



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JOHNNY CLÉCIO FEITOSA SOUSA

**ESTUDO TÉRMICO E VIBRACIONAL DOS CRISTAIS DE β - ALANINA
PURA E DOPADA COM PRATA**

IMPERATRIZ-MA

2016

JOHNNY CLÉCIO FEITOSA SOUSA

**ESTUDO TÉRMICO E VIBRACIONAL DOS CRISTAIS DE β - ALANINA
PURA E DOPADA COM PRATA**

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima

IMPERATRIZ-MA

2016

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

FEITOSA SOUSA, JOHNNY CLÉCIO FEITOSA SOUSA.

ESTUDO TÉRMICO E VIBRACIONAL DOS CRISTAIS DE BETA-
ALANINA PURA E DOPADA COM PRATA / JOHNNY CLÉCIO FEITOSA
SOUSA FEITOSA SOUSA. - 2016.

86 p.

Orientador(a): RICARDO JORGE CRUZ LIMA CRUZ LIMA.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, IMPERATRIZ-MA, 2016.

1. CRISTAL DE BETA-ALANINA. 2. DOPAGEM. 3.
ESPECTROSCOPIA RAMAN. 4. TEMPERATURA. I. CRUZ LIMA,
RICARDO JORGE CRUZ LIMA. II. Título.

Membros da Comissão julgadora da defesa da dissertação de **Johnny Clécio Feitosa Sousa** apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima (Orientador do Candidato)
PPGCM/UFMA

Prof. Dra. Elizabeth Nunes Fernandes
CESI/UEMA

Prof. Dr. Alan Bezerra Ribeiro
CCSST/UFMA

Dedico este trabalho:

À minha querida esposa Flávia Nunes Sampaio Sousa,
as minhas filhas Ana Beatriz e Maria Alice e a toda a
minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois se não fosse sua misericórdia não estaríamos aqui. Um agradecimento especial ao prof. Dr. Ricardo Jorge Cruz Lima, pela grande contribuição na minha formação em todas as etapas da pesquisa e aos demais professores participantes do programa de mestrado em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão.

A minha esposa Flavia Nunes, pelo o apoio, paciência, carinho e incentivo a ingressar e finalizar o mestrado. Aos colegas do mestrado em Ciência dos Materiais, em especial os colegas: Carlos Alberto, Rilleandes Alves, Jhonatan Oliveira, Felipe Hiam e todos os colegas da 2º turma de 2014 e do laboratório de espectroscopia Raman.

À Universidade Federal do Maranhão pela disponibilidade do curso de mestrado em Ciência dos Materiais e proporcionar estrutura adequada para realização da pesquisa. Aos colegas de trabalho da secretaria de estado e educação do estado do Pará e do estado do Maranhão, pelo o apoio e compreensão durante minha formação no mestrado.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a influência dos íons (Ag^+) na estrutura cristalina do cristal de β – alanina. A introdução de dopantes em uma rede cristalina pode alterar suas propriedades físicas ou seu hábito de crescimento. Estas mudanças na estrutura podem otimizar as aplicações tecnológicas destes cristais. Os cristais de β – alanina pura e β – alanina dopada com íons prata (Ag^+) foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente resultando em cristais de boa qualidade. Medidas de caracterização por difração de raios-X, termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial e espalhamento Raman à temperatura ambiente e a altas temperaturas. Após vinte dias de repouso, obteve-se os cristais puro e dopado em uma solução de crescimento com pH igual a 6.2 e 6.8. Com o difratograma da amostra pura e dopada e as análises do método Rietveld, constatou-se que à temperatura ambiente a β – alanina pura e dopada com Ag^+ cristalizam-se numa estrutura ortorrômbica de grupo espacial P,b,c,a (61) , α , β , $\gamma = 90^\circ$. Os parâmetros de qualidade do refinamento foram satisfatórios, com $R_{wp} = 14,32\%$ e $S = 1,23$ para a amostra pura e $R_{wp} = 18,16\%$ e $S = 1,38$. As análises térmicas de TGA e DTA mostraram que a amostra pura apresenta uma estabilidade térmica até 180°C e uma perda de massa de 80% entre 180°C e 332°C com primeiro evento endotérmico em $202,16^\circ\text{C}$. E para a amostra dopada os percentuais de perda de massa são mantidos, porém a amostra apresentou uma estabilidade térmica menor, 165°C com primeiro evento endotérmico em $193,49^\circ\text{C}$. As análises de DSC revelaram que a amostra pura sofre fusão em $206,49^\circ\text{C}$ e a amostra dopada em $196,02^\circ\text{C}$ e que não há nenhum evento térmico que caracterize uma transição de fase antes da fusão. O estudo de espalhamento Raman com altas temperaturas foi realizado em três regiões espectrais com elevação gradual da temperatura (40°C a 170°C). A primeira em 40 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , correspondente aos modos de vibração externa a segunda em 500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e a terceira em 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} que estão relacionadas aos modos de vibração interna. As medidas mostraram que houve um enfraquecimento nas ligações intermoleculares do cristal de β – alanina dopada com íons Ag^+ e que toda a dinâmica do estudo esta sendo descrita pelas duas bandas de menor energia dos modos de rede. Assim, os cristais possuem boa transparência e com estudos óticos podem ser aplicados na optica não linear.

Palavras chave: Cristais de β – alanina, Dopagem, Espectroscopia Raman, Temperatura

ABSTRACT

In this work a study on the influence of silver (Ag^+) in the crystal structure of the crystal β - alanine. The introduction of doping in a crystal lattice can change its physical properties and its growth habit. These changes in the structure can optimize the technological applications of these crystals. The crystals of β - alanine and pure β - alanine doped with silver ions (Ag^+) were grown by the method of slow evaporation of solvent resulting in good quality crystals. Characterization was carried measured by X-ray diffraction, thermogravimetry, differential thermal analysis, differential scanning calorimetry and Raman scattering at room temperature and at high temperatures. After twenty days of rest, we obtained the pure and doped crystal growth in a solution with pH 6.2 and 6.8. With the diffractogram of the pure and doped and analyzes the Rietveld method, it was found that at room temperature the β - pure Alanine and doped with Ag^+ crystallize in the space group of orthorhombic structure P, b, c, a (61) , α , β , $\gamma = 90^\circ$. The refinement of quality parameters were satisfactory, with $\text{RWP} = 14.32\%$ and $S = 1.23$ for the pure sample and $\text{RWP} = 18.16\%$ and $S = 1.38$. The thermal analysis DTA and TGA showed that pure sample has thermal stability to 180°C and a weight loss of 80% between 180°C and 332°C with first endothermic event at 202.16°C . And for the doped mass loss percentage is maintained, but the sample showed a lower thermal stability to 165°C first endothermic event at 193.49°C . DSC analysis revealed that pure sample undergoes fusion 206.49°C and 196.02°C in sample doped and that there is no thermal event that features a phase transition before melting. The Raman scattering study was conducted with temperatures in three spectral regions with gradually increasing temperature (40°C to 170°C). The first 40 cm^{-1} to 300 cm^{-1} , corresponding to modes of external vibration the second at 500 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} and the third at 2800 cm^{-1} and 3100 cm^{-1} que are related to the vibration modes internal. The measurements showed that there was a weakening of the intermolecular bonds in the crystal of β - alanine doped with Ag^+ ions, and that all the dynamic study is being described by two bands of lower power modes of the network once. Thus, the crystals have good transparency and optical studies can be applied in non-linear optics.

Keywords: β crystals - alanine, Doping, Raman spectroscopy, temperature

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Célula unitária do cristal de β – alanina.....	16
Fig 2. Espectrômetro S2 PUMA-CARROSSEL(EDXRF)	18
Fig 3. Focalização das amostras para realização das medidas de (EDXRF).....	19
Fig 4. Difratorômetro Rigaku Modelo: Miniflex II	20
Fig 5. Difratorômetro EMPYREAN com câmara de temperatura	21
Fig 6. Analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60	22
Fig 7. Analisador SHIMADZU modelo DSC 60	23
Fig 8. Espectrômetro Princeton TriVista 557	24
Fig 9. Esquema da análise da luz espalhada pela amostra	24
Fig 10. Forno resistivo de alumínio e controlador de temperatura	25
Fig 11. Cristal de β – alanina.....	26
Fig 12. Cristal de β – alanina dopada com prata	26
Fig 13. Picos de fluorescência de raios – x para a amostra de β – alanina dopada com Ag	27
Fig 14. Padrões de Difração de raios - X de Policristais para os cristais de β – alanina pura e dopada com Ag.	28
Fig 15. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da β – alanina pura refinada pelo método de Rietveld.....	29
Fig 16. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da β – alanina dopada com Ag refinada pelo método de Rietveld	30
Fig 17. Termogravimetria (TG) dos cristais de β – alanina pura e dopada	32
Fig 18. Análise térmica diferencial do cristal de β – Alanina pura e dopada.....	33
Fig 19. Calorimetria Exploratória Diferencial do cristal de β – Alanina pura e β – Alanina dopada com Ag^+	34
Fig 20. Parâmetro de rede “a” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com Ag^+ em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).....	36

Fig 21. Parâmetro de rede “b” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com Ag^+ em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).....	37
Fig 22. Parâmetro de rede “c” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com Ag^+ em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).....	38
Fig 23. Volume da célula unitária da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com Ag^+ em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).....	39
Fig 24. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de β – alanina pura.....	40
Fig 25. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de β – alanina dopada com Ag^+	41
Fig 26. Coeficiente de expansão volumétrica da fase ortorrômbica da amostra de β – alanina pura e dopada com Ag^+	41
Fig 27. Modo externo do cristal de β – alanina pura e β – alanina dopada com prata à temperatura e pressão ambiente na região de $40\text{-}300\text{ cm}^{-1}$	43
Fig 28. Sobreposição dos espectros Raman do cristal de β – alanina pura e dopada com Ag à temperatura e pressão ambiente na região espectral de $500\text{-}1450$	44
Fig 29. Sobreposição dos espectros Raman do cristal de β – alanina pura e dopada com Ag à temperatura e pressão ambiente na região espectral de $2875 - 3050\text{ cm}^{-1}$	45
Fig 30. Espectros Raman do cristal de β – alanina pura (a). Espectros Raman do cristal de β – alanina dopado com prata (b) para diversas temperaturas na região espectral entre 40 cm^{-1} e 300 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	48
Fig 31. Espectroscopia do cristal de β – Alanina pura na região espectral entre 50 cm^{-1} a 125 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	49
Fig 32. Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura na região espectral entre 40 cm^{-1} a 125 cm^{-1}	50
Fig 33. Fenômeno da próton transferência (molécula de 7-azaindole e H_2O)	52
Fig 34. Espectroscopia do cristal de β – Alanina dopada com Ag na região espectral entre 40 cm^{-1} a 130 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	53
Fig 35. Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopada com Ag na região espectral entre 40 cm^{-1} a 110 cm^{-1}	54

Fig 36. Espectroscopia do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia do cristal de β – alanina dopada com Ag (b) na região espectral entre 130 cm^{-1} a 250 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	57
Fig 37. Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopada com Ag (b) na região espectral entre 130 cm^{-1} a 240 cm^{-1}	58
Fig 38. Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina dopada com Ag (b) na região espectral entre 800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	60
Fig 39. Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopado com Ag (b) na região espectral entre 800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}	61
Fig 40. Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina dopada com Ag na região espectral entre 2850 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C	63
Fig 41. Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopado com Ag (b) na região espectral entre 2900 cm^{-1} a 3050 cm^{-1}	64
Fig 42. Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes)	74
Fig 43. . Físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do Prêmio Nobel 1930	75
Fig 44. Físico brasileiro Sergio Pereira da Silva Porto.	76
Fig 45. Propagação dos Fônons através de uma rede quadrada (deslocamentos de átomos muito exagerados).....	79
Fig 46. Estiramento simétrico	80
Fig 47. Estiramento assimétrico	80
Fig 48. <i>Scissoring</i>	81
Fig 49. <i>Wagging</i>	81
Fig 50. <i>Twisting</i>	81
Fig 51. <i>Rocking</i>	81
Fig 52. <i>Vibração do tipo torção</i>	81

Fig 53. Representação do fenômeno de difração realizado por uma onda ao passar por dois orifícios	82
Fig 54. Ilustração da reflexão de Bragg de um conjunto de planos paralelos.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Parâmetros de rede experimentais para as amostras pura e dopada e da literatura para o cristal de β – alanina.....	31
Tabela 01 - Parâmetros de rede experimentais do cristal de β – Alanina pura em função da temperatura.....	35
Tabela 03 - Parâmetros de rede experimentais do cristal de β – Alanina dopada com Ag^+ em função da temperatura	35
Tabela 04 – Identificação dos modos externos de vibração da beta alanina pura e dopada.....	46
Tabela 05 – Identificação dos modos internos de vibração da beta alanina pura e dopada ...	46
Tabela 06 – Frequência experimental dos modos de rede dos cristais de L- alanina e β – alanina à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	51
Tabela 07 – Parâmetros de ligação de hidrogênio na estrutura da beta-alanina e L-alanina.	52
Tabela 08 – Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	55
Tabela 09 - Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina dopada com Ag à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	55
Tabela 10 - Frequência experimental dos modos de rede para a região espectral entre 125 cm^{-1} a 300 cm^{-1} do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	59
Tabela 11 - Frequência experimental dos modos de rede para a região espectral entre 125 cm^{-1} a 300 cm^{-1} do cristal de beta alanina dopada com Ag à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	59
Tabela 12 - Frequência experimental dos modos internos do cristal de β – Alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	62
Tabela 13 - Frequência experimental dos modos internos do cristal de β – alanina dopado com Ag à temperaturas extremas, ω 40°C e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$	62

Tabela 14 - Frequência experimental dos modos internos na região espectral entre 2850 a 3050 cm^{-1} do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 65

Tabela 15 - Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina dopada com Ag à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ 65

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA
AGRADECIMENTOS
RESUMO
ABSTRACT
LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABELAS
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. ESTRUTURA DO CRISTAL	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1 Crescimento de cristais de beta alanina pura e dopada	17
3.2 Análise de fluorescência de raios – x (EDXRF).....	17
3.3 Análise de difração de raios-X (DRX)	20
3.4 Medidas de difração de raios – x com variação de temperatura	20
3.5 Análise térmica	21
3.6 Medidas de espalhamento Raman	23
3.7 Medidas de espalhamento Raman a altas temperaturas	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Crescimento dos cristais	25
4.2 Análise de fluorescência de raios – x (EDXRF).....	27
4.3 Análise de difração de raios-X a temperatura e pressão ambiente.....	28
4.4 Análise termogravimétrica TGA.....	31
4.5 Análise térmica diferencial DTA	32
4.6 Calorimetria exploratória diferencial DSC.....	33
4.7 Expansão Térmica.....	34
4.8 Espectroscopia Raman a temperatura ambiente e classificação dos modos normais de vibração do cristal de beta alanina pura e dopada	42
4.9 Região entre 40 cm ⁻¹ a 300 cm ⁻¹	42
4.10 Região entre 500 a 1500 cm ⁻¹	43
4.11 Região entre 2800 a 3100 cm ⁻¹	45

4.12 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA β – ALANINA PURA E β – ALANINA DOPADA COM Ag A ALTAS TEMPERATURAS	47
4.13 Regiões entre 40 cm^{-1} e 300 cm^{-1}	48
4.14 Regiões entre 500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}	59
4.15 Regiões entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}	63
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS	67
APÊNDICE A	
A 1. Espectroscopia Raman.....	73
A 2. Fônons	78
A 3. Tipo de vibrações e nomenclaturas.	80
APÊNDICE B	
B 1. Difração de raios – X.....	82
B 2. Refinamento Rietveld	83
APÊNDICE C	
C 1. Análises térmica	85

1. INTRODUÇÃO

A estrutura cristalina dos materiais fornece informações precisas sobre o desempenho e comportamento dos mesmos diante de intempéries, quando expostos na natureza (*corrosão, radiação, oxidação, fraturas... etc.*). Conhecer o tipo de ligação atômica, interações moleculares e forças que atuam nessas estruturas, é fundamental para pesquisas que visam possíveis aplicações tecnológicas na área de materiais. Desta forma, o estudo de materiais orgânicos e semi-orgânico, em especial aqueles formados por aminoácidos, tem sido o foco de muitas pesquisas e vem se destacando ao longo dos anos [1]

Dentre muitas famílias dos compostos orgânicos, os aminoácidos compõem apenas uma. Assim, aminoácidos são moléculas orgânicas que possuem pelo menos um grupamento amino e um grupo ácido carboxílico, ligados a hidrocarbonetos ou outras estruturas moleculares [2]. Os aminoácidos são as unidades básicas para a formação dos peptídeos (proteínas) e desempenham diversas atividades e processos metabólicos no corpo, como por exemplo: funções estruturais, contráteis, biocatalizadora e hormonais [3-4].

Além do mais, os mesmos não se restringem a apenas aplicações biológicas. Nas últimas décadas, cristais de aminoácidos tem sido objeto de aplicações tecnológicas tais como na geração de segundo harmônico para laser, em materiais ópticos não lineares, comunicação óptica, na optoeletrônica e no armazenamento de dados ópticos [5-8]. O cristal de KDP (fosfato monopotássico $[KH_2PO_4]$) é um material inorgânico e foi um dos primeiros a serem aplicados na óptica não linear (NLO). Mas infelizmente, apresenta algumas propriedades indesejáveis como: alto índice de refração, pouca resistência à deformação, baixa dureza e baixo ponto de fusão aproximadamente 235°C [9].

Por outro lado, cristais com composição orgânica possuem baixo índice de refração, facilidade de produção e baixo custo. Porém apresentam desvantagens como: baixo ponto de fusão e baixa resistência mecânica, uma vez que, as moléculas destes cristais se mantêm unidas por forças de Van der Waals, ou dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, que são interações relativamente fracas, que resultam em baixa estabilidade mecânica e térmica [10-14]. Assim, observada a vantagem e desvantagem dos cristais orgânicos e inorgânicos, nos últimos anos, tem-se estudado cristais semiorgânicos para possíveis aplicações na óptica não linear (ONL). Uma vez que, estes materiais são formados por moléculas orgânicas

ligadas a cátions ou ânions, que visa melhorar a dureza, estabilidade térmica, óptica, transparência e mecânica destes materiais [15-17].

Dos muitos aminoácidos estudados para aplicação na área de materiais encontra-se a β - alanina, uma vez que, dos aminoácidos é um dos membros mais simples, apresentando a mesma massa e peso molecular da α -alanina. A β - alanina é um aminoácido que ocorre naturalmente, em que o grupamento amino está ligado ao carbono beta da cadeia principal. O nome estabelecido pela IUPAC para a β - alanina é ácido propanóico 3-amino [18-19].

Além disso, a β - alanina é produzida através de três principais vias Biossintética: 1° - um produto de L-aspartato decarboxylato por micróbios do intestino, 2° - um subproduto da reação intercambiadas piruvato de L-alanina: 3° - um produto de desaminação e carboxilação do uracilo pirimidina. A β - alanina auxilia também na síntese da L-carnosina, um aminoácido que dá força para atletas como fisiculturistas e levantadores de peso, aumentando significativamente o nível de carnosina no sangue, e reduzindo níveis de ácido láctico no corpo durante o exercício físico [20].

Com a utilização de técnicas como a difração de raios-X, DSC, TG, DTA e espectroscopia Raman, diversos estudos foram realizados em cristais de β - alanina e Alanina, como por exemplo: o crescimento e a caracterização realizada em um monocristal de L- alanina complexada com cloreto de cádmium [21], o espalhamento Raman com altas pressões no cristal da L - alanina e β - alanina [22], a caracterização vibracional da β - alanina ácido oxálico [23], caracterização estrutural da β - alanina complexada com cloreto de zinco [24], o estudo de crescimento de cristais de β - alanina [25], a síntese e caracterização de cristais de β - alanina complexados com ácido clorídrico (2:1)[26], β - alanina ácido fosfórico (1:1)[27] e β -alanina ácido nítrico (1:1)[28].

Desta forma, diante das várias propriedades que cristais de aminoácidos tem apresentado ao longo de várias pesquisas, neste trabalho apresenta-se a caracterização estrutural por difração de raios - X e o estudo térmico vibracional por espectroscopia Raman a ambiente e com temperatura de cristais de beta alanina pura e dopada com prata, a fim de verificar e comparar a influência dos íons Ag^+ nas ligações e nos modos de vibração externa e interna do cristal de β - alanina.

2. ESTRUTURA DO CRISTAL

O cristal de β - alanina possui fórmula química molecular igual a $C_3H_7O_2N$ tendo sua estrutura cristalina composta de células unitárias ortorrômbica, de grupo espacial Pbc_a (61) $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, com os seguintes parâmetros de redes: $a = 9.882 \text{ \AA}$ $b = 13.807 \text{ \AA}$, $c = 6.086 \text{ \AA}$ e volume de 830.38 \AA^3 . [29]

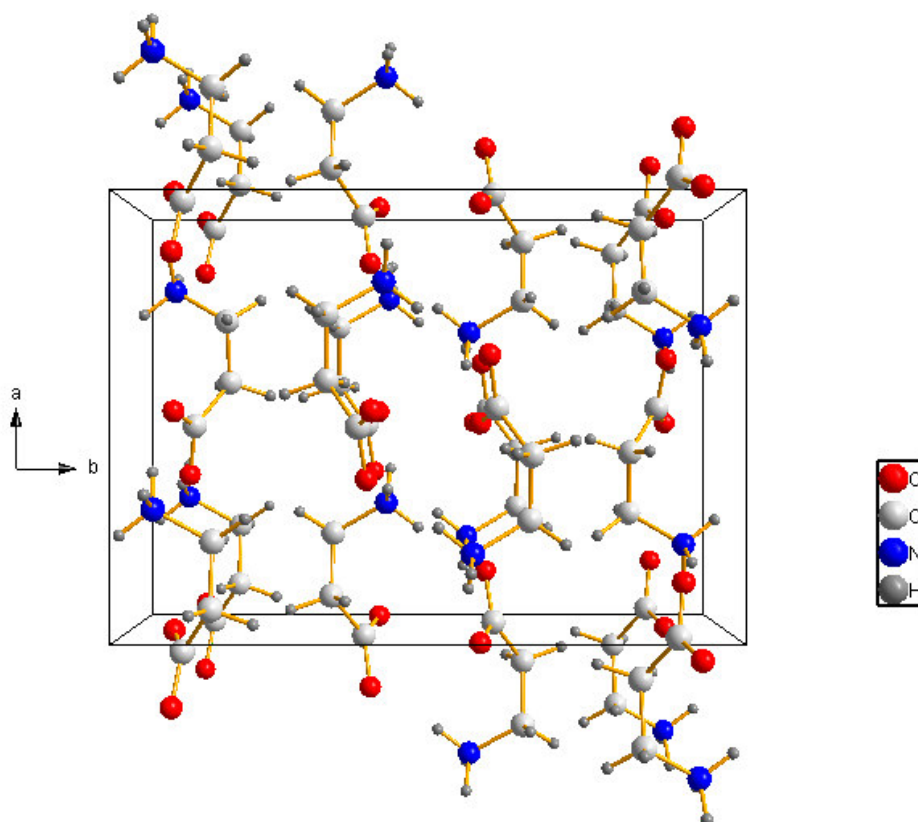


Figura 01: Célula unitária do cristal de β - alanina

Na Figura 01, observa-se a célula unitária do cristal de beta alanina na sua forma zwitteriônica, apresentando em uma das extremidades da molécula carga positiva provocada pela presença de um átomo de hidrogênio no grupamento amina (NH_3^+) e na outra, carga negativa formada após a liberação do hidrogênio ligado ao grupamento carbonila (COO^-). Com essas características, as moléculas podem formar ligações de hidrogênio, e essas ligações, compõe o processo de formação de cristais de aminoácidos, juntamente com interações eletrostáticas e forças de Van der Waals. [30-31]

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Crescimento dos cristais de beta alanina pura e dopada com prata.

O cristal de β – Alanina pura (Sigma-Aldrich 99%) foi obtido solubilizando 10g de β – Alanina em 40 ml de água sob constante agitação em um agitador magnético IKA modelo: RH basic 1, a uma temperatura constante de 40° C, durante 2 horas. Para a síntese do cristal de β – alanina dopado com nitrato de prata (AgNO_3), (Sigma-Aldrich 99%) realizou-se os seguintes procedimentos:

Primeiro: 10g de β – alanina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$) foi solubilizado em 40 ml de água sob constante agitação a uma temperatura constante de 40° C, durante 30 minutos.

Segundo: Após 30 minutos 0,500g de AgNO_3 (5%) foi adicionado a solução e deixado sob constante agitação durante 5 horas.

Após devidamente solubilizado, foram medidos os potenciais hidrogeniônico (pH) das soluções com o uso de um Phmetro HANNA, modelo HI 2221. As soluções foram filtradas com uso de papel filtro poroso (poros 28 micrometro) para a remoção de impurezas. Em seguida, as soluções foram armazenadas em um Becker de 100 ml cobertos com filme PVC com furos na superfície.

Por fim, a solução final foi levada para a sala de crescimento de monocristais que foi montada no laboratório de espectroscopia Raman na Universidade Federal do Maranhão, campus avançado de Imperatriz-MA, onde a temperatura foi mantida constante em 25 °C, para que a água evapore lentamente e provoque uma supersaturação e conseqüentemente o crescimento do cristal.

3.2 Análise de fluorescência de raios x - (EDXRF)

As análises de composição foram realizadas em um espectrômetro S2 PUMA-CARROSSEL (Figura 02) utilizando a técnica de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDXRF) de acordo com as seguintes configurações:

- Intervalo de detecção de Na a Am;
- Tubo de Raios X de 50W de potência (50 kV, 2 mA) e anodo de Pd;
- Trocador de filtros primários com 10 posições disponíveis;
- Trocador de Amostras tipo Carrossel com 12 posições;
- Possibilidade de análise em vácuo, Ar, N₂ ou He;
- Mascaras de colimador de 34, 28, 23, 18, 12, 8, e 3 mm de diâmetro;
- Vídeo câmera para análise pontual;
- Detector XFlash Silicon Drift Detector com resolução <135 eV para Mn K α e 100.000 cps, com sistema de refrigeração tipo Peltier (sem necessidade de nitrogênio líquido).



Figura 02: Espectrômetro S2 PUMA-CARROSSEL (EDXRF).
Fonte: Bruker do Brasil LTDA

Foi utilizado o método de análise pontual direta com a ferramenta COMMANDER do Spectra. Elements. Nesta ferramenta com auxílio do vídeo câmera (Figura 03), a amostra foi focalizada e foi realizada a varredura de energia no intervalo de 0,5 a 38,5 keV com máscara de colimador de 3 mm de diâmetro. As varreduras foram realizadas de acordo com as seguintes condições:

- Para identificação de Ag: 50 kV e 1000 μ A com filtro de Cu de 250 μ m de espessura e tempo de aquisição de 200s.



Figura 03: Focalização das amostras para realização das medidas de (EDXRF)

Fonte: Bruker do Brasil LTDA

3.3 Análise de difração de raios-X (ambiente)

Para a realização da análise de difração de raios-X (DRX), os cristais foram pulverizados e colocados em um porta amostra de vidro. O aparelho utilizado para realização das medidas foi um Difratorômetro Rigaku Modelo: Miniflex II (Figura 04), empregando radiação Cu K α 1 ($\lambda = 1,5418$ angstrom) e com passos de $0,02^\circ$ e 2 segundos de aquisição por passo, no intervalo de 2θ de 5 a 60° para confirmar a formação da fase do material e os parâmetros de rede. Logo após, com o auxílio do programa GSAS as medidas foram refinadas através do método Rietveld.



Figura 04: Difratorômetro Rigaku Modelo: Miniflex II

3.4 Medidas de difração de raios-X (DRX) com Variação de temperatura

As análises foram feitas em um difratômetro da *marca PANalytical, modelo EMPYREAN* com câmara de alta temperatura *Anton Paar* modelo TTK-450, (Figura 05). Utilizando a geometria de reflexão Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$) e trabalhando a $40KV/40mA$, que possui um monocromador de grafite pirolítico. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de $10-42^\circ$ (2θ) com passo angular de 0.02° (2θ) e tempo de 2s por passo.



Figura 05: Difratorômetro EMPYREAN com câmara de temperatura

3.5 Análise térmica

As medidas de análise térmica de DTA e TGA nos cristais de β - alanina pura e β - alanina dopada com prata foram realizadas no laboratório de análises térmicas da Universidade Federal do Maranhão, campus avançado de Imperatriz-MA, em um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60 (Figura 06), utilizando um cadinho de alumina de acordo com as seguintes condições:

Amostra 01: β - alanina pura

- 1- Razão de aquecimento: 5°C/min
- 2- Atmosfera: Nitrogênio
- 3- Fluxo de gás: 100 mL/min
- 4- Faixa de temperatura: 5 a 500 °C.
- 5- Massa da amostra: 2,043 mg

Amostra 02: β - alanina dopada com prata

- 1- Razão de aquecimento: 5° C/min
- 2- Atmosfera: Nitrogênio
- 3- Fluxo de gás: 100 mL/min
- 4- Faixa de temperatura: 5 a 500 °C.
- 5- Massa da amostra: 2,097 mg



Figura 06: Analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60

Também foram realizadas medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nos cristais de β - alanina pura e β - alanina dopada com prata, no mesmo laboratório, em um analisador da Shimadzu modelo DSC 60 apresentado na Figura 07, utilizando um cadinho de alumina de acordo com as seguintes condições:

Amostra 01: β - alanina pura

- 6- Razão de aquecimento: 5°C/min
- 7- Atmosfera: Nitrogênio
- 8- Fluxo de gás: 100 mL/min
- 9- Faixa de temperatura: 5 a 500 °C.
- 10- Massa da amostra: 2,020 mg.

Amostra 02: β - alanina dopada com prata

- 6- Razão de aquecimento: 5° C/min
- 7- Atmosfera: Nitrogênio
- 8- Fluxo de gás: 100 mL/min
- 9- Faixa de temperatura: 5 a 500 °C.
- 10- Massa da amostra: 2,070 mg.



Figura 07: Analisador SHIMADZU modelo DSC 60

3.6 Medidas de espalhamento Raman

A Figura 08 apresenta um espectrômetro triplo da Princeton Instruments modelo Trivista 557 equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado por termoeletricidade e um laser de íons hélio-neônio operando na faixa de 632,8 nm como fonte de excitação, que foram utilizados para realização das medidas de espectroscopia Raman com fendas ajustadas para obter uma resolução espectral igual a 2 cm⁻¹.



Figura 08: Espectrômetro Princeton TriVista 557 utilizado para as medidas de espalhamento Raman.

O modo subtrativo (Figura 09) do equipamento da Princeton operou da seguinte forma: quando a luz espalhada pela amostra entra pela fenda S_1 ocorre sua separação pela grade de difração G_1 . A fenda $S_{1,2}$ espalha parte desta luz e seleciona exclusivamente uma faixa espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade G_2 recombina a luz espalhada que atravessou a fenda $S_{1,2}$ e a focaliza na fenda S_2 , produzindo luz policromática limitada ao intervalo espectral selecionado previamente. E a radiação no detector é distribuída pela grade G_3 . A fenda $S_{1,2}$ no modo subtrativo, comumente encontra-se aberta, permitindo assim, a passagem da faixa espectral em estudo. Por outro lado, a fenda S_2 é muito estreita de modo que a luz difusa possa ser rejeitada.

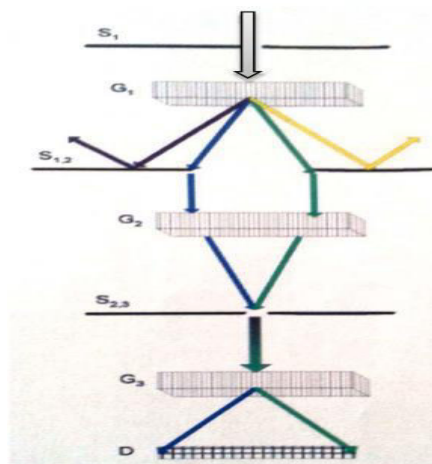


Figura 09: Esquema da análise da luz espalhada pela amostra.

O aparelho possui um sistema triplo que aperfeiçoa a qualidade da luz espalhada, detectando uma radiação de ótima qualidade. O espectrômetro apresenta capacidade de rejeição da radiação difusa, possibilitando a obtenção de espectros próximos a 5 cm^{-1} da linha de espalhamento Rayleigh. E ainda pode ser programado para medir espectros a partir de 5 cm^{-1} , dependendo da escolha das grades e fendas e com o uso de colimadores, pode-se melhorar a qualidade espectral do aparelho.

3.7 Medidas de espalhamento Raman a altas temperaturas

Para a realização de medidas de espalhamento Raman a altas temperaturas foi utilizado um forno resistivo (Figura 10) acoplado ao espectrômetro TriVista. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 40 e 170 °C, utilizando um controlador de temperatura digital marca: Lake Shore modelo: 335 com precisão estável de 0,1 °C apresentado na Figura 07



Figura 10: Forno resistivo de alumínio e controlador de temperatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Crescimento dos cristais

A Figura 11 apresenta cristais de β – alanina pura de dimensões $23 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ com pH 6.2 e a figura 12, cristais de β – Alanina dopado com prata com dimensões $21 \text{ mm} \times 16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ e pH 6.8, crescidos após um período de 20 dias no interior da solução pelo método de evaporação lenta. O cristal de β – alanina pura apresentou

dimensões uniformes, porém com baixa transparência, enquanto o cristal dopado com prata teve aspectos diferentes como: maior transparência, mudança na coloração, e dimensões não uniformes. Essas mudanças principalmente no quesito transparência podem estar relacionadas com a estrutura eletrônica da prata, uma vez que a mesma apresenta apenas um elétron desemparelhado disponível para transitar (d^9) tendo em vista que materiais com muitos elétrons livres são opacos, pois estas partículas absorvem a energia eletromagnética da luz. [32]



Figura 11: Cristal de β – alanina pura

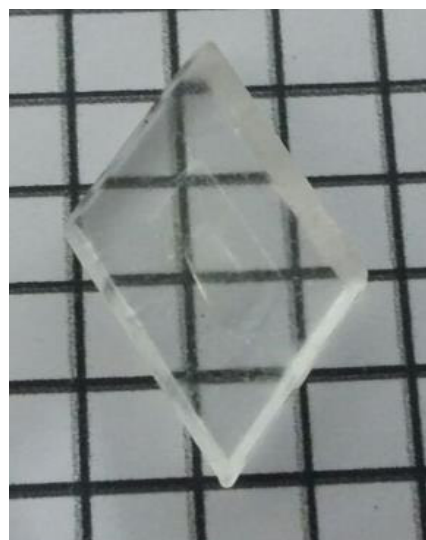


Figura 12: Cristal de β – alanina dopada com prata

4.2 Análise de fluorescência de raios x - (EDXRF)

A figura 13 apresenta a medida de fluorescência de raios-x para a amostra pura e dopada com prata, os picos de Ag em $K\alpha$ e $K\beta$ foram identificados constatando a presença desse elemento no material . A intensidade do ruído esta alta pelo fato de as linhas alfa e beta da Ag estarem muito próximas das linhas do anodo do tubo, sendo necessario o uso do filtro de Cu para a medida, o que reduz muito a intensidade.

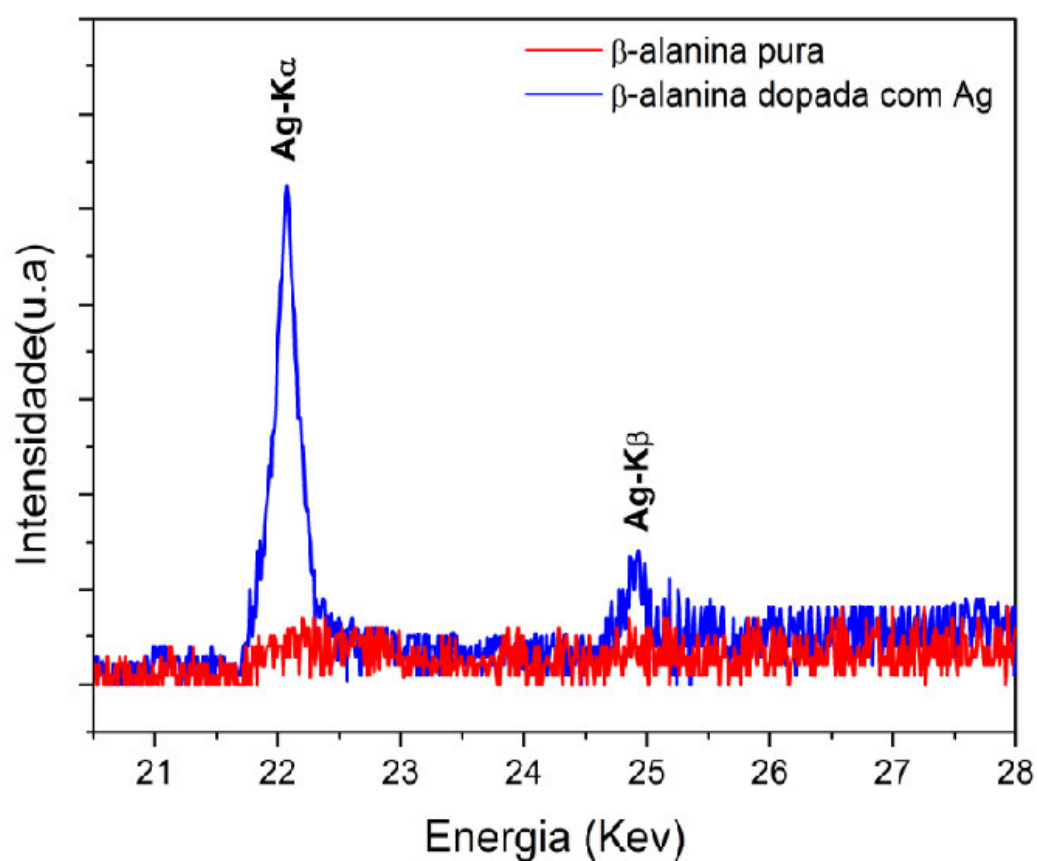


Figura 13: Picos de fluorescência de raios – x para a amostra de β – alanina pura e dopada com Ag

4.3 Análise de difração de raios-X a temperatura e pressão ambiente

A Figura 14 apresenta os padrões de difração de raios X de pó dos dois cristais, puro e dopado. Os gráficos estão superpostos, e à primeira vista podemos ver que houve alterações nas intensidades e posições dos picos. Podemos ver claramente o deslocamento angular sofrido pelo cristal dopado.

O pico do difratograma do cristal dopado sofre deslocamento para ângulos menores, indicando que o cristal dopado possui parâmetros de rede maiores devido à expansão da célula unitária pela entrada dos íons Ag^+ .

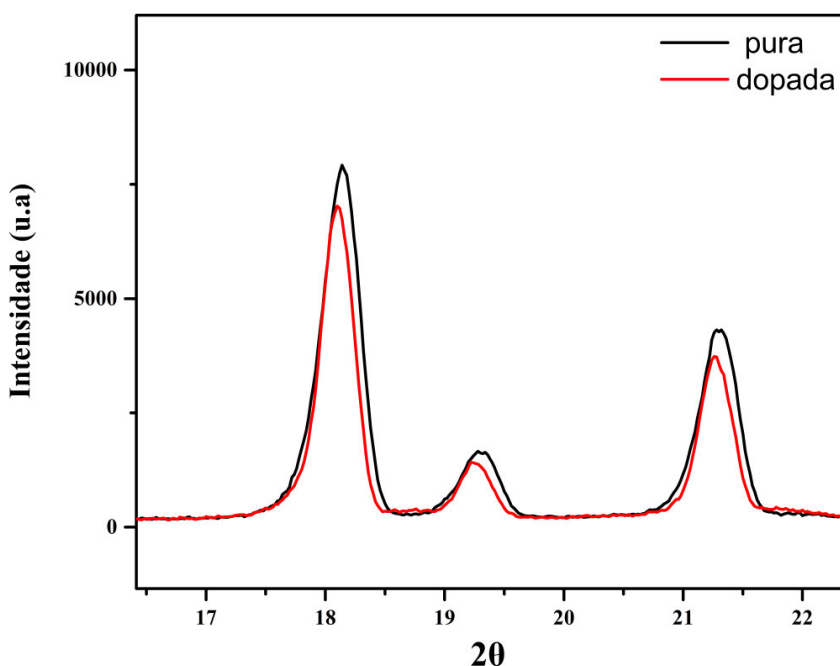


Figura 14: Padrões de Difração de raios - X de Policristais para os cristais de β – alanina pura e dopada com prata

A Figura 15 e 16 apresenta a análise de raios-X e o Refinamento Rietveld feita no cristal de β – alanina pura e β – alanina dopada com prata. Os parâmetros de rede encontrados na literatura para β – alanina são: $a = 9.882 \text{ \AA}$, $b = 13.807 \text{ \AA}$, $c = 6.086 \text{ \AA}$, com geometria ortorrômbica e volume igual a 830.38 \AA^3 , grupo espacial Pbc_21 , $\alpha, \beta, \gamma =$

90 e já comentado na estrutura do cristal. O refinamento Rietveld da estrutura cristalina do material foi realizado para ajustar os valores calculados com os valores observados.

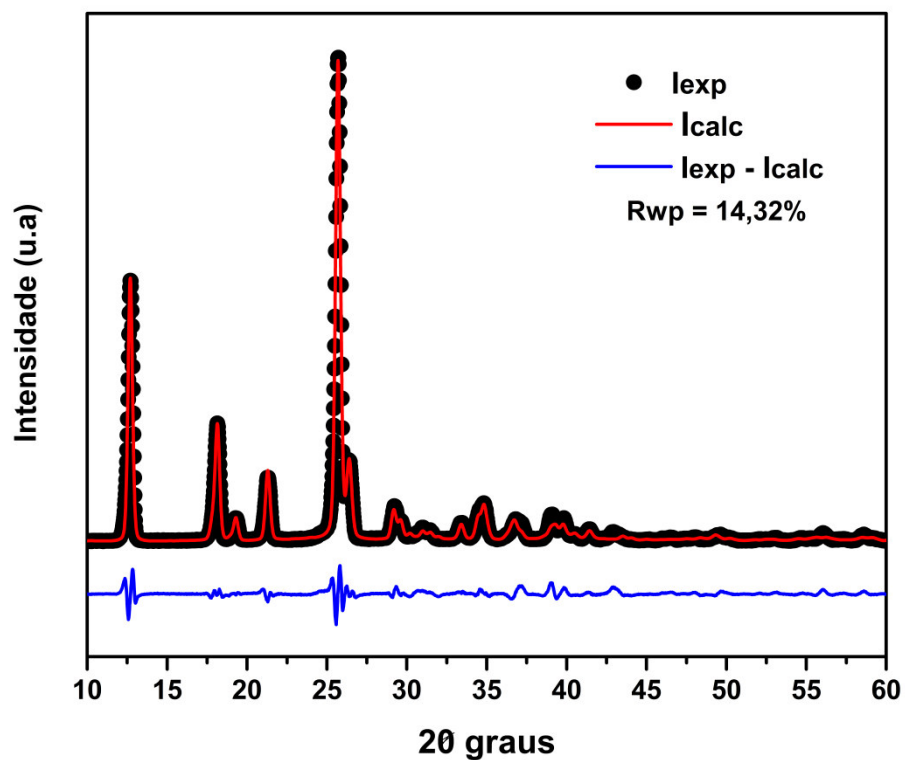


Figura 15: Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da β – alanina pura refinada pelo método de Rietveld.

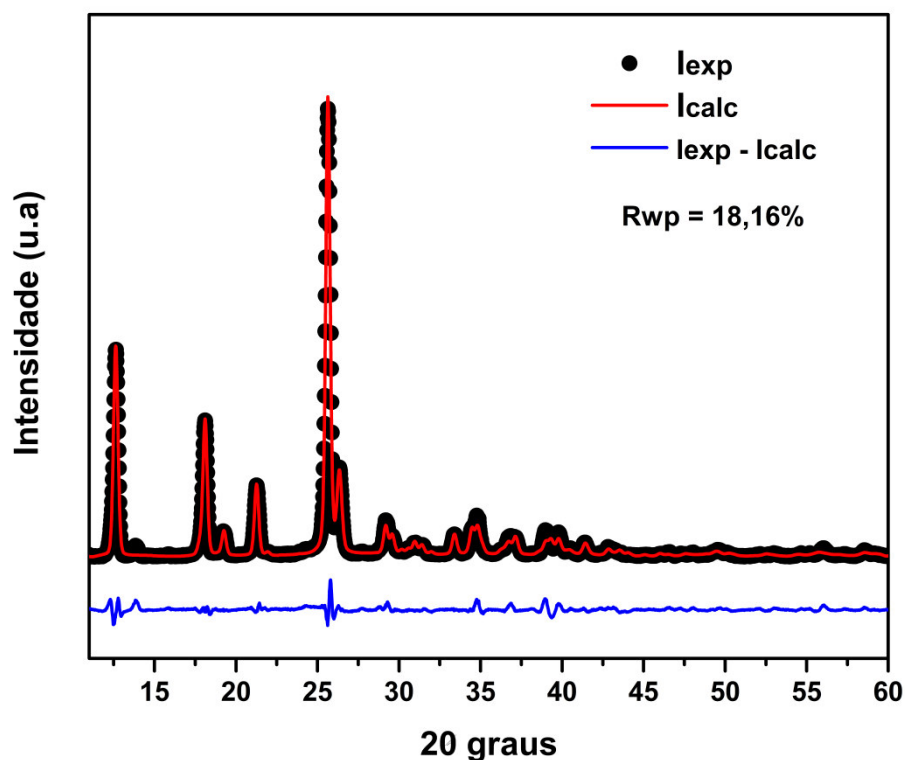


Figura 16: Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da β – alanina dopada com prata refinada pelo método de Rietveld.

Os parâmetros de rede refinados foram: amostra pura $a = 9,850 (5) \text{ \AA}$, $b = 13,794 (6) \text{ \AA}$, $c = 6,079 (9) \text{ \AA}$, volume = $826,07 \text{ \AA}^3$ e $S = 1,23$. Amostra dopada: $a = 9,885 (4) \text{ \AA}$, $b = 13,812 (3) \text{ \AA}$, $c = 6,095 (4) \text{ \AA}$, volume: $832,26 \text{ \AA}^3$ e $S = 1,38$. O índice de confiabilidade Rwp é originado da função minimização e normalizado pelas intensidades observadas. Este índice avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual calculada e observada ponto a ponto [33].

No estudo realizado por este trabalho, foram alcançados valores de Rwp para a amostra pura igual a 14,32% e para a amostra dopada 18,16%. A Tabela 01 apresenta os parâmetros de rede obtidos na literatura para o cristal de β – alanina e os valores dos parâmetros de rede experimentais para a amostra pura e dopada com prata.

Tabela 01 – Parâmetros de rede experimentais para amostra pura, dopada e da literatura para o cristal de β – alanina.

Parâmetro	Experimental β – alanina pura	Experimental β – alanina Ag ⁺	Referência [29]
a(Å)	9,850 (5) Å	9,885 (4) Å	9,882 Å
b(Å)	13,794 (3) Å	13,812 (3) Å	13,807 Å
c(Å)	6,079 (4) Å	6,095 (4) Å	6,086 Å
V(Å ³)	826,07 Å ³	832,26 Å ³	830,38 Å ³

A partir da análise da tabela 01 observa-se que a amostra dopada com prata apresenta uma maior expansão nos seus parâmetros a, b e c quando comparado com a amostra pura e com os dados da literatura, apresentando assim uma variação de volume $\Delta V(\text{Å}^3)$ igual a 2 Å³, quando comparado com os dados da referência para o cristal de β – alanina e uma variação de 6 Å³ para a amostra pura.

4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 17, 18 e 19, apresentam as análises de TGA, DTA e DSC dos cristais de β – alanina pura e dopada com prata. Para a curva TGA (Figura 17) verifica-se que o cristal de β – alanina pura apresenta estabilidade térmica até 180°C, além disso, pode ser observado o primeiro evento relacionado com a decomposição térmica do material. Neste evento, visualiza-se uma perda de massa de 80% entre 180 °C e 332°C. Para a amostra dopada os percentuais de perda de massa são similares, porém a amostra apresentou uma estabilidade térmica menor, 165°C.

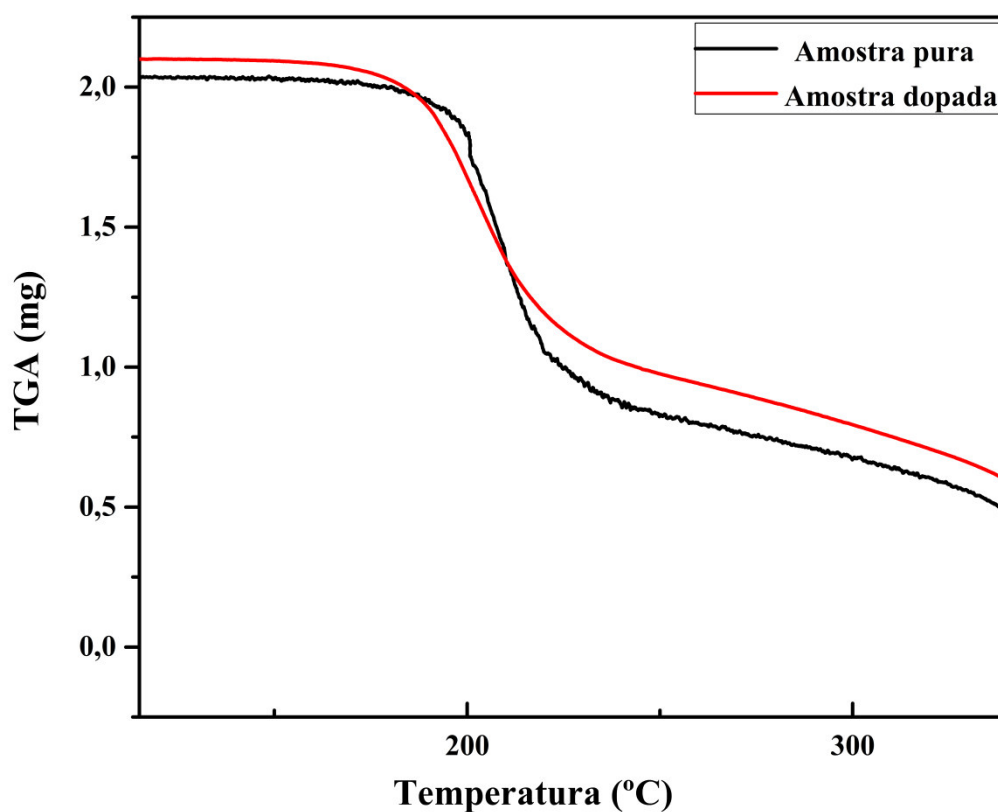


Figura 17. Termogravimetria (TG) dos cristais de β – alanina pura e dopada.

4.5 Análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 18 apresenta a análise de DTA da amostra de beta alanina pura e beta alanina dopada com prata. Na curva DTA, para a amostra pura, pode ser observado um evento endotérmico com pico em 202 °C que esta relacionada à perda de massa e decomposição do material. Para a amostra dopada, este mesmo evento ocorre com pico em torno da temperatura de 193 °C, ficando evidente a diminuição da estabilidade térmica do material pela introdução do dopante na rede cristalina. Comparativamente, a L- alanina um isômero de posição da β – alanina, apresenta uma maior estabilidade térmica com pico endotérmico em 297 °C correspondente à fusão e decomposição deste material. [34]

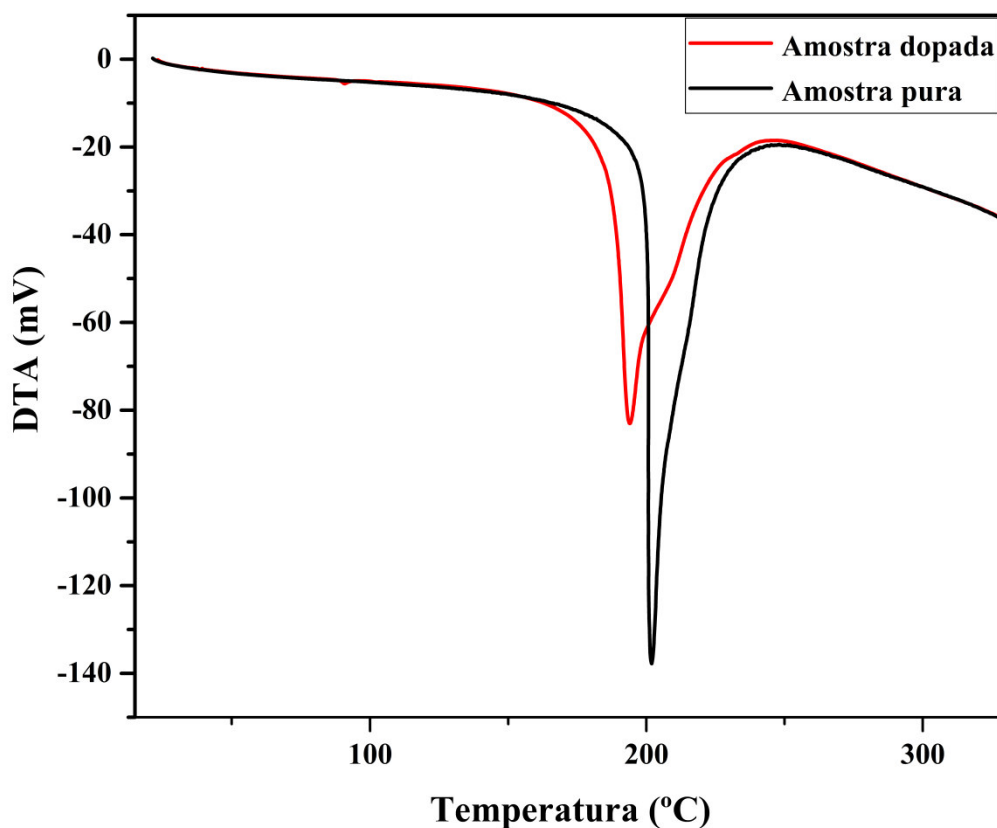


Figura: 18. Análise térmica diferencial do cristal de β – Alanina pura e dopada.

4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 19 apresenta a análise de DSC da amostra pura e dopada. Na curva DSC para a amostra pura, pode ser observado um evento endotérmico com decaimento energético com início em 190 °C e pico em 206 °C. Para a amostra dopada com prata, o primeiro decaimento energético tem seu início em 170°C e pico endotérmico em 196 °C. A partir da análise da curva DSC citada, podemos perceber a diminuição da estabilidade térmica do material dopado em 20 °C para a fase inicial do decaimento energético e 10 °C para o ponto de fusão.

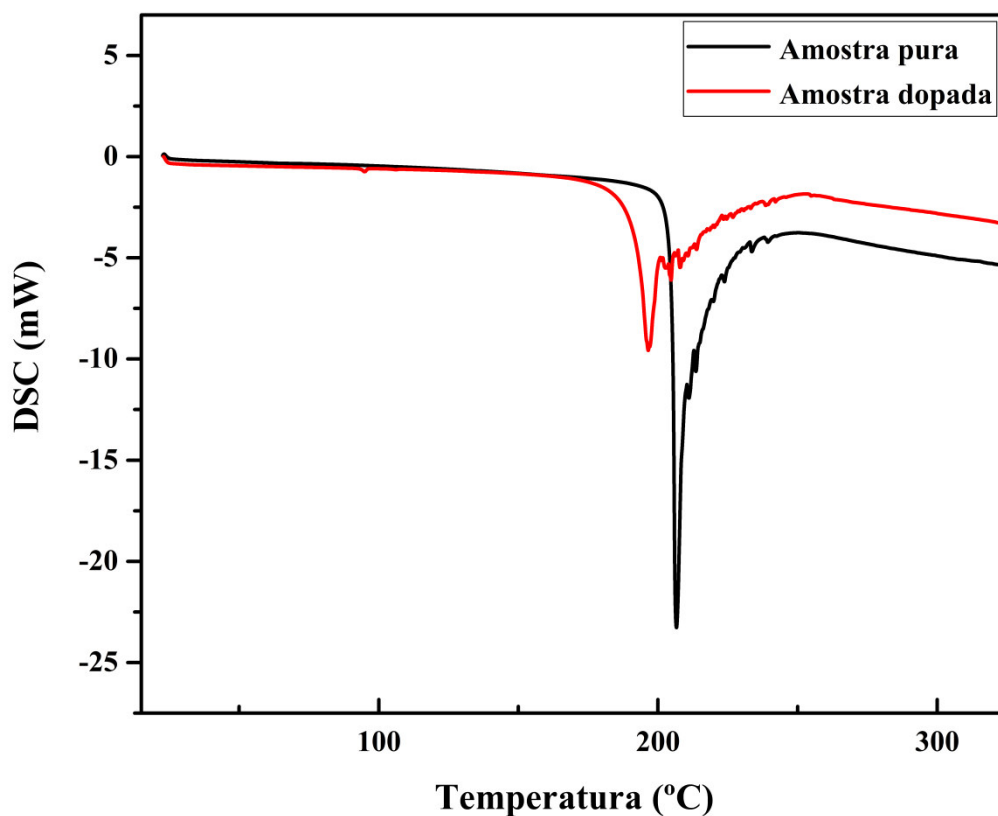


Figura 19: Calorimetria Exploratória Diferencial do cristal de β – Alanina pura e β – Alanina dopada com prata.

4.7 Expansão Térmica

A maioria dos materiais orgânicos e semiorgânicos submetidos a expansões térmicas apresentam comportamento anisotrópica, isso ocorre, quando as propriedades mecânicas de um material são diferentes em diferentes direções devido a baixas simetrias [35]. Para analisar a estabilidade térmica da β – Alanina pura e dopada com prata foram feitas medidas de Difração de Raios – X entre 30°C e 120°C com intervalos de 10°C, que posteriormente foram refinados pelo método de Rietveld e então foi possível estudar a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura conforme apresentado na Tabela 02 e 03 abaixo.

Tabela 02 - Parâmetros de rede experimentais do cristal de β – Alanina pura em função da temperatura.

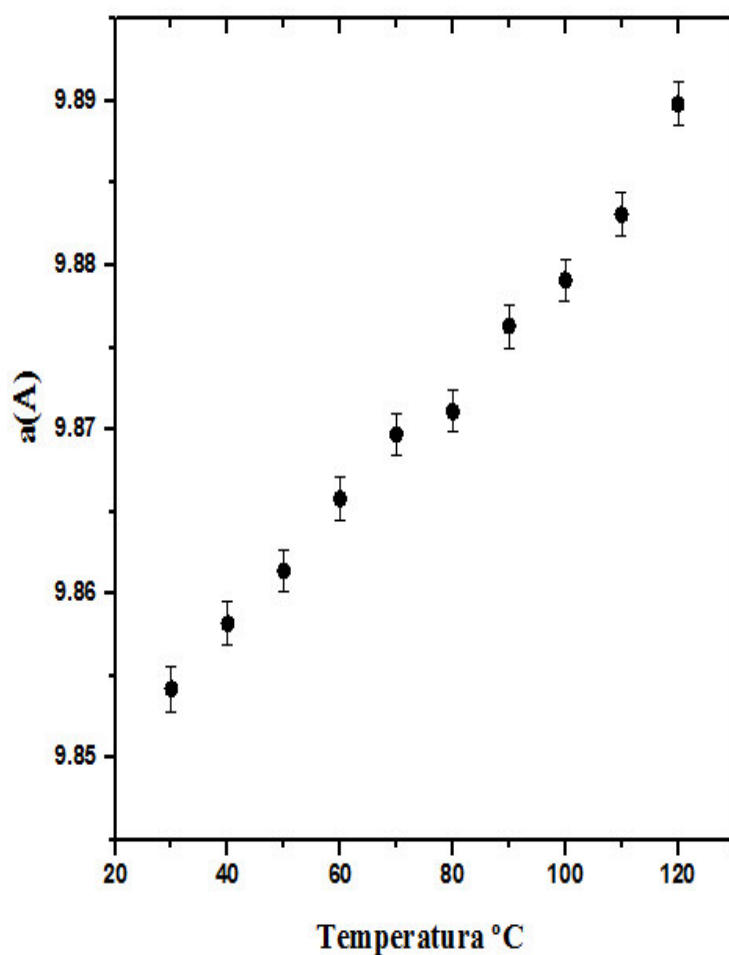
Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c(Å)	V(Å ³)
30	9,854(2)	13,800(3)	6,092(2)	828,4(8)
40	9,858(2)	13,809(6)	6,095(5)	829,8(2)
50	9,861(4)	13,813(6)	6,098(7)	830,7(7)
60	9,865(8)	13,818(6)	6,103(6)	832,1(1)
70	9,869(7)	13,824(7)	6,107(4)	833,3(2)
80	9,871(1)	13,837(4)	6,112(3)	834,8(8)
90	9,876(3)	13,846(8)	6,121(2)	837,1(0)
100	9,879(1)	13,859(6)	6,127(1)	838,9(2)
110	9,883(1)	13,866(4)	6,133(5)	840,5(5)
120	9,889(8)	13,869(9)	6,141(4)	842,4(1)

Tabela 03 - Parâmetros de rede experimentais do cristal de β – Alanina dopada com Ag⁺ em função da temperatura.

Temperatura (°C)	a (Å)	b (Å)	c(Å)	V(Å ³)
30	9,896(3)	13,831(2)	6,095(4)	834,3(2)
40	9,907(6)	13,843(3)	6,098(1)	836,3(7)
50	9,912(2)	13,855(2)	6,100(4)	837,8(1)
60	9,920(3)	13,866(5)	6,105(3)	839,8(4)
70	9,928(5)	13,878(3)	6,112(4)	842,2(3)
80	9,933(4)	13,883(4)	6,120(2)	844,0(3)
90	9,941(2)	13,893(2)	6,128(5)	846,4(3)
100	9,949(3)	13,903(6)	6,133(1)	848,3(9)
110	9,950(4)	13,910(4)	6,139(3)	849,7(6)
120	9,957(2)	13,919(6)	6,147(4)	852,0(3)

As figuras (20,21 e 22 a e b) apresentam o efeito da dilatação térmica com o aumento da temperatura, para a amostra pura e dopada com prata. Para ambas as amostras o parâmetro “C” é o que sofre maior efeito da dilatação térmica, e o “A” o menor. A figura 23 apresenta a dilatação volumétrica da β – Alanina pura e dopada em função da temperatura, foi observado que a amostra dopada apresentou uma expansão volumétrica superior à amostra pura indicando a entrada do cátion Ag^+ na estrutura da célula unitária do cristal, reforçando os resultados apresentados nas medidas de raios-X ambiente, fluorescência e nas análises térmicas (DSC, TG e DTA).

(a)



(b)

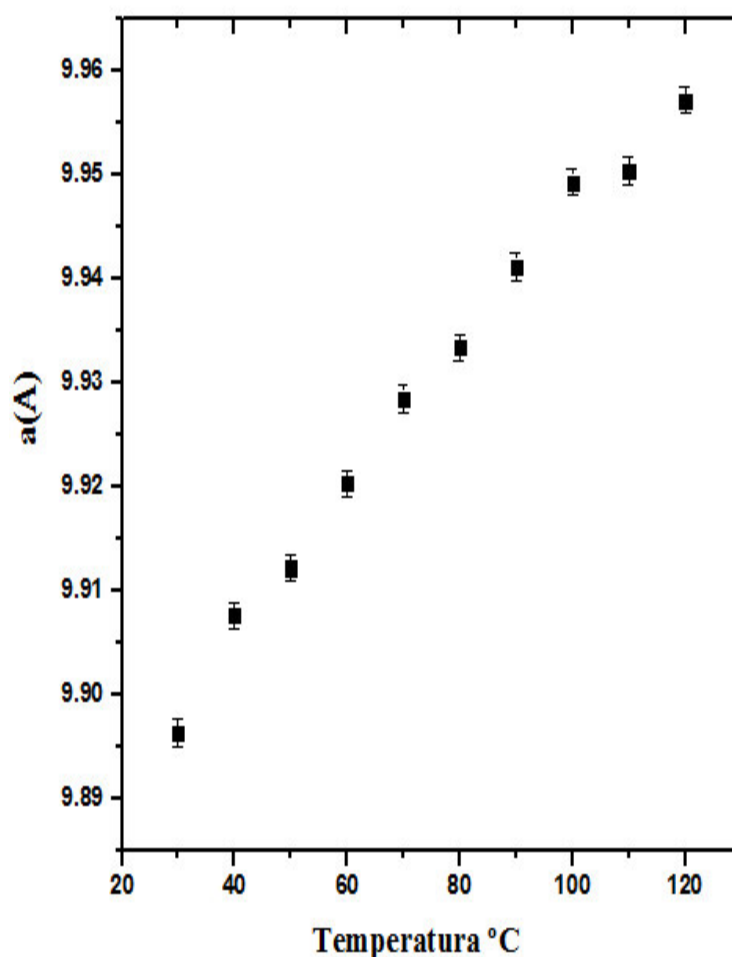


Figura 20: Parâmetro de rede “a” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com prata em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

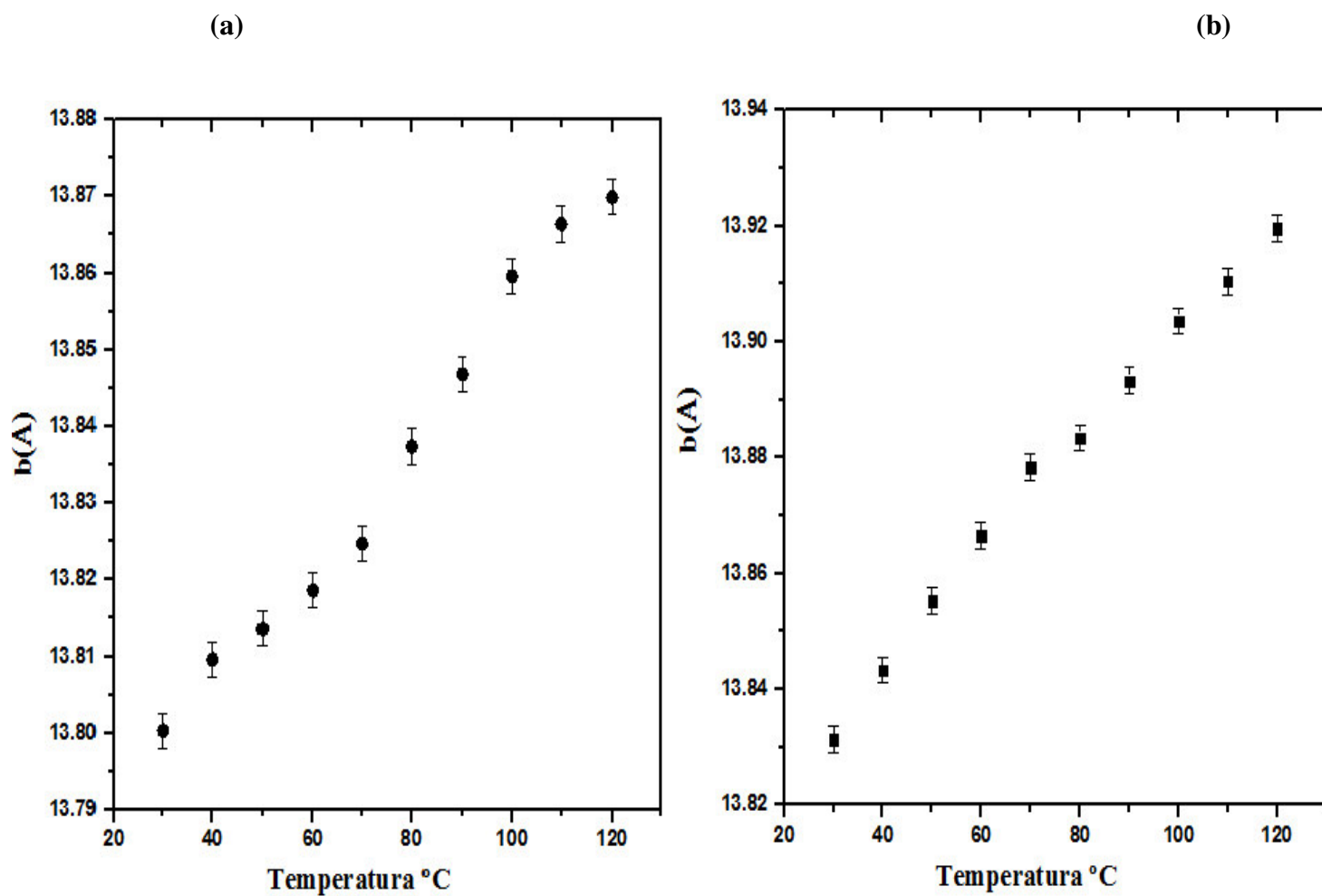


Figura 21: Parâmetro de rede “b” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com prata em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

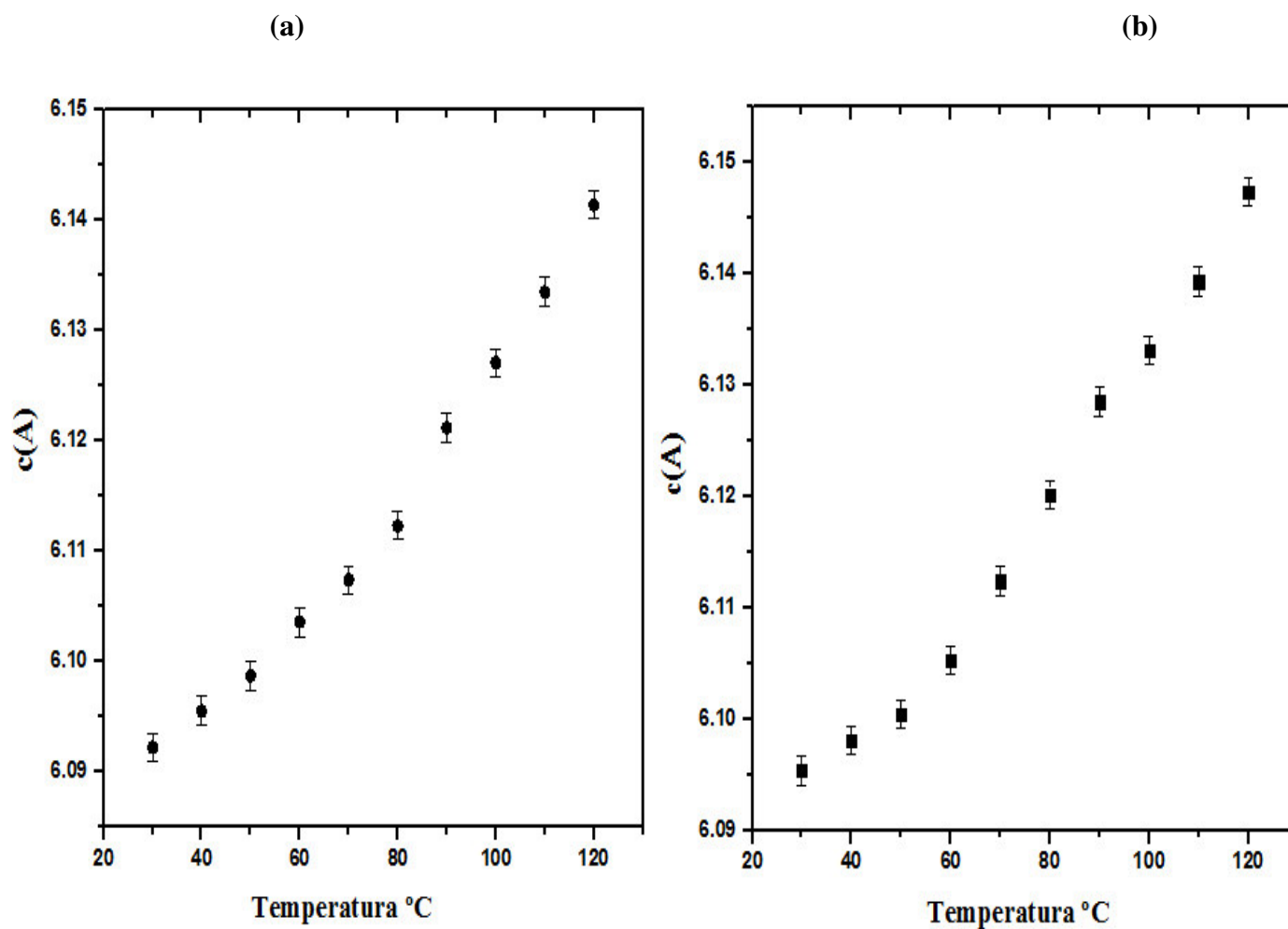


Figura 22: Parâmetro de rede “c” da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com prata em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

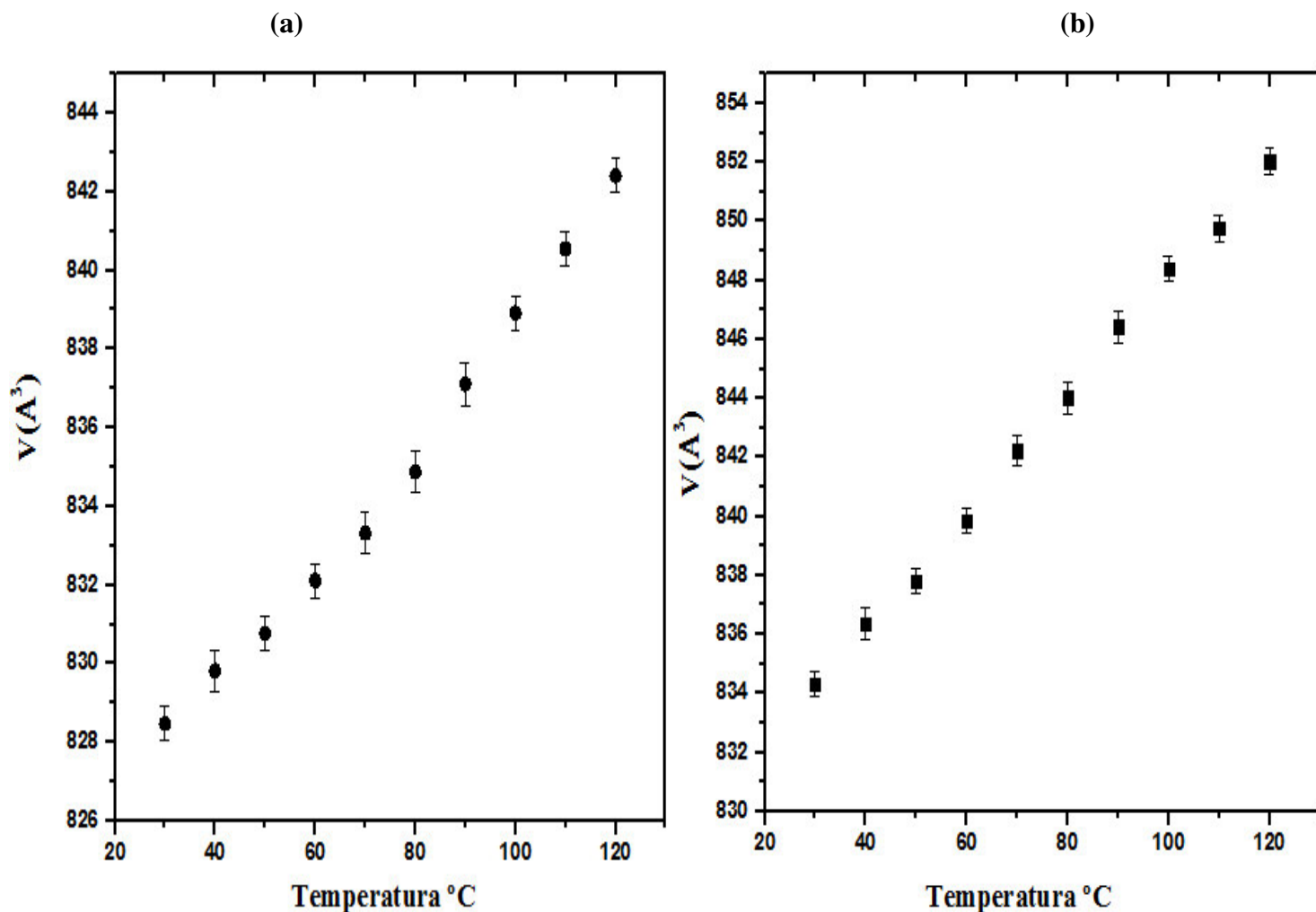


Figura 23: Volume da célula unitária da β – alanina pura em (a) e β – alanina dopada com prata em (b) obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

A partir da obtenção dos parâmetros de rede da β – alanina pura e β – alanina dopada com prata em função da temperatura, foram possíveis estimar os coeficientes de expansão térmica das amostras usando as seguintes equações:

$$\alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dT} \right)$$

$$\alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left(\frac{db}{dT} \right)$$

$$\alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{dT} \right)$$

A estimativa é definida a partir dos 10 valores obtidos para os parâmetros de rede da fase ortorrômbica, logo, tem-se o coeficiente de expansão térmica para essa fase. As figuras 24 e 25 apresentam os coeficientes de expansão térmica ao longo das três direções cristalográficas. Para a amostra pura os valores foram: eixo cristalográfico **a** = $3,74 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, **b** = $6,28 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, **c** = $8,79 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ amostra dopada com Ag, **a** = $6,43 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, **b** = $7,40 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, **c** = $8,95 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A figura 26 apresenta o coeficiente de expansão volumétrica com os seguintes valores: para a amostra pura: $1,88 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, e para a amostra dopada: $2,37 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ valores que estão de acordo com os coeficientes volumétricos para aminoácidos ortorrômbicos da referência [36]. Desta forma a partir dos valores apresentados, evidencia-se que o eixo cristalográfico “**a**” da amostra dopada com íons Ag^+ apresenta um coeficiente de expansão térmica duas vezes maior quando comparada com o mesmo eixo da amostra pura. Já os demais eixos (**b** e **c**), também se observa um aumento, mas não tão expressivo como no eixo “**a**”.

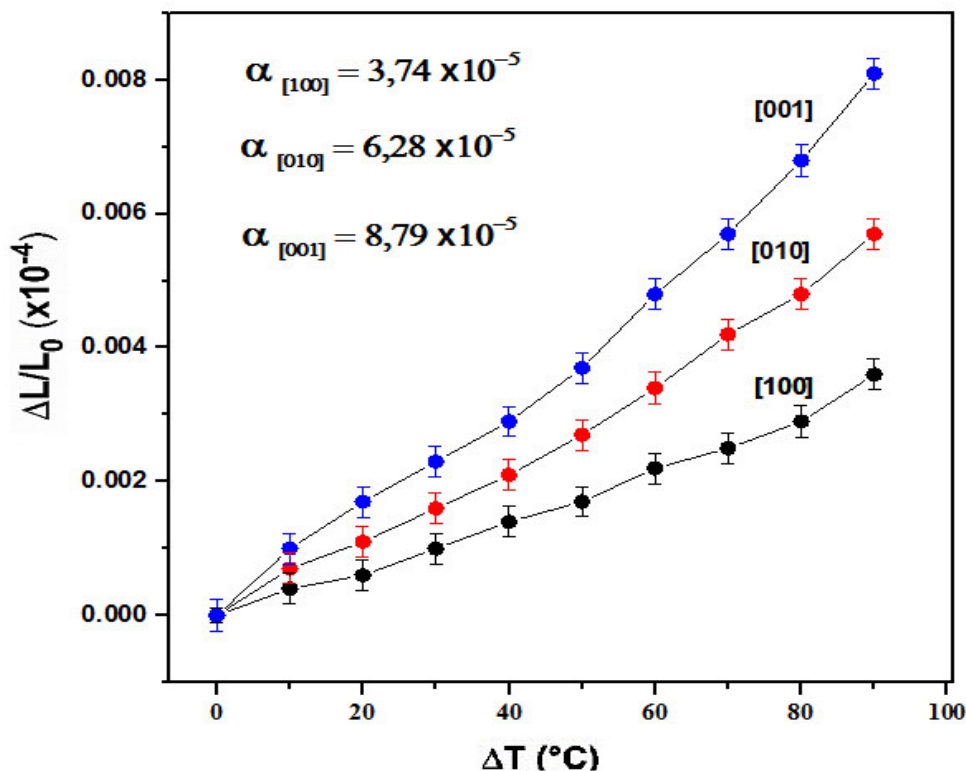


Figura 24: Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de β – alanina pura

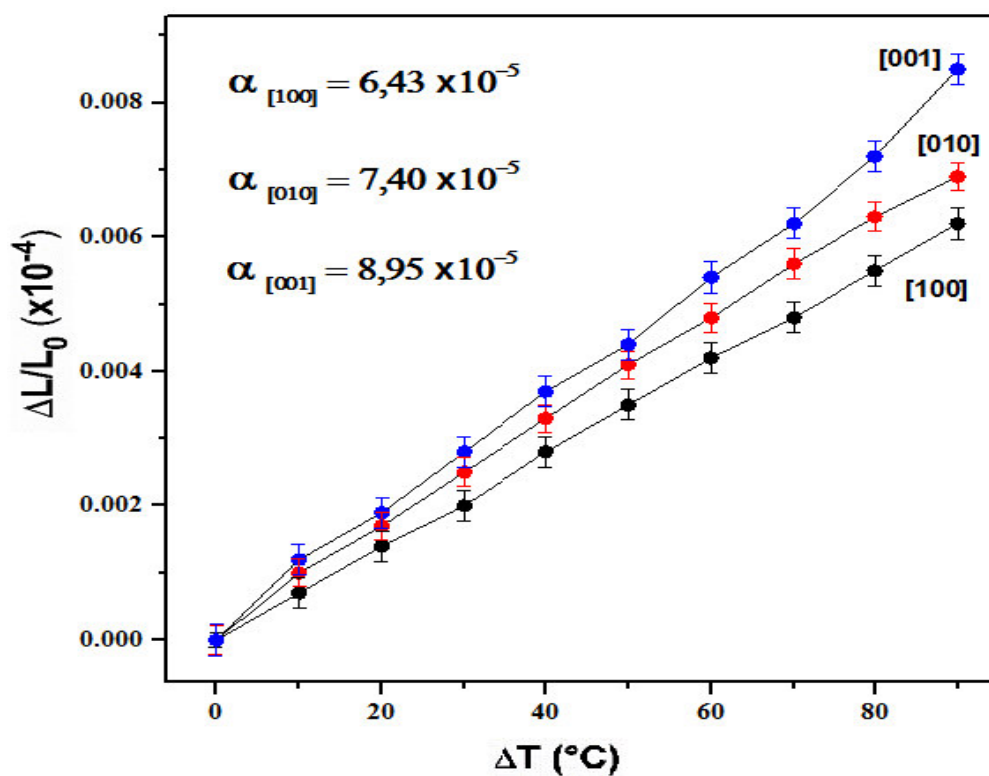


Figura 25: Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de β – alanina dopada com prata

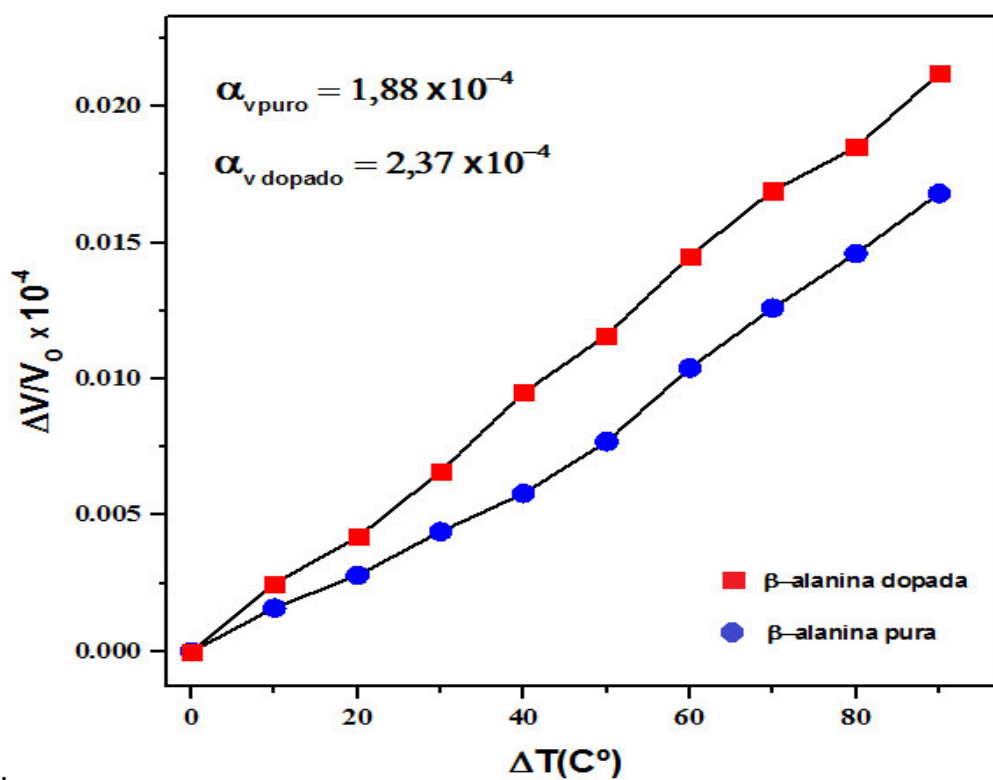


Figura 26: Coeficiente de expansão volumétrica da fase ortorrômbica da amostra de β – alanina pura e dopada com prata.

4.8 Espectroscopia Raman a temperatura ambiente e classificação dos modos normais de vibração do cristal de beta alanina pura e dopada com prata.

Para compreender as ligações químicas e os modos de vibração no material, esperamos encontrar bandas que correspondam aos modos normais de estiramento para CH₂, C = O, COO, NH₃ e outros. Desta forma, espectros Raman da amostra pura e dopada a temperatura ambiente e altas temperaturas, foram registrados e são apresentados nas Figuras 27 a 29. Os modos vibracionais das amostras foram interpretados com o auxílio de trabalhos anteriores sobre espectros da β – alanina, e seus complexos. As vibrações e frequências de vários grupos funcionais são apresentadas na tabela 04 e 05.

4.9 Região entre 40 cm⁻¹ e 300 cm⁻¹

A (figura 27) apresenta a região compreendida entre 33 cm⁻¹ até 250 cm⁻¹ é citada na literatura como modos externos ou modos da rede, as bandas que surgem nesta faixa espectral são provenientes da rede cristalina como um todo [37]. Assim, neste trabalho consideraremos como modos externos as bandas com frequência inferior a 250 cm⁻¹. Embora cristais com ligações de hidrogénio, tal como aminoácidos, as vibrações da rede pode ser encontrada em regiões de frequência mais elevada, e, pelo contrário, as vibrações de baixa energia, tais como intramoleculares e dobras de Grupos CCN também podem ter frequências cerca de 40-150 cm⁻¹[9].

Assim as bandas de média e baixa intensidade apresentadas na Figura 27 em 56 cm⁻¹, 66 cm⁻¹, 93 cm⁻¹, 112 cm⁻¹, 148 cm⁻¹, 159 cm⁻¹, 169 cm⁻¹, 199 cm⁻¹ e 225 cm⁻¹ para a amostra pura e as bandas em 50 cm⁻¹, 60 cm⁻¹, 87 cm⁻¹, 106 cm⁻¹, 144 cm⁻¹, 154 cm⁻¹, 163 cm⁻¹, 196 cm⁻¹ e 221 cm⁻¹ para a amostra dopada, foram atribuídas como modos externos ou modos de rede.

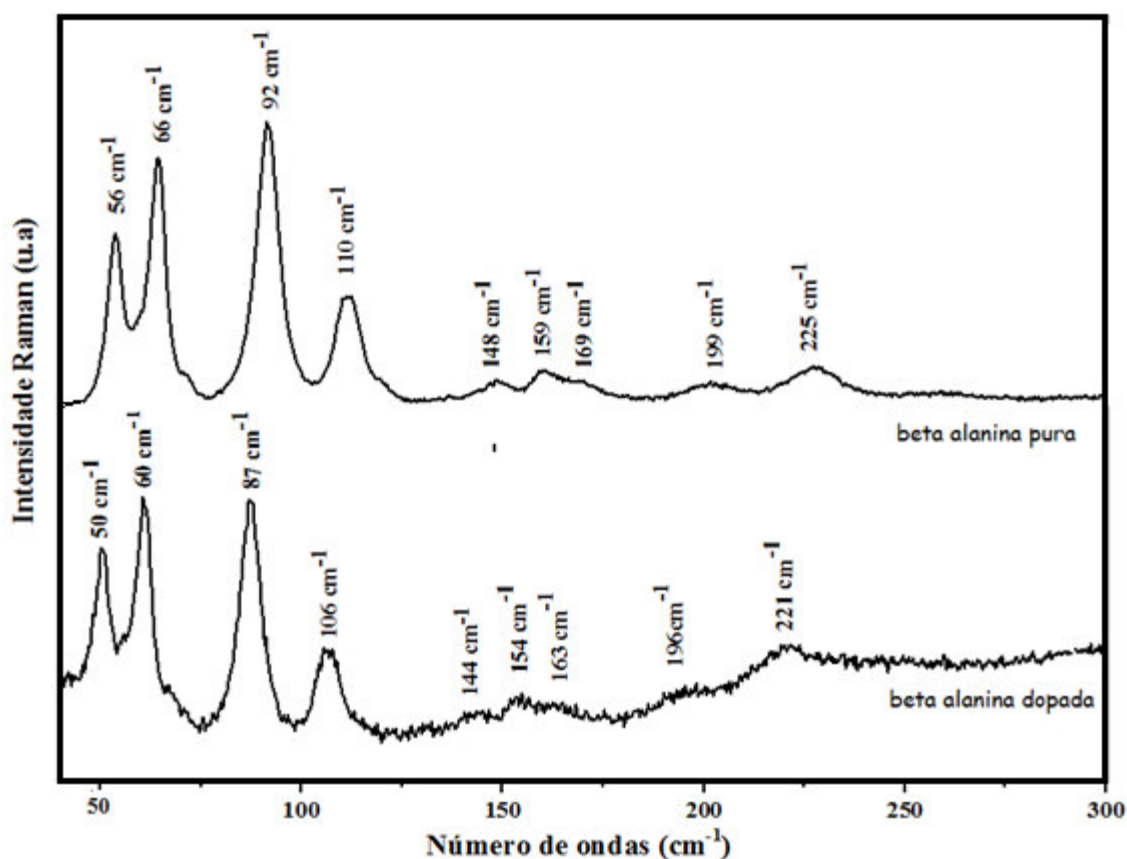


Figura 27: Modo externo do cristal de β – alanina pura e β – alanina dopada com prata à temperatura e pressão ambiente na região de 40-300 cm^{-1}

No intervalo de 40 a 300 cm^{-1} , observa-se que as frequências de vibrações nos modos externos da β – alanina dopada com prata, mudam para valores de menores números de onda, cerca de 5 cm^{-1} em relação a amostra de β – alanina pura, sendo uma forte indicação da entrada dos íons de prata na estrutura do cristal e conseqüentemente enfraquecendo as interações intermoleculares do material, reforçando o resultado visto na difração de raio-X ambiente e com temperatura e nas análises de TG, DTA e DSC.

4.10 Região entre 500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}

As bandas de baixa e média intensidade demonstradas na Figura 28 referente à amostra pura na faixa de 543 cm^{-1} e 598 cm^{-1} , pode ser atribuída a um *wagging* do grupo carboxílico COO e em 661 cm^{-1} a um *bending* do grupo COO e em 708 cm^{-1} a um *rocking* do grupo CH₂. A banda de alta intensidade observada em 856 cm^{-1} corresponde ao modo

de vibração do tipo *stretching* do esqueleto C-COO em 896 cm^{-1} e 947 cm^{-1} , ao *rocking* do CH_2 e em 1002 e 1069 cm^{-1} ao *rocking* do grupo NH_3 [17].

As bandas de baixa intensidade em torno de 1141 cm^{-1} são atribuídas a um *stretching* do grupo $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, e as bandas em 1275 cm^{-1} e 1302 cm^{-1} a um *twisting* do CH_2 . Na região de 1342 cm^{-1} , observa-se uma banda de media intensidade que corresponde a um *wagging* do CH_2 e em 1397 cm^{-1} e 1412 cm^{-1} a um *stretching* do grupo COO. Já as bandas no intervalo de 1437 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} a 1476 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração do tipo *bending* do CH_2 . [38] A Figura 28 apresenta os espectros Raman da β – alanina pura e β – alanina dopada com Ag, na região espectral de 500 a 1450 cm^{-1} a temperatura ambiente e analisando os espectros observam-se pequenas mudanças com a introdução da prata e as mais visíveis são:

- Deslocamento da maioria das bandas para números de ondas menores.
- Desaparecimento de algumas bandas de menores intensidades.
- Diminuição na intensidade e alargamento das bandas da amostra dopada com prata

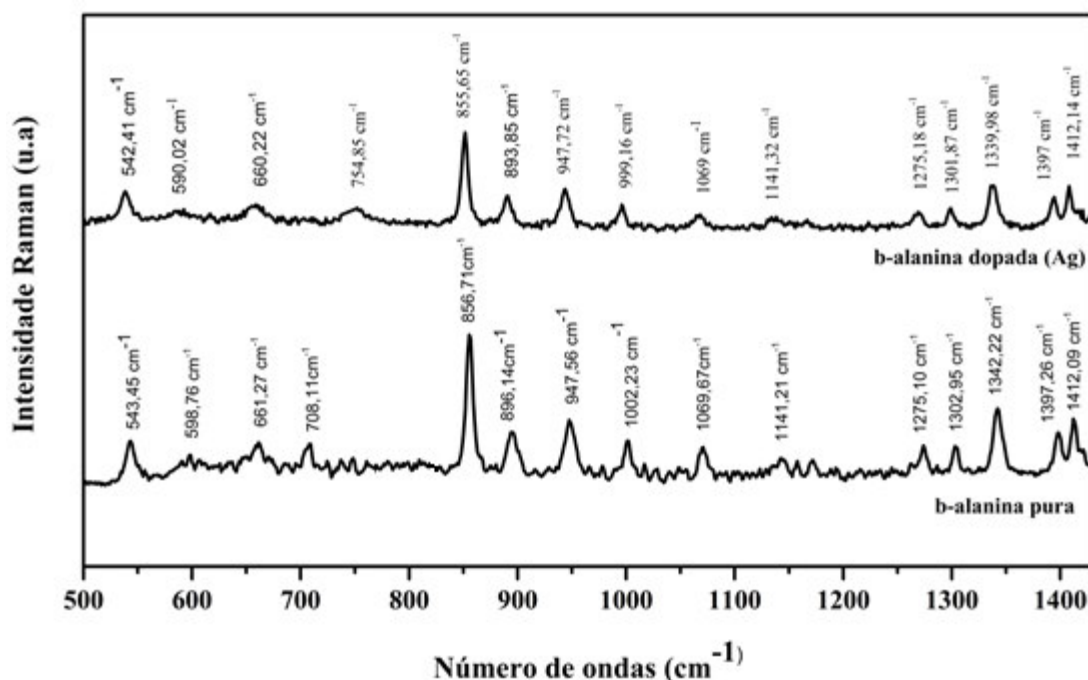


Figura 28: Sobreposição dos espectros Raman do cristal de β – alanina pura e dopada com prata à temperatura e pressão ambiente na região espectral de 500 - 1450 .

4.11 Região entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}

A Figura 29 apresenta a região de alta frequência dos espectros Raman da amostra pura e foram identificadas quatro bandas na região entre 2916 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} , 2981 cm^{-1} e 3015 cm^{-1} correspondente aos modos simétricos e assimétricos do tipo *stretching* CH_2 . No cristal de alanina, essas bandas foram identificadas em 2897 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2991 cm^{-1} e 3011 cm^{-1} e foram assinaladas para o *stretching* do grupo CH_3 [38-39, 25]. Foram encontradas pequenas mudanças nos espectros da amostra dopada nos modo internos como: diminuição de intensidade e alargamento das bandas.

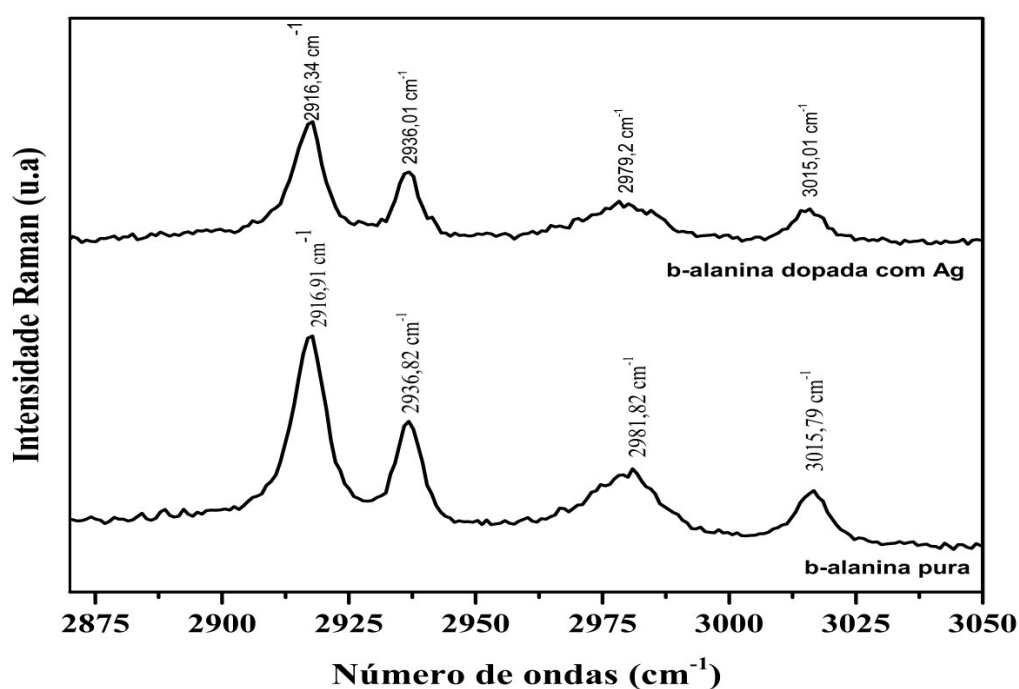


Figura 29: Sobreposição dos espectros Raman do cristal de β – alanina pura e dopada com prata à temperatura e pressão ambiente na região espectral de 2875 - 3050 cm^{-1} .

Tabela 04 – Identificação dos modos externos de vibração da beta alanina pura e dopada.

Número de ondas (cm ⁻¹) β – alanina pura	Número de ondas (cm ⁻¹) β – alanina dopada Ag ⁺	Atribuições
56 cm ⁻¹	50 cm ⁻¹	Modo externo
66 cm ⁻¹	60 cm ⁻¹	Modo externo
92 cm ⁻¹	87 cm ⁻¹	Modo externo
110 cm ⁻¹	106 cm ⁻¹	Modo externo
148 cm ⁻¹	144 cm ⁻¹	Modo externo
159 cm ⁻¹	154 cm ⁻¹	Modo externo
169 cm ⁻¹	163 cm ⁻¹	Modo externo
199 cm ⁻¹	196 cm ⁻¹	Modo externo
225 cm ⁻¹	221 cm ⁻¹	Modo externo

Tabela 05 – Identificação dos modos internos de vibração da beta alanina pura e dopada.

Número de ondas (cm ⁻¹) β – alanina pura	Número de ondas (cm ⁻¹) β – alanina dopada Ag ⁺	Atribuições
543 cm ⁻¹	542 cm ⁻¹	<i>Wagging</i> COO
598 cm ⁻¹	590 cm ⁻¹	<i>Wagging</i> COO
661 cm ⁻¹	660 cm ⁻¹	<i>Bending</i> COO
708 cm ⁻¹	754 cm ⁻¹	<i>Rocking</i> do CH ₂
856 cm ⁻¹	855 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> do esqueleto C-COO
896 cm ⁻¹	893 cm ⁻¹	<i>Rocking</i> do CH ₂
947 cm ⁻¹	947 cm ⁻¹	<i>Rocking</i> do CH ₂
1002 cm ⁻¹	999 cm ⁻¹	<i>Rocking</i> do NH ₃
1069 cm ⁻¹	1069 cm ⁻¹	<i>Rocking</i> do NH ₃
1141 cm ⁻¹	1141 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> do grupo CH ₂ – CH ₂
1275 cm ⁻¹	1275 cm ⁻¹	<i>Twisting</i> do CH ₂

1302 cm ⁻¹	1301 cm ⁻¹	<i>Twisting</i> do CH ₂
1342 cm ⁻¹	1339 cm ⁻¹	<i>Wagging</i> do CH ₂
1397 cm ⁻¹	1397 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> do grupo COO
1412 cm ⁻¹	1412 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> do grupo COO
1437 cm ⁻¹	1437 cm ⁻¹	<i>Bending</i> do CH ₂ ..
1456 cm ⁻¹	1453 cm ⁻¹	<i>Bending</i> do CH ₂ ..
1476 cm ⁻¹	1473 cm ⁻¹	<i>Bending</i> do CH ₂ ..
2916 cm ⁻¹	2916 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> CH ₂
2936 cm ⁻¹	2936 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> CH ₂
2981 cm ⁻¹	2979 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> CH ₂
3015 cm ⁻¹	3015 cm ⁻¹	<i>Stretching</i> CH ₂

4.12 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA β - ALANINA PURA E β - ALANINA DOPADA COM PRATA A ALTAS TEMPERATURAS.

As medidas de espalhamento Raman no cristal de β - alanina pura e dopada com prata submetida a altas temperaturas são apresentados nesta seção. Variações de temperatura são capazes de produzir alterações espectrais. O comportamento comum é o alargamento das linhas com o aumento da temperatura, acompanhado de deslocamentos espectrais das linhas Raman na direção de baixa frequência. [40]

O decréscimo é maior para fônons com frequências menores. O acréscimo de temperatura aumenta os espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica e também mudam a amplitude de vibração, produzindo mudanças nas larguras de linha, nas frequências Raman, no número de ocupação e na vida média dos fônons e consequentemente nas intensidades de espalhamento [37].

Desta forma os gráficos abaixo foram produzidos a partir do ajuste dos espectros Raman de cada amostra e o comportamento dos modos com a temperatura é discutido e os coeficientes dos ajustes lineares da frequência em função da temperatura são apresentados.

4.13 Regiões entre 40 cm^{-1} e 300 cm^{-1}

A Figura 30 (a) - (b), 31 e 34, apresenta os espectros Raman do cristal de β – Alanina pura e β – alanina dopada com prata, no intervalo de 40 cm^{-1} a 300 cm^{-1} para temperatura na faixa de 40 °C a 170 °C . Nesse intervalo os modos de vibração podem ser classificados como modos de rede, ou seja, consequência da movimentação de toda a rede cristalina. Assim, nessa região, estas bandas se relacionam aos modos de vibração envolvendo as ligações de hidrogênio, que são diretamente influenciadas pela introdução de impurezas na rede cristalina dos cristais.

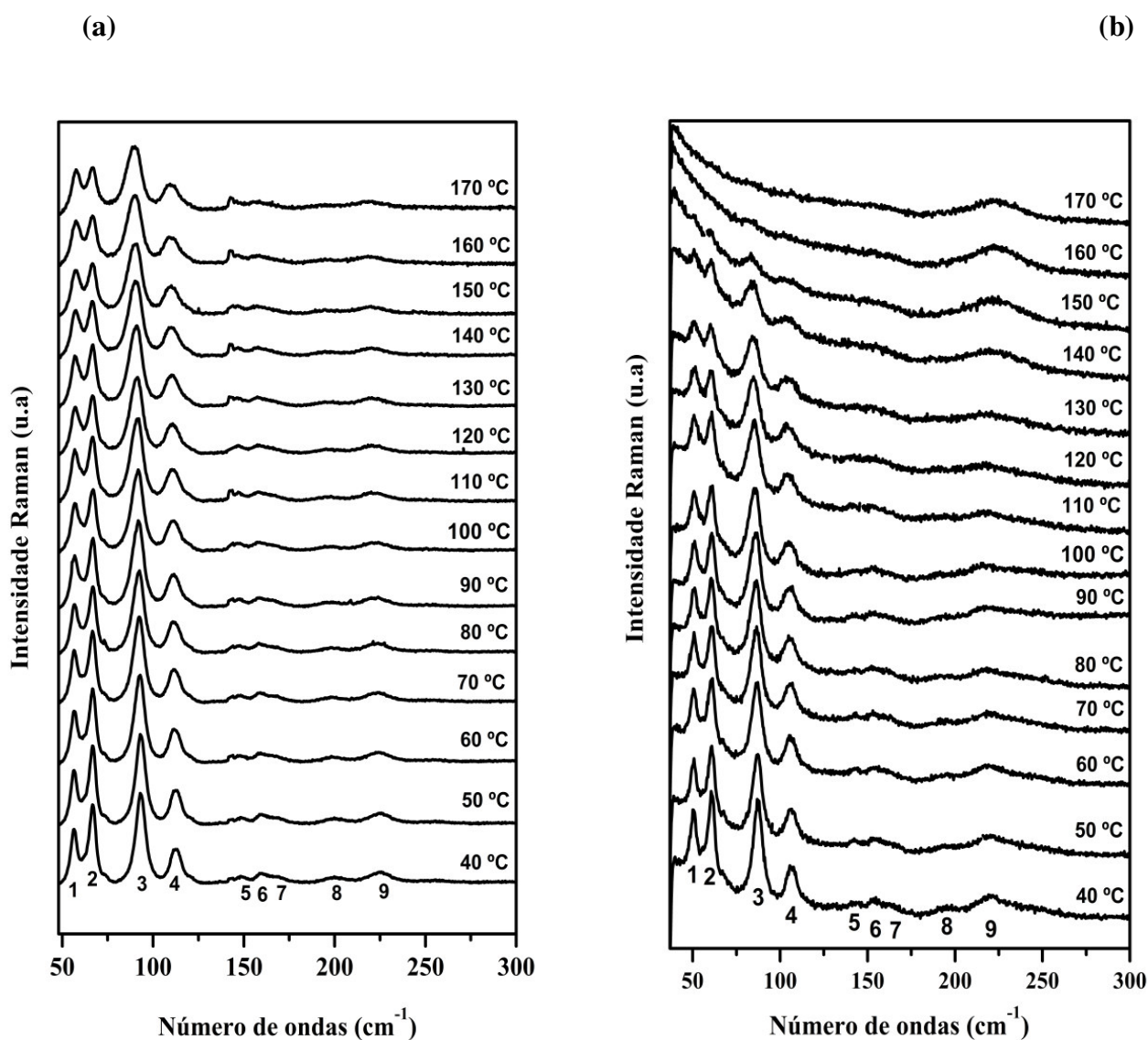


Figura 30: Espectros Raman do cristal de β – alanina pura (a). Espectros Raman do cristal de β – alanina dopado com prata (b) para diversas temperaturas na região espectral entre 40 cm^{-1} e 300 cm^{-1} variando temperatura de 40 °C a 170 °C .

Inicialmente, em 40 °C observa-se a existência de nove bandas presentes nos espectros Raman da β – alanina pura e β – alanina dopada com prata e elas permanecem até a temperatura de 170°C. Mas, observando os espectros da amostra dopada a baixa intensidade das bandas não permite observá-las claramente a partir de 150 °C, uma vez que, com o aumento da temperatura a intensidade das bandas diminui e a largura de linha aumenta. Por outro lado, os espectros da amostra pura, a intensidade das bandas diminui e a largura de linha também aumentou, porém, podemos observar as bandas claramente até 170°C.

Não foi identificada nenhuma transição de fase cristalino - amorfo na faixa espectral de 40 cm^{-1} a 300 cm^{-1} para as amostras de β – alanina pura e β – alanina dopada com prata durante as medidas de espectroscopia Raman nos intervalos de 40°C a 170°C. A Figura 31 apresenta quatro bandas de menor energia já citada nos espectros Raman em função da temperatura referente à amostra pura.

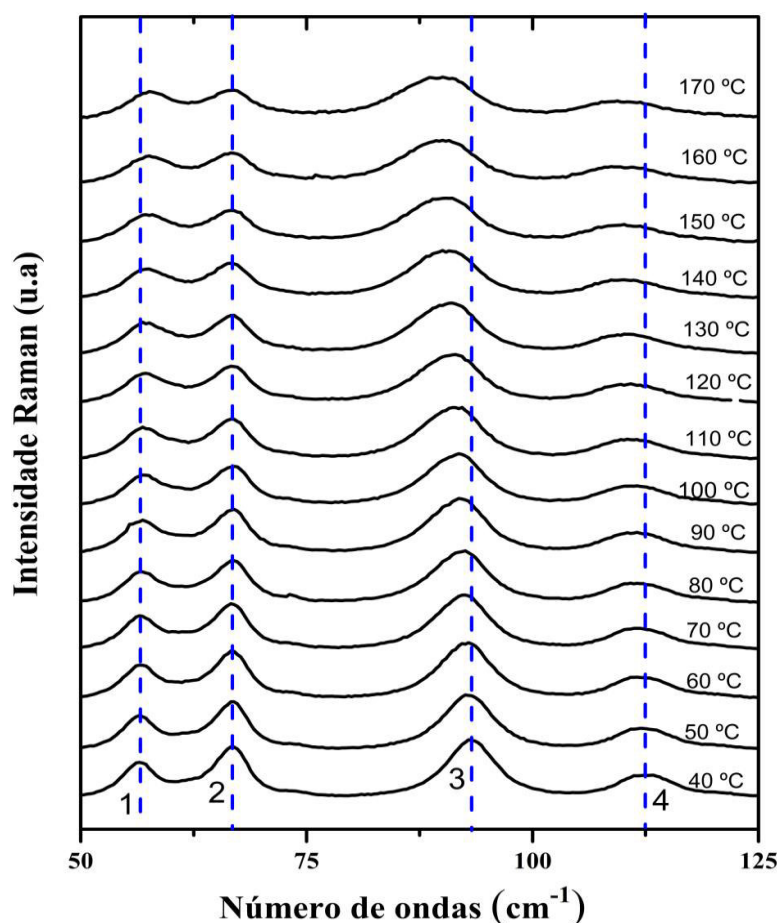


Figura 31: Espectroscopia do cristal de β – Alanina pura na região espectral entre 50 cm^{-1} a 125 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C .

Analisando de forma mais detalhada estas quatro bandas, verifica-se que a banda de número *um* em 56 cm^{-1} , apresenta um comportamento *anômalo* quando submetida à elevação gradual da temperatura, uma vez que esta se desloca para números de onda maiores, sendo, que com o aumento da temperatura a maioria das bandas tende a sofrer deslocamento para número de ondas menores, efeito conhecido como *red shift*, este comportamento é atribuído ao efeito da temperatura em tornar as ligações mais fracas, no entanto para esta banda a ligação se torna mais forte. Se analisarmos a Figura 32 que apresenta o ajuste linear para esta banda, verifica-se que a mesma apresenta uma inclinação positiva.

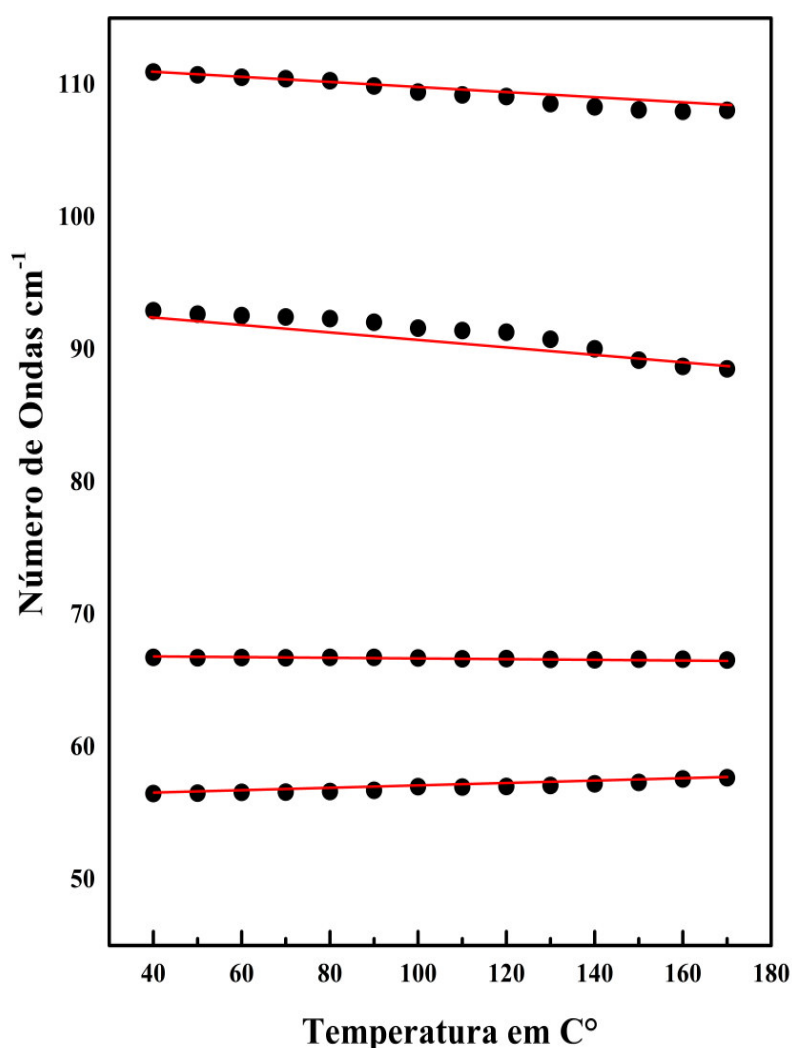


Figura 32: Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura na região espectral entre 40 cm^{-1} a 125 cm^{-1}

Um estudo comparativo de espectroscopia Raman com elevação gradual de temperatura realizado em cristais de L – alanina mostrou que as ligações de hidrogênio deste material sofrem um *maior enfraquecimento*, pois apresentam variações do número de ondas em função da temperatura ($d\omega/dT$) mais elevadas do que os cristais de β – alanina para as quatro primeiras bandas do modo de rede quando submetida a temperaturas extremas (Tabela 06), não apresentando nenhum comportamento anômalo em suas bandas de menor energia referente a estes modos [41].

Tabela 06 - Frequência experimental dos modos de rede dos cristais de L- alanina e β – alanina à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

L- alanina		Beta- alanina	
Bandas n°	$d\omega/dT$ ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)	Bandas n°	$d\omega/dT$ ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
01	- 0.096	01	0.0091
02	- 0.089	02	- 0.0015
03	- 0.073	03	- 0.0346
04	- 0.073	04	- 0.0255

Por outro lado, esse menor enfraquecimento das ligações de hidrogênio da β – alanina, tecnicamente influenciaria em seu ponto de fusão (202°C), porém a L – alanina apresenta maior estabilidade térmica com ponto de fusão em 297°C. Isso ocorre, devido a L- alanina apresentar maior distância de ligação de hidrogênio e ângulos mais lineares e a β – alanina menor distância e ângulos de ligações mais agudos que podem ser observados, a partir da análise da tabela 07 que apresenta os parâmetros de ligação de hidrogênio na estrutura da Beta- alanina e L- alanina.

Além do que, juntamente com o fenômeno da Próton transferência (Figura 33), que é o rompimento da ligação de hidrogênio e seu transporte, por influência da temperatura, energia cinética molecular e comportamentos eletrônicos, muito comum em mecanismos biológicos envolvendo enzimas e aminoácidos que possivelmente seriam os responsáveis pelas diferenças nas propriedades térmicas destes dois isômeros de posição. [29, 42]

Tabela 07 - Parâmetros de ligação de hidrogênio na estrutura da beta-alanina e L-alanina

Beta-alanine [29]	L-Alanine [42]
Ortorrômbica	Ortorrômbica
Distância das ligações N...O(Å)	Distância das ligações N...O(Å)
2.795(8)	2.861(3)
2.753(6)	2.813(1)
2.833(8)	2.832(2)
Ângulo de ligações	Ângulo de ligações
148.1(5)	160.9(2)
145.6(5)	168.1(2)
153.8(6)	163.7(2)

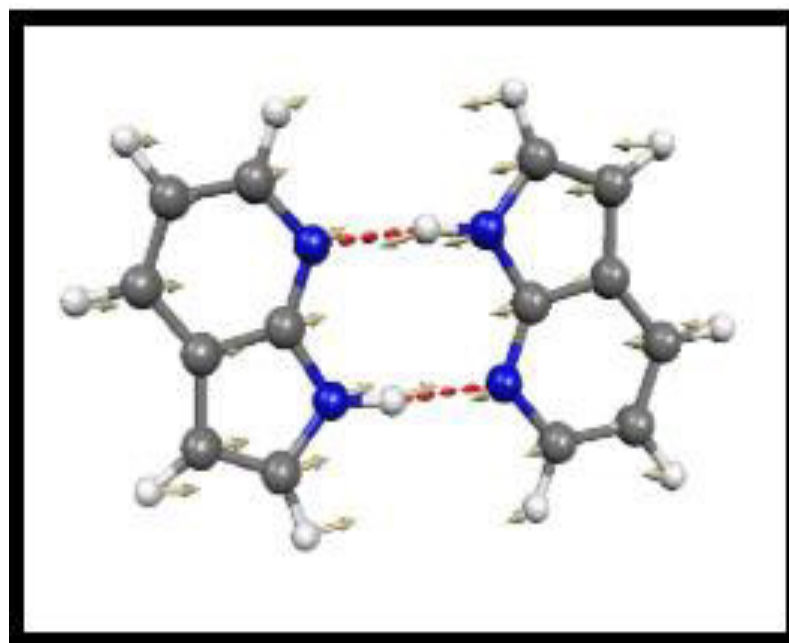


Figura 33: Fenômeno da próton transferência (moléculas de 7-azaindole)[43]

A segunda banda em 66 cm^{-1} , com o aumento da temperatura, apresentou um deslocamento mínimo para regiões de menor número de ondas, do espectro Raman sendo uma banda com fortes interações atômicas, este deslocamento pode ser observado devido à sua inclinação negativa no ajuste linear para esta banda na figura 32. Já a terceira banda em 92 cm^{-1} e quarta em $110,96\text{ cm}^{-1}$, diferentemente da banda em 66 cm^{-1} , apresentaram um forte deslocamento para a região de menor número de onda, deslocamento este, visível a partir dos 70°C e com ápice em 160°C .

A Figura 34 também apresenta as quatro bandas de menor energia em função da temperatura, referente à amostra dopada com Ag.

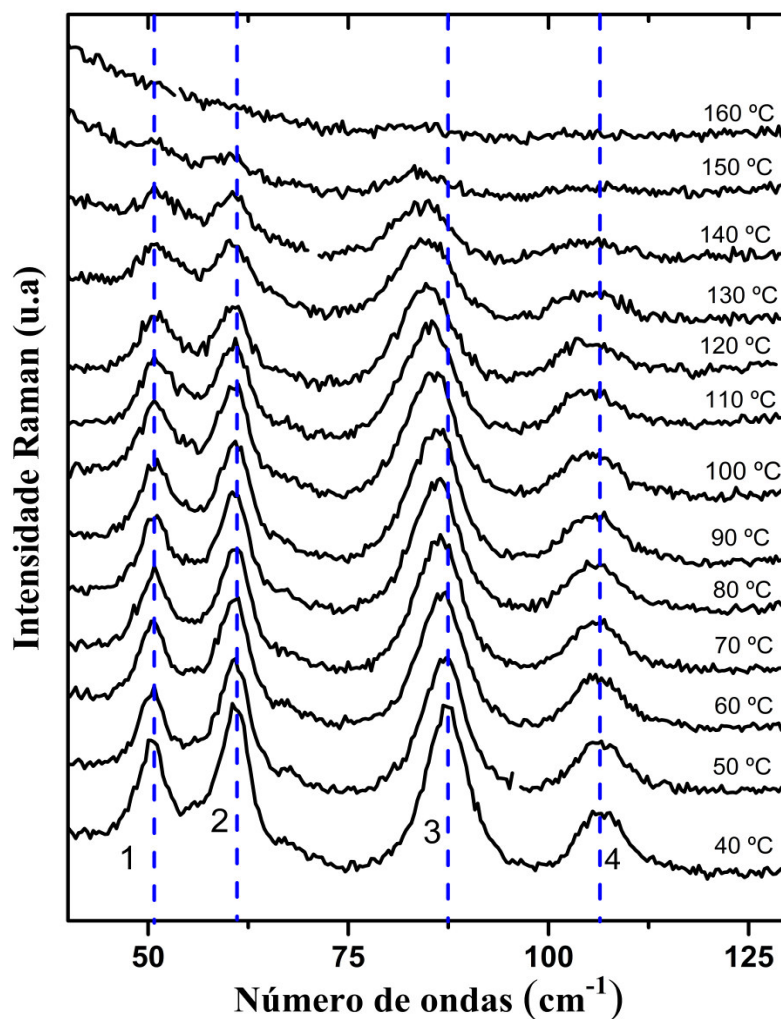


Figura 34: Espectroscopia do cristal de β – Alanina dopada com prata na região espectral entre 40 cm^{-1} a 130 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C .

Observando a primeira banda em 50 cm^{-1} , verifica-se que o comportamento anômalo presente na amostra pura desaparece na amostra dopada com a elevação gradual da temperatura, passando a sofrer deslocamento para menores números de onda do espectro Raman e consequentemente apresentando um enfraquecimento nas iterações moleculares, fato este, que pode ser constatado a partir da análise da figura 35, que apresenta o ajuste linear em função da temperatura para as quatro bandas de menor energia. Consequentemente a segunda banda em 60 cm^{-1} também apresentou um leve *red shift*, porém, ao analisarmos o ajuste linear (tabela 09) que apresenta a posição inicial dos picos e seus respectivos coeficientes angulares, verifica-se que a segunda banda da amostra dopada teve um maior enfraquecimento em suas ligações em relação à segunda banda da amostra pura. A terceira banda em 87 cm^{-1} e quarta banda em 106 cm^{-1} apresentaram um comportamento muito semelhante com as bandas da amostra pura, frente à elevação gradual da temperatura. Assim, toda a dinâmica esta sendo descrita pelas duas bandas de menor energia.

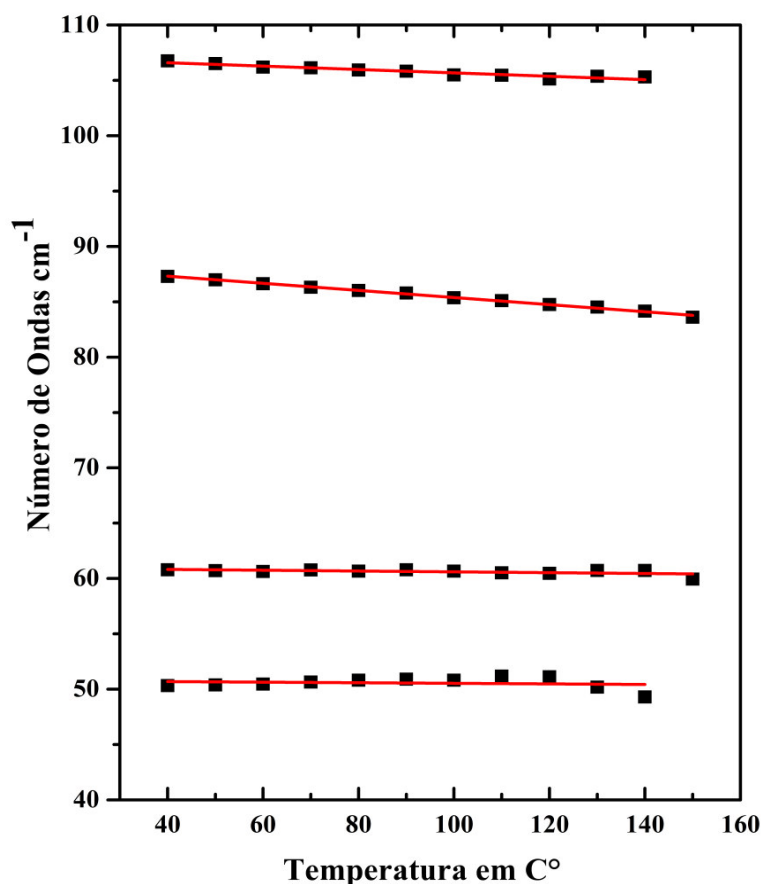


Figura 35: Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopada com prata na região espectral entre 40 cm^{-1} a 110 cm^{-1}

Os valores dos coeficientes angulares da β – Alanina pura e β – Alanina dopada com prata e a variação do número de onda em função da temperatura estão nas tabelas 08 e 09.

Tabela 08 – Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Bandas n°	ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
01	56,54	57,72	55,9896	0,00913
02	66,64	66,55	66,8250	-0,00151
03	92,93	88,55	94,8104	-0,03463
04	110,96	108,08	112,0669	-0,02553

Tabela 09 - Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina dopada com prata à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Bandas n°	ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
01	50,31	50,18	50,79029	- 0,00261
02	60,78	59,94	60,96667	- 0,00372
03	87,28	83,59	88,59723	- 0,03214
04	106,75	105,29	107,20168	- 0,01529

A β – alanina pura apresenta um coeficiente angular ($d\omega/dT$) igual a 0,00913 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ para a primeira banda, com uma inclinação positiva para seu ajuste linear. Porém a β – Alanina dopada com prata apresenta $d\omega/dT$ para a mesma banda, um valor de -0,00261 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ e com inclinação negativa para seu ajuste linear. Já o coeficiente angular para a segunda banda da amostra pura, apresentou em seu pico um valor negativo de -0,00151 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ enquanto a amostra dopada um valor igual a -0,00372 $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ sendo duas vezes maior se comparada à pura. Por outro lado, não houve mudanças significativas nos coeficientes angulares para a terceira e quarta banda da amostra pura e dopada.

Assim, observando esses valores pode-se afirmar que a entrada do dopante (Ag^+), na estrutura do material, induziu uma maior influência sobre as interações de hidrogênio durante a elevação gradual da temperatura, indicando um maior enfraquecimento destas interações na amostra dopada, quando comparada a pura.

As Figuras 36 (a) e (b) apresentam os espectros Raman com elevação gradual de temperatura referente às bandas 5,6,7,8 e 9 dos modos de rede da amostra pura na região entre 130 cm^{-1} a 250 cm^{-1} e dopada na região entre 125 cm^{-1} a 300 cm^{-1} já citado na página 42. Observa-se que as cinco bandas da amostra pura, mantém uma estabilidade vibracional até 70° C , a partir desta temperatura verifica-se o alargamento das bandas e o deslocamento para regiões de menor número de onda do espectro Raman. A Figura 37 (a) demonstra o ajuste linear com inclinação negativa para as cinco bandas e a tabela 10 os coeficientes angulares $d\omega/dT$ com valores de $-0,01473 \alpha \text{ (cm}^{-1}/^\circ\text{C)}$ para a banda de número 05, $-0,02562 \alpha \text{ (cm}^{-1}/^\circ\text{C)}$ para a sexta banda, $-0,0313 \alpha \text{ (cm}^{-1}/^\circ\text{C)}$ para a banda de número sete, $-0,03925 \alpha \text{ (cm}^{-1}/^\circ\text{C)}$ para a banda de número 09.

Por outro lado, a Figura 36 (b), apresenta os espectros Raman da amostra dopada com elevação da temperatura. As bandas 5,6,7,8 e 9 mantiveram um comportamento padrão sofrendo *red shift* ao longo do aumento da temperatura, com destaque para a banda de número nove que apresentou um forte alargamento a partir dos 140°C . O ajuste linear para as cinco bandas e os coeficientes angulares são apresentados na Figura 37 (b) e na tabela 11.

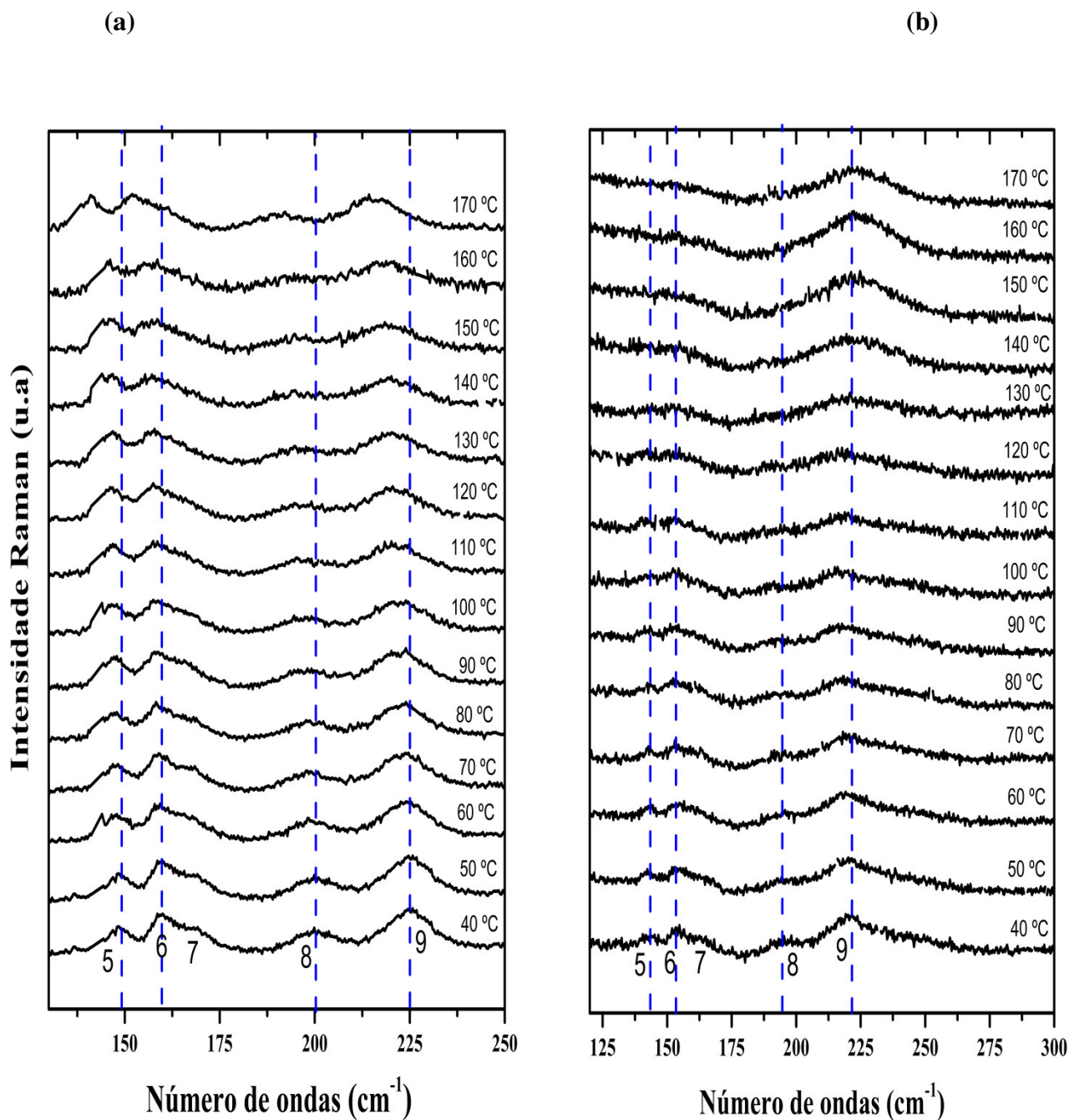
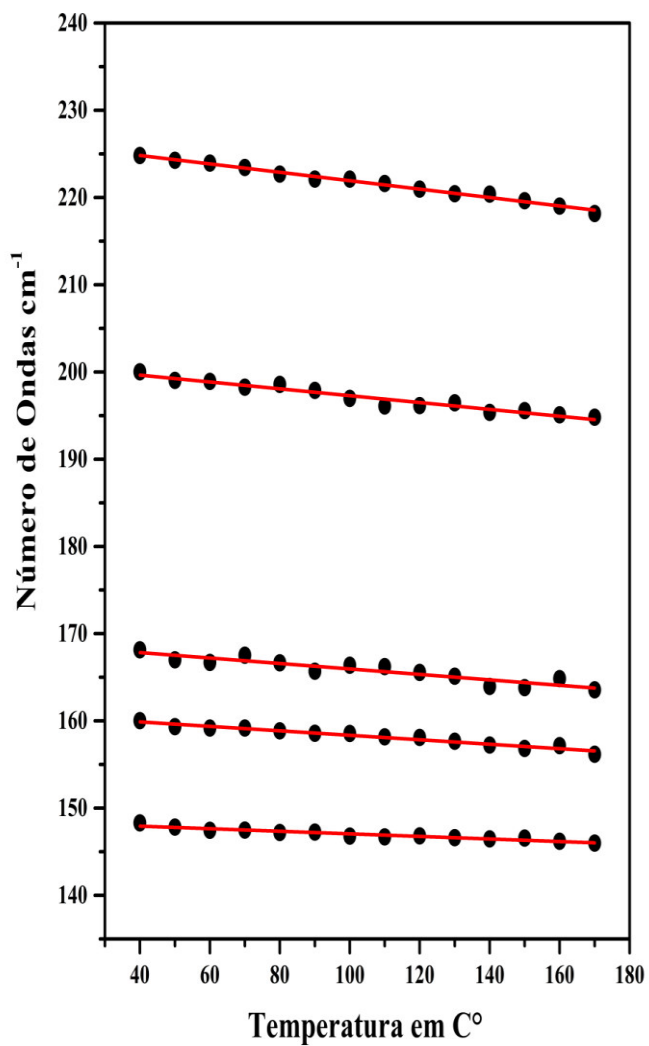


Figura 36: Espectroscopia do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia do cristal de β – alanina dopada com prata (b) na região espectral entre 130 cm^{-1} a 250 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C .

(a)



(b)

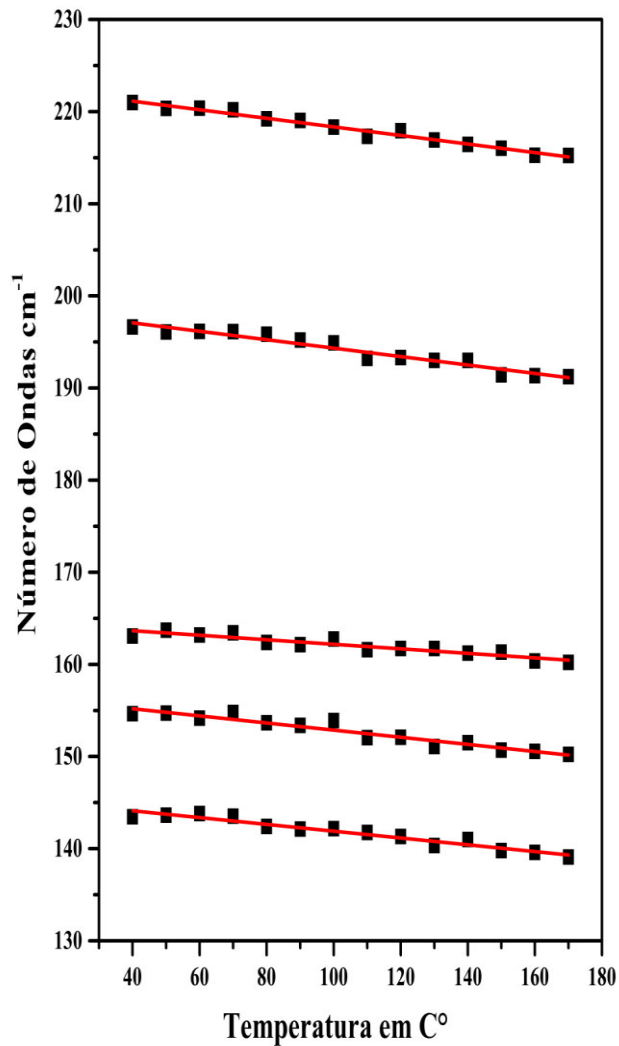


Figura 37: Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopada com prata (b) na região espectral entre 130 cm^{-1} a 240 cm^{-1}

Tabela 10 - Frequência experimental dos modos de rede para a região espectral entre 125 cm^{-1} a 300 cm^{-1} do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Bandas n°	ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
05	148,29	145,99	148,51	- 0,01473
06	160,03	156,17	160,90	- 0,02562
07	168,13	163,54	169,07	- 0,0313
08	200,02	194,80	201,20	- 0,03925
09	224,82	218,16	226,74	- 0,04821

Tabela 11 - Frequência experimental dos modos de rede para a região espectral entre 125 cm^{-1} a 300 cm^{-1} do cristal de beta alanina dopada com prata à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

Bandas n°	ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
05	143,45	139,09	145,58	- 0,03692
06	154,63	150,22	156,78	- 0,03864
07	163,08	160,21	164,63	- 0,02453
08	196,61	191,22	198,90	- 0,04574
09	220,98	215,23	222,99	- 0,04656

4.14 Regiões entre 500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}

A Figura 38 (a) apresenta os espectros Raman da amostra de β – alanina pura com elevação da temperatura na região espectral entre 800 a 1500 cm^{-1} , e não foram identificadas mudanças significativas nas bandas analisadas, somente o deslocamento das bandas para regiões de menores números de onda. A Figura 38 (b) apresenta os espectros Raman da amostra de β – alanina dopada com prata com elevação da temperatura na região espectral entre 800 a 1500 cm^{-1} , observando os espectros, verifica-se uma diminuição na qualidade do sinal Raman, bem típico para amostras com impurezas e o deslocamento das bandas para

menores números de onda. O ajuste linear e os valores para os coeficientes angulares são apresentados nas figuras 39 (a) e (b) e nas tabelas 12 e 13.

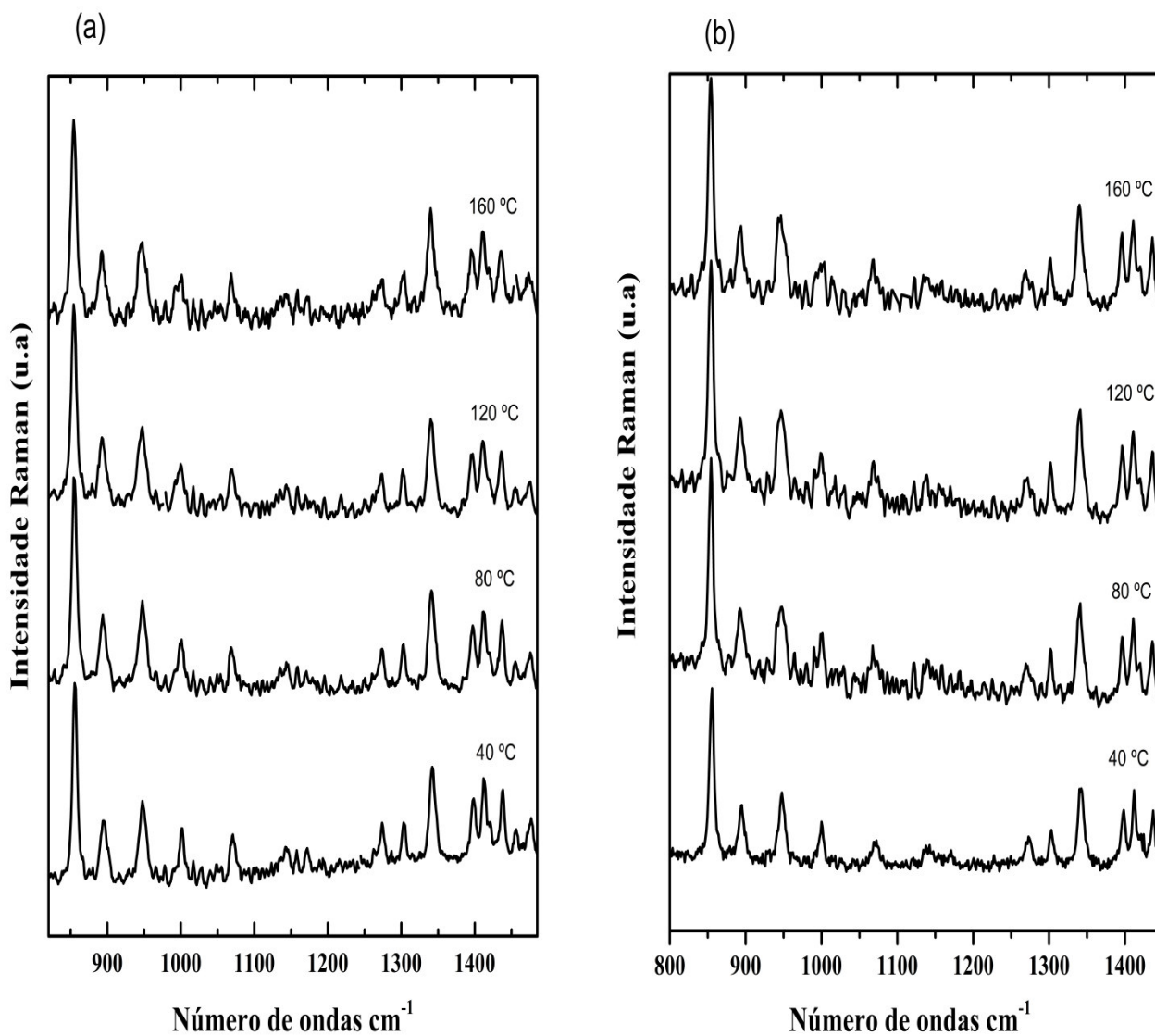


Figura 38: Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina dopada com Ag (b) na região espectral entre 800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C .

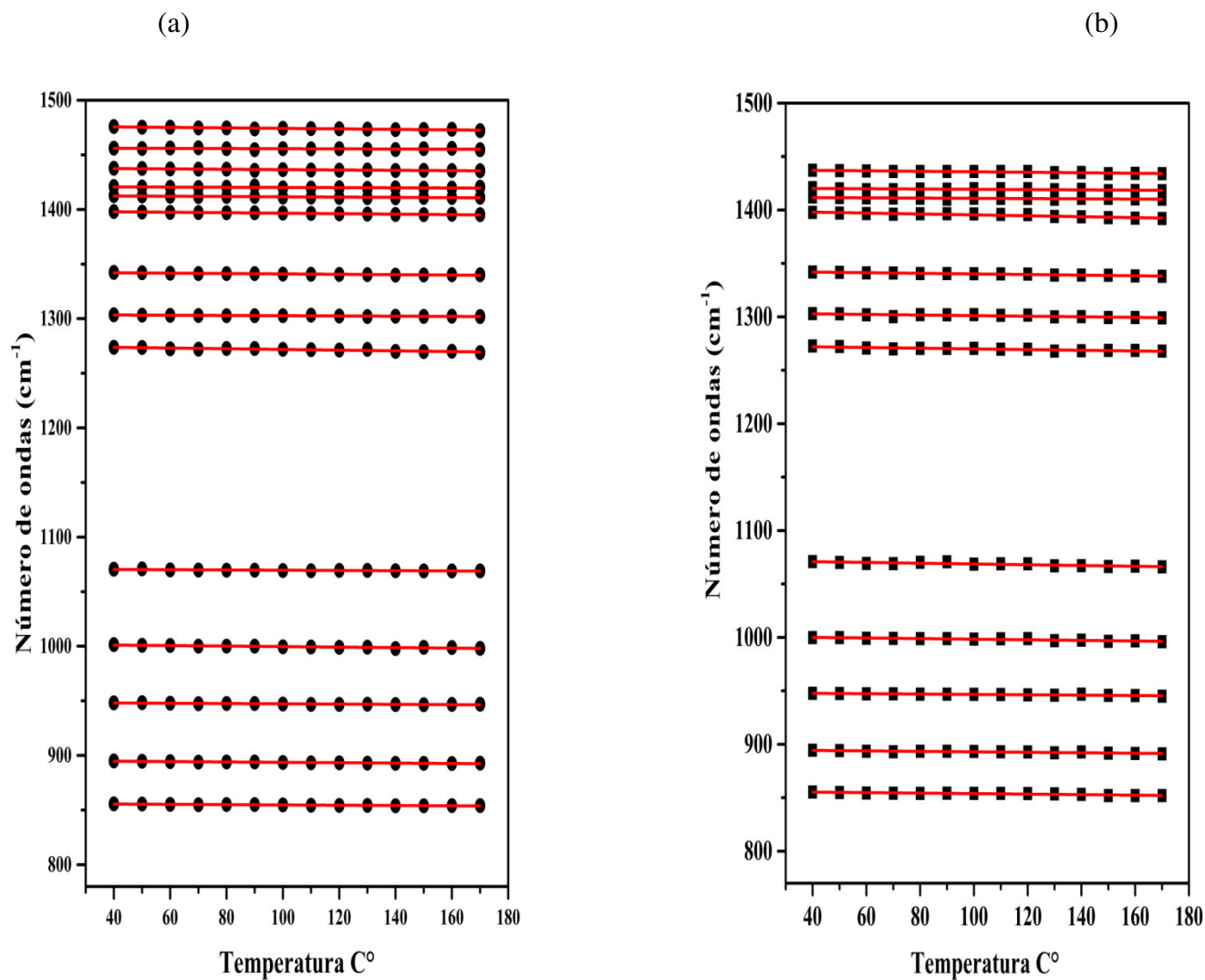


Figura 39: Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopado com prata (b) na região espectral entre 800 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}

Tabela 12 - Frequência experimental dos modos internos do cristal de β – Alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$

ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
855,73	854,05	856,03	-0,01347
894,99	892,98	895,46	-0,01776
948,19	946,92	948,54	-0,01273
1001,43	998,05	1001,99	-0,02326
1070,59	1068,98	1070,77	-0,01173
1273,80	1268,85	1275,04	-0,03237
1303,57	1302,00	1303,78	-0,01076
1342,32	1340,17	1342,71	-0,01741
1398,08	1395,17	1398,78	-0,02233
1412,62	1411,09	1412,86	-0,01312
1421,07	1420,47	1420,96	-0,00813
1437,73	1435,52	1438,06	-0,01597
1456,13	1454,73	1456,30	-0,00699
1475,89	1472,22	1476,52	-0,02292

Tabela 13 - Frequência experimental dos modos internos do cristal de β – alanina dopado com prata à temperaturas extremas, ω 40°C e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$

ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
855,30	852,02	856,19	-0,02368
894,43	891,23	895,15	-0,02197
947,66	945,24	948,37	-0,01715
999,84	996,81	1001,19	-0,02828
1070,92	1066,54	1072,35	-0,03607
1272,69	1268,03	1273,27	-0,03255
1302,95	1299,46	1303,91	-0,02746
1341,97	1338,52	1343,04	-0,028621
1397,80	1392,13	1399,71	-0,04275

1412,10	1410,66	1412,04	-0,01139
1420,88	1418,04	1420,72	-0,01362
1437,15	1434,20	1438,04	-0,02285

4.15 Regiões entre 2800 cm^{-1} e 3100 cm^{-1}

As figuras 40 (a) e (b) apresentam as regiões de alta frequência dos espectros Raman da β – alanina pura e β – alanina dopada com prata submetidos a altas temperaturas, esta região corresponde aos modos simétricos e assimétricos do tipo *stretching* CH_2 e é de difícil movimentação (*hard*), pois apresentam fortes interações.

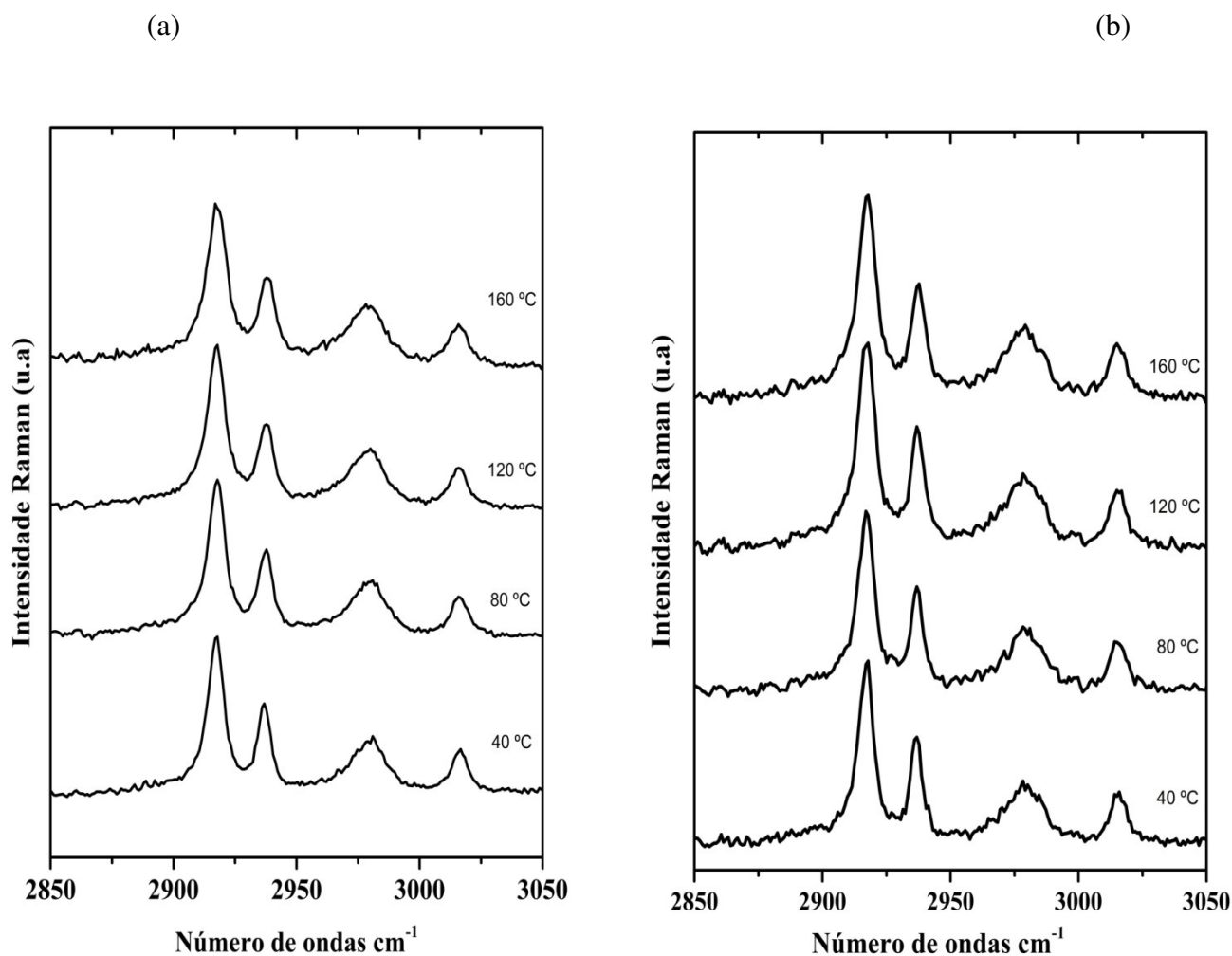


Figura 40: Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina pura (a) Espectroscopia Raman do cristal de β – alanina dopada com prata na região espectral entre 2850 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} variando temperatura de 40°C a 170°C .

A amostra pura e a dopada não apresentaram mudanças significativas, durante a elevação gradual da temperatura o ajuste linear e os valores para os coeficientes angulares são apresentados nas figuras 41 (a) e (b) e na tabela 14 e 15.

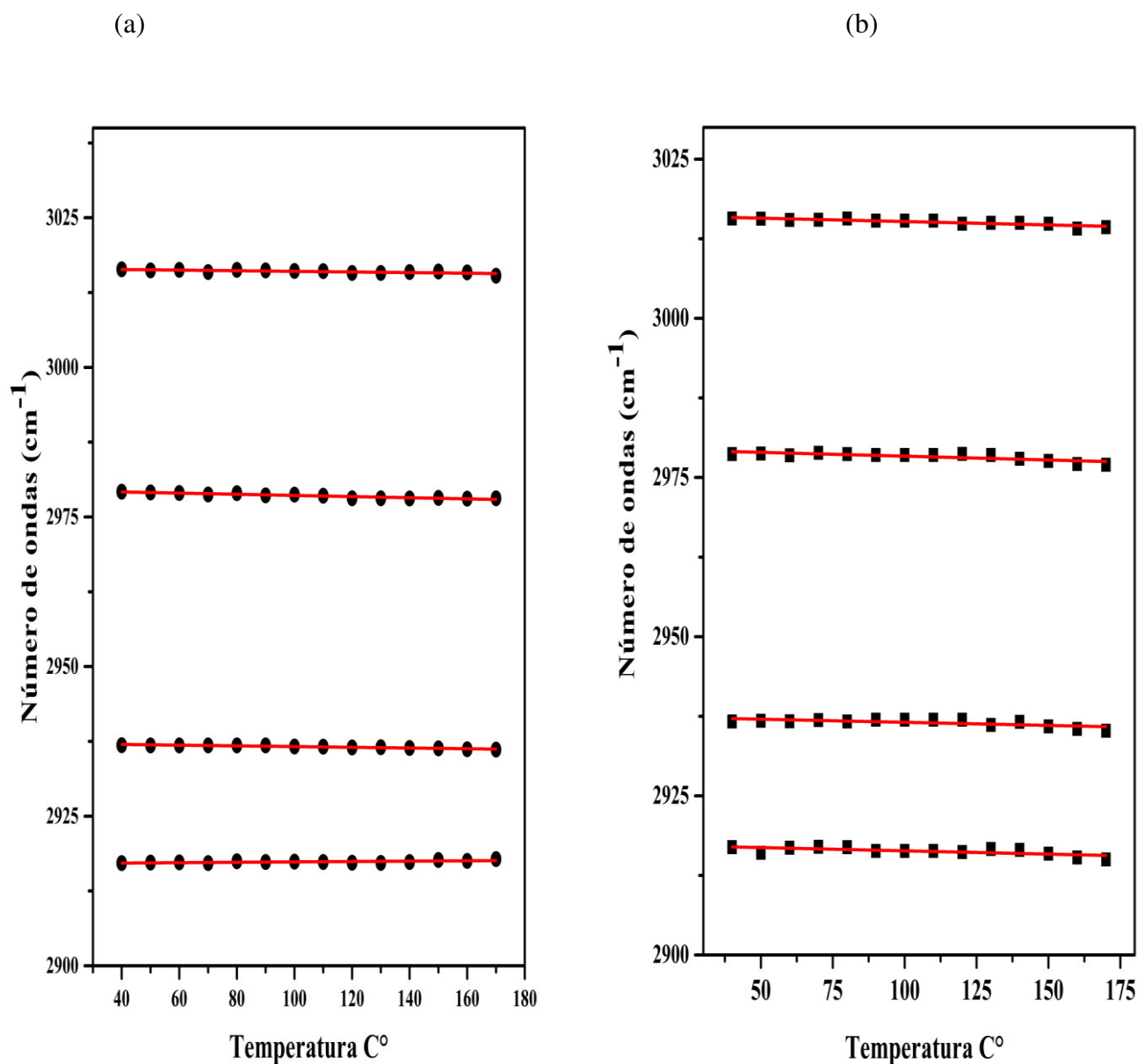


Figura 41: Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina pura (a) Dependência do número de onda vs. temperatura dos modos Raman do cristal de β – alanina dopado com Ag (b) na região espectral entre 2900 cm^{-1} a 3050 cm^{-1} .

Tabela 14 - Frequência experimental dos modos internos na região espectral entre 2850 a 3050 cm^{-1} do cristal de beta alanina pura à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
2917,15	2917,83	2917,03	0,00322
2936,85	2936,50	2937,22	-0,00601
2979,22	2978,12	2979,56	-0,00964
3016,37	3015,30	3016,55	-0,00517

Tabela 15 - Frequência experimental dos modos de rede do cristal de beta alanina dopada com prata à temperatura extremas, ω (40°C) e de 170°C, e coeficientes do ajuste linear $\omega = \omega_0 + \alpha.T$. Os valores das frequências são dados em cm^{-1} e dos coeficientes α em $\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$.

ω (40°C)	ω (170°C)	ω_{fit} (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$)
2916,92	2915,01	2917,37	-0,01027
2936,65	2935,22	2937,51	-0,00977
2978,68	2977,01	2979,55	-0,01201
3015,67	3014,31	3016,26	-0,01062

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho cristais de β – alanina pura e β – alanina dopada com prata foram crescidos pelo método da evaporação lenta do solvente. O cristal de β – alanina pura apresentou dimensões uniformes e com baixa transparência, enquanto o cristal dopado com prata teve aspectos diferentes como: maior transparência, mudança na coloração, e dimensões não uniformes.

Realizamos um estudo sobre a influência da dopagem com íons Ag^+ na estrutura do cristal de β – alanina. Para a caracterização e análise das amostras pura e dopada usamos as técnicas de difração de raios X de policristais ambiente e com variações de temperatura, Análise Térmica e Espectroscopia Raman em função da temperatura. Os cristais levaram

cerca de vinte dias para crescerem e a porcentagem de dopante (Ag^+) utilizado foi de 5%, elemento este que foi identificado na análise de fluorescência de raios-x.

As medidas de difração de raios X de policristais mostraram que o cristal de β – alanina dopada com Ag apresenta a mesma estrutura ortorrômbica e mesmo grupo espacial que o cristal puro. Foi feito um refinamento usando o método de Rietveld de onde podemos obter os valores dos parâmetros de rede dos cristais puros e dopados com boa precisão. Foi observada uma expansão nos parâmetros **a**, **b** e **c** do cristal puro e dopado quando submetido à difração de raios-x com variações de temperatura, sendo que o eixo cristalográfico “**a**” da amostra dopada com íons Ag^+ apresenta um coeficiente de expansão térmica duas vezes maior quando comparada com o mesmo eixo da amostra pura, aumentando o volume da célula unitária em relação ao puro.

A análise térmica evidenciou que a prata, diminuiu o ponto de fusão e a temperatura de decaimento energético da amostra dopada em relação a pura, evidenciando uma mudança nas propriedades térmicas do cristal. Foram realizadas medidas de espalhamento Raman no cristal de β – alanina pura e dopada à temperatura ambiente e com variação de temperatura na região espectral entre 40 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} .

As medidas com elevação gradual da temperatura chegaram a 170°C . Através deste experimento, observou-se entre as temperaturas de 40°C a 170°C , um comportamento anômalo para a primeira banda da amostra pura na região conhecida como modos externos ou modos de rede, uma vez que a mesma apresentou um fortalecimento em suas ligações com o aumento da temperatura. Entretanto, esta mesma banda na amostra dopada, apresentou um comportamento contrario sofrendo um deslocamento para região de menor número de ondas do espectro Raman evidenciando assim, a influência da prata nos modos de vibração e no enfraquecimento das ligações de hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, W. D, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. **John Wiley & Sons, Inc.**, 2002.
- [2] M. FLECK, A. M. PETROSYANP, *Salts of Amino Acids: Crystallization, structure and properties*, **Springer International Publishing**, 574 p. 2014.
- [3] D. L. NELSON and M. M. COX, *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 5th ed. **Artmed**, Porto Alegre, 2011.
- [4] ERIC. E. CONN, PAUL KARL STUMPF. *Introdução à bioquímica*, 4º ed. São Paulo: **Blucher**, 1980.
- [5] M. ANBUCHAZHIYAN, S. PONNYSAMY, C. MUTHAMIZHCHELVAN, K. SIVAKUMAR, Crystal growth, structure and characterizations of a new semiorganic nonlinear optical material—b-Alanine zinc chloride, **Materials Research Bulletin** **45** 897–904, (2010).
- [6] CICILI IGNATIUSA, S. RAJATHIB, K. KIRUBAVATHIC, K. SELVARAJU. Synthesis, crystal growth and characterization of novel semiorganic nonlinear optical crystal: Dichloro(beta-alanine)cadmium(II). **Optik**. 2010.
- [7] R. RENUGADEVI, R. KESAVASAMY, Synthesis, crystal growth and spectroscopic investigation of novel metal organic crystal: b-Alanine cadmium bromide monohydrate (b-ACBM), **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 128 (2014) 622–628, 2014
- [8] P. E. C. SANTOS, C. T. MENESES & J. M. A. ALMEIDA, Crescimento e caracterização estrutural de cristais de aminoácidos puros e dopados com metais **Scientia Plena** 8, 034810, 7 15, (2012).
- [9] F. AGULLÓ-LÓPEZA, et al. *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*, **Academic Press**, 345 p. 1994.

- [10] Z. LATAJKA, G. GAJEWSKI, A. J. BARNES, D. XUE, and H. RATAJCZAK, **Journal of Molecular Structure** 928, 121 (2009).
- [11] G. F. LIPSCOMB A. F. GARITO, and R. S. NARANG, **The Journal of Chemical Physics** 75, 1509 (1981).
- [12] S. MANIVANNAN, S. DHANUSKODI, S. K. TIWARI, and J. PHILIP, **Applied Physics B: Lasers and Optics** 90, 489 (2008).
- [13] J. C. BAUMERT, R. J. TWIEG, G. C. BJORKLUND, J. A. LOGAN, and C. W. DIRK, **Applied Physics Letters** 51, 1484 (1987).
- [14] C. ALOSIUS GONSAGO et al. Spectral, optical, and thermal studies of pure and Zn(II)-doped L-histidine hydrochloride monohydrate (LHHC) crystals, **J. Therm. Anal. Calorim.** 110, 839–845. (2011).
- [15] H. Q. SUN, D. R. YUAN, X. Q. WANG, Y. Q. LU, Z. H. SUN, X. C. WEI, X. L. DUAN, C. N. LUAN, M. K. LU, and D. XU, **Journal of Crystal Growth** 256, 183 (2003).
- [16] S. MEENAKSHISUNDARAM, S.PARTHIBAN, N. SARATHI, R. KALAVATHY, and G. BHAGAMANNARAYANA, **Journal of Crystal Growth** 293, 376 (2006).
- [17] P. ANANDAN and R. JAYAVEL, **Journal of Crystal Growth** 322, 69 (2011).
- [18] MARIO TILIO, S. ROSADO, MARIA LEONOR, R.S. DUARTE, RUI FAUSTO, **J. Mol. Struct.** 411, 343–348. 1997.
- [19] D. GODZISZ, M. ILCZYSZYN, Z. CIUNIK, **Spectrochim. Acta Part A** 59, 235-244. 2003.
- [20] K.E. TIEDJE, K. STEVENS, S. BARNES, D.F. WEAVER, b-alanine as a small molecule neurotransmitter, **Neurochemistry International** 57, 177–188. 2010.
- [21] K.C. BRIGHT, T.H.FREEDA, Growth and characterizatio no forganometallic L-alanin e cádmium chloride single Crystal by slow evaporation technique, **Physica B** 405 3857–3861. 2010.
- [22] A.S. SABINO, G.P. DE SOUSA, C. LUZ-LIMA et al, High-pressure Raman spectra of L-isoleucine crystals, **Solid State Communications** 149,1553_1556, 1990..
- [23] D. GODZISZ, M. ILCZYSZYN, M.M. ILCZYSZYN, b-alanine_ oxalic acid (1:1) hemihydrate crystal: structure, ¹³CNMR and vibrational properties, protonation character, **Spectrochimica Acta Part A** 59, 681_ 693. (2003).

- [24] M. ANBUCHEZHAYAB, S. PONNUSAMY, C. MUTHAMIZHCHELVAN, K. SIVAKUMAR, Crystal growth, structure and characterizations of a new semiorganic nonlinear, optical material—b-Alanine zinc chloride, **Materials Research Bulletin** **45** 897–904. (2010)
- [25] D. SHANTHY, P. SELVARAJAM, K.K. HEMA DURGA, S. LINCY MARY Ponmani, Nucleation kinetics, growth and studies of b-alanine single crystals, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** **110**, 1–6. (2010)
- [26].D. GODZISZ, M. ILCZYSZYN , Z. CIUNIK, b-Alanine_ hydrochloride (2:1) crystal: structure, ¹³C NMR and vibrational properties, protonation character **Spectrochim. Acta Part A** **59**, 235-244. 2003
- [27] M.T. AVERBUCH- POUCHOT., A. DURIF , J. C. DURIF, J.C.GUITEL Guitel, **Acta Crystallogr.**, Sect. C **44** (1988) 1968.
- [28] I. NEMEC Nemeč, R. Gyepes, Z. Micka, **J. Mol. Struct.** **476**, 203. (1999)
- [29]E. PAPA VINASAM , S. NATARAJAN N.C Shivaprakash.Reinvestigation of the Crystal structure of beta alanine. **J. Pept. Protein Res**,**28**, 525-528. 1956.
- [30] MISOGUTI, L , et al. Optical properties of L-alanine organic crystals. **Opt. Mater.** v. **6**, p. 147, 28, 1996.
- [31] BELO, E. A. et al. High – pressure Raman spectra of racemate DL – alanine crystals. **Vibrational Spectroscopy**, v. **54**, p. 107, 2010.
- [32] LAWRENCE.H.VAN VLACK, Principios de Ciência dos Materiais, **Blucher**. São Paulo, 1970.
- [33] LEITE, W. C. Qualidade do refinamento do método Rietveld em amostras de solo. **Universidade Estadual de Ponta Grossa**. Ponta Grossa, p. 113. 2012
- [34] S. NATARAJA, K. MOOVENDARA, S. MOHAN RAJU, K. SETHURAMAN. idirectional growth of l-alanine single crystal: NLO material from the amino acid Family **Optik** **125** (2014) 2505–2508

- [35] R.S. KRISHNAN, R. SRINIVASAN and S. DEVANARAYANAN, *Thermal Expansion of Crystals*, Pergamon Press, **Oxford**, 1979.
- [36] G.RAMESH KUMAR, S. GOKUL RAJ, THENNETI RAGHAVALU, V. MATHIVANAN, M. KOVENDHAN, R. MOHAN, R. JOYAVEL. Effect of pH, thermal, electrical and thermomechanical properties of nonlinear optical L- threonine single crystal. **Spectrochimica Acta Part A** 68 (2007) 300-304.
- [37] J. A. de L. JÚNIOR, “Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de,” **Universidade Federal do Ceará - UFC**, 2008
- [38] L.I. BEREZHINSKYB, G.I. DOVBESHKO, M.P. LISITSA , G.S. LITVINOV. Vibrational spectra of crystalline b-alanine. **Spectrochimica Acta Part A** 54, 349–358, (1998)
- [39] M.K. MARCHEWKA, M. DROZD, J.JANCZK . Crystal and molecular structure of N-(4-nitrophenyl) beta-alanine - Its Vibrational spectra and theoretical calculations, **Spectrochimica Acta Part A** 79, 758– 766, (2011)
- [40] MORENO A.J.D, Estudo de Transições de Fase por Espectroscopia Raman em Monocristais de L-Asparagina Monohidratada 139 f.
- [41] A.L.O. CAVAIGNAC et al. High-temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition. *Physica B*. 484(2016), pag.22–26.
- [42] M.S.LEHMANN, T.F.KOETZIE, W.C.HAMILTO, *J.AM.CHEM.SOC.*94 (1972) 2657-26660.
- [43] NAWEEK KUNGWAN, KHANITTHA KERDPOL, RATHAWAT DAENGNAGEM, ET.AL. Efeitos da segunda camda de hidratação no animado pelo estado de transferência múltipla de prótons: simulação de dinâmica de 7-azaindoler mais H2O fase gasosa. **Theoretical Chemistry Accounts**. (2014) 133; 1480
- [44] L. Rayleigh, *Phil. Mag.* XLI **274**, 447 (1871).
- [45] J. R. FERRARO, K. NAKAMOTO, and C. W. BROWN, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. (Elsevier, 2003), p. 435.

- [46] D.L.A. DE FARIA, L.G.C. SANTOS e N.S. GONÇALVES, Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman, **Química Nova** 20, 319, 1997.
- [47] WALKER ANTONIO LINS DE SANTANA E OLIVAL FREIRE JUNIOR, Contribuição do físico brasileiro Sergio Porto para as aplicações do laser e sua introdução no Brasil, **revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 32, n. 3, 3601 (2010).
- [48] D.A. LONG R, *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill, London, 1977).
- [49] ARIANO DE GIOVANNI RODRIGUES e JOSE CLAUDIO GALZERANI, Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades, **revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309 (2012)
- [50] MORENO A.J.D et al. Raman scattering studies of monohydrated L-asparagine. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 29, num 2, june, 1999, pp 380-387.
- [51] J. A. LIMA, P. T. C. FREIRE, R. J. C. LIMA, A. J. D. MORENO, J. MENDES FILHO, and F. E. A. MELO, “Raman scattering of L-valine crystals,” **J. Raman Spectrosc.**, vol. 36, pp. 1076–1081, 2005
- [52] F. SCHWABL, , *Advanced Quantum Mechanics*, 4th Ed., **Springer**, p. 253, (2008)
- [53] CHARLES KITTEL, *Introdução à Física do Estado Sólido*, **LTC editora**, Rio de Janeiro, (2006).
- [54] A. M. R. TEIXEIRA et al., **Solid State Commun.** 116, 405 (2000)
- [55] JOSÉ ALVES DE LIMA JÚNIOR, *Propriedades Vibracionais de Cristais de L-Valina* 79f, dissertação (Mestrado em Física), **Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, (2004).
- [56] ARNE HESSENBRUCH, A brief history of x-rays, *Endeavour* Vol. 26(4) 2002.
- [57] V. PECHARSKY, P. ZAVALIJZ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 1ª ed., **Springer**, 713 p. 2004.

- [58] HALLIDAY, D, RESNICK, R. *Fundamentos de Física. Vol. 9: Ótica e Física Moderna*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (2012).
- [59] A. CLEARFIELD, J. REIBENSPIES, and N. BRUVANESH, *Principles and Applications of Powder Diffraction*, 1st ed. (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, p. 400). 2008.
- [60] P. ATKINS, T. OVERTON, J. ROURKE, M. WELLER, F. ARMSTRONG, and M. HAGERMAN, *Inorganic Chemistry*, 5th ed. (W. H. Freeman and Company, Nova Iorque), p. 851. 2010.
- [61] BISH, D. L. REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X- ray diffraction. In: *Modern Powder Diffraction*. Mineralogical Society of America, Washington, D.C, Cap.4, p. 73-97. 1989.
- [62] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2 ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC, 555p. 1978.
- [63] J. J. VERBIST et al., **Acta Cryst. B** 28, 3006 (1972).
- [64] L. B. MCCUSKER et al., **J. Appl. Cryst.** 32, 36 (1999).
- [65] Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Ceará, disponível URL <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>, acesso em setembro de 2011.
- [66] JENKINS, R. JCPDS – International Centre for Diffraction Data – Sample Preparation Methods in X – Ray Powder Diffraction, Vol.1, Nº 2, p. 51- 63. 1986.
- [67] L. de A. GOBBO, Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo do Cimento Portland, **Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências** (2009).
- [68] CHEILA GONÇALVES MOTHÉ, ALINE DAMICO DE AZEVEDO, *Análise Térmica de Materiais*, (2002)
- [69] MICHAEL E. BROWN, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications* (2001)
- [70] GABRIEL BUENO DANARI, ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO. *Princípios e aplicações de análises térmicas. Curso técnico e prático*, Instituto de química de São Carlos, **Universidade de São Paulo**, São Carlos, 2012.

- [71] M. E. BROWN, P. K. GALLAGHER ALLAGHER. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*, Elsevier Science, 780 p. 2011.
- [72] P. J. HAINES, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems* (Blackie Academic & Professional, Londres), p. 286. 1995.
- [73] P. GABBOTT, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley, 480p. 2008.
- [74] I. GIOLITO, M. LONASHIRO, *Princípios básicos da Termogravimetria: Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editorial, 96 p. 2004.

APÊNDICE A

A.1 Espectroscopia Raman

Quando uma radiação de frequência ν_0 incide em qualquer tipo de matéria, parte desta radiação poderá ser absorvida pelos átomos ou moléculas que passam a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente ou com outra frequência característica do sistema. Assim podemos dar o nome de espalhamento, ao processo de colisão de fótons de energia ν_0 , com as moléculas que compõem o material.

Existem dois tipos de espalhamentos: o elástico e o inelástico. No espalhamento elástico, a molécula atingida pelo fóton da radiação incidente não vibra e o fóton espalhado conserva toda a sua energia. No inelástico, parte da energia do fóton incidente é absorvida pela molécula o qual passa a vibrar, ocorrendo neste caso a diminuição da energia do fóton. O espalhamento Raman é um tipo de espalhamento inelástico que pode ser do tipo: *Stokes* ou *anti-Stokes* e o espalhamento elástico é chamado de espalhamento *Rayleigh* conforme pode ser observado na figura 42, que mostra o diagrama de transição para o espalhamento Raman.

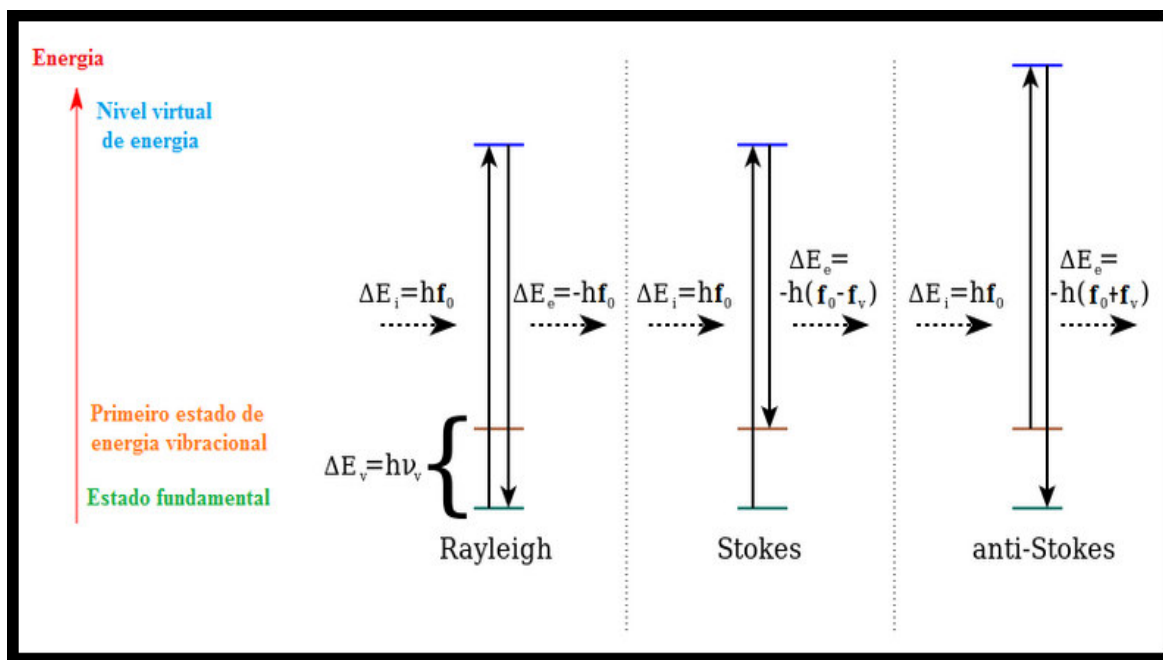


Figura 42: Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes).

Assim, quando a frequência da luz emergente possui a mesma frequência da luz incidente é caracterizado o espalhamento Rayleigh, quando a frequência emitida é menor, foi chamada de espalhamento Stokes e a outra porção com frequência maior ficou conhecida por espalhamento anti-Stokes, como foi provado por Raman e Krishnan. Desta forma, estima-se que 10^{-5} da radiação espalhada resulta em Espalhamento Raman [41-44].

Chandrasekhara Venkata Raman (figura 43) nasceu no sul da Índia há pouco mais de cem anos e descobriu o efeito que hoje leva seu nome em 1928. Com a descoberta do efeito Compton, por A. H. Compton em 1923, levou Raman a admitir a possibilidade de existência de um fenômeno similar, ou seja, espalhamento inelástico de radiação, também para a região visível do espectro. Incrivelmente, o equipamento desenvolvido para a observação do efeito não poderia ser mais simples: a luz do sol, um espectroscópio de bolso e, como detector, o olho humano [45].



Figura 43. Físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do Prêmio Nobel 1930.

Dentro desse contexto, vale ressaltar a grande contribuição do físico brasileiro Sergio Pereira da Silva Porto (1926-1979) figura 44, professor de mecânica estatística no Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA), em São Jose dos Campos, concluindo em 1954, na *Johns Hopkins University*, Baltimore, EUA, o seu doutorado em física com uma tese sobre espectros das moléculas de H_2 . No final dos anos 50, Sergio Porto faz parte da equipe de laser da Bell Labs sediada em Nova York- EUA.

Com o laser sendo uma temática promissora na física daqueles anos, Porto visa minimizar o tempo de resposta e melhorar a eficácia na obtenção de efeitos físicos já consagrados porém de aplicabilidade difícil por caminhos tradicionais, entre esses, o Efeito Raman. Com o auxílio de seu colega de trabalho D. L. Wood, Porto utiliza a radiação *maser* para obtê-lo. Conseguindo com sucesso, efetuar experimentos com o espalhamento da radiação, com rapidez jamais registrada: experimentos que eram realizados em três ou quatro dias, passam a ser realizados em cerca de quinze minutos, sendo tal descoberta publicada em 1962 no artigo *Ruby Optical Maser as a Raman Source* [46].



Figura 44: Físico brasileiro Sergio Pereira da Silva Porto.

Assim, de uma forma mais ampla, ao atingir um meio material, uma onda eletromagnética tem seu campo elétrico oscilante e imprime deslocamentos nos íons constituintes, gerando momentos de dipolos oscilantes que influem na suscetibilidade elétrica e na polarização do material. Desta forma, a modulação harmônica da polarização é a origem da emissão da radiação eletromagnética, como no caso de uma antena [47]. Conseqüentemente, a nuvem eletrônica está passiva de ser distorcida pelo efeito do campo elétrico (E) dessa radiação ν_0 . Além do mais, o campo elétrico (E) do feixe incidente pode ser definido pela seguinte equação:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1)$$

Onde a amplitude da onda é determinada por E_0 .

Por outro lado, ocorrerá uma modificação no momento de dipolo (m) do material, que é dependente do campo elétrico e da constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade (α), definido como:

$$m = \alpha E \quad m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

A polarizabilidade determina a deformação da nuvem eletrônica sofrida por um átomo na sua distribuição eletrônica em interação a um campo elétrico externo. Essa constante é influenciada pela distância internuclear:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})(\partial\alpha/\partial r) \quad (3)$$

Desta forma, α_0 é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio (r_{eq}) e r é a separação internuclear em. Pode-se prever a distância internuclear máxima (r_m) provocada por uma frequência vibracional (ν) comparada à variação da distância internuclear de equilíbrio, de acordo com a equação abaixo:

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu t) \quad (4)$$

Observando a relação da variação da distância de equilíbrio, podemos substituir em (3), atribuindo esta equação em função da polarizabilidade:

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r) r_m \cos(2\pi\nu t) \quad (5)$$

Assim, a expressão para o momento de dipolo elétrico, pode ser definida substituindo (5) em (2) e realizando uma identidade trigonométrica:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_0/2 r_m (\partial\alpha/\partial r) \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu)] + E_0/2 r_m (\partial\alpha/\partial r) \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu)] \quad (6)$$

O primeiro termo da equação refere-se ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh). O segundo termo da equação faz referência ao espalhamento anti-Stokes ($\nu_0 + \nu$), enquanto que o terceiro termo refere-se ao espalhamento Stokes ($\nu_0 - \nu$). Nos casos do espalhamento Raman, a excitação das moléculas depende da variação da polarizabilidade da ligação, fenômeno necessário para a existência do efeito Raman, ou seja, a taxa de mudança da polarizabilidade com a vibração da molécula ($\partial\alpha/\partial r$) for zero, a variação da vibração não é ativa no Raman. Portanto, para ser ativo no Raman, a taxa de polarizabilidade (α) com a vibração da molécula deve ser diferente de zero [48].

Em termos de aplicabilidade a espectroscopia Raman é utilizada na determinação de simetrias de compostos, na classificação dos modos normais de vibração, identificação de espécies químicas como também na obtenção de informações quantitativas sobre as forças

intermoleculares, intramoleculares, tamanho de ligações e outros parâmetros estruturais de moléculas no estado fundamental ou excitados [49].

Além do mais, a espectroscopia Raman é também apropriada ao estudo de cristais de aminoácidos já que pode fornecer informações sobre Anarmônica, transições de fase e sobre as ligações de hidrogênio que compõem o material. A elevação gradual de temperatura é capaz de produzir alterações espectrais vibracionais originadas dos cristais de compostos orgânicos. Assim, quando se aumenta a temperatura de um material cristalino aumenta-se também a distância entre seus átomos.

O aumento da temperatura produz um aumento dos espaços interatômicos de equilíbrio via expansão térmica, modificam a amplitude das vibrações dos íons e produz mudanças nas larguras de linha. Assim, o decréscimo é maior para fônons com frequências menores [50].

A.2 Fônons

Um fônon é uma descrição da mecânica quântica para um movimento vibracional elementar na qual uma estrutura de átomos ou moléculas oscila uniformemente em uma única frequência. Em mecânica clássica este é designado um modo normal. Modos normais são importantes porque qualquer estrutura de vibração pode ser considerada como uma sobreposição destas vibrações elementares (análise de Fourier cf.). Enquanto modos normais são fenômenos ondulatórios em mecânica clássica, fótons têm propriedades da partícula semelhante também, em uma forma relacionada com a dualidade onda-partícula da mecânica quântica. Fônons desempenham um papel importante em muitas das propriedades físicas de matéria condensada, como condutividade térmica e condutividade elétrica. O estudo dos fônons é uma importante parte da física da matéria condensada.

O conceito de fônons foi introduzido em 1932 pelo Soviético e físico Igor Tamm. O nome do fônon vem da palavra grega ($\Phi\omega\upsilon\eta$) que significa telefone, que se traduz em som ou voz, porque fônons de longo comprimento de onda dar origem a som e fônons de alta frequência dar origem a calor [51]. Ou seja, a energia das vibrações da rede cristalina é quantizada e o quantum de energia é chamado de fônon [52].

Em um fônon a oscilação tende a propagar-se por toda a estrutura do cristal e é caracterizado por uma velocidade de fase discreta v , uma frequência de oscilação ω e um

vetor de onda k [53]. Assim este vetor aponta na direção da propagação da onda no espaço, com espectro discreto sem limites definidos. A relação entre a frequência do fônon e seu vetor de onda é conhecida como relação de dispersão e possuem dois tipos de modos, o acústico e ótico. Esses modos podem ainda ter vibração longitudinal ou transversal.

Desta forma, quando a vibração é longitudinal o deslocamento dos átomos a partir de sua posição de equilíbrio coincide com a direção de propagação da onda. Por outro lado, quando a vibração é transversal, a movimentação dos átomos é perpendicular a propagação da onda. Em geral, para certo número de átomos por célula unitária teremos três ramos acústicos (1 longitudinal e 2 transversais) e $(3N-3)$ ramos óticos ($(N-1)$ longitudinais e $(2N-2)$ transversais).

Devido às ligações entre os átomos, o deslocamento de um ou mais átomos de suas posições de equilíbrio dar origem a um conjunto de ondas de vibração de propagação através da rede representado pela Figura 45. A amplitude da onda é dada por deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio. Há um comprimento de onda mínimo possível, dada duas vezes para a um equilíbrio entre átomos de separação, qualquer comprimento de onda mais curta do que este pode ser mapeado para um comprimento de onda maior do que $2a$, devido à periodicidade da rede. Nem toda possível vibração da estrutura tem uma boa definição do comprimento de onda e de sua frequência. No entanto, os modos normais possuem comprimentos de onda e as frequências bem definidas.

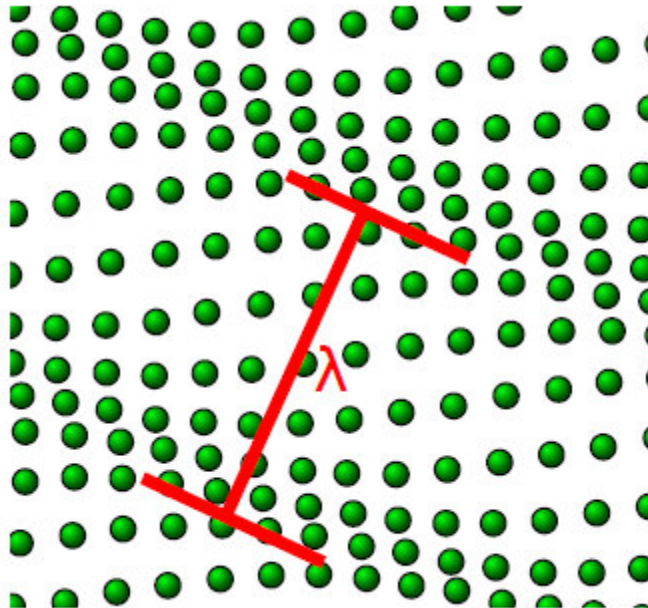


Figura 45: Propagação dos Fônons através de uma rede quadrada (deslocamentos de átomos muito exagerados)

A energia de um modo elástico de frequência angular ω é:

$$\varepsilon = (n + 1/2) \hbar \omega. \quad (7)$$

Um fônon de vetor de onda \mathbf{K} interage com partículas como elétrons, nêutrons e fótons como se tivesse um momento $\mathbf{K}\hbar$, mas o fônon não possui momento algum. Nas transições situadas entre os estados quânticos dos cristais, os vetores de onda dos fônons obedecem a específicas regras de seleção. O espalhamento elástico de um fóton de raios X por um cristal é dependente da regra de seleção de vetor de onda $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca, \mathbf{k} é o vetor de onda do fóton incidente e \mathbf{k}' é o vetor de onda do fóton espalhado. A equação anterior é uma expressão de conservação do momento e no caso de um espalhamento inelástico com a criação de um fônon de vetor de onda \mathbf{K} , a regra de seleção do vetor de onda se torna $\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$.
se um fônon de vetor de onda \mathbf{K} é absorvido então a regra será: $\mathbf{k}' - \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ [54].

A.3 Tipo de vibrações e suas nomenclaturas

Na vibração do tipo *estiramento* (*stretching*) os átomos se movem de tal forma que suas distâncias relativas sofrem variações, podendo ser de dois tipos: simétrico ou assimétrico que pode ser observado nas figuras 46 e 47.

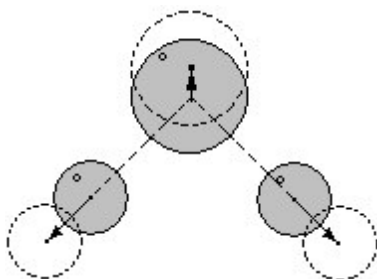


Figura 46: estiramento simétrico

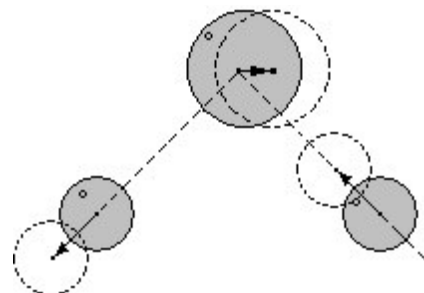


Figura 47: estiramento assimétrico

Na vibração do tipo *dobramento (bending)* os ângulos é que variam, os tipos de dobramento são *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking* observados nas figuras 48 - 52.

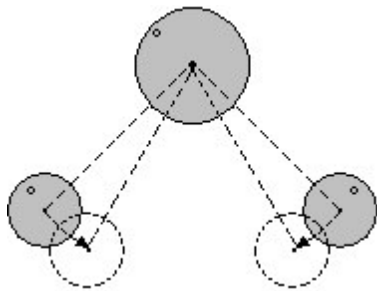


Figura 48: *scissoring*

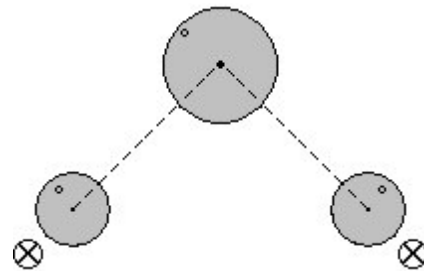


Figura 49: *wagging*

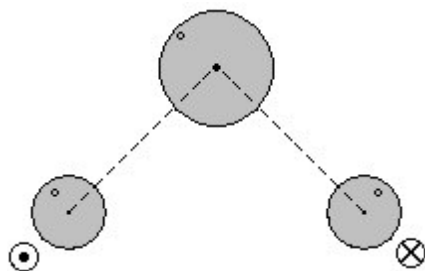


Figura 50: *twisting*

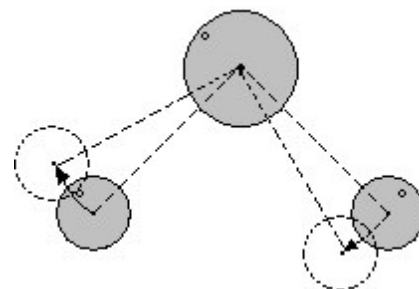


Figura 51: *rocking*

Torção: tipo de vibração que ocorre em torno do átomo central [55].

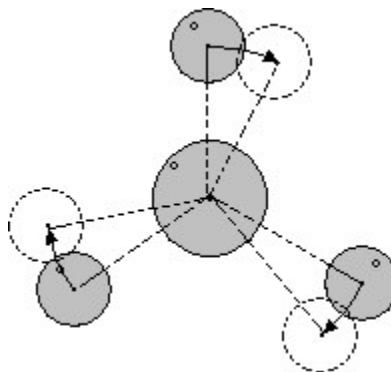


Figura 52: *vibração do tipo torção*

APÊNDICE B

B.1 Difração de raios-X.

No final de 1895, os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen, um professor de Física na Universidade de Würzburg, Germany. Esses raios tinham a capacidade de gerar imagem dos ossos dentro das mãos, gerando um interesse público pela descoberta para possíveis aplicações na medicina e na física [56].

Já o fenômeno da difração, ocorre quando uma onda passa ou contorna um orifício cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda (figura 53). Na física clássica, este fenômeno é descrito como uma flexão das ondas em volta de pequenos obstáculos e também como o espalhamento, ou alargamento, das ondas após atravessar orifícios ou fendas. Acontece difração com todos os tipos de ondas, incluindo ondas sonoras, ondas na água e ondas eletromagnéticas (como luz visível, raios-X e ondas de rádio) [57].

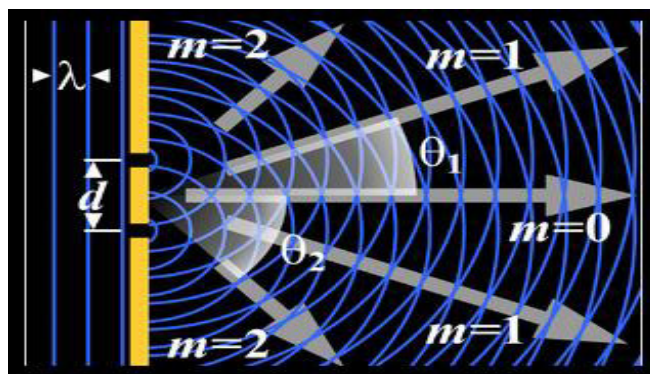


Figura 53. Representação do fenômeno de difração realizado por uma onda ao passar por dois orifícios

No ano de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional (Figura 54). As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram em um experimento incidindo raios-X em um cristal de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, confirmando que as distâncias entre os planos cristalinos possuem uma distância da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação eletromagnética testada [58–59].

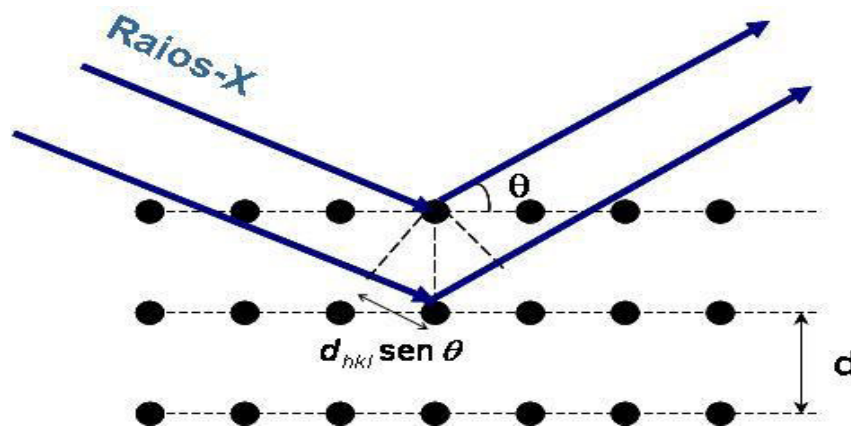


Figura 54: Ilustração da reflexão de Bragg de um conjunto de planos paralelos

Desta forma, as condições para que ocorra difração de raios -X vai depender da diferença de caminho pelos raios-X e o comprimento da radiação incidente. Assim, essa relação é expressa pela lei de Bragg, ou seja:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (8)$$

Onde λ refere-se ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina, e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). Assim a intensidade difratada é dependente do número de elétrons existente no átomo; adicionalmente, os átomos são alocados no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidade de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidade difratadas sejam, distintas para os diversos planos cristalinos [60-61].

B.2 Refinamento Rietveld.

Na década de 60, o físico holandês Hugo M. Rietveld desenvolveu um método computacional, chamado método de refinamento Rietveld, para compreender os dados coletados sobre a estrutura de materiais cristalinos e policristalinos (*em forma de pó*), através dos padrões de difração de raios X convencional, difração de raios X com luz Síncrotron ou

da difração de nêutrons, contribuindo assim, no estudo das propriedades de materiais e de suas estruturas [62].

O método consiste em realizar uma comparação entre o padrão de difração calculado e o padrão de difração observado experimentalmente, adquirindo assim, informações de boa qualidade e com grande precisão sobre a estrutura do material [63]. Para a realização desses refinamentos, utilizam-se atualmente vários programas que foram sendo atualizados desde a primeira versão proposta por Rietveld, podemos citar três programas bastante usados:

DBWS, GSAS e o Fullprof [64-65]. Esses programas estão baseados na minimização por mínimos quadrados. Neste processo ocorrerá uma variação nos parâmetros estruturais da amostra para que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada possa atingir um valor mínimo, possibilitando com que a função S_y , correspondente à soma de todos os pontos do padrão, seja minimizada.

A equação S_y é dada por:

$$S_y = \sum w_j (y_{oj} - y_{ci})^2 \quad (9)$$

Sendo y_j a intensidade observada para o j -ésimo ponto, y_{ci} a intensidade calculada no j -ésimo ponto e $w_j = 1/y_{oj}$. Neste estudo foi utilizado o programa GSAS para as análises e refinamento da estrutura do material. Para entender se os resultados de nossos refinamentos estão de boa qualidade, devemos observar os indicadores estatísticos R de convergência que nos indicam a confiabilidade do refinamento. Eles tem a função de determinar se os parâmetros refinados estão convergindo para valores mínimos. Um desses fatores é o R_{Bragg} , que avalia a qualidade da estrutura cristalina do modelo refinado, sendo sua equação dada por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum (I_{0i} - I_{ci})}{\sum I_{0i}} \quad (10)$$

Onde I_{0i} e I_{ci} são as intensidades observadas e calculadas respectivamente para os picos de uma determinada fase da amostra. Outro fator importante é o R_{wp} que apresenta

a convergência do refinamento para valores pequenos, refletindo o desempenho do refinamento. Sua equação é dada por:

$$\mathbf{R}_{wp} = 100 \left| \frac{\sum w_j (Y_{0j} - Y_j)^2}{\sum Y_{0j}} \right|^{1/2} \quad (11)$$

O fator \mathbf{R}_{exp} indica o valor mínimo que podemos alcançar em um refinamento, indicando o limite que \mathbf{R}_{wp} pode atingir através do perfil do padrão de difração e também através das condições das medidas. Com esse fator, podemos obter o *GOF* (goodness of fit), que é a razão entre \mathbf{R}_{wp} e \mathbf{R}_{exp} , devendo assim apresentar valores próximos a 1 para um bom refinamento. Porém, os refinamentos que estejam com valores abaixo de 5, podem ser considerados como resultados satisfatórios. A equação que fornece o \mathbf{R}_{exp} será:

$$\mathbf{R}_{exp} = 100 \left| \frac{n - p}{\sum w_i Y_i^2} \right|^{1/2} \quad (12)$$

Desta forma, \mathbf{n} indica o número de observações e \mathbf{p} o número de parâmetros refinados. [66]

APÊNDICE C

C.1 Análise térmica

Em 1899 Robert Austern criou a Análise Térmica Diferencial, onde o material sob estudo e um material de referência passam por ciclos térmicos idênticos e a diferença de temperatura contra o tempo é gravada. Posteriormente (1900) associou-se uma balança ao processamento térmico de forma a monitorar a variação de massa, eis a Termogravimetria. Em 1964 foi criada a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) onde mede-se a diferença de energia necessária para manter a amostra à mesma temperatura da amostra de referência durante aquecimento linear de ambas [67].

A análise térmica é uma técnica que permite medir as mudanças de uma propriedade de uma substância ou de seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto o composto é submetido a uma programação controlada de temperatura [68-69]. Contudo, as principais técnicas utilizadas em análises térmicas são:

(TGA) Análise Termogravimétrica, (DTA) Análise Térmica Diferencial e (DSC) Calorimetria Exploratória Diferencial.

A Análise Termogravimétrica (TGA) tem o objetivo de registrar continuamente a massa da amostra quando submetida a uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo, indicando a perda de massa do material que está sendo analisado. Além disso, essa técnica pode auxiliar na identificação de transições de fase ou indicar a saída de água da estrutura cristalina [70].

Por outro lado, a técnica que permite acompanhar os efeitos associados a alterações químicas ou físicas da amostra como: ponto de fusão e ebulição, transições de fase, reação de desidratação, de dissociação e de óxido – redução que causam variações de calor e produzem eventos endotérmicos e exotérmicos é a Análise Térmica Diferencial. O formato e o tamanho da curva DTA é determinada pela atmosfera em que a amostra e a referência são submetidas, de acordo com o mecanismo de controle da reação e as características do material [71 - 74].

