



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



JACIVAN VIANA MARQUES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SAIS KRÖHNKITE
 $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ (X= Na e K) PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM
SISTEMAS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS

Imperatriz - MA, 2023



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



JACIVAN VIANA MARQUES

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SAIS KRÖHNKITE
 $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ (X= Na e K) PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM
SISTEMAS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Rossano Lang

Imperatriz - MA, 2023



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



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno Jacivan Viana Marques apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 13/4/23.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientador.
- Prof^a. Dr^a. Ana Maria do Espírito Santo Slapnik (UNIFESP) - Avaliadora externa.
- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA) - Avaliador interno.

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Marques, Jacivan Viana.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SAIS KRÖHNKITE $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ (X= Na e K) PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SISTEMAS ÓPTICOS E TERMOQUÍMICOS / Jacivan Viana Marques - 2023. 92 p.

Orientador(a): Rossano Lang Carvalho.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2023.

1. Sal duplo tipo-kröhnkite; 2. Crescimento de cristais; 3. Caracterização material; 4. Transições e transformações de fase. Carvalho, Rossano Lang.

Aos meus pais, que independente de tudo sempre me encorajaram e nunca duvidaram de mim. Aos meus amigos por serem meu porto seguro nos momentos de aflição e especialmente para a minha falecida vó, Maria da Soledade, a qual, eu prometi que independente das dificuldades eu não desistiria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que pelo seu infinito amor e graça me concedeu sabedoria e discernimento para chegar até aqui colocando pessoas boas ao meu lado nessa caminhada.

A minha família, em especial meu pai Jacivan Marques Sobrinho e minha mãe Silvania da Soledade Viana Marques, que nunca deixaram de acreditar e apostar em mim. Isso aqui é graças a vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rossano Lang, que independente da distância que estamos nunca deixou de ser e estar presente na minha trajetória acadêmica, com ensinamentos que levarei para a vida e que me transformaram em um cientista melhor. Sempre serei grato por tudo e sou honrado de ser seu orientando. Obrigado pela sua amizade, companheirismo, colaboração e puxões de orelha.

Ao meu estimado Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, que deu minha primeira oportunidade como pesquisador ainda na graduação para fazer parte de seu laboratório como iniciação científica, e tem sido fundamental para meu desenvolvimento acadêmico. Obrigado por todas as contribuições e conselhos. Me sinto honrado de trabalhar ao seu lado.

Ao meu amigo, companheiro, colega, irmão, professor, avaliador e até mesmo “rico”, João Gomes de Oliveira Neto. Obrigado por sempre acreditar em mim e sempre me mostrar que eu posso ser melhor. Sua amizade foi um presente que Deus me deu e sempre serei grato a Ele por ter você como colega de trabalho e irmão para a vida.

Ao meu amigo e irmão, Jayson Cabral dos Santos, por todo companheirismo e parceria ao longo da nossa jornada acadêmica. Grandes coisas estão reservadas para nós no futuro e certamente comemoraremos juntos meu irmão.

Aos meus irmãos de laboratório, Ana Beatriz Nunes Moreira e Marinaldo Vilar de Sousa Junior pela amizade, companheirismo e muitos momentos de alegria.

A minha família acadêmica, Anderson Pedrosa da Silva, Ayslla Campos Moura, Ayla de Lucena Araújo, Taís Silva Moraes e Déborah Lopes pelo ombro amigo nos momentos difíceis e companheirismo nos momentos de alegria.

Aos membros do laboratório de difração de raios X, Kamila, Jardel, Jade, Danilo e Jailton por todas as contribuições, companheirismo e ótima convivência no dia a dia.

Um agradecimento especial aos meus amigos, Otávio Cândido, Henrique Queiroz e Raychimam Douglas por toda ajuda e paciência.

Ao Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho pela realização dos cálculos DFT e ao CENAPAD-SP (Proj. 780) pelo suporte computacional.

Ao Prof. Dr. Francisco Ferreira de Souza pelas análises de espectroscopia Raman.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFMA pelos conhecimentos em sala de aula e laboratoriais.

Aos servidores e funcionários da UFMA, UFPA e UNIFESP.

Aos órgãos de fomento brasileiro CNPq, FAPEMA e FINEP pelo auxílio de projetos, e em especial a Capes pela bolsa de estudo, fundamental para minha permanência no programa de pós-graduação.

Agradecimentos especiais a todos os laboratórios da UFMA que me ajudaram na condução deste trabalho: Laboratório de difração de raios X (LDRX), Laboratório de análises térmicas (LAT), Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF).

Agradecimento especial ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (PPGF - Programa de Pós-Graduação em Física / UFPA - Universidade Federal do Pará).

**"Ter problemas na vida é inevitável.
Ser derrotado por eles é opcional."**

— Roger Crawford

RESUMO

Nesta dissertação, cristais do tipo $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ($X = Na$ e K) com estrutura kröhnkite foram sintetizados e estudados. As propriedades estruturais, térmicas, vibracionais e ópticas são apresentadas e discutidas. As análises de difração de raios X e refinamento de Rietveld mostram que em temperatura ambiente, $Na_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14), cristal este pertencente à família kröhnkite tipo-D. Cálculos baseados na teoria da perturbação do funcional da densidade foram realizados para determinar os modos vibracionais inter- e intra-moleculares. Cento e quatorze modos (111 ópticos + 3 acústicos) no intervalo $30-3070\text{ cm}^{-1}$ são inferidos. Os modos opticamente ativos correspondem a 54 Raman e 57 IR. Os espectros experimentais no IR e Raman com suas respectivas atribuições são apresentados e comparados com o cálculo. $Na_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ mostrou estabilidade térmica de 300 K até $\approx 410\text{ K}$, seguida de alterações estruturais associadas a transições e transformações de fase com o aumento da temperatura. Uma entalpia de reação de desidratação de $169,4\text{ kJ/mol}$ foi estimada da curva DSC, onde as moléculas de H_2O foram liberadas do cristal em três estágios. O valor de densidade total de energia correspondente de $\approx 1,40\text{ GJ/m}^3$ é bastante promissor para aplicações em dispositivos domésticos de calor termoquímico. No entanto, um ensaio de higroscopicidade após tratamento térmico a 583 K revelou uma reidratação parcial após 24 h em $T = 299\text{ K}$ e UR = 58%. As moléculas de H_2O não foram reincorporadas na estrutura, e sim adsorvidas na superfície do cristal. Ou seja, não houve uma reversibilidade estrutural, inviabilizando tal aplicação. Padrões de difração de raios X em função da temperatura mostram uma evolução estrutural complexa envolvendo fases anidras de Na-Mn. No intervalo entre 300 e 400 K, a dilatação térmica do cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$ apresentou um comportamento marcadamente anisotrópico, típico de fases monoclinicas. O coeficiente de dilatação é superior no eixo cristalográfico [100] em relação aos eixos [010] e [001]. Por outro lado, espectros ópticos de absorbância e transmitância UV-Vis do cristal a 300 K, exibiram sete bandas originadas de transições intraconfiguracionais de íons Mn^{2+} . Um gap óptico de $5,67\text{ eV}$ foi avaliado e atribuído a natureza de banda proibida (*bandgap*) larga do cristal. Um experimento de prova de conceito para geração de luz branca ideal foi realizado, combinando a luz emitida pelo cristal e um diodo emissor de luz azul. Uma luz branca aproximadamente ideal foi obtida. A força do campo cristalino e os parâmetros de Racah B e C para o cristal também foram estimados. O outro cristal kröhnkite estudado, o $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ tipo-C, também mostrou ser termicamente estável de 300 até $\approx 400\text{ K}$. Eventos endotérmicos observados nos termogramas TG-DTA e DSC, associados com transição e transformação de fase, foram investigados por difração de raios X e

espectroscopia Raman em função da temperatura. O cristal apresentou três fases bem definidas com o aumento de temperatura: fase 1 de simetria triclínica e grupo espacial $P\bar{1}$ (No. 2) (até 360 K), fase 2 de simetria monoclina com grupo espacial $P2$ (No. 3) (entre 370-403 K) e, fase 3 de mesma simetria monoclínica, mas com grupo espacial P_C (No. 7) (entre 413-653 K). Entre 300 e 360 K, a dilatação térmica do $K_2MnS_2H_4O_{10}$ triclínico exibiu um comportamento anisotrópico, similar ao cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$ monoclínico. Parece ser uma tendência das estruturas kröhnkite independente da simetria. Porém, diferentemente do cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$, as moléculas de H_2O da estrutura $K_2MnS_2H_4O_{10}$ são liberadas do cristal em um único passo de desidratação. Uma entalpia de reação de 159,6 kJ/mol, correspondendo a uma densidade total de energia de $\approx 1,16$ GJ/m³ foi obtida, sendo o valor um pouco abaixo do valor pré-estabelecido na literatura de 1,3 GJ/m³. O teste de reidratação mostrou que o kröhnkite de potássio desidratado a 413 K não retorna a sua estrutura diidratada em 24 h, um comportamento de adsorção de H_2O atmosférico similar ao kröhnkite de sódio. Estes resultados sugerem que mais estudos, principalmente ciclos de desidratação/hidratação em baixa pressão de vapor d'água e umidade relativa ≈ 100 %, devem ser ainda realizados, antes de assumi-los como promissores para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia termoquímica.

Palavras-chave: Sal duplo sulfatado; Estrutura tipo-kröhnkite; Crescimento de cristais; Caracterização estrutural, térmica, vibracional e óptica; Cálculos DFPT; Transições e transformações de fase; Materiais ópticos; Materiais termoquímicos.

ABSTRACT

In this dissertation, $X_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($X = \text{Na}, \text{K}$) crystals with kröhnkite structure were synthesized and studied. The structural, thermal, vibrational, and optical properties are investigated and discussed. X-ray diffraction and Rietveld refinement analyses show that at room temperature, $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ crystallizes in a monoclinic system with space group $P2_1/c$ (No. 14), a crystal belonging to the kröhnkite family type-D. Calculations based on the density-functional perturbation theory (DFPT) were performed to determine inter- and intra-molecular vibrational modes. One hundred and fourteen modes (111 optical + 3 acoustic) in the 30-3070 cm^{-1} range are inferred. The optically active modes correspond to 54 Raman and 57 IR. Experimental IR and Raman spectra with their respective assignments are presented and compared with the calculation. $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ showed thermal stability from 300 K up to about 410 K, followed by structural changes due to transitions and phase transformations with increasing temperature. A dehydration reaction enthalpy of 169.4 kJ/mol was estimated from the DSC curve, where H_2O molecules were released from the crystal in three stages. The corresponding total energy density value of $\approx 1.40 \text{ GJ/m}^3$ is very promising for domestic thermochemical heat device applications. However, after heat treatment at 583 K, a hygroscopicity assay revealed partial rehydration after 24 h at $T = 299 \text{ K}$ and $\text{RH} = 58\%$. The H_2O molecules were not reincorporated into the structure but adsorbed on the crystal surface. In other words, there was no structural reversibility, making such an application unfeasible. X-ray diffraction patterns as a function of temperature show a complex structural evolution involving anhydrous Na-Mn phases. In the range between 300 and 400 K, the thermal expansion of the $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ crystal showed a noticeably anisotropic behavior, typical of monoclinic phases. The expansion coefficient is higher on the [100] crystallographic axis compared to the [010] and [001] axes. On the other hand, UV-Vis optical absorbance and transmittance spectra of the crystal at 300 K exhibited seven bands originating from intraconfigurational transitions of Mn^{2+} ions. An optical gap of 5.67 eV was valued and attributed to the wide bandgap nature of the crystal. A proof-of-concept experiment for optimal white light generation was carried out using combined light emitted by the crystal and a blue light-emitting diode. Approximately ideal white light is obtained. The crystal-field strength and the B and C Racah parameters for the crystal were also estimated. The other kröhnkite crystal studied, the C-type $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, also proved to be thermally stable from 300 to $\approx 400 \text{ K}$. Endothermic events observed in the TG-DTA and DSC thermograms, associated with phase transition and transformation, were investigated by X-ray diffraction and Raman spectroscopy as a function of temperature. The crystal presented three well-defined phases with increasing

temperature: phase 1 of triclinic symmetry and space group $P\bar{1}$ (No. 2) (up to 360 K), phase 2 of monocline symmetry with space group $P2$ (No. 3) (between 370- 403 K) and, and, phase 3 of same monoclinic symmetry but with space group Pc (No. 7) (between 413-653 K). Between 300 and 360 K, the thermal expansion of triclinic $K_2MnS_2H_4O_{10}$ exhibited an anisotropic behavior similar to the monoclinic $Na_2MnS_2H_4O_{10}$ crystal. There appears to be a tendency for kröhnkite structures independent of symmetry. However, unlike the $Na_2MnS_2H_4O_{10}$ crystal, the H_2O molecules of the $K_2MnS_2H_4O_{10}$ structure are released from the crystal in a single dehydration step. A reaction enthalpy of 159.6 kJ/mol, corresponding to a total energy density of ≈ 1.16 GJ/m³ was obtained, the value being slightly below the value pre-established in the literature of 1.3 GJ/m³. The rehydration test showed that potassium kröhnkite dehydrated at 413 K does not return to its dihydrate structure within 24 h, a similar atmospheric H_2O adsorption behavior to sodium kröhnkite. These results suggest that further studies, mainly dehydration/hydration cycles at low water vapor pressure and relative humidity $\approx 100\%$, should still be carried out before assuming they are promising for applications in thermochemical energy storage devices.

Keywords: Double sulfated salt; Kröhnkite-type framework; Crystal growth; Structural, thermal, vibrational, and optical characterization; DFPT calculations; Transitions and phase transformations; Optical materials; Thermochemical materials.

ATIVIDADES REALIZADAS

☆ Participação em eventos científicos:

- **XX Brazil MRS Meeting 2022**, Foz do Iguaçu - 30 de agosto a 03 de setembro de 2022.
- **3rd (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 3rd (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, Barreirinhas - 3 a 5 de novembro de 2022.

☆ Resumos publicados em anais de congressos:

- **MARQUES, J. V.**; OLIVEIRA NETO, J. G.; LOPES, J. B. O.; VIANA, J. R.; SANTOS, J. C.; SANTOS, A. O.; LANG, R. $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ crystals: Synthesis, structural, thermal and vibrational properties. **XX Brazil MRS Meeting**, 2022. v. 1. p. 1.
- SANTOS, J. C.; **MARQUES, J. V.**; OLIVEIRA NETO, J. G.; SANTOS, A. O. GROWTH, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF LUMINESCENT Eu^{3+} and Mn^{2+} L-THREONINE DOPED CRYSTALS. **XX Brazil MRS Meeting**, 2022. v. 1. p. 1.
- SANTOS, J. C.; OLIVEIRA NETO, J. G.; **MARQUES, J. V.**; MOREIRA, A. B. N.; SANTOS, A. O. Preparation and structural characterization according to the temperature of the cytosine crystal. **XX Brazil MRS Meeting**, 2022. v. 1. p. 1.
- **MARQUES, J.V.**; OLIVEIRA NETO, J. G.; LOPES, J. B. O.; SANTOS, J. C.; MOREIRA, A. B. N.; SANTOS, A. O.; LANG, R. Phase transformation investigation of $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ kröhnkite. **3rd (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 3rd (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, 2022. v. 1. p. 1.
- LOPES, J. B. O.; **MARQUES, J.V.**; SANTOS, A. O.; LANG, R. Phase transformation studies of $\text{NH}_4\text{KCo}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ mixed Tutton salt. **3rd (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 3rd (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, 2022. v. 1. p. 1.
- MOREIRA, A. B. N.; OLIVEIRA NETO, J. G.; SANTOS, J. C.; **MARQUES, J.V.**; SOUSA JUNIOR, M. V.; SANTOS, A. O.

- Structural and thermal properties of crystal catena-[(μ -glycinate)-silver nitrate]. **3rd (ICAIC) International Conference for Academia and Industry Co-operation & 3rd (IMMSEM) International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão**, 2022. v. 1. p. 1.

☆ **Artigos submetidos:**

- Kröhnkite-type $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: an expanded experimental study and DFPT calculations. **Jacivan V. Marques**, João G. de Oliveira Neto, Walajhone Oliveira Pereira, José G. da Silva Filho, Francisco F. de Sousa, Adenilson O. dos Santos, and Rossano Lang.

Sumário

1.	Introdução	16
2.	Motivação e objeto de estudo.....	19
2.1	Aplicações em dispositivos de armazenamento de calor termoquímico.....	19
2.2	Aplicações ópticas.....	22
2.3	Cristais baseados em matrizes sulfatadas.....	22
2.4	Sais sulfatados com estrutura tipo kröhnkite	23
2.5	Crescimento de cristais	24
3.	Objetivos	25
3.1	Geral.....	25
3.2	Específicos	25
4.	Metodologia	26
4.1	Síntese dos cristais	26
4.1.1	$\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	26
4.1.2	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	26
4.2	Caracterizações materiais.....	27
4.2.1	Difração de raios X	27
4.2.2	Análises térmicas	27
4.2.3	Espectroscopia FT-IR	28
4.2.4	Espectroscopia Raman	28
4.2.5	Análises ópticas.....	28
4.2.6	Estudo químico computacional	29
5.	Cristal $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: resultados e discussões	29
5.1	Caracterização estrutural, térmica, vibracional e óptica	29
5.1.1	Difração de Raios X em pó (DRXP) a 300 K e refinamento pelo método Rietveld.....	29
5.1.2	Análises térmicas	31
5.1.3	Teoria de grupos e espectroscopia vibracional	34
5.1.4	Resposta óptica.....	39
5.2	Difração de raios X em função da temperatura e refinamentos pelo método Rietveld.....	49
5.3	Coeficiente de expansão térmica do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	51
5.4	Estudo de reversibilidade estrutural - teste higroscópico do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	53
6.	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: resultados e discussões	55
6.1	Caracterização estrutural, térmica e vibracional	55
6.1.1	Difração de Raios X em pó (DRXP) a 300 K e refinamento pelo método Rietveld.....	56

6.1.2	Análises térmicas	57
6.1.3	Teoria de grupos e espectroscopia vibracional	60
6.2	Difração de raios X em função da temperatura e refinamento pelo método Le Bail.....	63
6.3	Coeficiente de expansão térmica do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$	65
6.4	Estudo de reversibilidade estrutural - teste higroscópico do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$	66
6.5	Espectroscopia Raman em função da temperatura.....	69
7.	Conclusões	71
8.	Perspectivas de continuações do trabalho	73
9.	Referências bibliográficas.....	74
10.	Anexo 1	87
11.	Anexo 2	89

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais tem impulsionado pesquisas em todos os campos da ciência. Em particular, destacam-se as investigações de materiais para dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos ópticos. A busca por otimização, melhoria de desempenho, assim como eficiência destes dispositivos tem sido uns dos focos da literatura especializada. [1-3].

Um dos nichos de pesquisa se baseia no fim iminente de fontes não renováveis, como também na natureza intermitente de fontes de energia renováveis. Novas estratégias são buscadas constantemente, onde dispositivos tecnológicos como baterias portáteis recarregáveis e de armazenamento de calor termoquímico vem assumindo um papel de grande relevância [2]. Uma outra área tenta suprir os avanços contínuos e altas demandas por eficientes dispositivos ópticos tais como emissores de luz (e.g., para luz branca ideal com alto brilho), fotodetectores e filtros de luz (para tecnologia emergente “cego-solar” (*solar-blind*) - região espectral do ultravioleta entre 230 e 290 nm).

É bem difundido que os sistemas de armazenamento de energia mais comuns são baterias cuja capacidade de armazenamento supera em muito os sistemas mecânicos ou de armazenamento de calor latente (este em pleno estudo) [4]. As baterias à base de lítio foram desenvolvidas e otimizadas nas últimas duas décadas e são amplamente utilizadas em muitas aplicações modernas [5].

Para aplicações em grande escala, no entanto, seu uso pode ser restringido por reservas geológicas limitadas de lítio. Por isso, alternativas de materiais abundantes são necessárias. Uma das possíveis soluções é o desenvolvimento e implementação de baterias à base de sódio cujas reservas geológicas são essencialmente ilimitadas. Tal possibilidade está sendo extensivamente investigada [6-9].

A estabilidade termodinâmica é um dos critérios para o desenvolvimento bem-sucedido de baterias comerciais. As fases materiais que compõem os ânodos e cátodos devem manter suas propriedades ao longo de muitos ciclos redox. Todavia, uma substituição completa do lítio levará um tempo considerável, ciência e consenso. Atualmente, também investiga-se materiais para eletrodos baseados em poliânions $[XO_4]^{n-}$ para baterias de íons de lítio [7]. Há uma competição de pesquisa desafiadora destinada a definir a matriz de estrutura poliânion mais adequada para uma reversível e rápida intercalação de lítio [7,10,11]. Como resultado, vários grupos de compostos, incluindo fosfato, silicatos, boratos e sulfatos, têm sido propostos para essa finalidade

[7,12]. A característica comum de todos os compostos à base de poliânions é a formação de uma estrutura tridimensional estável, contendo uma variedade de ligações entre íons de metais de transição e poliânions $[XO_4]^{n-}$ [11].

Algumas das fases cristalográficas propostas para uso em tais baterias são isoestruturais com diversos minerais com estruturas do tipo blödite e kröhnkite. Aquelas concomitantemente baseadas em íons de Na e matriz $[SO_4]^{n-}$ são as mais promissoras. Sais de sulfato hidratado de fórmula geral $Na_2M(SO_4)_2(H_2O)_n$, onde M é um cátion di ou trivalente e $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 16$, têm então despertado interesse da comunidade científica [9,13-37]. Esses sais cristalizam em várias estruturas cristalográficas dependendo do grau de hidratação (interconectividade de complexos metálicos coordenados por H_2O) e são muito sensíveis à temperatura e umidade relativa. Quando aquecidos a temperaturas $T > 500$ K, esses compostos são completamente desidratados e formam fases do tipo $Na_yM(SO_4)_x$, comumente investigadas como eletrodo positivo para baterias de íons de Na [9,29,31-33,36].

Para n igual a 1 ou 2 (n = número de moléculas H_2O), os compostos formados assumem uma estrutura do tipo kröhnkite [38]. No ordenamento atômico periódico kröhnkite, octaedros MO_6 ligeiramente distorcidos compartilham quatro vértices equatoriais com tetraedros SO_4 e dois vértices axiais com moléculas de H_2O . Para cada dois grupos tetraédricos existe um octaedro vizinho, formando uma cadeia infinita do tipo $[M(SO_4)_2(H_2O)_2]$. Seis estruturas kröhnkite distintas (rotuladas de A à F) são reportadas, principalmente relacionadas a como as camadas encontrar-se conectadas e empilhadas [38].

No contexto de armazenamento de calor, os materiais baseados em matrizes sulfatadas são também vistos como candidatos para dispositivos termoquímicos devido a sua abundância, propriedades físico-químicas, e viabilidade econômica [36,39,40]. Porém, a utilização desses compostos como componentes de dispositivos residenciais de armazenamento de calor termoquímicos passa por rigorosos critérios de solubilidade, estabilidade termoquímica, reversibilidade estrutural, ciclabilidade da reação de desidratação/hidratação, dentre outros [12,37,40,41].

Em um estudo recente (2022), Kooijman et al., avaliaram 24 hidratos de sais duplos sulfatados [40]. Sais com estruturas do tipo kröhnkite apresentaram resultados térmicos promissores (em termos de entalpia de reação) para um potencial uso como material termoquímico (TCM - *thermochemical material*). Esta classe de compostos inorgânicos sulfatados (kröhnkite)

tem sido ainda pouco explorada pela comunidade científica, sendo a propriedade estrutural reportada primeiramente.

Além dessas características específicas de armazenamento de energia, esses materiais podem ser aplicados como matrizes hospedeiras de sistemas luminescentes (cátions de Mn e Cr, ou ainda espécies emissivas como lantanídeos em sua composição, por exemplo). No entanto, estudos voltados as propriedades ópticas têm sido escassos. Embora existam alguns relatos sobre sais duplos do tipo kröhnkite na literatura, estudos envolvendo sulfato de manganês (II), sulfato de sódio e sulfato de potássio são muito limitados. A estrutura cristalina (monoclínica) do $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi determinada pela primeira vez por M. Wildner e D. Stoilova [15]. Stoilova *et al.* apresentaram um estudo de caso de uma amostra de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ isotopicamente diluída contendo íons “hospedes” $[\text{SO}_4]^{2-}$ (*guest ions*) isolados na matriz e moléculas HDO (água semipesada H^2HO ; onde H^2 = hidrogênio pesado conhecido como deutério). As frequências dos modos de estiramento O–D desacoplados e a força das ligações de hidrogênio foram examinadas na região $2250\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ [42].

Marinova e colaboradores investigaram a atividade eletroquímica da fase anidra $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{1-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$, um produto desidratado de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ após tratamento térmico a 503 K [32]. A estabilidade da fase $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{1-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ em uma solução eletrolítica de lítio, e o mecanismo da reação eletroquímica foram discutidos com base nos resultados de ressonância paramagnética eletrônica (EPR - *electron paramagnetic resonance*), infravermelho (IR - *Infrared*) e espectroscopia Raman.

As propriedades estruturais, térmicas e vibracionais de sais mistos $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Na}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) também foram estudadas por Marinova *et al.* [43,44]. Recentemente, propriedades termodinâmicas de alguns sais baseados em sulfatos, incluindo $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, foram reportados [37]. Foi demonstrado experimentalmente, usando uma combinação de métodos calorimétricos, que todas as fases $\text{Na}_2\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $n = 2$ ou 4) são estáveis em relação ao conjunto de Na_2SO_4 , $\text{MSO}_4(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m = 0, 1, 3$, e 4) e água líquida. Entretanto, diferenças entre as fases $\text{Na}_2\text{M}^{2+}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ com diferentes cátions M^{2+} foram significativas.

Por outro lado, pouco se sabe sobre o sal $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. A estrutura deste cristal foi primeiramente descrita por Fleck *et al.* [45]. Recentemente (2022), Oliveira Neto e colaboradores apresentaram um compreensivo estudo das propriedades morfológicas, térmicas, vibracionais e ópticas do cristal $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [46].

Aqui nesta dissertação de mestrado visamos contribuir para um melhor entendimento dos sais $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ($X = Na, K$) para possíveis aplicações em dispositivos termoquímicos e ópticos. A presente etapa do projeto fornece um cuidadoso estudo experimental expandido (intervalos de dados maiores e em função da temperatura) para o cristal $Na_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$, com discussões apropriadas e cálculos teóricos de primeiro princípio baseados na teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT - *density-functional perturbation theory*). Cálculos estes, usados para determinar os modos vibracionais inter- e intra-moleculares do cristal. Espectros vibracionais experimentais são atribuídos a partir dos modos calculados. Além disso, um experimento de prova de conceito para obtenção de luz branca ideal foi realizado. Foi usado um diodo emissor de luz azul como fonte de excitação e a fotoresposta do cristal, na qual uma rota de luz (geração de diversas cores inclusive luz branca ideal) foi sugerida, sendo uma contribuição para área da óptica. Até onde sabemos, a propriedade óptica do cristal $Na_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ainda não foi explorada.

A pesquisa também engloba um detalhado estudo térmico para análise da influência da temperatura na propriedade estrutural dos cristais $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ($X = Na$ e K). As possíveis transições e transformações de fase foram investigadas por meio de difração de raios X e espectroscopia Raman em função da temperatura. Ensaios de higroscopicidade para avaliar grau de hidratação e reversibilidade estrutural foram também realizados e discutidos.

2. Motivação e objeto de estudo

2.1. Aplicações em dispositivos de armazenamento de calor termoquímico

O desenvolvimento de energias renováveis e de sistemas energéticos eficientes são considerados como um dos principais desafios a se enfrentar para viabilizar uma sociedade pós-petróleo. A eficiência energética envolve a produção de energia o mais próximo possível do utilizador final - isto é, descentralização da energia, que é considerada o futuro dos sistemas energéticos sustentáveis. A energia descentralizada pode referir-se à energia proveniente de centrais de resíduos, potência e calor combinados, aquecimento e arrefecimento urbano, bem como energia geotérmica, biomassa ou solar [47].

No esforço contínuo de transição para fontes de energia renováveis, tornou-se evidente a necessidade de diferentes métodos de armazenamento de energia, uma vez que as fontes de energia renováveis, como a energia eólica ou solar, estão disponíveis apenas de forma intermitente

e não sob demanda. O exemplo mais conhecido de tal tecnologia de armazenamento é provavelmente a bateria eléctrica, mas recentemente o armazenamento de calor tornou-se também um foco de investigação, uma vez que o setor residencial consome 21 % da energia total [48] e quase 80 % disso é consumido como energia térmica para aquecimento de ambientes e água quente encanada em países não tropicais [49]. Uma contribuição significativa seria responder à demanda de energia térmica através do armazenamento de calor a nível doméstico. É possível utilizar o calor residual advindas de processos industriais para isso, mas também é factível armazenar um excedente de energia renovável na forma de calor para aquecimento doméstico [50]. Mas devemos ter em mente que o armazenamento de energia necessário depende da aplicação final, uma vez que a energia é produzida e utilizada de diversas formas.

Existem três métodos principais de armazenamento de energia térmica na forma de calor: calor sensível, latente e termoquímico (ver Diagrama 1). No armazenamento de calor sensível (SHS - *sensible heat storage*), um material de armazenamento é aquecido e mantido em um ambiente isolado até que o calor seja necessário [39,51]. O isolamento térmico, no entanto, nunca é perfeito e por isso este método tem capacidade limitada de armazenamento a longo prazo devido a fugas térmicas (propensos à autodescarga devido à dissipação de calor). No caso de armazenamento de calor latente (LHS - *latent heat storage*), a energia é armazenada no calor de uma transição de fase, como a transição reversível de sólido para líquido (H_2O ou parafinas) [39,52-55]. A densidade de armazenamento é correspondente a temperatura da transição de fase do material conhecido como PCM (*phase change material*). PCM é então uma substância que libera/absorve energia suficiente numa transição de fase que fornece calor ou resfriamento útil.

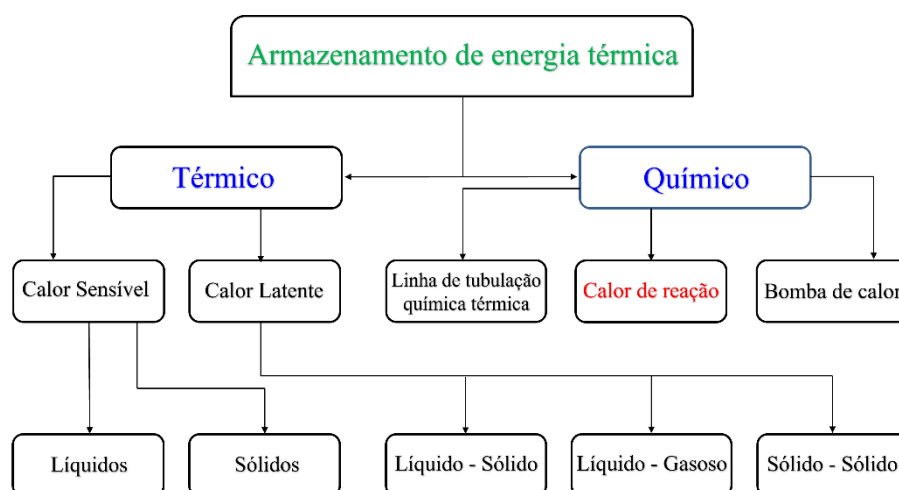


Diagrama 1. Diferentes tipos de armazenamento de energia térmica. Adaptado da referência [39].

No caso de um armazenamento de calor termoquímico (TCHS - *thermochemical heat storage*) o calor é armazenado por tempo ilimitado numa reação química reversível, mais comumente a secagem de um hidrato de sal. Em outras palavras, o TCHS se baseia numa reação entre dois componentes, e a energia é liberada somente quando ambos os reagentes estão em contato um com o outro. Os materiais usados para TCHS são chamados de materiais termoquímicos (TCM - *thermochemical material*) [36,40,56-58].

Resumidamente, o armazenamento de calor termoquímico funciona da seguinte forma: quando há excesso de calor, o sal hidratado é aquecido, liberando água na forma de vapor (uma desidratação). Quando o calor é necessário, o vapor de água é adicionado ao sal seco (uma hidratação) e o hidrato é formado novamente numa reação exotérmica [59]. Ao escolher hidratos de sal apropriados, este método oferece uma densidade de energia muito mais elevada do que SHS ou LHS e tem as vantagens adicionais de armazenamento a longo prazo com pouca perda de energia e uma liberação controlável do calor armazenado [39,41,52,53,60,61]. Os sistemas termoquímicos podem fornecer capacidades de armazenamento 8 a 20 vezes superiores por massa ou volume quando comparados aos armazenamentos de calor sensível e latente [62-64]. Portanto, a adoção de sistemas de armazenamento de energia termoquímica parece ser uma excelente solução para ajudar resolver o problema energético sustentável no que tange a demanda de calor doméstico [65].

Neste cenário, hidratos de sais e adsorventes de água têm sido o foco de inúmeras investigações como TCM [36,40,41,56,66-70]. Como mencionado, os TCMs são carregados pelo calor induzido pela desidratação do sal hidratado ou pela dessorção dos adsorventes e o calor armazenado é restituído pela hidratação do sal ou sorção de vapor dos adsorventes [36].

Recentemente, extensas pesquisas têm sido realizadas em sistemas materiais inovadores baseados no conceito de armazenamento de calor por sorção. Os hidratados de sais ainda são considerados os materiais mais promissores e muitos estudos baseados em abordagens teóricas e medições experimentais foram realizados. Além disso, outras classes de sais hidratados têm sido avaliadas: hidratados de sais duplos como potencial TCM para baixas e médias temperaturas (< 300 °C) [40,70]. No entanto, alguns hidratados de sais duplos podem apresentar problemas de reversibilidade e estabilidade térmica [71]. Consequentemente, uma investigação da reversibilidade e estabilidade de ciclos continua necessária para provar a capacidade destes materiais para serem utilizados como TCM.

Uma série de critérios foram definidos para que um TCM seja aplicável para o armazenamento de calor em ambiente doméstico, considerando as limitações de um dispositivo de armazenamento termoquímico real. São eles: densidade de energia maior que $1,3 \text{ GJ/m}^3$, temperatura de desidratação abaixo de 393 K e ponto de fusão acima da temperatura de desidratação [41]. Segundo Kooijman et al., dentre 24 hidratados de sais sulfatados duplos, o sal $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ foi o único material que cumpriu todos os critérios estabelecidos anteriormente. O sal $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ com estrutura tipo kröhnkite também foi investigado [40]. Os resultados térmicos foram considerados promissores, mesmo que não tenham cumprido todos os critérios. Nossa contribuição para este campo é investigar o comportamento termoquímico para dois sais kröhnkite ainda não reportados.

2.2. Aplicações ópticas

Dispositivos ópticos ativos e passivos (emissores, detectores e filtros de luz) conquistaram grande espaço nas mais diferentes áreas de aplicações antes dominadas pela eletrônica convencional. A partir da descoberta (meados de 1990) da emissão de luz visível mediante o uso de nanocristais de silício, e impulsionados pela necessidade de fontes de iluminação potentes, inúmeros cristais inorgânicos (intrínsecos e dopados) foram investigados [72]. Embora os cristais apresentaram propriedades singulares para um elevado número de aplicações, diversos fatores, tais como, eficiência quântica, potência radiada e tempo de vida do dispositivo dificultaram o início de utilizações em larga escala.

Primeiramente, a emissão de luz branca era considerada um grande desafio. Materiais para diodos emissores de luz branca W-LEDs foram então intensamente investigados [73]. Uma maior vida útil, emissão homogênea de luz, alto brilho, boa relação custo-benefício e excelente desempenho em baixas temperaturas são parâmetros tecnológicos buscados até o presente.

Considerando esse cenário e motivado por um baixo número de estudos voltados as propriedades ópticas de sais duplos diidratados, exploramos o comportamento óptico intrínseco do cristal $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ desde que a fotoresposta do kröhnkite $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ já tem sido reportada na literatura [46].

2.3. Cristais baseados em matrizes sulfatadas

Atualmente a linha de pesquisa em cristais sulfatados tem sido bastante disseminada por conta da sua diversidade de aplicações. A classe de materiais TCMs possuem candidatos

promissores, os quais, abrangem os sulfatos duplos com formula geral $A_nM(SO_4)_2(H_2O)_n$, que será descrito a seguir [40,41,74].

Além da área termoquímica, essa família material é direcionada a outros campos de aplicações, dentre os quais, podemos citar seu uso em eletroquímica como eletrodos de baterias de íons de metais alcalinos [9,29,32,33], e como matrizes hospedeiras para espécies emissivas (íons lantanídeos) [75,76]. Portanto, sais duplos diidratados com estrutura do tipo kröhnkite também apresentam a perspectiva de serem utilizados como matrizes para sistemas luminescentes.

2.4. Sais sulfatados com estrutura tipo kröhnkite

A classe cristalina do tipo kröhnkite ainda é pouco difundida na literatura, sendo o principal foco de estudos sua caracterização estrutural e eletroquímica [9,32,33,45,77,78]. Considerando as estruturas cristalográficas assumidas por minerais e compostos inorgânicos, foi catalogado formas de representação das unidades de construção fundamentais, como dímeros, trímeros, cadeias duplas etc. Uma dessas unidades de grande relevância atualmente, é denominada cadeia do tipo kröhnkite, a qual foi identificada pela primeira vez no mineral $Na_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_2$ [79].

Esses sais duplos podem ser encontrados em sua forma natural ou obtidos sinteticamente. Sua fórmula química representativa pode ser descrita como $A_nM(XO_4)_2(H_2O)_n$, onde A é um cátion monovalente (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ ou Cs^+), $n = 1$ ou 2 , M é ocupado por um íon metálico divalente (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , In^{3+} , ou Tl^{3+}), e X representa íons com alto número de estado de oxidação (P^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} ou W^{6+}) [45].

Embora os complexos de kröhnkite possuam características parecidas em decorrência do seu ordenamento estrutural, não são considerados cristais estruturalmente isomórficos, tendo em vista que se organizam em sistemas cristalográficos monoclinicos (com grupo espacial $P2_1/c$, $C2/c$ ou $C2/m$) e triclinicos (grupo espacial $P\bar{1}$) [26].

Essas estruturas de sais duplos possuem arranjos espaciais ordenados por cadeias tetraédricas-octaédricas com duas moléculas de H_2O nas extremidades de cada octaedro (Figura 1), sendo o Metal- O_6 e SO_4 as unidades octaédrica e tetraédrica, respectivamente, formando cadeia infinita do tipo $[M(XO_4)_2(H_2O)]$ [77,80,81]. Além disso, esses compostos são divididos em seis tipos de estrutura kröhnkite que são classificados mediante suas características cristalográficas (ver Quadro 1) [38]:

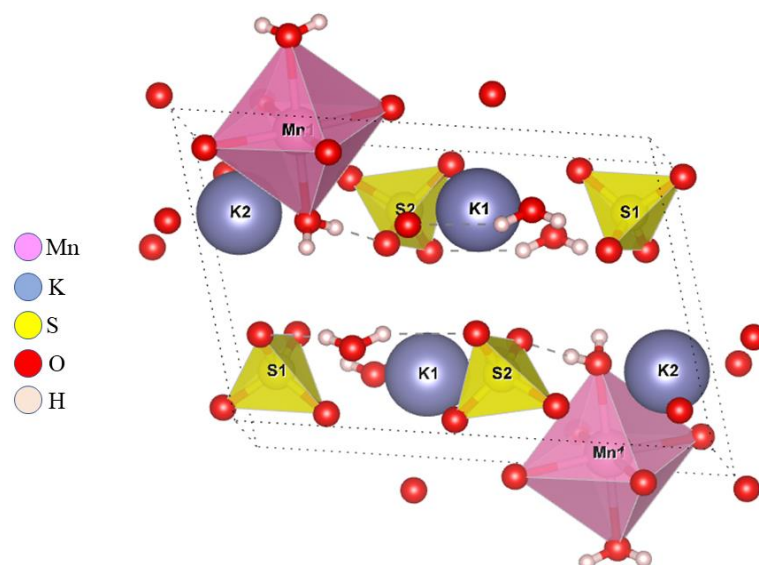


Figura 1. Célula unitária de um sal duplo do tipo $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$. Adaptado da referência [45].

Quadro 1. Principais características para os tipos de estruturas da família de cristais do tipo kröhnkite [38].

Tipo de estrutura	Sistema cristalino	Grupo espacial	Característica
Tipo A	Triclínico	$P\bar{1}$	Cadeias infinitas $[A(XO_4)_2(H_2O)_2]$ orientada ao longo do plano [001]
Tipo B	Triclínico	$P\bar{1}$	Cadeias infinitas e suas associações são similares as do tipo A, no entanto as camadas têm um empilhamento diferente
Tipo C	Triclínico	$P\bar{1}$	É de exclusividade dos grupos sintéticos e possuem uma célula unitária duas vezes maior que as estruturas do tipo A
Tipo D	Monoclínico	$P2_1/c$	Tipo de estrutura mais complexa que as anteriores, todavia, exibem a mesma topologia de cadeia que os tipos A e C, porém nesse tipo os planos de deslizamento entre as camadas dobram a translação ao longo do plano [010]
Tipo E	Triclínico	$P\bar{1}$	Compostos de sulfato de exclusividade sintética. Com apenas um átomo A na unidade assimétrica, tendo em vista, que o segundo átomo A é um átomo de hidrogênio deslocado da ligação com o oxigênio do grupo SO_4
Tipo F	Monoclínico	$C2/c$ $C2/m$	Apenas um átomo A está presente na unidade assimétrica, com um átomo M trivalente. Onde esse tipo de estrutura ocorre de forma exclusiva em compostos sintéticos.

2.5. Crescimento de cristais

O crescimento de cristais orgânicos e inorgânicos ocorre por meio de um processo termodinâmico, onde os átomos, íons ou moléculas se unem para formar uma estrutura sólida, tridimensional e ordenada, conhecida como cristal. Os cristais são materiais sólidos que possuem um ordenamento periódico (um padrão de repetição) distribuído em três dimensões cristalográficas e, portanto, apresentam uma rede cristalina (rígida) e bem definida [82,83].

O grande avanço relacionado a nucleação, crescimento e estudo de propriedades e aplicações de cristais, se deu após o fim da Segunda Guerra Mundial, tendo em vista, o desenvolvimento da tecnologia eletrônica de estado sólido [84,85]. Existem muitas técnicas e processos (rotas sintéticas) que induzem o crescimento de cristais, dentre os quais, podemos citar o método a partir do ponto de fusão, método da semente, método hidrotermal e método de fluxo [86,87].

Atualmente, a evaporação lenta do solvente é o método mais utilizado para síntese de cristais devido a seu baixo custo operacional e fácil reprodutibilidade [86,88-90]. Essa técnica, utilizada tanto para o crescimento de cristais orgânicos quanto inorgânicos, envolve a dissolução de compostos (soluto) em um solvente adequando, seguida pela evaporação lenta do solvente para induzir a nucleação e o crescimento dos cristais [91,92].

O crescimento de cristais por evaporação lenta do solvente sofre influência de diversos fatores, como a taxa de evaporação do solvente, a concentração da solução, a temperatura e a umidade do ambiente. Uma realização controlada desses fatores pode ajudar no ajuste do tamanho, forma e hábito dos cristais.

3. Objetivos

3.1. Geral

A presente pesquisa visou a síntese e um sistemático e compreensivo estudo das propriedades estruturais, vibracionais e ópticas dos cristais $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ($X = Na$ e K) do tipo kröhnkite, para possíveis aplicações em sistemas ópticos e termoquímicos.

3.2. Específicos

Os cristais $X_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ ($X = Na$ e K) foram crescidos pelo método de evaporação lenta do solvente a partir de soluções saturadas. Além da síntese e das caracterizações materiais básicas por diferentes técnicas, a proposta englobou importantes estudos específicos, como o comportamento estrutural e vibracional em função da temperatura, por meio das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. Estas investigações foram de crucial importância para o entendimento dos eventos térmicos em termogramas de TG-DTA e DSC. A partir dos resultados de ensaios de reversibilidade estrutural em ciclos de reidratação, os materiais foram avaliados criteriosamente visando aplicações em dispositivos de armazenamento de energia

termoquímica. Além disso, o cristal $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi explorado como material emissor de luz.

4. Metodologia

Neste tópico será apresentado a metodologia utilizada para a síntese dos cristais, assim como detalhes das medidas e equipamentos usados na investigação dos materiais. A descrição e fundamentação das técnicas de caracterização material é bem conhecida e pode ser encontrada facilmente numa vasta literatura.

4.1. Sínteses dos cristais

4.1.1. $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

O cristal $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, rotulado de $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, foi sintetizado pelo método de evaporação lenta do solvente a 308 K, a partir de uma solução saturada contendo uma razão estequiométrica equimolar dos compostos iniciais Na_2SO_4 (1,7045 g) e $\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$ (1,0141 g), ambos Sigma-Aldrich (99 %). Os reagentes foram solubilizados em 30 mL de água deionizada usando um agitador magnético (360 RPM) durante 300 min, sob uma temperatura controlada de 323 K. A solução homogênea final com $\text{pH} = 3,37$ foi filtrada para remover possíveis impurezas, coberta com película plástica contendo furos dispostos aleatoriamente, e transportada para uma estufa (mantida a 308 K) para evaporação do solvente e nucleação da fase sólida. O caráter ácido da solução é responsável pela desprotonação dos metais, tornando-os favoráveis para realizar ligações com os grupos H_2O e SO_4 . Após 15 dias, foram obtidos cristais prismáticos rosa claro com dimensões médias em torno de $1,05 \times 0,18 \times 0,15 \text{ cm}^3$ ($C \times L \times A$). Os cristais foram removidos da solução, lavados com álcool isopropílico, e secos em ar atmosférico durante 24 horas.

4.1.2. $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Cristais $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, rotulados de $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, foram crescidos pela mesma técnica de evaporação lenta do solvente, a partir de uma mistura aquosa de proporção equimolar 1:1, usando os compostos K_2SO_4 e $\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$ (ambos Sigma-Aldrich 99 %) com massa de 8,718 g; 8,457 g respectivamente. A mistura foi solubilizada num volume de 50 mL de água deionizada, usando um agitador magnético (360 RPM) durante 300 min, sob uma temperatura controlada de 323 K. A solução homogênea final com $\text{pH} = 3,24$ foi filtrada para remover possíveis impurezas. Após dezenove dias mantidos a 308 K, foram colhidos cristais com coloração rosa em um tom

mais fraco e com dimensões médias de $1,10 \times 0,20 \times 0,11 \text{ cm}^3$ (C×L×A). Os cristais foram removidos da solução por filtração, lavados com acetona, e secos em ar atmosférico por 24 horas.

4.2. Caracterizações materiais

4.2.1. Difração de raios X

As estruturas dos cristais foram analisadas por difração de raios X usando um difratômetro da Panalytical modelo Empyrean operando a 40 kV/40 mA com radiação Cu-K α , com câmara de temperatura Anton-Paar modelo TTK 450 para as medidas em função da temperatura. Os cristais foram pulverizados em almofariz de ágata com pistilo e colocados num porta-amostra de vidro. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular entre 10 e 50°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s.

Refinamento de Rietveld [93] foi aplicado aos padrões experimentais adquiridos em condições ambiente usando software GSAS/EXPGUI [94,95]. Enquanto para padrões em determinadas temperaturas mais altas que 300 K (no intervalo 300 K a 653 K), utilizou-se o método de Le Bail para a indexação das reflexões e determinação dos parâmetros estruturais com o auxílio do software DASH 3.4.5 [96]. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raio X (LDRX), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.2.2. Análises térmicas

Os experimentos de TG e DTA foram realizados de forma simultânea, para cada material, em um analisador térmico Shimadzu (modelo DTG-60). Foram usadas massas entre 2,5 e 5,6 mg para os kröhnkites de sódio e potássio, uniformemente distribuídas em cadinhos de platina abertos. Os termogramas foram obtidos de 300 a 1175 K com uma taxa de aquecimento de 5 K/min sob atmosfera de nitrogênio seco (100 mL/min).

Para as análises de calorimetria explanatória diferencial (DSC) usou-se o DSC-60 da Shimadzu. Amostras em pó pesando aproximadamente 2,2 mg (em cadinhos de alumina abertos) foram aquecidas de 300 a 775 K com uma taxa de aquecimento de 5 K/min sob atmosfera de nitrogênio seco (100 mL/min). Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) localizado na UFMA.

4.2.3. Espectroscopia FT-IR

A análise vibracional por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi conduzida por meio de um espectrofotômetro Bruker (modelo Vertex 70 V). Os espectros pelo método de pastilha KBr (média de 32 varreduras) foram obtidos no intervalo de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} com uma resolução espectral da ordem de 4 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) localizado na UFMA.

4.2.4. Espectroscopia Raman

O espectro Raman da amostra $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ a 300 K foi registrado entre 50-3400 cm^{-1} usando um espectrômetro Raman LabRAM (HR Evolution Horiba equipado com grade holográfica de 1800 g/mm) acoplado a um sistema de detecção CCD (dispositivo de carga acoplada). Um laser de estado sólido vermelho ($\lambda = 633 \text{ nm}$) foi usado como fonte de excitação. A potência média do laser na superfície da amostra foi de 6,2 mW usando uma lente acromática de 20x (abertura de 0,25). Não foram observados efeitos de aquecimento (desidratação) na amostra com este experimento. O espectro foi obtido com uma média de 3 acumulações e tempo de aquisição de 10 s cada. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} .

Os espectros em função da temperatura (296-421 K) para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ foram obtidos usando um espectrômetro Raman T64000 Jobin-Yvon acoplado a um porta-mostra aquecido. Aqui um laser de argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) foi usado como fonte de excitação. A potência média do laser na superfície da amostra foi de 4,8 mW usando uma lente acromática de 20x (abertura de 0,25). Os espectros foram registrados com uma média de 6 acumulações e tempo de aquisição de 60 s cada. A resolução espectral foi da ordem de 2 cm^{-1} . Ambas as análises foram realizadas na Universidade Federal do Pará - UFPA.

4.2.5. Análises ópticas

Os espectros de transmitância e absorbância óptica na região de comprimento de onda de 190-710 nm foram adquiridos por um espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Evolution 220 UV-Vis-NIR) com feixe duplo e lâmpada de deutério.

Fluorimetria nos regimes de emissão e excitação foi realizada num espectrofluorímetro RF-6000 Shimadzu com lâmpada flash de Xe como fonte de excitação. O espectro de emissão foi analisado e deconvoluído usando as funções de correspondência de cores estabelecidas pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 1931 para espaços de cores [97].

4.2.6. Estudo químico computacional

Cálculos baseados na teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT), implementados no código de ondas planas QUANTUM-ESPRESSO [98,99], foram realizados para determinar as frequências vibracionais do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. Nos cálculos foram empregados pseudopotenciais conservativos (*norm-conserving*) para as regiões do núcleo atômico [100-104] e aproximação de densidade local (LDA - *local density approximation*) de Perdew-Zunger para correlação de troca [105]. Um *cut-off* de energia de onda plana de 100 Ry, e uma malha MonkHorst-Pack [106] de $4 \times 2 \times 4$ foram utilizados para a zona de Brillouin. O critério de campo auto-consistente (SCF) foi fixado como 1×10^{-12} Ry. Os parâmetros de célula e as posições atômicas foram otimizados sob restrições de simetria usando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [107], com um limiar de convergência nas forças por átomo de 1×10^{-4} Ry/Bohr e tensão residual na célula inferior a 0,1 kbar. O termo Grimme-D2 foi usado para calcular as interações fracas [108]. As frequências dos modos fônicos harmônicos e a matriz dinâmica do cristal foram calculadas usando o método de resposta linear do DFPT no ponto Γ [109,110].

5. Cristal $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: resultados e discussões

5.1. Caracterização estrutural, térmica, vibracional e óptica

Este tópico está voltado ao estudo das propriedades do cristal kröhnkite $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{O}_{10}\text{H}_4$ em condições ambiente e em função da temperatura (difração de raios X), e investigação de possíveis aplicações como dispositivo de armazenamento de calor termoquímico e como dispositivo óptico emissor de luz.

5.1.1. Difração de raios X em pó (DRXP) a 300 K e refinamento de Rietveld

A Figura 2(a) mostra o padrão DRXP do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ ($2\theta = 10^\circ$ - 50°) e seu correspondente refinamento de Rietveld. A temperatura ambiente, o sal cristaliza em um sistema monoclinico de grupo espacial (C_{2h}^5) $P2_1/c$ (No. 14), (ICSD 98679), com duas fórmulas por célula unitária ($Z = 2$). Os parâmetros de célula refinados são: $a = 5,8256(2)$ Å, $b = 12,9996(1)$ Å, $c = 5,4964(2)$ Å, $\beta = 106,071(2)^\circ$, e $V = 399,98(2)$ Å³. Os fatores de confiabilidade do ajuste R_{wp} (residual ponderado), R_p (residual do método dos mínimos quadrados) e S (indicador de qualidade do ajuste) foram 9,1 %, 7,1 % e 1,5, respectivamente (ver anexo 2 para a descrição destes parâmetros). Os dados cristalográficos estão em concordância com aqueles previamente

determinados para um monocristal [15] e policristais de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [32,33,43,44] (ver Tabela 1). Entretanto, pequenos traços de fase secundária ($\approx 3\%$ de impureza), consistindo em vanthoffite $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$ (C_{2h}^5) $P2_1/c$ (Nº 14), (ICSD 144827), com $a = 9,7131(13)$ Å, $b = 9,2926(11)$ Å, $c = 8,2609(12)$ Å, e $\beta = 112,988(7)^\circ$, também são detectados no refinamento [111,112]. Uma outra rodada de síntese foi realizada para investigar a presença da fase $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$ no cristal kröhnkite. Na segunda síntese, $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$ contribuiu em torno de 3,5 %. Portanto, a fase faz parte do material sintetizado por evaporação lenta do solvente.

Tabela 1.

Parâmetros de rede do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ obtidos neste trabalho e comparados com aqueles reportados na literatura.

Parâmetros	Experimental	Otimizado*	[15]	[32]	[43]	[44]	[37]
a (Å)	5,8256(2)	5,582	5,824(1)	5,8206(2)	5,8189(3)	5,818(2)	5,8203(6)
b (Å)	12,9996(1)	12,414	12,999(1)	12,9958(21)	12,9906(4)	12,990(1)	12,992(2)
c (Å)	5,4964(2)	5,324	5,497(1)	5,4920(18)	5,4932(8)	5,493(3)	5,4919(6)
β ($^\circ$)	106,071(2)	106,90	106,05(1)	106,10(4)	106,08(4)	106,08(1)	106,076(6)
V (Å ³)	399,98(2)	352,99	399,9	399,1	399,0	398,9	399,05(8)

*Parâmetros otimizados usando o funcional de correlação de troca LDA

Uma projeção do plano (100) da célula unitária é apresentada na Figura 2(b). Unidades moleculares tetraédricas (SO_4), poliédricas (NaO_8) e octaédricas (MnO_6) constituem a estrutura cristalina. O átomo de manganês encontra-se em um centro de inversão onde é coordenado por quatro átomos de oxigênio e duas moléculas de H_2O formando um octaedro $[\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ (que exibe uma forte distorção Jahn-Teller com quatro ligações equatoriais curtas e duas ligações axiais longas). Este octaedro compartilha cantos (vértices) com dois tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$ formando um bloco construtor octaédrico-tetraédrico $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Os centros octaédricos MnO_6 estão ligados a grupos SO_4 por ligações de hidrogênio decorrentes das moléculas de H_2O presente na estrutura do sal. O octaedro $[\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ também divide cantos com dois poliedros $[\text{NaO}_8]^{15-}$ levando a camadas no plano (010). Os tetraedros $[\text{SO}_4]^{2-}$ ligeiramente distorcidos compartilham vértices apenas com unidades $[\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$ e $[\text{NaO}_8]^{15-}$. Cadeias tetraédricas $[\text{SO}_4]^{2-}$ e octaédricas $[\text{MnO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{6-}$, compartilhando cantos alternados, se estendem ao longo do eixo cristalográfico c e são ligadas por átomos de Na e pontes de hidrogênio, como ilustrado na Figura 2(c). Tal ordenação pertence a estruturas kröhnkite tipo-D [38].

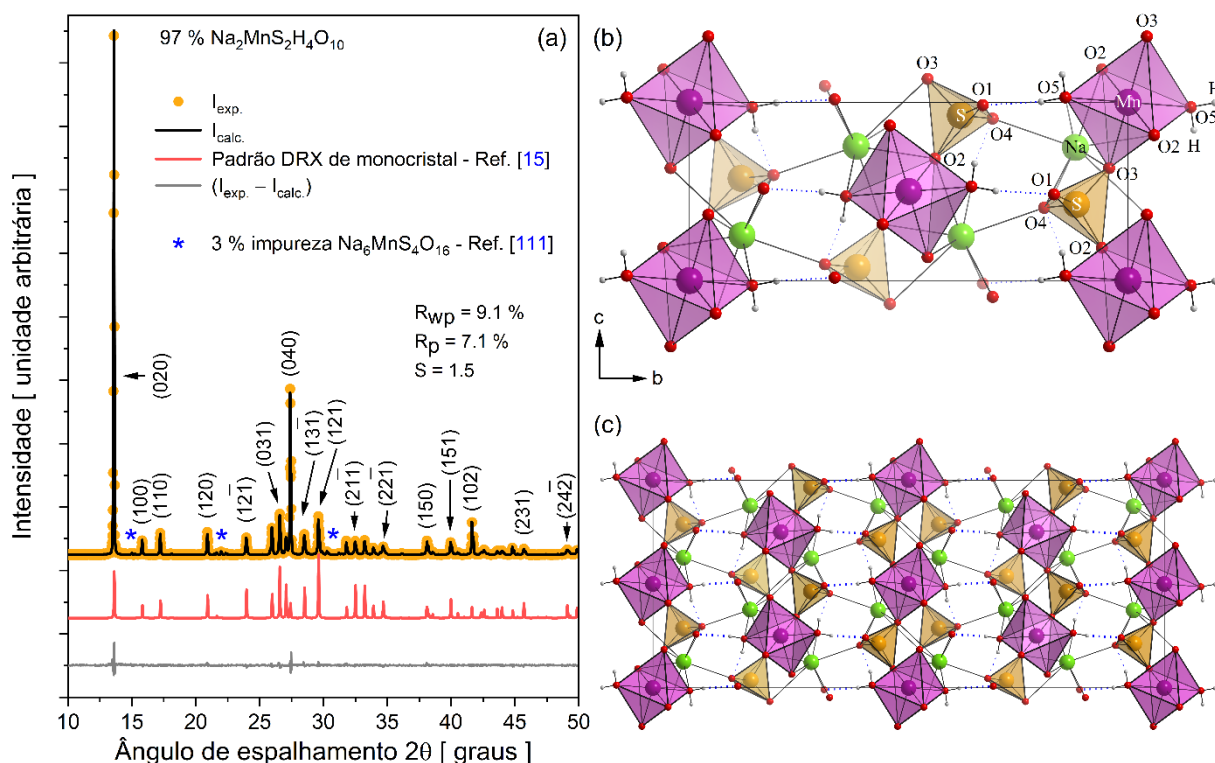


Figura 2. (a) Padrão DRXP à temperatura ambiente do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{O}_{10}\text{H}_4$, juntamente com a análise de refinamento Rietveld correspondente. Os símbolos (*) indicam reflexões atribuídas a uma pequena quantidade de fase secundária $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$ (impureza). **(b)** Célula unitária no sistema monoclinico ao longo do eixo a sob a forma poliédrica mostrando as ligações de hidrogênio. **(c)** Supercélula ($2 \times 2 \times 2$) paralela as cadeias kröhnkite $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ tipo-D.

5.1.2. Análises térmicas

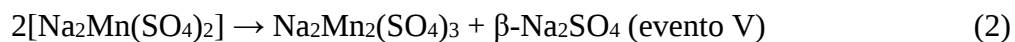
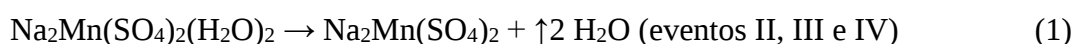
Termogramas de TG-DTA simultâneos na faixa de temperatura entre 300 e 1200 K são mostrados na Figura 3(a). De acordo com a curva TG, o cristal é termicamente estável de 300 K até próximo de 410 K. Todavia, no intervalo 410-580 K (estágio A), três mudanças de massa correspondentes a $-7,09\%$ (primeiro degrau), $-2,98\%$ (segundo degrau) e $-0,87\%$ (terceiro degrau) são observadas e associadas com liberação de duas moléculas de H_2O ($\Delta m_{\text{exp}} = 10,94\%$; $\Delta m_{\text{cal}} = 10,95\%$). Portanto, a desidratação completa ocorre por volta de 580 K. O estágio B ($T > 580\text{ K}$) é estável até $\approx 970\text{ K}$ sem nenhuma alteração de massa aparente. Acima de 970 K, um forte declínio predomina na curva TG, e a amostra se decompõe liberando grupos sulfato. Um resíduo vítreo ($\approx 69,5\%$) foi identificado como um produto final em torno de 1175 K e consiste em compostos inorgânicos remanescentes.

O comportamento de perda de massa do $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{O}_{10}\text{H}_4$ num intervalo mais curto ($298 \leq T \leq 673\text{ K}$) já foi relatado e discutido brevemente por alguns autores [32,43,44]. Comentários sobre o processo de desidratação térmica para dois e três estágios foram feitos (ver Tabela 2).

Notadamente, as amostras foram crescidas aplicando um mesmo método de diminuição isotérmica em supersaturação, e forneceram resultados térmicos diferentes. Provavelmente, é devido a diferentes condições de medida. É conhecido que resultados térmicos dependem de vários parâmetros, como massa da amostra, tamanho das partículas, cadinhos destampados/tampados, fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento.

Na curva DTA, o pico I sugere alguma transição de fase estrutural (mudança conformacional), uma vez que não houve alteração de massa aparente na curva TG. Além disso, a absorção de calor foi muito baixa, o que dificulta uma determinação mais acurada. Devemos lembrar que transformações de fase ocorrem devido a aplicação de uma variável externa, tal como temperatura ou pressão, em que o material perde massa, o que não foi o caso. Análises por difração de raios X em função da temperatura, que será apresentado e discutido mais adiante, esclarece este evento térmico.

Os picos II, III e IV validam o processo de desidratação da amostra, implicando numa transformação da fase diidratada $\rightarrow$ anidra. As seguintes reações de decomposição térmica podem estar ocorrendo:



ou



É conhecido que o sulfato de manganês sódico anidro pode ocorrer em duas estruturas: alluaudite $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ (grupo especial $C2/c$ com $a = 12,764(1) \text{ \AA}$, $b = 12,943(1) \text{ \AA}$, $c = 6,5871(6) \text{ \AA}$, $\beta = 115,780(3)^\circ$, $V = 979,95(25) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$), e vanthoffite $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$ (grupo especial $P2_1/c$ com $a = 9,6910(5) \text{ \AA}$, $b = 9,281(5) \text{ \AA}$, $c = 8,258(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113,124(5)^\circ$, $V = 683,1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$) [32,112,113]. Um produto intermediário com estrutura do tipo alluaudite (composição $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{1-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$) foi encontrado por Marinova et al. após tratamento térmico de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a 503 K [32]. Segundo os autores, a rápida mobilidade de íons Na^+ dentro da estrutura $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ é uma força motriz para a mudança de composição durante a liberação das moléculas de H_2O . A complexidade de desidratação também foi identificada para seu

equivalente, o $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde a composição anidra compreende principalmente a fase estável $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ [29].

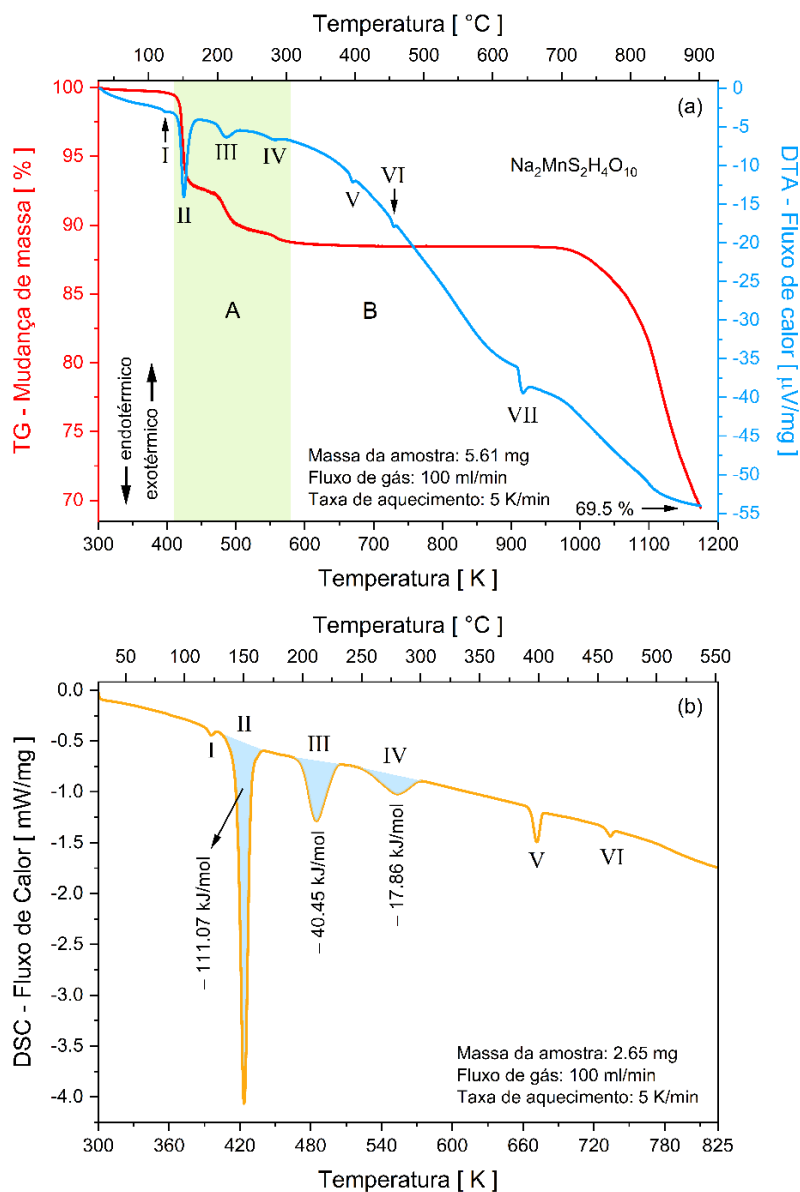


Figura 3. (a) Termogramas acoplados de TG-DTA e **(b)** DSC do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ na forma de pó.

Os eventos V e VI sem variações de massa podem ser associados a transições de fase sólido-sólido, enquanto VII a uma transição sólido-líquido. O evento V (Equações 2 e 2') surge da decomposição de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ em alluaudite $\text{Na}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ou vanthoffite $\text{Na}_6\text{Mn}(\text{SO}_4)_4$, e Na_2SO_4 ortorrômbico. Por outro lado, pico VI aponta para uma transição estrutural, onde a estrutura ortorrômbica Na_2SO_4 da fase anidra passa para Na_2SO_4 hexagonal [114]. VII caracteriza uma transição de primeira ordem atribuída à fusão do MnSO_4 [115].

O termograma de DSC também detecta os mesmos eventos endotérmicos observados na curva DTA (Figura 3(b)). Os três eventos de desidratação (picos II, III e IV) representam uma variação de entalpia de 169,38 kJ/mol (84,69 kJ por mol de H₂O). Um $\Delta H_{\text{deh}} = 394,7$ kJ/mol (197,35 kJ por mol de H₂O) foi descrito por Marinova et al. [44]. Entretanto, o resultado aqui obtido é mais compatível com aquele esperado para materiais sulfatados [40]. As Tabelas 2 e 3 resumem os eventos endotérmicos observados nos termogramas DTA e DSC. Os valores são comparados com aqueles disponíveis na literatura.

Tabela 2.

Valores térmicos de TG, DTA e DSC encontrados neste trabalho e comparados com aqueles reportados na literatura.

Análise	Estabilidade	Evento térmico			ΔH_{deh}	Referência
		II	III	IV		
TG	410 K	-7,09 wt%	-2,98 wt%	-0,87 wt%		Este trabalho
	403 K	-5,46 wt%	-6,48 wt%	-		[32]
	413 K	-	-	-		[43]
	421 K	-6,48 wt%	-2,58 wt%	-1,72 wt%		[44]
DTA		≈ 424 K	≈ 486 K	≈ 557 K		Este trabalho
		408 K	466 K	-		[32]
		435 K	-	512 K		[43]
		433 K	477 K	506 K		[44]
DSC		≈ 424 K	≈ 485 K	≈ 554 K	≈ 169,4 kJ/mol	Este trabalho
		433 K	-	502 K	394,7 kJ/mol	[44]

Tabela 3.

Eventos endotérmicos observados nos termogramas DTA e DSC para o cristal Na₂MnS₂H₄O₁₀ quando aquecido a 5 K/min.

Evento térmico	Atribuição	DTA [K]	DSC [K]
I	Transição de fase estrutural	398,5	395,8
II	Transformação de fase ≡ desidratação	424,4	423,6
III	Transformação de fase ≡ desidratação	486,3	485,1
IV	Transformação de fase ≡ desidratação	556,9	553,6
V	Transição de fase estrutural	669,7	671,7
VI	Transição de fase estrutural	729,5	734,2
VII	Transição de fase ≡ fusão	917,2	-

5.1.3. Teoria de grupo e espectroscopia vibracional

O sistema centrossimétrico Na₂MnS₂H₄O₁₀ possui 2 fórmulas por célula unitária e 19 átomos cada. Assim, o sal tem um total de 38 átomos e 114 graus de liberdade na primeira zona de Brillouin, que podem ser descritos usando as representações irredutíveis A_g, B_g, A_u e B_u para sítios C₁ pertencentes ao grupo de fator C_{2h} de acordo com análise de teoria de grupo para o grupo espacial (C_{2h}⁵), P2₁/c (No. 14) [116].

Os íons tetraédricos $[\text{SO}_4]^{2-}$ e as moléculas de H_2O contribuem para 48 modos internos: 36 para $[\text{SO}_4]^{2-}$ ($9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$), e 12 para H_2O ($3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$). Os 66 modos restantes são subdivididos da seguinte forma: 42 modos de translação para Na^+ , $[\text{SO}_4]^{2-}$, Mn^{2+} , e H_2O ($9A_g + 9B_g + 12A_u + 12B_u$), e 24 modos de libração (movimento oscilatório de um corpo sem energia suficiente para efetuar uma rotação completa, aqui, como rotações impedidas categorizadas como balanço, abano e torção), de $[\text{SO}_4]^{2-}$ e H_2O ($6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$). Assim, os 114 modos de vibração são distribuídos como:

$$\Gamma_{\text{total}} = 27(A_g + B_g) + 30(A_u + B_u) . \quad (4)$$

As representações irreduzíveis A_g e B_g são modos Raman-ativos, enquanto a atividade IR é representada por aqueles pertencentes às representações A_u e B_u . Além disso, existem 3 modos acústicos: $A_u + 2B_u$. Consequentemente, o número de modos opticamente ativos para o sistema é dado por:

$$\begin{aligned} \Gamma^{\text{Raman}} &= 27(A_g + B_g) \\ \Gamma^{\text{IR}} &= +29A_u + 28B_u . \end{aligned} \quad (5)$$

Para determinar os modos de vibração, a estrutura do cristal foi devidamente otimizada, na qual os parâmetros de célula relaxada foram obtidos. Os parâmetros de rede otimizados (ver Tabela 1) foram ligeiramente menores do que os valores experimentais (relatados aqui e na literatura), como normalmente obtidos usando o funcional da energia de troca e correlação LDA.

Os modos Raman e IR ativos observáveis (experimentais), representações irreduzíveis e suas respectivas atribuições são sumarizados na Tabela 4. Todos os modos de vibração calculados são fornecidos na Tabela S1 (anexo 1). É notável que o número de bandas resolvidas experimentalmente é menor que o número de modos calculados devido à sua forte sobreposição.

Nos estudos vibracionais de materiais baseados em sulfatos, a região de interesse situa-se entre 400 e 1200 cm^{-1} . Existem atribuições para o sal duplo $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, embora fragmentados e assumindo apenas unidades moleculares $[\text{SO}_4]^{2-}$ (regiões espectrais rotuladas de ν_1 a ν_4) que não podem ser analisadas com precisão devido à sobreposição de movimentos de grupos SO_4 com unidades Na_2 , MnO_6 e H_2O na supercélula [32,43,44]. Uma breve explicação dos aspectos físicos é dada a seguir.

Tabela 4.

Modos de vibração do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$: números de onda calculados (ω_{cal}), modos IR experimentais (ω_{IR}), modos Raman experimentais (ω_{R}), representação irreduzível (Irrep.) e respectivas atribuições ^b.

ω_{cal} [cm ⁻¹] ^a	ω_{IR} [cm ⁻¹]	ω_{R} [cm ⁻¹]	Irrep	Atribuições ^b
79,2	-	a - 70,1	A _g	trans _{op} (Na ₂) + trans _{op} (SO ₄) + δ (MnO ₆)
96,6	-	b - 83,4	A _g	trans _{op} (Na ₂) + trans _{op} (SO ₄) + τ (MnO ₆)
113,3	-	c - 105,7	B _g	trans(Na ₂) + δ (O1·HO5H·O4)
121,0	-	d - 126,9	A _g	trans _{op} (Na ₂) + δ (SO ₄) + τ (MnO ₆)
178,3	-	e - 179,8	A _g	trans _{op} (Na ₂) + δ (MnO ₆) + ϕ (MnO4O9O10) + δ (SO ₄)
206,6	-	f - 214,1	A _g	trans _{ip} (Na ₂) + wag(O5H ₂) + δ (SO ₄) + τ (MnO2SO2)
289,9	-	g - 263,4	A _g	trans(Na ₂) + wag(O5H ₂) + δ (MnO2O2)
298,9	-	h - 274,1	B _g	trans(Na ₂) + wag(O5H ₂) + δ (MnO2O2)
338,5	-	i - 362,3	B _g	δ (MnO ₆) + ρ (SO1O3) + ρ (SO2O4)
447,2	-	l - 445,2	B _g	tw(SO1O3) + sc(SO2O4) + τ (MnO2SO2) + v _s (MnO3O3)
457,2	-	k - 462,9	A _g	sc(SO1O3) + sc(SO2O4) + wag(O10H ₂) + δ (MnO ₆)
463,7	468,2	-	B _u	sc(SO1O3) + sc(SO2O4) + wag(O5H ₂) + δ (MnO ₆)
582,0	577,2	-	A _u	sc(SO1O3) + sc(SO1O2) + tw(O5H ₂) + δ (MnO ₆)
583,0	-	l - 578,3	A _g	wag(SO1O3) + wag(SO1O2) + tw(O5H ₂) + δ (MnO ₆)
587,0	590,4	-	B _u	wag(SO1O3) + wag(SO2O4) + tw(O5H ₂) + δ (MnO ₆)
610,6	607,3	-	A _u	sc(SO1O3) + sc(SO2O4) + sc(O5H ₂) + δ (MnO ₆)
611,1	-	m - 619,3	A _g	sc(SO1O3) + sc(SO2O4) + tw(O5H ₂)
614,0	-	n - 632,4	B _g	sc(SO1O3) + sc(SO2O4) + ρ (O5H ₂)
616,5	628,4	-	B _u	tw(SO1O3) + sc(SO2O4) + tw(O5H ₂)
617,2	-	o - 646,6	A _g	tw(SO1O3) + wag(SO2O4) + tw(O5H ₂)
714,2	-	p - 730,5	A _g	ρ (O5H ₂)
746,5	746,4	-	A _u	tw(O5H ₂)
816,5	-	q - 797,3	A _g	tw(O5H ₂)
823,1	818,2	-	B _u	ρ (O5H ₂)
975,2	986,7	-	A _u	v _s (SO1O4) + v _s (SO2O3) + ρ (O5H ₂)
976,9	-	r - 987,4	B _g	v _s (SO1O3) + v _s (SO2O4) + ρ (O5H ₂)
1060,0	-	s - 1043,5	B _g	v _a (SO2O4) + tw(O5H ₂)
1083,4	1065,5	-	A _u	v _a (SO1O3) + v _a (SO2O4) + ρ (O5H ₂)
1103,4	-	t - 1116,5	B _g	v _s (SO1O3) + v _s (SO2O4) + wag(O5H ₂)
1128,0	-	u - 1128,2	A _g	v _s (SO1O3) + v _s (SO2O4) + ρ (O5H ₂)
1156,9	1153,5	-	A _u	v _a (SO1O2) + tw(O5H ₂)
1168,0	-	v - 1171,4	B _g	v _a (SO1O3) + v _s (SO2O4) + ρ (O5H ₂)
1187,4	1195,7	-	B _u	v _s (SO2O3) + tw(O5H ₂)
1628,7	1709,8	-	A _u	sc(O5H ₂)
3055,0	-	x - 3144,3	A _g	v _s (O5H ₂)
3056,8	3219,7	-	B _u	v _s (O5H ₂)
3062,0	-	z - 3196,1	B _g	v _s (O5H ₂)

^a Números de onda calculados usando o funcional Perdew-Zunger via DFPT.

^b Nomenclatura: trans = translação; trans_{ip} = translação em fase; trans_{op} = translação fora de fase; τ = torção; sc = tesoura; tw = torção; ϕ = deformação fora do plano; wag = abano; ρ = balanço; δ = deformação angular; v_a = estiramento antissimétrico; v_s = estiramento simétrico.

Para íons $[\text{SO}_4]^{2-}$ livres, assumindo simetria T_d perfeita, existem quatro modos de vibração distintos devido à sua simetria tetraédrica: estiramento simétrico S–O ($v_1(A_1)$ - não degenerado), deformação (flexão) simétrica $[\text{SO}_4]^{2-}$ ($v_2(E)$ - duplamente degenerado), estiramento antissimétrico S–O ($v_3(F_2)$ - triplamente degenerado) e deformação antissimétrica $[\text{SO}_4]^{2-}$ ($v_4(F_2)$).

- triplamente degenerado) [117]. Entretanto, íons $[\text{SO}_4]^{2-}$ quando em sítio de baixa simetria, tal como o sítio C_1 no estado sólido monoclinico $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, a análise do grupo fator prediz que as degenerescências dos estados E e F_2 são removidas. O estado não degenerado A_1 também é ativado. Portanto, sob simetria de sítio C_1 , existem 9A componentes, todas pertencentes à simetria A. Cada modo de simetria A divide-se em quatro componentes: $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$ (como mencionado anteriormente) sob simetria da célula unitária C_{2h} (ver diagrama de correlação na Figura 4(b)).

O espectro experimental de FT-IR variando de 400 a 4000 cm^{-1} foi sondado para comparação com os dados calculados, mostrado na Figura 4(a), onde as principais bandas estão destacadas. A banda larga de alta intensidade centrada em $\approx 3220 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibrações de estiramento simétrico de moléculas de H_2O nas posições axiais da esfera de coordenação do MO_6 , devido à alta polaridade da água na região do infravermelho. Três outros modos associados aos movimentos das moléculas de H_2O observados em 1710, 818 e 746 cm^{-1} são atribuídos a vibrações do tipo tesoura, balanço e torção, respectivamente.

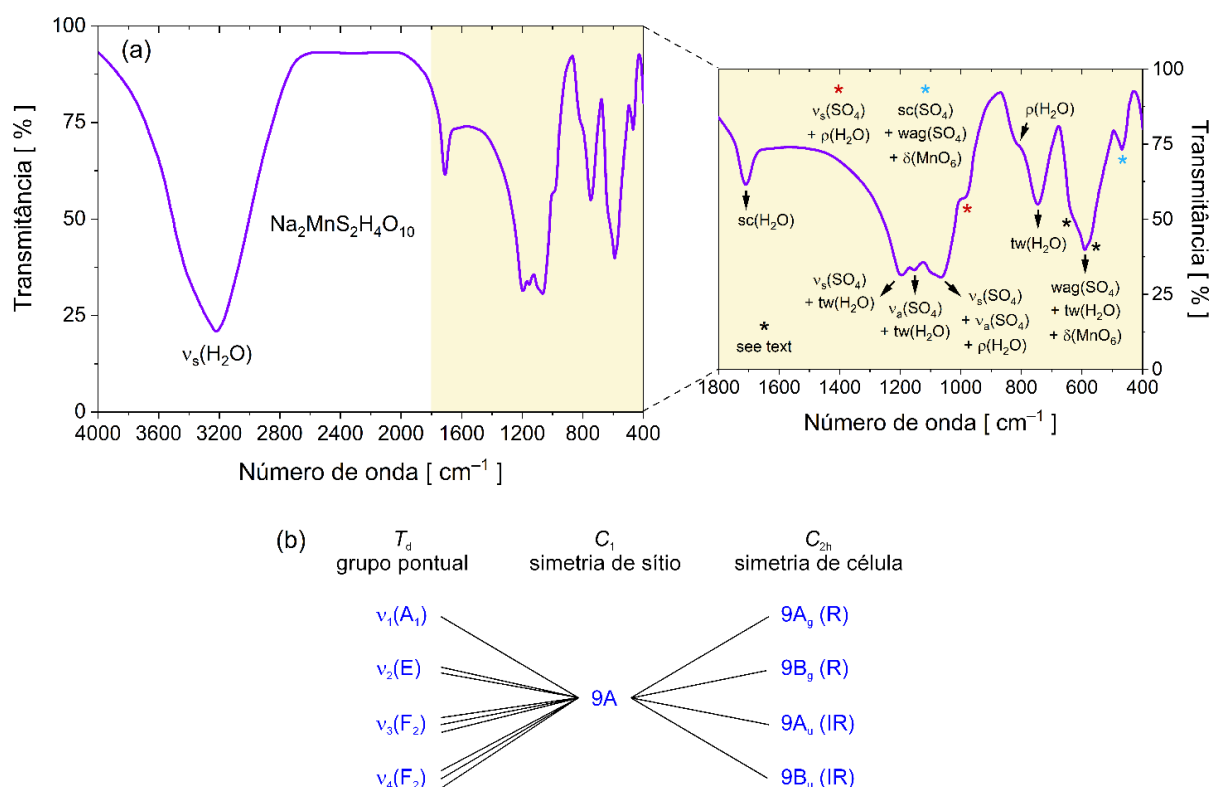


Figura 4. (a) Espectro FT-IR do sal diidratado $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ no intervalo de número de onda de 400-4000 cm^{-1} . **(b)** Diagrama de correlação entre a simetria pontual T_d , simetria de sítio C_1 e a simetria da célula unitária C_{2h} para os íons $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Modos de vibração com contribuições de grupos tetraédricos $[\text{SO}_4]^{2-}$ (maior) e moléculas de H_2O (menor) são verificadas no intervalo de 400-1200 cm^{-1} . Kröhnkite do tipo-D apresentam estrutura estabilizada por diversas interações intermoleculares, principalmente por ligações de hidrogênio [118,119], oriundas das unidades H_2O e $[\text{SO}_4]^{2-}$. As bandas de absorção de IR centradas em ≈ 1196 e 987 cm^{-1} (simétrico), 1154 e 1066 cm^{-1} (antissimétrico) são descritas como estiramentos de $[\text{SO}_4]^{2-}$, somado aos modos de torção e balanço de H_2O . Modos de tesoura (≈ 607 , 577 , e 468 cm^{-1}), abano ($\approx 590 \text{ cm}^{-1}$), e torção ($\approx 628 \text{ cm}^{-1}$) de grupos $[\text{SO}_4]^{2-}$ são sobrepostos a contribuições de abano, torção e tesoura de H_2O , como também sobrepostos a modos de flexão (deformação angular) de complexos octaédricos MnO_6 .

Uma estimativa para o grau de distorção geométrico de grupos $[\text{SO}_4]^{2-}$ na estrutura de rede foi proposta na literatura, levando em consideração à diferença entre os componentes de maior e menor número de onda dos modos de estiramento [120]. No presente caso, $\Delta\nu = (1195,7 - 986,7) \text{ cm}^{-1} = 209 \text{ cm}^{-1}$. Quanto maior o valor de $\Delta\nu$, maior a extensão da distorção. Um $\Delta\nu = 207 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ foi reportado [43]. Comparado com $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ tipo blödite ($\Delta\nu = 171 \text{ cm}^{-1}$), o kröhnkite tem um maior grau de distorção para as unidades moleculares $[\text{SO}_4]^{2-}$ [43].

Algumas atribuições de IR avaliadas aqui por cálculos de DFPT (considerando todas as interações intermoleculares na rede cristalina) divergem daquelas sugeridas por Marinova *et al.* [32,43]: a banda em $\approx 1196 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a estiramento antissimétrico S–O (ν_3), 628 , 607 , 590 e 577 cm^{-1} como modos de flexão assimétrica (ν_4), e 468 cm^{-1} creditado ao modo de flexão simétrica (ν_2).

O espectro experimental Raman no intervalo 50-3400 cm^{-1} é exibido na Figura 5, o qual confirma os resultados teóricos e de FT-IR. Oito bandas compreendidas na região dos modos de rede ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) são verificadas, isto é, modos intermoleculares relacionados a movimentos coletivos de todos os átomos e fragmentos moleculares do cristal. Com base nos cálculos resumidos na Tabela 4, as bandas centradas em $\approx 70,1$, $83,4$, $105,7$, $126,9$, $179,8$ e $214,1 \text{ cm}^{-1}$ têm contribuições de movimentos translacionais de átomos de Na combinados com deformações/translações de grupos $[\text{SO}_4]^{2-}$, vibrações do tipo flexão e torções de unidades de MnO_6 , além de movimentos de abano oriundos de H_2O . Os modos em ≈ 263 e 274 cm^{-1} são ambos atribuídos a movimentos $\text{trans}(\text{Na}_2) + \text{wag}(\text{O}_5\text{H}_2) + \delta(\text{MnO}_2\text{O}_2)$.

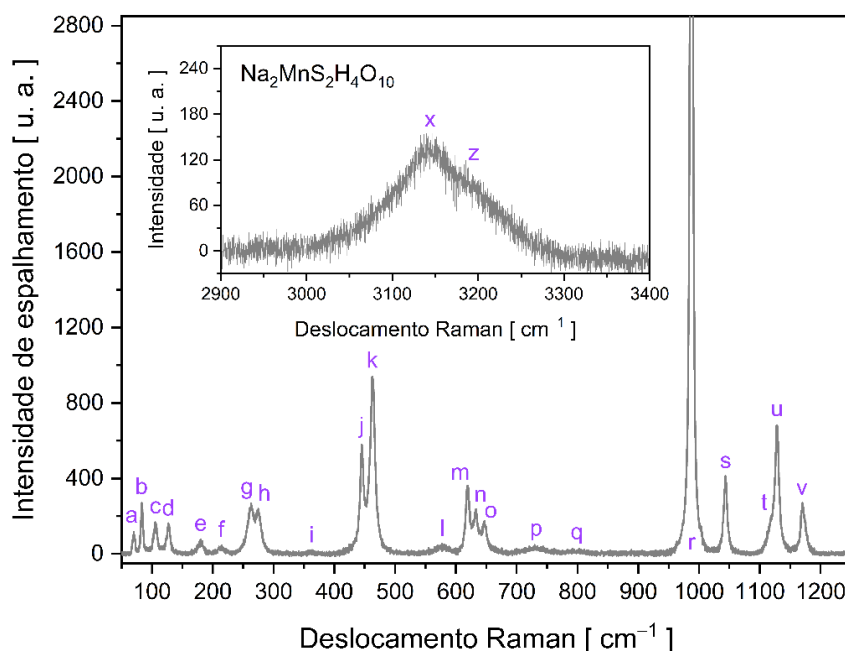


Figura 5. Espectro Raman no intervalo 50-3400 cm^{-1} do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ na forma de pó.

No intervalo 400-1250 cm^{-1} , observam-se bandas com maior intensidade de espalhamento. Treze modos Raman ativos estão associados com o acoplamento de modos de vibração pertencentes a unidades $[\text{SO}_4]^{2-}$ e moléculas de H_2O . Todavia, em torno de 445, 463 e 578 cm^{-1} , existem contribuições de torção, estiramento e deformação angular da esfera de coordenação do MnO_6 . Outros modos centrados em $\approx 619, 632, 647, 731, 797, 987, 1044, 1117, 1128$ e 1171 cm^{-1} são atribuídos a deformações moleculares (tesoura, torção, balanço, estiramento simétrico e antissimétrico) de grupos $[\text{SO}_4]^{2-}$ e H_2O (ver Tabela 4).

A região espectral 2900-3400 cm^{-1} mostra uma banda larga em torno de 3144 cm^{-1} com um ombro em $\approx 3196 \text{ cm}^{-1}$, descritos como modos de estiramento simétrico de moléculas H_2O de coordenação. Algumas descrições para modos na faixa de 400-1250 cm^{-1} diferem daquelas interpretadas por Marinova *et al.* [32,43]: as bandas em 445 e 463 cm^{-1} foram descritas como modos de flexão simétrica (ν_2) de $[\text{SO}_4]^{2-}$, 578, 619, 632 e 647 cm^{-1} como modos de flexão antissimétrica (ν_4), 1117 e 1128 cm^{-1} atribuídos a estiramentos antissimétricos S–O (ν_3).

5.1.4. Resposta óptica

A Figura 6(a) mostra o espectro de absorvância UV-Vis de um cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. Sete bandas de campo-ligante são resolvidas e originadas de transições intraconfiguracionais de íons Mn(II) , consistentes com coordenação octaédrica [121]. Os íons Mn^{2+} integram unidades complexas de metal $[\text{MnO}_6]$ co-coordenadas por ligantes de campo-fraco (quatro moléculas de

O^{2-} e duas de H_2O). No entanto, a fraca intensidade espectral observada é uma característica de metais de transição divalentes na configuração d^5 . Na configuração d^5 , todas as transições são proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$) e proibidas por orbitais (regra de Laporte, $\Delta L \neq +1$). Mas devido a efeitos de acoplamento spin-órbita e interação vibrônica, transições tornam-se permitidas, possibilitando o aparecimento de bandas, mas com fraca intensidade. No caso dos íons Mn^{2+} , existe apenas um estado eletrônico com multiplicidade de spin sexteto: o estado fundamental ${}^6A_{1g}(S)$. A Tabela 5 resume as posições de banda e suas respectivas atribuições de acordo com o diagrama de nível de energia Tanabe-Sugano (T-S) para a configuração d^5 [122-125].

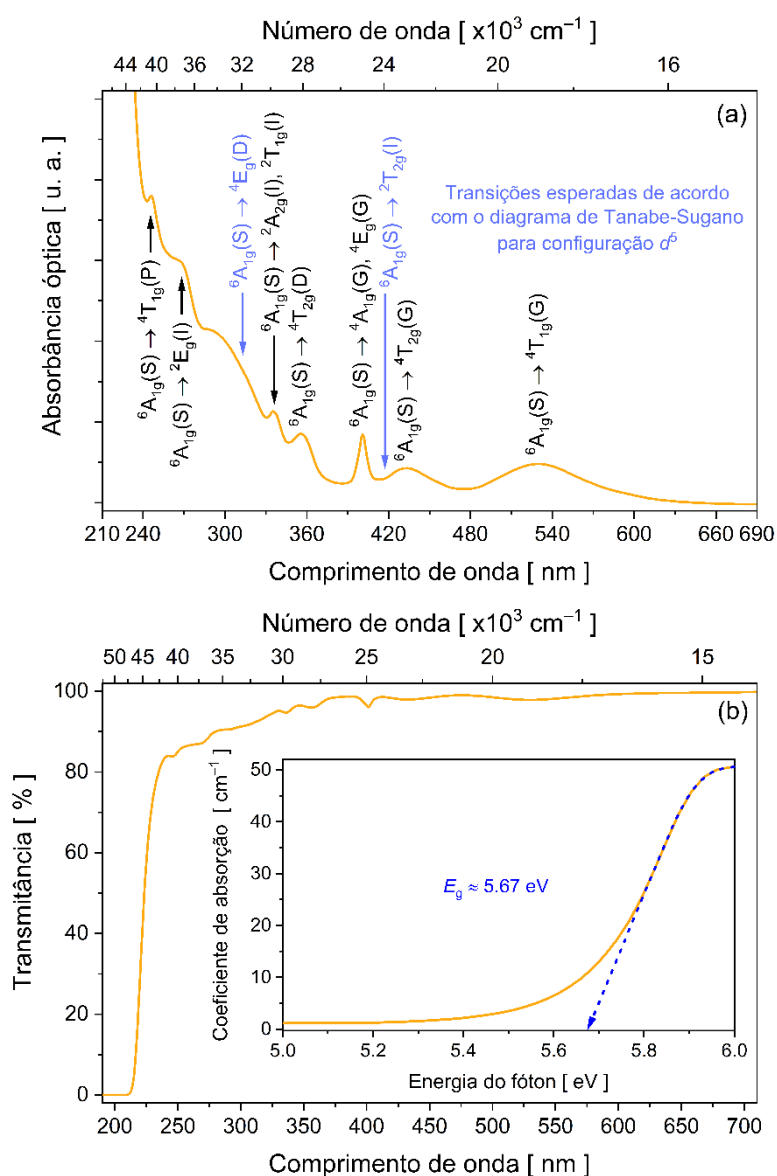


Figura 6. (a) Espectro de absorvância óptica UV-Vis de um cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$. **(b)** Espectro de transmitância óptica e coeficiente de absorção estimado pela Equação (6).

Tabela 5.

Dados experimentais obtidos do espectro de absorbância de complexo Mn(II) no cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ e solubilizados (MnSH_2O_5) em água deionizada (ver discussão da Figura 10). O diagrama de nível de energia T-S para configuração d^5 foi usado para as atribuições das transições eletrônicas.

Fotoabsorção ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$	Comprimento de onda [nm]		Número de onda [cm^{-1}]	
	$\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}^*$	$\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}^*$
${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	245,7	—	40700,0	—
${}^2\text{E}_g(\text{I})$	267,3	—	37411,1	—
${}^4\text{E}_g(\text{D})$	sobreposição	—	—	—
${}^2\text{A}_{2g}(\text{I}), {}^2\text{T}_{1g}(\text{I})$ §	335,5	—	29806,3	—
${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$	355,8	354,7	28105,7	28192,8
${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$ §	401,0	400,9	24937,7	24943,9
${}^2\text{T}_{2g}(\text{I})$	sobreposição	—	—	—
${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$	433,3	437,5	23078,7	22857,1
${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$	530,4	524,3	18853,7	19073,0

§ estados degenerados

* ad = água deionizada

A resposta de atenuação da luz que passa pela amostra (Figura 6(b)) mostra um nível de transmitância $> 80\%$ na faixa espectral do ultravioleta e muito próximo de 100% no intervalo de luz visível. A partir da atenuação da intensidade, o coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ), inserção da Figura 6(b), foi avaliado usando a seguinte expressão:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R(\lambda))^2}{T(\lambda)} \right], \quad (6)$$

onde d é a espessura (1,5 mm), T é a transmitância e R é a refletância óptica do cristal. Como a contribuição do sinal de refletância acabou sendo particularmente baixo, então um $R = 0$ foi assumido. Assim, um *bandgap* óptico de $\approx 5,67$ eV foi estimado extrapolando a porção reta dos dados sobre a abcissa em $\alpha(\lambda) = 0$. O alto valor do *bandgap* é atribuído à natureza de banda proibida larga e dielétrica do cristal.

Motivados pelos resultados obtidos no espectro de absorbância óptica, foram realizadas medidas de fluorescência óptica. Os ensaios de fluorescência (modo de onda contínua) sob os regimes de emissão e excitação são mostrados na Figura 7. O espectro de fotoemissão excitado em 401 nm (3,09 eV), isto é, em ressonância com o estado degenerado ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G}), {}^4\text{E}_g(\text{G})$, exibe duas bandas centradas em ≈ 567 nm (verde-amarelo) e ≈ 617 nm (laranja-vermelho - mais intenso). As respectivas correspondências entre comprimento de onda e cor na região espectral do visível podem ser observadas na Figura 8.

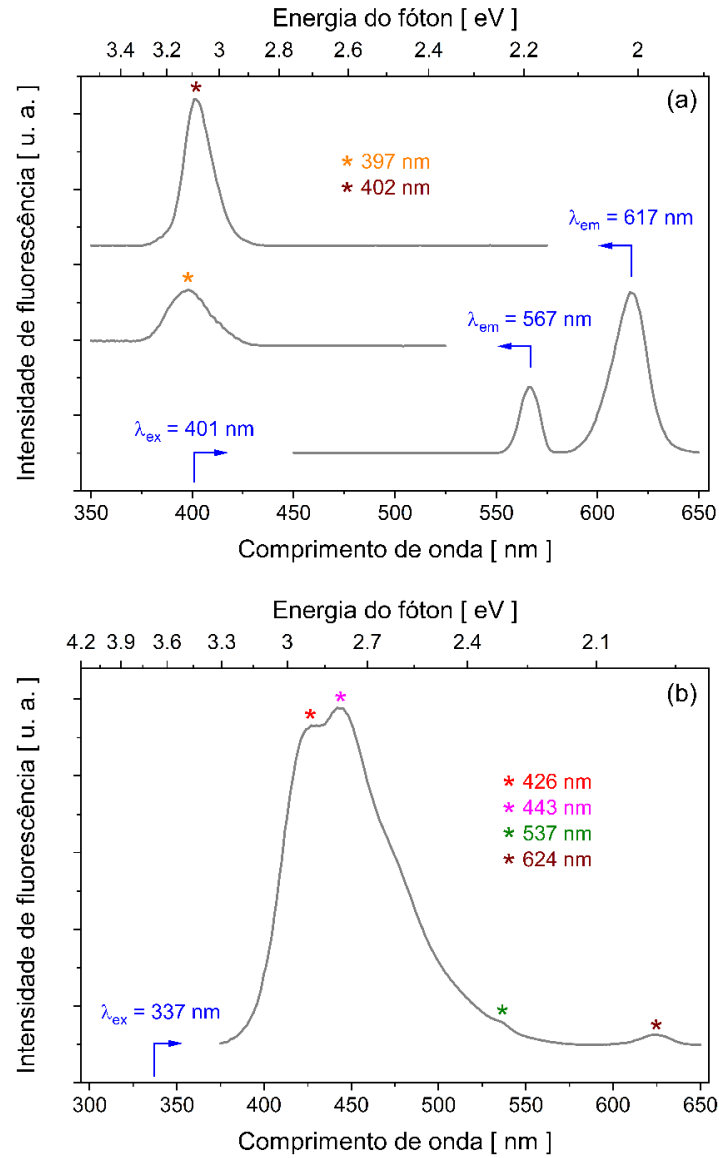


Figura 7. (a) Espectros de fluorescência óptica nos regimes de emissão ($\lambda_{ex} = 401$ nm) e excitação ($\lambda_{em} = 567$ nm e 617 nm). (b) Espectro de fluorescência no regime de emissão ($\lambda_{ex} = 337$ nm).

Aqui, deve ser esclarecido que a energia do estado ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G)$, usado como nível de excitação, dificilmente muda com a força do campo cristalino entre $0 < \Delta_o/B < 28$ (ver Figura 11(a)), permitindo uma análise mais precisa de outros estados eletrônicos que variam com a força do campo cristalino. Além disso, as emissões verde-amarelo e laranja-vermelho surgem da desexcitação ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$ dos íons Mn^{2+} [126,127].

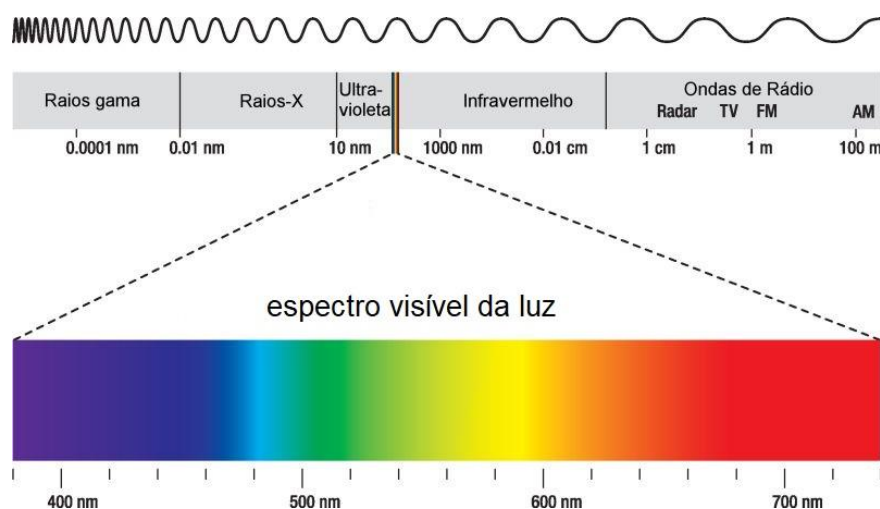


Figura 8. Espectro eletromagnético da luz visível em detalhe. Fonte: [www.google.com.br].

O comprimento de onda de emissão depende de dois fatores principais: o número de coordenação e a força do campo do cristal sob o sítio local, e, dessa forma, a cor de emissão atribuída à transição ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$ pode ser finamente sintonizada do verde ao vermelho escuro. Aqui, existe uma predominância de dois centros radiativos distintos de Mn^{2+} que contribuem para os diferentes comprimentos de onda emitidos. O papel desempenhado pela força do campo cristalino será considerado mais adiante.

Portanto, a banda em ≈ 567 nm é suportada por Mn^{2+} tetraédricamente coordenado, $[MnO_4]$, isto é, quadruplo (*four-fold*) em campo T_d ou levemente distorcido, enquanto a banda centrada em ≈ 617 nm surge de íons localizados em arranjos octaédricos $[MnO_6]$, sêxtuplo (*six-fold*) em campo O_h ou levemente distorcido [127-130]. É bem conhecido que a força do campo cristalino da geometria octaédrica é muito mais forte do que a tetraédrica [131]. Como um resultado, uma maior divisão (*splitting*) do nível de energia dos estados eletrônicos e uma menor energia de transição de Mn^{2+} no campo octaédrico podem ser alcançadas, consistente com os resultados experimentais do presente trabalho. Resumindo, os complexos octaédricos $[MnO_4(H_2O)_2]^{6-}$ e tetraédricos $[MnO_4]^{6-}$ atuam como centros de emissão que fornecem a fluorescência observada ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$. Note que ambos os fragmentos $[MnO_4(H_2O)_2]^{6-}$ e $[MnO_4]^{6-}$ da estrutura possuem carga negativa, cuja compensação é atingida por meio dos íons de sódio e grupos sulfato.

Mas surge uma pergunta: qual a origem desses dois arranjos? O composto precursor $MnSO_4(H_2O)$ deve então conter complexos de $Mn(II)$ coordenados octaédricamente e tetraédricamente, cujas frações são desconhecidas e não fornecidas pelo fabricante do sulfato. O

MnSO₄(H₂O) solubilizado em água deionizada apresentou comportamento dual-emissivo semelhante, corroborando a suspeita.

Os espectros de excitação monitorando os fótons emitidos em 567 e 617 nm são mostrados na Figura 7(a). Os estados excitados que levam ambas as emissões, pertencem ao mesmo nível eletrônico ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$, ${}^4E_g(G)$ em ≈ 400 nm, validando a presença de dois centros absorvedores distintos que caracterizam o espectro. Em mais alta energia de excitação (3,68 eV ≈ 337 nm, ressonante com o estado degenerado ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^2A_{2g}(I)$, ${}^2T_{1g}(I)$), outras bandas configuram o espectro de emissão (Figura 7(b)): uma banda larga intensa marcada pela sobreposição de duas contribuições com picos em 426 e 443 nm, atribuídos às transições radiativas ${}^4T_{2g}(I) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$ and ${}^4T_{2g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$, respectivamente. As duas bandas de intensidade muito baixa em ≈ 537 e 624 nm resultam da desexcitação ${}^4T_{1g}(G) \rightarrow {}^6A_{1g}(S)$. Em relação ao último, a termalização de portadores fotoexcitados para um estado de menor energia é um possível mecanismo de desexcitação, embora não seja descartada a contribuição de estados eletrônicos mistos.

A partir dos resultados de espectroscopia de fluorescência, um experimento de prova de conceito foi realizado para explorar a geração de luz branca ideal. Para isso, as emissões verde-amarelo e laranja-vermelho emitidas pelo cristal foram opticamente bombeados pela luz de um LED azul (405,6 nm) e combinados com a própria luz do LED (um sistema do tipo RGB), Figura 9(a). Com relação ao sistema RGB, quando as faixas (paleta) de vermelho, verde e azul das cores primárias são combinadas em uma única unidade, ela pode exibir mais de 16 milhões de cores.

No diagrama de cromaticidade CIE mostrado na Figura 9(b), é possível verificar que tal combinação pode produzir luz branca ($x = 0.3385$ e $y = 0.3352$) muito próxima da ideal ($x = 0.333$ e $y = 0.333$). Tal combinação é obtida levando em consideração o espectro de emissão, que após deconvolução via software OriginLab® fornece as coordenadas (x , y) de cromaticidade. Além disso, foi projetada uma rota para geração de luz a partir das emissões verde-amarelo, laranja-vermelho e azul (no presente caso usando o LED), na qual a cor gerada pode ser sintonizada alterando adequadamente o comprimento de onda da fonte de excitação dentro do triângulo pontilhado indicado no diagrama. Em experimentos futuros, o LED azul pode ser substituído pela introdução de impurezas na matriz Na₂MnS₂H₄O₁₀, por exemplo. Espécies emissivas como os íons Ce³⁺ e Tm³⁺ podem fornecer luz no intervalo do azul dependendo do arranjo de coordenação em que estão inseridos.

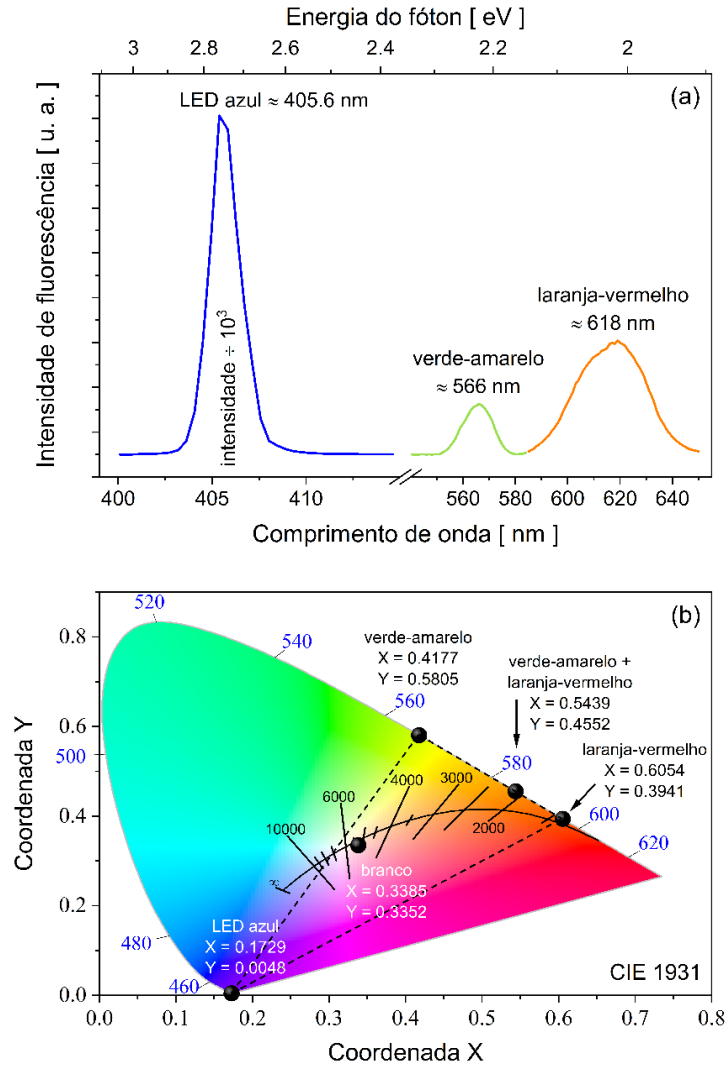


Figura 9. (a) Espectro de fotoluminescência do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ opticamente bombeado por um LED azul ($\approx 405,6$ nm). **(b)** Coordenadas de cromaticidade CIE para as emissões mencionadas no texto.

As temperaturas de cor correlacionadas (CCT - *correlated color temperatures*) também foram estimadas usando as coordenadas (x, y) de cromaticidade CIE correspondentes, como valores de entrada na aproximação de McCamy [132]:

$$\text{CCT} = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33, \quad (7)$$

onde $n = (x - 0.3320) / (y - 0.1858)$. Substituindo $(x, y) = (0,4177, 0,5805)$ para verde-amarelo, $(0,6054, 0,3941)$ para laranja-vermelho, $(0,1729, 0,0048)$ para azul e $(0,3385, 0,3352)$ para luz branca combinada, os valores CCT foram 4200,5 K, 1621,9 K, 1941,3 K, e 5230,1 K, respectivamente. Vale ressaltar que as temperaturas são utilizadas como padrões para fontes de luz teóricas. Valores baixos de CCT (2700-3300 K) são chamados de fontes de luz quente, enquanto valores altos de CCT (cerca de 6500 K $\equiv$ luz do dia) são chamados de fontes de luz fria

[133]. O lócus Planckiano, representando um radiador de corpo negro incandescente em várias temperaturas, foi usado como referência iluminante para uma proposta de comparação.

Os íons Mn^{2+} na estrutura kröhnkite ocupam sítios de baixa simetria, uma vez que está claro para qualquer sítio C_1 (ou C_i) pertencente ao grupo fator C_{2h} . Contudo, alguma componente de distorção extra no arranjo octaédrico/tetraédrico pode existir. Por exemplo, ligações pendentes (vacâncias de O e H_2O) sobre a esfera de coordenação provocam distorções estruturais locais [134]. Qualquer distorção de simetria adicional afeta o *splitting* dos níveis de energia do Mn^{2+} por causa da mudança no campo octaédrico/tetraédrico circundante.

Na tentativa de esclarecer possíveis distorções quando o complexo Mn(II) é incorporado ao cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, uma solução de $\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ + água deionizada foi preparada, rotulada como MnSH_2O_5 + ad, e sua absorvância óptica também foi analisada. O $\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$ é um dos compostos de partida usado para a síntese dos cristais (ver subseção 4.1.1). A comparação espectral entre o complexo metálico solubilizado e o cristalizado é mostrada na Figura 10.

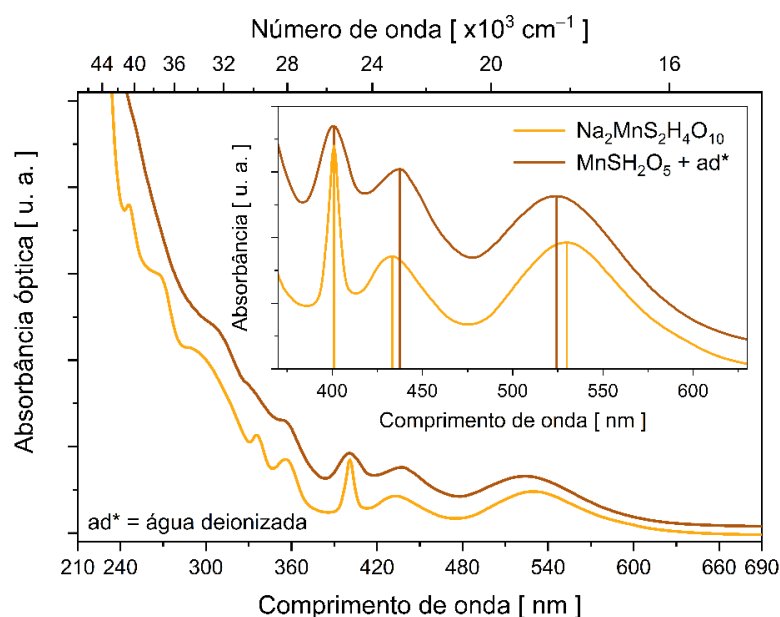


Figura 10. Comparação entre os espectros de absorvância óptica UV-Vis do complexo Mn(II) no cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ e em solução de água deionizada (MnSH_2O_5 + ad).

Duas características indicam que o *splitting* do campo cristalino Dq foi levemente alterado. A primeira é que as transições em energias mais altas estão presentes apenas para o cristal, e a segunda é que pequenas mudanças na energia para os dois estados eletrônicos mais baixos são verificadas (*inset* da Figura 10).

O *splitting* do campo cristalino é comumente examinado com base em um diagrama T-S, conforme ilustrado na Figura 11(a) [123,135]. Tal diagrama descreve níveis de energia de múltiplos elétrons em função da força do campo do cristal (Δ_o/B , $\Delta_o = 10 Dq$). O aumento de Δ_o/B depende do tipo de ligante que coordena o íon metálico. H₂O, por exemplo, é considerado um ligante fraco, e o lado esquerdo do diagrama (estado fundamental ${}^6A_{1g}(S)$) é usado.

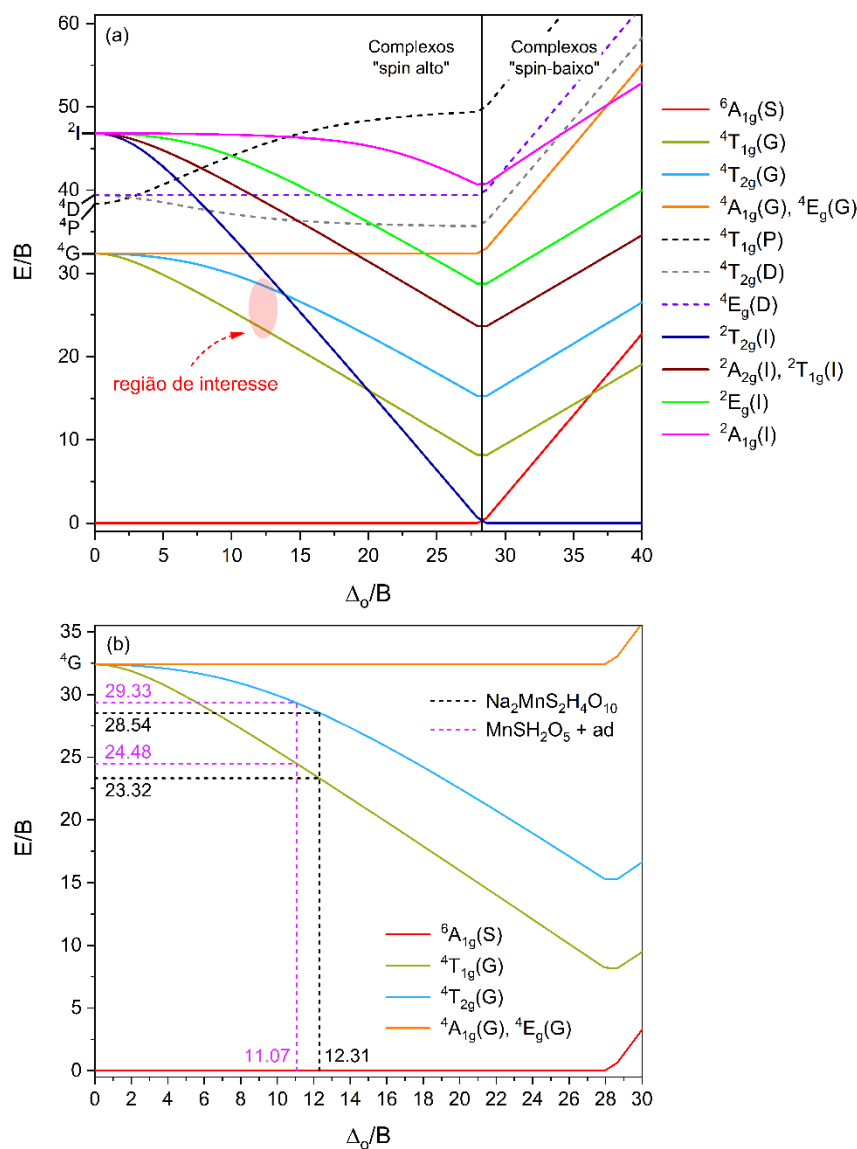


Figura 11. (a) Diagrama de nível de energia Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica $3d^5$ em um campo cristalino octaédrico. **(b)** Detalhe do diagrama na região de interesse.

Os efeitos de repulsão elétron-elétron, isto é, repulsão intereletrônica entre termos de mesma multiplicidade dentro de complexos metálicos, são determinados pelos parâmetros de Racah B e C [136]. Aqui foi considerado um campo cristalino octaédrico, devido à emissão mais intensa (Figura. 7(a)) ser associada a um arranjo octaédrico MnO_6 .

O espectro UV-Vis do cristal (Figura 6(a)) fornece os seguintes dados espectroscópicos. Os dois estados de mais baixa energia são dados por $\nu_1 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G) = 18853,7 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_2 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G) = 23078,7 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabela 5). A razão entre esses estados é equivalente à razão de energia:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{E_2 / B}{E_1 / B} = \frac{23078,7 \text{ cm}^{-1}}{18853,7 \text{ cm}^{-1}} \cong 1,224 . \quad (8)$$

Ao analisar o diagrama de níveis de energia T-S em detalhes (Figura 11(b)), a razão $(E_2/B)/(E_1/B)$ torna-se $\cong 1,224$ quando a força do campo cristalino $\Delta_o/B = 12,31$. Do diagrama, $E_1/B = 23,32$ e $E_2/B = 28,54$. O parâmetro B de Racah pode então ser determinado a partir de ambos os níveis ν_1 e ν_2 : $B = (18853,7 \text{ cm}^{-1}/23,32) = 808,5 \text{ cm}^{-1}$, e $B = (23078,7 \text{ cm}^{-1}/28,54) = 808,6 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O valor médio de B é, portanto, $808,5 \text{ cm}^{-1}$. A magnitude do *splitting* do campo-ligante pode ser avaliada usando o valor médio de B: $\Delta_o/808,5 \text{ cm}^{-1} = 12,31$, $\Delta_o = 9952,6 \text{ cm}^{-1}$, resultando em um parâmetro de campo cristalino $Dq = 995,3 \text{ cm}^{-1}$, e $Dq/B = 1,23$.

Por outro lado, o parâmetro C de Racah foi estimado a partir do estado eletrônico degenerado ${}^4A_{1g}(G)$, ${}^4E_g(G)$ (em cm^{-1}) [137]:

$$\text{Energia } [{}^4A_{1g}(G), {}^4E_g(G) - {}^6A_{1g}(S)] = 10B + 5C . \quad (9)$$

A transição ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G)$ é caracterizada pelo pico de absorbância em 401 nm ($24937,7 \text{ cm}^{-1}$). Assim, o valor médio do parâmetro C é $3370,5 \text{ cm}^{-1}$, e, portanto, a razão C/B é 4,17. Os parâmetros de Racah para um íon Mn^{2+} livre são reportados como sendo $B_0 = 960 \text{ cm}^{-1}$ e $C_0 = 3325,5 \text{ cm}^{-1}$, com $C/B = 3,46$ [137]. É estabelecido que os parâmetros aparentes B e C para um fósforo ou luminóforo em uma matriz sólida devem ser menores que os valores de íons livres. Isso porque os elétrons no metal podem ser delocalizados em orbitais moleculares que cobrem o metal. Como um resultado da delocalização ou expansão da nuvem, a repulsão intereletrônica média deve necessariamente ser reduzida. O parâmetro C calculado para o complexo Mn(II) no cristal foi ligeiramente maior (1,4 %) do que o íon livre em contraste com o esperado. Isto porque não foi possível determinar com precisão as energias ν_1 e ν_2 , que suportam os parâmetros de Racah vindo de um espectro de banda larga experimental, tal como o da Figura 6(a).

Os parâmetros de Racah e o *splitting* do campo-ligante para o MnSH_2O_5 solubilizado em água deionizada são apresentados na Tabela 6 (para os cálculos ver anexo 1). Na região de mais baixa energia (*inset* da Figura 10), a forma de linha espectral é bastante semelhante àquela reportada por Jorgensen para MnSO_4 em H_2O , consistente com os resultados aqui [138].

Tabela 6.

Dados espectroscópicos do complexo Mn(II) no cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ e em solução de água deionizada ($\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}$).

Parâmetros experimentais	Amostra	
	$\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$	$\text{MnSH}_2\text{O}_5 + \text{ad}$
ν_2/ν_1	1,224	1,198
Δ_0/B	12,31	11,07
E_1/B	23,32	24,48
E_2/B	28,54	29,33
$\langle B \rangle$ médio	$808,5 \text{ cm}^{-1}$	$779,2 \text{ cm}^{-1}$
$\langle Dq \rangle$ médio	$995,3 \text{ cm}^{-1}$	$862,6 \text{ cm}^{-1}$
$\langle C \rangle$ médio	$3370,5 \text{ cm}^{-1}$	$3374,2 \text{ cm}^{-1}$

Os resultados espectroscópicos fornecem, portanto, evidências de que o complexo de coordenação na estrutura kröhnkite de fato possui alguma distorção de simetria de sítio no arranjo octaédrico ou tetraédrico. Porém, deve ficar claro que a simetria molecular efetiva não é simples de derivar de espectros ópticos.

5.2. Difração de raios X em função da temperatura e refinamentos pelo método de Rietveld

A Figura 12(a) mostra o comportamento estrutural do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ em função da temperatura. Os padrões experimentais foram refinados usando Rietveld e a base de dados da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A amostra foi aquecida de 300 a 650 K. Entre 300 e 395 K, observa-se a permanência da fase monoclinica $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ e traços da impureza $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ também monoclinica, na proporção 91:9 a 395 K, respectivamente. Na temperatura de 400 K, a proporção tem significativa alteração com o surgimento de uma nova fase: 64:33:3 ($\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}:\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}:\text{MnSO}_5\text{H}_2$). MnSO_5H_2 possui simetria monocíclica de grupo espacial (C_{2h}^6) $C2/c$ (No. 15), (ICSD 71344) [139] com $a = 7,116(1)$, $b = 7,667(1)$, $c = 7,920(2)$ e $\beta = 118,11(1)$. Na temperatura de 420 K, $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ se extingue.

Em 430 K, (Figura 12(c)), as fases $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ e MnSO_5H_2 atingem 56 e 24 %, respectivamente, com o aparecimento de uma outra fase não estequiométrica, $\text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12}$, contribuindo com 20 % para distribuição de fases. $\text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12}$ cristalizou na simetria monocíclica de grupo espacial (C_{2h}^5) $P2_1/c$ (No. 14), (ICSD 252052) [32] com $a = 11,541(1)$, $b = 12,944(1)$, $c = 6,5875(6)$ e $\beta = 95,149(3)$.

Em 490 K, a fase MnSO_5H_2 se extingue, e as fases $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ e $\text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12}$ alcançam a proporção 42:21, respectivamente. Nesta temperatura, uma fase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ contribui com 37 % do total da amostra. $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ surge em 450 K somando 20 %.

$\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ é ortorrômbico de grupo espacial (C_{2v}^{12}) $Cmc2_1$ (No. 36), (ICSD 243397) [140] com $a = 14,8307(18)$, $b = 9,9107(18)$, e $c = 8,6845(12)$. Em 640 K (Figura 12(d)), a proporção de fase atinge 46:23:31 para $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$: $\text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12}$: $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$.

É notório que $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ se inicia a 300 K como fase secundária com 3% de contribuição (Figura 12(b)), torna-se majoritária a partir de 405 K, atingindo um máximo de 60 % a 410 K e chegando a 640 K com 46 % (Figura 12(c)). Contudo, há indícios que em 650 K (difratograma não mostrado) ocorre o surgimento de uma nova fase.

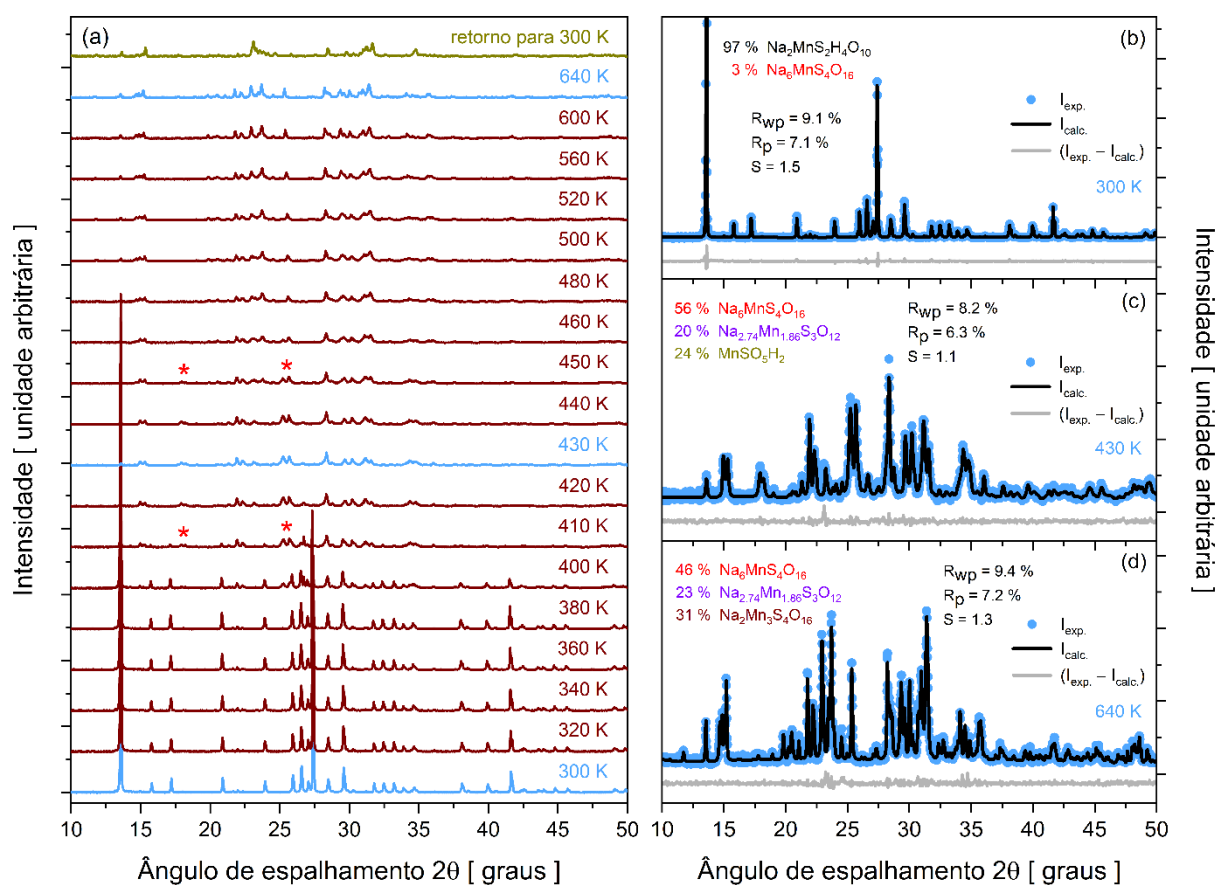


Figura 12. (a) Padrões de DRXP em função da temperatura (300 a 640 K) para o cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. (b), (c) e (d) Padrões a 300, 430 e 640 K, respectivamente, refinados pelo método de Rietveld.

O evento endotérmico I (≈ 398 K) notado nos termogramas de DTA e DSC (Figura 3), de fato está associado a transição de fase: $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$: $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16} \rightarrow \text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$: $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$: MnSO_5H_2 . No DRXP em função da temperatura, o processo de desidratação ocorre entre $395 \leq T \leq 420$ K, consistente com o pico II endotérmico das curvas de DTA e DSC. Os outros estágios III e IV de desidratação não puderam ser claramente distinguidos nos difratogramas. Isso se deve a taxa de aquecimento que difere das análises térmicas, além do

tempo morto em uma dada temperatura entre cada medida de DRXP. Portanto, as fases completamente anidras ocorrem a partir de 420 K.

As mudanças de fase são mais bem visualizadas por meio de mapa de calor feito a partir das intensidades de difração em função da variação da temperatura, como mostra a Figura 13. Na figura é demarcada três áreas de predomínio de misturas de fases sendo a “fases 1” $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ + $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$, “fases 2” $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ + $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ + MnSO_5H_2 , “fases 3” $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ + $\text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12}$ + $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$. O intervalo marcante de desidratação entre $395 \leq T \leq 420$ K se encontra no intervalo das “fases 2”.

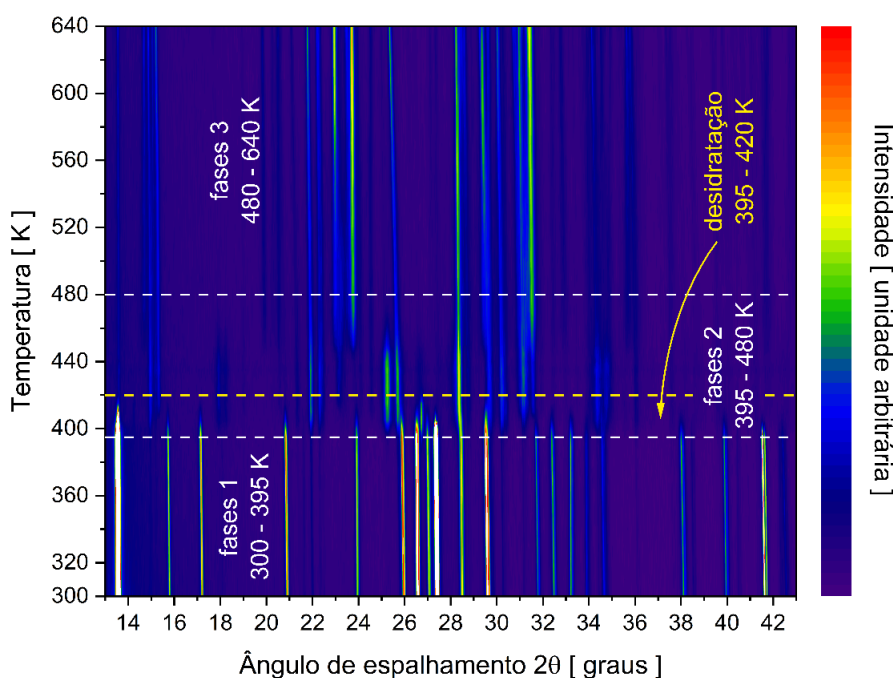


Figura 13. Mapa das transições/transformações de fase do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ em função da temperatura, no intervalo $2\theta = 13 - 43^\circ$.

5.3. Coeficiente de expansão térmica do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$

Na medida que se aumenta a temperatura, uma expansão dos parâmetros de rede, bem como aumento do volume da célula unitária, ocasionada pelo efeito da dilatação térmica, é esperado. Com os parâmetros de rede em função da temperatura obtidos por intermédio dos refinamentos da célula antes da transição “fases 1 para 2” (Figura 14(a)), os valores dos coeficientes de expansão térmica em cada eixo cristalográfico, como mostra a Figura 14(b), foram estimados para a fase monoclinica $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. O ajuste linear aos dados foi realizado de 300 até 400 K, desde que a partir de 395 K inicia-se o processo de desidratação.

O comportamento da dilatação térmica nos eixos cristalográficos evidencia um caráter marcadamente anisotrópico, típico para uma estrutura monoclinica. O coeficiente de dilatação térmica é superior no eixo cristalográfico a em relação aos eixos b e c , sendo ainda a dilatação em b maior que c , concordando com os valores propostos por Siidra et al. para o kröhnkite monoclinico $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: $\alpha_a \approx 44,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 24,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 6,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [141]. Essa maior expansão no eixo [100] é constatada e alinhada à cadeia octaédrica-tetraédrica $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, enquanto a menor expansão térmica [001] ocorre na direção da camada catiônica de Na, de acordo com a ilustração da supercélula ($2 \times 2 \times 2$), Figura 2(c).

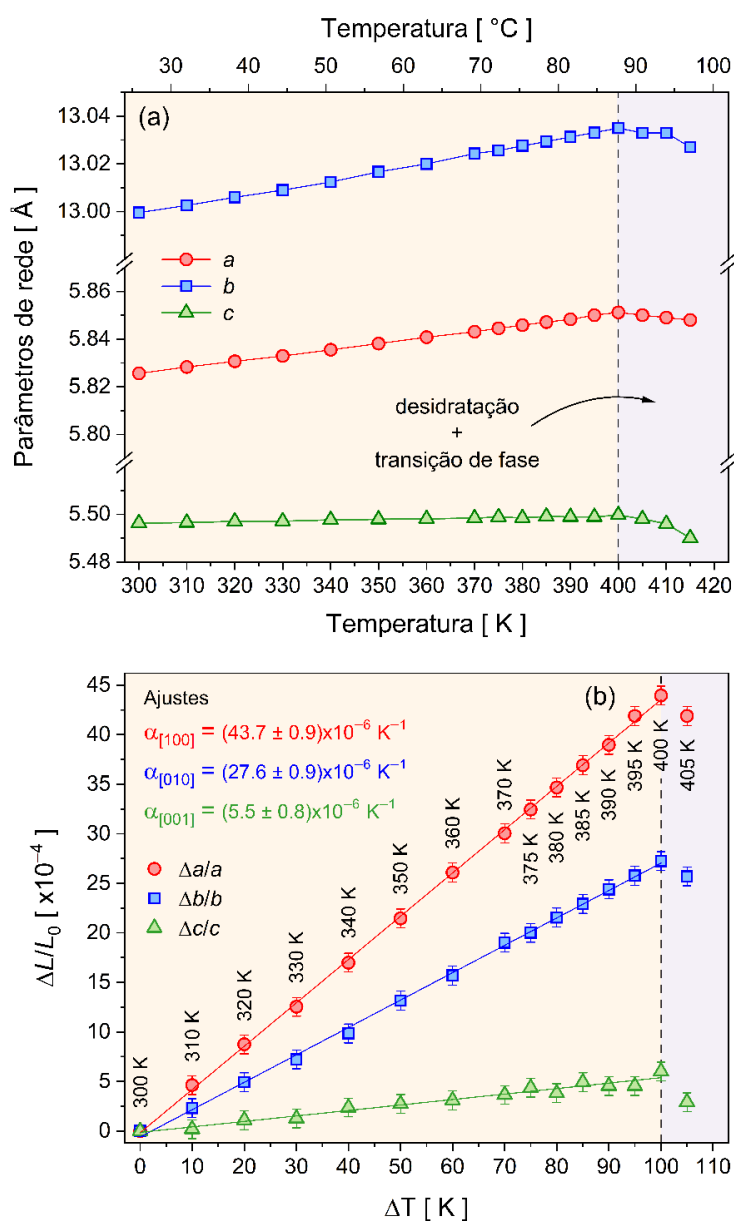


Figura 14. (a) Parâmetros de rede do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ como uma função da temperatura entre 300 e 400 K. (b) Respetivo coeficiente de expansão térmica.

5.4. Estudo de reversibilidade estrutural - teste higroscópico do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$

Dentre os indicadores que são levados em consideração para avaliar o uso efetivo de hidratos de sais como material termoquímico, o teste de reversibilidade estrutural em ciclos de desidratação/reidratação tem como objetivo avaliar a recuperação estrutural hidratada após os materiais sofrerem sucessivas desidratações controladas. Estes testes de regeneração são comumente conduzidos usando sistemas de fluxos fechados com altíssima umidade ($\sim 100\%$) sob baixa pressão de vapor d'água entre 12 e 23 mbar ($T_{\text{banho}} \approx 283\text{--}293\text{ K}$). Como não possuímos tal equipamento, propusemos explorar o grau de hidratação, simulando um sistema aberto durante 24 h, onde o vapor de H_2O é fornecido pelo ar atmosférico.

A partir do conhecimento da temperatura de desidratação do cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ (Figura 3(a)), o experimento foi projetado. Como a desidratação completa, via análise de TG, ocorre em $T > 580\text{ K}$, uma amostra foi condicionada num forno industrial com uma rampa de aquecimento de 5 K/min até atingir 583 K . Após atingir 583 K , o forno foi desligado para resfriamento até $\approx 303\text{ K}$. Esse processo durou aproximadamente 3 h e meia. A amostra resfriada foi colocada num béquer e mantida em condições ambiente ($T = 299\text{ K}$, UR = 58 %), com o intuito de observar algum nível de reidratação. Foi definido como “padrão 0 h”, a amostra como retirada do forno, e “padrão 24 h” após 24 h de repouso contadas a partir da hora zero. As análises de DRXP e TG-DTA são exibidas na Figuras 15 e 16, respectivamente.

Os perfis de difração das amostras 0 e 24 h muito se assemelham com aquele da “fases 3”, que representa a mistura de fases $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16} + \text{Na}_{2,74}\text{Mn}_{1,86}\text{S}_3\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ na temperatura de 580 K (Figura 15). Os padrões refinados pelo método de Rietveld, de fato sugerem a presença destas fases em todas as amostras. As contribuições em termos de percentagens de cada fase nas amostras 0 h e “fases 3” são bem próximas, indicando que o tratamento térmico a $583\text{ K} \rightarrow 303\text{ K}$ foi eficaz na recuperação das fases obtidas durante as medidas de raios X em função da temperatura, como esperado. Após 24 h de repouso nas condições citadas, houve alterações significativas nas percentagens entre as amostras 0 e 24 h: a percentagem da fase $\text{Na}_6\text{MnS}_4\text{O}_{16}$ aumentou, enquanto $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{S}_4\text{O}_{16}$ diminuiu. Entretanto, não houve indícios de hidrato.

A curva TG, Figura 16(a), exibe comportamento típico de fase completamente desidratada. De 300 a 500 K , uma pequena perda de massa em torno de $1,02\%$ é observada. Entre 500 e 775 K ocorre mais uma perda de $\approx 6,46\%$. No total, entre 300 e 775 K , houve apenas uma mudança de $7,48\%$ na massa, com uma perda mais acentuada partir de 583 K ; a temperatura do tratamento térmico inicial. A curva DTA correspondente, mostra três eventos endotérmicos em $T > 670\text{ K}$

com baixos valores de energia absorvida. Ambas características descritas nas curvas de TG e DTA são incompatíveis com a liberação de moléculas de H₂O.

Em contrapartida, após 24 h de repouso há indícios de adsorção de H₂O por meio do ganho/perda de $\approx 2,48$ % em massa, observada no intervalo 480-550 K na curva TG da Figura 16(b). O intervalo concorda bem com aquele da Figura 3(a), onde é detectado perda de moléculas de H₂O. Uma reidratação completa necessitaria de 10,95 % de variação na massa, o que não ocorreu.

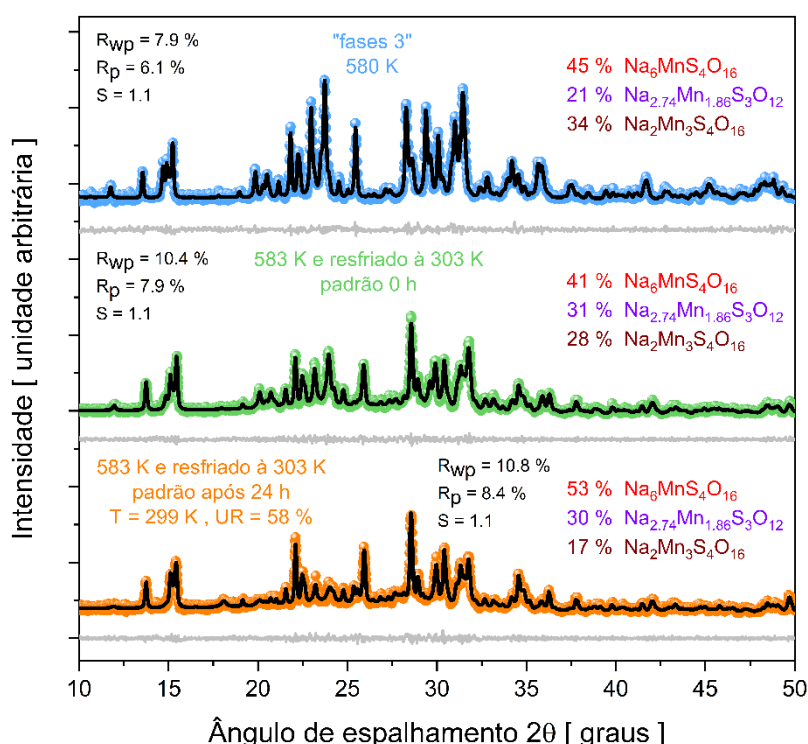


Figura 15. Padrões de DRXP das amostras tratadas termicamente a 583 K e resfriadas até 303 K para os tempos de 0 h e 24 h de repouso (condição ambiente de $T = 299$ K e UR = 58 %). Os difratogramas são comparados ao padrão refinado da “fases 3” na temperatura de 580 K.

Como o padrão DRXP após 24 h revela material desidratado, é suposto que a maioria do vapor d’água atmosférico não foi incorporado na estrutura cristalina, e sim adsorvido na superfície da amostra em pó. Do contrário, o difratograma após 24 h tenderia ao padrão da fase monoclinica hidratada. Portanto, nas condições de medidas realizadas, o cristal Na₂MnS₂H₄O₁₀ não demonstrou características de reversibilidade estrutural após o teste de reidratação - não satisfatório para uma aplicação em dispositivos de armazenamento de energia termoquímica.

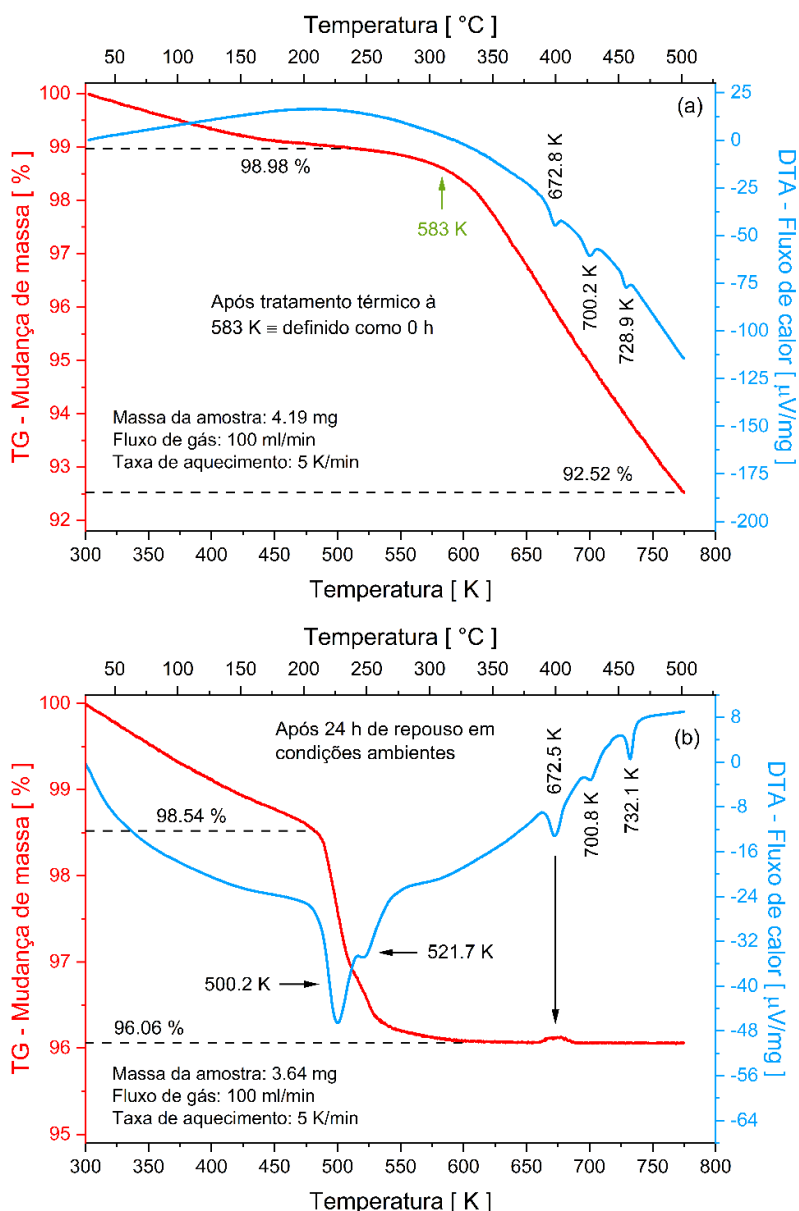


Figura 16. Teste de reversibilidade da reação de desidratação para o sal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. Termogramas TG-DTA das amostras tratadas termicamente a 583 K e resfriadas até 303 K para os tempos de **(a)** 0 h e **(b)** 24 h de repouso em $T = 299$ K e UR = 58 %.

6. Cristal $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$: resultados e discussões

6.1. Caracterização estrutural, térmica e vibracional

Este tópico está voltado ao estudo das propriedades do cristal kröhnkite $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{O}_{10}\text{H}_4$ em condições ambiente e em função da temperatura (difração de raios X e espectroscopia Raman), e investigação de possíveis aplicações como dispositivo de armazenamento de calor termoquímico.

6.1.1. Difração de raios X em pó (DRXP) a 300 K e refinamento pelo método de Rietveld

A Figura 17(a) apresenta o padrão de DRXP a 300 K em conjunto com o padrão de monocristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ baseado na ficha cristalográfica 95862 do banco de dados da ICSD reportado por Fleck et al. [45]. O $K_2MnS_2H_4O_{10}$ pertence a classificação kröhnkite tipo-C. A estrutura de simetria triclinica de grupo espacial $P\bar{1}$ (C_i^1) (No. 2) (notação completa $P\bar{1}$) do $K_2MnS_2H_4O_{10}$ a 300 K foi confirmada pelo padrão refinado mostrado na Figura 21(b). Os seguintes parâmetros de célula foram inferidos: $a = 6,571(9)$ Å, $b = 7,331(9)$ Å, $c = 10,697(6)$ Å, $\alpha = 72,88(3)^\circ$, $\beta = 73,93(1)^\circ$, $\gamma = 69,78(6)^\circ$ e $V = 453,39(5)$ Å³, cujos são consistentes com aqueles já reportados na literatura [45,46] (ver Tabela 7). A confiabilidade do ajuste poder ser avaliada pelos índices de qualidade de refinamento R_{wp} , R_p e S sendo 15,6 %, 10,4 % e 1,9, respectivamente.

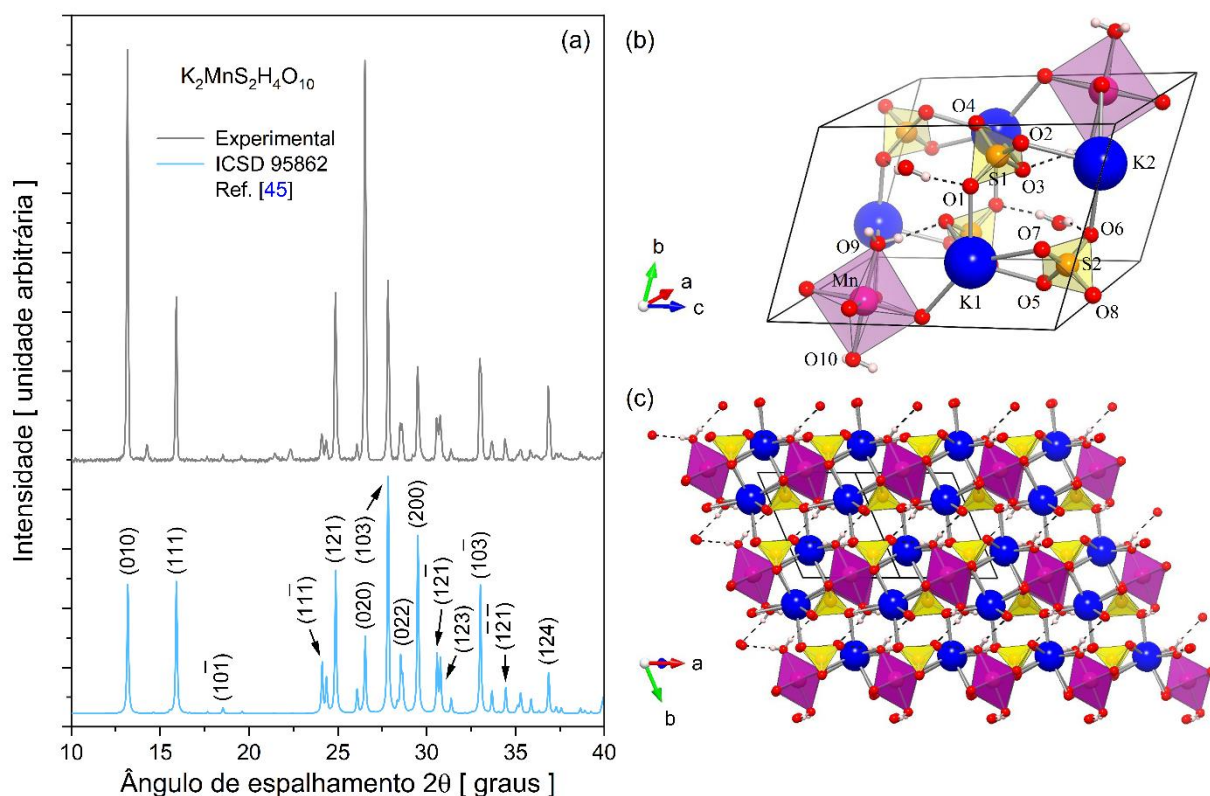


Figura 17. (a) Padrão de DRXP para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ sob condições ambiente. **(b)** Célula unitária na fase triclinica ao longo do eixo cristalográfico b mostrando as ligações de hidrogênio. **(c)** Supercélula $(2 \times 2 \times 2)$ paralela às cadeias kröhnkite $[Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ tipo-C.

Uma projeção da célula unitária no modelo poliédrico é mostrada na Figura 17(b). A estrutura é formada por infinitas cadeias octaédricas-tetraédricas $Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, nas quais as unidades octaédricas MnO_6 estão conectadas por cantos (vértices) a unidades tetraédricas SO_4 por interação intermolecular [8], conforme ilustrado na Figura 17(c). Além disso, as ligações de

hidrogênio são formadas entre as duas moléculas H₂O independentes e tetraedros SO₄, enquanto as cadeias de kröhnkite adjacentes são conectadas a dois átomos de potássio distintos [45].

Tabela 7.

Parâmetros de rede do cristal K₂MnS₂H₄O₁₀ obtidos neste trabalho e comparados com aqueles reportados na literatura.

Parâmetros	Experimental	[45]	[46]
<i>a</i> (Å)	6,571(9)	6,574	6,575(4)
<i>b</i> (Å)	7,331(9)	7,332	7,335(5)
<i>c</i> (Å)	10,697(6)	10,700	10,698(6)
α (°)	72,88(3)	72,89	72,93(1)
β (°)	73,93(1)	73,91	73,95(3)
γ (°)	69,78(6)°	69,77	69,72(4)

6.1.2. Análises térmicas

A Figura 18(a) apresenta os termogramas acoplados de TG-DTA no intervalo de temperatura entre 300 e 1200 K. De acordo com os dados de TG, não existe perda de massa relevante de 300 até ≈ 390 K, portanto o cristal é termicamente estável em torno desta temperatura. Todavia, no intervalo 400-460 K uma perda de massa de -9,78 % é observada, e associada a liberação de duas moléculas de H₂O de coordenação ($\Delta m_{\text{exp}} = 36,03$ g/mol; $\Delta m_{\text{cal}} = 35,34$ g/mol) [46]. Entre 460 e 1020 K nenhuma alteração de massa relevante é observada. Acima de 1020 K, um forte declínio predomina na curva TG, e a amostra se decompõe liberando grupos sulfato.

Por outro lado, a curva DTA mostrada na Figura 18(b), evidencia cinco eventos endotérmicos. O primeiro evento endotérmico (I) em 363,2 K ($\Delta H = -7,63$ kJ/mol) sugere uma transição de fase, tendo em vista que o evento não é acompanhado de nenhuma alteração significativa de massa na curva TG. Oliveira Neto e colaboradores, reportaram este vento como uma mudança de fase conformacional (transição) [46]. O estudo por difração de raios X em função da temperatura, que será apresentado e discutido logo a seguir, corrobora esta atribuição.

O segundo evento (II) em 412,5 K na curva DTA e 411,5 K na curva DSC ($\Delta H = -159,63$ kJ/mol) confirma a desidratação completa do cristal induzindo uma transformação de fase: de diidratada para anidra. Os eventos IV (838,1 K) e V (966,5 K) sem variação de massa parecem surgir de transições de fase sólido-sólido e sólido-líquido, respectivamente. O pico IV aponta para uma transição estrutural, onde a estrutura ortorrômbica β -K₂SO₄ da fase anidra K₂Mn(SO₄)₂ passa para α -K₂SO₄ trigonal. Esta característica térmica foi relatada anteriormente para sais envolvendo K₂SO₄ como constituinte [76].

O evento V caracteriza uma transição de primeira ordem atribuída à fusão do MnSO_4 , cuja temperatura é cerca de 973 K [115]. Por outro, o evento III (641,6 K) provavelmente surge de uma outra mudança conformacional antes da transição de fase sólido-sólido IV, uma vez que III não possui fluxo de calor suficiente (energia absorvida é muito baixa) para causar uma transformação de fase estrutural (alteração na massa). Um resíduo vítreo foi identificado como produto final em 1175 K e a porcentagem encontrada foi tão alta quanto 77,3 %.

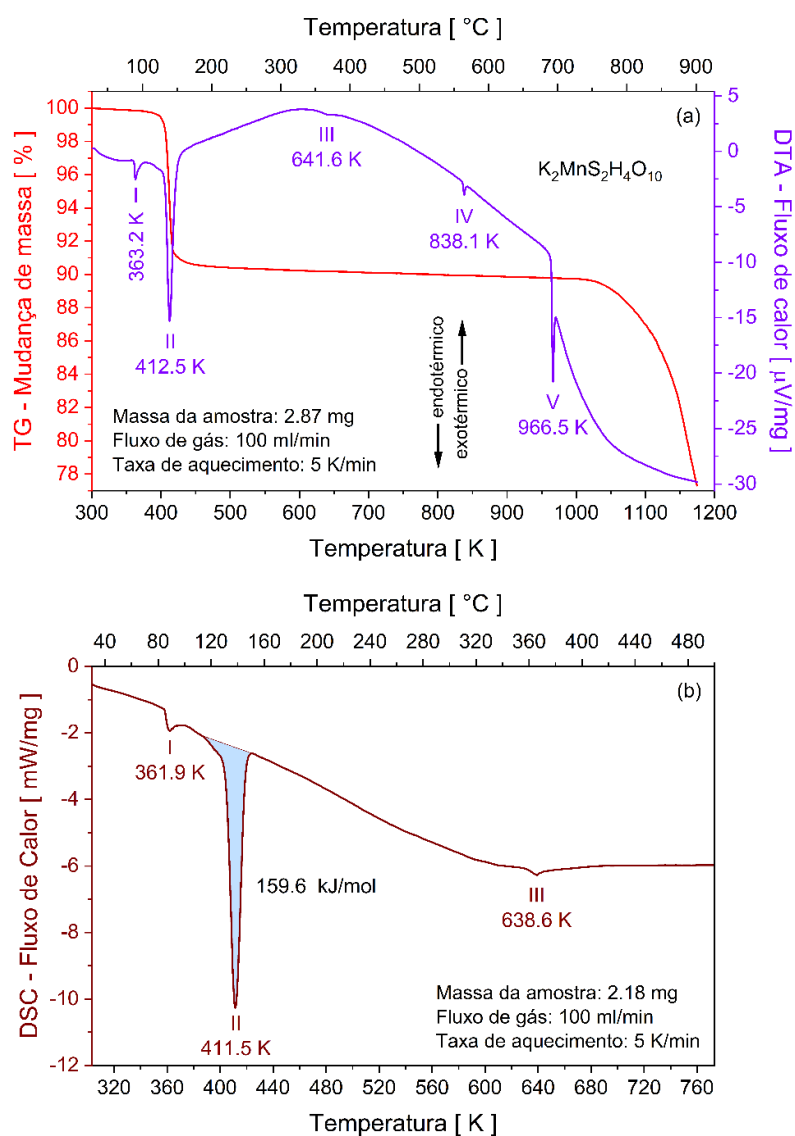


Figura 18. (a) Termogramas de TG-DTA, e (b) DSC para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$.

O valor de entalpia de desidratação de $\approx 79,8$ kJ/mol por molécula de H_2O encontrado para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, o torna promissor para possível aplicação como um TCM. Este valor é ligeiramente menor que o obtido aqui para o $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ (84,69 kJ/mol). No entanto, as duas moléculas de H_2O são liberadas em uma única etapa, frente aos três estágios no cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. Os valores de entalpia de desidratação de ambos kröhnkites são maiores que

aqueles reportados por Kooijman para diversos hidratos de sais [40]. Uma desvantagem está relacionada a temperatura de desidratação, que para ambos está um pouco acima da temperatura estabelecida como ótima (393 K) para um dispositivo de armazenamento de energia termoquímica para ambiente doméstico.

A Tabela 8 reúne dados de temperatura de desidratação, entalpia e densidade de energia de armazenamento para os sais estudados neste trabalho e comparados a valores reportados na literatura. Um ponto importante a ser esclarecido é que a ciclabilidade, isto é, multicíclos de desidratação/hidratação sob baixa pressão de vapor d'água entre 12-23 mbar, deve ser verificada para que de fato os materiais sejam qualificados para uma aplicação termoquímica.

A densidade de energia de armazenamento por volume ($\Delta H_{r,v}$ em J/m³) pode ser obtida mediante a Equação (10), onde ΔH_r é a entalpia molar da reação (em J/mol); M_s é a massa molar do hidrato (em kg/mol) e ρ_s a densidade volumétrica do composto (em kg/m³) [36,66]:

$$\Delta H_{r,v} = \frac{\Delta H_r}{M_s} \rho_s \quad (10)$$

Tabela 8.

Parâmetros térmicos dos cristais Na₂MnS₂O₁₀H₄ e K₂MnS₂H₄O₁₀ importantes para avaliação como TCMs, em comparação com dados reportados na literatura.

Sal	Temperatura de desidratação (K)	Entalpia (kJ/mol)	Entalpia (kJ/mol de H ₂ O)	Densidade total de energia (GJ/m ³)
Na₂Mn(SO₄)₂(H₂O)₂	424, 485 e 554	169,38 *	84,29	1,40
K₂Mn(SO₄)₂(H₂O)₂	412	159,63	79,81	1,16
Na ₂ Cu(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ [40]	458	140	70	1,20
Na ₂ Zn(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ [40]	385 e 401	240	60	1,62
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [40]	410	342	57	1,78
(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₆ [40] §	366	372	62	1,78

* Valor da soma das entalpias em 424, 485 e 554 K

§ único material que cumpriu todos os critérios estabelecidos por Kooijman e seus colaboradores para aplicação termoquímica em ambiente doméstico [40]

Mediante os resultados, nota-se que ambos os sais kröhnkite de manganês possuem altos valores de entalpia de desidratação por molécula de H₂O, o que indica que H₂O de coordenação são mais fortemente ligadas em comparação a outros sais considerados na Tabela 8. No entanto, somente o cristal Na₂MnS₂H₄O₁₀ apresentou uma densidade energética favorável para a aplicação como material termoquímico residencial ($\geq 1,3$ GJ/m³).

6.1.3. Teoria de grupo e espectroscopia vibracional

A temperatura ambiente, o sal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ possui 2 fórmulas por célula unitária com 19 átomos cada, portanto, um total de 38 átomos. De acordo com análise de teoria de grupos para o grupo espacial $P\bar{1}$ (sítio de simetria C_i^1), os $3n$ modos de fônon de centro de zona previstos pela teoria de grupos ($n = 38 =$ número de átomos na célula primitiva) possuem a seguinte representação irreduzível: $\Gamma = 57A_g + 57A_u$, isto é, 114 graus liberdades. Considerando que $3A_u$ são modos acústicos, restam 111 modos ópticos representados por $\Gamma = 57A_g + 54A_u$ [46]. Os modos pertencentes às representações irreduzíveis A_u são IR-ativos, enquanto a atividade Raman é exibida por aqueles pertencentes a representação A_g . Oliveira Neto e colaboradores, determinaram os modos de vibração deste cristal através de cálculos DFPT (ver Tabela 9) [46].

A Figura 19 mostra o espectro experimental de FT-IR ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ na forma de pó, onde as bandas principais são destacadas (inserção, à direita). A atribuição de todas as bandas está sumarizada na Tabela 9. Duas bandas largas características de vibrações de estiramento de H_2O são notadas entre 3000 e 3600 cm^{-1} . Além disso, alguns modos com contribuições vibracionais das moléculas de H_2O , como deformações no plano (tesoura) e fora do plano (balanço), são observados no intervalo $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

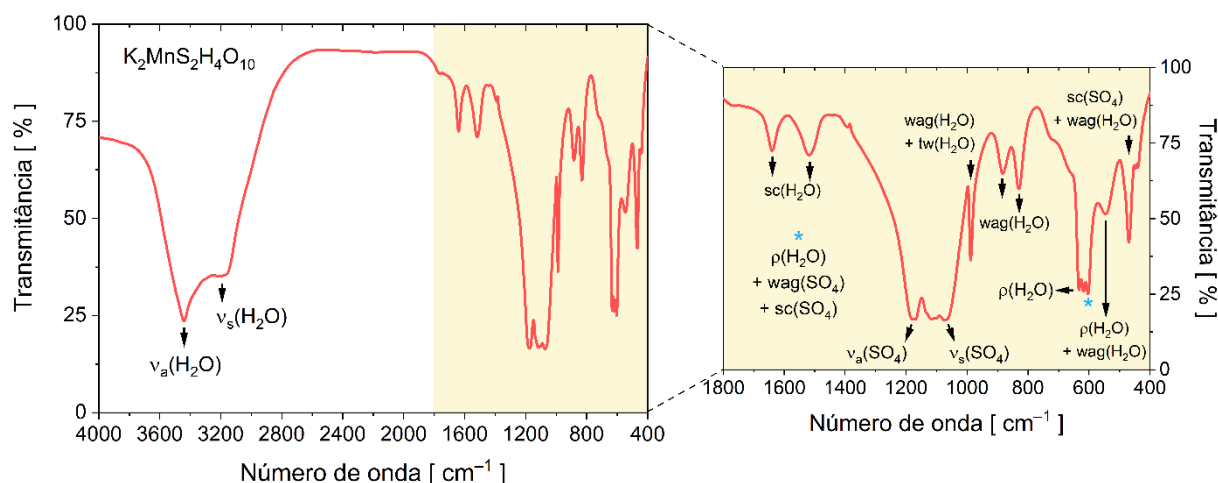


Figura 19. Espectro de FT-IR referente ao cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ sob a forma de pó no intervalo $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Tabela 9.

Análise dos modos vibracionais para o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$: número de onda calculado (ω_{cal}), modos experimentais IR (ω_{IR}), modos experimentais Raman (ω_R), representações irredutíveis (Irred.), e atribuições por Oliveira Neto et al. [46].

ω_{cal} [cm ⁻¹]	ω_{IR} [cm ⁻¹]	ω_R [cm ⁻¹]	Irrep	Atribuições * [46]
66,1	-	a - 67	A _g	trans _{op} (S1O4 + S2O4) + trans _{op} (K1 + K2)
86,4	-	b - 80	A _g	trans(MnO6) + τ (MnO7S2O5) + τ (MnO3S1O2) + trans(K2)
94,9	-	c - 95	A _g	ρ (S2O6O5) + ρ (S1O1O2) + δ (MnO6) + trans(K1)
122,0	-	d - 121	A _g	τ (MnO7S2O5) + τ (MnO3S1O2) + trans _{op} (K1 + K2)
133,4	-	e - 136	A _g	τ (MnO7S2O5) + τ (MnO3S1O2) + trans(K2)
159,0	-	f - 161	A _g	τ (MnO7S2O5) + τ (MnO3S1O2) + trans _{op} (K1 + K2)
182,3	-	g - 180	A _g	ν_a (MnO6) + δ (MnO9O10) + ν_s (MnO7O4) + trans _{ip} (K1+K2)
198,9	-	h - 198	A _g	ν_a (MnO6) + τ (MnO7S2O5) + τ (MnO3S1O2) + trans _{ip} (K1+K2)
211,9	-	i - 216	A _g	ν_a (MnO6) + δ (O2·HO9H·O5)
238,4	-	J - 252	A _g	sc(O9MnO7) + δ (O2·HO9H·O5)
324,7	-	k - 317	A _g	ν (MnO9) + δ (O2·HO9H·O5)
377,0	-	-	A _g	ν (MnO10) + δ (O6·HO10H·O1) + ϕ (MnO3O4O7)
434,2	439	-	A _u	sc(S1O1O2) + sc(S2O5O6) + τ (MnO3S2O4) + τ (MnO7S2O8)
448,0	-	l - 442	A _g	tw(S1O1O2) + tw(S2O5O6) + τ (MnO3S2O4) + τ (MnO7S2O8) + ρ (O9H2)
453,2	449	-	A _u	tw(S1O1O2) + tw(S2O5O6) + τ (MnO3S2O4) + τ (MnO7S2O8) + ρ (O9H2)
454,9	-	m - 468	A _g	tw(S1O1O2) + tw(S2O5O6) + τ (MnO3S2O4) + τ (MnO7S2O8) + wag(O10H2)
467,2	469	-	A _u	sc(S1O1O3) + sc(S2O7O6) + wag(O10H2)
555,3	545	-	A _u	ρ (O10H2) + wag(O9H2)
599,5	603	-	A _u	sc(S1O1O3) + sc(S2O5O8)
604,6	617	-	A _u	ρ (O9H2) + ρ (O10H2) + wag(S1O1O3) + sc(S2O6O8)
609,9	-	n - 617	A _g	ρ (O10H2) + wag(S1O1O3) + sc(S2O7O8)
632,6	632	-	A _u	ρ (O10H2)
642,7	-	o - 630	A _g	ρ (O10H2)
829,3	-	p - 824	A _g	wag(O9H2) + sc(O10H2)
831,0	830	-	A _u	wag(O9H2) + sc(O10H2)
897,8	-	q - 882	A _g	wag(O9H2) + sc(O10H2)
901,9	883	-	A _u	wag(O9H2) + wag(O10H2)
964,9	987	-	A _u	wag(O9H2) + tw(O10H2)
972,0	-	r - 992	A _g	wag(O9H2) + tw(O10H2)
1015,3	-	s - 1028	A _g	ν_a (S1O1O3) + ν_a (S2O5O8) + ρ (O10H2)
1043,9	-	t - 1046	A _g	ν_s (S1O1O3) + ν_s (S1O2O4) + ν_s (S2O6O7) + ρ (O10H2)
1067,9	-	u - 1077	A _g	ν_s (S1O1O3) + ν_s (S2O6O7) + ρ (O10H2)
1071,0	1072	-	A _u	ν_s (S1O1O3) + ν_s (S1O2O4) + ν_s (S2O5O8) + ν_s (S2O6O7) + ρ (O10H2)
1099,8	-	v - 1100	A _g	ν_s (S1O1O3) + ν_s (S1O2O4) + ν_s (S2O5O8) + ν_s (S2O6O7)
1103,0	1115	-	A _u	ν_a (S1O1O3) + ν_a (S1O2O4) + ν_a (S2O5O8) + ν_a (S2O6O7) + tw(O9H2) + wag(O10H2)
1112,0	-	w - 1126	A _g	ν_a (S1O1O3) + ν_a (S1O2O4) + tw(O9H2) + tw(O10H2)
1138,4	1133	-	A _u	ν_a (S1O1O3) + ν_a (S1O2O4) + ν_a (S2O5O8) + ν_a (S2O6O7) + ν_s (O9H2) + tw(O10H2)
1142,1	1175	-	A _u	ν_a (S1O2O4) + ν_a (O9H2)
1147,5	-	x - 1167	A _g	ν_a (S1O1O3) + ν_a (S1O2O4) + ν_a (S2O5O8) + ν_a (S2O6O7) + tw(O9H2)
1545,0	1517	-	A _u	sc(O9H2) + sc(O10H2)
1589,1	1639	-	A _u	sc(O9H2) + sc(O10H2)
3230,0	3216	-	A _u	ν_s (O9H2) + ν_s (O10H2)
3434,8	-	y - 3408	A _g	ν_a (O9H2) + ν_s (O10H2)
3496,5	3440	-	A _u	ν_a (O10H2)
3496,9	-	z - 3455	A _g	ν_a (O10H2)

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

As bandas IR centradas em 1175, 1133, 1115, 1072, 617 e 469 cm⁻¹ são descritas como contribuições de vibrações de tetraedros [SO₄]²⁻ ligados a moléculas H₂O. Na região de baixo número de onda, além de alguns modos associados aos grupos [SO₄]²⁻ e H₂O, são observadas bandas fracas de absorção relacionadas a modos de torsão envolvendo o centro metálico

$\tau(\text{MnOSO})$ em torno de $439\text{--}449\text{ cm}^{-1}$. De fato, sistemas inorgânicos contendo metais de transição como centros de esferas de coordenação possuem bandas fracas abaixo de 450 cm^{-1} , conforme relatado da literatura [142]. Isto ocorre, por conta do átomo metálico possuir alta massa e devido ao caráter da ligação coordenada.

Os espectros experimentais Raman (não polarizados) no intervalo $40\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ são mostrados na Figura 20. Existem oito bandas Raman na região do número de onda entre 50 e 200 cm^{-1} . Essas bandas estão associadas aos modos de vibração de toda a rede cristalina (modos externos). De acordo com os cálculos de Oliveira Neto et al. [46] (Tabela 9), as bandas entre 67 e 161 cm^{-1} são oriundas de movimentos translacionais dos cátions de potássio (K^+) combinados com contribuições de torções/translações de unidades MnO_6 e $[\text{SO}_4]^{2-}$. Outros modos de vibração, tais como: estiramentos simétricos e antissimétricos, e deformações (flexão) envolvendo o centro metálico hexa-coordenado são observados em torno de 180 e 198 cm^{-1} . Acima de 200 cm^{-1} , os modos Raman-ativos identificados em aproximadamente 216, 252 e 317 cm^{-1} são atribuídos a vibrações do tipo $\nu_a(\text{MnO}_6) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, $\text{sc}(\text{O9MnO7}) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, e $\nu(\text{MnO9}) + \delta(\text{O2}\cdots\text{HO9H}\cdots\text{O5})$, respectivamente.

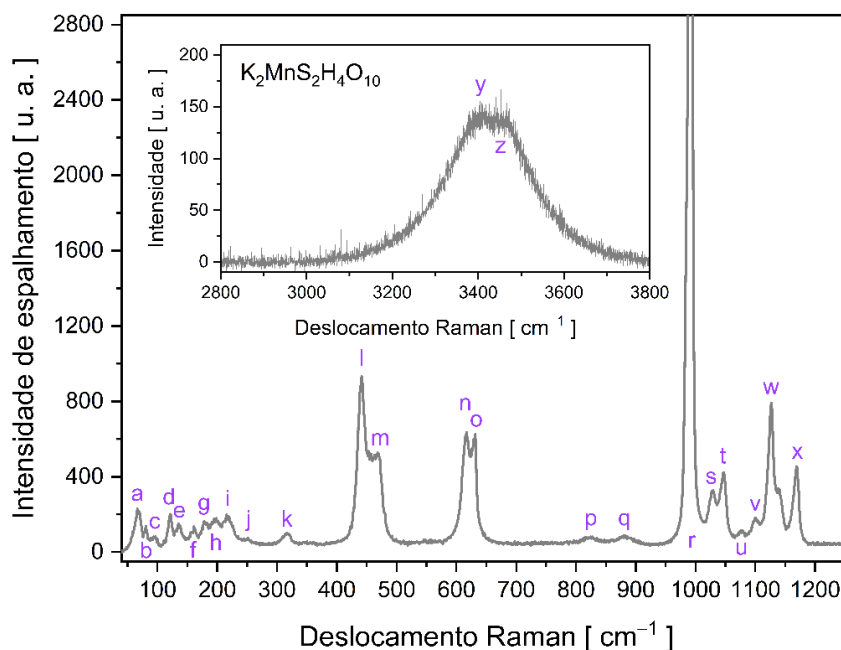


Figura 20. Espectro experimental Raman do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ na forma de pó, compreendido no intervalo espectral $40\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$.

Na região espectral compreendida entre 350 e 1250 cm^{-1} existem acoplamentos de modos de vibração pertencentes aos grupos $[\text{SO}_4]^{2-}$ e H_2O . Entretanto, vibrações de torção do octaedro MnO_6 aparecem como movimentos combinados de unidades tetraédricas e moléculas H_2O ,

observadas principalmente em ≈ 442 e 468 cm^{-1} . Os modos Raman próximo a 617, 630, 824, 882, 992, 1028, 1046, 1077, 1100, 1126 e 1167 cm^{-1} são atribuídos como movimentos de deformações moleculares axiais e angulares no plano e fora do plano (balanço, abano, tesoura, torção, estiramento simétrico e antissimétrico) de $[\text{SO}_4]^{2-}$ e H_2O . O inset da Figura 20, apresenta a região de alto número de onda entre 2800 e 3800 cm^{-1} . Nesta região, apenas uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} tem surgido: uma impressão digital de modos de estiramento simétrico e antissimétrico das moléculas de H_2O .

6.2. Difração de raios X em função da temperatura e refinamentos pelo método de Le Bail

Com o intuito de investigar os eventos termodinâmicos observados nos termogramas DTA e DSC, medidas de DRXP em função da temperatura foram realizadas e são exibidas na Figura 21(a). A simetria triclinica inicial do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ a 300 K já foi mencionada na subseção 6.1.1.

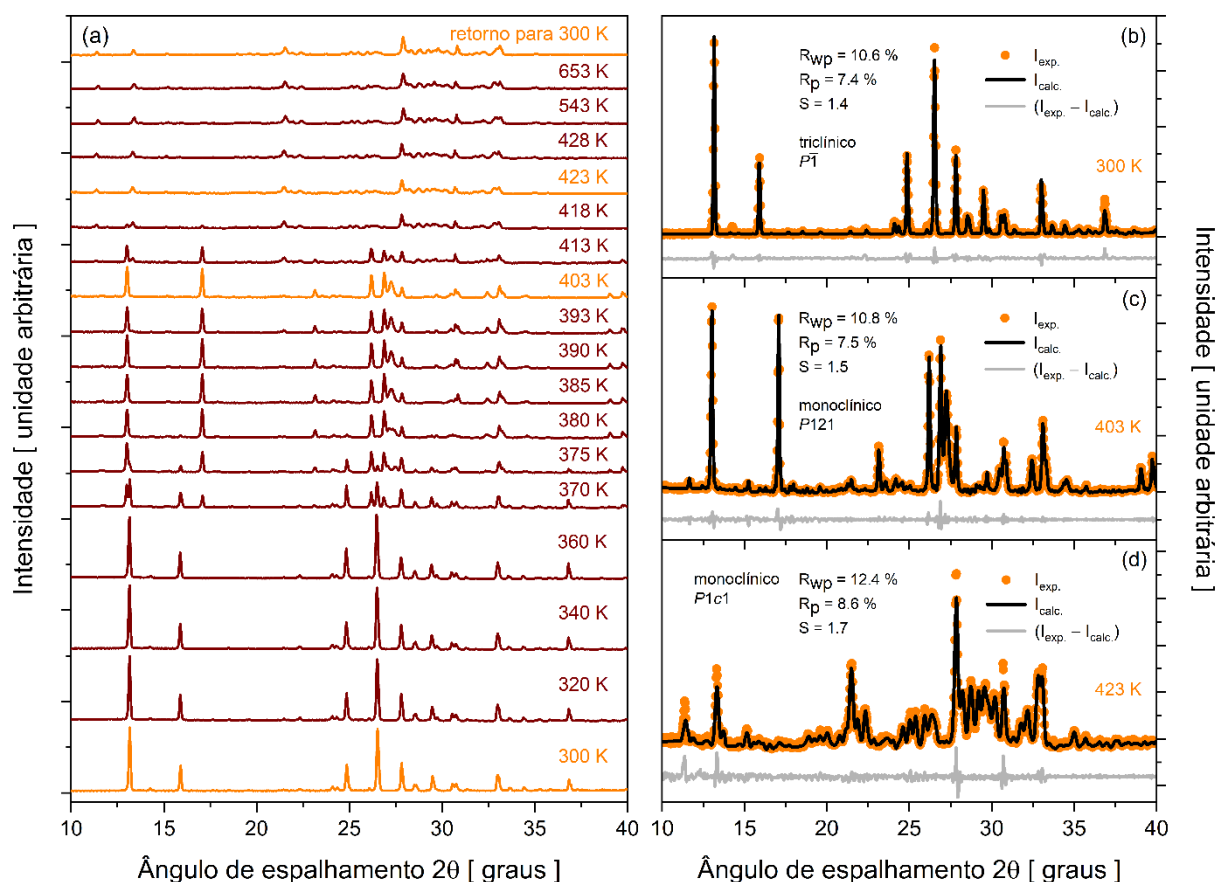


Figura 21. (a) Padrões de DRXP em função da temperatura (300 a 653 K) para o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$. (b) Difratoograma a 300 K refinado pelo método de Rietveld. (c) Padrão a 403 K refinado pelo método de Le Bail. (d) Difratoograma a 423 K refinado pelo método de Le Bail.

No intervalo de 300 K a 360 K verifica-se a permanência da simetria triclinica com grupo espacial $P\bar{1} (C_i^1)$ (No. 2). Entretanto, a partir de 370 K mudanças no padrão de difração são observadas: desdobramento do pico em $2\theta = 13,13^\circ$ em dois picos ($13,00$ e $13,20^\circ$) e surgimento de diversas novas reflexões ($17,07, 23,14, 26,87, 32,60^\circ$), por exemplo. Tal observação indica que a 370 K ocorre uma típica mistura de fases, característica de início de uma transição de fase, e que corrobora o evento endotérmico I observado nos termogramas de DTA e DSC (Figura 18). Na temperatura de 403 K, constata-se ainda esta nova fase (destacada em laranja) com picos de difração em $2\theta = 17,07, 23,14, 23,55, 26,89, 27,25, 32,46, 33,28, 39,06$ e $39,77^\circ$ (Figura 21(c)).

Identificada a transição de fase com o padrão de difração consolidado a 403 K, o refinamento pelo método de Le Bail foi realizado (usando o software GSAS), para validar os dados indexados no programa DASH 3.3.6. Foram notados uma alteração de simetria, assim como dos parâmetros de rede. Ou seja, ocorreu uma mudança na simetria do sistema: de triclinica de grupo espacial $P\bar{1} (C_i^1)$ (No. 2) para monoclinica de grupo espacial $P2 (C_2^1)$ (No. 3) (notação completa $P121$). O padrão ajustado pelo método de Le Bail (ver Figura 21(c)) resultou em $R_{wp} = 10,8 \%$, $R_p = 7,5 \%$ e $S = 1,5$ que confirmam uma boa correlação entre as intensidades de difração calculadas e as experimentais. Os parâmetros da célula unitária para essa nova simetria são: $a = 18,015(6) \text{ \AA}$, $b = 14,142(7) \text{ \AA}$, $c = 16,049(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 122,03^\circ$ e $V = 3466,75(8) \text{ \AA}^3$. Traçando um paralelo com os dados de DTA e DSC, esta fase permanece diidratada.

Outra alteração estrutural ocorre a partir de 413 K, destacada na Figura 21(d), com a temperatura de 423 K. O padrão em 423 K é proveniente da desidratação completa do cristal (saída de duas moléculas de H_2O coordenada ao metal bivalente ocasionando uma transformação de fase), corroborando com o evento endotérmico II destacado nas curvas de DTA e DSC. Do ponto de vista estrutural, ocorre uma transformação das cadeias infinitas de $[K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2]$ em cadeias $[K_2Mn(SO_4)_2]$ [43]. A nova fase é caracterizada pelo surgimento de novos picos em $2\theta = 20,04, 21,86, 22,34, 25,39, 28,76, 29,19, 30,18, 31,32, 31,78, 32,19, 32,84^\circ$. Interessantemente, houve a permanência do sistema cristalino monoclinico, ocorrendo apenas a alteração do grupo espacial de $P2 (C_2^1)$ (No. 3) para $Pc (C_s^2)$ (No. 7) (notação completa $P1c1$). A indexação dos dados também foi realizada com o auxílio do software DASH 3.3.6 resultando nos seguintes parâmetros: $a = 23,240(7) \text{ \AA}$, $b = 8,232(5) \text{ \AA}$, $c = 20,801(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 104,65(7)^\circ$ e $V = 3850,33(2) \text{ \AA}^3$. A curva ajustada pelo método de Le Bail (Figura 21(d)) resultou em $R_{wp} = 12,4 \%$, $R_p = 8,6 \%$ e $S = 1,7$.

A fase de alta temperatura (anidra) se mantém até 623 K. Após a medida à 623 K o sistema de aquecimento foi desligado e resfriado em condições ambientes (processo que levou 3 horas e 40 min.). O difratograma de retorno a 300 K foi então medido e o seu padrão é análogo ao da temperatura 623 K. Portanto, o sistema não retorna a simetria triclinica inicial $P\bar{1}$ somente com a diminuição de temperatura. Um ambiente úmido é necessário para uma reidratação.

O mapa de calor a partir das intensidades de difração em função da variação da temperatura é mostrado na Figura 22. Na figura é demarcada três áreas de predomínio de simetria, sendo a fase 1 triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$ (diidratada), fase 2 monoclinica com grupo espacial $P2$ (diidratada), e fase 3 também de simetria monoclinica, mas de grupo espacial Pc (anidra).

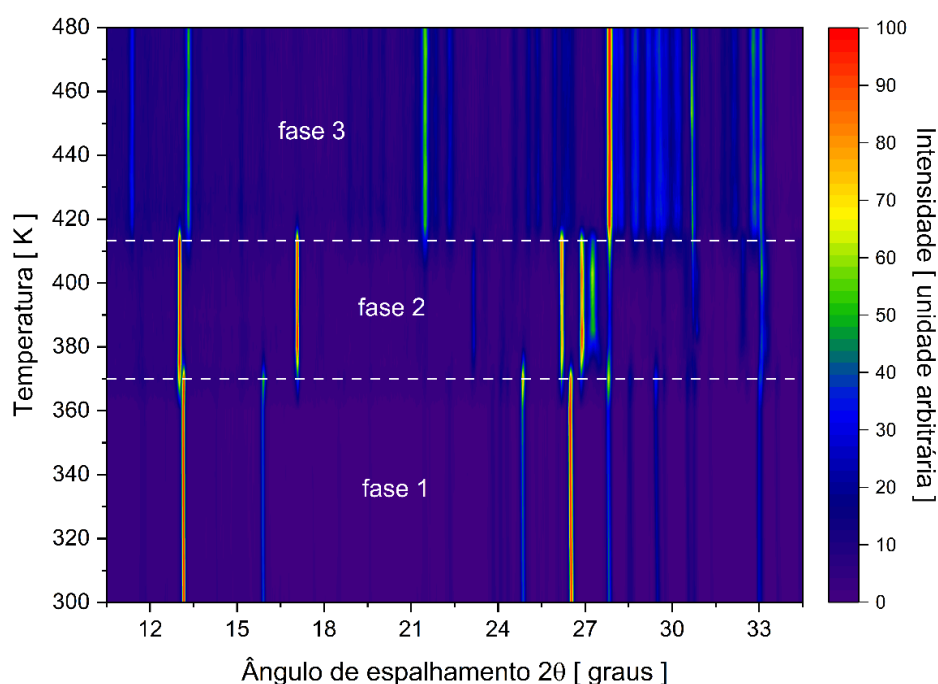


Figura 22. Mapa das transições/transformações de fase do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ em função da temperatura, no intervalo $2\theta = 10,5 - 34,5^\circ$.

6.3. Coeficiente de expansão térmica do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$

Com os parâmetros de rede em função da temperatura obtidos por intermédio dos refinamentos da célula unitária antes da transição de fase 1 $\rightarrow$ 2 (Figura 23(a)), os valores dos coeficientes de expansão térmica em cada eixo cristalográfico foram calculados, como mostrado na Figura 23(b).

A dilatação térmica nos eixos cristalográficos demonstra um comportamento marcadamente anisotrópico, similar ao cristal monoclinico $Na_2MnS_2H_4O_{10}$, embora a simetria do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ em questão seja triclinica. O coeficiente de dilatação térmica é superior no

eixo cristalográfico [100] em relação aos eixos [010] e [001]. Parece ser uma tendência das estruturas kröhnkite, independente da simetria.

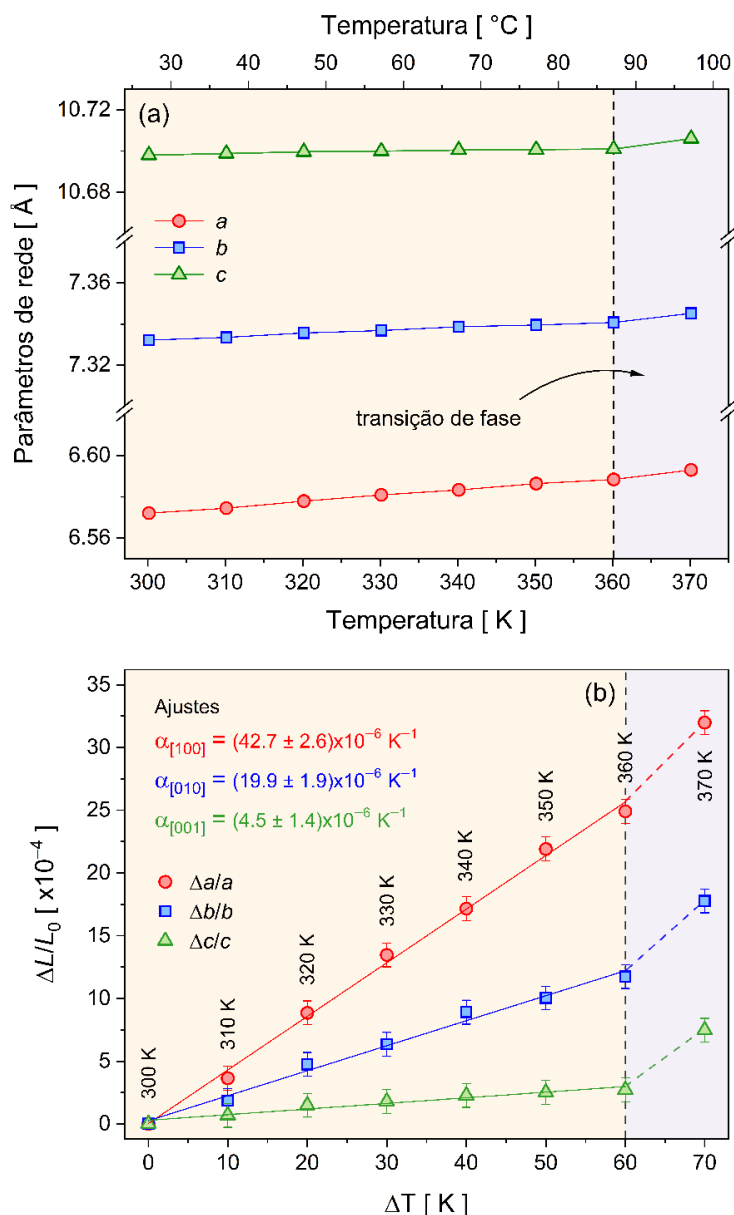


Figura 23. (a) Parâmetros de rede do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ como uma função da temperatura entre 300 e 360 K. **(b)** Respetivo coeficiente de expansão térmica.

6.4. Estudo de reversibilidade estrutural - teste higroscópico do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$

A partir do conhecimento da temperatura de desidratação (Figura 21(a)) e o correspondente padrão de difração (Figura 21(c)), o teste higroscópico foi projetado. A desidratação ocorre a partir de $T > 403$ K. Uma amostra foi condicionada no mesmo forno industrial usado para o cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$, com uma rampa de aquecimento de 5 K/min até atingir 443 K. Após então atingir 443 K, o forno foi desligado para resfriamento até 303 K. Esse

processo durou aproximadamente 2 horas. A amostra resfriada foi inserida em um béquer e mantida em condições ambiente ($T = 297$ K e UR = 56 %) para inferir algum nível de reidratação. As análises por difracção de raios X e TG-DTA são exibidas na Figuras 24 e 25, respectivamente.

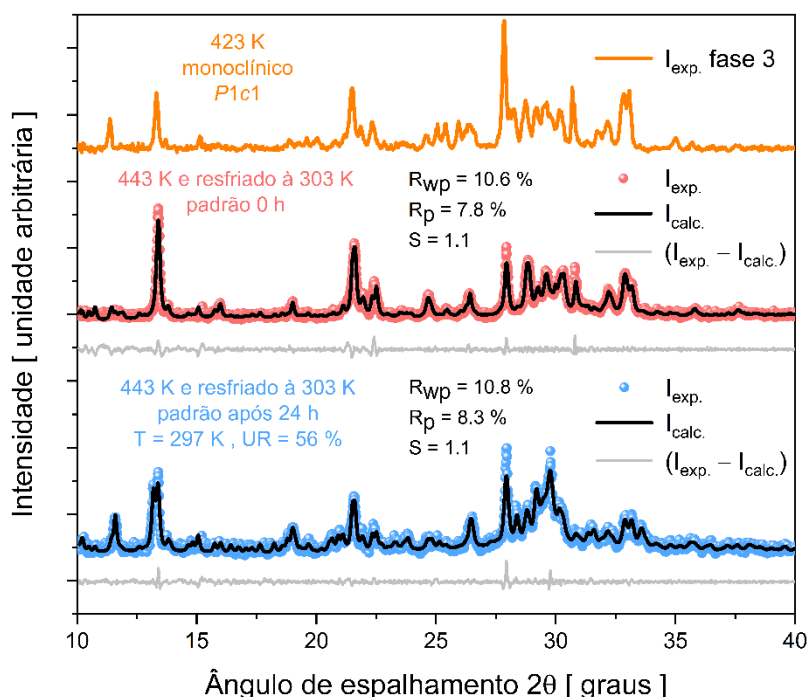


Figura 24. Padrões de DRXP das amostras tratadas termicamente a 443 K e resfriadas até 303 K para os tempos de 0 h e 24 h de repouso (condição ambiente de $T = 297$ K e UR = 56 %). Os difratogramas são comparados ao padrão monoc nico $P1c1$ da fase 3.

O perfil de difracção da amostra 0 h muito se assemelha com aquele da fase 3, que representa a estrutura anidra do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. O padrão ajustado pelo método de Le Bail resultou em $R_{wp} = 10,6$ %, $R_p = 7,8$ % e $S = 1,1$. A indexação dos dados forneceu os seguintes parâmetros: $a = 23,239(2)$  , $b = 8,299(5)$  , $c = 20,808(4)$  , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106,636(3)^\circ$ e $V = 3844,33(7)$  ³. De fato, esses parâmetros são próximos ao da fase 3. Após repouso em 24 h, o padrão de difracção também é similar ao da fase 3, tanto que para o refino do padrão experimental foi usado os mesmos parâmetros de rede da amostra 0 h. Isto indica que a amostra não reidratou nas condições de repouso.

Em contraste, o termograma de TG-DTA, Figura 25(b), sugere a presença de hidrato após 24 h de repouso. Ganho/perda de $\approx 4,95$ % em massa (≈ 1 mol) atribuída a H_2O poder ser observado no intervalo 385-475 K na curva TG (Figura 25(b)). O intervalo concorda bem com aquele da Figura 18(a), onde é detectado perda de 2 moléculas de H_2O . Uma reidratação completa necessitaria de 9,78 % de variação na massa, o que não ocorreu. Logo, o cristal após 24 h hidratou com 1 molécula de H_2O estequiométrica. Entretanto, como o padrão DRXP após 24 h aponta para

fase desidratada, é suposto que a maioria do vapor d'água atmosférico não foi incorporado na estrutura cristalina, e sim adsorvido na superfície da amostra em pó. Do contrário, o difratograma após 24 h tenderia aos padrões das fases hidratadas 1 ou 2.

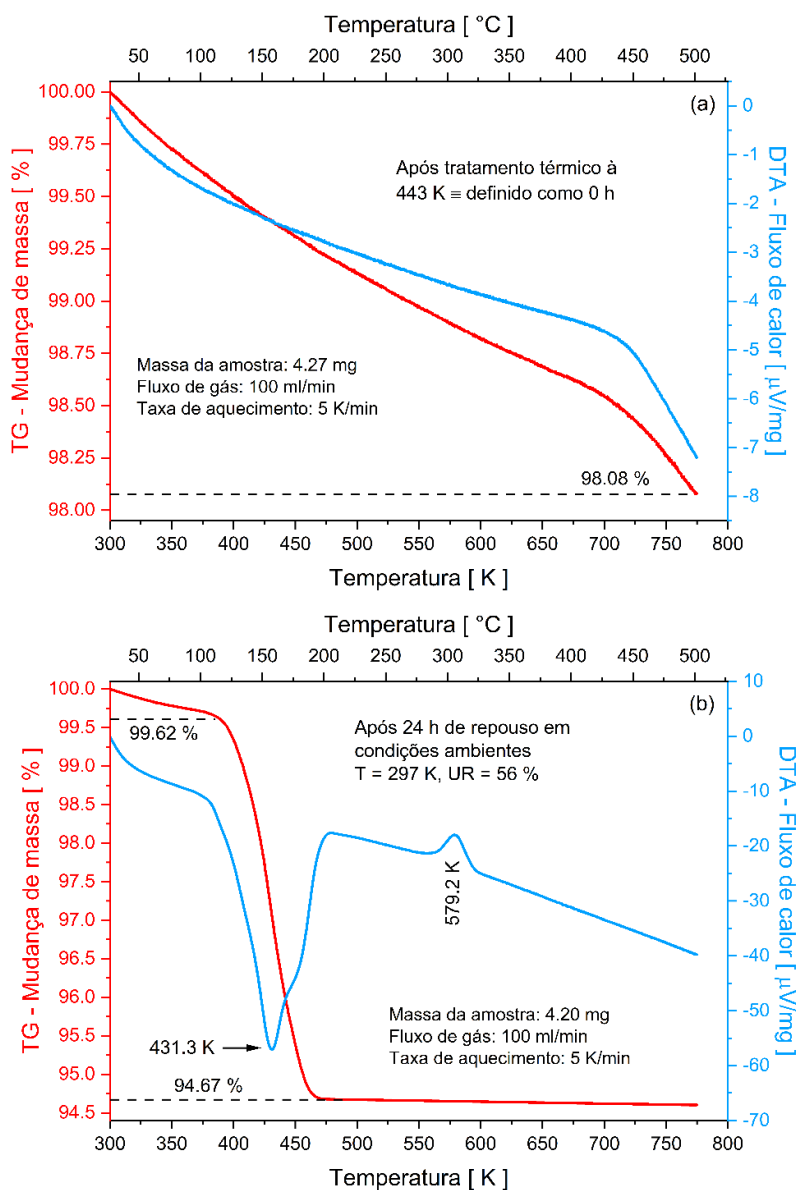


Figura 25. Teste de reversibilidade da reação de desidratação para o sal $K_2MnS_2H_4O_{10}$. Termogramas TG-DTA das amostras tratadas termicamente a 443 K e resfriadas até 303 K para os tempos de (a) 0 h e (b) 24 h de repouso em $T = 297$ K e UR = 56 %.

Fenômeno idêntico foi observado para o cristal $Na_2MnS_2H_4O_{10}$ (Figuras 15 e 16). Sendo assim, nas condições de medidas realizadas, o cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ não demonstrou característica de reversibilidade estrutural para uma aplicação em baterias de armazenamento de energia termoquímica. Como mencionado anteriormente, as análises de reversibilidade reportadas na literatura são conduzidas com material sob UR ≈ 100 % em sistema de baixa pressão de vapor d'água muito próximo de uma aplicação real, o que não foi realizado aqui. Portanto, estudos

específicos devem ser realizados para os dois sais, antes de afirmar suas propriedades de calor termoquímico.

6.5. Espectroscopia Raman em função da temperatura

Considerando as alterações estruturais observadas nas análises de DRXP, foram também realizadas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura, a fim de esclarecer o impacto destas mudanças nas propriedades vibracionais do cristal. O estudo vibracional em função da temperatura é mostrado na Figura 26 com variações de temperatura partindo de 296 até 421 K. A Figura 26(a) exhibe espectros Raman no intervalo 40-760 cm^{-1} e Figura 26(b) destaca a região espectral de 750 a 1250 cm^{-1} . Modos de vibração em números de onda menores que 200 cm^{-1} são atribuídos a modos de rede, e na região 400-1200 cm^{-1} , onde as bandas possuem uma maior intensidade de espalhamento, os modos são associados as unidades tetraédricas SO_4 com contribuições de modos de deformação das moléculas de H_2O (ver Tabela 9). Os espectros de 296 a 361 K correspondem a fase 1 triclinica, consistente com os resultados de TG-DTA, DSC e DRXP.

Entre 366 e 386 K verifica-se mudanças espectrais como diminuição de intensidade e deslocamento de bandas associadas aos modos de rede, confirmando uma transição de fase, como determinada no estudo termo-estrutural de DRXP em função da temperatura. Com a transição, ocorre uma mudança de simetria: fase 1 triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$ (diidratada) para fase 2 monoclinica com grupo espacial $P2$ (diidratada). Esta fase 2 monoclinica se estende até $T < 391$ K. Nas medidas de raios X, a fase 2 se estende até 403 K. A diferença de temperatura (ΔT) se deve a contribuição da densidade de potência do laser que fornece calor extra a amostra.

Em temperaturas acima de 386 K ocorre uma mudança significativa nos espectros vibracionais devido a desidratação do sal com a ausência dos modos de rede da fase antecessora e surgimento de novos modos de vibração, como esperado para um sal anidro [143,144]. De acordo com a análise de difração de raios X em função da temperatura, essa desidratação induz uma transformação de fase (fase 2 $\rightarrow$ fase 3). Contudo, a fase 3 também possui simetria monoclinica, mas de grupo espacial Pc , diferente da fase 2 (grupo espacial $P2$). Uma análise mais aprofundada da evolução dos modos vibracionais em função da temperatura será realizada posteriormente, onde as bandas Raman serão deconvoluídas usando função Lorentziana e a contribuição de cada modo será revelada.

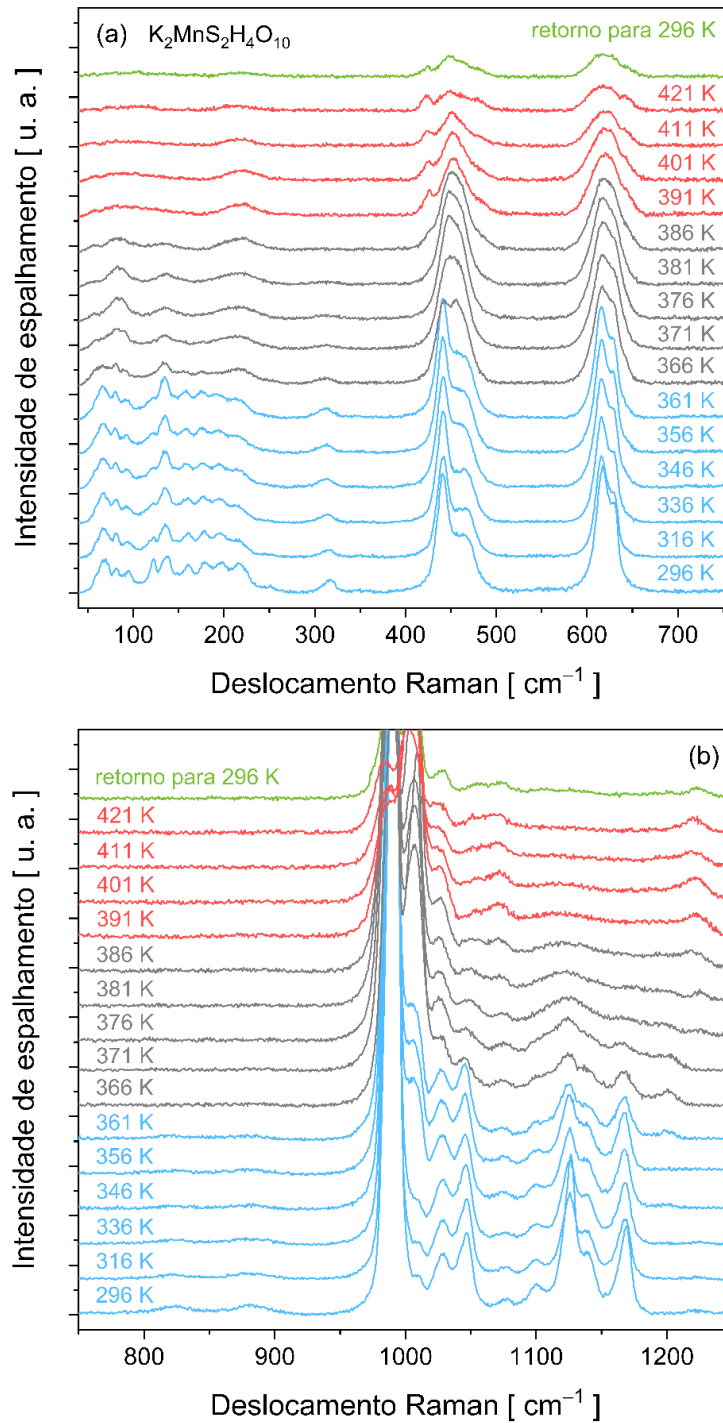


Figura 26. Espectros Raman do cristal $K_2MnS_2H_4O_{10}$ em função da temperatura (296-421 K): **(a)** região espectral 40-760 cm^{-1} , **(b)** região espectral 750-1250 cm^{-1} .

A fase 3 de alta temperatura foi medida até 421 K. Após a medida, o sistema de aquecimento foi desligado e resfriado em condições ambientes (processo que levou ≈ 2 h). O espectro Raman de retorno a 296 K foi então verificado, e o seu padrão é muito similar ao da temperatura 421 K. Portanto, o sistema não retorna a simetria triclinica $P\bar{1}$ inicial apenas com a diminuição da temperatura. Isso não significa, que a amostra fora da câmara de aquecimento e

com o passar do tempo não adsorva H₂O atmosférico e altere sua composição (mas não sua estrutura), assim como sugerido pelo teste de higroscopicidade (Figura 25).

7. Conclusões

Um estudo abrangente envolvendo a síntese e as propriedades estruturais, térmicas, vibracionais e ópticas dos cristais kröhnkites X₂Mn(SO₄)₂(H₂O)₂ ; (X = Na e K) foi apresentado neste trabalho. O padrão DRXP e o refinamento de Rietveld mostraram que o sal duplo Na₂MnS₂H₄O₁₀ cristaliza-se em um sistema monoclinico de grupo espacial *P*2₁/*c* (No. 14), pertencente à família kröhnkite tipo-D. As análises térmicas demonstraram que o cristal é estável de 300 até 410 K. Todavia, eventos endotérmicos associados a sucessivas transições e transformações de fase são observados acima desta temperatura. Uma entalpia de reação de desidratação de 169,4 kJ/mol foi estimada da curva DSC, onde as moléculas de H₂O foram liberadas do cristal em três passos. O valor de densidade total de energia correspondente de $\approx 1,40$ GJ/m³ é bastante promissor para aplicações termoquímicas domésticas, onde o critério mínimo é da ordem de 1,3 GJ/m³. Contudo, o experimento de reidratação revelou que o sal duplo de sódio desidratado a 583 K não retorna a sua estrutura original em 24 h. A este ponto, uma investigação extra em ambiente 100 % úmido sob baixa pressão de vapor d'água é necessária para esclarecer o grau de reversibilidade estrutural. Os padrões de difração de raios X em função da temperatura mostraram uma evolução estrutural complexa envolvendo fases anidras de Na-Mn. No intervalo de temperatura entre 300 e 400 K, a dilatação térmica do cristal Na₂MnS₂H₄O₁₀ exibiu um comportamento marcadamente anisotrópico, típico de fases monoclinicas. Na investigação vibracional foi observada uma excelente concordância entre os modos normais de vibração teóricos (cálculo por DFPT) e os dados experimentais (FT-IR e Raman). Os cálculos permitiram uma análise da determinação e contribuições dos modos inter- e intra-moleculares do cristal como um todo, e não apenas como fragmentos moleculares. Nos estudos das propriedades ópticas, os espectros de absorbância e transmitância UV-Vis exibiram sete bandas de campo-ligante originadas de transições intraconfiguracionais de íons Mn, consistentes com complexos de coordenação octaédricos, que foram assinaladas usando o diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano (T-S) para configuração 3d⁵. Um gap óptico de 5,67 eV para o cristal foi estimado. Sob excitação óptica em 3,09 eV (401 nm), uma emissão dupla foi observada no espectro de fluorescência: verde-amarelo (567 nm - coordenação tetraédrica) e laranja-vermelho (617 nm - mais intensa - coordenação octaédrica). Ambas as emissões surgem da desexcitação ⁴T_{1g}(G) → ⁶A_{1g}(S) de íons Mn(II). Dois distintos centros radiativos de Mn²⁺ então contribuem para os

diferentes comprimentos de onda emitidos. Em mais alta energia de excitação ($3,68 \text{ eV} \approx 337 \text{ nm}$), uma banda larga intensa, caracterizada pela sobreposição de duas bandas com máximos em 426 e 443 nm, predomina no espectro e foram atribuídas a transições ${}^4\text{T}_{2g}(\text{I}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ e ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$, respectivamente. A partir dos resultados de fluorescência óptica, um experimento de prova de conceito para geração de luz branca ideal foi realizado usando luz combinada emitida pelo cristal e um LED azul (também usado como fonte de excitação). Uma luz branca ideal aproximada foi obtida com coordenadas $x = 0,3385$ e $y = 0,3352$. Essa abordagem resultou em uma rota de luz que, além de promover a geração de luz branca no presente caso, permite que a cor resultante seja sintonizável alterando adequadamente o comprimento de onda da fonte de excitação. Considerando os espectros ópticos comparativos do complexo de Mn(II) no cristal e em solução de água deionizada, e analisando cuidadosamente o diagrama T-S, a intensidade do campo cristalino e os parâmetros de Racah B e C foram também estimados. Os resultados sugerem que o kröhnkite Na-Mn pode ser explorado como uma matriz hospedeira de espécies emissivas para o desenvolvimento de dispositivos ópticos.

Por outro lado, no estudo do cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ tipo-C, as análises térmicas também demonstraram uma estabilidade em termos de desidratação até $\approx 400 \text{ K}$. Mudanças de fases (transição e transformação) inerentes ao aumento de temperatura foram identificadas em ambos os termogramas de TG-DTA e DSC. Uma entalpia de desidratação de $159,6 \text{ kJ/mol}$ foi estimada da curva DSC, onde as moléculas de H_2O são liberadas do cristal em um único passo. Uma densidade total de energia de $\approx 1,16 \text{ GJ/m}^3$ foi obtida, sendo o valor um pouco abaixo do valor pré-estabelecido na literatura. O ensaio de reidratação mostrou que o kröhnkite de potássio desidratado a 413 K não retorna a sua estrutura diidratada em 24 h . Similar ao cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$, um estudo em ambiente 100% úmido sob baixa pressão de vapor d'água é necessário para esclarecer o comportamento de higroscopicidade. Os resultados de DRXP em função da temperatura, juntamente com os refinamentos de Rietveld e Le Bail, mostraram que o cristal $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ sofre sequencialmente uma transição e uma transformação de fase com o aumento de temperatura até 653 K . A 300 K o cristal possui simetria triclinica com grupo espacial $P\bar{1}$ ($P\bar{1}$ - No. 2) $P\bar{1}$ e evolui (transição) a partir de 370 K para uma estrutura monoclinica com grupo espacial $P2$ ($P121$ - No. 3). Acima de 413 K , o cristal sofre uma desidratação completa, assumindo simetria monoclinica com grupo espacial P_C ($P1c1$ - No. 7). Entre 300 e 360 K , a dilatação térmica do $\text{K}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ triclinico apresentou um comportamento anisotrópico, similar ao cristal $\text{Na}_2\text{MnS}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$ monoclinico. Parece ser uma tendência das estruturas kröhnkite independente da simetria. Os espectros Raman em função da temperatura corroboraram os eventos

térmicos de transição e transformação de fase detectados nos termogramas de TG-DTA e DSC como também elucidados nos padrões de difração de raios X em função da temperatura.

8. Perspectivas de continuções do trabalho

- Testes de reversibilidade da reação de desidratação em ambiente 100 % úmido sob pressão de vapor d'água entre 12 e 23 mbar ($T_{\text{banho}} \approx 283\text{-}293\text{ K}$) para ambos kröhnkites;
- Estudo por espectroscopia Raman em função da temperatura e pressão para o kröhnkite de sódio;
- Avaliar o potencial do kröhnkite de sódio como matriz hospedeira de lantanídeos luminóforos para o desenvolvimento de dispositivos ópticos emissores de luz;
- Expandir o estudo para outros tipos de kröhnkites.

9. Referências bibliográficas

- [1] K. Pielichowska, K. Pielichowski, Phase change materials for thermal energy storage, *Prog. Mater. Sci.* 65 (2014) 67-123. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005>.
- [2] P. Singh, K. Shiva, H. Celio, J. B. Goodenough, Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3000-3005. <https://doi.org/10.1039/c5ee02274f>.
- [3] N. Luewarasirikul, H. J. Kim, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 66 (2017) 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.049>.
- [4] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed and A. Ayob, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2017, 69, 771.
- [5] M. Li, J. Lu, Z. Chen and K. Amine, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1800561.
- [6] M. Reynaud, M. Ati, S. Boulineau, M. T. Sougrati, B. C. Melot, G. Rousse, J.-N. Chotard, J.-M. Tarascon, Bimetallic Sulfates $\text{A}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = Li, Na and M = Transition Metal): as New Attractive Electrode Materials for Li- and Na-Ion Batteries, *ECS Trans.* 50 (2013) 11-19. <https://doi.org/10.1149/05024.0011ecst>.
- [7] C. Masquelier and L. Croguennec, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 6552.
- [8] Z. Liu, H. J. Zhou, S. S. Ang and J. J. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2016, 211, 619.
- [9] T. Watcharatharapong, J. T-Thienprasert, S. Chakraborty, R. Ahuja, Defect formations and pH-dependent kinetics in kröhnkite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based cathode for sodium-ion batteries: Resembling synthesis conditions through chemical potential landscape, *Nano Energy* 55 (2019) 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.038>.
- [10] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 1188.
- [11] Z. Gong and Y. Yang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 3223.
- [12] T. Jin, H. Li, K. Zhu, P. F. Wang, P. Liu, L. Jiao, Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 2342-2377. <https://doi.org/10.1039/c9cs00846b>.
- [13] M. Giglio, The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zn bloedite) *Acta Crystallogr.*, 1958, 11, 789. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5800222X>.
- [14] V. I. Bukin and Y. Z. Nozik, A neutronographic investigation of hydrogen bonding in zinc astrakanite $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.*, 1974, 15, 616. <https://doi.org/10.1007/BF00747212>.

- [15] M. Wildner and D. Stoilova. Crystal structures and crystal chemical relationships of kröhnkite- and collinsite-type compounds $\text{Na}_2\text{Me}_2(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{S}$, $\text{Me} = \text{Mn}$, Cd ; and $\text{X} = \text{Se}$, $\text{Me} = \text{Mn}$, Co , Ni , Zn , Cd) and $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.*, 2003, 218, 201. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.3.201.20751>.
- [16] D. Stoilova and M. Wildner. Blödite-type compounds $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}$, Co , Ni , Zn): crystal structures and hydrogen bonding systems. *J. Mol. Struct.*, 2004, 706, 57. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.070>.
- [17] M. E. Díaz de Vivar, S. Baggio, M. T. Garland and R. Baggio. Disodium nickel bis-(sulfate) tetra-hydrate: a nickel astrakanite. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2006, 62, i196. <https://doi.org/10.1107/S1600536806033022>.
- [18] P. S. Zhao, F. F. Jian, Z. S. Bai, J. Zheng and R. R. Zhuang. Hydrothermal synthesis, structure and thermal property of a 2-dimensional network: sodium sulfate $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NaSO}_4)_2]$. *Struct. Chem.*, 2006, 17, 519. <https://doi.org/10.1007/s11224-006-9103-4>.
- [19] M. E. Díaz de Vivar, S. Baggio, A. Ibáñez and R. Baggio. Disodium zinc bis-(sulfate) tetra-hydrate (zinc astrakanite) revisited. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, 64, i30. <https://doi.org/10.1107/S1600536808009719>.
- [20] W. Wu, J.-M. Xie, D.-P. Xie and Y.-W. Xuan. Poly[hexa-aqua-copper(II) [di- μ_3 -sulfato-disodiate(I)]]]. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, 64, i7. <https://doi.org/10.1107/S1600536807067608>.
- [21] M. Hudák, J. G. Díaz and J. Kozísek. Disodium tetra-aqua-bis(sulfato)iron(II). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, 64, i10. <https://doi.org/10.1107/S1600536808000214>.
- [22] E. M. S. Leduc, R. C. Peterson and R. Wang. The crystal structure and hydrogen bonding of synthetic konyaite, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.*, 2009, 94, 1005. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3132>.
- [23] E. M. S. Leduc, R. C. Peterson and R. Wang. Sodium magnesium sulfate deca-hydrate, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a new sulfate salt. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2009, 65, i81. <https://doi.org/10.1107/S0108270109028881>.
- [24] S. J. Mills, S. A. Wilson, G. M. Dipple and M. Raudsepp. The decomposition of konyaite: importance in CO_2 fixation in mine tailings. *Mineral. Mag.*, 2010, 74, 903. <https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.5.903>.
- [25] D. Saha, G. Madras and T. N. G. Row. Manipulation of the Hydration Levels in Minerals of Sodium Cadmium Bisulfate toward the Design of Functional Materials. *Growth Des.*, 2011, 11, 3213. <https://doi.org/10.1021/cg2004613>.

- [26] R. L. Frost, X. Yunfei, R. Scholz, Vibrational Spectroscopy of the Copper (II) Disodium Sulphate Dihydrate Mineral Kröhnkite $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Spectrosc. Lett.* 46, (2013) 447-452. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.753906>.
- [27] A. V. Kasatkin, F. Nestola, J. Plášil, J. Marty, D. I. Belakovskiy, A. A. Agakhanov, S. J. Mills, D. Pedron, A. Lanza, M. Favaro, S. Bianchin, I. S. Lykova, V. Goliáš, W. D. Birch. Manganoblödite, $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and cobaltoblödite, $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: two new members of the blödite group from the Blue Lizard mine, San Juan County, Utah, USA. *Mineral. Mag.*, 2013, 77, 367. <https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.3.10>.
- [28] K. Leftwich, D. L. Bish and C. H. Chen. Crystal structure and hydration/dehydration behavior of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$: A new hydrate phase observed under Mars-relevant conditions. *Am. Mineral.*, 2013, 98, 1772. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4509>.
- [29] P. Barpanda, G. Oyama, C. D. Ling, A. Yamada, Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries, *Chem. Mater.* 26, (2014) 1297-1299. <https://doi.org/10.1021/cm4033226>.
- [30] P. Comodi, S. Nazzareni, T. Balic Zunic, A. Zucchini and M. Hanfland. The high-pressure behavior of bloedite: A synchrotron single-crystal X-ray diffraction study. *Am. Mineral.*, 2014, 99, 511. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4640>.
- [31] M. Reynaud, G. Rousse, A. M. Abakumov, M. T. Sougrati, G. Van Tendeloo, J. N. Chotard and J. M. Tarascon. Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 2671. <https://doi.org/10.1039/C3TA13648E>.
- [32] D. Marinova, V. Kostov, R. Nikolova, R. Kukeva, E. Zhecheva, M. Sendova-Vasileva and R. Stoyanova. From kröhnkite- to alluaudite-type of structure: Novel method of synthesis of sodium manganese sulfates with electrochemical properties in alkali-metal ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22287-22299. <https://doi.org/10.1039/C5TA07204B>.
- [33] T. Watcharatharapong, J. T-Thienprasert, P. Barpanda, R. Ahuja, S. Chakraborty. Mechanistic study of Na-ion diffusion and small polaron formation in Kröhnkite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based cathode materials, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 21726-21739. <https://doi.org/10.1039/c7ta04508e>.
- [34] D. Marinova, M. Wildner, T. Bancheva, R. Stoyanova, M. Georgiev, D. G. Stoilova, Synthesis, structure and properties of blödite-type solid solutions, $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.18$), and crystal structure of synthetic kröhnkite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *Phys. Chem. Miner.* 45, (2018) 801-817. <https://doi.org/10.1007/s00269-018-0963-0>.

- [35] H. B. Yahia, A. Alkhateeb and R. Essehli. Structural and thermal properties of $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. RSC Adv., 2020, 10, 10420-10430. <https://doi.org/10.1039/d0ra00301h>.
- [36] H. A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Faik, J. M. Igartua, A. El Bouari. Double hydrates salt as sustainable thermochemical energy storage materials: Evaluation of dehydration behavior and structural phase transition reversibility, Sol. Energy. 201 (2020) 846-856. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.067>.
- [37] J. Majzlan, D. Marinova, E. Dachs. Thermodynamics of the double sulfates $\text{Na}_2\text{M}_2+(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, n = 2 or 4) of the blödite-kröhnkite family. RSC Adv. 11, (2021) 374-379. <https://doi.org/10.1039/d0ra09501j>.
- [38] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck. Natural and synthetic compounds with kröhnkite-type chains: Review and classification, Zeitschrift Fur Krist. 217 (2002) 435-443. doi:10.1524/zkri.217.9.435.22883.
- [39] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 318-345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
- [40] W. Kooijman, D.J. Kok, M.A.R. Blijlevens, H. Meekes, E. Vlieg. Screening double salt sulfate hydrates for application in thermochemical heat storage. Journal of Energy Storage 55 (2022) 105459. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105459>.
- [41] P. A. J. Donkers, L. C. Söğütöglü, H. P. Huinink, H. R. Fischer, O. C. G. Adan, A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications, Appl. Energy. 199 (2017) 45-68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.
- [42] D. Stoilova, M. Wildner, Violeta Koleva. Infrared study of ν_{OD} modes in isotopically dilute (HDO molecules) $\text{Na}_2\text{Me}(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with matrix-isolated $\text{X}'\text{O}_4^{2-}$ guest ions (Me = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and X = S, Se), Journal of Molecular Structure 643 (2002) 37-41. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00404-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00404-0).
- [43] D. M. Marinova, E. N. Zhecheva, R. R. Kukeva, P. V. Markov, D. D. Nihtianova, R. K. Stoyanova. Mixed sodium nickel-manganese sulfates: Crystal structure relationships between hydrates and anhydrous salts. Journal of Solid State Chemistry 250 (2017) 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.015>.
- [44] D. Marinova, M. Georgiev, T. Bancheva, D. Stoilova. Synthesis and characterization of limited mixed sodium manganese - sodium copper sulfate dihydrate with a kröhnkite-type structure and their anhydrous analogues. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 54, 1, 2019, 3-16.

- [45] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hertweck, G. Giester, M. Wildner, M. Prem, A. Wohlschläger, Crystal structures of the double salt dihydrates $K_2Cd(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2Cu(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and $KFeH(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, *Zeitschrift Fur Krist.* 217 (2002) 242-248. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.6.242.22812>.
- [46] J. G. de Oliveira Neto, R. Lang, J. A. O. Rodrigues, C. E. O. Gutiérrez, M. A. R. Murillo, F. F. de Sousa, J. G. S. Filho, A. O. dos Santos, Kröhnkite-type $K_2Mn(SO_4)_2(H_2O)_2$ double salt: synthesis, structure, and properties, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 8195-8210. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07188-7>.
- [47] Tipper HA. Why councils could be the answer to the energy crisis? *Guard Prof*; 2013. <<http://www.guardian.co.uk/local-government-network/2013/jan/17/decentralised-energy-answer-to-rising-prices>>.
- [48] IEA n.d. <https://www.iea.org/regions/europe> (acessado em 23 de março, 2022).
- [49] Energy consumption in households n.d. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Energy_consumption_in_households (acessado em 23 de março, 2022).
- [50] F. Belaïd, Understanding the spectrum of domestic energy consumption: empirical evidence from France, *Energy Policy* 92 (2016) 220–233.
- [51] George A. Lane, *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials*, 1983. <https://doi.org/10.1201/9781351076753>.
- [52] M. M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: Materials and applications, *Energy Convers. Manag.* 45 (2004) 1597-1615. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>.
- [53] K. Du, J. Calautit, P. Eames, Y. Wu, A state-of-the-art review of the application of phase change materials (PCM) in Mobilized-Thermal Energy Storage (M-TES) for recovering low-temperature industrial waste heat (IWH) for distributed heat supply, *Renew. Energy.* 168 (2021) 1040-1057. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.057>.
- [54] F. Agyenim, N. Hewitt, P. Eames, M. Smyth, A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS), *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 615-628. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.015>.
- [55] N. H. Abu-Hamdeh, K. A. Alnefaie, Assessment of thermal performance of PCM in latent heat storage system for different applications, *Sol. Energy.* 177 (2019) 317-323. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.035>.
- [56] H. A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Younes, A. Faik, A. El Bouari, Advanced experimental investigation of double hydrated salts and their composite for improved cycling stability and metal

- compatibility for long-term heat storage technologies, *Renew. Energy*. 162 (2020) 447-457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.085>.
- [57] M. Zbair, S. Bennici, Survey summary on salts hydrates and composites used in thermochemical sorption heat storage: A review, *Energies*. 14 (2021) 1-33. <https://doi.org/10.3390/en14113105>.
- [58] A. J. De Jong, F. Trausel, C. Finck, L. Van Vliet, R. Cuypers, Thermochemical heat storage - System design issues, *Energy Procedia*. 48 (2014) 309-319. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.036>.
- [59] A. J. Carrillo, J. González-Aguilar, M. Romero, J. M. Coronado, 2019. Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials. *Chem. Rev.* 119 (7), 4777–4816.
- [60] K. Faraj, M. Khaled, J. Faraj, F. Hachem, C. Castelain, A review on phase change materials for thermal energy storage in buildings: Heating and hybrid applications, *J. Energy Storage*. 33 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101913>.
- [61] M. Deutsch, D. Müller, C. Aumeyr, C. Jordan, C. Gierl-Mayer, P. Weinberger, F. Winter, A. Werner, Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems, *Appl. Energy* 183 (2016) 113–120.
- [62] D. Aydin, S. P. Casey, S. Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 356-367. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.054>.
- [63] G. Balasubramanian, M. Ghommem, M. R. Hajj, W. P. Wong, J. A. Tomlin, I. K. Puri, 2010. Modeling of thermochemical energy storage by salt hydrates. *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 (25–26), 5700–5706.
- [64] M. Ghommem, G. Balasubramanian, M. R. Hajj, W. P. Wong, J. A. Tomlin, I. K. Puri, 2011. Release of stored thermochemical energy from dehydrated salts. *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (23–24), 4856–4863.
- [65] H. Zhang, J. Baeyens, G. Caceres, J. Degreve, Y. Lv, 2016. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. *Prog. Energy Combust. Sci.* 53, 1-40.
- [66] K. E. N'Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, W. K. L. Ruck, A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy*. 124 (2014) 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>.
- [67] A. Calderón, C. Barreneche, K. Hernández-Valle, E. Galindo, M. Segarra, A. I. Fernández, Where is Thermal Energy Storage (TES) research going? - a bibliometric analysis, *Sol. Energy* 200 (2020) 37-50, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.050>.

- [68] H. U. Rammelberg, T. Osterland, B. Priehs, O. Opel, W. K. Ruck, Thermochemical heat storage materials - Performance of mixed salt hydrates, *Sol. Energy* 136 (2016) 571-589.
- [69] A. Gutierrez, S. Ushak, V. Mamani, P. Vargas, C. Barreneche, L. F. Cabeza, M. Grágeda, Characterization of wastes based on inorganic double salt hydrates as potential thermal energy storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 170 (2017) 149-159.
- [70] N. Mazur, M. A. R. Blijlevens, R. Ruliaman, H. Fischer, P. Donkers, H. Meekes, E. Vlieg, O. Adan, H. Huinink, Revisiting salt hydrate selection for domestic heat storage applications, *Renewable Energy*, 218 (2023) 119331, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119331>.
- [71] H. A. Ousaleh, S. Sair, A. Zaki, A. Faik, J. M. Igartua, A. El Bouari, Double hydrates salt as sustainable thermochemical energy storage materials: evaluation of dehydration behavior and structural phase transition reversibility. *Solar Energy* 201, (2020) 846-856. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.067>.
- [72] J. D. La Torre, A. Souiÿ, A. Poncet, C. Busseret, M. Lemiti, G. Bremond, Optical properties of silicon nanocrystal LEDs, 16 (2003) 326-330.
- [73] C. C. Lin, Y. S. Zheng, H. Y. Chen, C. H. Ruan, G. W. Xiao, R. S. Liu, Improving Optical Properties of White LED Fabricated by a Blue LED Chip with Yellow / Red Phosphors, (2010) 900-903. <https://doi.org/10.1149/1.3465654>.
- [74] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 327-349. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>.
- [75] A. Souamti, I. R. Martín, L. Zayani, A. D. Lozano-Gorrín, D. Ben Hassen Chehimi, Luminescence properties of Pr³⁺ ion doped Mg-picromerite Tutton salt, *J. Lumin.* 188 (2017) 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.022>.
- [76] A. Souamti, I. R. Martín, L. Zayani, M. A. Hernández-Rodríguez, K. Soler-Carracedo, A. D. Lozano-Gorrín, E. Lalla, D. Ben Hassen Chehimi, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new Nd³⁺-doped Co-picromerite-type Tutton salt, *J. Lumin.* 177 (2016) 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.033>.
- [77] F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, Refinement of the crystal structure of nacrite, *Clays Clay Miner.* 17 (1969) 185-194. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0170307>.
- [78] U. Kolitsch, M. Fleck, Third update on compounds with krohnkite-type chains: the crystal structure of wendwilsonite [Ca₂Mg(AsO₄)₂2H₂O] and the new triclinic structure types of synthetic AgSc(CrO₄)₂2H₂O and M₂Cu(Cr₂O₇)₂2H₂O (M = Rb, Cs), *Eur. J. Mineral.* 18 (2006) 471-482. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0471>.

- [79] B. Dahlman, The crystal structures of kröhnkite, $\text{CuNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and brandtite, $\text{MnCa}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, 1, 339-366 (1952).
- [80] D. Marinova, M. Georgiev, T. Bancheva, R. Stoyanova, D. Stoilova, On the formation of solid solutions with blödite- and kröhnkite-type structures: Part III. Synthesis, structural, thermal and spectroscopic investigations of $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.17$), *J. Therm. Anal. Calorim.* 130 (2017) 1925-1937. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6522-y>.
- [81] M. Weil, U. Kolitsch, $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{NaSc}(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, two crystal structures comprising kröhnkite-type chains, and the temperature-induced phase transition $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 77 (2021) 144-151. <https://doi.org/10.1107/S2053229621001650>.
- [82] S. Myerson, R. Ginde, Crystals. crystal growth, and nucleation, in: *Handb. Ind. Cryst.* (Second Ed., 2002: pp. 33-65. <https://doi.org/10.1016/B978-075067012-8/50004-5>.
- [83] I. V. Markov, *Crystal growth for beginners : fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitax.*, 1941.
- [84] E. Dowty, Chapter 10. Crystal Growth and Nucleation Theory and the Numerical Simulation of Igneous Crystallization, 2015. <https://doi.org/10.1515/9781400854493.419>.
- [85] R. Lacmann, A. Herden, C. Mayer, Kinetics of nucleation and crystal growth, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 279-289. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199904\)22:4<279::AID-CEAT279>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199904)22:4<279::AID-CEAT279>3.0.CO;2-Y).
- [86] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann. (2001). <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>. (Acesso em 10 de março, 2022).
- [87] R. A. Kyle, M. A. Shampo, W. L. Bragg., *J. Am. Med. Assoc.* 240 (1978) 777. <https://doi.org/10.1001/jama.240.8.777>.
- [88] S. Ramukutty, E. Ramachandran, Crystal growth by solvent evaporation and characterization of metronidazole, *J. Cryst. Growth.* 351 (2012) 47-50. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.04.017>.
- [89] H. Xiao, T. Liang, M. Xu, Growth of Ultraflat PbI_2 Nanoflakes by Solvent Evaporation Suppression for High-Performance UV Photodetectors, *Small.* 15 (2019) 1-7. <https://doi.org/10.1002/sml.201901767>.
- [90] J. F. Carvalho, A. C. Hernandez, F. D. Nunes, L. B. O. A. De Moraes, L. Misoguti, S. C. Zilio, LAP single crystal growth free of microorganisms by an accurately controlled solvent evaporation technique, *J. Cryst. Growth.* 173 (1997) 487-491. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00849-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00849-4).

- [91] G.C. Sanzovo, R.H.T. Sanzovo, Método de crescimento de cristais por evaporação de solução aquosa, Semin. Ciências Sociais e Humanas. 3 (1982) 189. <https://doi.org/10.5433/1679-0383.1982v3n11p189>.
- [92] R. Renugadevi, G. Kanchana, R. Kesavasamy, Crystal Growth Growth and Characterization of Triglycine Sulphate (TGS) Single Crystals, (2013) 13033-13035.
- [93] H.M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallogr 1967, 22, 151-152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [94] B. H. Toby. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. J Appl Crystallogr 2001, 34, 210-213. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>.
- [95] X. Q. Wu, P. X. Tang, Q. Q. Pan, Q. Cheng, H. Li, Crystal structure determination of three polycyclic compounds and comparative Rietveld refinement between MS and GSAS programs, Chinese Sci. Bull. 58 (2013) 2430-2434. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5837-8>.
- [96] W. I. F. David, K. Shankland, J. Van De Streek, E. Pidcock, W. D. S. Motherwell, J. C. Cole, DASH: A program for crystal structure determination from powder diffraction data, J. Appl. Crystallogr. 39 (2006) 910-915. <https://doi.org/10.1107/S0021889806042117>.
- [97] E. Ganz, H. K. A. Pauli. Whiteness and tint formulas of the Commission Internationale de l'Eclairage: approximations in the $L^*a^*b^*$ color space. Appl Opt 1995, 34, 2998. <https://doi.org/10.1364/ao.34.002998>.
- [98] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. Rev Mod Phys 2001, 73, 515-562. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- [99] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J Phys Condens Matter 2009, 21, 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [100] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. Phys Rev B 1982, 26, 4199-4228. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.
- [101] X. Gonze, R. Stumpf, M. Schener, Analysis of separable potentials. Phys Rev B 1991, 44, :8503-8513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.8503>.
- [102] A. D. Corso, S. Baroni, R. Resta. Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors. Phys Rev B 1993, 47, 3588-3592. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.3588>.
- [103] S. Goedecker, M. Teter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Phys Rev B 1996, 54, 1703-1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.
- [104] Li Wu et al. Thermal conductivity of bulk and nanowire $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys from first principles. Phys Rev B 2012, 86, 1-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.174307>.

- [105] J. P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981, 23, 5048-5079. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [106] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976, 13, 5188-5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [107] S. R. Billeter, A. Curioni, W. Andreoni. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis. *Comput Mater Sci* 2003, 27, 437-445. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00043-0).
- [108] S. Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem* 2006, 27, 1787-1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [109] V. Krishnakumar, G. Keresztury, T. Sundius, R. Ramasamy. Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields: A case study of 2-(methylthio)benzonitrile, with emphasis on band assignment. *J Mol Struct* 2004, 702, 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.004>.
- [110] G. Keresztury, S. Holly, G. Besenyei, J. Varga, Aiyang Wang, J.R. Durr. Vibrational spectra of monothiocarbamates-II. IR and Raman spectra, vibrational assignment, conformational analysis and ab initio calculations of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate. *Spectrochim Acta - Part A Mol Spectrosc* 1993, 49, 2007-2017. [https://doi.org/10.1016/S0584-8539\(09\)91012-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8539(09)91012-1).
- [111] A. Dutta, D. Swain, A. K. Bera, R. Raghunathan, D. Samal, S. M. Yusuf, S. Ramasesha and T. N. Guru Row. Magnetic structure and properties of the vanthoffite mineral Na₆Mn(SO₄)₄. *Physical review B*, 2022, 106, 094419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.094419>.
- [112] V. Sharma, D. Swain and T. N. Guru Row. Superionic behavior and phase transition in a Vanthoffite mineral. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56, 11, 6048-6051. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00802>.
- [113] K. L. Keester and W. Eysel. New compounds MNa₆(SO₄)₄ with vanthoffite structure. *Acta Cryst.* (1977). B33, 306-307. <https://doi.org/10.1107/S0567740877003483>.
- [114] H. Naruse, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo and B. N. Mehrotra. Structure of Na₂SO₄(I) at 693 K. *Acta Cryst.* (1987). B43, 143-146. <https://doi.org/10.1107/S010876818709815X>.
- [115] A. H. Reidies, "Manganese Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a16_123.
- [116] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, Normal Mode Determination in Crystals. *J Raman Spectrosc* 1981, 10, 253-290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.

- [117] K. Nakamoto, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Izd. Mir., Moscow, 1966.
- [118] G. A. Jeffrey An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [119] T. Steiner. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 48-76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).
- [120] D. Stoilova, D. Marinova, M. Wildner, M. Georgiev. Comparative study on energetic distortions of SO_4^{2-} ions matrix-isolated in compounds with kröhnkite-type chains, $\text{K}_2\text{Me}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Me}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mg, Co, Ni, Zn, Cd). *Solid State Sci.* 2009, 11, 2044-2050. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.09.011>.
- [121] S. V. J. Rao, A. S. Sreedhar, B. Rao, J. L., and Lakshman. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Mn^{2+} ions in alkali zinc borosulphate glasses. *J. Non. Cryst. Solids.* 144 (1992) 169-174. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80397-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80397-7).
- [122] Y. Tanabe and S. Sugano. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 753-766 (1954). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>.
- [123] Y. Tanabe and S. Sugano. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 766-779 (1954). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
- [124] B. N. Figgis, M. A. Hitchman. *Ligand Field Theory and Its Applications*. Wiley-VCH, New York, 2000.
- [125] H. Kamimura, S. Sugano, Y. Tanabe. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, New York and London, 1970.
- [126] Q. Zhou, L. Dolgov, A. M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. D. Dramićanin, M. G. Brik, M. Wu, Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 2652-2671. <https://doi.org/10.1039/c8tc00251g>.
- [127] V. Morad, I. Cherniukh, L. Pötttschacher, Y. Shynkarenko, S. Yakunin, and M. V. Kovalenko, Manganese(II) in tetrahedral halide environment: factors governing bright green luminescence. *Chem. Mater.* 31, 24 (2019) 10161-10169. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03782>.
- [128] D. Zhang, C. Wang, Y. Liu, Q. Shi, W. Wang, Y. Zhai. Green and red photoluminescence from $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ phosphors prepared by solgel method. *J. Lumin.* 132 (2012) 1529-1531. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.01.025>.
- [129] A. R. Molla, R. P. S. Chakradhar, C. R. Kesavulu, J. L. Rao, S. K. Biswas. EPR and optical properties of lithium disilicate glasses and glass-ceramics doped with Mn^{2+} ions. *J. Alloys Compd.* 512, (2012) 105-114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.031>.

- [130] B. Choudhury, A. Choudhury. Tailoring luminescence properties of TiO₂ nanoparticles by Mn doping. *J. Lumin.* 136 (2013) 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.011>.
- [131] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao. Luminescent manganese (II) complexes : Synthesis, properties and optoelectronic applications. *Coord. Chem. Rev.* 416 (2020) 213331. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213331>.
- [132] C. S. McCamy. Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates. *Color Res. Appl.* 17 (1992) 142-144. <https://doi.org/10.1002/col.5080170211>.
- [133] D. Durmus. Correlated color temperature: Use and limitations. *Light Res Technol* 2022, 54, 363-375. <https://doi.org/10.1177/14771535211034330>.
- [134] R. Oka, K. Kusukami, and T. Masui. Effect of [MnO₆] Octahedra to the Coloring Mechanism of (Li_{1-x}Na_x)₂MnO₃. *ACS Omega* 2020 5 (22), 13108-13114. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01071>.
- [135] S. Adachi. Review - Tanabe-Sugano Energy-Level Diagram and Racah Parameters in Mn⁴⁺-Activated Red and Deep Red-Emitting Phosphors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2019, 8, R183. <https://doi.org/10.1149/2.0281912jss>.
- [136] H. Kamimura, S. Sugano, Y. Tanabe. Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals. Academic Press, New York and London, 1970.
- [137] J. S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions (Cambridge U. P., Cambridge, England, 1961, Appendix 6, p. 437.
- [138] C. H. Jorgensen. Studies of absorption spectra IV: Some new transition group bands of low intensity, *Acta Chem. Scand.* 1954 8 (9): 1502-1512. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-1502>.
- [139] M. Wildner and G. Giester. The crystal structures of kieserite-type compounds. I. Crystal structures of Me(II) SO₄·H₂O (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Zn).
- [140] J. Gao, X. Sha, X. Liu, L. Song and P. Zhao. Preparation, structure and properties of Na₂Mn₃(SO₄)₄: a new potential candidate with high voltage for Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 11870–11877. <https://doi.org/10.1039/c6ta02629j>.
- [141] O. I. Siidra, E. A. Lukina, E. V. Nazarchuk, W. Depmeier, R. S. Bubnova, A. A. Agakhanov, E. Y. Avdontseva, S. K. Filatov, V. M. Kovrugin, Saranchinaite, Na₂Cu(SO₄)₂, a new exhalative mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite, Na₂Cu(SO₄)₂(H₂O)₂, *Mineral. Mag.* 82 (2018) 257-274. <https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.037>.
- [142] S. Ghosh, S. Ullah, J. P. A. de Mendonça, L. G. Moura, M. G. Menezes, L. S. Flôres, T. S. Pacheco, L. F. C. de Oliveira, F. Sato, S. O. Ferreira, Electronic properties and vibrational spectra

of $(\text{NH}_4)_2\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) Tutton's salt: DFT and experimental study, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 218 (2019) 281-292. doi:10.1016/j.saa.2019.04.023.

[143] L. P. Testasica, R. L. Frost, X. Ruan, J. Lima, F. M. Belotti, R. Scholz, The application of high-temperature X-ray diffraction and infrared emission spectroscopy to the thermal decomposition of kröhnkite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 126 (2016) 1089-1095. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5644-y>.

[144] G. M. Moura, J. O. Carvalho, M. C. D. Silva, P. F. F. Filho, A. O. Santos, Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in L-histidinium bromide monohydrate single crystals, *Mater. Chem. Phys.* (2015) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.009>.

ANEXO 1

Tabela S1.

Modos normais calculados em $k = 0$ para sal duplo monoclinico $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Representações irreduzíveis (Irrep.) são indicadas, bem como os modos IR e Raman ativos.

N°	ω [cm^{-1}]	Irrep.	IR	Raman	N°	ω [cm^{-1}]	Irrep.	IR	Raman
1	0,0	A _u	Y	N	58	457,2	A _g	Y	N
2	0,0	B _u	N	Y	59	463,7	B _u	N	Y
3	0,0	B _u	N	Y	60	497,3	B _g	N	Y
4	36,3	A _u	Y	N	61	509,3	B _u	N	Y
5	47,3	A _u	Y	N	62	530,1	A _u	Y	N
6	79,2	A _g	Y	N	63	582,0	A _u	Y	N
7	96,6	A _g	Y	N	64	583,0	A _g	Y	N
8	97,0	B _g	N	Y	65	583,9	B _g	N	Y
9	108,2	A _u	Y	N	66	587,0	B _u	N	Y
10	108,4	B _u	N	Y	67	600,8	A _u	Y	N
11	108,8	B _u	N	Y	68	603,6	B _u	N	Y
12	113,3	B _g	N	Y	69	609,8	B _g	N	Y
13	121,0	A _g	Y	N	70	610,6	A _u	Y	N
14	125,7	B _u	N	Y	71	611,1	A _g	Y	N
15	140,2	B _g	N	Y	72	614,0	B _g	N	Y
16	140,4	A _g	Y	N	73	616,5	B _u	N	Y
17	147,5	A _u	Y	N	74	617,2	A _g	Y	N
18	157,9	A _u	Y	N	75	714,2	A _g	Y	N
19	159,4	B _g	N	Y	76	714,9	B _u	N	Y
20	163,4	B _u	N	Y	77	746,5	A _u	Y	N
21	166,2	B _u	N	Y	78	747,8	B _g	N	Y
22	168,9	A _u	Y	N	79	816,5	A _g	Y	N
23	176,7	B _g	N	Y	80	823,1	B _u	N	Y
24	178,3	B _u	N	Y	81	823,8	B _g	N	Y
25	178,8	A _g	Y	N	82	830,2	A _u	Y	N
26	183,6	A _u	Y	N	83	902,6	A _g	Y	N
27	183,8	B _g	N	Y	84	903,2	B _u	N	Y
28	185,1	A _g	Y	N	85	947,6	A _u	Y	N
29	190,5	B _u	N	Y	86	949,2	B _g	N	Y
30	192,3	A _g	Y	N	87	975,0	A _g	Y	N
31	195,3	A _u	Y	N	88	975,2	A _u	Y	N
32	204,3	A _u	Y	N	89	976,9	B _g	N	Y
33	204,7	B _g	N	Y	90	979,6	B _u	N	Y
34	206,6	A _g	Y	N	91	1056,4	A _u	Y	N
35	207,2	B _u	N	Y	92	1059,0	B _u	N	Y
36	221,3	B _g	N	Y	93	1060,0	A _g	Y	N
37	228,9	A _u	Y	N	94	1060,7	B _g	N	Y
38	229,9	A _g	Y	N	95	1083,4	A _u	Y	N
39	238,6	B _g	N	Y	96	1103,4	B _g	N	Y
40	242,5	B _u	N	Y	97	1128,0	A _g	Y	N
41	258,4	A _u	Y	N	98	1135,5	B _u	N	Y
42	260,7	B _u	N	Y	99	1156,9	A _u	Y	N
43	289,9	A _g	Y	N	100	1168,0	B _g	N	Y
44	298,9	B _g	N	Y	101	1173,3	A _g	Y	N
45	306,8	A _u	Y	N	102	1187,4	B _u	N	Y
46	311,8	B _u	N	Y	103	1620,6	A _g	Y	N
47	325,9	B _u	N	Y	104	1621,0	B _u	N	Y
48	330,9	A _g	Y	N	105	1628,7	A _u	Y	N
49	338,5	B _g	N	Y	106	1636,7	B _g	N	Y
50	400,0	A _u	Y	N	107	2967,7	A _g	Y	N
51	408,3	B _g	N	Y	108	2967,9	B _u	N	Y
52	426,5	A _g	Y	N	109	2998,4	A _u	Y	N

53	437,2	A _g	Y	N	110	3023,5	B _g	N	Y
54	441,2	A _u	Y	N	111	3051,5	A _u	Y	N
55	443,2	B _u	N	Y	112	3055,0	A _g	Y	N
56	447,2	B _g	N	Y	113	3056,8	B _u	N	Y
57	450,8	A _u	Y	N	114	3062,0	B _g	N	Y

Cálculo de parâmetros para MnSO₄(H₂O) solubilizado em água deionizada

De acordo com o espectro de absorbância óptica UV-Vis do MnSH₂O₅ + dw (Figura 11), os dois estados de energia mais baixos são $\nu_1 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G) = 19073,0 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_2 = {}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(G) = 22857,1 \text{ cm}^{-1}$. A razão das energias das bandas experimentais é dada por:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{E_2 / B}{E_1 / B} = \frac{22857,1 \text{ cm}^{-1}}{19073,0 \text{ cm}^{-1}} \cong 1,198 \quad (1)$$

Usando o diagrama TS (Figura 11(b)), a razão $(E_2/B)/(E_1/B)$ torna-se $\cong 1,198$ quando $\Delta_o/B = 11,07$. A partir da Figura 11(b), $E_1/B = 24,48$ e $E_2/B = 29,33$. Nesta abordagem, o parâmetro B de Racah pode ser estimado, calculando B de ambos ν_1 e ν_2 , respectivamente: $B = (19073,0 \text{ cm}^{-1}/24,48) = 779,1 \text{ cm}^{-1}$, e $B = (22857,1 \text{ cm}^{-1}/29,33) = 779,3 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, o valor médio de B é $779,2 \text{ cm}^{-1}$. A magnitude do *splitting* do campo ligante foi extraída usando o valor médio do parâmetro B: $\Delta_o/779,2 \text{ cm}^{-1} = 11,07$, $\Delta_o = 8625,7 \text{ cm}^{-1}$, e $Dq = 862,6 \text{ cm}^{-1}$. O valor do parâmetro C foi acessado a partir da Equação (9). Como a anergia do estado ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(G)$ dificilmente varia entre $0 < \Delta_o/B < 28$ (ver Figura 17(a)), o parâmetro C pode ser encontrado: $C = 3374,2 \text{ cm}^{-1}$. A razão C/B é de cerca de 4,22 e Dq/B é igual a 1,11.

ANEXO 2

Método de Rietveld e método de Le Bail

O método de Rietveld foi desenvolvido e utilizado pela primeira vez na década de 1960 pelo físico Hugo Rietveld para análise de dados de estruturas cristalinas oriundos da técnica difração de nêutrons. Para Rietveld, o uso das intensidades totais do perfil de refinamento em conjunto com o método de mínimos quadrados, ao invés de grandezas integradas, era uma abordagem promissora para se obter informações contidas em difratogramas, tais como coordenadas atômicas, parâmetro de rede, simetria, grupo espacial e volume da célula unitária [1-3]. Com o passar do tempo, a técnica de refinamento foi sendo aplicada com sucesso em análises de padrões de difração de raios-X. [4].

A ascensão do método de Rietveld se deve, sobretudo, a sua capacidade de analisar padrões de difrações complexos, que possuam sobreposição de picos de Bragg. O uso do método dos mínimos quadrados, tem como objetivo estimar diferenças de intensidade e posições de reflexões (picos) entre os padrões experimental (comumente citado como “observado”) e calculado. A ideia é atingir a menor diferença possível entre os padrões de intensidade [5]. Na equação (1), temos uma somatória das diferenças de intensidades experimentais e calculadas, em que, S_y , y_{obs} e y_{cal} , quantificam essa diferença.

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

onde y_{obs} e y_{cal} são a intensidade observada e a calculada do i -ésimo passo, respectivamente. Como a redução da diferença entre as intensidades dos difratogramas obs e calc é o principal foco do refinamento pelo método Rietveld, quanto menor o valor de S_y , melhor será o nível do refinamento.

A avaliação do ajuste pode ser dada pela análise do perfil obtido, pelos parâmetros estruturais resultantes e pela plotagem dos padrões experimentais e calculados. A qualidade de um refinamento é mensurada por intermédio de indicadores estatísticos numéricos, os quais, são obtidos mediante as equações de 2 a 5 [6].

$$R_{\text{perfil}} = R_p = \sum \frac{|y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}} \times 100 \quad (2)$$

$$R_{\text{ponderado}} = R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{\text{obs}} (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2}}{\sum \frac{1}{y_{\text{obs}} (y_{\text{obs}})^2}}} \times 100 \quad (3)$$

$$R_{\text{esperado}} = R_{\text{ewp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum \frac{1}{y_{\text{obs}} (y_{\text{obs}})^2}}} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{\text{qualidade do ajuste}} = GOF = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{ewp}}} \times 100 \quad (5)$$

onde, o número de pontos experimentais é representado pela variável N e o número de parâmetros ajustados pela variável P .

Os indicadores R_p , R_{wp} e S são os parâmetros mais relevantes na caracterização do perfil de qualidade de refinamento de um material específico. Estatisticamente, os parâmetros R_p e R_{wp} são indicadores comparativos entre padrões calculados e observados que melhor representam o progresso do refinamento. O fator S relaciona a qualidade do ajuste entre os difratogramas. Os refinamentos que possuem um perfil aceitável apresentam percentuais variando entre 2 e 10 % para os indicadores R_p e R_{wp} . Para o indicador S , a qualidade do ajuste deve ser o mais próximo possível de 1,0 [6,7].

Outra abordagem utilizada para a resolução de estruturas cristalinas é o refinamento pelo método de Le Bail, que é uma abordagem oriunda do refinamento de Rietveld, o qual, foi desenvolvido no ano de 1988 pelo pesquisador Armel Le Bail [8]. A principal finalidade consiste em ajustar um padrão de difração experimental sem o uso de um modelo estrutural, ou seja, sem uma estrutura previamente estabelecida em um banco de dados. Portanto, o método de Le bail, é um dos principais métodos de obtenção de determinação de estruturas não conhecidas.

No método de Le Bail, assim como no de Rietveld, as posições das reflexões são determinadas por meio da simetria, grupo espacial e parâmetros de rede. Entretanto, as intensidades das reflexões são tratadas de forma arbitrária, tendendo a evoluir progressivamente na análise pelo método de mínimos quadrados. Por meio deste processo, estruturas desconhecidas podem ter sua fase cristalográfica solucionada, pela integração e indexação das intensidades [8,9]. Além disso, neste refinamento é exigido maiores ciclos de interação, quando comparado ao método de Rietveld. Porém, cabe ressaltar, que somente os parâmetros estruturais da célula unitária e os picos de difração são utilizados na minimização dos quadrados [9].

Referências bibliográficas

- [1] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [2] R. A. Young, The Rietveld method, 1993. https://doi.org/10.1007/978-3-030-87893-1_27.
- [3] G. S. Pawley, Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans, *J. Appl. Cryst.* 14 (1981) 357-361. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009618>.
- [4] S. Block, C. R. Hubbard, Accuracy in Powder Diffraction: Proceedings of a Symposium on Accuracy in Powder Diffraction, *Natl. Bur. Stand.* (1979).
- [5] A. Albinati, B. T. M. Willis, The Rietveld method in neutron and X-ray powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 361-374. <https://doi.org/10.1107/s0021889882012187>.
- [6] C. T. Kniess, J. Cardoso de Lima, P. B. Prates, The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method, *Sinter. - Methods Prod.* (2012) 293-316. <https://doi.org/10.5772/34400>.
- [7] G. Will, The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, 2006.
- [8] A. Le Bail, Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection, *Powder Diffr.* 20 (2005) 316-326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>.
- [9] V.K. Peterson, Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems, *Powder Diffr.* 20 (2005) 14-17. <https://doi.org/10.1154/1.1810156>.