- [3] J. R. L. Moxon, A. R. Renshaw, and I. J. Tebbutt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1187 (1991).
- [4] L. D. Iskhakova, L. S. Dubrovinskioe, and I. A. Charushnikova, *Kristallografiya* **36** (3), 650 (1991) [*Sov. Phys. Crystallogr.* **36**, 360 (1991)].
- [5] L. V. Soboleva, E. B. Rudneva, and I. L. Smol'skioe, *Kristallografiya* **43** (4), 756 (1998) [*Crystallogr. Rep.* **43**, 706 (1998)].
- [6] W.R. McBride and A.L. Olsen, *Survey of Optical Materials*, Proc. Symp. Mil. Appl. Ultra-Violet Rad., Washington, DC, July 14-15, 1960, Univ. Chicago Rep. LAS-TR-199-37, November.706 (1998)].
- [7]W. Matha, Ed., B. Susan, Co-Ed., F.B. Rosemary, Assoc. Ed., S.O. Elizabeth, Assistant Ed., "The Merck Index" (Merck, Rahway, 1983) p. 933.
- [8]V. L. Manomenova, E. B. Rudneva, A. É. Voloshin, L. V. Soboleva, A. B. Vasil'ev, and B. V. Mchedlishvili. *Crystal Growth*.50 (2005) 944-949.
- [9]. L. V. Soboleva, E. B. Rudneva, and I. L. Smol'skiĭ, *Kristallografiya* 43(1998)756
- [10] B.G. Sekar, et al., *J. Solid State Chem.* 66 (2) (1987) 235.
- [11] N.B. Singh, W.D. Partlow, et al., US Patent, No. 5,778,765,1998
- [12] Genbo Su, Xinxin Zhuang, and Youping He, *Cryst. Res. Technol.* 38, 1087 (2003).
- [13]He Youping \*, Su Genbo, Yu Xianchun, Li Zhengdong, Huang Bingrong, Jang Rihong, Zhao Qingran. *Journal of Crystal Growth* 193-195 (1996) 169.
- [14] Genbo Su, Xinxin Zhuang \*, Youping He, Guozong Zheng. *Optical Materials* 916–919 (2008) 30
- [15]Genbo Su, Xinxin Zhuang, Youpin He, Zhengdong Li, Guofu Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 2652.
- [ 16] Genbo Su, Xinxin Zhuang, Youpin He, Zhengdong Li, Guofu Wang, Guohui Li, Zixiang Huang , *J. Cryst. Growth* 243, (2002)238-242.
- [17] R.J. Angel, L.W. Finger, *Acta Crystallogr.* 44 (1988) 869.
- [18] Genbo Su, Youping He, et al., *J. Crystal Growth* 213 (2000) 99.

- [19] Youpin He, Jianrong Chen, and Genbo Su, *J. Cryst. Growth* 233, 809 (2001).
- [20] Xinxin Zhuang\*, Genbo Su, Youping He, and Guozong Zheng, *Cryst. Res. Technol.* 38(2006) 1087
- [21] A. Kiss and P. Csokan, *Z. Phys. Chem. A* 186, 239 (1940).
- [22] He Y, Chen J, Su G, Zhuang X, Li G and Jiang R 2001 *J. Cryst. Growth* 233 809
- [23] Maslen E N, Ridout S C and Watson K J 1988 *Acta Cryst. C* 44 412
- [24] Angel R J and Finger L W 1988 *Acta Cryst.* 44 1869
- [25] E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, L. F. Malakhova, et al., *Kristallografiya* **51**, 165 (2006) [*Crystallogr. Rep.* **51**, 142 (2006)].
- [26] Xia Wang, Xixin Zhuang, Genbo su, Youing He, *Optical materials* 31(2008)233-236
- [27] L. V. Azároff, “Elements of X-Ray Crystallography”, McGraw-Hill, (1978).
- [28] OLIVEIRA, L. F. C., 2001, “Espectroscopia molecular”. In: *Cadernos temáticos de química nova na escola* Nr 4, pp.24-30.
- [29] GONÇALVES, M. L. S. S., 1996, *Métodos instrumentais para análise de soluções – análise quantitativa.* 2 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pp 1-10 e 17-19.
- [30] Cooper, T.G. (1977). *The tools of Biochemistry.* Ed. Jonh Wiley and sons, New York; adaptado por Cristóvão, A., “Espectroscopia de absorção”. In: *Departamento de Zoologia da Universidade de Coimbra*, pg 1-7.
- [31] [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Conceitos fundamentais em espectroscopia/intensidade e densidades de energia](http://www.Quemkeys.com/Elementos%20de%20espectroscopia/Conceitos%20fundamentais%20em%20espectroscopia/intensidade%20e%20densidades%20de%20energia).
- [32] [www.Quemkeys.com/Elementos de espectroscopia/Leis dos processos de absorção de radiação](http://www.Quemkeys.com/Elementos%20de%20espectroscopia/Leis%20dos%20processos%20de%20absor%C3%A7%C3%A3o%20de%20radia%C3%A7%C3%A3o).
- [33] [www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf).
- [34] *Acta crystallographica*, 43(1987) 319-325
- [35] [www.lip.pt/~luis/fr/rx.pdf](http://www.lip.pt/~luis/fr/rx.pdf)/ Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa