



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



**NAYARA DA SILVA CRUZ**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL DE  $\beta$ - ALANINATO  
DE NÍQUEL (II)**

**IMPERATRIZ-MA  
2017**

**NAYARA DA SILVA CRUZ**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL DE  $\beta$ - ALANINATO  
DE NÍQUEL (II)**

Dissertação submetida 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.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

**IMPERATRIZ-MA  
2017**

*“À minha mãe, Maria do Carmo Teixeira da Silva Cruz,  
por todo seu amor e esforço  
para que juntas pudéssemos realizar este sonho...”*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por guiar os meus caminhos e me dar o dom da vida.

À minha mãe, Maria do Carmo Teixeira da Silva Cruz, por ser a pessoa mais importante da minha vida e o meu maior exemplo de força e garra.

À minha irmã Anny Caroline da Silva Cruz, por quem tem imenso amor, e ao meu pai João Estefânio Teixeira da Cruz por acreditarem no meu potencial. À toda minha família e amigos que contribuíram de alguma forma no meu desenvolvimento.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) *Campus* Imperatriz, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais por me dar total assistência para desenvolver esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos por sua orientação, paciência e principalmente por sua amizade.

Aos meus amigos do Laboratório de Difração de Raios X, pessoas que foram de extrema importância para o meu aprendizado e para o desenvolvimento da minha pesquisa. Sentirei imensa saudade de todos e da convivência diária.

Aos meus colegas de turma do mestrado, em especial aos meus amigos Jardel Bruno e Marcelo Victor que estiveram comigo desde os tempos de bolsistas em Quixadá- CE até agora compartilhando seus conhecimentos e suas amizades.

Ao Silvério Ferreira da Silva Filho, meu companheiro, por estar sempre ao meu lado me dando total apoio em meus projetos e por todo seu amor.

À CAPES, pela concessão da bolsa durante o mestrado.

*“ O desejo de mudar o mundo é o primeiro  
passo para que isto aconteça “*

## RESUMO

Cristais à base de aminoácidos têm sido estudados recentemente, principalmente devido à suas propriedades úteis para aplicações eletrônicas, óptica não linear e magnéticas. Dentre os aminoácidos mais utilizados há a  $\beta$ -alanina, cujos complexos com níquel foram estudados na década de noventa. Contudo, não há estudos da estabilidade térmica e estrutural desse material. No intuito de investigar melhor complexos de  $\beta$ -alanina com íons metálicos, este trabalho apresenta o estudo estrutural e térmico do cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II). Os cristais foram crescidos por meio do método de evaporação lenta do solvente. Os cristais cresceram após um período de 30 dias. As técnicas utilizadas para a caracterização da amostra foram: Difração de Raios X (DRX) juntamente com o refinamento pelo método de Rietveld, Espectroscopia Raman em temperatura ambiente e com variação de temperatura, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Térmica pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os dados de DRX comprovaram que os cristais crescidos eram os desejados, apresentando a mesma estrutura triclinica e grupo espacial  $P1$ . Os resultados de DSC mostraram eventos que correspondem à perda de água seguida da transformação de fase e posterior fusão em aproximadamente 138°C. Os resultados obtidos por Espectroscopia Raman à temperatura ambiente e com variação de temperatura apresentaram 32 bandas espectrais para o cristal, das quais cinco são referentes aos modos de rede ou modos externos. A espectroscopia Raman confirmou a transformação de fase observada na curva de DSC, devido à perda da molécula de água. À medida que a temperatura aumenta, ocorreu o deslocamento das bandas para número de ondas menores. Para os resultados obtidos em temperaturas superiores a 137°C não se observou o aparecimento de bandas espectrais, indicando que o cristal sofreu fusão conforme observado na curva de DSC. Os resultados de Difração de Raios X em função da temperatura mostraram que, à medida que ocorre o aumento da temperatura ocorre o deslocamento dos picos para ângulos menores e que o processo é não reversível, característica de uma transformação de fase. Para os dados de FITR, a maioria das bandas apresentam uma alta absorção espectral mostrando um total de 26 bandas. O presente resultado mostra que o cristal é termicamente estável até 110°C podendo ser utilizado para aplicação abaixo dessa temperatura.

**Palavras chave:** Cristais de aminoácidos,  $\beta$ -alanina, DRX, Espectroscopia Raman.

## ABSTRACT

The crystals based in Amino acid have been studied recently, mainly due to their useful properties for electronic, non-linear optical and magnetic applications. One of most used amino acids are  $\beta$ -alanine, whose complexes with nickel were studied in the 1990s. However, there are no studies on the thermal and structural stability of this material. In order to better investigate  $\beta$ -alanine complexes with metal ions, this work presents the structural and thermal study of nickel (II)  $\beta$ -alaninate crystal. The crystals were grown by slow evaporation of the solvent. The crystals grew after a period of 30 days. The techniques used for the characterization of the sample were: X-Ray Diffraction (XRD) along with the refinement by the Rietveld method, Raman spectroscopy at room temperature and with temperature variation, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermal Analysis By Differential Exploratory Calorimetry (DSC). The XRD data showed that the crystals grown were the desired ones, presenting the same triclinic structure and spatial group P1. The DSC results showed events corresponding to water loss followed by phase transformation and subsequent melting at approximately 138 ° C. The results obtained by Raman Spectroscopy at room temperature and with temperature variation showed 32 spectral bands for the crystal, of which 5 are referring to the network modes or external modes. Raman spectroscopy confirmed the observed phase transformation on the DSC curve due to the loss of the water molecule. As the temperature increases, the bands shift to the number of smaller waves. For the results obtained at temperatures above 137 ° C the appearance of spectral bands was not observed, indicating that the crystal was melted as observed in the DSC curve. The results of X-ray diffraction as a function of temperature showed that, as the temperature increases, the peaks shift to smaller angles and that the process is non-reversible, characteristic of a phase transformation. For the FITR data we have that most bands have a high spectral absorption showing a total of 26 bands. The present result shows that the crystal is thermally stable up to 110 ° C and can be used for application below this temperature.

**Key words:** Amino acid crystals,  $\beta$  -alanine, thermal analysis and spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Formas adotadas pelos aminoácidos com a mudança de pH. ....	15
<b>Figura 2</b> - Estrutura geral dos aminoácidos em sua forma zwitteriônica. ....	17
<b>Figura 3</b> - Estrutura da glicina ( <b>a</b> ) e da L-alanina ( <b>b</b> ).....	19
<b>Figura 4</b> - Representação de uma célula unitária com os eixos coordenados <b>x</b> , <b>y</b> e <b>z</b> mostrando os comprimentos axiais ( <b>a</b> , <b>b</b> e <b>c</b> ) e os ângulos entre os eixos ( <b><math>\alpha</math></b> , <b><math>\beta</math></b> e <b><math>\gamma</math></b> ).....	21
<b>Figura 5</b> - Representação dos sistemas cristalinos de acordo com a geometria da célula unitária. ....	22
<b>Figura 6</b> - Representação das catorze Redes Bravais. ....	23
<b>Figura 7</b> - Gráfico de cristalização mostrando a curva de saturação, zona metaestável e a curva de supersaturação. ....	24
<b>Figura 8</b> - Comparação entre a $\beta$ - alanina (direita) como seu isômero o aminoácido quiral a L- $\alpha$ -alanina (esquerda). ....	25
<b>Figura 9</b> - Forma geométrica da beta alanina. ....	26
<b>Figura 10</b> - Célula unitária do cristal puro de $\beta$ - alanina. ....	27
<b>Figura 11</b> - Célula unitária do cristal de $\beta$ - alaninato de níquel (II). ....	28
<b>Figura 12</b> - Fenômeno da difração observado em duas situações: <b>A</b> - maior fenda, menor difração e em <b>B</b> - menor fenda maior difração. ....	29
<b>Figura 13</b> - Ilustração do princípio de Huygens para o fenômeno da difração. ....	30
<b>Figura 14</b> - Roentgen (esquerda) e a primeira radiografia feita (direita) ....	31
<b>Figura 15</b> - Tubo de Coolidge. ....	31
<b>Figura 16</b> - Esquema apresentando a Lei de Bragg. ....	32
<b>Figura 17</b> - Tipos de espalhamentos da luz. ....	36
<b>Figura 18</b> - Modos vibracionais dos átomos. ....	37
<b>Figura 19</b> - Curva termogravimétrica característica de uma reação em um único estágio.....	39
<b>Figura 20</b> - Comparação entre as curvas TG (a) e DTG (b). ....	40
<b>Figura 21</b> - Curva típica da DTA.....	41
<b>Figura 22</b> - Curva típica de DSC. ....	42
<b>Figura 23</b> – Fluxograma resumido do processo de síntese do cristal. ....	44
<b>Figura 24</b> - Aparelho de Difração de raios X da marca Rigaku modelo Miniflex II. ....	45
<b>Figura 25</b> - Difrátômetro de raios X, marca PANalytical e modelo Empyrean. ....	45
<b>Figura 26</b> - Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas Raman. ....	46



<b>Figura 27</b> - Visão geral do espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), marca Bruker e modelo Vertex 80V.....	47
<b>Figura 28</b> - Visão geral do analisador térmico da marca Shimadzu Instruments, modelo DSC-60. ....	47
<b>Figura 29</b> - Cristal de beta alaninato de níquel (II) obtido pela técnica de evaporação lenta do solvente.....	49
<b>Figura 30</b> - Estrutura química do composto de beta alaninato de níquel (II) obtido pela técnica de evaporação lenta do solvente.....	49
<b>Figura 31</b> - Padrão de difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld para o cristal de beta alaninato de níquel (II). ....	50
<b>Figura 32</b> - Curva de DSC do cristal de beta alaninato de níquel (II) dihidratado.....	52
<b>Figura 33</b> - Gráfico de Difração de raios X em função da temperatura para o cristal de beta alaninato de níquel.....	53
<b>Figura 34</b> - Comparação de Difração de raios X em função da temperatura para os valores de 30 e 120°C.....	54
<b>Figura 35</b> - Parâmetros de rede do $\beta$ -alaninato de níquel (II) em função da temperatura.....	55
<b>Figura 36</b> - Coeficiente de dilatação térmica do cristal nas 3 direções Cristalográfica [100], [001] e [010]. ....	56
<b>Figura 37</b> - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para o cristal de beta alaninato de níquel (II). ....	57
<b>Figura 38</b> - Espectro Raman em temperatura ambiente com destaque para a região dos modos externos do cristal compreendidos entre 90 e 250 $\text{cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 39</b> - Espectro Raman em temperatura ambiente destacando a região de maior intensidade, 810 $\text{cm}^{-1}$ , compreendida no intervalo de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ . ....	61
<b>Figura 40</b> - Espectro Raman em temperatura ambiente do cristal no intervalo de 1300 a 1900 $\text{cm}^{-1}$ . ....	62
<b>Figura 41</b> - Espectro Raman compreendido no intervalo de 2700 a 3200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	63
<b>Figura 42</b> - Espectro Raman compreendido no intervalo de 3130 a 3600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	64
<b>Figura 43</b> - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel II no intervalo de 90 a 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	67
<b>Figura 44</b> - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel (II) no intervalo de 750 a 1300 $\text{cm}^{-1}$ . ....	68
<b>Figura 45</b> - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel (II) no intervalo de 1300 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ . ....	69

- Figura 46** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel (II) no intervalo de 2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ..... 70
- Figura 47** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel (II) no intervalo de 3200 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ ..... 71

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> – Classificação dos aminoácidos de acordo com sua síntese no organismo humano .....	19
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros de rede da célula unitária do cristal de beta alaninato de níquel (II) em comparação com os dados apresentados na literatura .....	45
<b>Tabela 3</b> – Comparação dos valores das atribuições do cristal de beta alaninato de níquel (II) com a literatura .....	59
<b>Tabela 4</b> – Identificação dos modos externos e internos para o cristal de beta alaninato de níquel (II) em comparação com os valores da literatura .....	65

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Aminoácidos (conceitos, classificação e funcionalidade)</b>	<b>18</b>
<i>2.1.1 Propriedades físicas dos aminoácidos</i>	<i>19</i>
<i>2.1.2 Propriedades químicas dos aminoácidos</i>	<i>21</i>
<b>2.2 Estrutura Cristalina</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Crescimento de Cristais</b>	<b>24</b>
<i>2.3.1 Grau de sobresaturação, zona metaestável e cristalização</i>	<i>25</i>
<b>2.4 Cristais de Aminoácidos</b>	<b>26</b>
<i>2.4.1 Cristais de <math>\beta</math>- alanina</i>	<i>26</i>
<i>2.4.2 Cristais de <math>\beta</math>- alaninato de Níquel (II)</i>	<i>29</i>
<b>3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Difração de raios X</b>	<b>30</b>
<i>3.1.1 Difração e o princípio de Huygens</i>	<i>20</i>
<i>3.1.2 Origem dos raios X e o fenômeno da difração</i>	<i>31</i>
<i>3.1.3 Método de Rietveld</i>	<i>34</i>
<b>3.2 Espectroscopia Raman</b>	<b>36</b>
<b>3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>37</b>
<b>3.4 Análises Térmicas</b>	<b>39</b>
<i>3.3.1 Termogravimetria(TG)/ Termogravimetria derivada (DTG)</i>	<i>39</i>
<i>3.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	<i>41</i>
<i>3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>42</i>
<b>4 METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Síntese dos Cristais de beta alaninato de níquel (II)</b>	<b>40</b>
<b>4.2 Caracterização das Amostras</b>	<b>41</b>
<i>4.2.1 Difração de raios X</i>	<i>41</i>
<i>4.2.2 Difração de raios X em função da temperatura</i>	<i>43</i>
<i>4.2.3 Espectroscopia Raman</i>	<i>47</i>
<i>4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>47</i>
<i>4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>48</i>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>

<b>5.1 Síntese do Cristal .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2 Caracterização do cristal .....</b>	<b>51</b>
5.2.1 <i>Difração de raios X .....</i>	51
5.2.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....</i>	52
5.2.3 <i>Difração de raios X em função da temperatura .....</i>	54
5.2.4 <i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	58
5.2.5 <i>Espectroscopia Raman em temperatura ambiente .....</i>	61
5.2.6 <i>Espectroscopia Raman em altas temperaturas .....</i>	67
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>

## 1. INTRODUÇÃO

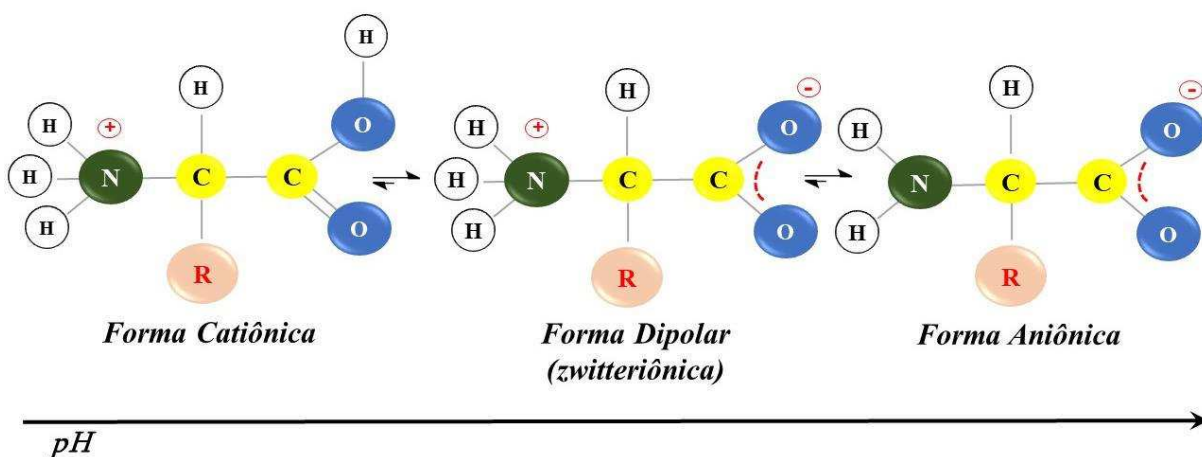
Desde os tempos antigos, o desenvolvimento de uma sociedade esteve diretamente ligado à produção e o manuseio dos materiais, onde temos nas antigas civilizações (Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro) um resumo destes avanços. Com o objetivo de atender suas necessidades primárias como a caça e a pesca, os materiais começaram a ser utilizados pelo homem. Inicialmente os naturais como a pedra e a madeira; todavia à medida que foram aperfeiçoando suas técnicas de produção, utilizando tratamentos térmicos para melhorar suas propriedades, os novos materiais passaram a incluir as cerâmicas e os metais. Até a atualidade, passaram-se mais de 100 anos de estudo e conhecimento sobre as características de cada material, esses materiais incluem os metais, plásticos, vidros e as fibras [1].

Desta forma, tornou-se importante para o desenvolvimento tecnológico o conhecimento do processamento, da estrutura, das propriedades e do desempenho de cada tipo de material. A estrutura refere-se a parte interna do material, ou seja, o nível atômico que engloba a organização dos átomos ou moléculas a nível micro e/ou macroscópico. As propriedades podem ser divididas em seis grupos: mecânica, elétrica, térmica, magnética, óptica e de deterioração [2].

A ciência dos materiais que estuda as relações existentes entre as características estruturais e suas propriedades, dentre os estudos abordados destacam-se aqueles que investigam os sólidos cristalinos. Um material cristalino é aquele que apresenta um arranjo regular de seus átomos e moléculas de forma periódica ao longo de grandes distâncias atômicas. Os primeiros cristais estudados eram de origem inorgânica e sua aplicação envolvia a área da óptica não linear, tendo no dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) o composto mais utilizado para esta finalidade. Apesar de possuir características importantes o KDP não apresentava um alto coeficiente óptico não linear quando comparado aos cristais orgânicos, porém estes cristais também possuíam desvantagens quando se tratava de resistência térmica e estabilidade devido a maioria possuir ligações fracas de Van der Waals. A solução foi procurar um composto que apresentasse propriedades intermediárias entre os cristais inorgânicos e orgânicos. Assim, surgiu um novo tipo de material chamado de cristais semi orgânico formado a partir de complexos orgânicos e inorgânicos que apresentam propriedades superiores às dos outros cristais [3].

Os cristais são unidades formadas por moléculas automontadas na forma sólida para formar uma entidade supramolecular periódica [4]. Por apresentarem características importantes, os cristais de aminoácidos tornaram-se um dos compostos mais estudados principalmente devido à sua solubilidade em água e ao seu caráter anfótero, ou seja, sua capacidade de atuar tanto como ácido ou como uma base. Desta forma, podendo apresentar uma nova estrutura de estado sólido com muitas propriedades úteis para aplicações eletrônicas, ópticas não lineares e magnéticas [5].

Dependendo do pH do meio, quando em solução ou na forma cristalina, os aminoácidos se encontram na forma de um íon bipolar conhecido como *zwitterion*, ou seja, o ácido carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amino, conhecido como ponto isoelétrico [5]. Os aminoácidos são sensíveis a mudança de pH podendo existir em diferentes formas, como mostra a Figura 1. Em pH baixo (<7,0), o aminoácido encontra-se na sua forma catiônica, em pH neutro (~7,0) na sua forma *zwitteriônica* e em pH elevado (>7,0) encontra-se na sua forma aniônica [5].



**Figura 1** - Formas adotadas pelos aminoácidos com a mudança de pH.

Fonte: Adaptado [5].

Os aminoácidos podem formar cristais com materiais inorgânicos e obter sais com características diferentes, um exemplo disso são os complexos de metais-ligantes. Com o crescimento, nas últimas décadas, de estudos relacionados com complexos de aminoácidos com íons metálicos; comparar e entender a estrutura desses materiais tornou-se interessante devido às propriedades físicas que eles podem adquirir. Alguns trabalhos foram publicados

sobre complexos de aminoácidos e metais de transição como é o caso do níquel e do zinco [6;7;8;9].

Contudo, poucos são os trabalhos publicados sobre este cristal ou sobre seu estudo estrutural e quais as propriedades importantes que ele apresenta. No intuito de estudar melhor complexos de beta alanina com íons metálicos este trabalho apresenta o estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de  $\beta$ - alaninato de níquel (II).

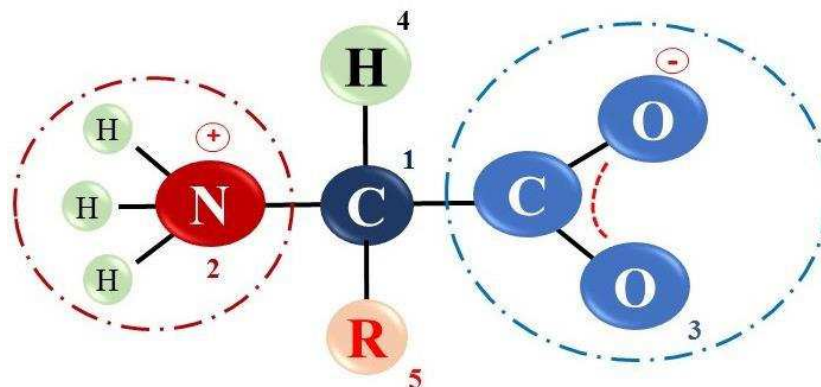


## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo foram abordados conceitos sobre cristais de aminoácidos, bem como as etapas que envolvem a formação de um cristal e as principais características dos aminoácidos.

### 2.1 Aminoácidos (conceitos, classificação e funcionalidade)

Os aminoácidos são moléculas orgânicas que, por meio das ligações peptídicas, constituem os monômeros formadores das proteínas responsáveis pelo desenvolvimento das funções biológicas <sup>[10]</sup>. Eles apresentam em sua estrutura cadeias de carbono ligadas a átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e, em alguns casos, enxofre <sup>[5]</sup>. Devido à presença dos grupos funcionais carboxílico e amino que atuam, respectivamente, como base e ácido; os aminoácidos também podem ser classificados como compostos anfóteros, sendo esta uma de suas principais funções <sup>[11]</sup>.



1- Carbono  $\alpha$ ; 2- Grupo amino; 3- Grupo carboxílico;  
4- Hidrogênio; 5- Radical (cadeia lateral).

**Figura 2** - Estrutura geral dos aminoácidos em sua forma zwitteriônica.

Fonte: Adaptado <sup>[14]</sup>.

A Figura 2 representa, de uma maneira geral, a estrutura dos aminoácidos na sua forma zwitteriônica que, com exceção da prolina que é um aminoácido cíclico <sup>[11]</sup>, apresenta uma cadeia aberta contendo o carbono  $\alpha$  (o primeiro depois do grupo carboxílico), um grupo amino, um grupo carboxílico e o radical “R” conhecido como cadeia lateral, responsável por diferir um aminoácido do outro <sup>[12]</sup>. A cadeia lateral varia em estrutura, tamanho e carga elétrica, ou seja, influencia diretamente a solubilidade do aminoácido em água <sup>[13]</sup>.

De fonte natural, o primeiro aminoácido a ser descoberto e isolado, na forma cristalina foi a asparagina a partir do suco de aspargo em meados de 1806 [14]. Descoberta pelos químicos franceses Louis Nicolas Vauquelin e Pierre Jean Robiquet, a asparagina possui características importantes como a capacidade de melhorar o funcionamento do fígado, auxílio no desenvolvimento neural dentre outras funções [15]. Contudo, à medida que o estudo da química orgânica foi avançando ocorreu um grande crescimento no número de aminoácidos isolados e estudados. Desta forma, observou-se a importância de se conhecer essas substâncias para o estudo científico. Na atualidade, já foram identificados cerca de 700 aminoácidos [16].

Apesar do grande número de aminoácidos já identificados, apenas vinte (20) deles são codificados para a síntese de proteínas [17], divididos em dois grupos: os **essenciais** (quando o organismo humano não consegue sintetizar, mas são necessários para o seu funcionamento) e os **não essenciais** (quando o organismo humano é capaz de sintetizar), os aminoácidos não essenciais podem ser obtidos através da dieta, sendo indispensáveis para o funcionamento adequado do corpo o que torna sua ingestão algo obrigatório [18].

**Tabela 1-** Classificação dos aminoácidos de acordo com sua síntese no organismo humano.

Não essenciais		Essenciais	
Alanina	Glicina	Fenilalanina	Metionina
Arginina	Glutamina	Histidina	Treonina
Asparagina	Prolina	Isoleucina	Triptofano
Ácido Glutâmico	Serina	Leucina	Valina
Ácido Aspártico	Tirosina	Lisina	
Cisteína			

Fonte: Adaptado [18].

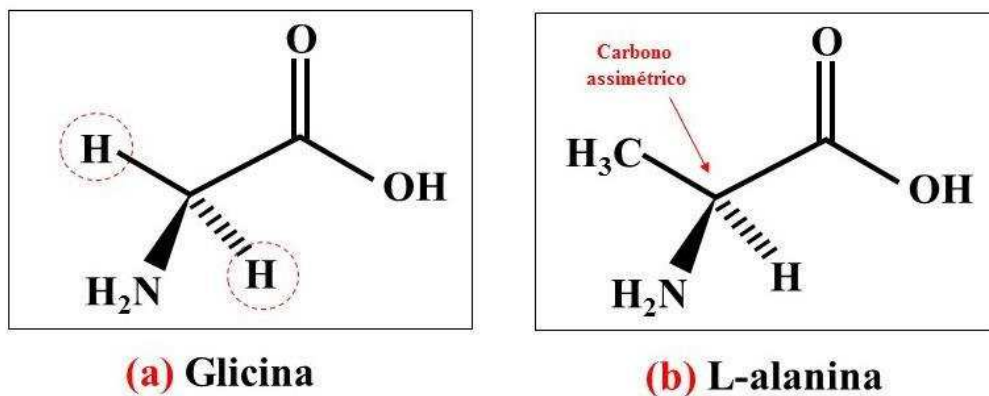
### 2.1.1 Propriedades físicas dos aminoácidos

A presença do carbono assimétrico, ou seja, ligado a quatro grupos diferentes; garante que os aminoácidos possuam uma característica peculiar, a de desviar a luz polarizada resultando em atividade óptica com exceção da glicina, que apresenta duas ligações de hidrogênio [19], todos os outros possuem esta propriedade. O carbono  $\alpha$  atua como centro quiral resultando na existência de dois isômeros ópticos nas formas “L” e “D”, sendo que um é a imagem especular do outro, conhecidos como enantiômeros [20].

A polarização pode ocorrer para a direita (dextrógira) ou para a esquerda (levógira) sistema idealizado por Emil Fischer em 1891 [21]. Todos os aminoácidos que entram na

estrutura das proteínas são do tipo L-aminoácidos apesar de não haver uma explicação para isso, já que ambos enantiômeros são idênticos. Algumas teorias sobre o assunto já foram propostas no intuito de explicar esta propriedade [21,22,23].

A Figura 3 mostra que o carbono  $\alpha$  presente na estrutura da glicina (**a**) não é um centro quiral devido à presença de dois átomos de hidrogênio o que garante que esse composto não possua atividade óptica [24]. Em (**b**) temos a estrutura da L- alanina que é um exemplo de aminoácido que desvia o plano de vibração da luz polarizada, ou seja, apresenta atividade óptica [25].



**Figura 3** - Estrutura da glicina (**a**) e da L-alanina (**b**).

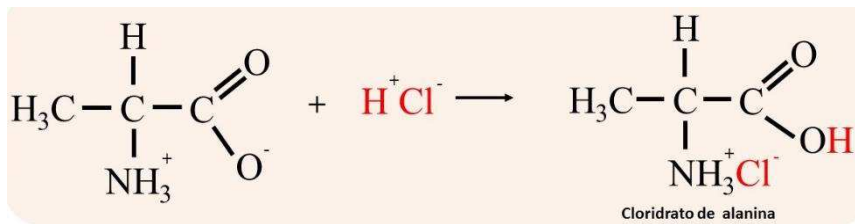
Fonte: Adaptado [24;25].

Os aminoácidos também possuem propriedades elétricas e isso se deve ao fato de eles serem moléculas anfóteras apresentando a propriedade ácida e básica ao mesmo tempo. A presença de pelo menos dois grupos ionizáveis permite tal comportamento, onde temos um grupo carboxílico (-) e um grupo amina (+). Dessa forma, ocorrem as transferências de prótons entre os grupos ácidos e básicos resultando na forma *zwitteriônica*, ou seja, um composto químico eletricamente neutro. A forma *zwitteriônica* permite que o aminoácido forme estruturas cristalinas relativamente solúveis em água e pouco solúveis em solventes orgânicos não polares (como os hidrocarbonetos) [26]. Eles apresentam elevados pontos de fusão e de ebulição, porém quando aquecidos a temperaturas superiores a 200°C correm o risco de sofrer decomposição antes mesmo que a temperatura de fusão seja alcançada [27,28].

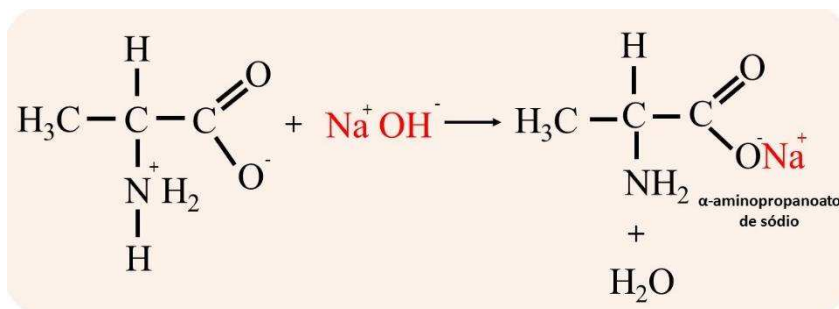
### 2.1.2 Propriedades químicas dos aminoácidos

Quando em solução, os aminoácidos originam um “sal interno” devido à interação intramolecular resultante da presença do grupo ácido e do grupo básico, o que os tornam sensíveis à mudança de pH. Ao final, tem-se a formação de sais, devido a neutralização intramolecular, o que explica o estado sólido dos aminoácidos [6]. Abaixo, alguns exemplos de reações com aminoácidos:

- Reação com ácido (ácido clorídrico):



- Reação com base (hidróxido de sódio):



Tipos de produtos das reações dos aminoácidos:

- Grupo α- COOH resulta em funções típicas do grupo carboxílico, algumas mais conhecidas são: formação de ésteres e de amidas;
- Grupo α- NH<sub>3</sub> e NH<sub>2</sub> em sua forma desprotonada são extremamente reativos principalmente em reações com a nidridina;
- Reações dos radicais R alguns exemplos de grupos ativos são o sulfídrico e o fenólico.

Os aminoácidos podem ser classificados:

- **Quanto à polaridade:**

- **Apolares** (são hidrofóbicos): alanina, leucina, glicina, isoleucina, valina, prolina, triptofano, metionina e fenilalanina;
- **Polares neutros** (tendem a formar ligações de hidrogênio): tirosina, cisteína, asparagina, glutamina, treonina e serina.

- *Quanto à acidez e à basicidade:*

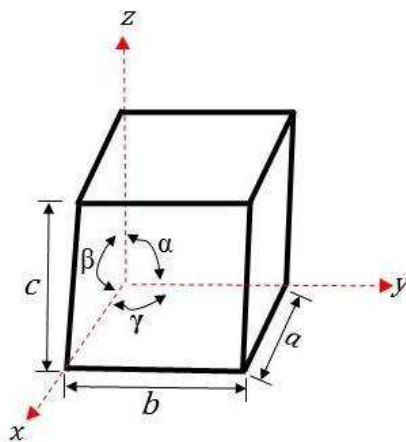
- **Ácidos** (apresentam grupos carboxilato e são hidrófilos): ácido aspártico e ácido glutâmico;
- **Básicos** (apresentam grupos amino): histidina, lisina e arginina.

Agregando os fatores químicos e físicos dos aminoácidos com o crescimento e desenvolvimento científico de novos materiais, percebe-se a grande importância do estudo da sua estrutura e da aplicação destes compostos [6].

## 2.2 Estrutura Cristalina

O termo cristal se refere a compostos que possuem estruturas com arranjos espaciais tridimensionais bem ordenados, apresentando periodicidade ao longo de grandes distâncias atômicas, são sólidos e seus constituintes podem ser átomos, moléculas ou íons [4]. Devido ao desenvolvimento de uma nova área de estudo a chamada ciência de materiais, houve um aumento no número de estudos que buscam aprimorar o conhecimento sobre cristais [4].

O estudo em relação à estrutura dos materiais e ao arranjo que os átomos assumem dentro desses sólidos resultou no interesse pelos conceitos de cristalinidade e não cristalinidade dos materiais [1]. Percebeu-se que a forma geométrica externa estava diretamente relacionada com o arranjo interno dos átomos, ou seja, a estrutura cristalina é formada por unidades básicas chamadas de **célula unitária** (Figura 4). Estas consistem no menor arranjo de átomos que podem representar um sólido cristalino. As células unitárias, na maioria das estruturas cristalinas, são paralelepípedos ou prismas com três conjuntos de faces paralelas [33].

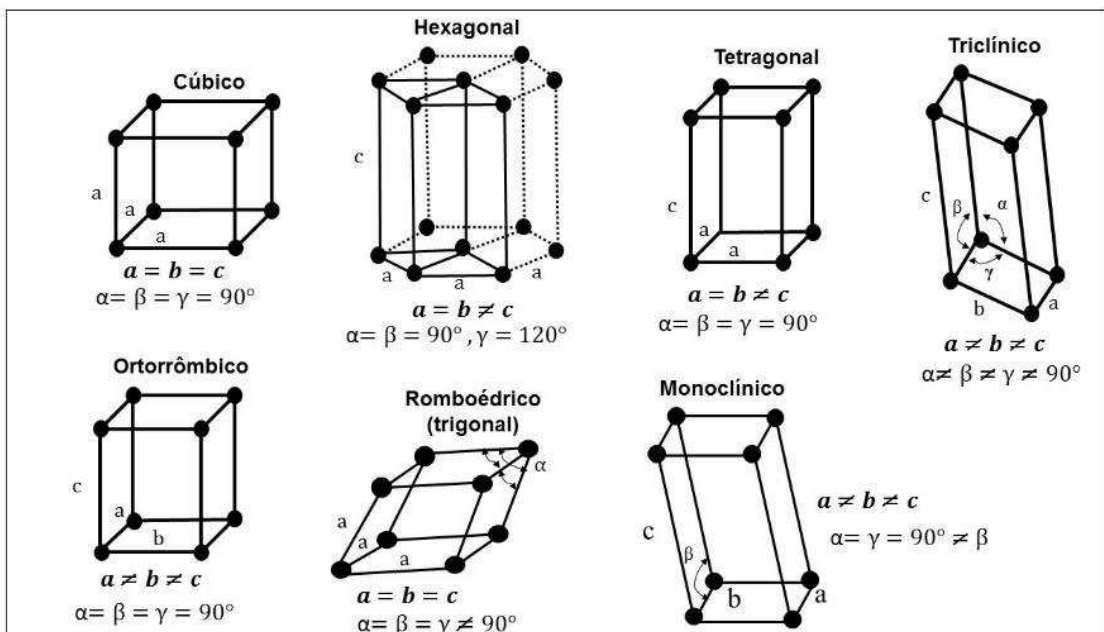


**Figura 4** - Representação de uma célula unitária com os eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$  mostrando os comprimentos axiais ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os ângulos entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).

**Fonte:** Adaptado [1].

Dentro da classificação de materiais cristalinos estão todos os metais, muitos materiais cerâmicos e alguns polímeros. Materiais que não se cristalizam são chamados de **não cristalinos** ou **amorfos**, são exemplos a madeira, plástico e o vidro [30]. Existem metais e ametais que possuem mais de uma estrutura cristalina fenômeno conhecido como **polimorfismo** ou **alotropia** no caso dos sólidos elementares [1].

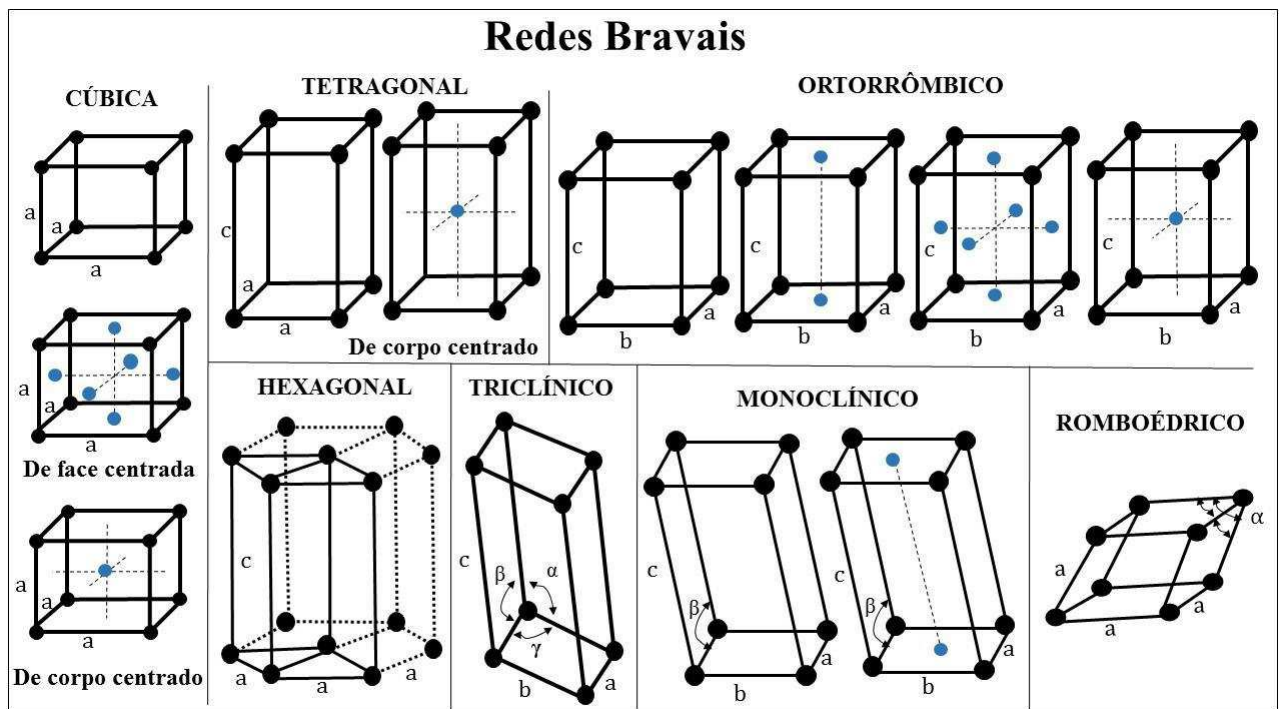
Os cristais são classificados de acordo com sua geometria, levando em consideração sua célula unitária. Assim, são analisados os chamados **parâmetros de rede cristalina**: comprimento das três arestas ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e os três ângulos entre os eixos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e, dessa forma, poder dividi-los em grupos [30]. Há sete sistemas cristalinos básicos que envolvem todas as substâncias cristalinas conhecidas, como mostrado na Figura 5.



**Figura 5** - Representação dos sistemas cristalinos de acordo com a geometria da célula unitária.

**Fonte:** Adaptado [1].

Dentre os sistemas cristalinos básicos (Figura 5), o sistema cúbico é o mais simétrico onde seus parâmetros de rede são:  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Enquanto que o sistema triclinico apresenta todos os parâmetros de rede diferentes, sendo o que apresenta a menor simetria. A partir dos setes sistemas cristalinos, podem existir 14 tipos diferentes de células unitárias conhecidas como **Redes Bravais** (Figura 6). Esta característica pode ajudar a definir as propriedades presentes em cada material em particular [31].



**Figura 6** - Representação das catorze Redes Bravais.

Fonte: Adaptado [31].

### 2.3 Crescimento de Cristais

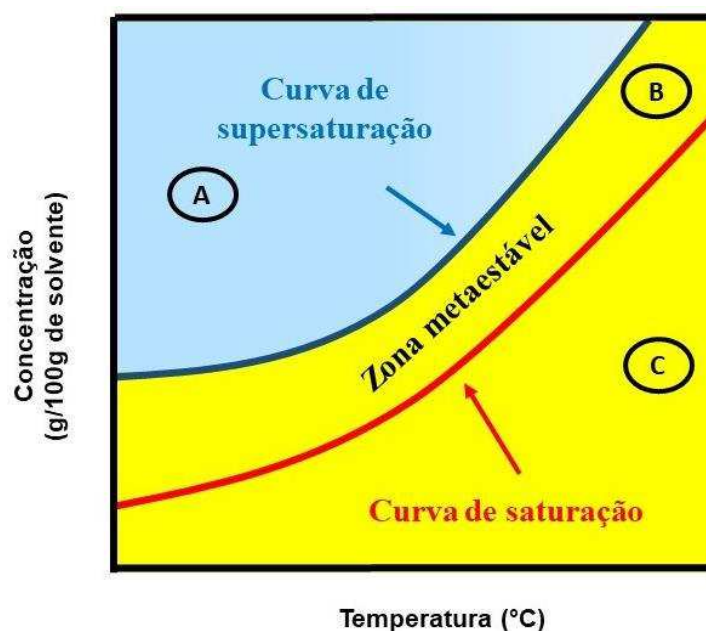
O processo de cristalização é um método de separação de componentes, com uma pureza considerada, a partir de uma mistura líquida. O soluto ele será removido de uma solução saturada, pela formação de um composto (tipicamente cristalino), através da perda da solubilidade influenciada por um método físico. O resultado é a formação de moléculas agrupadas de forma bem organizada e conhecidas como cristais [6].

A formação dos cristais envolve duas etapas: **nucleação** e **crescimento**. A nucleação é a primeira etapa do processo e é subdividida em duas: primária, onde ocorre a aproximação e choque entre as moléculas a qual é necessária uma força motriz que inicie a agitação da mistura líquida e a secundária que utiliza pequenos fragmentos dos cristais já formados para induzir a formação de novos núcleos [32]. A segunda etapa é o crescimento propriamente dito do cristal, ocorre logo após a formação do núcleo e é dependente da velocidade de agitação, temperatura e do grau de sobressaturação, o qual irá influenciar nas características finais do cristal [33].

### 2.3.1 Grau de sobresaturação, zona metaestável e cristalização

Uma solução é dita sobresaturada quando contém uma quantidade maior de soluto do que a permitida a uma determinada temperatura e pressão. Ela é considerada como um estado metaestável, ou seja, diferente do equilíbrio termodinâmico que apresenta como resultado uma solução saturada que provoca a precipitação do soluto restante.

O processo de cristalização (Figura 7) é o inverso da solubilização onde a concentração de saturação de uma solução é ultrapassada, a parte do soluto se separa da solução e ele precipita na forma de cristais sólidos <sup>[34]</sup>.



**Figura 7** - Gráfico de cristalização mostrando a curva de saturação, zona metaestável e a curva de supersaturação.

Fonte: Adaptado <sup>[34]</sup>.

A região “A” da Figura 7 é delimitada pela curva de supersaturação, onde ocorre o crescimento espontâneo dos cristais de forma rápida (nucleação primária) é uma região muito instável. A região “B” compreende a zona metaestável que está localizada entre as curvas de saturação e supersaturação e não ocorre crescimento de cristais de forma espontânea sendo preciso que se adicione “sementes” de cristais na solução (nucleação secundária). A região “C” é limitada pela curva de saturação sendo estável e apresenta apenas uma fase a solução encontra-se insaturada.



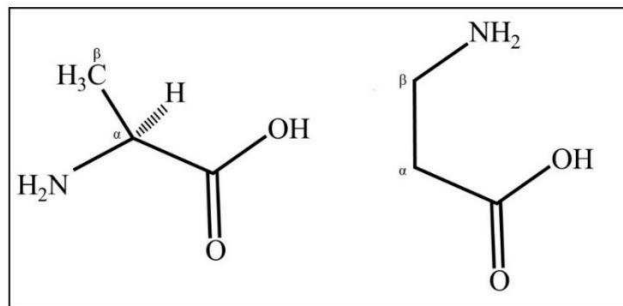
## 2.4 Cristais de Aminoácidos

Os aminoácidos possuem características relevantes que o fizeram ser os compostos mais utilizados para o estudo de cristais. Diversos são os fatores que contribuem para esse sucesso como sua abundância, capacidade de desviar a luz polarizada, seu caráter *zwitteriônico* (por serem compostos anfóteros, atuando como ácido e base), sua alta solubilidade em água, sua flexibilidade estrutural, dentre outros. Diversos estudos sobre cristalização em cristais de aminoácidos foram publicados no decorrer dos anos, Black e Davey (1988) abordam em seu trabalho temas como nucleação, morfologia, crescimento de cristais, impurezas e destacam que nem sempre é possível relatar o que está influenciando de fato o crescimento do cristal [5].

Um estudo mais aprofundado foi feito por Boldyreva (2008), neste trabalho a autora destaca que os aminoácidos são sensíveis às pequenas variações de condições, (como temperatura, impurezas, solventes), o que pode levar ao crescimento de diferentes cristais. Muitas vezes, algumas condições específicas (como gotículas de tamanhos particulares, nanopartículas e campos elétricos externos) são necessários para obter um polimorfo específico [36].

### 2.4.1 Cristais de $\beta$ -alanina

O ácido 3-amino propanoico, mais conhecido como beta alanina, é um isômero de posição da alanina. Trata-se de um aminoácido essencial que pode ser produzido pelo próprio corpo, porém em uma escala reduzida, onde o grupo amino está localizado na posição beta ( $\beta$ ) do grupo carboxilato. É solúvel em água, apresenta fórmula química  $C_3H_7NO_2$  e massa molecular de aproximadamente 89,09g/mol, a  $\beta$ -alanina é um dos aminoácidos que não possui centro de simetria [6].

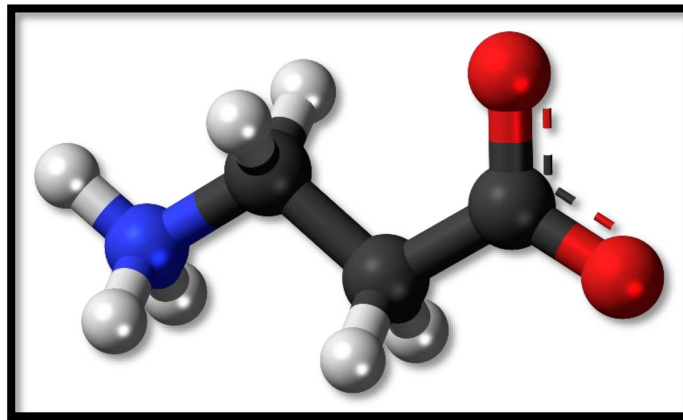


**Figura 8** - Comparação entre a  $\beta$ -alanina (direita) como seu isômero o aminoácido quiral a L- $\alpha$ -alanina (esquerda).

**Fonte:** Adaptado [6].

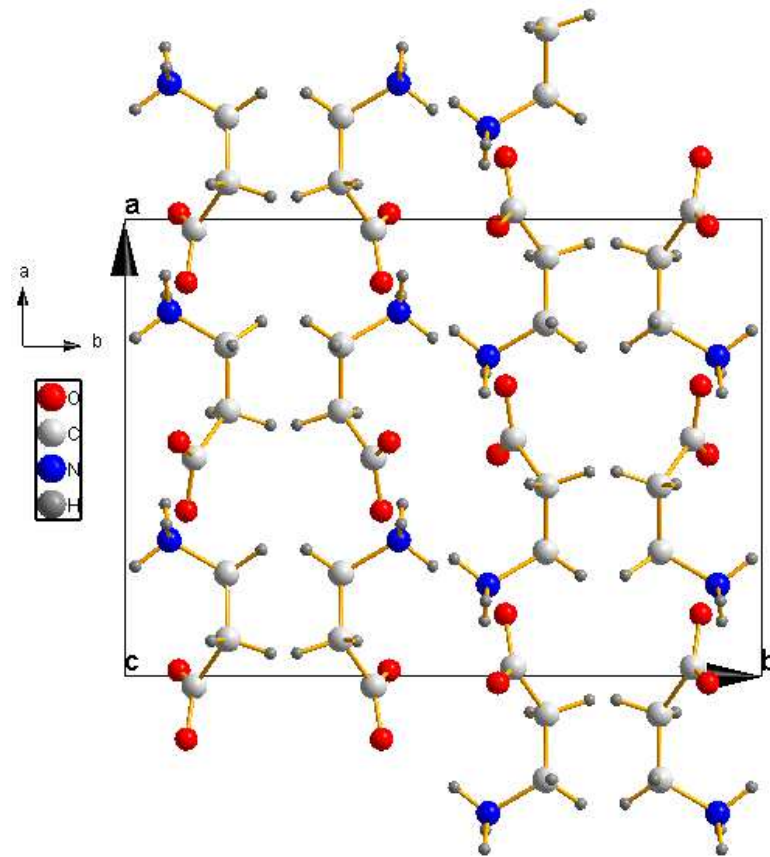
A Figura 8 mostra a comparação entre os aminoácidos L- $\alpha$ -alanina (esquerda) e o aminoácido  $\beta$ -alanina (direita). Nota-se que a principal diferença entre os dois é a ausência de um carbono  $\alpha$  quiral na beta alanina. Apesar de possuir o mesmo tamanho e peso molecular que a  $\alpha$ -alanina, a  $\beta$ -alanina é mais reativa e pode apresentar-se na forma de sais [36,37,38]. Isso se deve à distância entre o agrupamento amino e o grupo carboxílico.

A  $\beta$ -alanina é utilizada principalmente como suplemento alimentar para evitar a fadiga do corpo e aumentar a massa muscular, sendo bastante utilizada por pessoas que praticam atividade física de uma maneira mais regular [38]. Ao ser ingerida, ela é convertida em carnosina, substância encontrada no corpo que apresenta como uma das suas principais funções a ação antioxidante, além de atuar no desenvolvimento dos músculos, coração, cérebro etc [40]. Diversos são os benefícios da carnosina que podem ir desde cicatrização de feridas até a tratamentos para doenças graves como é o caso do mal de Alzheimer [40].



**Figura 9** - Forma geométrica da beta alanina.  
Fonte: Adaptado [6].

Cristais puros de  $\beta$ -alanina foram sintetizados e comprovou-se que eles possuem simetria ortorrômbica em condições normais de temperatura e pressão. Pertencem ao grupo espacial *Pbca*, cristalizam-se com oito moléculas por célula unitária. Seus parâmetros de rede são:  $a = 9,865\text{\AA}$ ,  $b = 13,81\text{\AA}$ ,  $c = 6,07\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [7]. A densidade observada a  $24^\circ\text{C}$  pelo método de flotação é de  $1,423\text{ g.cm}^{-3}$ , e a densidade calculada para oito moléculas de beta alanina por unidade de célula é de  $1,431\text{ g.cm}^{-3}$ . A densidade observada, medida por McCrone e Krc (1950) pelo método do picnômetro foi de  $1,412\text{ g.cm}^{-3}$  [41]. A Figura 10 apresenta a estrutura da célula unitária para o cristal de  $\beta$ -alanina destacando as ligações entre os átomos presentes.



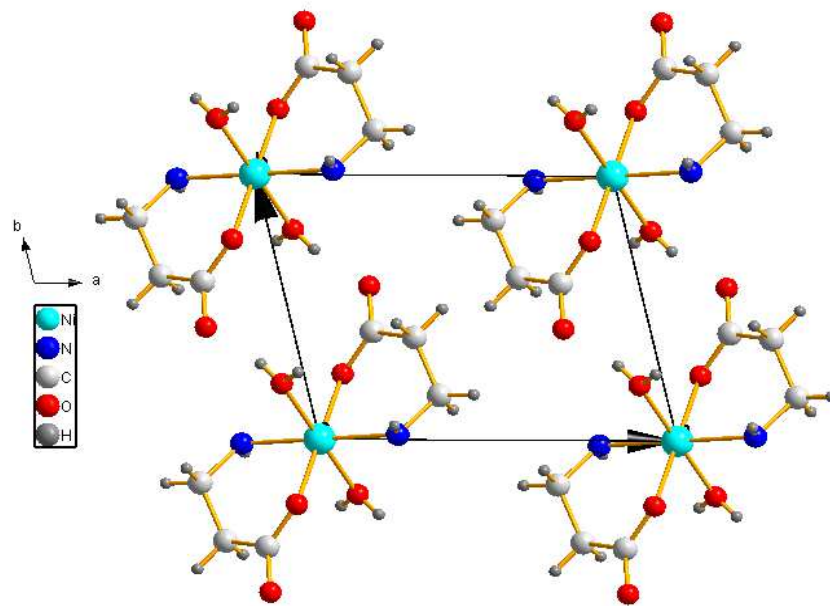
**Figura 10** - Célula unitária do cristal puro de  $\beta$ -alanina.  
**Fonte:** Adaptado <sup>[7]</sup>.

As estruturas de alguns complexos metálicos de  $\beta$ -alanina foram estudadas ainda na década de sessenta por alguns autores como Tomita (1961); José, Pant e Biswas (1964). Notou-se que esses complexos de sais metálicos apresentavam propriedades físicas interessantes, além da importância biológica e as potenciais aplicações em medicina humana e veterinária. A literatura mostra uma variedade de estruturas híbridas com propriedades desejáveis formadas por carboxilatos metálicos de aminoácidos.

Estruturas formadas por estes compostos tornaram-se interessantes, pois tanto o carboxilato como os grupos amino podem coordenar com o metal, dependendo do pH do meio. Considerou-se importante investigar as estruturas de compostos formados pela  $\beta$ -alanina com íons metálicos. Até o momento, não há muitos relatos de estruturas híbridas inorgânicas estendidas formadas pela  $\beta$ -alanina na literatura, embora alguns poucos compostos de coordenação moleculares sejam conhecidos <sup>[7;8]</sup>.

### 2.4.2 Cristais de $\beta$ -alaninato de Níquel (II)

O cristal de Ni ( $\beta$ -alan)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O possui simetria triclínica em condições normais de temperatura e pressão e pertencem ao grupo espacial *P1* com quatro moléculas por célula unitária. Seus parâmetros de rede são: *a* = 8,48, *b* = 6,77, *c* = 4,93,  $\alpha$  = 103°,  $\beta$  = 95,2°  $\gamma$  = 103,3°. A densidade observada a 25°C pelo método de flotação é de 1,720 g.cm<sup>-3</sup>, e a densidade calculada para uma molécula de Ni(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O por unidade de célula é 1,689 g.cm<sup>-3</sup> [8].



**Figura 11** - Célula unitária do cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II).  
**Fonte:** Adaptado [8].

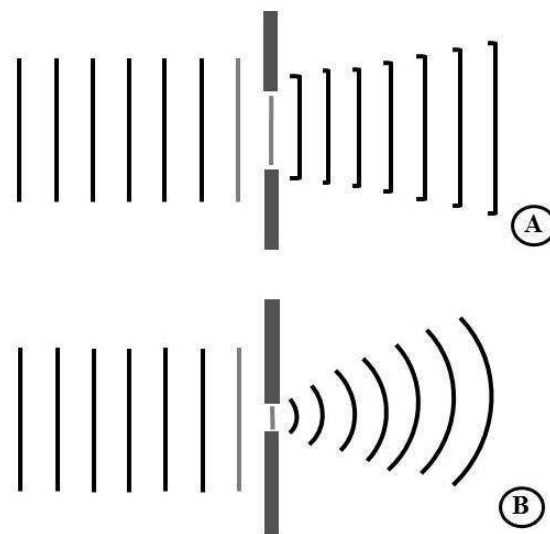
## 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta sessão são apresentadas as técnicas utilizadas neste trabalho, os princípios que as englobam e sua aplicabilidade. As técnicas foram: Difração de Raios X juntamente com o refinamento pelo método de Rietveld, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

### 3.1 Difração de raios X

#### 3.1.1 Difração e o princípio de Huygens

Descoberta por Francesco Maria Grimaldi, difração é a capacidade que as ondas possuem de desviar de um obstáculo. Este fenômeno físico pode ser observado em qualquer tipo de onda seja ela eletromagnética ou mecânica. O tamanho do objeto ou da fenda em relação ao comprimento de onda influencia diretamente na difração, quanto menor as dimensões, comparadas com o comprimento de onda, mais facilmente o fenômeno será propagado [42].

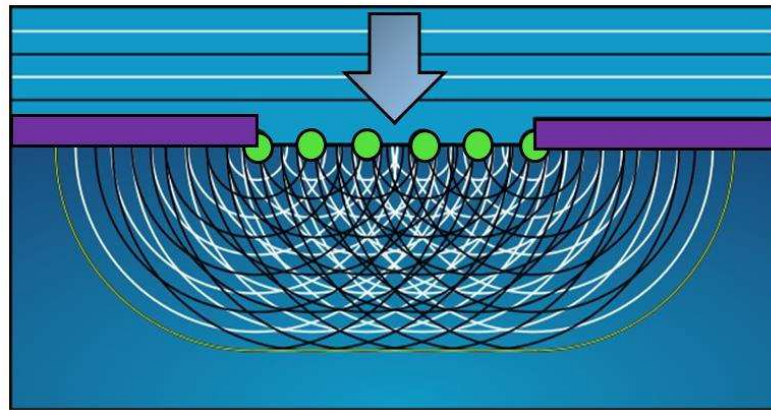


**Figura 12** - Fenômeno da difração observado em duas situações: **A**- maior fenda, menor difração e em **B**- menor fenda maior difração.

**Fonte:** Adaptado [42].

O fenômeno da difração é explicado por meio do princípio de Huygens (Figura 13). O conceito leva em consideração que a propagação da onda frente a um obstáculo não é totalmente retilínea e que o desvio ocasionado pelas bordas do obstáculo é proporcional ao comprimento da fenda. Caso a largura da fenda seja muito inferior ao comprimento de onda, as ondas difratadas serão aproximadamente circulares mesmo que as ondas incidentes tenham formas geométricas diferentes [42]. O estudioso afirma que um obstáculo ou uma fenda tornam-se fontes de ondas secundárias ao serem atingidos por uma frente de onda, ocasionando mudança na direção da propagação de onda principal, atravessando a abertura e contornando o obstáculo.

## Princípio de Huygens



**Figura 13** - Ilustração do princípio de Huygens para o fenômeno da difração.  
**Fonte:** Adaptado <sup>[42]</sup>.

### 3.1.2 Origem dos raios X e o fenômeno da difração

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen foi o primeiro a detectar a existência dos raios X ao analisar o fenômeno da luminescência dos tubos catódicos criados por Crookes, o que garantiu a ele o prêmio Nobel de física em 1901<sup>[43]</sup>. Em uma sala escura, Roentgen ligou o tubo de raios catódicos à eletricidade e percebeu a formação de uma luz de pequeno brilho, observou que essa emissão vinha de sua placa fluorescente localizada ao fundo da sala, o físico resolveu aproximar a placa do tubo. Ao colocar alguns objetos entre a placa e o detector notou-se o quanto a radiação era penetrante, assim, com o intuito de bloquear esta radiação resolveu segurar um pequeno disco de chumbo na frente do detector e o resultado foi surpreendente pois conseguiu-se não só ver a sombra do disco como também a de sua mão <sup>[44,45]</sup>.

Por não ter conhecimento sobre o tipo de radiação que havia descoberto Roentgen chamou apenas de raios “X”. O resultado de sua descoberta foi de tamanha importância no meio científico que foi comparada com a grandeza da Teoria da Relatividade de Einstein <sup>[46]</sup>.



**Figura 14** - Roentgen (esquerda) e a primeira radiografia feita (direita)  
**Fonte:** Adaptado [45].

Os raios X são formados por radiação eletromagnética de comprimento de onda curto com elevada capacidade de penetrar objetos opacos. A produção dos raios X se deve principalmente às transições de elétrons nos átomos ou da desaceleração de partículas energéticas carregadas. Seu comprimento de onda pode variar de  $10^{-5}$  Å a 100 Å, porém a geometria convencional de raios X fica restrita à região de 0,1 Å a 25 Å. O equipamento utilizado para produzir os raios X é o chamado *tubo de Coolidge* (ampola de raios X) se trata de um aparelho eletrônico parecido com o tubo de Crocker [47].

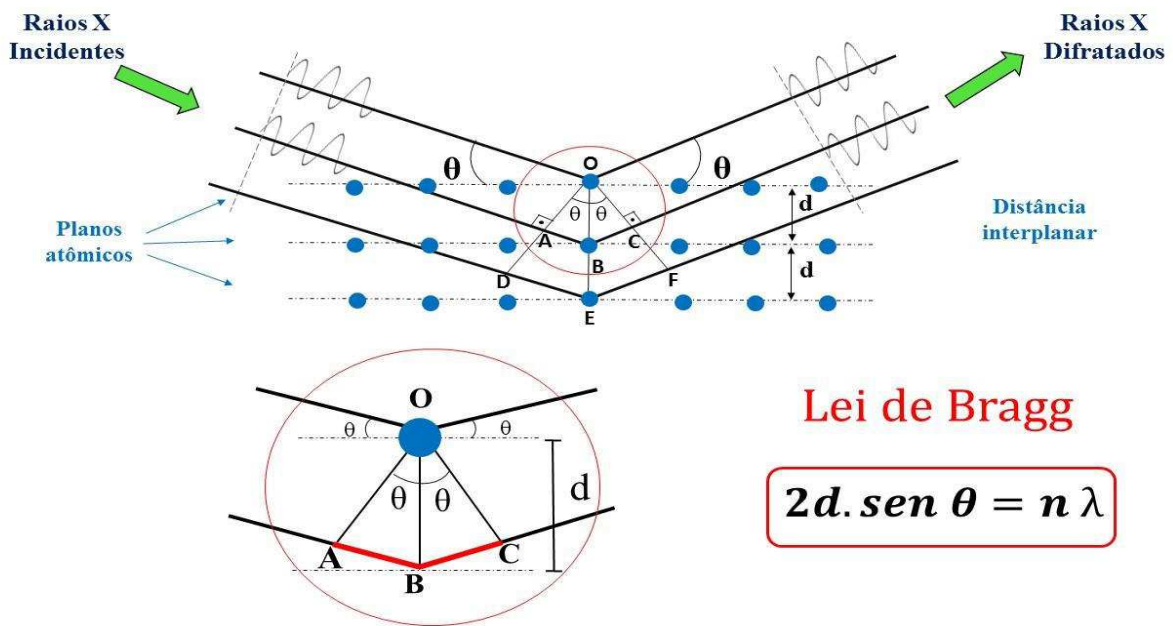


**Figura 15** - Tubo de Coolidge.  
**Fonte:** PECHARKY,2009.

A ideia de realizar a difração de raios X utilizando um cristal como rede de difração tridimensional partiu de Max Von Laue, a experiência foi feita por seus dois alunos Walter Friedrich e Paul Knipping. Laue, sabia que os cristais possuem planos bem regulares e próximos um dos outros e, assim, percebeu que se os raios X tivessem comprimento de onda comparável com as distâncias desses planos deveria ser possível difratar um feixe de raios X

que passasse pelo cristal. O experimento funcionou e os estudiosos perceberam que apareciam manchas na placa fotográfica que indicavam a ocorrência do fenômeno da difração [48].

A teoria proposta por William Henry Bragg e William Lawrence Bragg (pai e filho) explicava como essas manchas se formavam e o porquê de elas aparecerem em direções bem específicas [49].



**Figura 16** - Esquema apresentando a Lei de Bragg.  
Fonte: Adaptado [49].

A figura 16 mostra a **Lei de Bragg** para os planos atômicos. Um feixe de radiação incide no cristal em um ângulo  $\theta$ , ocorre espalhamento como resultado da interação da radiação com os átomos localizados em **O**, **B** e **E**. Sabendo que as distâncias:

$$AB + BC = n\lambda \quad (1)$$

onde  $n$  é um número inteiro (1,2,3...), a radiação espalhada estará em fase com **O**, **C** e **F** e parecerá que o cristal reflete a radiação X. Sabendo que:

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (2)$$

Teremos que para uma interferência construtiva o feixe e o ângulo  $\theta$  são:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$



Pela lei de Braag só haverá interferência construtiva se o ângulo de incidência satisfizer a condição:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

Para todos os demais ângulos ocorre interferência destrutiva.

### 3.1.3 Método de Rietveld

É um método para refinamento de estruturas cristalinas por difração de pó desenvolvido por Hugo M. Rietveld na década de sessenta, considerado na atualidade um dos métodos mais importantes no refinamento de estruturas. O principal objetivo desse método está no quanto o difratograma teórico, calculado pelo programa, consegue se aproximar do difratograma experimental.

Utiliza-se do método matemático dos mínimos quadrados para o cálculo da diferença, de tal forma que este valor fica o mais próximo possível do real [50]. Pode ser utilizado também para analisar a quantidade de fases presentes, estudar as estruturas e os ajustes de parâmetros de célula. Permitindo a definição das posições e intensidades das reflexões de Braag, mesmo que haja sobreposição dos picos. É necessário que se conheça a estrutura das fases componentes da mistura e ter uma boa qualidade dos dados difratométrico [51]. A quantidade minimizada no refinamento é dada pela função residual  $S_y$ , de acordo com a equação:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (5)$$

Onde:

- $w_i$  = é o peso de cada intensidade dado por  $1/y_i$  ;
- $y_i$  = a intensidade observada para o i-ésimo ponto;
- $y_{ci}$  é a intensidade calculada para o i-ésimo ponto.

No caso do peso,  $w_i$ , não se deve considerar o erro nas intensidades calculadas refletindo apenas o erro de contagem aleatória na intensidade observada, dada por:

$$y_i = s \sum_K [L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A] + y_{bi} \quad (6)$$

Onde:

S = fator de escala;

K = representa os índices de Miller (h, k, l para uma reflexão de Bragg);

$L_K$  = contém o fator de Lorentz, de polarização e o fator de multiplicidade  $\Phi$  é a função perfil do pico;

$P_K$  = função de orientação preferencial;

A = é o fator de absorção;

$F_K$  = é o fator de estrutura do K-ésima reflexão de Bragg ;

$y_{bi}$  = é a intensidade do background no i-ésimo ponto.

O fator de estrutura  $F_K$  é dado pela equação:

$$F_K = \sum_n^N N_n \cdot f_n \cdot \exp\left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cdot \exp[2\pi i(hX_n + kY_n + lZ_n)] \quad (7)$$

Onde  $X_n$ ,  $Y_n$  e  $Z_n$  são as posições atômicas, B é o parâmetro térmico e  $N_n$  o fator de ocupação e  $f_n$  é o fator de espalhamento para o n-ésimo átomo na célula unitária.

O refinamento será dito satisfatório, levando em consideração alguns fatores, chamados de fatores de confiança ou fatores-R.

$$\text{R-perfil: } R_p = \frac{\sum |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}}|}{\sum y_{i\text{obs}}} \quad (8)$$

$$\text{R-perfil ponderado: } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum w_i y_{iobs}^2}} \quad (9)$$

$$\text{R-fator esperado: } R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}} \quad (10)$$

O índice “obs” indica observado, o índice “cal” indica calculado, N é o número de observações e P é o número de parâmetros refinados.

$$\text{Goodness of Fit (GOF): } S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (11)$$

Para um refinamento ideal ou satisfatório, o *goodness-of-fit* (GOF) deve ser o mais próximo de 1,0. O conjunto de picos e reflexões individuais fazem parte do padrão difratométrico de um material cristalino [51].

### 3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia é o método usado para estudar a interação da radiação com a matéria, e tem como principal objetivo a determinação dos níveis de energia de átomos, moléculas ou cristais. Dentre os principais tipos de processos pelos quais a radiação interage com a amostra temos a espectroscopia de absorção, de emissão e de espalhamento. Quando uma radiação monocromática incide em um sólido com frequência  $\nu_0$  grande parte dela é transmitida e uma fração pequena é espalhada, esse espalhamento pode ser **elástico** (o fóton espalhado conserva toda a sua energia e a molécula não vibra) e **inelástico** (parte da energia do fóton incidente é absorvida pela molécula que passa a vibrar) [52].

Em 1928 o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman descobriu o fenômeno conhecido como **Efeito Raman**, o que lhe rendeu um prêmio Nobel de física na década de trinta. Trata-se de uma análise espectroscópica utilizada em grande escala para a identificação de estruturas cristalinas e amorfas presentes na amostra. Utiliza-se uma luz monocromática para atingir um objeto, sendo espalhada por ele, que ao final pode transmitir uma luz de mesma energia ou de energia diferente da luz incidente [53].

O espalhamento Raman é resultado da interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos. Trata-se de um espalhamento inelástico da luz, onde a variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais. O fóton incidente perde ou ganha energia para o material no processo de espalhamento. O parâmetro que determina o grau de espalhamento quando a radiação incide sobre a matéria é a **polarizabilidade  $\alpha$**  que em geral é uma propriedade anisotrópica [53].

## MECANISMOS DE ESPALHAMENTO

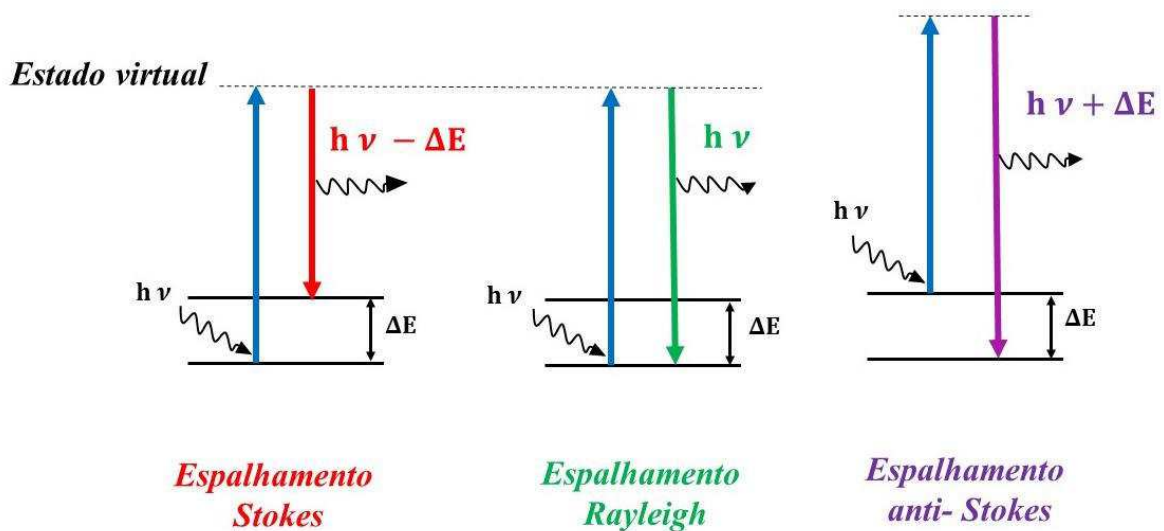


Figura 17 - Tipos de espalhamentos da luz.  
Fonte: Adaptado [5].

A Figura 17 mostra os tipos de mecanismos do espalhamento da luz, são eles:

- **Espalhamento Raman Stokes:** emissões de frequências mais baixas, onde o átomo ou molécula absorve energia;
- **Espalhamento Rayleigh:** não ocorre troca de energia, a radiação espalhada elasticamente é de mesma frequência que o feixe excitado;
- **Espalhamento Raman Anti-Stokes:** ocorre a transferência de energia entre o átomo ou molécula ao fóton espalhado.

A Espectroscopia Raman pode ser utilizada para determinar a simetria dos compostos, na classificação dos modos normais de vibração, na identificação de espécies químicas bem como na obtenção de informações quantitativas sobre as forças intermoleculares, intramoleculares, tamanho de ligações, entre outros [52].

Em uma molécula diatômica o estiramento da ligação será sua única vibração, já no caso das moléculas poliatômicas existe um número maior e mais complexo de vibrações pois todos os comprimentos e ângulos de ligação podem variar. Estes movimentos fazem parte de um número limitado de movimentos fundamentais os chamados modos normais de vibração, são divididos em dois grupos: **estiramento ou *stretching*** (quando ocorre uma variação constante das distâncias no eixo da ligação entre os átomos), que pode ser subdividido em dois *stretching* simétrico ( $\nu_s$ ) e *stretching* assimétrico ( $\nu_a$ ), e **deformação** (quando ocorre uma variação constante no ângulo entre as ligações que pode ser subdividido em quatro: deformação simétrica no plano ( $\delta_s$ - corte ou *scissoring*), deformação assimétrica no plano ( $\rho$ - oscilação ou *rocking*), deformação simétrica fora do plano ( $\omega$ - balanço ou *wagging*) e deformação assimétrica fora do plano ( $\tau$ - torção ou *twisting*). Abaixo, Figura 18, temos os tipos de vibrações que uma molécula pode apresentar:



Figura 18 - Modos vibracionais dos átomos.

Fonte: Adaptado [52].

### 3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Trata-se de uma técnica bastante utilizada na obtenção de espectros como de absorção, emissão, fotocondutividade dentre outros de forma simultânea por um interferômetro. Utiliza-se do processo matemático conhecido como transformadas de Fourier, onde o domínio do tempo é convertido em domínio da frequência. Essa técnica apresenta diversas vantagens em relação ao espectrômetro disperso como: não permitir que as amostras não sejam afetadas por

efeitos térmicos; o uso do laser proporciona alta precisão da frequência; a luz dispersa não afeta o detector; qualquer emissão de radiação IR pela amostra não será detectada e possibilita a análise de componentes no estado líquido, sólido e gasoso [65].

O principal objetivo do FTIR é detectar os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto analisado. Devido ao fato da energia vibracional ser absorvida de maneira específica para cada grupo químico, se torna possível diferenciar cada grupo por meio do espectro de infravermelho. Emprega um laser de HeNe como um padrão de calibração de comprimento de onda interna, não há necessidade de ser calibrado [66].

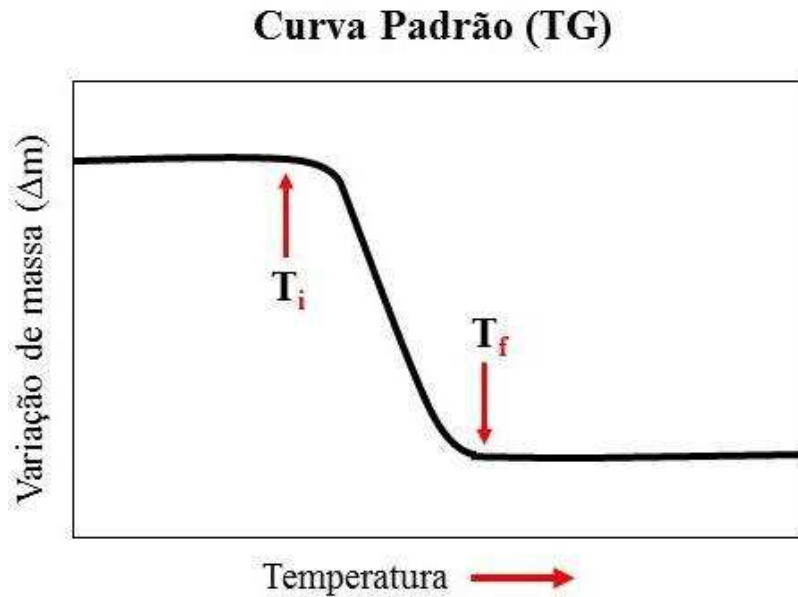
### 3.4 Análises Térmicas

Trata-se do conjunto de técnicas utilizadas para medir mudanças físicas ou químicas sofridas por um material ou substância enquanto submetidos a uma programação controlada de temperatura em uma atmosfera específica [56]. As mais utilizadas são: **Termogravimetria (TG-Termogravimetry) /Termogravimetria Derivada (DTG)**, **Análise Térmica Diferencial (DTA- Differential Thermal Analysis)**, **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC-Diferential Scanning Analysis)**, **Análise Mecânica Térmica (TMA- Thermal Mechanical Analysis)** e **Análise Mecânica Dinâmica (DMA- Dynamic Thermal Analysis)** [55].

A vasta utilização dessas técnicas se dá principalmente por envolver estudos sobre: decomposição térmica; determinação de umidade e resíduos; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagramas de fases; determinação de transição vítrea, de fusão; dentre outros [55]. A análise térmica é uma técnica destrutiva que utiliza apenas uma pequena quantidade de amostra para realizar as análises onde a mesma não precisa ser previamente preparada. Neste capítulo, será apresentada as três técnicas mais utilizadas: (TG/DTG; DTA e DSC).

#### 3.4.1 Termogravimetria(TG)/ Termogravimetria derivada (DTG)

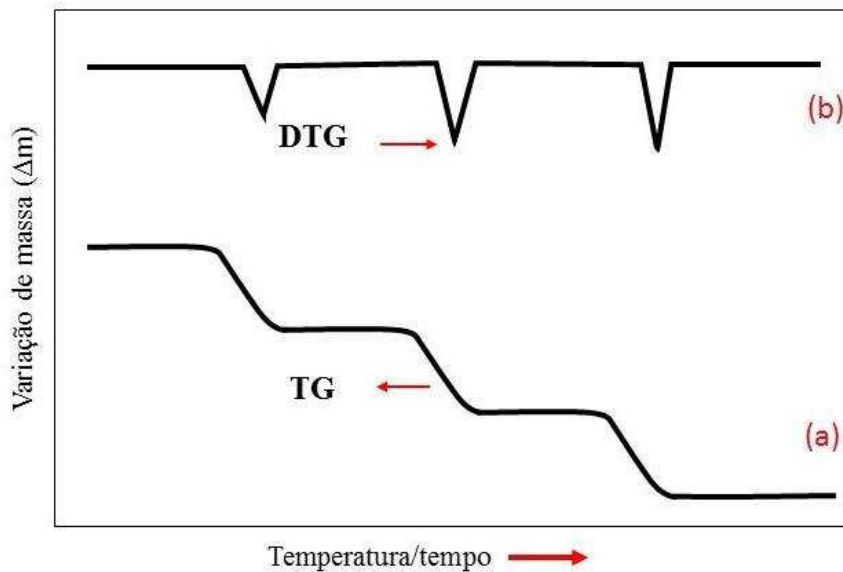
A termogravimétrica (TG) estuda o ganho ou perda de massa de um material como uma função da temperatura ou do tempo, resultando em um processo contínuo de medição [55]. Utilizada muitas vezes para caracterizar perfis de degradação térmica de diversos materiais com o intuito de observar sua resistência e estabilidade quando submetidos a uma varredura de temperatura [56]. Com o objetivo de analisar possíveis alterações químicas e/ou físicas que o material possa sofrer quando exposto à uma elevada temperatura.



**Figura 19** - Curva termogravimétrica característica de uma reação em um único estágio.  
**Fonte:** Adaptado <sup>[55]</sup>.

A Figura 19 mostra uma curva padrão de TG destacando sua temperatura inicial de decomposição ( $T_i$ ) e sua temperatura final ( $T_f$ ). A temperatura inicial de decomposição é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge a magnitude que a termobalança pode detectar e a final é a qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, identificada como o final da reação. Quanto menor o intervalo da reação, ou seja, a diferença entre temperatura final e inicial ( $T_f - T_i$ ) mais estável a decomposição térmica será o material <sup>[57]</sup>. Um material estável será aquele que mantiver suas propriedades as mais próximas possíveis de suas características originais. <sup>[57]</sup>.

A termogravimetria derivada (DTG) foi desenvolvida com o intuito de melhorar o estudo das curvas TG. De acordo com pesquisadores, as curvas DTG podem trazer algumas informações importantes como: a determinação rápida da temperatura máxima em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo, maior acessibilidade dos dados onde temos que a área da curva da DTG é diretamente proporcional à perda de massa, a altura do pico a uma dada temperatura fornece a taxa de perda de massa nesta temperatura; dentre outros <sup>[57]</sup>.



**Figura 20** - Comparação entre as curvas TG (a) e DTG (b).

Fonte: Adaptado <sup>[57]</sup>.

As curvas TG (Figura 20), possuem variações muito próximas umas das outras que não são distinguíveis, que podem aparecer separadas em duas partes em curvas DTG. Outro ponto importante é que curvas DTG fornecem a variação de massa precisa e suas medidas indicam exatamente as temperaturas de início, a máxima taxa de variação e o final da variação.

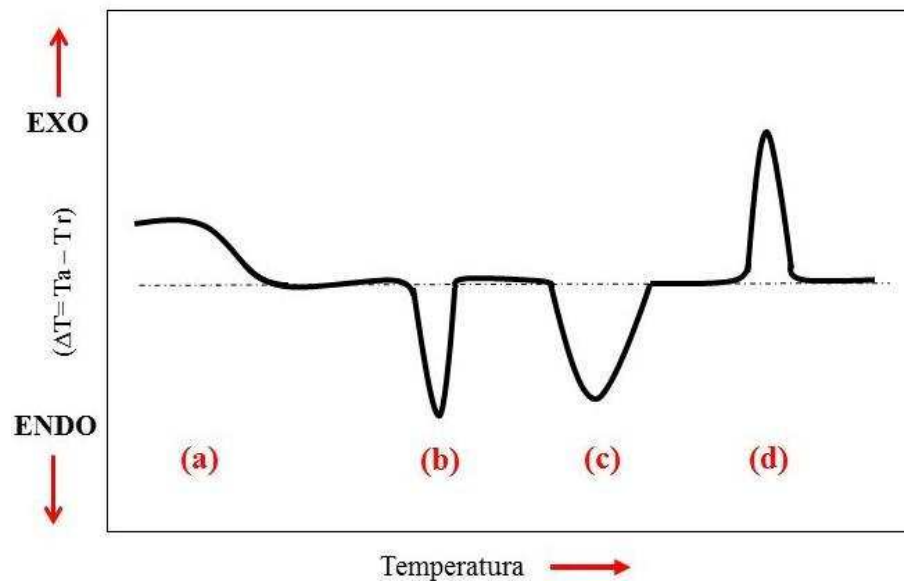
### 3.4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Neste caso, leva-se em consideração a diferença de temperatura entre uma amostra ( $T_a$ ) e um material de referência ( $T_r$ ), enquanto ambos estão sujeitos à um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento, por isso são consideradas medições de temperaturas diferenciais ( $\Delta T = T_r - T_a$ ). Esta variação ( $\Delta T$ ) é monitorada e colocada em um gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial <sup>[56]</sup>.

A DTA fornece informações sobre os máximos (resultados de processos exotérmicos) e mínimos (resultados de processos endotérmicos) observados no termograma. Dentre os **processos físicos** que podem ser analisados há: endotérmicos (fusão, vaporização, absorção e dessorção) e exotérmicos (adsorção e cristalização) e dentre as **reações químicas** temos, endotérmicas (decomposição, desidratação, redução em uma atmosfera gasosa) e exotérmicas (oxidação, polimerização e reações catalíticas) <sup>[57;58]</sup>. Ao analisar os picos (forma



e posição) pode-se identificar qualitativa e quantitativamente que tipo de composto (orgânico ou inorgânico) está sendo apresentado.



**Figura 21** - Curva típica da DTA.  
**Fonte:** Adaptado [56;57].

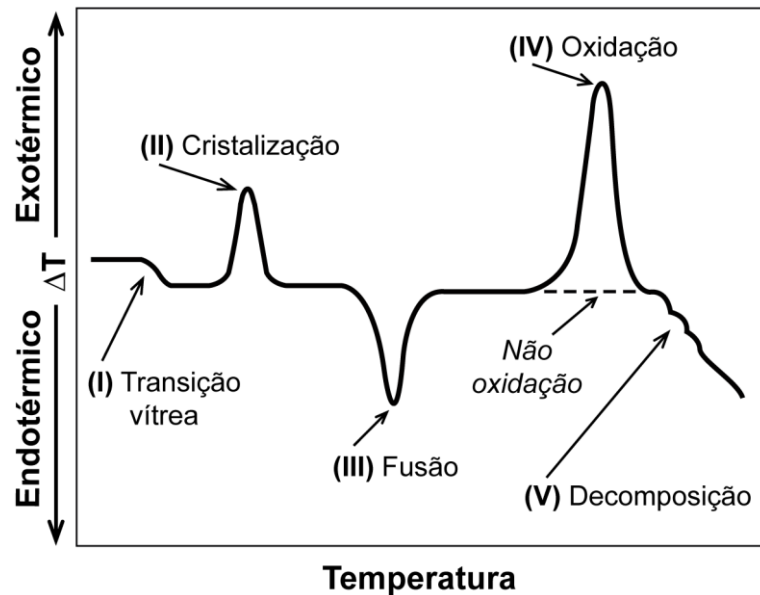
A Figura 21, apresenta uma curva típica de DTA onde estão ilustradas algumas transições:

- a) Mudança na linha de base horizontal típica de uma transição de segunda ordem;
- b) Pico endotérmico com uma linha de base “fina” causado pela fusão;
- c) Pico endotérmico com uma linha de base “mais larga” indicando reações de decomposição ou dissociação;
- d) Pico exotérmico decorrente de mudança de fase cristalina.

### 3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é uma técnica de análise térmica que mede a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência (inerte) quando ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento. Pode-se dizer que a DSC mede a temperatura e o fluxo de calor associado às transições dos materiais de onde se pode extrair informações sobre as mudanças químicas e físicas que envolvem **transições de primeira ordem** (aquelas que apresentam variações de entalpia) dando origem aos picos e **transições de segunda ordem** (aquelas que apresentam variação da capacidade calorífica, porém sem

variações de entalpia) que não geram picos nas curvas DSC apenas um deslocamento da linha de base em forma de “S” [55;56;58].



**Figura 22** - Curva típica de DSC.  
**Fonte:** Adaptado [55].

Ao analisar uma curva hipotética (dificilmente todos os eventos ocorrem em um mesmo material) de DSC (Figura 22), pode-se observar alguns eventos típicos:

- **Transição vítrea ( $T_g$ ):** pequena mudança na linha de base no sentido horizontal, nesta temperatura a amostra deixa de ser tão rígida e se torna mais flexível;
- **Cristalização:** Pico exotérmico abaixo da temperatura de decomposição, resultado da cristalização de um material (polímero) termoplástico ou cura de resina termorrígida;
- **Fusão:** pico endotérmico, ocasionado devido à tensão acumulada na amostra como resultado de manipulação ou processamento que são liberados quando o material é aquecido;
- **Oxidação:** evento exotérmico de primeira ordem, pico agudo característico;
- **Decomposição.**

As curvas DSC são as mais utilizadas para a caracterização de pontos de fusão em cristais, ou seja, serve para mostrar a partir de qual momento um cristal perde seu arranjo estrutural organizado [58].

## 4. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta as metodologias utilizadas na obtenção do cristal de beta alaninato de níquel (II) além dos equipamentos utilizados para caracterização. As análises das amostras foram desenvolvidas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais do PPGCM da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Imperatriz e no Instituto de Ciências Exatas (ICE) da Universidade Federal do Pará (UFPA) onde foram realizadas as medidas de Espectroscopia Raman.

### 4.1 Síntese dos cristais de beta alaninato de níquel (II)

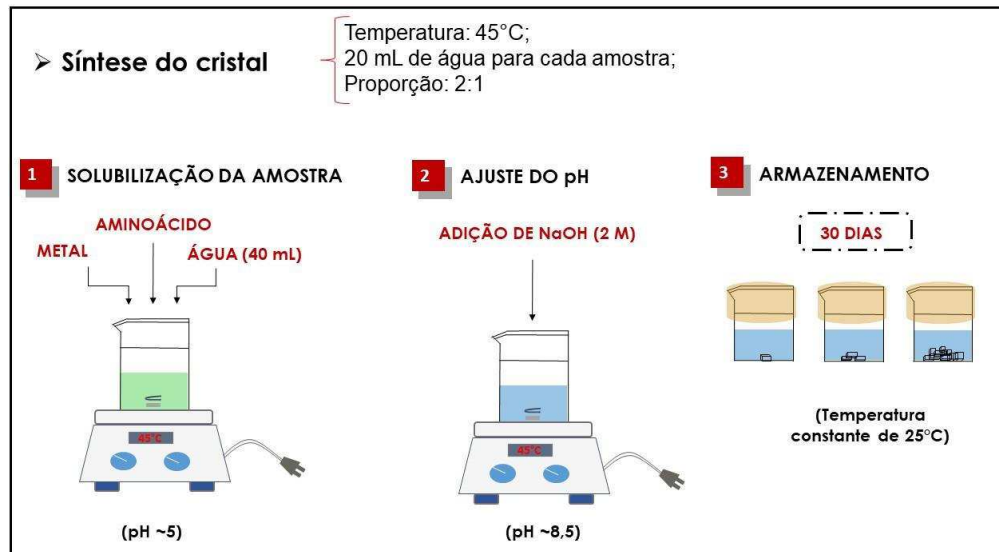
Os cristais foram obtidos por meio do método de evaporação lenta do solvente. Foram preparadas soluções saturadas de  $\beta$ -alanina (Sigma – Aldrich 99%,  $MM = 89,09\text{g/mol}$ ) e cloreto de níquel (II) hexahidratado (Sigma – Aldrich,  $MM = 237,69\text{g/mol}$ ) na proporção molar de 2:1 de aminoácido e de metal, foi utilizada água deionizada como solvente e hidróxido de sódio (NaOH, 2 mol/L) para o ajuste do pH, de acordo com as seguintes etapas:

- I. **Pesagem dos reagentes:** inicialmente os reagentes foram pesados na proporção estequiométrica de aminoácido e metal **2:1**. Utilizou-se uma massa de 0,420g de  $\beta$ -alanina e 0,200g de cloreto de níquel seguindo os dados de preparo presentes na literatura [7;8].
- II. **Preparo da amostra:** foram colocadas para agitar separadas, previamente, por um período de 30 minutos com o intuito de acelerar o processo. Em seguida, misturou-se o metal com o aminoácido utilizando 20 mL de cada solução. Após um período de 5 horas de agitação e à uma temperatura de aproximadamente 45°C foi medido o pH da solução. Como o pH era baixo (~5) a  $\beta$ -alanina encontrava-se na sua forma catiônica e não estando na sua forma *zwitteriônica* a complexação não iria ocorrer, assim, foi necessário a utilização de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2mol/L para o ajuste do pH. Ao final, depois de algumas tentativas percebeu-se que o pH dito como “bom” para o crescimento do cristal era de 8,5. Nesta etapa, ocorreu a mudança de coloração da solução de verde para azul na medida em que o hidróxido de sódio era adicionado.
- III. **Armazenamento:** Depois de um período de agitação (5-7 horas) após a adição de NaOH, a solução foi filtrada, colocada em um béquer e vedada com papel filme. Foram feitos pequenos furos no papel para acelerar o processo de evaporação e em

seguida foram colocadas em uma sala própria de crescimento de cristais na qual a temperatura é mantida constante (25°C).

**IV. Crescimento do cristal:** Os cristais cresceram após um período de 30 dias.

A Figura 23 apresenta essas etapas de forma mais resumida. Inicialmente ocorre a solubilização da amostra depois o ajuste do pH com a adição de hidróxido de sódio e posterior armazenamento da solução em uma sala específica com temperatura controlada.



**Figura 23** – Fluxograma resumido do processo de síntese do cristal.

Fonte: Próprio autor.

## 4.2 Caracterização das Amostras

### 4.2.1 Difração de raios X

O cristal foi pulverizado, peneirado e colocado em um porta amostra de vidro para posterior análise. O equipamento utilizado foi um difratômetro *Rigaku* modelo *Miniflex II* (Figura 24) com geometria Bragg- Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) empregando uma radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , cuja tensão é de 30 kV e corrente de 15mA. Os dados foram coletados em um intervalo de 5 a 50° com passos de 0,02° e 2 segundos de aquisição por passo. Ao final, com o auxílio do programa *GSAS* [60] as medidas foram refinadas utilizando o método de Rietveld.



**Figura 24** - Aparelho de Difração de raios X da marca Rigaku modelo Miniflex II.  
**Fonte:** Próprio autor.

#### 4.2.2 Difração de raios X em função da temperatura

As análises de DRX em função da temperatura foram realizadas em uma câmara de baixa temperatura que trabalha numa faixa de temperatura entre  $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+450\text{ }^{\circ}\text{C}$  da marca *Anton Paar*, modelo *TTK 450* acoplada ao difratômetro de raios X da marca *PANalytical*, modelo *Empyrean* (Figura 25) que possui geometria de Bragg-Brentano ( $\theta:\theta$ ) e utiliza radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos a cada  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , num intervalo de temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  e utilizando uma taxa de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  por minuto entre cada análise. Foi selecionada uma faixa angular de  $5^{\circ}$  a  $45^{\circ}$  ( $2\theta$ ), com passo angular de  $0,02^{\circ}$  e tempo de contagem de 2,0 segundos por passo.



**Figura 25** - Difratômetro de raios X, marca *PANalytical* e modelo *Empyrean*.  
**Fonte:** Próprio autor.

#### 4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos em um intervalo espectral de 100-1800  $\text{cm}^{-1}$  e 2800-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Os mesmos são oriundos de um sistema micro-Raman disposto na geometria de retroespalhamento composto por um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T64000 equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado a ar (Figura 26). Um laser de estado sólido operando na linha 514,5 nm foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A visualização da amostra deu-se mediante uso de um microscópio da marca Olympus modelo BX40, com câmera de vídeo acoplada.

Os espectros Raman em função da temperatura foram obtidos em um forno resistivo acoplado ao espectrômetro descrito acima. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 27 e 157  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 26** - Espectrômetro Jobin Yvon T 64000 utilizado para as medidas Raman.

#### 4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das três amostras foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier da marca *Bruker*, modelo *Vertex 80V* (Figura 27). Para as análises utilizou-se a técnica com pastilhas de KBr. Estas pastilhas possuíam concentração de 2% de amostra para 98% de KBr e para sua síntese foi aplicada força de 9,5 N. A resolução espectral foi ajustada para 4 $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras, na região espectral compreendida de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 27** - Visão geral do espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), marca *Bruker* e modelo *Vertex 80V*.

**Fonte:** Bruker do Brasil LTDA.

#### 4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas utilizando um analisador térmico da marca *Shimadzu Instruments*, modelo *DSC-60* (Figura 28) que foi previamente calibrado com padrão de índio puro (99%). Foram realizados ciclos únicos de aquecimento na faixa de temperatura entre 30 °C a 190 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 2 °C/min.



**Figura 28** - Visão geral do analisador térmico da marca *Shimadzu Instruments*, modelo *DSC-60*.

**Fonte:** Próprio autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos para o cristal de beta alaninato de níquel (II). A seguir serão apresentadas a síntese do cristal de **Ni ( $\beta$ -alan) $_2 \cdot 2H_2O$**  e a caracterização feita neste trabalho por meio das técnicas: Difração de raios X, à temperatura ambiente, com posterior refinamento pelo método de Rietveld, para se ter os valores dos parâmetros de rede e comparar com os da literatura, Espectroscopia Raman, à temperatura ambiente e com variação de temperatura (27°C- 157°C), com o intuito de observar o comportamento dos modos vibracionais dos átomos nas ligações e análise térmica pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

### 5.1 Síntese do Cristal

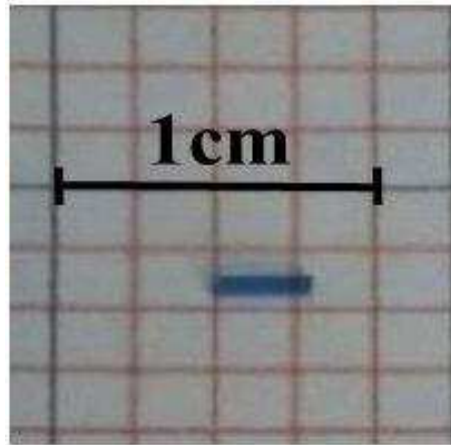
Foram obtidos cristais de beta alaninato de níquel (II) em um período de 30 a 60 dias, utilizou-se a técnica de evaporação lenta do solvente. As amostras foram preparadas na proporção de 2:1 de aminoácido. O pH foi ajustado com NaOH para favorecer a ligação entre a beta alanina e o níquel (II), pois a solução estava ácida (pH ~5) e a beta alanina encontrava-se em sua forma catiônica o que não favorecia o crescimento do cristal. Precisava-se que a mesma estivesse na sua forma zwitteriônica ou aniônica. A temperatura foi mantida constante a 45°C. Após o término, a solução foi vedada com plástico filme, furos foram feitos para acelerar o processo de evaporação. A coloração da solução mudou de verde claro para azul à medida que o hidróxido era adicionado. Em seguida, a solução foi levada para uma sala própria para crescimento de cristais onde a temperatura foi mantida em 25°C. De acordo com a reação:

$$2NH_2CH_2CH_2COOH_{(aq)} + NiCl_2 \cdot 6H_2O_{(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow [Ni (NH_2CH_2CH_2COO)_2] \cdot 2H_2O + 2NaCl_{(aq)} + 4H_2O(l)$$

os cristais foram formados.

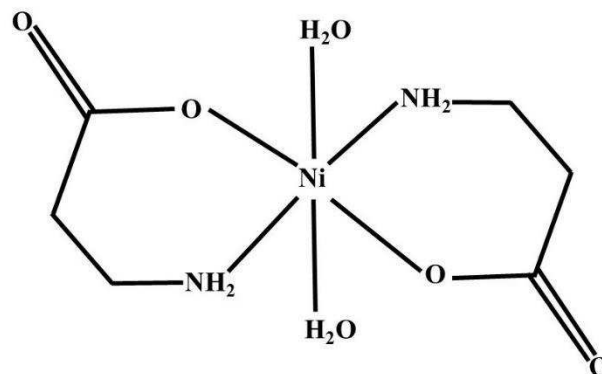
A Figura 29 mostra o monocristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II) formado a partir do método de evaporação lenta do solvente. Podemos notar que o cristal tem o formato de paralelepípedo com dimensões de 0,26 x 0,1 x 0,1cm<sup>3</sup> e coloração azul escura.





**Figura 29** - Cristal de beta alaninato de níquel II obtido pela técnica de evaporação lenta do solvente.

A Figura 30 apresenta a estrutura química do cristal onde aparece o níquel fazendo ligação coordenada com a água para completar o seu número de coordenação que é igual a seis. O íon níquel (II) encontra-se no centro de simetria do octaedro onde nas posições equatoriais aparecem os oxigênios e os nitrogênio das duas moléculas de  $\beta$ -alanina e nas posições axiais os dois átomos de oxigênio das duas moléculas de água.

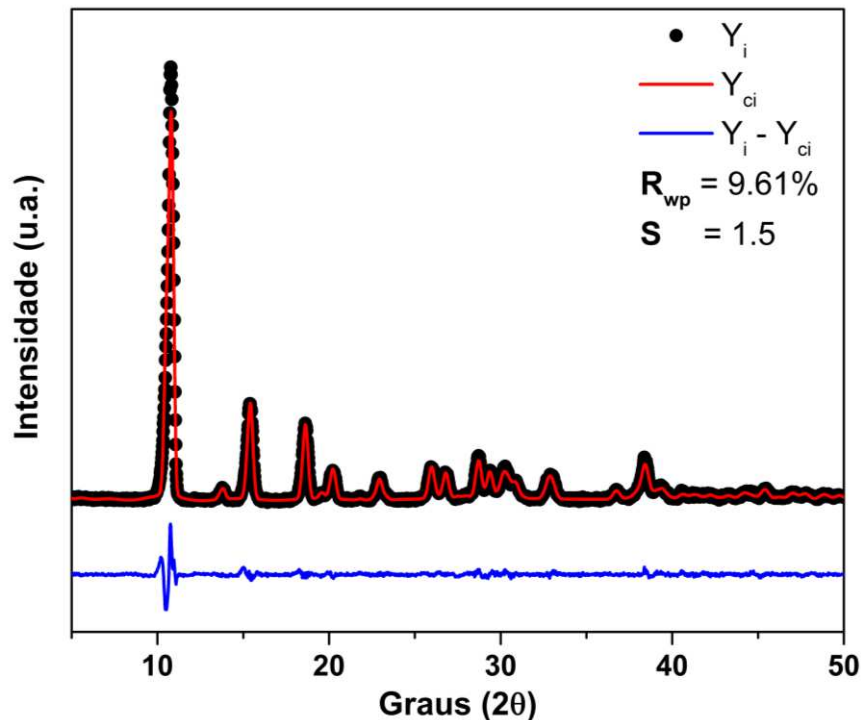


**Figura 30** - Estrutura química do composto de beta alaninato de níquel (II) obtido pela técnica de evaporação lenta do solvente.

## 5.2 Caracterização do Cristal

### 5.2.1 Difração de raios X

A Figura 31 apresenta os dados de difração de raios X associados ao refinamento pelo método de Rietveld, comprovando a formação do cristal de beta alaninato de níquel (II), por meio da comparação dos dados que já estão presentes na literatura.



**Figura 31** - Padrão de difração de raios X e refinamento pelo método de Rietveld para o cristal de beta alaninato de níquel (II).

Os valores apresentados pelo refinamento comprovaram que o cristal de beta alaninato de níquel (II) realmente possui simetria triclinica em condições normais de temperatura e pressão, pertencem ao grupo espacial *P1* e cristalizam-se com quatro moléculas ( $Z = 4$ ) por célula unitária. Com parâmetros de rede:  $a = 8,378(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,741(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,923(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103,72(6)^\circ$ ,  $\beta = 94,66(6)^\circ$ ,  $\gamma = 102,16(4)^\circ$ , valores próximos aos da literatura. De acordo com a Figura 3, os valores do refinamento foram satisfatórios, onde o  $R_{wp} = 9,61\%$  e o *Goodness-of-fit* ( $S$ ) = 1,5, valores tidos como bons em relação aos padrões de confiança. Abaixo na Tabela 2 apresentamos a comparação dos valores obtidos no presente trabalho e os valores reportados na literatura.

**Tabela 2-** Parâmetros de rede da célula unitária do cristal de beta alaninato de níquel (II) em comparação com os dados apresentados na literatura.

FÓRMULA MOLECULAR	[Ni (NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O	
	DRX	LITERATURA [7;8]
PARÂMETROS DA CÉLULA UNITÁRIA	$a = 8,378(2)\text{Å}$ $b = 6,741(3)\text{Å}$ e $c = 4,923(2)\text{Å}$ $\alpha = 103,72(6)^\circ$ , $\beta = 94,66(6)^\circ$ e $\gamma = 102,16(4)^\circ$	$a = 8,366(3)\text{Å}$ , $b = 6,737(2)\text{Å}$ , e $c = 4,915(2)\text{Å}$ , $\alpha = 103,75^\circ$ , $\beta = 94,58^\circ$ e $\gamma = 102,19$
SISTEMA	Triclínica ( $\alpha \neq \gamma \neq \beta$ )	Triclínica ( $\alpha \neq \gamma \neq \beta$ )
GRUPO ESPACIAL	<i>P1</i>	<i>P1</i>

Fonte: Adaptado [7;8].

### 5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É importante se ter conhecimento de quais mudanças (físicas ou químicas) a estrutura do material pode apresentar à medida que ele é submetido às mudanças de temperatura. Conhecer as propriedades térmicas do material pode levar a melhorias no processo de moldagem, transporte, conservação, dentre outras vantagens. A Figura 32 apresenta a curva DSC para um dos cristais de beta alaninato de níquel (II) dihidratado. Nota-se a presença de três eventos endotérmicos: o primeiro representado por setas vermelhas é referente a perda de água estrutural onde se têm início em 102,0°C e término em aproximadamente 137,7°C. Em seguida ocorre a transformação de fase seguida da fusão do material em 138,2°C que se estende até 161°C. Como as temperaturas de perda de água e fusão são praticamente as mesmas, pode-se afirmar que estes eventos são praticamente simultâneos.

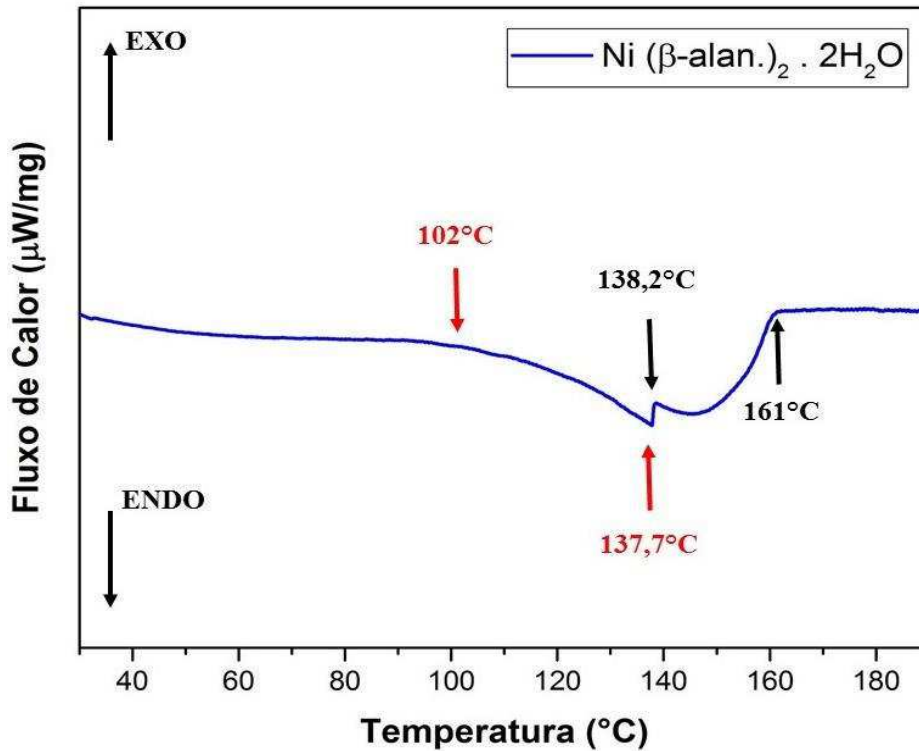


Figura 32 - Curva de DSC do cristal de beta alaninato de níquel (II) dihidratado.

### 5.2.3 Difração de raios X em função da temperatura

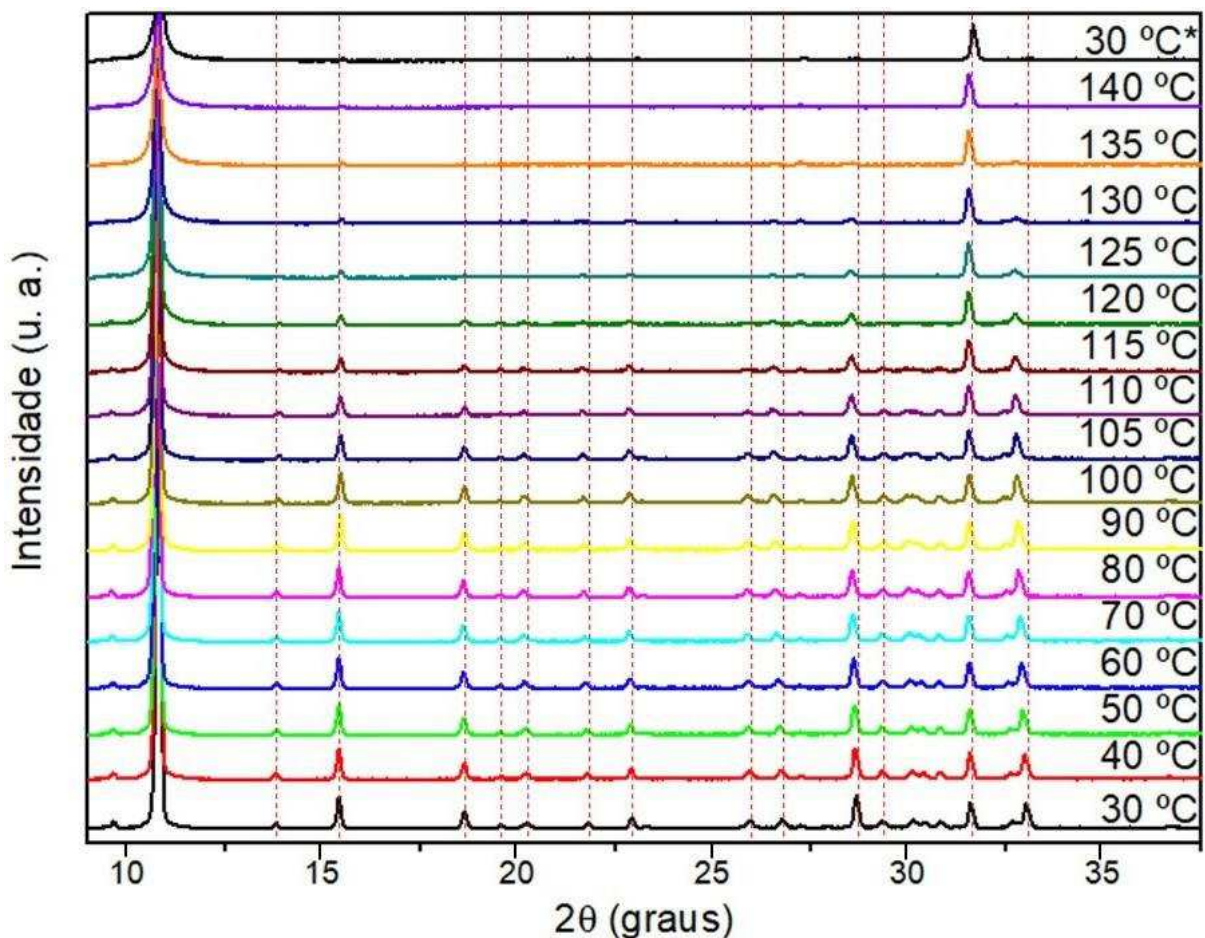
Foi feita a análise de Difração de raios X em função da temperatura, com o objetivo de observar se houve alguma mudança na estrutura do cristal que possa indicar uma possível transição de fase. Para isso é preciso analisar o comportamento do padrão de difração à medida que ocorre o aumento da temperatura.

A Figura 33, apresenta o gráfico de DRX em função da temperatura para o cristal de beta alaninato de níquel (II) onde as análises realizadas no intervalo de temperatura que compreende de 30 a 140°C. Nota-se pelo gráfico, que à medida que ocorre o aumento da temperatura, o cristal tende a perder sua cristalinidade até se tornar quase amorfo em torno de 135°C. Os picos vão perdendo a intensidade com o aumento da temperatura até desaparecerem por completo em 140°C. O pico referente ao ângulo  $2\theta^* = 31,5^\circ$  é devido ao porta- amostra, por isso ele não sofre modificações com o aumento da temperatura.

Assim como confirmado pela análise de Espectroscopia Raman, o processo não é reversível visto que, na temperatura de volta (30°C\*) o padrão de difração não apresenta nenhuma semelhança com aquele inicial a temperatura ambiente. É possível afirmar que com o aumento da temperatura ocorre expansão térmica do material pois os picos deslocam-se para

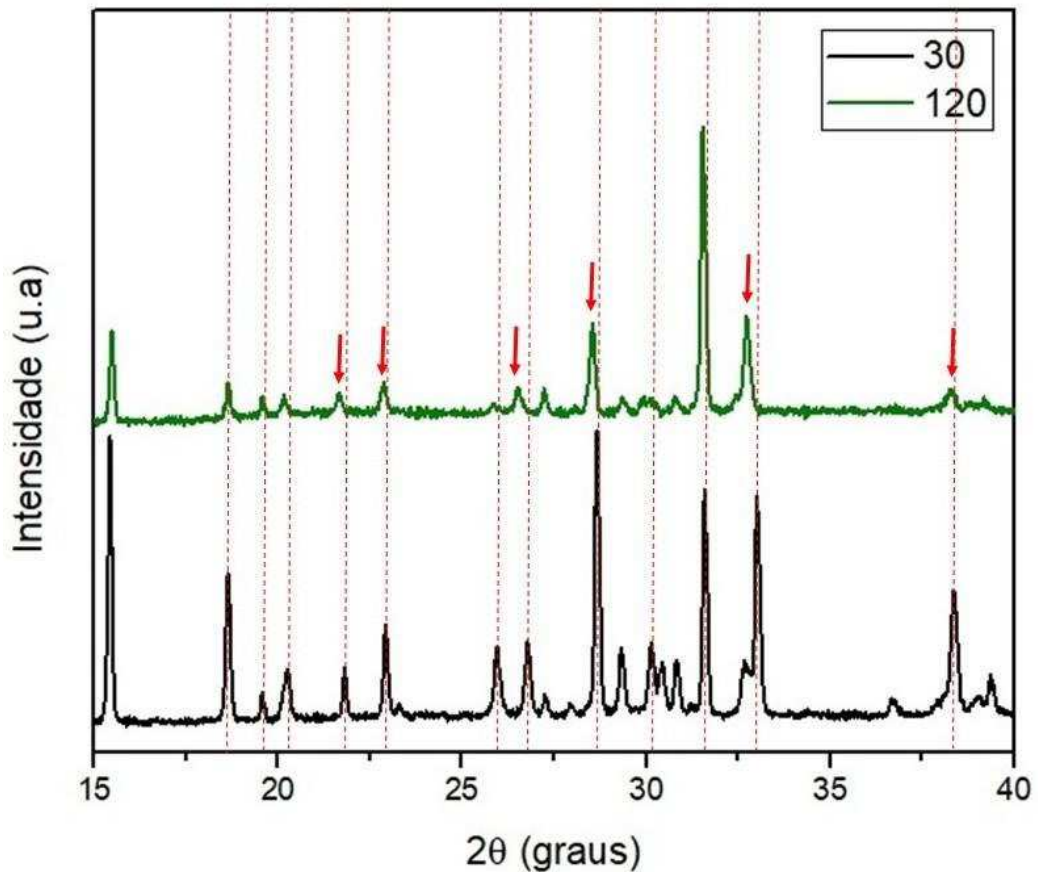
ângulos menores como pode ser observado no decorrer do aumento da temperatura, principalmente para ângulos maiores que  $30^\circ$ .

Com esses dados pode-se notar que o material perde alguns picos de difração e há um alargamento dos mesmos. O que é uma característica de aumento de defeitos na estrutura cristalina com o aumento da temperatura. Estes defeitos ocorrem devido à perda de água que provoca uma transformação de fase no material, este resultado está de acordo com as análises de DSC apresentadas na seção anterior.



**Figura 33** - Gráfico de Difração de Raios X em função da temperatura para o cristal de beta alaninato de níquel.

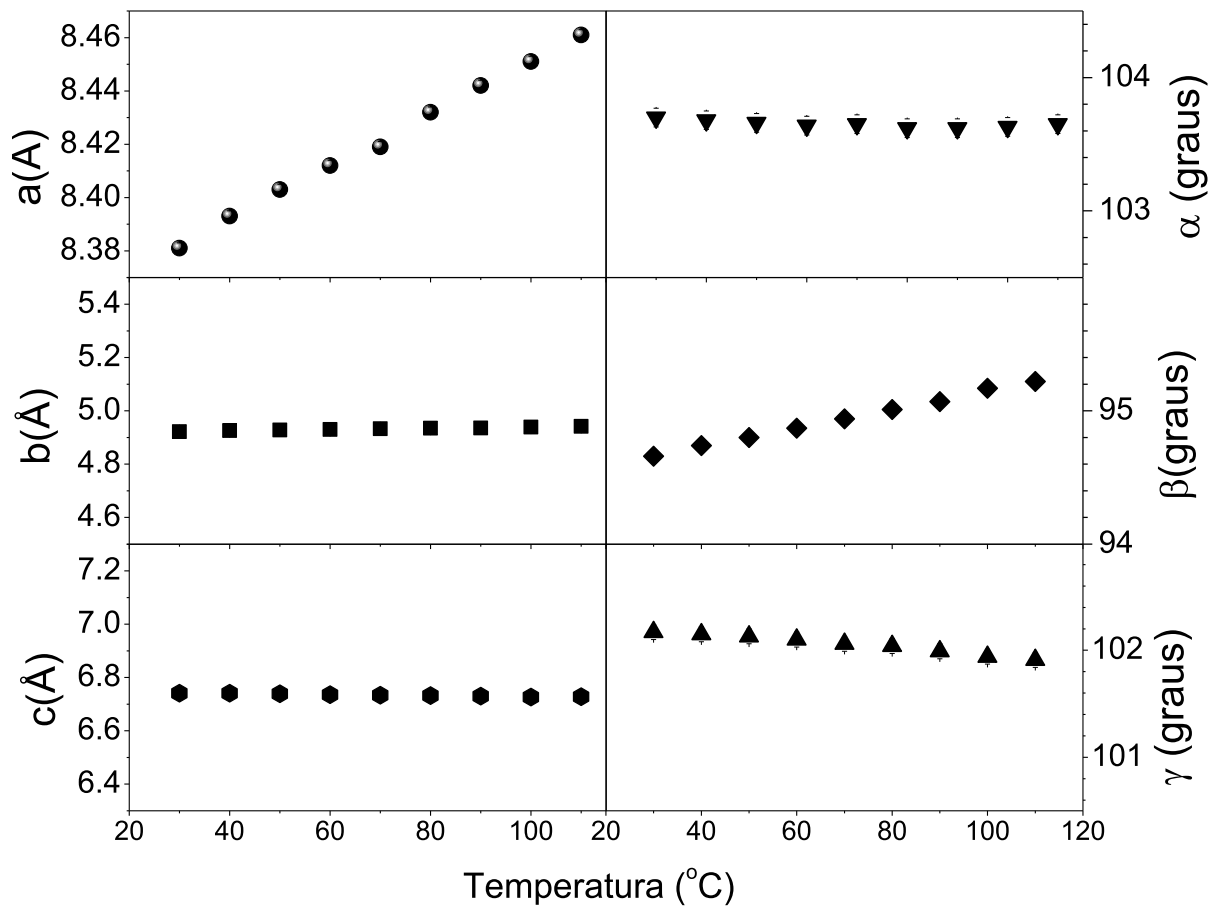
Nota-se que para valores de temperatura superiores à  $120^\circ\text{C}$  ocorre a perda de intensidade de diversos picos, indicando que a estrutura do cristal não é mais a mesma, ou seja, a partir da saída da água ocorre um rearranjo da estrutura do cristal. Para uma melhor análise desse evento, se faz necessário uma comparação entre os padrões de difração nas temperaturas de  $30^\circ\text{C}$  (inicial) e a de  $120^\circ\text{C}$  (onde percebe-se a mudança na intensidade dos picos). A Figura 34, mostra uma comparação mais detalhada entre essas temperaturas.



**Figura 34** - Comparação de Difração de raios X em função da temperatura para os valores de 30 e 120°C.

De acordo com o gráfico (Figura 34) percebe-se que além da perda da intensidade ocorre o deslocamento para ângulos menores indicando a expansão térmica que o material sofre antes de sua total amorfização. Alguns picos sofrem um deslocamento maior como indica as setas vermelhas, à medida que a água vai saindo da estrutura o cristal apresenta um arranjo diferente devido à perda de ligação coordenada entre o níquel e o oxigênio presente na molécula de água. Ao final, com a saída da água, o número de coordenação do níquel passa de seis para quatro e ocorre a perda das ligações axiais presentes na estrutura do composto, assim, ocorre uma compressão do material. Acima de 120°C o material se encontra na fase anidra e como esse material já se encontrava na estrutura de menor simetria (triclínica P1), com essa transformação de fase ele também vai para a estrutura triclínica.

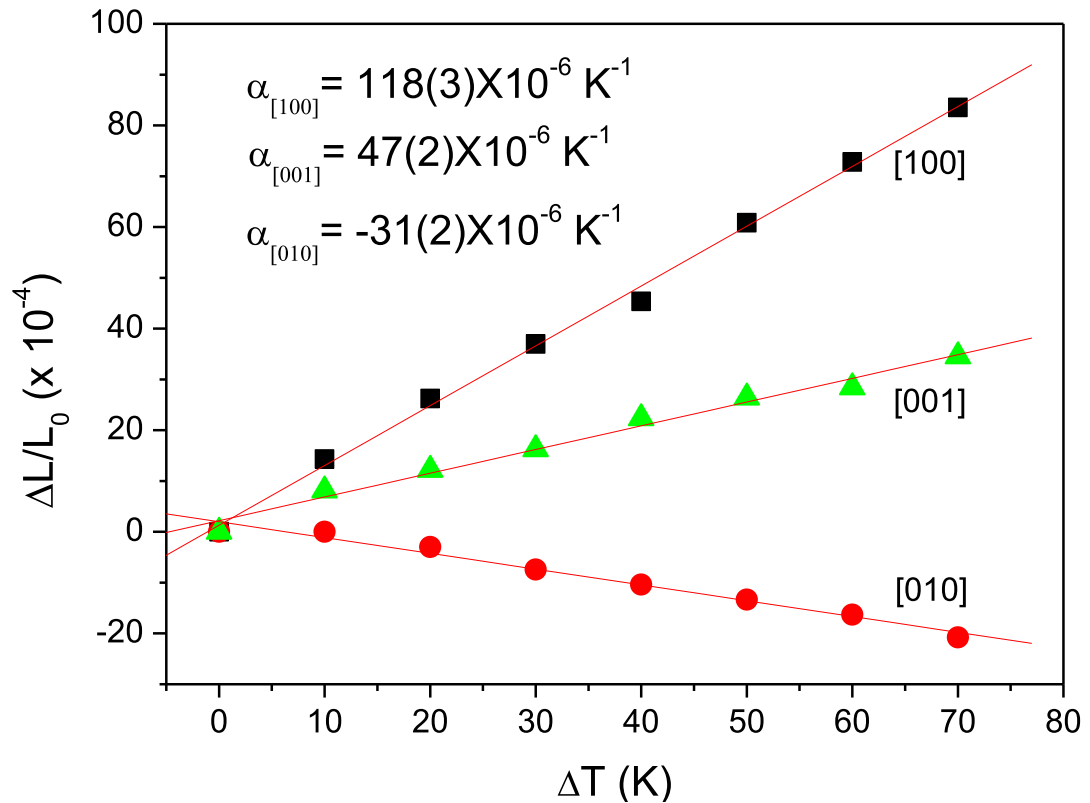
A partir dos dados de DRX abaixo de 120°C pode-se obter os parâmetros da célula unitária em função da temperatura. A Figura 35 mostra os parâmetros de rede do  $\beta$ -alaninato de níquel (II) em função da temperatura obtidos pelo refinamento Rietveld dos padrões de difração em cada temperatura.



**Figura 35** - Parâmetros de rede do  $\beta$ -alaninato de níquel (II) em função da temperatura.

A partir da Figura 35 pode-se notar que a maior variação nos parâmetros de rede ao parâmetro  $a$  e ao ângulo  $\beta$ . Os parâmetros de rede  $b$  e  $c$  apresentam uma pequena variação. A partir desses dados dos parâmetros da célula unitária em função da temperatura pode-se obter a dilatação térmica do cristal em função da temperatura e com isso obter os coeficientes de dilatação de cada direção cristalográfica.

A dilatação térmica do cristal de  $\beta$ -alaninato de Ni (II) é mostrada na Figura 36. Pode-se observar um comportamento anômalo da direção [010], onde há uma contração do parâmetro de rede com o aumento de temperatura.

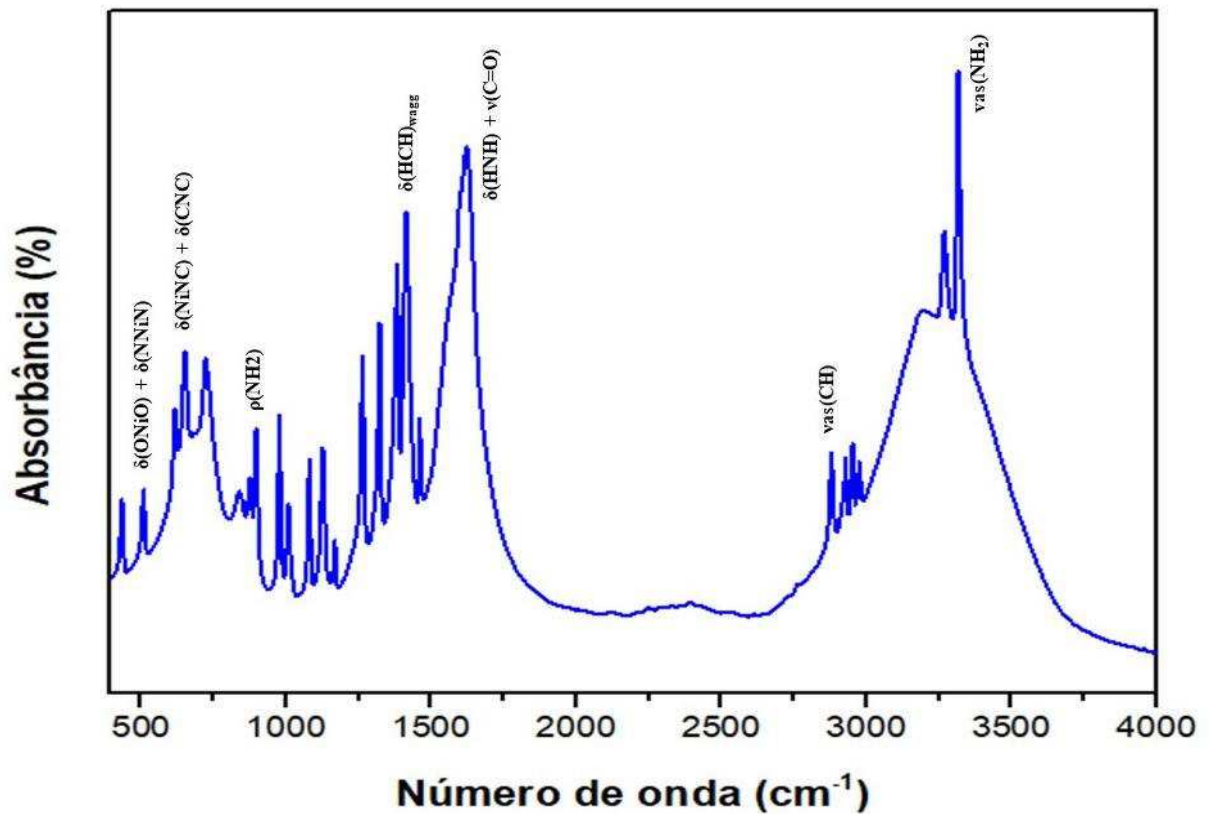


**Figura 36** - Coeficiente de dilatação térmica do cristal nas 3 direções Cristalográfica [100], [001] e [010].

#### 5.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a presença dos grupos funcionais na amostra, foi feita a análise de FTIR. Abaixo, tem-se a Figura 37 com destaque para algumas das principais atribuições. Realizou-se uma comparação entre alguns materiais semelhantes presentes na literatura como base para as atribuições dos grupos funcionais presentes no cristal de beta alaninato de níquel (II).





**Figura 37** - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para o cristal de beta alaninato de níquel (II).

A Figura 37 mostra o espectro infravermelho do cristal de beta alaninato de níquel (II) na região espectral de 500-400  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas foram atribuídas com base nos cristais presentes na literatura que apresentavam semelhanças em sua composição e são atribuídas de acordo com as ligações feitas pelo níquel na estrutura. As bandas de menor número de onda aparecem as deformações resultantes dessas ligações como em 509  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{ONiO}) + \delta(\text{NNiN})$ ) e em 617  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{CONi}) + \delta(\text{CCO})$ ) por exemplo, bandas que para o cristal de bis (L-histidinato) de níquel (II) monohidratado aparecem em 489  $\text{cm}^{-1}$  e 612  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [60]

Para a banda em 723  $\text{cm}^{-1}$  atribui-se um *rocking* do  $\text{NH}_2$ ,  $\rho(\text{NH}_2)$ . Em 876  $\text{cm}^{-1}$  aparecem vibrações típicas: um *stretching* da ligação CC e uma deformação do grupo carboxílico,  $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{O}=\text{CO})$  [60;63]. Tanto em 1006  $\text{cm}^{-1}$  quanto em 1263  $\text{cm}^{-1}$  há os *stretchings* das ligações CC e do grupo funcional CO,  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO})$ . Para valores compreendidos no intervalo de número de onda de 1323  $\text{cm}^{-1}$  e 1413  $\text{cm}^{-1}$  aparecem deformações da ligação HCH,  $\delta(\text{HCH})$  [62]. Na sequência, os *stretchings* simétricos e assimétricos dos grupos CH e  $\text{NH}_2$  [59;60]. A Tabela 3 apresenta a identificação de todas as

bandas presentes no espectro infravermelho do cristal de beta alaninato de níquel (II) e a comparação com os dados de cristais semelhantes presentes na literatura <sup>[60]</sup>.

**Tabela 03:** Comparação dos valores das atribuições do cristal de beta alaninato de níquel (II) com a literatura.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA (CM <sup>-1</sup> )		FONTE
	CRISTAL	LITERATURA	
$\delta(\text{ONiN}) + \nu(\text{NiN}); \delta(\text{ONiO})$	434 cm <sup>-1</sup>	437 cm <sup>-1</sup>	[60]
$\delta(\text{ONiO}) + \delta(\text{NNiN})$	509 cm <sup>-1</sup>	489 cm <sup>-1</sup>	
$\delta(\text{CONi}) + \delta(\text{CCO})$	617 cm <sup>-1</sup>	612 cm <sup>-1</sup>	
$\delta(\text{NiNC}) + \delta(\text{CNC})$	652 cm <sup>-1</sup>	651 cm <sup>-1</sup>	
$\rho(\text{NH}_2)$	723 cm <sup>-1</sup>	737 cm <sup>-1</sup>	
$\nu(\text{CCN})$	839 cm <sup>-1</sup>	845 cm <sup>-1</sup>	[63]
$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{O=CO})$	876 cm <sup>-1</sup>	873 cm <sup>-1</sup>	
$\nu(\text{CC})$	897 cm <sup>-1</sup>	888 cm <sup>-1</sup>	
$\tau(\text{HNH}) + \tau(\text{HCH})$	977 cm <sup>-1</sup>	981 cm <sup>-1</sup>	[60]
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$	1006 cm <sup>-1</sup>	1007 cm <sup>-1</sup>	[62]
$\nu_{\text{ass}}(\text{CN})$	1080 cm <sup>-1</sup>	1064 cm <sup>-1</sup>	[63]
$\delta(\text{HNH})_{\text{wagg}}$	1126 cm <sup>-1</sup>	1120 cm <sup>-1</sup>	[62]
$\rho(\text{CH}_2)$	1168 cm <sup>-1</sup>	1160 cm <sup>-1</sup>	
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$	1263 cm <sup>-1</sup>	1236 cm <sup>-1</sup>	[63]
$\delta(\text{HCH})\tau + \delta(\text{HNH})\tau$	1323 cm <sup>-1</sup>	1311 cm <sup>-1</sup>	[60]
$\delta(\text{HCH})_{\text{wagg}}$	1383 cm <sup>-1</sup>	1384 cm <sup>-1</sup>	
$\delta(\text{HCH})_{\text{wagg}}$	1413 cm <sup>-1</sup>	1410 cm <sup>-1</sup>	
$\delta(\text{HNH})_{\text{sciss}}$	1600 cm <sup>-1</sup>	1606 cm <sup>-1</sup>	
$\delta(\text{HNH})_{\text{sciss.}} + \nu(\text{C=O})$	1626 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>	[63]
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	2879 cm <sup>-1</sup>	2861 cm <sup>-1</sup>	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2928 cm <sup>-1</sup>	2926 cm <sup>-1</sup>	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2953 cm <sup>-1</sup>	2936 cm <sup>-1</sup>	[60]
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	2976 cm <sup>-1</sup>	2982 cm <sup>-1</sup>	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	3182 cm <sup>-1</sup>	3189 cm <sup>-1</sup>	

$\nu_s(\text{NH})$	3269 $\text{cm}^{-1}$	3296 $\text{cm}^{-1}$	[60]
$\nu_{as}(\text{NH})_2$	3317 $\text{cm}^{-1}$	3309 $\text{cm}^{-1}$	[59]

Nota:  $\tau$  = torsion; sc = scissoring;  $\delta$  = deformation;  $\nu$  = stretching;  $\nu_{as}$  = asymmetric stretching;  $\nu_s$  = symmetric stretching.

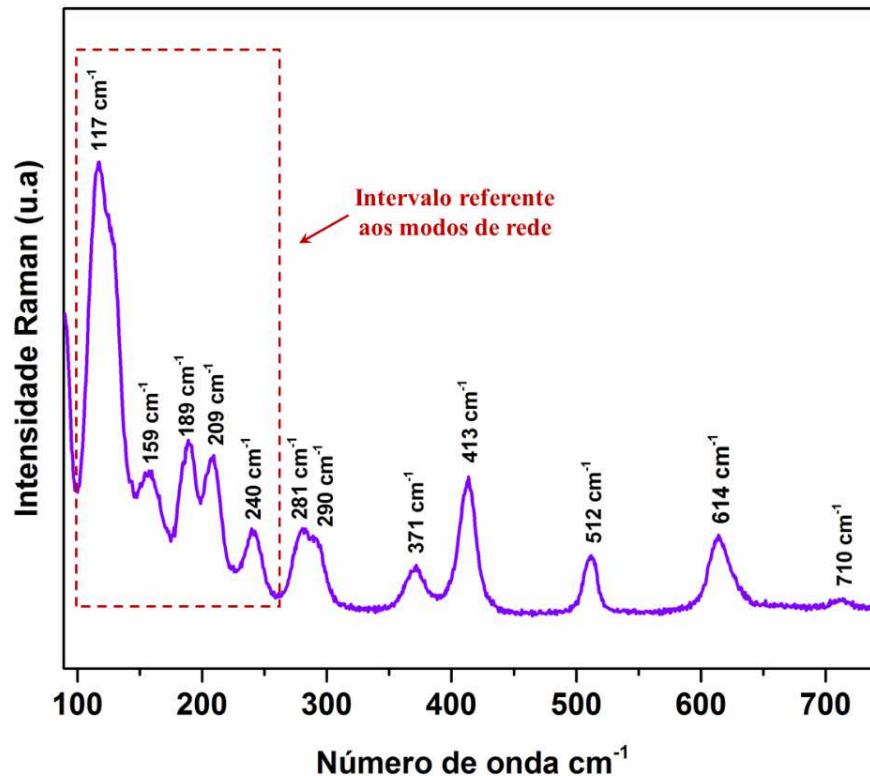
### 5.2.5 Espectroscopia Raman em temperatura ambiente

#### Região 1: de 90 a 750 $\text{cm}^{-1}$

As bandas abaixo de 250  $\text{cm}^{-1}$  geralmente são reportadas na literatura como sendo referentes aos modos de rede ou modos externos e pertencem às vibrações da rede cristalina como um todo. Apesar de existir casos onde estes modos de rede possam ser encontrados em frequências mais baixas ou mais altas neste trabalho, considera-se até a região de 250  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos de rede estão associados à detecção de possíveis transições de fase estruturais.

A Figura 38 apresenta os modos de rede ou modos externos do cristal de **Ni ( $\beta$ -alan)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O** medidos e que foram comparados com os valores espectrais atribuídos na literatura. As bandas atribuídas aos modos externos são: 117  $\text{cm}^{-1}$ , 158  $\text{cm}^{-1}$ , 189  $\text{cm}^{-1}$ , 209  $\text{cm}^{-1}$  e 240  $\text{cm}^{-1}$ . A banda centrada em 281  $\text{cm}^{-1}$  representa uma deformação do grupo CCN,  $\delta(\text{CCN})$ , e a de 290  $\text{cm}^{-1}$  é referente a uma deformação da unidade CO,  $\delta(\text{CO})$ , ou da unidade CN,  $\delta(\text{CN})$ , valores estes que foram descritos para o cristal de N-(4-nitrofenil)- $\beta$ -alanina como sendo, respectivamente, 281 e 289  $\text{cm}^{-1}$  [64].

Em 371  $\text{cm}^{-1}$ , aparecem duas deformações para as unidades OCC e NCC,  $\delta(\text{OCC}) + \delta(\text{NCC})$ , e a banda centrada em 413  $\text{cm}^{-1}$  representa uma deformação do grupo CC,  $\delta(\text{CC})$ . Para o número em torno de 512  $\text{cm}^{-1}$  é referente à uma deformação da unidade NiNC e um *stretching* do NiN,  $\delta(\text{NiNC}) + \nu(\text{NiN})$  e em 614  $\text{cm}^{-1}$  há uma vibração do tipo *wagging* do grupo CO<sup>2-</sup>,  $\omega(\text{CO}^{2-})$ . A última banda de baixa intensidade encontra-se em 710  $\text{cm}^{-1}$  e é referente à torção do grupo HCCC e do grupo CCNC,  $\tau(\text{HCCC}) + \tau(\text{CCNC})$ . Ao final, no intervalo compreendido de 100 a 750  $\text{cm}^{-1}$  há um total de doze bandas espectrais [59;60;61;64].



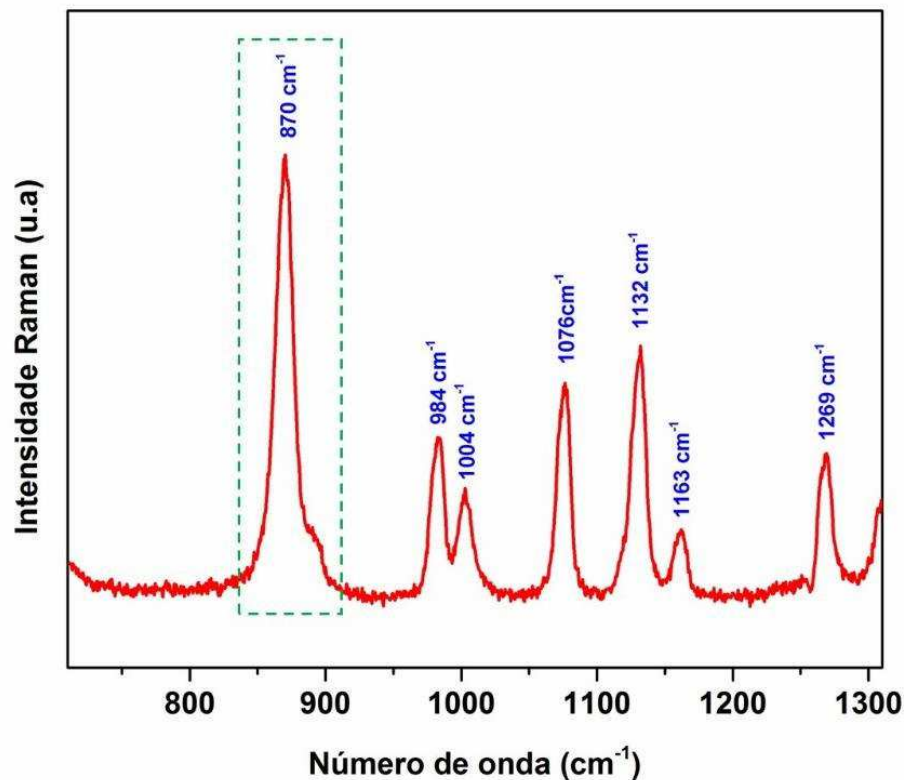
**Figura 38** - Espectro Raman em temperatura ambiente com destaque para a região dos modos externos do cristal compreendidos entre 90 e 250  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Região 2:** de 800 a 1300 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 39 mostra o espectro Raman na região de 800 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de alta intensidade localizada em 870  $\text{cm}^{-1}$  é devido a um *stretching* do grupo CC,  $\nu(\text{CC})$ . Este modo vibracional é bem comum em intervalos compreendidos entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Isto se dá para a maioria dos aminoácidos estudados. Como exemplo, a L-asparagina monohidratada, onde estes modos ocorrem para números de onda compreendidos entre 890 e 1008  $\text{cm}^{-1}$  e o cristal de L-alanina onde estes valores são compreendidos no intervalo de 852 e 917  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [61].

A banda de 984  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao *stretching* do grupo CC ou do grupo CN,  $\{\nu(\text{CC}), \nu(\text{CN})\}$ . Em 1004  $\text{cm}^{-1}$ , há outro *stretching* do CC,  $\nu(\text{CC})$ . A banda de média intensidade, em 1076  $\text{cm}^{-1}$ , se deve a um *rocking* do  $\text{NH}_2$ ,  $\rho(\text{NH}_2)$ , igualmente identificado no cristal de  $\beta$ -alanina puro. A próxima banda em 1132  $\text{cm}^{-1}$ , representa uma combinação de um *stretching* do NC com uma deformação da unidade HNC,  $\nu(\text{NC})+\delta(\text{HNC})$ . A banda menos intensa da região 2 centrada em 1163  $\text{cm}^{-1}$  é devido a um *wagging* da unidade de  $\text{NH}_2$ ,

$\omega(\text{NH}_2)$ . A última banda desta região espectral em  $1269 \text{ cm}^{-1}$  é resultado de uma torção do  $\text{CH}_2$ ,  $\tau(\text{CH}_2)$  [63].



**Figura 39** - Espectro Raman em temperatura ambiente destacando a região de maior intensidade,  $810 \text{ cm}^{-1}$ , compreendida no intervalo de  $800$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Região 3:** de $1300$ a $1900 \text{ cm}^{-1}$

Os espectros Raman da região de  $1300$  a  $1900 \text{ cm}^{-1}$  são apresentados na Figura 39. Esta região apresenta um total de sete bandas espectrais. A primeira banda em  $1310 \text{ cm}^{-1}$ , é resultado de um *stretching* do grupo OC e uma torção da unidade HCCO,  $\nu(\text{OC}) + \tau(\text{HCCO})$ . A banda de média intensidade centrada em  $1324 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada a um *wagging* da unidade  $\text{CH}_2$ ,  $\omega(\text{CH}_2)$ . A banda observada em número de onda de  $1383 \text{ cm}^{-1}$  é resultado de um *stretching* do grupo  $\text{COO}^-$ ,  $\nu(\text{COO}^-)$  e tanto a banda de mais alta intensidade desta região em  $1422 \text{ cm}^{-1}$  quanto aquela em  $1465 \text{ cm}^{-1}$  representa um *bending* do grupo  $\text{CH}_2$ . E assim como no cristal de L-leucina o cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel II apresentou a banda de número de onda centrada em  $1560 \text{ cm}^{-1}$  associada ao *stretching* do  $\text{CO}_2^-$ ,  $\nu(\text{CO}_2^-)$ . A última banda de baixa intensidade centrada em  $1595 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma vibração associada a

uma deformação da água,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , valor este que está bem próximo ao do cristal de L-asparagina monohidratada cujo número de onda é de  $1600\text{ cm}^{-1}$  [59;60;63;64].

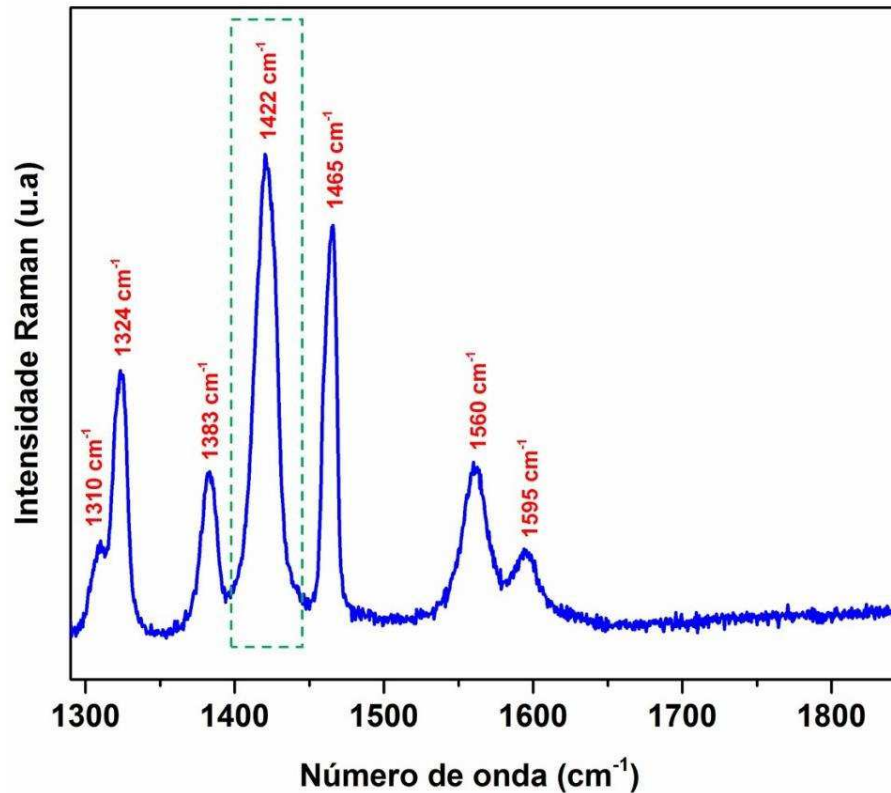


Figura 40 - Espectro Raman em temperatura ambiente do cristal no intervalo de 1300 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Região 4: de 2700 a 3200 $\text{cm}^{-1}$

Na região mostrada na Figura 41 é comum o aparecimento dos modos de estiramento das unidades de CH e/ou de  $\text{CH}_2$ . A região 4 apresenta um total de cinco bandas que só se manifestam dentro do intervalo que vai de 2850 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . No número de onda igual a 2879  $\text{cm}^{-1}$  há um estiramento da unidade CH,  $\nu(\text{CH})$ . Para a segunda banda que é a de maior intensidade com valor de 2916  $\text{cm}^{-1}$ , um *stretching* do grupo  $\text{CH}_2$ . Em 2927  $\text{cm}^{-1}$  aparece outro *stretching* do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ . Os modos vibracionais para o intervalo de 2953  $\text{cm}^{-1}$  é resultado de uma deformação do grupo  $\text{NH}_2$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$ . A última banda deste intervalo em 2978  $\text{cm}^{-1}$ , se caracteriza por apresentar uma alta intensidade se comparada com as outras da mesma região, resultado de um *stretching* do grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$  [59;62;64]

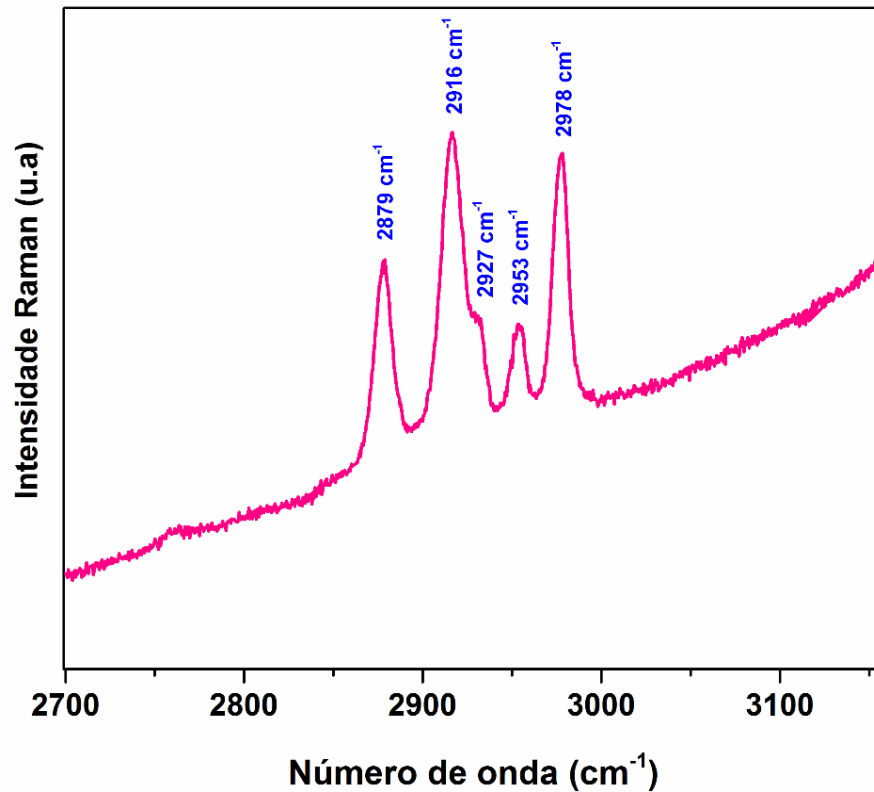


Figura 41 - Espectro Raman compreendido no intervalo de 2700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Região 5: de 3130 a 3600

A última região do Espectro Raman em temperatura ambiente apresenta apenas duas bandas (Figura 42). A banda em  $3263 \text{ cm}^{-1}$  é resultado de um estiramento simétrico da água,  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ , e a outra, em  $3314 \text{ cm}^{-1}$ , é referente a um estiramento assimétrico da água,  $\nu_a(\text{H}_2\text{O})$ . Entretanto, na L-asparagina monohidratada, as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico,  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$  e  $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$ , foram observadas em aproximadamente  $3400$  e  $3440 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e na L-arginina.HCl.H<sub>2</sub>O, o estiramento anti-simétrico da água encontra-se na região de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Para o cristal de L-arginina.2H<sub>2</sub>O o valor simétrico e anti-simétrico para o estiramento da água encontram-se respectivamente em:  $3291 \text{ cm}^{-1}$  e  $3347 \text{ cm}^{-1}$  [64].

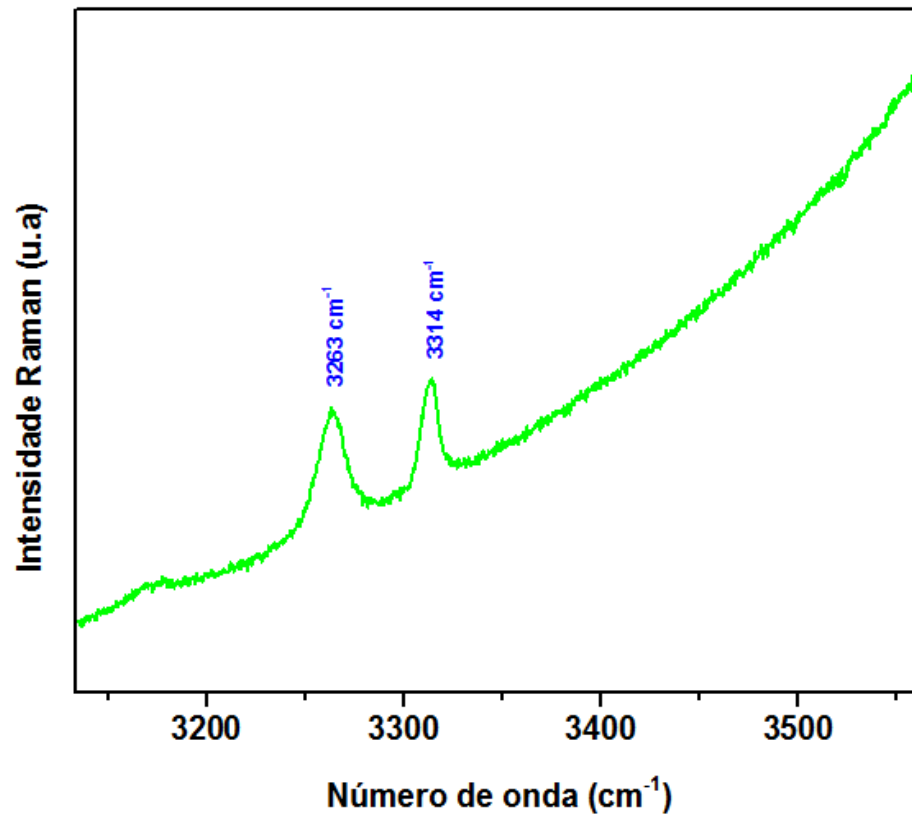


Figura 42 - Espectro Raman compreendido no intervalo de 3130 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Finalizando a identificação das bandas de espectroscopia Raman em temperatura ambiente para o cristal de beta alaninato de níquel (II) abaixo uma tabela com o resumo dos modos vibracionais encontrados para cada número de onda específico:

**Tabela 4-** Identificação dos modos externos e internos para o cristal de beta alaninato de níquel (II) em comparação com os valores da literatura.

ATRIBUIÇÃO	NÚMERO DE ONDA ( $\text{CM}^{-1}$ )		FONTE
	CRISTAL	LITERATURA	
$\delta(\text{NNiN})$	$117 \text{ cm}^{-1}$	$121 \text{ cm}^{-1}$	[60]
$\delta(\text{CNNi}) + \delta(\text{CCC})$	$158 \text{ cm}^{-1}$	$153 \text{ cm}^{-1}$	
$\nu(\text{NiN})$	$189 \text{ cm}^{-1}$	$187 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta(\text{ONiO}) + \delta(\text{NNiO});$ $\delta(\text{NNiN}) + \delta(\text{ONiO}) + \nu(\text{NiO})$	$209 \text{ cm}^{-1}$	$207 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{NiNC})$	$240 \text{ cm}^{-1}$	$231 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta(\text{CCN})$	$281 \text{ cm}^{-1}$	$281 \text{ cm}^{-1}$	[63]



$\delta(\text{CO}) + \delta(\text{CN})$	290 $\text{cm}^{-1}$	289 $\text{cm}^{-1}$	[63]
$\delta(\text{OCC}) + \delta(\text{NCC})$	371 $\text{cm}^{-1}$	364 $\text{cm}^{-1}$	
$\delta(\text{CC})$	413 $\text{cm}^{-1}$	418 $\text{cm}^{-1}$	
$\delta(\text{NiNC}) + \nu(\text{NiN})$	512 $\text{cm}^{-1}$	503 $\text{cm}^{-1}$	[60]
$\omega(\text{CO}_2^-)$	614 $\text{cm}^{-1}$	613 $\text{cm}^{-1}$	[63]
$\tau(\text{HCCC}) + \tau(\text{CCNC})$	710 $\text{cm}^{-1}$	711 $\text{cm}^{-1}$	[60]
$\nu(\text{CC})$	870 $\text{cm}^{-1}$	870 $\text{cm}^{-1}$	[63]
$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	984 $\text{cm}^{-1}$	980 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{CC})$	1004 $\text{cm}^{-1}$	1004 $\text{cm}^{-1}$	
$\rho(\text{NH}_2)$	1076 $\text{cm}^{-1}$	1076 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{NC}) + \delta(\text{HNC})$	1132 $\text{cm}^{-1}$	1123 $\text{cm}^{-1}$	
$\omega(\text{NH}_2)$	1163 $\text{cm}^{-1}$	1170 $\text{cm}^{-1}$	
$\tau(\text{CH}_2)$	1269 $\text{cm}^{-1}$	1275 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{OC}) + \tau(\text{HCCO})$	1310 $\text{cm}^{-1}$	1304 $\text{cm}^{-1}$	
$\omega(\text{CH}_2)$	1324 $\text{cm}^{-1}$	1321 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{COO}^-)$	1383 $\text{cm}^{-1}$	1397 $\text{cm}^{-1}$	
<i>bending do CH<sub>2</sub></i>	1422 $\text{cm}^{-1}$	1417 $\text{cm}^{-1}$	[61]
<i>bending do CH<sub>2</sub></i>	1465 $\text{cm}^{-1}$	1453 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{COO}^-)$	1560 $\text{cm}^{-1}$	1560 $\text{cm}^{-1}$	
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1595 $\text{cm}^{-1}$	1600 $\text{cm}^{-1}$	[64]
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2879 $\text{cm}^{-1}$	2867 $\text{cm}^{-1}$	[62]
$\nu(\text{CH}_2)$	2916 $\text{cm}^{-1}$	2916 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu(\text{CH}_2)$	2927 $\text{cm}^{-1}$	2936 $\text{cm}^{-1}$	
$\delta(\text{NH}_2)$	2953 $\text{cm}^{-1}$	2955 $\text{cm}^{-1}$	[63]
$\nu(\text{CH}_2)$	2978 $\text{cm}^{-1}$	2981 $\text{cm}^{-1}$	[64]
$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$	3263 $\text{cm}^{-1}$	3291 $\text{cm}^{-1}$	
$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$	3314 $\text{cm}^{-1}$	3300 $\text{cm}^{-1}$	

### 5.2.6 Espectroscopia Raman em altas temperaturas

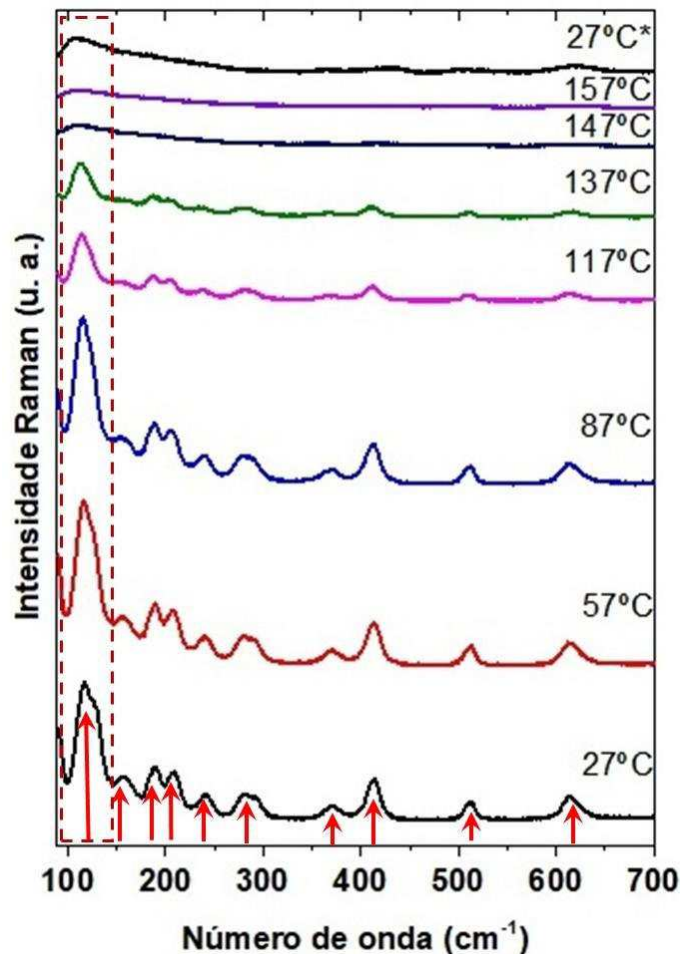
A seguir, apresentam-se os resultados referente à Espectroscopia Raman para o cristal de beta alaninato de níquel (II), variando a temperatura de 27°C a 157°C. Os dados foram apresentados por meio de gráficos.

**Região 1:** de 90 a 700  $\text{cm}^{-1}$ 

A Figura 43 apresenta os espectros Raman para o cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II) na região espectral que corresponde ao intervalo de 90 a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Para temperaturas mais baixas nota-se picos de alta intensidade correspondentes aos modos de rede (até 250  $\text{cm}^{-1}$ ). À medida que a temperatura aumenta, esses picos tendem a diminuir de intensidade até desaparecerem em 147°C, estas vibrações estão associadas às ligações intermoleculares presentes na estrutura tais como ligações de hidrogênio.

O gráfico abaixo mostra um padrão de intensidade para as temperaturas de 27°C, 57°C e 87°C, onde pode-se descrever um total de dez bandas espectrais representadas pelas setas vermelhas. Em 117°C e 137°C as bandas tendem a ficar mais largas e percebe-se que suas intensidades diminuem a ponto de nem todas poderem ser identificadas com clareza. Praticamente todas as bandas desaparecem nas temperaturas de 147°C e 157°C, o que pode ser resultado da perda de cristalinidade do material.

Estes modos de rede são extremamente sensíveis a mudanças de temperatura e tendem a uma desordem estrutural à medida que a temperatura aumenta. Não houve aparecimento ou desaparecimento de novas bandas até aproximadamente 250  $\text{cm}^{-1}$ , número de onda onde é possível identificar transições de fases estruturais. Para temperaturas de até 137°C espera-se que o material tenha sofrido uma transformação de fase. É importante destacar que na temperatura de “volta” (27°C\*) as bandas não reaparecem mostrando que o processo não é reversível concordando com os dados de DSC e DRX.



**Figura 43** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel II no intervalo de 90 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

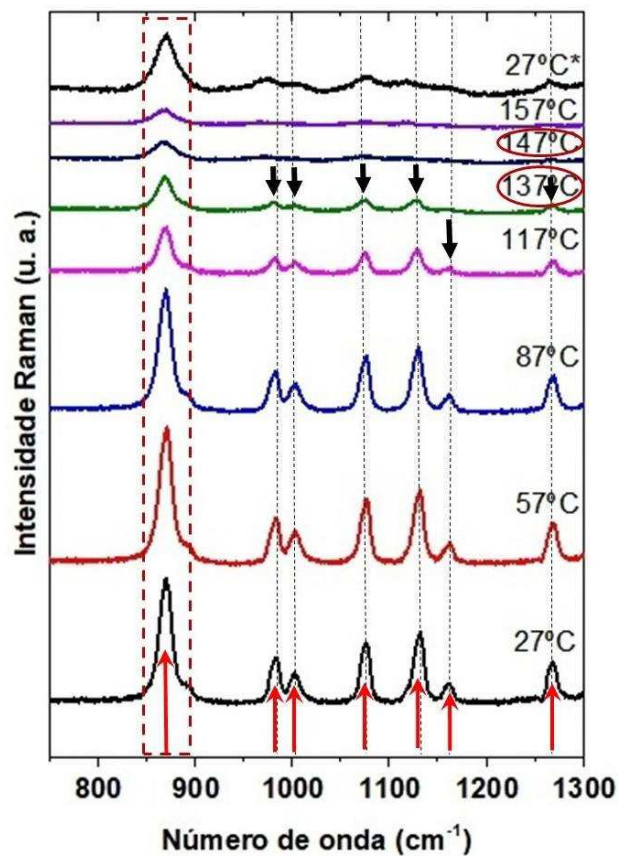
### **Região 2:** de 750 a 1300 $\text{cm}^{-1}$

Esta região mostrada na Figura 44 apresenta um total de sete bandas espectrais para o cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II). Observa-se que à medida que a temperatura aumenta ocorre o deslocamento das bandas para comprimentos de ondas menores, efeito conhecido como *red shift*. Sugere-se que, com o aumento da temperatura ocorre um distanciamento das ligações entre os átomos até o momento em que essas ligações se rompem resultando em “fragmentos moleculares” fazendo com que algumas bandas desapareçam.

A alta intensidade do intervalo de 870  $\text{cm}^{-1}$  referente a um *stretching* do grupo CC,  $\nu(\text{CC})$ , é mantida praticamente a mesma até aproximadamente 87°C, onde a partir de 117°C ocorre um abrupta diminuição de sua intensidade, porém essa banda não desaparece por completo estando presente até a temperatura de volta (27°C\*). A primeira banda desaparece em 137°C no comprimento de onda de 1163  $\text{cm}^{-1}$ , representada por setas pretas, e é referente a um *wagging* da unidade  $\text{NH}_2$ ,  $\omega(\text{NH}_2)$ , a importância deste grupo está no fato de que o  $\text{NH}_2$

participa das ligações de hidrogênio e o seu desaparecimento pode refletir em desaparecimento nas bandas dos modos de rede, atribuídas as ligações de hidrogênio.

Em 147 °C outras cinco bandas também desaparecem, são elas: 984  $\text{cm}^{-1}$ , 1004  $\text{cm}^{-1}$ , 1076  $\text{cm}^{-1}$ , 1132  $\text{cm}^{-1}$  e 1269  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, a um *stretching* dos grupos CC e/ou CN,  $\{\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})\}$ , *stretching* do grupo CC,  $\nu(\text{CC})$ , *rocking* do do  $\text{NH}_2$ ,  $\rho(\text{NH}_2)$ , um *stretching* do NC e/ou uma deformação da unidade HCN,  $\{\nu(\text{NC}) + \delta(\text{HNC})\}$  e uma torção do  $\text{CH}_2$ ,  $\tau(\text{CH}_2)$ .

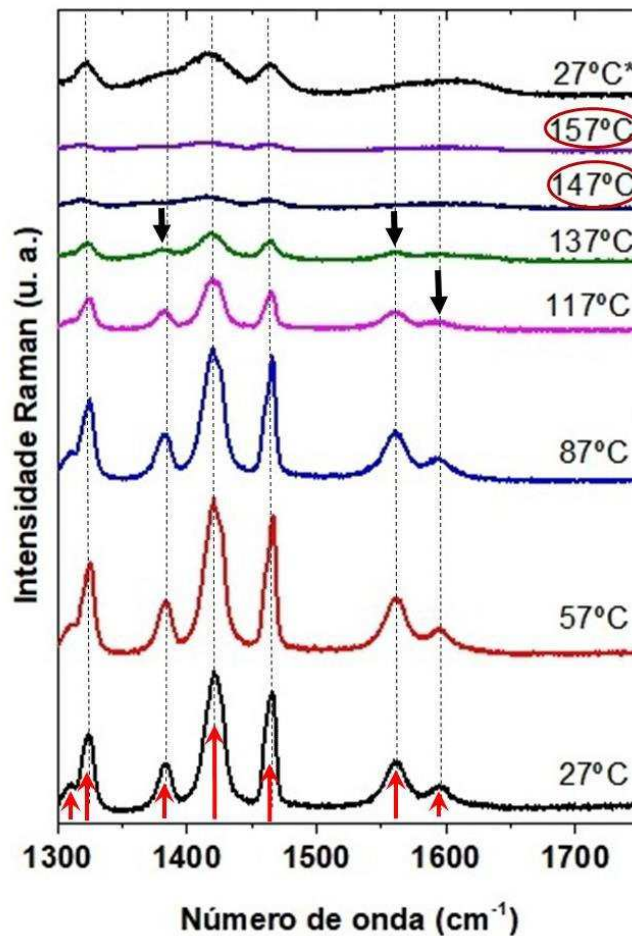


**Figura 44** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel II no intervalo de 750 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Região 3:** de 1300 a 1800 $\text{cm}^{-1}$

A região que corresponde ao intervalo de 1300 - 1800  $\text{cm}^{-1}$  possui um total de sete bandas, assinaladas pelas setas vermelhas na Figura 45. Percebe-se que alguns eventos se assemelham aos presentes nas regiões citadas anteriormente como por exemplo, a diminuição da intensidade e posterior deslocamento das bandas para comprimentos de ondas menores.

Outro ponto a destacar é o desaparecimento de bandas a partir de temperaturas superiores a 137°C, indicadas pelas setas pretas. Nesta região vale destacar a banda correspondente a deformação correspondente a unidade de água,  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , intervalo de aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , é perceptível que esta banda ainda seja visível em 117°C e para temperaturas superiores a este valor não há evidências de bandas, fato este que foi comprovado pelas medidas de DSC onde há a saída de água da estrutura a uma temperatura de aproximadamente 102°C- 138°C.

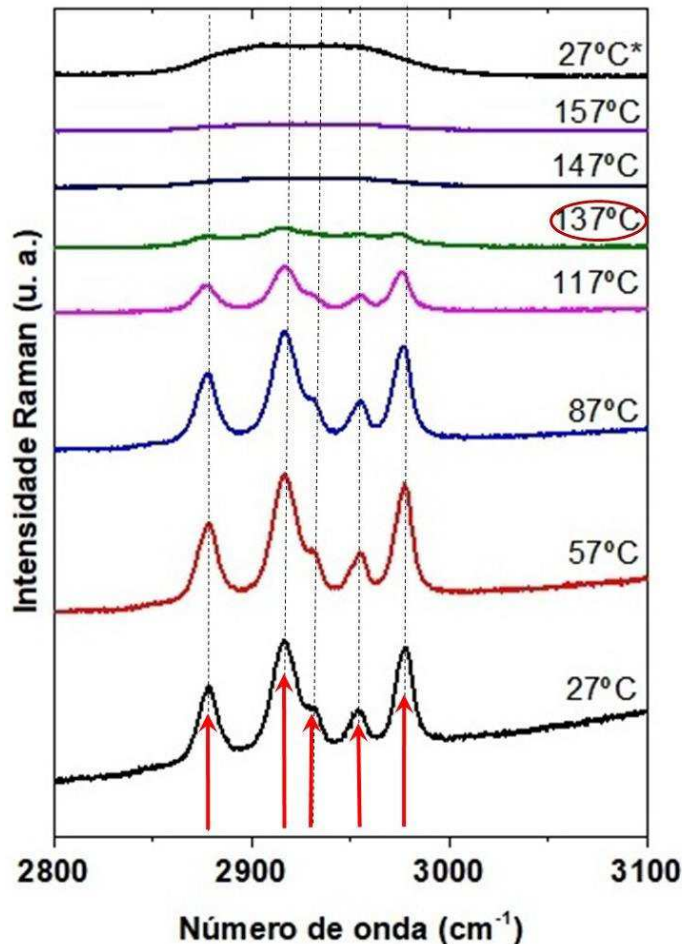


**Figura 45** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel (II) no intervalo de 1300 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Região 4:** de 2800 a 3100 $\text{cm}^{-1}$

Nesta região as bandas só aparecem a partir de aproximadamente 2879  $\text{cm}^{-1}$ . É comum o aparecimento dos modos de estiramento das unidades de CH e de  $\text{CH}_2$ . Não houve mudanças significativas nas bandas analisadas, apenas percebe-se um desaparecimento das bandas na temperatura de 137°C, o que em outras regiões ainda é possível distinguir os intervalos da maioria das bandas, onde há o enfraquecimento das ligações presentes no cristal.

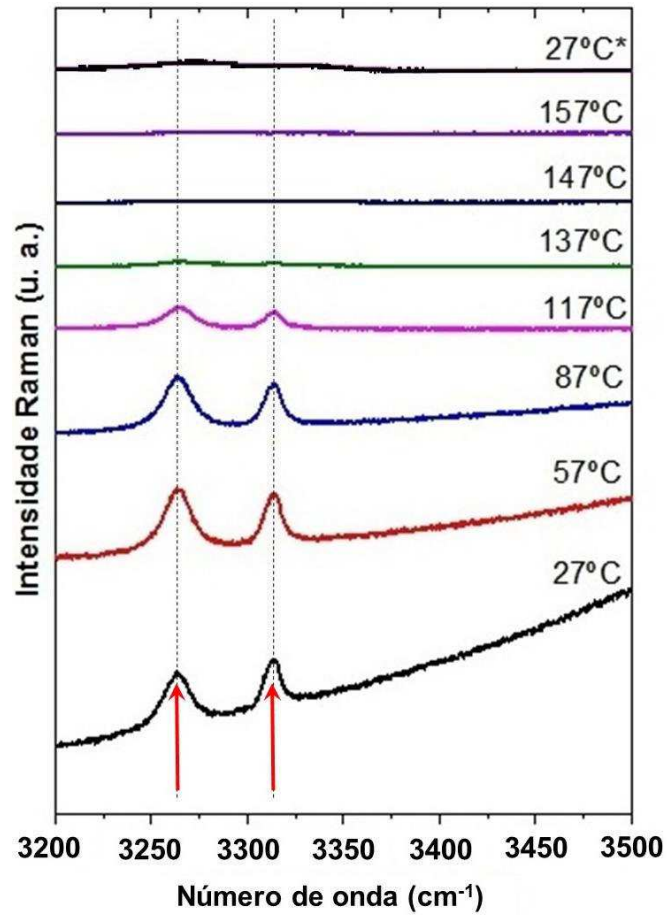
Como o cristal entra em fusão a uma temperatura de aproximadamente 138°C em temperaturas iguais ou superiores a este valor não aparecem bandas. Com o aumento da temperatura, é possível notar um pequeno deslocamento para número de ondas menores nesta região. À medida que o experimento avança o espectro em 137°C perde intensidade.



**Figura 46** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel II no intervalo de 2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Região 5:** de 3200 a 3500 $\text{cm}^{-1}$

A última região analisada mostrada na Figura 47 apresenta apenas duas bandas espectrais para o cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel II e é referente a saída de água da estrutura seguida da fusão, fato este comprovado pela análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). É notável que as bandas desaparecem por completo na temperatura de 137°C e assim permanece nas temperaturas seguintes (147°C e 157°C). Estes dados também concordam com os dados de DRX que a mostra tem uma transformação de fase e vai para a fase anidra.



**Figura 47** - Espectro Raman em altas temperaturas para o cristal de beta alaninato de níquel II no intervalo de 3200 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

## 6 CONCLUSÃO

O cristal de  $\beta$ -alaninato de níquel (II) dihidratado apresenta estrutura triclínica e grupo espacial *P1* e facilidade para crescer com um devido ajuste de pH (8-8,5). Os valores dos parâmetros estruturais estão de acordo com os reportados na literatura.

A análise térmica, DSC, mostrou dois eventos térmicos que ocorrem simultaneamente à perda de água estrutural seguida da fusão e o cristal se funde em aproximadamente 138°C.

A medida de DRX em função da temperatura mostra que, à medida que ocorre o aumento da temperatura os picos deslocam-se para ângulos menores mostrando uma expansão térmica do material e acima de 120 °C apresenta uma redução nas intensidades dos picos que podem ser atribuídos à perda de água, indicando a transformação de fase do material. Estes resultados concordam com os dados de DSC e medidas de DRX em temperatura ambiente após a transformação de fase mostraram que o processo é irreversível. A dilatação térmica do material é anisotrópica apresentando maior dilatação no eixo *a* e uma contração no eixo *b* e as medidas de FTIR mostram uma absorção espectroscópica mediana para as bandas presentes no material.

As medidas de espectroscopia Raman em temperatura ambiente e com variação de temperatura (27°C – 157°C) apresentaram 32 bandas espectrais para o cristal, das quais cinco são referentes aos modos de rede ou modos externos. Geralmente, ocorre o deslocamento das bandas para número de ondas menores com o aumento da temperatura. Também se observa o desaparecimento das bandas em torno de 3300 cm<sup>-1</sup> correspondentes a perda de água do material. Para as medidas em altas temperaturas valores superiores a 137°C não são possíveis notar a existência de bandas espectrais indicando que o material sofreu fusão, estes resultados estão de acordo com as medidas de DSC e DRX.

Os resultados de Raman e DRX estão de acordo mostrando que mesmo após a transformação de fase, ocorrida devido à perda de água, o material permanece com a estrutura cristalina triclínica *P1*. Nossos resultados confirmam que o material é termicamente e estruturalmente estável até 110°C e pode ser utilizado para aplicação abaixo dessa temperatura.

Nos trabalhos futuros pode-se realizar medidas de TG/DTA e citar que não há análise desse material em função da pressão e nem medidas de geração de segundo harmônico



## REFERÊNCIAS

1. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering*. Vol. 5. NY: John Wiley & Sons, 2011, p.4-6.
2. PADILHA, A. F.; **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. Curitiba-PR, 2000, p.59.
3. JIANG, M.; FANG, Q. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. *Advanced Materials*, 1999, p. 2-5.
4. BROWN, I. D.; *The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model*. Vol. 12. Oxford University Press on Demand, 2002, p. 64-87.
5. BLACK, S. N.; DAVEY, R. J. Crystallisation of amino acids. *Journal of Crystal Growth*, 1988, p. 136-144.
6. FLECK, M.; PETROSYAN, A. M.; **Salts of Amino Acids**. *Crystallization, Structure and Properties*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2014, p. 21-70.
7. JOSE, P.; PANT, L. M. **The crystal and molecular structure of  $\beta$ -alanine**. *Acta crystallographica*, 1965, p. 806-810.
8. SKOULIKA, S.; MICHAELIDES, A.; AUBRY, A. Habit modification of coordination compounds in the presence of additives; a study of the system Ni( $\beta$ -ala)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-glycine. *Journal of crystal growth*, 1991, p. 3-5.
9. KIRKWOOD, B.; WILLET, R. D.  $\beta$ -Alaninium tetrachloroferrate (III). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1979, p. 883-1884.
10. WEBER, A. L.; MILLER, S. L. Reasons for the occurrence of the twenty coded protein amino acids. *Journal of Molecular Evolution*, 1981, p. 5-12.
11. BARRETT, G. C.; ELMORE, D. T. *Amino acids and peptides*. Cambridge University Press, 1998, p. 20-30.
12. BLAKE, J.; MOHAMMED, Kasheed. *Amino acid composition*. U.S. Patent No 3,773,930, 1973.
13. WU, G. Amino acids: metabolism, functions, and nutrition. *Amino acids*, 2009, p. 1-17.
14. VAUQUELIN, L. N.; ROBIQUET, Pierre Jean. La découverte d'un nouveau principe végétal dans le suc des asperges. *Ann Chim*, 1806, p. 88-93.

15. GUENIFA, F., et al. DL-Asparaginium perchlorate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2009, p.65.
16. GUTIÉRREZ P., A.; ROMERO, H.; PEIMBERT, M.; An evolutionary perspective on amino acids. *Nature Education*, 2010, p. 29.
17. MOOZ, Elizabeth Dodd; FASMAN, G. D. Handbook of Biochemistry and Molecular Biology. *Proteins*, 1976, p. 111-174.
18. MAHAN, D. C.; SHIELDS, R. G. Essential and nonessential amino acid composition of pigs from birth to 145 kilograms of body weight, and comparison to other studies. *Journal of Animal Science*, 1998, p. 513-521.
19. NOORDUIN, W. L., et al. Emergence of a single solid chiral state from a nearly racemic amino acid derivative. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, p. 1158-1159.
20. CRONIN, J. R.; PIZZARELLO, S. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science*, 1997, p. 951-955.
21. RAUPP, D. T.; DEL PINO, J. C.. Estereoquímica no Ensino Superior: historicidade e contextualização em livros didáticos de Química Orgânica. *Acta Scientiae*, 2014, p. 17.
22. FLORES, J. J.; BONNER, W. A.; MASSEY, G. A.; Asymmetric photolysis of (RS)-leucine with circularly polarized ultraviolet light. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, p.1-4.
23. BAILEY, J., et al. Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality. *Science*, 1998, p. 672-674.
24. IITAKA, Y. The crystal structure of  $\beta$ -glycine. *Acta Crystallographica*, 1960, p.35-45.
25. HWANG, T. L.; SHAKA, A. J. Cross relaxation without TOCSY: transverse rotating-frame Overhauser effect spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, p. 1-3.
26. BOEYENS, J. C. A; OGILVIE, J. F. *Models, Mysteries, and Magic of Molecules*. Springer Science & Business Media, 2008.
27. OLAFSSON, P. G.; BRYAN, A. M. Evaluation of thermal decomposition temperatures of amino acids by differential enthalpic analysis. *Microchimica Acta*, 1970, p. 871-878.
28. DUNN, M. S.; BROPHY, T. W. Decomposition points of the amino acids. *Journal of Biological Chemistry*, 1932, p. 221-229.

29. KHACHATURYAN, A. G. *Theory of structural transformations in solids*. Courier Corporation, 2013, p.22.
30. HALL, L.; VLACK, V.; **Princípios de Ciências dos Materiais**. Editora Edgard Blucher, 2000.
31. DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. E.; *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, 2007, p. 356-382.
32. MARKOV, I. V. Nucleation at surfaces In: DHANARAJ, G., et al. **Handbook of Crystal Growth**. Springer, 2010, p.3-5.
33. PRIETO, J. E.; MARKOV, I. Second-layer nucleation in coherent Stranski-Krastanov growth of quantum dots. *Physical Review B*, 2011, p.4-6.
34. MANN, S., et al. **Molecular recognition in biomineralization**. In: *Mechanisms and phylogeny of mineralization in biological systems*. Springer Japan, 1991. p. 47-55.
35. BOLDYREVA, E.; **Crystalline amino acids**. In: Boeyens JCA, Ogilvie JF (eds) *Models, mysteries and magic of molecules*. Springer, Cham, 2008, p.83-127.
36. JEZERSKA, J.; GOWIAK, T.; OŻAROWSKI, A., YABLOKOV, Y. V.; RZĄCZYŃSKA, Z.; Crystal structure, EPR and magnetic susceptibility studies of tetrakis [ $\mu$ -( $\beta$ -alanine)-O,O'] dichlorodicopper (II) dichloro monohydrate. *Inorganica Chimica Acta*, 1998, p.28-36.
37. WILLETT, R. D., MAXCY, K. R., TWAMLEY, B. Polytypism in Columnar Group 14 Halide Salts: Structures of (Et<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub>X<sub>9</sub> · n H<sub>2</sub>O (X= Cl, Br) and ( $\beta$ -alaninium) <sub>2</sub>SnI<sub>4</sub>. *Inorganic chemistry*, 2002, p.2-3.
38. REYNOLDS, K., WILLETT, R. D., TWAMLEY, B. (2003).; ( $\beta$ -Alanine) dibromolead (II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2003.
39. HARRIS, R. C.; TALLON, M. J.; DUNNETT, M.; BOOBIS, L.; COAKLEY, J.; Kim, H. J.; FALLOWFIELD, J. L.; HILL, C. A.; SALE, C.; WISE, J. A. The absorption of orally supplied Beta-Alanine and its effect on muscle carnosine synthesis in human vastus lateralis. *Amino Acids*, 2006, p.6-11.
40. ZAPP, J. A.; WILSON, D. W.; Quantitative studies of carnosine and anserine in mammalian muscle ii. the distribution of carnosine and anserine in various muscles of different species. *Journal of Biological Chemistry*, 1938, p. 19-27.
41. KRC, J.; MCCRONE, W. C.; CRYSTALLOGRAPHIC DATA-30.  $\beta$ -Alanine ( $\beta$ -Aminopropionic Acid). *Analytical Chemistry*, 1950, p.1-2.

42. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, 2009.
43. ZUCKERMAN, H. **Scientific elite: Nobel laureates in the United States**. Transaction Publishers, 1977.
44. MOULD, R. Roentgen and the discovery of X-rays. **The British journal of radiology**, v. 68, n. 815, 1995, p. 1145-1176.
45. SANTIN FILHO, O. Hundred years of X-ray discovery: a brief historical account. 1895-1995. **Quimica Nova**, v. 18, n. 6, 1995, p. 574-583.
46. RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. **Science**, 1896, p. 227-231.
47. UFIMTSEV, Pyotr Ya. *Fundamentals of the physical theory of diffraction*. John Wiley & Sons, 2007, p. 11-24.
48. BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de Raios X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000, p. 1-20.
49. CULLITY, B. D. SR Stock. **Elements of X-ray diffraction**. Prentice-Hall, Inc, 2001, p.14-27.
50. YOUNG, D. S.; SACHAIS, B. S.; JEFFERIES, L. C. **The rietveld method**, 1993.
51. BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 1988, p.86-91.
52. BOWLEY, H. J.; GERRAD, D. L.; LOUDEN, J. D.; TURREL, G. *Practical raman spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012, p.5-32.
53. LASERNA, J. J. **Modern techniques in raman spectroscopy**, 1996.
54. GIOLITO, I. **Apostila de métodos analíticos**, IQ/USP, vol 2, 1987, p. 27-72.
55. AZEVEDO, D., A.; MOTHÉ, C., G. **Análise térmica de materiais**, 2009, p.113-115.
56. IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**, 2005, p. 1-80.
57. WENDLANDT, W. **Thermal methods of analysis**. Wiley-Interscience. New York, 1974.
58. BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: Recent advances, techniques and applications**. Elsevier, vol. 5. 2011, p. 15-35.
59. MAIA, J. R.; LIMA, J. A.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M. FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis (L-histidinato) nickel(II) monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, 2013, p.5-7.

60. RAMOS, J. M.; VERSIANE, O.; FELCMAN, J.; SOTO, C. A. T. Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis(glycine)nickel(II) complex by means of the 60 RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods. *Spectrochimica Acta*, v. 68, 2007, p. 4-6.
61. J. A. L. JÚNIOR. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos de L-metionina, D-Lalanina, e de nanotubos de carbono**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceara, 2008.
62. LIMA, J. A.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, R. J. C. Raman scattering of L-valine crystals. *Journal of Raman spectroscopy*, 2005, p.4-6.
63. BEREZHINSKY, L. I.; DOVBESHKO, G. L.; LISITSA, M. P. Vibrational Spectra of Crystalline  $\beta$ -alanine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, p. 4-10.
64. VIJAYAKUMAR, T.; JOE, I. H. Vibrational spectral studies on charge transfer and ionic hydrogen-bonding interactions of nonlinear optical material L-arginine nitrate hemihydrate. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, p.18-30.
65. STUART, B. **Infrared spectroscopy**. Wiley Online Library, 2005.
66. GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. John Wiley & Sons, 2007, p.3-6.