

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

JARDEL BRUNO DE OLIVEIRA LOPES

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS
DE CLORETO, BROMETO E CLOROBROMETO DE BIS-GLICINA**

**IMPERATRIZ – MA
2017**

JARDEL BRUNO DE OLIVEIRA LOPES

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS
DE CLORETO, BROMETO E CLOROBROMETO DE BIS-GLICINA**

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**

JARDEL BRUNO DE OLIVEIRA LOPES

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS
DE CLORETO, BROMETO E CLOROBROMETO DE BIS-GLICINA**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Aprovado em: _____ / Julho / 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho
Universidade Federal do Maranhão - UFMA

Profa. Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão - IFMA

*“Aos meus avos (in memoriam),
Maria Carmozita Lopes da Costa e Aldemir Lopes da Costa
por mudarem juntos a história de nossa família
e nos mostrarem sempre o caminho do bem,
mesmo diante de tantas dificuldades”*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele nada disto teria sido possível.

À minha família, por serem minha fonte de inspiração em tudo.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, por sua orientação, não só na realização deste trabalho, mas também em contribuir na minha formação como ser humano. Por sua amizade e momentos de descontração mesmo no ambiente de trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pelos ensinamentos em sala de aula e também fora dela mostrando-se sempre dispostos a contribuir.

Aos meus amigos, Profa. Dra. Ana Angélica Mathias Macêdo e seu esposo Prof. Me. Laécio Nobre de Macêdo, por suas amizades, pelo cuidado para comigo e por todas as contribuições acadêmicas, profissionais e pessoais.

Aos meus amigos conterrâneos, Nayara da Silva Cruz, Francisco Tauvânio Vieira Júnior e Francisco Marcelo Sousa Victor, por contribuírem até mesmo para o meu ingresso neste mestrado e por todo conforto a mim concedido nos momentos de dificuldades.

Aos companheiros de laboratório, Ian Felipe, Thiago Serra e Adriano Bezerra que me ajudaram com a pesquisa desde o primeiro dia de trabalho no Laboratório de Difração de Raios X.

Ao CNPq e FAPEMA e pelo apoio a pesquisa e a CAPES pela bolsa concedida.

*“Você tem a oportunidade de mudar seu futuro,
mas nunca esqueça do que viveu no passado”.*

(Autor desconhecido)

RESUMO

A maioria das pesquisas na área de crescimento de cristais se direciona pela busca por cristais que possam ser utilizados como um conversor de frequência fidedigno, os quais precisam ter um bom coeficiente óptico não-linear (NLO), ampla faixa de transparência na região do espectro visível, elevada estabilidade térmica, alto limiar de dano, alta resistência mecânica, facilidade de crescimento e baixo custo de produção. Os cristais semiorgânicos visam combinar propriedades dos materiais inorgânicos e dos compostos puramente orgânicos com o intuito de potencializar suas propriedades para as aplicações optoeletrônicas. Devido ao seu comportamento anfótero, a glicina pode reagir tanto com cátions como com ânions formando muitos complexos com íons metálicos por meio de ligação iônica ou ainda formando sais semiorgânicos com íons da série dos halogênios que se estabilizam por meio de ligações de hidrogênio e/ou forças de Van der Waals. Isso leva a glicina a ser o aminoácido mais extensivamente estudado. Este trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de cristais de brometo de bis-glicina (BGHBr), cloreto de bis-glicina (BGHCl) e do cristal inédito de clorobrometo de bis-glicina (BGHClBr) promovido pela mistura das soluções de crescimento dos cristais citados anteriormente na proporção equimolar. Os três cristais foram crescidos pela técnica de evaporação lenta do solvente, os quais foram cultivados após um período médio de 7 a 8 semanas e caracterizados pelas seguintes técnicas: fluorescência de raios X, difração de raios X conjuntamente com o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier*, espectroscopia Raman, calorimetria exploratória diferencial, XRD em função da temperatura. Por meio das análises de XRF foi possível confirmar que os íons Cl^- e Br^- entraram na estrutura do cristal de BGHClBr em concentrações praticamente iguais. As análises de XRD à temperatura ambiente em conjunto com o refinamento de estruturas pelo Método de Rietveld comprovaram que os cristais sintetizados são isomorfos estruturais possuindo estrutura ortorrômbica (grupo espacial $P2_12_12_1$). Os parâmetros de rede das amostras de BGHBr e BGHCl estão de acordo com o que foi reportado na literatura, apresentando diferença menor que 1% e os parâmetros do cristal de BGHClBr possui valores intermediários aos dos outros dois cristais, indicando o desenvolvimento de um novo cristal. As atribuições para as bandas apresentadas no espectro de FTIR e Raman confirmaram a existência de duas diferentes moléculas de glicina presente nos cristais. Uma delas está na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a outra na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$). Além disto, pode se notar a semelhança entre os três espectros indicando que os três cristais possuem os mesmo grupos funcionais. Os espectros Raman mostram que os modos internos apresentaram-se praticamente iguais em algumas regiões, indicando o isomorfismo entre as três amostras e que os modos de rede são diferentes para os três cristais. Desta forma, estes resultados estão em concordância com as análises de DRX confirmando o desenvolvimento do novo material. As curvas de DSC indicam que o cristal de BGHCl é mais estável com temperatura de fusão em aproximadamente 189 °C, os outros dois, BGHBr e BGHClBr, apresentaram o mesmo evento na temperatura de aproximadamente 172 °C e 177 °C, respectivamente. As análises de DRX em função da temperatura indicam a formação e uma nova fase para o cristal de BGHBr em torno de 160°C. Como os cristais de BGHCl e de BGHBr já têm sua eficiência no processo de geração do segundo harmônico comprovada e devido a estabilidade térmica observada para os três cristais, e tendo em vista que novo cristal desenvolvido neste trabalho é isomorfo estrutural destes sais semiorgânicos, estes materiais são promissores na aplicação em dispositivos óptico não-lineares.

Palavras chave: Glicina com Halogênios. Cristais Semiorgânicos. Síntese. Caracterização.

ABSTRACT

Most of the research in the crystal growth area is directed in the search for crystals that are used as a reliable frequency converter, And for this it is necessary good NLO coefficient, wide range of transparency in the visible spectrum region, high thermal stability, high Damage threshold, High mechanical strength, ease of growth and low cost of production. The semiorganic crystals aim to combine properties of inorganic materials and purely organic compounds in order to potentiate their properties for optoelectronic applications. Due to its amphoteric behavior, glycine can react with both cations and anions forming numerous complexes with metal ions by means of ionic bonding or even forming semiorganic salts with ions of the series of halogens that stabilize by means of hydrogen bonds. This leads glycine to be the most extensively studied amino acid. This work aims at the synthesis and characterization of crystals of bis-glycine hydrobromide (BGHBr), bis-glycine hydrochloride (BGHCl) and the unpublished bis-glycine chlorobromide crystal (BGHClBr) promoted by the mixture of the growth solutions of the Crystals previously mentioned in the equimolar proportion. The three crystals were grown by the solvent evaporation technique, which were collected after an average period of 7 to 8 weeks and characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction techniques in conjunction with the refinement of structures by the Rietveld method, FTIR, Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry, of XRD as a function of temperature. By means of the XRF analysis it was possible to confirm that ions Cl^- and Br^- entered the crystal structure of BGHClBr in almost equal concentrations. The XRD analyzes at room temperature in conjunction with the refinement of structures by the Rietveld Method have shown that the synthesized crystals are structural isomorphs having orthorhombic structure (spatial group $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$). The network parameters of the BGHBr and BGHCl samples are in accordance with what has been reported in the literature, presenting a difference of less than 1% and the crystal parameters of BGHClBr have values intermediate to those of the other two crystals, indicating the development of a new crystal. Assignments for the bands presented in the FTIR and Raman spectrum confirmed the existence of two different glycine molecules present in the crystals. One is in the dipole form ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) and the other in cationic form ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$). In addition, the similarity between the three spectra can be noted indicating that the three crystals have the same functional groups. The Raman spectra show that the internal modes were practically the same in some regions, indicating the isomorphism between the three samples and that the network modes are different for the three crystals, and in this way these results are in agreement with the XRD analyzes confirming the development of the new material. The DSC curves indicate that the crystal of BGHCl is more stable with melting temperature at approximately 189 °C, the other two, BGHBr and BGHClBr, exhibited the same event at the temperature of approximately 172 °C and 177 °C, respectively. The XRD analyzes in function of temperature indicate the formation and a new phase for BGHBr crystal at about 160 °C. As the crystals of BGHCl and BGHBr already have their efficiency proven in the process of generation of the second harmonic and due to the thermal stability observed for the three crystals, and considering that new crystal developed in this work is structural isomorph of these semiorganic salts, these materials Are promising in the application in non-linear optical devices.

Keywords: Glycine with Halogens. Semiorganic crystals. Synthesis. Characterization.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

Trabalho apresentado: “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE CRISTAIS DE DIGLICINA•HCl E DIGLICINA•HBr”

Autores: Jardel Bruno de Oliveira Lopes, Ian Felipe Sousa Reis, Adenilson Oliveira dos Santos.

Evento: III Encontro de Física do Entorno do Bico do Papagaio.

Realizado por: Instituto Federal do Maranhão – 23 a 25 de novembro de 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral dos Aminoácidos.	20
Figura 2 – Estrutura molecular dos aminoácidos na sua forma catiônica, dipolar e aniônica.	21
Figura 3 – Célula unitária do cristal de BGHBr vista ao longo do plano [100].	22
Figura 4 – Célula unitária do cristal de BGHCl vista ao longo do plano [100].	24
Figura 5 – Uma das primeiras radiografias obtida por Roentgen.	25
Figura 6 – Esquema ilustrativo do funcionamento do Tubo de Raios X.	26
Figura 7 – Ilustração (a) do espalhamento elástico e (b) da interferência destrutiva (acima) e interferência construtiva (abaixo) entre duas ondas com propagação em paralelo.	28
Figura 8 – Ilustração da difração de raios X por meio de um cristal.	29
Figura 9 – Representação esquemática da produção de fótons oriundos da fluorescência.	33
Figura 10 – Representação esquemática dos níveis de energia moleculares no processo de espalhamento: Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.	35
Figura 11 – Esquema dos principais tipos de vibrações moleculares.	36
Figura 12 – Curva de DSC fictícia ilustrando alguns eventos térmicos típicos.	38
Figura 13 – Visão geral do espectrômetro de XRF, marca Bruker e modelo S2 PUMA Carousel.	40
Figura 14 – Visão geral do difratômetro de raios X, marca Rigaku e modelo Miniflex II.	41
Figura 15 – Visão geral do difratômetro de raios X, marca PANalytical e modelo Empyrean.	41
Figura 16 – Visão geral do espectrômetro com transformada de Fourier, marca Bruker e modelo Vertex 70V.	42
Figura 17 – Visão geral do Espectrômetro Raman, marca Princeton Instruments e modelo Trivista 557.	43
Figura 18 – Visão geral do analisador térmico, marca Shimadzu Instruments e modelo DSC-60.	43
Figura 19 – Cristal de Brometo de Bis-Glicina (BGHBr).	45

Figura 20 – Cristais de Cloreto de Bis-Glicina (BGHCl).	46
Figura 21 – Cristais de Clorobometo de Bis-Glicina (BGHClBr).	46
Figura 22 – Espectros de fluorescência de raios X das amostras de BGHCl, BGHBr e BGHClBr.	47
Figura 23 – Padrão de difração de raios X em temperatura ambiente refinados pelo método Rietveld das amostras de BGHCl, BGHBr e BGHClBr, juntamente com os dos parâmetros de refinamento R_{wp} e S	48
Figura 24 – Padrão de difração de raios X em temperatura ambiente refinados pelo método Rietveld das amostras de BGHCl, BGHBr e BGHClBr na faixa angula de $2\theta = 22,5$ a 35 . ..	49
Figura 25 – Espectros de FTIR dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr	51
Figura 26 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de 50 a 250 cm^{-1} à temperatura ambiente.	55
Figura 27 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de 490 a 1200 cm^{-1} à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.	56
Figura 28 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de 1200 a 1800 cm^{-1} à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.	57
Figura 29 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de 2800 a 3200 cm^{-1} à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.	58
Figura 30 – Curvas de DSC para os cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr.	61
Figura 31 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHCl no intervalo de temperatura de 30 a $170\text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 32 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHBr no intervalo de temperatura de 30 a $170\text{ }^\circ\text{C}$	63
Figura 33 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHClBr no intervalo de temperatura de 30 a $160\text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 34 – Parâmetros de rede a , b e c e o volume dos cristais de BGHBr, BGHClBr e BGHCl em função da temperatura.	65
Figura 35 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHBr.	66

Figura 36 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHCl.66

Figura 37 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHClBr.67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligações de hidrogenio no cristal de BGHBr.....	23
Tabela 2 – Ligações de hidrogênio no cristal de BGHCl.....	24
Tabela 3 – Composição em percentagem (%) dos íons Cl ⁻ e Br ⁻ nos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr.....	47
Tabela 4 – Parâmetros de rede da célula unitária dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr em comparação com os valores apresentados na literatura.....	50
Tabela 5 – Identificação das principais bandas de absorção do espectro FTIR dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr em comparação com as atribuições reportadas na literatura para o mesmo sistema molecular.....	52
Tabela 6 – Número de onda e atribuições das principais bandas observadas no espectro Raman dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr.....	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	Cristais: Conceitos e Crescimento	18
2.2	Aminoácidos	19
2.2.1	<i>Cristais de Brometo de Bis-glicina</i>	22
2.2.2	<i>Cristais de Cloreto de Bis-glicina</i>	23
2.3	Técnicas de Caracterização.....	25
2.3.1	<i>Difração de Raios X (XRD)</i>	25
2.3.1.1	Método de Rietveld	30
2.3.2	<i>Fluorescência de Raios X (XRF)</i>	32
2.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	33
2.3.4	<i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
2.3.5	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	37
3	METODOLOGIA.....	39
3.1	Síntese dos Cristais.....	39
3.2	Caracterização dos Cristais.....	40
3.2.1	<i>Fluorescência de Raios X (XRF)</i>	40
3.2.2	<i>Difração de Raios X (XRD)</i>	40
3.2.3	<i>Difração de Raios X (XRD) em função da temperatura</i>	41
3.2.4	<i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
3.2.5	<i>Espectroscopia Raman</i>	42
3.2.6	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	43
3.2.7	<i>Coefficiente de Expansão Térmica</i>	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Crescimento dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr	45
4.2	Caracterização dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr	47
4.2.1	<i>Fluorescência de raios X (XRF)</i>	47
4.2.2	<i>Difração de raios X (XRD)</i>	48
4.2.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
4.2.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	54

4.2.4.1	Região de 50 a 250 cm^{-1}	54
4.2.4.2	Região de 490 a 1200 cm^{-1}	56
4.2.4.3	Região de 1200 a 1800 cm^{-1}	57
4.2.4.4	Região de 2800 a 3200 cm^{-1}	58
4.2.5	<i>Calorimetria exploratoria diferencial (DSC)</i>	60
4.2.6	<i>Difração de raios X em função da temperatura</i>	62
4.2.7	<i>Coefficiente de expansão térmica</i>	65
5	CONCLUSÃO	68
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

No de 1960, foi desenvolvida a primeira fonte de luz coerente, a qual um laser constituído de cristais de rubi emitia luz de cor vermelha. Após esta descoberta, se tornou possível a observação dos processos ópticos não-lineares (NLO), onde as propriedades ópticas de um material são alteradas quando o mesmo interage com a luz. Estes processos permaneceram inexplorados por muito tempo devido à necessidade de alta intensidade de campo eletromagnético para que eles sejam observados, isto foi possível com a utilização de fontes de radiação laser ^{1; 2; 3}.

O primeiro processo óptico não-linear foi descoberto no ano de 1961, no qual um cristal de quartzo foi utilizado como um gerador de novas frequências por meio do processo de geração do segundo harmônico (SHG). Neste fenômeno a irradiação sobre um sólido com luz de uma determinada frequência resulta na emissão de luz com o dobro da frequência da radiação incidida. Desde então, muitos cristais com propriedades NLO passaram a ser desenvolvidos e caracterizados devido à sua vasta variedade de aplicações tecnológicas, tais como os dispositivos opto-eletrônicos e conversores de frequência ^{4; 5; 6}.

Os primeiros cristais a serem utilizados na NLO foram os sintetizados a partir de compostos inorgânicos, como o cristal de Dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) com fórmula química KH_2PO_4 e seu isomorfo, o Dihidrogênio fosfato de amônia (ADP) com fórmula molecular $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Estes materiais possuem alto ponto de fusão e elevada resistência mecânica, mas devido às suas baixas propriedades NLO surgiu a busca por novos materiais. A partir disto iniciou-se a aplicação de cristais orgânicos devido ao seu alto coeficiente NLO ^{6; 7; 8}.

Dentre os cristais orgânicos, tem se destacado a classe dos aminoácidos. Possuem propriedades ópticas não lineares com alta eficiência na geração do segundo harmônico por possuírem tanto um elétron doador quanto um elétron aceitador em lados opostos da molécula que podem ser crescidos por meio de técnicas de crescimento simples e com baixo custo. Além disso, os aminoácidos possuem caráter anfótero podendo se comportar tanto como um ácido como uma base podendo formar muitos sais. Porém, em geral, os cristais orgânicos possuem baixa transparência ótica, baixa resistência mecânica e por isto são susceptíveis a danos. Por estes motivos, os cristais orgânicos não são muito utilizados com aplicação em dispositivos NLO ^{7; 9; 10; 11}.

A partir de tais dificuldades iniciou-se a busca por cristais que pudessem ser utilizados como um conversor de frequência fidedigno, os quais precisam ter um bom

coeficiente NLO, ampla faixa de transparência na região do espectro visível, elevada estabilidade térmica, alto limiar de dano, alta resistência mecânica, facilidade de crescimento e baixo custo. Com isto, muitos pesquisadores começaram a sintetizar novos cristais denominados semiorgânicos, que visam combinar as propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos. Os cristais semiorgânicos podem ser crescidos a partir de uma solução aquosa. O método mais utilizado é dissolvendo os materiais precursores em proporção estequiométrica adequada para que, em seguida o solvente da solução evapore lentamente ^{7; 12; 13; 14; 15}.

A glicina é o aminoácido mais simples. Sua molécula possui um hidrogênio em sua cadeia lateral e por isso é o único, dentre os vinte aminoácidos formadores das proteínas, que não possui um carbono quiral em sua composição e isto o leva a ser opticamente inativo. Este fator não o impede de ser eficiente no processo de geração do segundo harmônico, já que este fenômeno ocorre sob a condição de o cristal ser não-centrossimétrico. Devido ao seu comportamento anfótero, a glicina pode reagir tanto com cátions como com ânions formando muitos complexos com íons metálicos por meio de ligações coordenadas ou formando sais semiorgânicos com íons da série dos halogênios que se estabilizam por meio de atração eletrostática. Quando a glicina reage com ácido clorídrico ou com ácido bromídrico é possível se formar alguns cristais semiorgânicos dependendo da proporção estequiométrica adotada e do seu ambiente de crescimento ^{9; 12; 16; 17; 18}.

Os cristais de cloreto de bis-glicina e brometo de bis-glicina podem ser obtidos a partir da reação entre glicina e ácido clorídrico ou bromídrico na proporção estequiométrica de 2:1. Nos últimos 10 anos, vários estudos sobre as propriedades destes cristais foram publicados. Nestes estudos, as propriedades estruturais, vibracionais, mecânicas, térmicas, dielétricas, ópticas e ópticas não-lineares são relatadas e todos os autores ressaltam que são promissores para aplicações na ONL. O cristal de BGHBr tem propriedades não só como um SHG mas até mesmo de THG e o cristal de BGHCl teve sua eficiência de SHG comprovada e chegou a ser quinze vezes a de um cristal de KDP. ^{11; 13; 15; 16; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31}.

Resultados obtidos pela mistura de cristais isomorfos mostram uma melhor eficiência no processo de geração do segundo harmônico ³². Portanto, como os cristais semiorgânicos de Cloreto de Bis-glicina e Brometo de Bis-glicina são promissores para sua utilização em aplicações NLO tendo sua eficiência na geração do segundo harmônico comprovada e, além disto, são cristais isomorfos, este estudo tem como objetivo sintetizar monocristais de $BGHCl_xBr_{1-x}$, onde x varia de 0 a 1, e caracterizá-los pelas técnicas de Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier*, Espectroscopia Raman e Calorimetria Exploratória Diferencial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cristais: Conceitos e Crescimento

Um material sólido pode ser classificado conforme seu arranjo atômico, e é considerado um sólido cristalino quando suas partículas constituintes (sejam átomos, moléculas ou íons) posicionam-se com um padrão de repetição (também chamado de célula unitária) nas três dimensões do espaço. Caso este padrão de repetição estenda-se por toda a extensão de uma amostra, o material é denominado monocristal ^{33; 34; 35}.

Os monocristais podem ser sintetizados em laboratório, mas também são encontrados na natureza. Muitos cristais que crescem naturalmente são bastante conhecidos como, por exemplo, o diamante, uma forma alotrópica do carbono. Alguns monocristais são difíceis de serem produzidos artificialmente, sendo necessário conhecer o processo de cristalização, controlar minuciosamente o seu o ambiente de crescimento, dentre outros procedimentos para sua obtenção. Por isto, a cristalografia é um tema interdisciplinar que abrange algumas ciências, tais como: a química, a física e a ciência dos materiais, dentre outras. ^{35; 36; 37}.

O crescimento de um cristal acontece em dois processos: (1) a cristalização que é a transformação de um material líquido em um cristalino, obtido a partir de uma mistura homogênea que é constituída por pelo menos dois componentes, o soluto e o solvente; (2) e a nucleação é a formação de núcleos muito pequenos da fase sólida que possuem a capacidade de crescer. O tempo para sintetizar um cristal pode variar de minutos a meses, dependendo da técnica de crescimento utilizada ^{34; 37; 38}.

A técnica de crescimento de cristais a partir de uma solução aquosa de baixa temperatura é de fácil reprodução e apresenta o menor custo. É a mais utilizada principalmente em se tratando de materiais que possuem um baixo ponto de fusão e ebulição. Para realização deste método é preparada uma solução saturada entre o reagente que se deseja obter e o solvente adequado. A cristalização ocorre com a supersaturação desta solução que pode ser alcançada com a evaporação lenta do solvente ^{29; 37; 39}.

A produção mundial de cristais aumenta a cada ano, em 1999 estimou-se que o valor alcançasse duzentas mil toneladas. Nos dias atuais, este número deve ser ainda maior devido a grande aplicabilidade tecnológicas deste material, podendo ser utilizado como materiais semicondutores, ópticos, ópticos não-lineares, joias, fármacos e outros. Para ser utilizado nestes fins, um cristal necessitam possuir alguns requisitos para cada tipo de aplicação. Mas nem todos os cristais encontrados na natureza possuem estes requisitos básicos. Portanto,

tornam-se cada vez mais importantes os estudos sobre o crescimento e caracterização de novos cristais ^{6; 40}.

A óptica é a parte da ciência física que estuda a interação da luz (visível ou não visível) e seus fenômenos, como a reflexão e a interferência. A óptica não-linear trata do estudo das modificações nas propriedades da luz quando um material interage com a mesma. No ano de 1960, foi criada a primeira fonte de luz coerente por Maiman, a qual um laser de rubi emitia no vermelho. Franken e colaboradores, em 1961, deram início ao estudo da ótica não linear com a geração de novas frequências com o processo de geração do segundo harmônico em um cristal de quartzo ^{1; 3; 4; 5; 41}.

Assim, estudos relacionados com a ótica tiveram um grande progresso. Diariamente, novos materiais com desempenho óptico não linear cada vez melhores são desenvolvidos. Os cristais semiorgânicos originados de aminoácidos e complexados com íons inorgânicos como, por exemplo, os íons cloreto e brometo, possuem alta não linearidade ótica de cristais orgânicos e elevada propriedade térmica de um cristal inorgânico. Por isto, tais materiais tem sido utilizados por pesquisadores devidos às suas aplicações como bons geradores de novas frequências ^{7; 42; 43; 44}.

2.2 Aminoácidos

Os aminoácidos são substâncias orgânicas que podem ser consideradas unidades básicas para formação das proteínas, por isto, são componentes de todo ser vivo. Podem ser divididos em essenciais e não essenciais. Os aminoácidos produzidos naturalmente pelo organismo humano são classificados como não essenciais e aqueles que nosso organismo não consegue sintetizar são os essenciais, pois são fundamentais para o seu funcionamento e devem ser consumidos na alimentação ^{9; 10}.

Há mais de quinhentos aminoácidos que são encontrados na natureza, mas apenas vinte deles compõem as proteínas, estes são conhecidos como α -aminoácidos ou aminoácidos padrão. Este grupo dos vinte possui uma estrutura química geral (Figura 1), em que um grupo amina (NH_2), um grupo carboxílico (COOH), um hidrogênio (H) e uma cadeia lateral “R” ligados a um carbono assimétrico (exceto a glicina) ⁹.

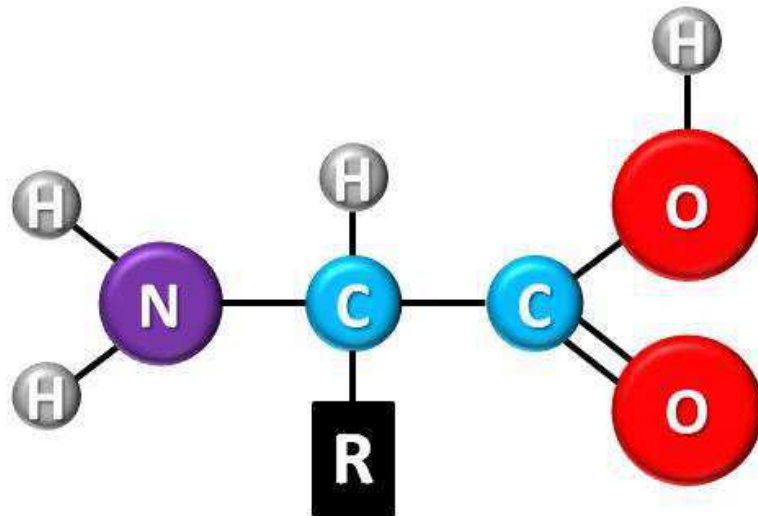


Figura 1 – Estrutura química geral dos Aminoácidos.

Fonte: Adaptado ¹⁰.

A cadeia lateral “R” é o que diferencia um aminoácido do outro. Além disto, com exceção da glicina que possui um hidrogênio em sua cadeia lateral, todos os outros aminoácidos apresentam um centro quiral, ou seja, um carbono que realiza quatro ligações diferentes. Este fato permite a formação de um par de enantiômeros que são duas moléculas diferentes, mas que possuem a mesma fórmula química e se diferenciam pela forma com a qual estão distribuídas no espaço.

Substâncias enantioméricas são capazes de desviar o plano da luz polarizada com mesmo desvio angular, mas em sentidos opostos. Desta forma, a glicina é o único dos α -aminoácidos que não produz atividade óptica. É importante salientar que este fato não deve ser confundido com a propriedade óptica não-linear de geração do segundo harmônico, tendo em vista que este processo ocorre sob a condição do cristal ser não-centrossimétrico ^{9; 12; 18}.

Devido ao seu carácter anfótero, em solução ou no estado sólido, os aminoácidos podem se encontrar carregados em três diferentes formas (Figura 2): dipolar, catiônica e aniônica, que são estabelecidas em função do pH. Em solução neutra, a estrutura se encontra na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CRHCOO}^-$), a qual o grupo carboxílico doa o átomo de hidrogênio ao grupamento amino e assim a molécula passa a ter um estado iônico dipolar. Por este motivo o valor do pH é denominado de ponto isoelétrico. As moléculas de aminoácido podem sofrer algumas modificações quando o pH é alterado, conforme o aumento do pH a concentração de moléculas na forma aniônica ($\text{NH}_2\text{CRHCOO}^-$) aumenta e de acordo com o abaixamento do pH aumentará a concentração de moléculas na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CRHCOOH}$) ⁹.

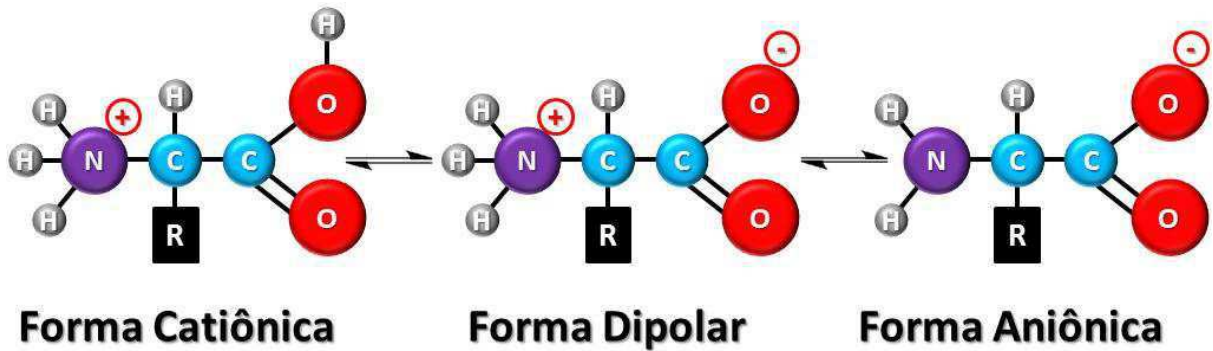


Figura 2 – Estrutura molecular dos aminoácidos na sua forma catiônica, dipolar e aniônica.

Fonte: Adaptado ¹⁰.

O pH assume um papel importantíssimo para determinar em qual das três formas as moléculas se encontram. A glicina possui ponto isoelétrico igual a 5,97, ou seja, em uma solução com pH igual a este valor têm-se 100% das moléculas na forma dipolar. Conforme o pH da solução é alterado, pode aumentar a concentração das moléculas na forma catiônica (com a diminuição do pH) e na forma aniônica (com o aumento do pH) e conseqüentemente diminuindo a concentração das moléculas que se encontram na forma dipolar. O pKa ácido da glicina é de 2,34, então caso haja uma solução com pH igual a este valor, haverá 50% das moléculas na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$) e 50% das moléculas na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$). Já o pKa alcalino da glicina é de 9,6 e numa determinada solução com pH neste valor, terá 50% das moléculas na forma aniônica ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) e 50% das moléculas na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) ⁹.

A glicina cristaliza-se facilmente com materiais inorgânicos, formando sais com diferentes características, por exemplo, os complexos metais-ligantes que se estabilizam estruturalmente por meio de ligações coordenadas; e também compostos halogenetos que possuem estabilização estrutural por atração eletrostática. Estes sais adquirem uma melhor eficiência no processo de geração do segundo harmônico ^{9; 13; 16}. Os cristais de cloreto de bis-glicina e brometo de bis-glicina possuem sua eficiência de geração do segundo harmônico comprovada e podem ser obtidos a partir da reação entre glicina e ácido clorídrico ou bromídrico na proporção estequiométrica adequada ³⁰.

2.2.1 Cristais de Brometo de Bis-glicina

O cristal de brometo de bis-glicina (BGHBr) pode ser obtido a partir da evaporação lenta de uma solução saturada de glicina e ácido bromídrico na proporção molar de 2:1. A reação que ocorre em meio aquoso é representada pela Equação 1:



Sua estrutura foi determinada no ano de 1947. Os parâmetros de rede obtidos foram: $a = 8,21 \text{ \AA}$, $b = 18,42 \text{ \AA}$, $c = 5,40 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a simetria é ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial $P2_12_12_1$, cristaliza-se com 4 moléculas por célula unitária e tem a fórmula química $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4^+\text{Br}^-$. Os autores relatam que pode haver alguns erros nas posições atômicas, devido à sobreposição entre os átomos. Além disto, a posição atômica dos hidrogênios presentes na célula unitária não foi levada em consideração e por conta disto este cristal teve sua estrutura novamente investigada em 1992. Neste estudo foi relatado que uma das moléculas de glicina se encontra na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a outra molécula de glicina na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$) que recebe íons H^+ do a partir da dissociação do ácido bromídrico e se ligam por meio de atração eletrostática com os íons Br^- . A rede cristalina do BGHBr é mantida junta estruturalmente por meio de ligações de hidrogênio (Tabela 1) entre $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Br}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ e $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ ²⁰. A Figura 3 mostra a estrutura ortorrômbica do cristal de brometo de bis-glicina.

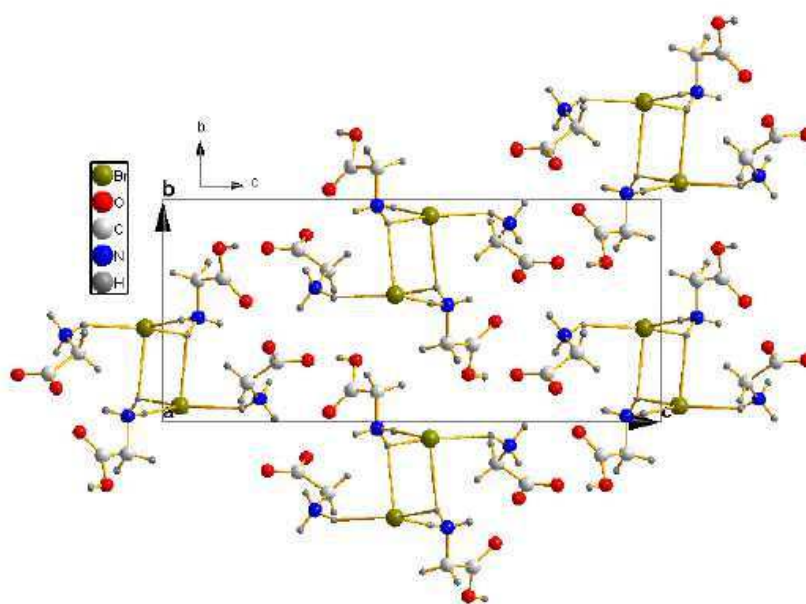


Figura 3 – Célula unitária do cristal de BGHBr vista ao longo do plano [100].

Fonte: Adaptado ⁴⁵.

Tabela 1 – Ligações de hidrogenio no cristal de BGHBr.

Tipo de Ligação	X-H (Å)	H...Y (Å)	X...Y (Å)	Ângulo X-H...Y (°)
O4-H11...O1	0,8523	2,6779	3,2548	126,197
O4-H11...O2	0,8523	1,7189	2,5643	171,053
N2-H9...O1	0,8608	2,0542	2,9026	168,450
N1-H7...O1	0,9249	2,0158	2,9134	163,166
N1-H6...O1	0,8548	2,2611	3,0376	151,089
N1-H5...O4	0,9342	2,7606	3,1572	106,609
N2-H8...Br	0,9530	2,3150	3,2647	174,342
N2-H10...Br	0,9103	2,7561	3,4145	130,136
N1-H5...Br	0,9342	2,5079	3,3594	151,657
N2-H10...Br	0,9103	2,6853	3,3414	129,737

2.2.2 Cristais de Cloreto de Bis-glicina

O cristal de cloreto de bis-glicina (BGHCl) pode ser obtido pelo método de evaporação do solvente a partir de uma solução saturada de glicina e ácido clorídrico na proporção molar de 2:1. Em meio aquoso, a reação que ocorre é representada pela Equação 2:



A estrutura do cristal de BGHCl foi determinada no ano de 1957. Os parâmetros de rede obtidos foram: $a = 8,15 \text{ \AA}$, $b = 18,03 \text{ \AA}$, $c = 5,34 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, no estado sólido possui 4 moléculas por célula unitária, possui simetria ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $P2_12_12_1$. A fórmula química para o cristal é $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4^+\text{Cl}^-$. Este cristal teve sua estrutura novamente investigada no ano de 1992, assim como no cristal com bromo, os autores relataram que uma molécula de glicina se encontra na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a segunda molécula de glicina na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$) que recebe íons H^+ do a partir da dissociação do ácido clorídrico e se ligam por meio de atração eletrostática com os íons Cl^- , sendo mantidas juntas na rede cristalina por meio de ligações de hidrogênio (Tabela

2) entre $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ e $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ³¹. A Figura 4 mostra a estrutura ortorrômbica do cristal de cloreto de bis-glicina.

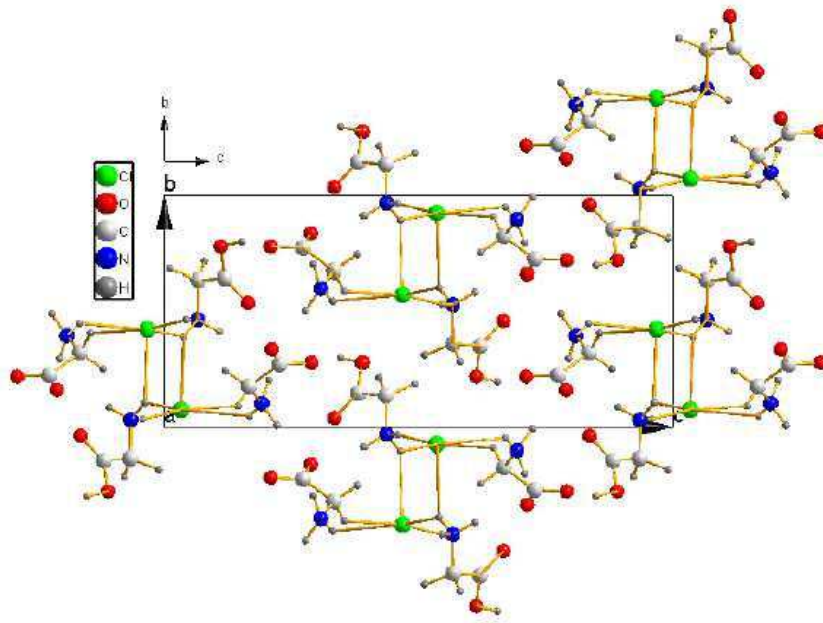


Figura 4 – Célula unitária do cristal de BGHCl vista ao longo do plano [100].

Fonte: Adaptado ⁴⁵.

Tabela 2 – Ligações de hidrogênio no cristal de BGHCl.

Tipo de Ligação	X-H (Å)	H \cdots Y (Å)	X \cdots Y (Å)	Ângulo X-H \cdots Y (°)
O4-H6...O2	0,9838	2,4884	3,2213	131,071
O4-H6...O1	0,9838	1,6049	2,5526	160,272
N2-H11...O2	0,8950	2,0207	2,8978	166,229
N1-H3...O2	0,9832	1,9377	2,9158	172,842
N1-H5...O2	0,9386	2,1627	2,9654	142,833
N1-H4...O4	0,6885	2,6400	3,0839	124,645
N2-H10...Cl	0,8507	2,2870	3,1244	168,081
N2-H9...Cl	1,0664	2,4123	3,3001	139,874
N1-H4...Cl	0,6885	2,7025	3,2243	134,728
N2-H9...Cl	1,0664	2,6545	3,2303	113,433

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Difração de Raios X (XRD)

Os raios X, assim como a luz visível, é uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda muito pequeno que varia de 0,1 a 100 Å e é justamente este comprimento de onda típico que a difere das demais radiações. O físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen foi o responsável pela descoberta dos raios X em 1895^{46; 47}. Naquela época sabia apenas que este tipo de radiação tinha comportamento similar ao da luz, no entanto eram invisíveis ao olho humano. Devido à falta de conhecimento sobre suas características, Roentgen utilizou o termo matemático “X” que indica algo desconhecido e nomeou aquele tipo de radiação de Raios X^{48; 49}. A descoberta desta nova radiação o levou a ser contemplado com o primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901⁵⁰.

Roentgen descobriu os raios X estudando os raios catódicos que escapavam e que eram oriundos do experimento “tubo de Crookes”. Neste tubo, feixes de elétrons são produzidos quando se aplica uma grande diferença de potencial (da ordem de quilovolts) entre dois eletrodos postos nas extremidades de uma ampola de vidro com vácuo parcial. Em seus estudos, Roentgen notou que a suposta nova radiação conseguia atravessar a ampola de vidro, marcava chapa fotográfica, produzia luminescência em alguns materiais com propriedades fluorescentes e ainda possuía forte poder de penetração que era capaz de atravessar materiais opacos à luz. Numa de suas experiências, Roentgen obteve a primeira radiografia (Figura 5) que mostrava a estrutura óssea da mão de sua esposa, Anna Bertha Ludwig^{48; 51; 52}.



Figura 5 – Uma das primeiras radiografias obtida por Roentgen.

Fonte: Adaptado⁵¹.

Geralmente, os raios X utilizados para fins espectroscópicos são produzidos de duas formas distintas: (1) a partir de um tubo de raios X, onde feixes de elétrons com alta energia são bombardeados em direção a um alvo de metal, e com a colisão gera a emissão de raios X; (2) a partir de radiação síncrotron, onde elétrons que são acelerados por meio de campos magnéticos em uma órbita circular, alcançam velocidade próxima a da luz, e com sua desaceleração podem produzir raios X com larga faixa de comprimentos de onda ^{53; 54}.

Vale ressaltar que as fontes de raios X mais frequentemente utilizada em laboratório são os tubos de raios X, pois podem ser considerados mais simples e acomodados em laboratórios de todos os tamanhos. Além disto, tanto a construção como a manutenção de uma fonte de luz síncrotron possuem custos altíssimos, e isto a inviabiliza de ser utilizada em laboratórios de pequeno e médio porte ⁴⁷.

No tubo de raios X (Figura 6), dois eletrodos são postos nas extremidades de uma ampola a vácuo, um dos eletrodos funciona como um cátodo, geralmente constituído por um filamento de tungstênio que ao ser aquecido libera elétrons devido ao efeito termiônico. O outro eletrodo é um alvo metálico que funcionará como um ânodo. Quando se aplica uma grande diferença de potencial (da ordem de dezenas de quilovolts) entre o cátodo e o ânodo, os elétrons que foram produzidos pelo filamento são acelerados com velocidade próxima à da luz em direção ao ânodo, ganhando assim energia cinética. Ao se chocarem com o alvo, os elétrons das camadas mais internas (K, L, M) do alvo podem ser liberados deixando uma lacuna nestas camadas. Assim, elétrons de camadas mais externas decaem para preencher esta vacância gerando fótons de raios X, porém grande parte da energia cinética (aproximadamente 98%) é convertida em calor e por isto o alvo deve ser refrigerado constantemente ⁵³.

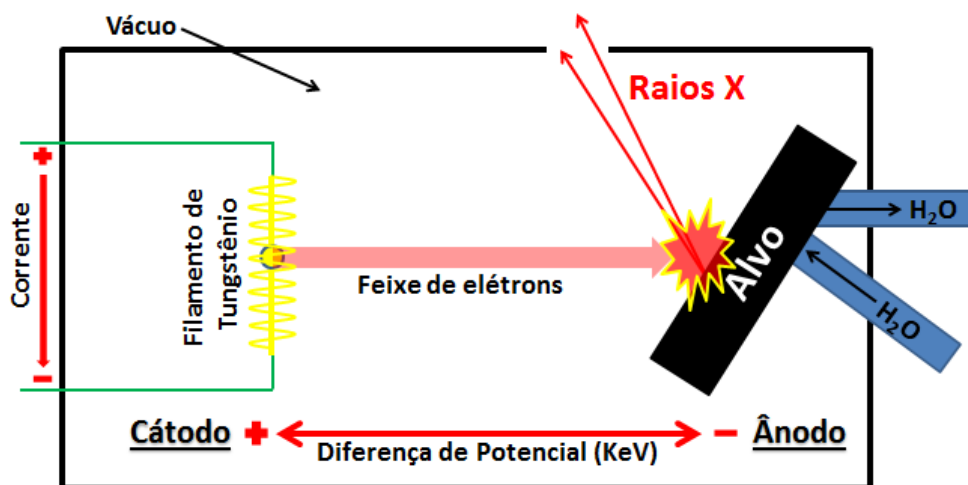


Figura 6 – Esquema ilustrativo do funcionamento do Tubo de Raios X.

Fonte: Adaptado ⁵³.

Com a emissão de raios X, dois tipos de espectros são formados: o contínuo e o característico, estes são dependentes apenas da diferença de potencial aplicada e do elemento químico que compõe o ânodo. Quando esta diferença de potencial atinge um valor crítico que é característico do material que compõe o ânodo, forma-se um espectro com picos intensos em comprimentos de onda bem específicos que são característicos deste material. Porém, quando a diferença de potencial aplicada não atinge o valor crítico, os raios X são gerados pela desaceleração instantânea dos elétrons devido ao choque com o alvo, numa larga faixa de comprimento de onda, este fenômeno é conhecido como radiação de frenamento ^{47; 53}.

O espectro característico com picos intensos em comprimentos de onda específicos é obtido quando os elétrons que colidem com o alvo possuem energia cinética suficiente para arrancar um elétron da camada K do ânodo, deixando assim uma lacuna, e com isto os elétrons das camadas mais externas (L e M) decaem preenchendo esta lacuna e emitindo fótons de raios X com comprimento de onda específico que estão associados às transições entre as camadas. Quando, por exemplo, os elétrons decaem por transições entre as camadas eletrônicas L→K ou M→K, corresponde a radiação K_{α} e K_{β} , respectivamente ^{47; 53}.

O espectro que é formado não é monocromático, exibindo a radiação com linhas característica (por exemplo, K_{α} e K_{β}) sobreposta à radiação contínua. Portanto, para se utilizar radiação em um comprimento de onda específico, existem duas alternativas: uma com o uso de um monocromador, que transmite apenas uma faixa bem pequena de comprimento de onda e outra alternativa é com a aplicação de um filtro, cujo elemento químico que compõe este filtro permita apenas a passagem da linha mais intensa e absorva as outras linhas características do espectro ^{47; 53}.

Quando os raios X ou qualquer outro tipo de radiação eletromagnética interage com a matéria, a radiação pode ser: absorvida, transmitida ou espalhada coerentemente ou incoerentemente ⁵⁴. Devido à interação podem ocorrer alguns fenômenos, tais como: interferência, reflexão, difração. A difração é um fenômeno físico que acontece quando uma onda (seja ela sonora, marítima ou eletromagnética) encontra um obstáculo e pode contorná-lo ou espalhar-se quando esta atravessa um orifício ^{47; 53; 55}.

Para que ocorra difração, o tamanho do objeto ou de uma fenda que a onda encontra deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Outra condição deve ser satisfeita para que o fenômeno da difração aconteça, a interferência construtiva. Quando uma onda é espalhada coerentemente por um ponto fixo (por exemplo, por um átomo), uma nova onda com mesmo comprimento de onda da radiação incidente é propagada em todas as direções (Figura 7a). Porém, se considerarmos dois ou

mais pontos espalhadores, as ondas espalhadas podem interagir (Figura 7b) construtivamente quando estão em fase, ou seja, quando se propagam em paralelo resultando na soma de suas amplitudes, este processo denomina-se interferência construtiva; pode ocorrer também a interferência destrutiva, quando as ondas propagadas estão fora de fase e o resultado é uma onda com amplitude nula^{35; 47; 53}.

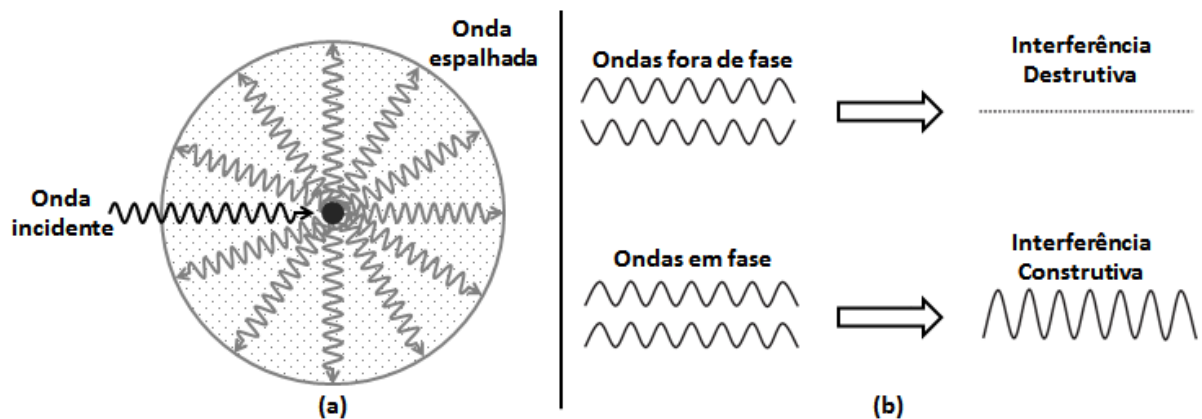


Figura 7 – Ilustração (a) do espalhamento elástico e (b) da interferência destrutiva (acima) e interferência construtiva (abaixo) entre duas ondas com propagação em paralelo.

Fonte: Adaptado⁴⁷.

O físico alemão Max Von Laue foi o responsável pela descoberta da utilização de materiais cristalinos como rede difração para os raios X, no ano de 1912. Ele propôs que os materiais que têm propriedades cristalinas (em que os átomos e moléculas que constituem este material estão regularmente espaçados e possuem um padrão que se repete tridimensionalmente) podem difratar os raios X, tendo em vista que esta radiação possui comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Laue fez incidir feixes de raios X direcionados em um monocristal de sulfato de cobre e colocou uma placa fotográfica na frente da amostra, em seguida ao observar o filme, percebeu pontos sensibilizados oriundos dos raios X que foram difratados pela amostra^{52; 55}. Esta descoberta, o levou a ser contemplado com o primeiro prêmio Nobel de Física no ano de 1914⁵⁰.

Apesar da descoberta de Laue, foram William Henry Bragg e seu filho, William Laurence Bragg que demonstraram matematicamente a teoria que explica a difração de raios-X por meio de cristais. De acordo com Henry Bragg e Laurence Bragg, quando feixes de raios X incidem sobre um material cristalino, são gerados feixes de raios X difratados com reflexão especular em determinados planos paralelos do cristal que são provenientes da interação entre a radiação incidente e os elétrons dos átomos presente na amostra (Figura 8). Desta forma, os inúmeros planos paralelos de um cristal podem difratar os raios X incidentes, porém ocorre

difração apenas nos planos que produzem interferência construtiva entre os feixes emergente. Para que haja interferência construtiva, a diferença de caminho entre as ondas refletidas deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda da radiação incidente ^{35; 47; 53; 56}.

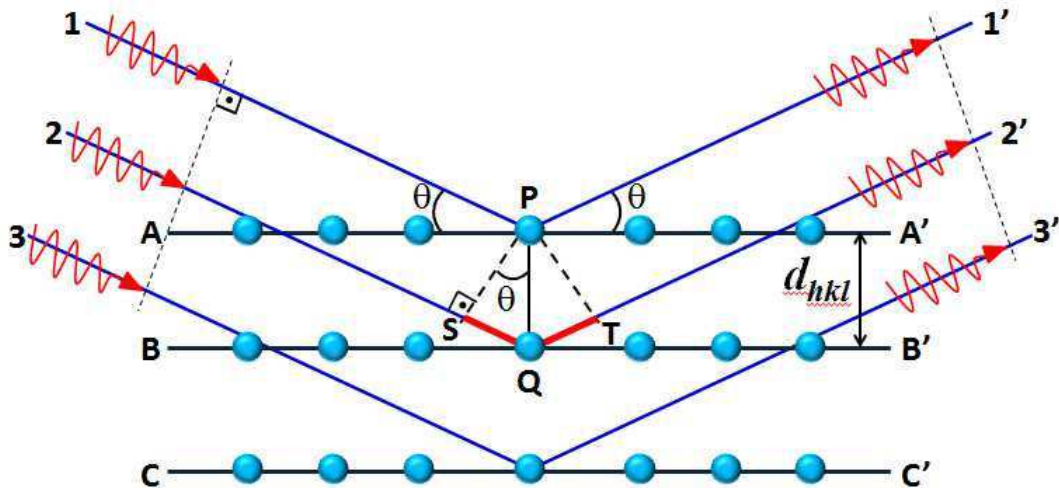


Figura 8 – Ilustração da difração de raios X por meio de um cristal.

Fonte: Adaptado ⁵³.

Na Figura 8, três planos atômicos paralelos são representados pelas linhas horizontais A-A', B-B', e C-C', os quais se encontram separados por um espaçamento interplanar, d_{hkl} , para um conjunto de planos equivalentes que são identificados pelos índices de Miller (hkl). O feixe incidente é representado pelas ondas 1, 2 e 3 e o feixe difratado pelas ondas 1', 2' e 3', com comprimento de onda monocromático igual a λ , e reflexão especular igual a um ângulo θ . Os raios 1 e 2 são espalhados pelos átomos P e Q e a diferença de caminho entre as ondas 1P1' e 2Q2' é igual a:

$$SQ + QT = d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (3)$$

As ondas 1' e 2' estarão em fase causando interferência construtiva somando suas amplitudes para que haja difração caso a diferença de caminhos entre elas seja igual a um número inteiro, n , de comprimento de onda da radiação incidente, expressa pela Equação 4 que é conhecida como a Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (4)$$

nesta lei, n representa a ordem de reflexão, podendo assumir qualquer valor inteiro (1, 2, 3). Se considerar o espaçamento interplanar, d_{hkl} , e o comprimento de onda, λ , como

sendo valores fixos, ocorrerá difração em diversos ângulos θ de incidência com ordem de reflexão correspondente em cada ângulo. Para difração com reflexão de primeira ordem, onde $n=1$, as ondas espalhadas coerentemente 1' e 2' tem diferença de caminho igual a um comprimento de onda. Para as ondas 1' e 3' essa diferença é igual a dois comprimentos de onda, acarretando numa ordem de reflexão com $n=2$, e sucessivamente ao longo de todo o cristal.

Por meio da técnica da difração de raios X, William Henry Bragg e seu filho, William Laurence Bragg conseguiram determinar a estrutura atômica de um cristal de cloreto de sódio⁵⁶. Os Bragg foram laureados com o Nobel de física no ano de 1915 pelos estudos de estruturas cristalinas por meio da utilização da difração de raios X.⁵⁰ A difração de raios X tornou-se a técnica mais eficiente para a determinação da estrutura atômica dos materiais, basicamente tudo o que se compreende hoje sobre o estudo cristalográfico é decorrente desta técnica. Por meio dela foi demonstrada a estrutura amorfa dos materiais vítreos, outro grande feito com uso da difração e raios X ocorreu no ano de 1953, quando James Watson, Francis Crick e Maurice Wilkins publicaram um artigo propondo o “modelo de dupla hélice” da estrutura do DNA. Este estudo os levou a serem contemplados com o Nobel de Medicina no ano de 1962⁵⁰.

A difração de raios X pode ser aplicada também para caracterizar materiais policristalinos. Neste método, o policristal deve ser pulverizado de modo que assegure a distribuição aleatória de uma infinidade de cristalitos, garantindo que alguns deles estarão orientados com um ângulo θ em relação ao feixe de raios X incidente e com um ângulo 2θ em relação ao detector, satisfazendo a condição formulada na lei de Bragg. Os difratômetros mais comuns estão equipados com goniômetros para medir os ângulos que ocorre difração e um detector que registra a intensidade do feixe de raios X difratado, assim gerará um padrão de difração (difratograma) que é único para cada amostra e por isto pode ser considerado como “impressão digital”. O método que foi elaborado por Hugo Rietveld proporciona uma análise minuciosa do difratograma, podendo se obter as propriedades estruturais do composto estudado^{47; 53; 55; 57}.

2.3.1.1 *Método de Rietveld*

O método de refinamento de estruturas cristalinas desenvolvido por Hugo Rietveld⁵⁸ é conhecido como método de Rietveld e é uma das principais ferramentas utilizadas para

caracterização de materiais policristalinos. Por meio desta técnica podem-se extrair informações importantes sobre a estrutura da amostra analisada, tais como: coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, entre outras. O método consiste em ajustar (minimizar) a diferença entre um difratograma obtido experimentalmente de uma determinada amostra com um difratograma calculado (teórico) que utiliza parâmetros já conhecidos desta amostra^{55; 57}. O refinamento é realizado fazendo uso do método dos mínimos quadrados de modo a se obter o melhor ajuste possível entre as intensidades obtidas em cada passo angular que foi medido no padrão observado experimentalmente e no padrão calculado, dado pela Equação 5:

$$S_y = \sum_i \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (5)$$

onde y_{obs} = intensidade observada no i-ésimo passo e y_{calc} = intensidade calculada no i-ésimo passo.

Como o intuito é minimizar a diferença entre as intensidades observada e calculada, o refinamento tem o objetivo de ajustar os parâmetros de modo a diminuir o valor de S_y . Graficamente, um bom refinamento é obtido quando as intensidades do difratograma calculado sobrepõem as intensidades do difratograma experimental de modo que a linha da diferença entre eles seja o mais próximo de uma reta. O monitoramento da qualidade do processo de refinamento é dado pelos parâmetros:

$$\text{R-perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum y_{obs}} \quad (6)$$

$$\text{R-ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}} \quad (7)$$

$$\text{R-esperado} = R_{ewp} = \sqrt{\frac{N-P}{\sum \frac{1}{y_{obs}} (y_{obs})^2}} \quad (8)$$

$$\text{Goodness-of-fit} = \text{GOF} = S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (9)$$

onde N = número de pontos experimentais e P = número de parâmetros ajustados. Dentre os parâmetros, o R_{wp} é considerado o mais significativo, pois representa o progresso do refinamento de modo que deve ser minimizado conforme o refinamento for realizado. O valor de R_{wp} obtido em porcentagem deve ser menor que 10% para refinamentos de boa qualidade. Outro parâmetro utilizado para definir a qualidade do refinamento é o *Goodness-of-fit* (GOF) que é a razão entre o R_{wp} e seu valor estatisticamente esperado, o R_{exp} . O valor de GOF deverá ser 1 e 1,5 para refinamentos com boa qualidade no ajuste entre os difratogramas, porém valores até 4 são considerados aceitáveis.⁵⁷

2.3.2 Fluorescência de Raios X (XRF)

Fluorescência é um fenômeno definido como a emissão de radiação eletromagnética por um átomo ou substância que absorveu uma determinada radiação capaz de interagir com as camadas mais interna (por exemplo, K e L) deste determinado átomo ou dos átomos que compõem esta substância⁵⁹. A técnica de fluorescência de raios X baseia-se na detecção das intensidades de raios X característicos que são emitidos por uma amostra quando ela é irradiada por uma fonte que utiliza radiação X de alta energia e que tem capacidade de causar a emissão de fótons de raios X característicos dos elementos químicos que fazem parte da composição da amostra. Deste modo, por meio da técnica de XRF pode-se descobrir qualitativamente e quantitativamente a composição química de um material^{60; 61}.

A XRF pode ser descrita em três etapas: irradiação com uma fonte de raios, excitação dos elementos que fazem parte da composição de uma amostra e detecção dos fótons de raios x característicos emitidos pela amostra. A Figura 9 apresenta a representação esquemática da produção de fótons oriundos da fluorescência. (a) Os raios X incidentes colidem com um elétron da camada K, fazendo com que ele absorva a energia da radiação. (b) O elétron é ejetado do átomo e conseqüentemente deixando uma vacância. (c) Para gerar estabilidade, esta vacância é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, e assim, a energia que foi absorvida é liberada na forma de fótons de raios X característicos⁶².

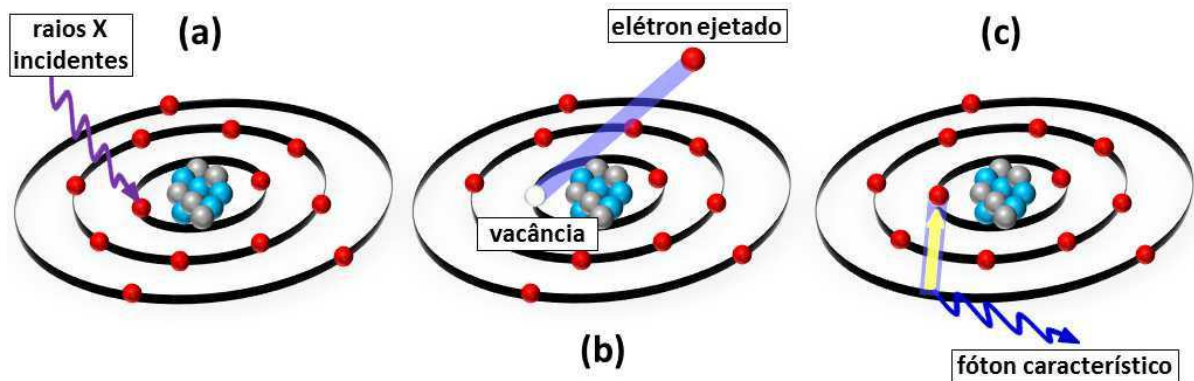


Figura 9 – Representação esquemática da produção de fótons oriundos da fluorescência.
Fonte: Adaptado ⁶².

Os elementos químicos de menor número atômico possuem baixa energia de emissão e por isso são mais difíceis de serem detectados por XRF. O elemento de menor número atômico que pode ser detectado é o berílio ($Z = 4$), mas devido às limitações dos espectrômetros apenas é possível quantificar elementos mais pesados que o Sódio ($Z = 11$). Há dois tipos de espectros que podem ser obtidos na XRF: por fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda dispersivo separando o comprimento de onda dos fótons emitidos e fluorescência de raios-X com energia dispersiva (EDXRF) que ocorre em função da energia dos fótons emitidos ^{62; 63; 64}.

Na EDXRF, a detecção dos raios X emitidos é realizada por meio de pulsos eletrônicos que são produzidos por um detector que geralmente são constituídos por semicondutores de Si, que geram um espectro de intensidade em função de energia. As intensidades dos fótons emitidos pelos componentes de uma determinada amostra estão diretamente relacionadas com a concentração de cada elemento que a compõe. Quantitativamente, a capacidade de determinação da concentração dos elementos da EDXRF é da ordem de dezenas a centenas de partes por milhão. Por isto esta técnica é tão importante na determinação da composição química de um material ^{63; 64}.

2.3.3 Espectroscopia Raman

Como já dito anteriormente, quando há interação entre a matéria e uma radiação eletromagnética com frequência ν_0 , a radiação pode ser: absorvida, transmitida ou espalhada elasticamente ou inelasticamente. No espalhamento elástico, a radiação espalhada possui a mesma frequência da radiação incidente. Este tipo de interação é também conhecida como espalhamento Rayleigh em homenagem a Lord Rayleigh que a descobriu no ano de 1871 ⁶⁵.

Já o espalhamento inelástico gera radiação espalhada com frequência ligeiramente maior ou menor que a da radiação incidente e foi descoberto por C.V. Raman e K.S. Krishnan no ano de 1928, por isto é conhecido como Espalhamento Raman ⁶⁶. Esta descoberta levou C.V. Raman a ser laureado com o Nobel de física no ano de 1930 ⁵⁰.

A teoria do efeito Raman já havia sido estudada por A. Smekal no ano de 1923 ⁶⁷. Foi estimado que 99% da radiação era transmitida sem mudanças de suas propriedades e apenas 1% destinava-se à radiação que era espalhada e ainda que 1% desta radiação espalhada dava origem ao efeito Raman ⁶⁸. Além disto, o espalhamento Raman é subdividido em: (1) *Espalhamento Stokes* que ocorre quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a incidente; e (2) *Espalhamento anti-Stokes* que ocorre quando a frequência da radiação espalhada é maior do que a incidente ^{54; 69}.

Para evidenciar estes dois tipos de espalhamento Raman, podemos utilizar o princípio da lei de conservação de energia, como pode ser observado na Equação 10:

$$h\nu_e = h\nu_0 \pm h\nu_m \quad \text{ou simplesmente} \quad \nu_e = \nu_0 \pm \nu_m \quad (10)$$

onde a frequência da radiação espalhada ν_e , é igual a frequência de um fóton incidente (ν_0) mais ou menos a frequência da molécula (ν_m). O sinal “ \pm ” representa os dois tipos de transições que podem ocorrer com uma molécula devido à interação com a radiação incidente.

Para entendermos este fenômeno vamos inicialmente considerar que um fóton com energia $h\nu_0$ irradia uma molécula em seu estado fundamental E_0 , podendo esta absorver fótons isto causará excitação da molécula, transitando momentaneamente para um estado mais energético e instável (Estado Virtual) e em seguida decai para um estado vibracional E_1 , pouco acima do fundamental. Como a molécula absorve parte da energia do fóton incidente, o fóton que será emitido (espalhado) terá menor energia que o fóton incidido, dado por: $h\nu_e = h\nu_0 - h\nu_m$, este espalhamento representa a linha *Stokes*. No caso em que a molécula retornar ao seu estado fundamental, o fóton espalhado possui energia igual o do fóton incidente, dado por: $h\nu_e = h\nu_0$, esta interação corresponde ao espalhamento Rayleigh. Há a possibilidade da molécula já se encontrar em seu estado vibracional (E_1) quando for irradiada pelos fótons incidente e após a excitação seguida do decaimento para o estado fundamental (E_0), gerará fóton espalhado com maior energia do que o fóton incidente, dado por: $h\nu_e =$

$h\nu_0 + h\nu_m$, este espalhamento representa a linha *anti-Stokes* ⁵⁴. Os três tipos de espalhamento podem ser observados na Figura 10.

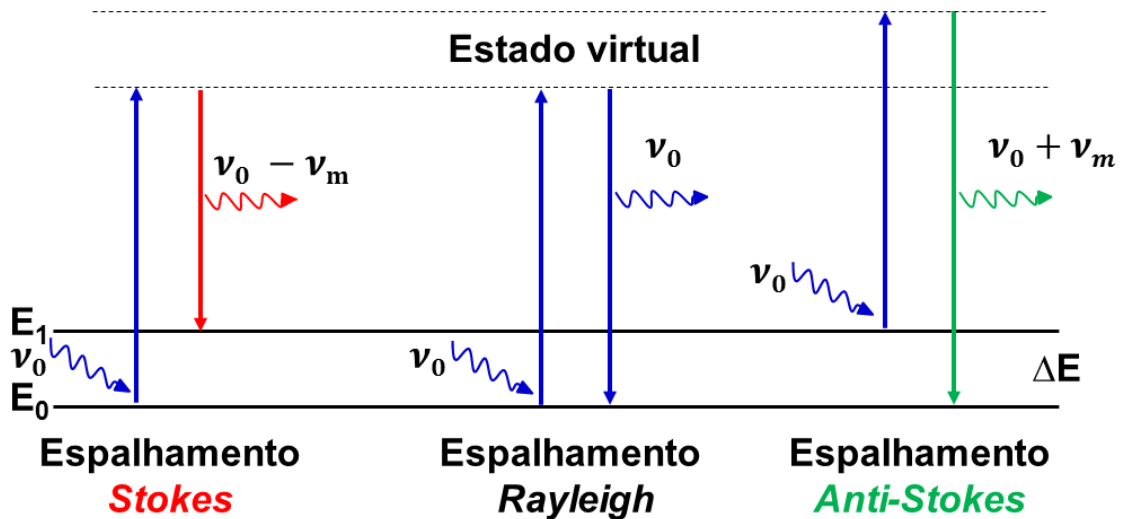


Figura 10 – Representação esquemática dos níveis de energia moleculares no processo de espalhamento: Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

Fonte: Adaptado ⁵⁴.

Como a maior parte das moléculas vibram no seu estado fundamental, a probabilidade de resultar em espalhamento *Stokes* é expressivamente maior que a do espalhamento *Anti-Stokes* ⁷⁰. As vibrações são classificadas em: (1) estiramento (*v-stretching*) que ocorre com uma variação constante das distâncias no eixo da ligação entre os átomos, podendo esta ser de forma simétrica (ν_s) ou assimétrica (ν_{as}); (2) deformação que é decorrente de uma variação constante no ângulo entre duas ligações, e pode acontecer de quatro formas diferentes: simétrica no plano (δ_s – corte ou *scissoring*), assimétrica no plano (ρ – oscilação ou *rocking*), simétrica fora do plano (ω – balanço ou *wagging*) e assimétrica fora do plano (τ – torção ou *twisting*) ⁵⁴. Os principais tipos de vibrações podem ser observados na Figura 11. É importante salientar que o sinal de “+” indica movimento da página em direção ao leitor e o sinal de “-” indica movimento do leitor em direção à página.

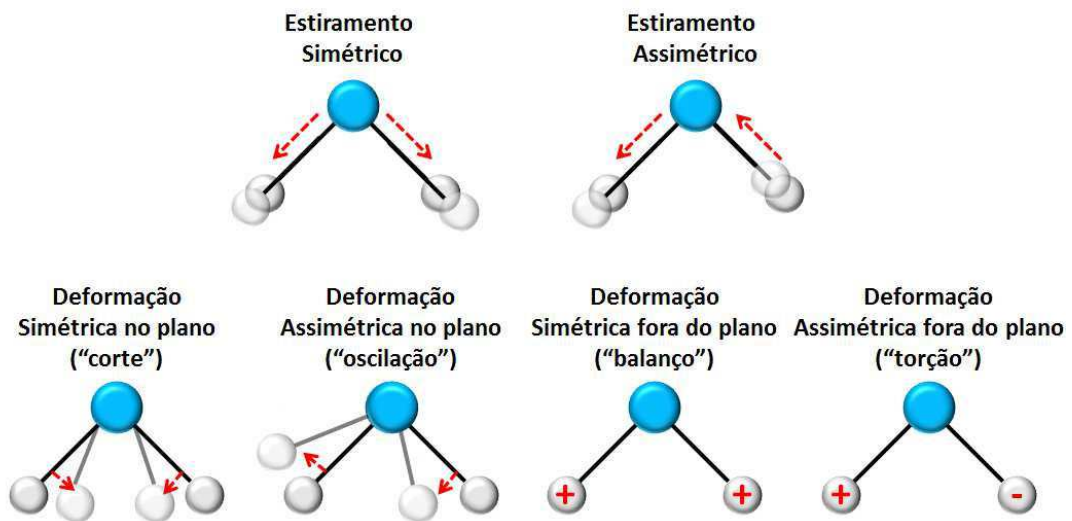


Figura 11 – Esquema dos principais tipos de vibrações moleculares.

Fonte: Adaptado ⁵⁴.

Apesar de se encontrarem num estado fundamental, as posições atômicas em uma molécula não são fixas, ou seja, estão em constante oscilação em decorrência das vibrações e rotações que ocorrem em suas ligações químicas. Por conseguinte, a energia ou frequência do fóton espalhado dependem não apenas do fóton da radiação incidente, mas também de incrementos ou decréscimos que correspondem às diferenças destes estados de energia vibracional e rotacional de uma molécula e em materiais cristalinos seu estado vibracional. Por tanto, a caracterização de um material analisado por meio da espectroscopia Raman é baseada na identificação das vibrações específicas dos grupos funcionais que compõem a amostra ^{54; 71}.

2.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelho (IR) é um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que o da luz visível, e por isto ela é invisível ao olho humano. A IR utilizada para fins espectroscópicos geralmente não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas nos átomos. Ela pode ser absorvida ou emitida pelas moléculas de modo a provocar transições nos estados vibracionais e rotacionais que estão associados ao estado fundamental ^{72; 73}. Os principais tipos de vibrações moleculares podem ser vistos na secção anterior.

A espectroscopia infravermelho (espectroscopia IR) consiste em utilizar a radiação IR para interagir com uma amostra analisada, resultando em alterações na energia de vibração

das moléculas que a compõe. O feixe de radiação IR utilizado na espectroscopia possui uma faixa de frequência, geralmente de 4.000 a 400 cm^{-1} . Quando o feixe é incidido sobre uma amostra e a frequência de vibração se iguala a frequência vibracional de uma ligação química entre os átomos que há neste material, irá ocorrer absorção. A análise da radiação que é transmitida permite mensurar a quantidade de energia que foi absorvida em cada frequência. A espectroscopia IR pode ser utilizada para identificar os grupos funcionais na amostra, estes grupos possuem bandas características em termos de frequência (comprimento de onda) e também de intensidade^{25; 73; 74}.

A identificação da vibração de um determinado grupo funcional independe mecanicamente do restante da composição de uma molécula, pois esta vibração terá sempre a mesma frequência característica. Para caracterizar os materiais, as análises são realizadas de modo a determinar a presença ou a ausência dos grupos funcionais e assim, elucidando informações da estrutura molecular do composto analisado. Em outras palavras, a frequência de vibração de cada grupo funcional pode ser encontrada em diferentes regiões espectrais^{25; 71; 75}.

Uma parte dos espectrômetros de absorção tem por objetivo medir a quantidade de radiação eletromagnética monocromática que uma amostra absorve em cada comprimento de onda. Já os espectrômetros com transformada de Fourier (um processo matemático) utilizam um feixe incidente que possui uma larga faixa de comprimento de onda, em seguida mede-se a quantidade do feixe incidente que foi absorvida pela amostra. O espectro é obtido a partir de uma função matemática que converte o domínio do tempo em domínio da frequência. Todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente por meio de um interferômetro, por isto esta técnica coleta os dados com maior rapidez^{25; 54; 76}.

2.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica, ou seja, que faz parte de um conjunto de análises em que um material é submetido a um programa controlado de temperatura para avaliar alguma de suas propriedades físicas em função da temperatura. Por meio destas técnicas pode se obter informações das alterações das propriedades de um material que está relacionado com a variação na temperatura, como por exemplo: variação de massa, mudanças estruturais, ponto de fusão e de ebulição, transições vítreas e outras^{77; 78}.

Na técnica de DSC é medida a diferença de energia fornecida entre a amostra e um material de referencia quando estes são submetidos em determinadas temperaturas durante uma programação térmica controlada. Por meio desta análise pode ser extraída a variação de entalpia (ΔH) decorrente de eventos endotérmicos (que há absorção de calor) ou exotérmicos (que há liberação de calor) e assim, são observadas as mudanças físicas ou químicas com o efeito do calor, como por exemplo: transição vítrea, ponto de fusão, mudanças estruturais, reações de desidratação, de dissociação, de decomposição e de óxido-redução^{77; 78}.

Pode se observar na Figura 12 uma curva DSC fictícia, a qual indica alguns eventos térmicos típicos que podem ocorrer nesta análise.

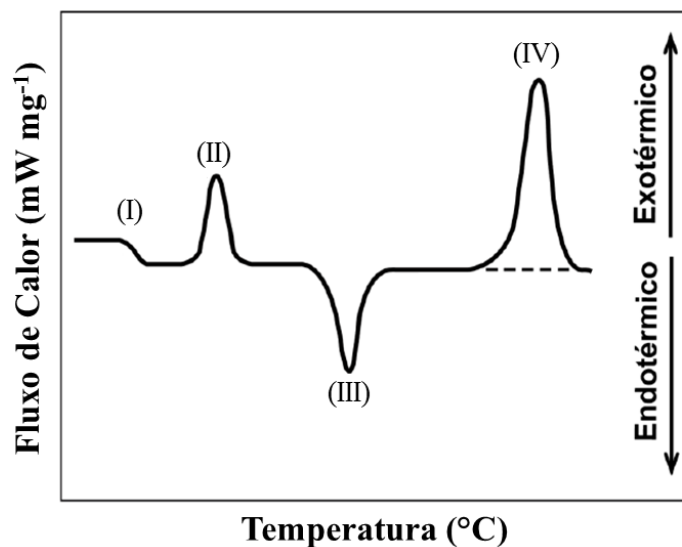


Figura 12 – Curva de DSC fictícia ilustrando alguns eventos térmicos típicos.

Fonte: Adaptado⁷⁸.

O primeiro evento (I) que é ilustrado por uma mudança de linha de base no sentido endotérmico sem formação de pico é designado como uma transição de fase de segunda ordem ou transição vítrea (T_g). Em (II), um pico exotérmico abaixo da temperatura de decomposição pode ser decorrente da cristalização de um material. O pico endotérmico indicado pelo evento (III) é atribuído ao processo de fusão. Por fim, o evento (IV), um pico agudo que é típico do processo oxidação da amostra analisada.

A técnica de DSC é considerada, entre as análises térmicas, a mais apropriada para caracterizar o ponto de fusão dos cristais. Esta propriedade é uma das principais de um cristal, pois alguns deles tem sua estabilidade térmica medida pelo seu ponto de fusão. É a partir deste ponto que o cristal tem sua rede cristalina desestruturada e passa do estado sólido para o líquido. Isto demonstra a importância desta técnica para a caracterização de sólidos cristalinos

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia detalhada que foi utilizada para a síntese dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr, bem como os procedimentos adotados em cada equipamento utilizado para caracterizá-los. As sínteses e todas as caracterizações das amostras desenvolvidas foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis (UPCBC) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz.

3.1 Síntese dos Cristais

Os cristais foram sintetizados pelo método da evaporação lenta do solvente. Foram preparadas soluções saturadas com o aminoácido glicina (GLI – 99,9%, *Sigma-Aldrich*) e para promover a formação do sal semiorgânico adicionou-se ácido clorídrico (HCl – 37%, *Sigma-Aldrich*) ou ácido bromídrico (HBr – 48%, *Sigma-Aldrich*) na proporção molar de 2:1, utilizando água deionizada como solvente e um agitador magnético para uma melhor solubilização do soluto. Em seguida, a solução foi filtrada, colocada em um béquer e posteriormente coberto por filme PVC com pequenos furos aleatórios. Depois a solução foi levada para a sala de crescimento de cristais e mantida em temperatura constante de 25 °C para que ocorra a evaporação lenta do solvente, aumentando a concentração do soluto até que se inicie a nucleação seguida do crescimento dos cristais. As amostras obtidas de glicina com ácido clorídrico são sais denominados cloreto de bis-glicina e foram nomeadas de BGHCl. As amostras obtidas de glicina com ácido bromídrico são sais denominados brometo de bis-glicina e foram nomeadas de BGHBr.

Visando a síntese de um novo cristal da mistura entre BGHCl e BGHBr, prepararam-se duas soluções como descritas acima, cada uma com seu respectivo ácido e em seguida foram misturadas na proporção molar de 1:1, logo após realizou-se o procedimento da técnica de crescimento descrita acima. As amostras de cristais obtidas foram chamadas de clorobrometo de bis-glicina e foram nomeadas de BGHClBr.

As amostras dos três cristais foram coletadas após o período de crescimento e posteriormente caracterizadas pelas técnicas apresentadas no item 3.2.

3.2 Caracterização dos Cristais

3.2.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

Os espectros foram obtidos por meio da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), utilizando um espectrômetro da marca *Bruker*, modelo *S2 PUMA Carousel* (Figura 13). Este equipamento possui um tubo de raios X com anodo de Pd e 50W de potência. Com o auxílio de uma câmera de vídeo para análise pontual, a amostra foi focalizada e realizou-se a varredura de energia no intervalo de 0,5 a 38,5 keV e com tempo de aquisição de 200 segundos.



Figura 13 – Visão geral do espectrômetro de XRF, marca *Bruker* e modelo *S2 PUMA Carousel*.
Fonte: Bruker do Brasil LTDA

3.2.2 Difração de Raios X (XRD)

Na análise de difração de raios X foi necessária a pulverização dos cristais. Para isto utilizou-se almofariz e pistilo de ágata, em seguida colocou-se a amostra de cada cristal sintetizado em lâmina de vidro específica e posteriormente realizaram-se as análises. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X, marca *Rigaku*, modelo *MiniFlex II* (Figura 14). Este equipamento possui geometria de Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$), utiliza radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), opera com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Os dados foram obtidos em um intervalo de 5° a 45° (2θ) com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2,0 segundos por passo. A partir dos difratogramas obtidos, foi feito o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld que foi realizado por meio do programa GSAS⁸⁰.



Figura 14 – Visão geral do difratômetro de raios X, marca *Rigaku* e modelo *Miniflex II*.

3.2.3 Difração de Raios X (XRD) em função da temperatura

As análises de XRD 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 15) 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° a 45° (2θ), com passo angular de $0,02^{\circ}$ e tempo de contagem de 2,0 segundos por passo.



Figura 15 – Visão geral do difratômetro de raios X, marca *PANalytical* e modelo *Empyrean*.

3.2.4 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 70V* (Figura 16). Para as análises utilizou-se a técnica de pastilhas de KBr. As pastilhas possuíam concentração de 2% de amostra para 98% de KBr e para sua formação foi aplicada força de 9,5 N. A resolução espectral foi ajustada para 4cm^{-1} e 16 varreduras, na região espectral compreendida de 4000 a 400cm^{-1} .



Figura 16 – Visão geral do espectrômetro com transformada de Fourier, marca *Bruker* e modelo *Vertex 70V*.

Fonte: Bruker do Brasil LTDA

3.2.5 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrômetro triplo da marca *Princeton Instruments*, modelo *Trivista 557* (Figura 17), operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga). Este equipamento utiliza um laser de íons hélio-neônio como fonte de excitação, operando na linha 632,8 nm. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução espectral de 2cm^{-1} . Para as análises, colocaram-se as amostras pulverizadas em um pequeno tubo de vidro e a radiação espalhada foi coletada a um ângulo de 90° em relação ao feixe incidente. Os espectros foram obtidos em um intervalo espectral de $50\text{-}3400\text{cm}^{-1}$.



Figura 17 – Visão geral do Espectrômetro Raman, marca *Princeton Instruments* e modelo *Trivista 557*.

3.2.6 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 18) que foi previamente calibrado com padrão de índio puro (99%). Foram realizados ciclos únicos de aquecimento na faixa de temperatura entre 25 °C e 200 °C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 5 °C/min.



Figura 18 – Visão geral do analisador térmico, marca *Shimadzu Instruments* e modelo *DSC-60*.

3.2.7 Coeficiente de Expansão Térmica

A partir do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld foi possível estudar a variação dos parâmetros de rede dos cristais em função da temperatura e com estes dados podemos estimar os coeficientes de expansão térmica em cada direção cristalográfica, utilizando as equações:

$$\alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \quad (11)$$

$$\alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left(\frac{db}{dT} \right) \quad (12)$$

$$\alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{dT} \right) \quad (13)$$

onde “a”, “b” e “c” são os parâmetros de rede do cristal e [100], [010] e [001] são suas respectivas direções cristalográficas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos, os resultados que foram obtidos no desenvolvimento deste trabalho e que envolvem: a síntese dos monocristais de bis-glicina•HCl_xHBr_{1-x}, a caracterização estrutural por meio das técnicas de Fluorescência de raios X e Difração de raios X utilizando o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld para confirmação e obtenção dos parâmetros estruturais dos cristais obtidos, caracterização vibracional das moléculas com as técnicas de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier e Espectroscopia Raman, estabilidade térmica pela técnica de Calorimetria exploratória diferencial e por fim o coeficiente de expansão térmica das amostras por meio das análises de Difração de raios-X em função da temperatura onde foi observado a variação dos parâmetros de rede dos cristais, que foram obtidos com o refinamento conforme o aumento de temperatura.

4.1 Crescimento dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHCIBr

Os três cristais foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente após um período de 7-8 semanas, observou-se que todos eles se apresentaram incolores.

O monocristal de BGHBr apresentou tamanho de 11 x 6 x 2 mm³, como pode-se observar na Figura 19.

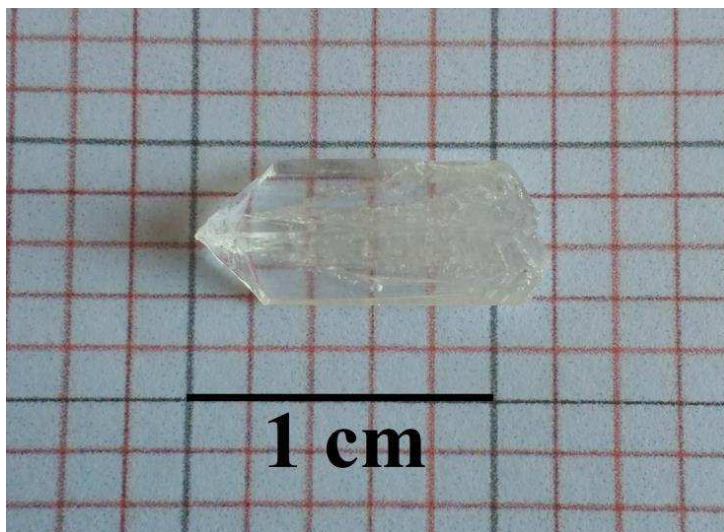


Figura 19 – Cristal de Brometo de Bis-Glicina (BGHBr).

Os monocristais de BGHCl obtidos apresentavam tamanho médio de 5 x 0,5 x 0,3 mm³ e podem ser observados na Figura 20.

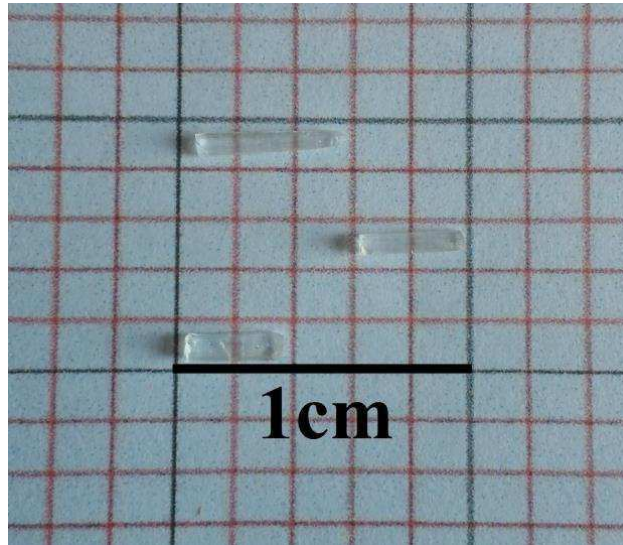


Figura 20 – Cristais de Cloreto de Bis-Glicina (BGHCl).

Na Figura 21 observa-se um monocristal de BGHClBr obtido que apresentou tamanho médio de $22 \times 8 \times 3,5 \text{ mm}^3$.

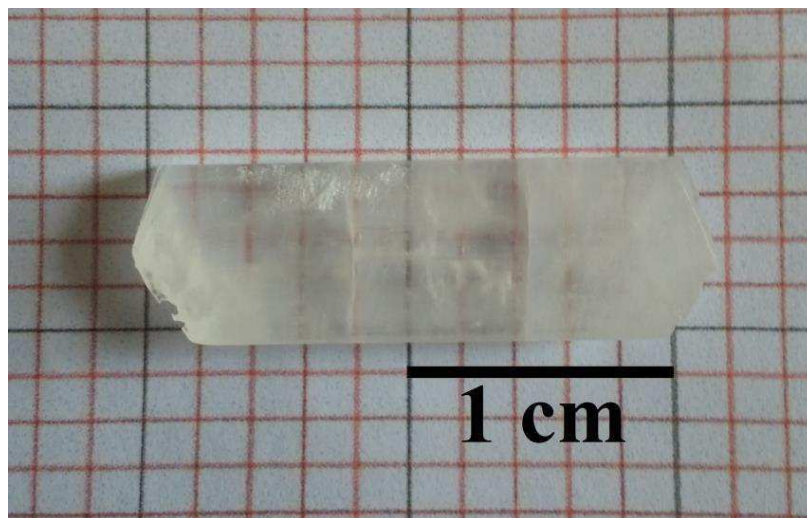


Figura 21 – Cristais de Clorobrometo de Bis-Glicina (BGHClBr).

Devido ao isomorfismo estrutural entre os cristais, sugerimos que assim como nos dois relatados anteriormente, o cristal de BGHClBr possui uma das moléculas de glicina na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e outra na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$) que recebe íons H^+ a partir do HCl e HBr e se ligam por meio de atração eletrostática com os íons $\text{Br}^-_{0,5}$ e $\text{Cl}^-_{0,5}$. Na rede cristalina há ligações de hidrogênio entre $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

4.2 Caracterização dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr

4.2.1 Fluorescência de raios X (XRF)

Por meio das análises de fluorescência de raios X foi possível constatar a presença dos íons Cl^- e Br^- , pois estes são os elementos mais pesados nas amostras sintetizadas. A Figura 22 apresenta os espectros de fluorescência para cada um dos três cristais, nela pode-se observar os picos característicos K_α e K_β do Cloro e do Bromo.

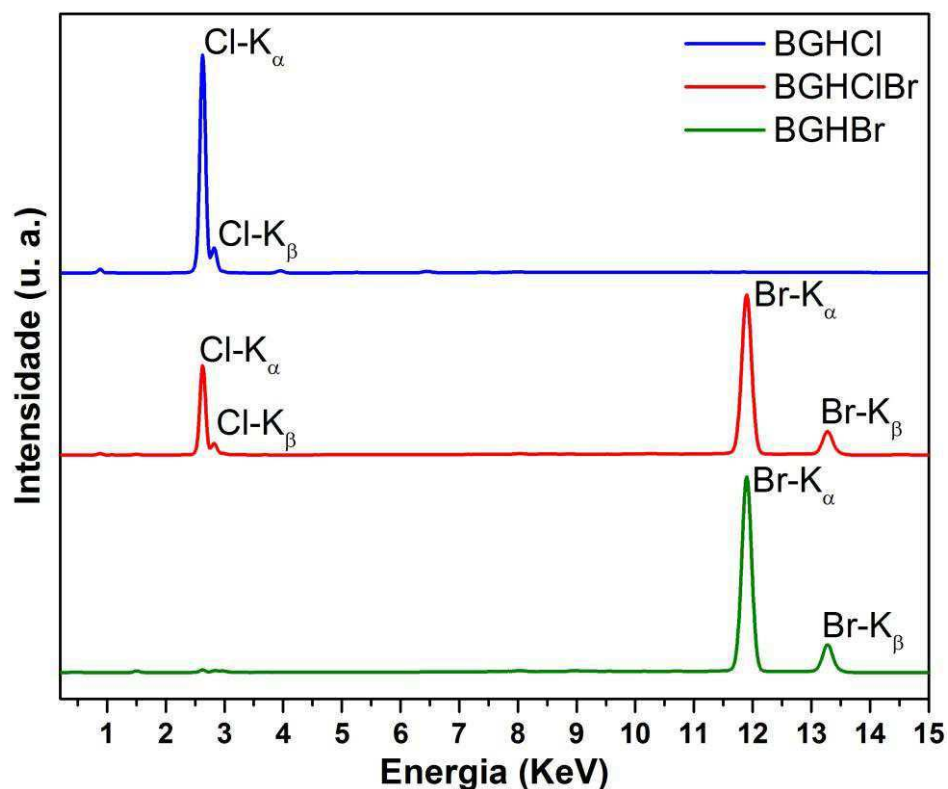


Figura 22 – Espectros de fluorescência de raios X das amostras de BGHCl, BGHBr e BGHClBr.

A concentração (em %) dos íons Cl^- e Br^- na composição dos cristais é mostrada na Tabela 3. O cristal de BGHCl possui 100% de íons Cl^- , o de BGHBr possui 100% de íons Br^- e o cristal de BGHClBr possui percentagem praticamente iguais de íons Cl^- e Br^- .

Tabela 3 – Composição em percentagem (%) dos íons Cl^- e Br^- nos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (%)	
	Cl	Br
BGHCl	100	0
BGHBr	0	100
BGHClBr	50,3	49,7

Com estes resultados, pode-se afirmar que os íons Cl^- e Br^- entraram na estrutura do cristal de BGHClBr , indicando a formação de um novo material. Confirmou-se também a presença do íon Cl^- no cristal de BGHCl e do íon Br^- no cristal de BGHBr . O espectrômetro de fluorescência utilizado para estas análises não foi capaz de excitar o restante dos elementos que compõem as amostras. Além disto, constatou-se a presença de impurezas nos cristais com concentração menor que 1% da concentração total de cada composto.

4.2.2 Difração de raios X (XRD)

Nas análises de difração de raios X em temperatura ambiente associada com o refinamento de estruturas utilizando o método de Rietveld foi possível confirmar a formação dos cristais. O padrão de difração com o refinamento de estrutura das três amostras obtidas é mostrado na Figura 23.

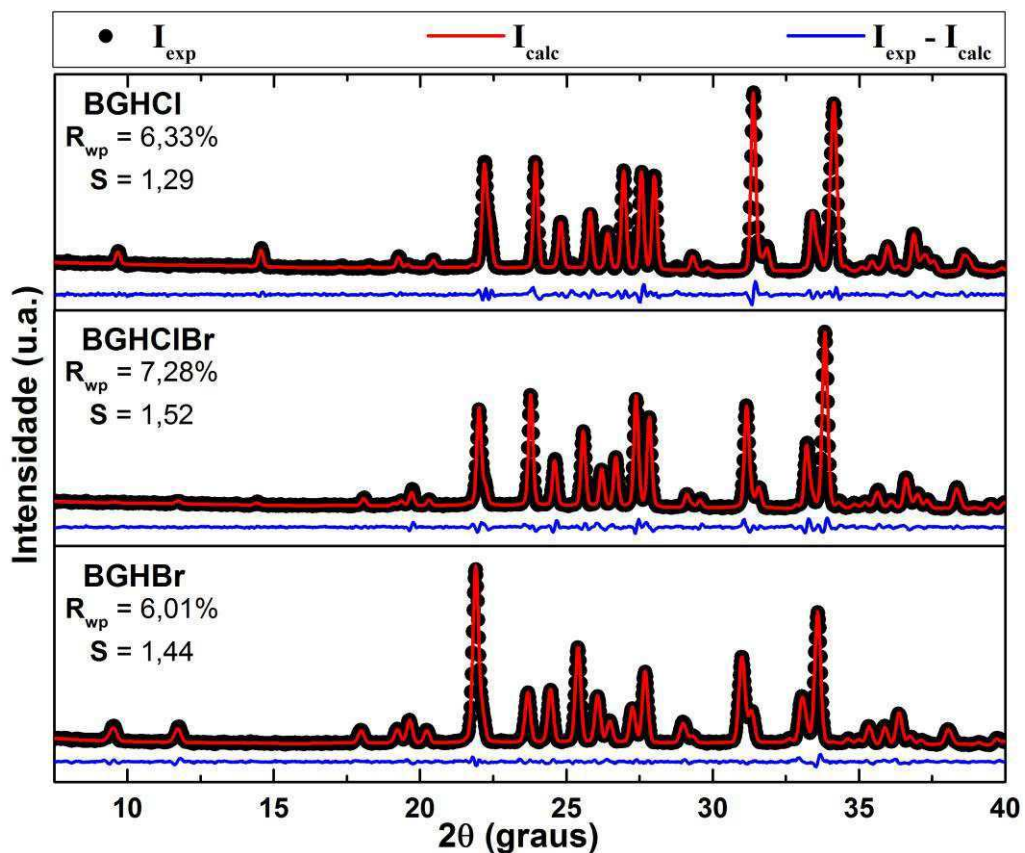


Figura 23 – Padrão de difração de raios X em temperatura ambiente refinados pelo método Rietveld das amostras de BGHCl , BGHBr e BGHClBr , juntamente com os dos parâmetros de refinamento R_{wp} e S.

Os resultados do refinamento de estrutura indicam que os cristais sintetizados são isomorfos, possuindo a mesma simetria cristalina com a formação da fase ortorrômbica (grupo espacial $P2_12_12_1$) e que eles cristalizam-se com 4 moléculas por célula unitária. Os valores dos parâmetros que estimam a confiabilidade do ajuste dos dados neste método são: $R_{wp} = 6,33\%$ e $S = 1,29$ para as amostras de BGHCl; $R_{wp} = 6,01\%$ e $S = 1,44$ para as amostras de BGHBr e $R_{wp} = 7,28\%$ e $S = 1,52$ para as amostras de BGHCIBr. O ajuste dos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld foi de boa qualidade, com *Goodness-of-fit* médio de 1,42 para as três amostras, que é um valor muito bom segundo os padrões de confiabilidade, indicando a formação dos cristais de cloreto de bis-glicina, brometo de bis-glicina e clorobrometo de bis-glicina.

A Figura 24 mostra uma ampliação do padrão de difração de raios-X em temperatura ambiente refinados pelo método Rietveld das três amostras, na faixa angular de $2\theta = 22,5^\circ$ a 35° , que é a região com maior densidades de picos de difração nestas amostras, de modo que possamos observar melhor os deslocamentos e diferenças nas intensidades dos picos para a amostra de Clorobrometo de Bis-Glicina em relação aos outros dois cristais, evidenciando a síntetização de um novo cristal.

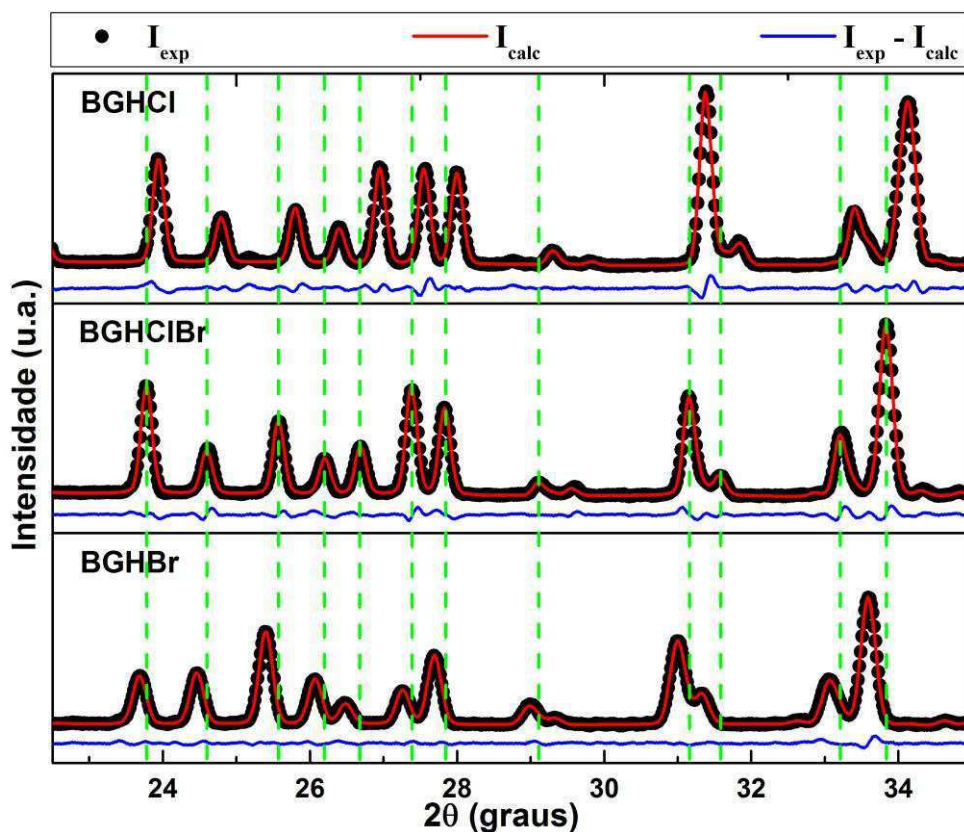


Figura 24 – Padrão de difração de raios X em temperatura ambiente refinados pelo método Rietveld das amostras de BGHCl, BGHBr e BGHCIBr na faixa angular de $2\theta = 22,5$ a 35 .

Os parâmetros de rede obtidos com o refinamento de estruturas para as amostras, bem como os valores descritos na literatura para os cristais de Brometo de Bis-Glicina e de Cloreto de Bis-Glicina são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de rede da célula unitária dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr em comparação com os valores apresentados na literatura.

Parâmetros de Rede	Cristais				
	BGHCl Literatura ³¹	BGHCl	BGHClBr	BGHBr	BGHBr Literatura ²⁰
a (Å)	5,299	5,339(7)	5,369(1)	5,389(2)	5,385(1)
b (Å)	8,083	8,147(1)	8,187(1)	8,208(2)	8,199(2)
c (Å)	17,973	18,107(2)	18,276(6)	18,407(6)	18,402(3)
V (Å ³)	769,845	787,852(3)	803,536(2)	814,365(2)	812,478
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°	90°	90°

Observa-se que os valores dos parâmetros rede dos cristais de BGHCl e BGHBr estão próximos dos que foram reportado na literatura^{20; 31} com diferença menor que 1%. Todos os valores dos parâmetros de rede são maiores para os cristais de BGHBr em relação aos outros dois sintetizados, ou seja, há uma expansão da célula unitária com a maior concentração de bromo nos cristais. Isto acontece devido ao raio atômico do íon brometo ser maior que o raio atômico do íon cloreto, portanto conforme aumenta a concentração de íons cloreto haverá compressão da célula unitária e com o aumento da concentração de íons brometo ocorre expansão.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada para comparar e confirmar a presença dos grupos funcionais nas amostras sintetizadas. Os espectros de FTIR com as atribuições das principais bandas apresentados pelos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr, são apresentados na Figura 25. As atribuições contidas na Figura 25 foram divididas entre os espectros para uma melhor visualização da imagem, porém todas elas são equivalentes para cada um dos três espectros.

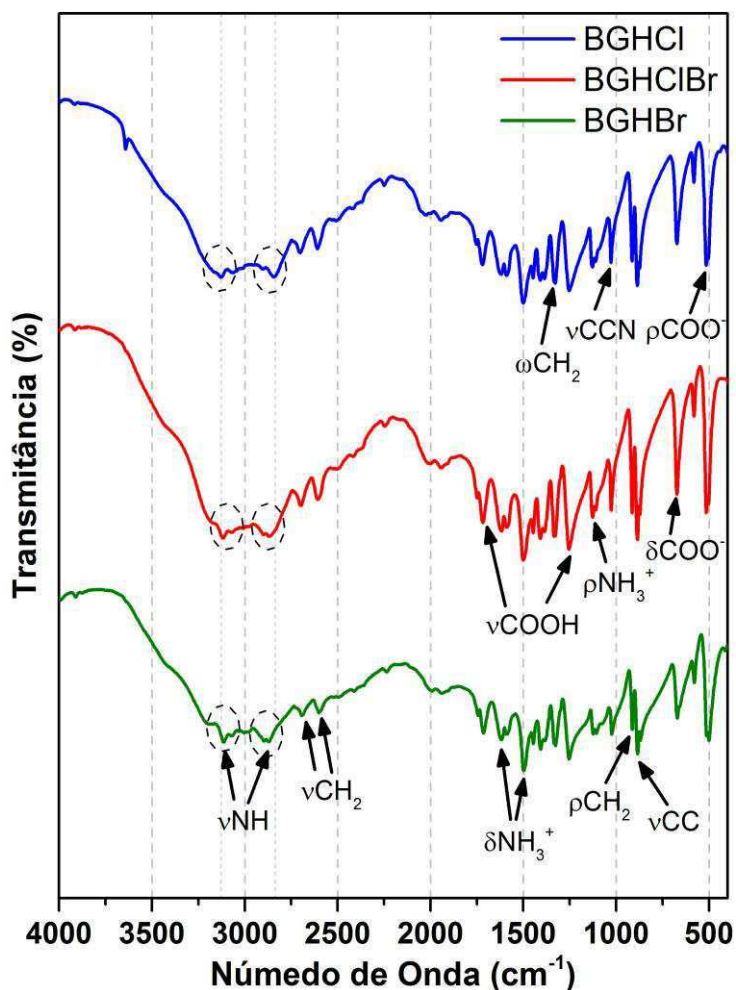


Figura 25 – Espectros de FTIR dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr

As atribuições das bandas presente no espectro FTIR para os cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr foram realizadas com base nos dados da literatura dos cristais de BGHCl e BGHBr pois possuem o mesmo sistema molecular. Observa-se uma larga banda entre a região de 2200 e 3700 cm^{-1} com alguns picos finos associados ao *stretching* de NH_3^+ e CH_2 . O *scissoring* assimétrico de NH_3^+ é observado em 1618 cm^{-1} e o simétrico em 1498 cm^{-1} . Outra vibração do grupamento NH_3^+ é observada no dubleto em 1126–1110 cm^{-1} que corresponde ao *rocking*. Algumas bandas referentes ao esqueleto da molécula estão situadas em 1026 e 886–872 cm^{-1} que indicam o *stretching* CCN e de CC. As bandas em 672, 581, 515–503 cm^{-1} são atribuídas a vibrações do grupo funcional COO^- e representam *scissoring*, *wagging* e *rocking*, respectivamente. Há ainda a presença do grupo funcional COOH que pode ser constatado nas bandas em 1749–1717, 1253 cm^{-1} .

A partir da comparação entre os espectros dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr, pode-se constatar que eles possuem os mesmos grupos funcionais em sua estrutura

química, pois há uma grande semelhança nas bandas observados em cada um dos espectros analisados.

Uma importante mudança é notada na região em torno de 3.000 cm^{-1} , a qual está associada ao *stretching* de NH. Observando as bandas indicadas por circunferências tracejadas na Figura 25, nota-se que à medida que a concentração de bromo aumenta ocorre o deslocamento de uma banda para menores números de onda (*down shift*), enquanto que a outra banda é deslocada para maiores números de onda (*up shift*). A influência das ligações de hidrogênio na rede cristalina pode explicar este comportamento, tendo em vista que o grupamento NH interage por meio de ligação de hidrogênio com os íons cloreto e brometo. Devido à transferência de carga envolvida nas ligações de hidrogênio e a diferença no tamanho do raio atômico destes íons é instrutivo se comparar as distâncias interatômicas entre N e H envolvidas nos cristais de BGHCl e BGHBr apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Observe-se que metade das ligações N-H apresenta valores maiores para o cristal de BGHCl enquanto que a outra metade apresenta valores maiores para o cristal de BGHBr. O primeiro caso contribui para o *up shift*, enquanto o segundo caso contribui para o *down shift* das bandas mencionadas, já que um encurtamento na ligação covalente resulta em um aumento da frequência de vibração. Este comportamento é melhor observado no experimento de espectroscopia Raman que será exposto adiante.

A Tabela 5 apresenta a atribuição e a comparação entre as principais bandas de absorção do espectro FTIR dos cristais de BGHCl, BGHCIBr e BGHBr que foram sintetizados neste trabalho com os cristais de BGHCl e BGHBr de outros estudos já publicados, cujas referências estão contidas na tabela.

Tabela 5 – Identificação das principais bandas de absorção do espectro FTIR dos cristais de BGHCl, BGHCIBr e BGHBr em comparação com as atribuições reportadas na literatura para o mesmo sistema molecular.

DADOS EXPERIMENTAIS			DADOS DA LITERATURA ^{21; 24; 26; 28}				
Nº de onda (cm^{-1})			Atribuição	Nº de onda (cm^{-1})	Atribuição	Nº de onda (cm^{-1})	Atribuição
BGHCl	BGHCIBr	BGHBr		BGHCl		BGHBr	
505	503	501	ρCOO^-	506	ρCOO^-	502	ρCOO^-
515	515	513	ρCOO^-	517	ρCOO^-	512	ρCOO^-
581	581	580	ωCOO^-	582	ωCOO^-	578	ωCOO^-

673	672	671	$\delta\text{COO}^- + \delta\text{COOH}$	666 674	$\delta\text{COO}^- + \delta\text{COOH}$	669	δCOO^-
873 886	872 886	869 885	νCC	875 888	νCC	869 886	νCC
914	914	913	ρCH_2	915	ρCH_2	914	ρCH_2
1028	1026	1024	νCN	1030	νCN	1026	νCN
1113 1128	1110 1127	1106 1124	ρNH_3^+	1114 1128	ρNH_3^+	1109 1127	ρNH_3^+
1251	1253	1253	$\delta\text{OH} + \nu\text{CO}$ (COOH)	1255	$\delta\text{OH} + \nu\text{CO}$ (COOH)	1253	$\delta\text{C}=\text{OH}$
1329 1336	1327 1334	1327 1334	ωCH_2	1328 1337	ωCH_2	1328 1334	ωCH_2
1385	1385	1383	$\nu_s\text{COO}^-$	1384	$\nu_s\text{COO}^-$	1380	$\nu_s\text{COO}^-$
1408 1448	1408 1447	1406 1446	δCH_2	1409 1449	δCH_2	1408 1446	$\delta\text{CH}_2 + \nu\text{CO}(\text{COOH})$
1500	1498	1497	$\delta_s\text{NH}_3$	1504	$\delta_s\text{NH}_3$	1495	$\delta_s\text{NH}_3$
1591	1589	1589	$\nu_a\text{COO}^-$	1588	$\nu_a\text{COO}^-$	1587	$\delta_a\text{NH}_3$
1620	1618	1618	$\delta_a\text{NH}_3$	1625	$\delta_a\text{NH}_3$	1615	$\nu_a\text{COO}^-$
1720	1717	1714	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COOH)	1720	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COOH)	1713	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COOH)
1751	1749	1744	<i>Overtone</i>	1752	<i>Overtone</i>	1742	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COO ⁻)
1942 2025	1942 2006	1938 1992	$\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ (COOH)	1940 2026	$\nu\text{OH}\cdots\text{O}$ (COOH)	2000- 1800	<i>Overtone</i>
2609	2605	2601	νCH_2	2611	νNH	2602	νCH_2
2702	2698	2692	νCH_2	2704	νCH_2	2692	νCH_2
2841	2868	2872	νNH	2836	νNH	2871	νCH_2
2906	2899	2897	νNH	2903	νNH	2897	νNH
-	2978	2976	νCH_2	2950	νNH	2960	νCH_2
3008	3007	3003	νCH_2	3006	νCH_2	3003	-
3068	3070	3070	νCH_2	3043	νCH_2	3072	-
3126	3118	3113	νNH	3126	νNH	3113	νNH
3641	-	-	Sem atribuição	-	-	3429	νNH

Por meio das atribuições realizadas para as bandas apresentadas no espectro de FTIR pode-se afirmar que existem duas diferentes moléculas de glicina presente nas amostras. Uma

delas na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a outra na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$), conforme foi obtido por S. Natarajan e colaboradores em 1992^{20; 31}.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Para atribuir os modos vibracionais dos três cristais sintetizados, foi realizada a comparação com os modos vibracionais dos grupos funcionais dos cristais de brometo de bis-glicina e do cloreto de bis-glicina que foram relatados na literatura^{23; 28}.

A seguir, apresenta-se os resultados das análises dos espectros Raman obtidos a partir da caracterização dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr que foram sintetizados neste trabalho. A análise dos dados foi realizada de modo comparativo entre os espectros de cada amostra e foi dividida em quatro regiões.

4.2.4.1 Região de 50 a 250 cm⁻¹

A faixa espectral de 50 a 250 cm^{-1} é denominada região dos modos externos ou modos rede que são relativos às vibrações de toda a rede cristalina, por isso são de suma importância para identificar a formação de novos materiais e detectar possíveis transições de fase.

Na Figura 26 são apresentados os espectros de espalhamento Raman no intervalo espectral de 50 a 250 cm^{-1} à temperatura ambiente dos cristais sintetizados. Para os cristais de BGHCl e BGHBr, observaram-se bandas típicas no espectro Raman que são relatados na literatura e são correspondentes aos modos de rede destes materiais.

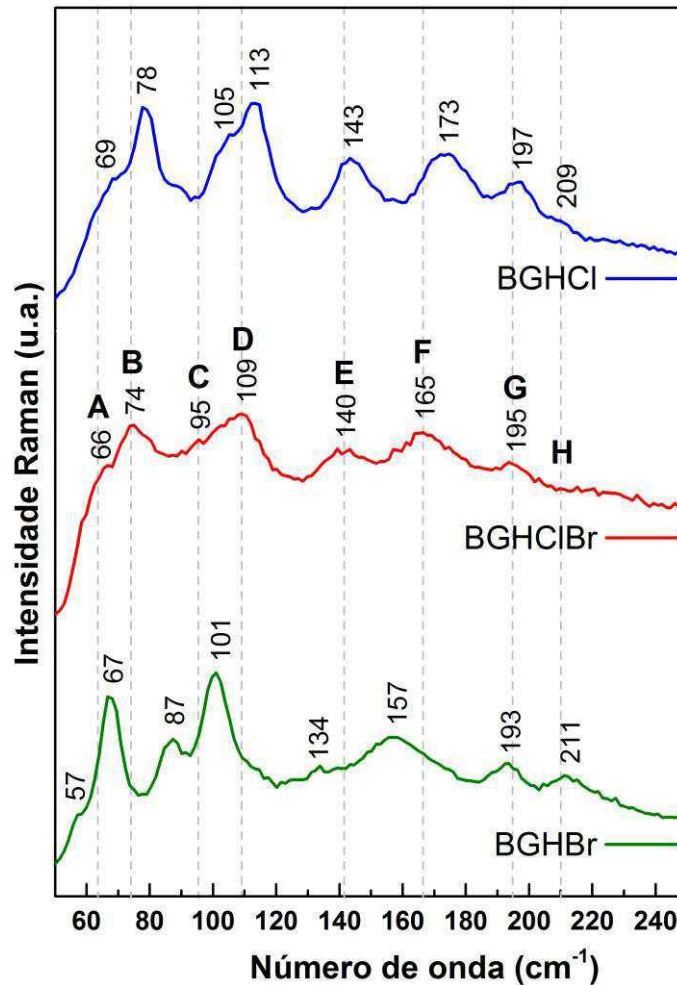


Figura 26 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHCIBr no intervalo espectral de 50 a 250 cm^{-1} à temperatura ambiente.

Analisando-se o espectro Raman para o cristal de BGHCIBr e comparando-o com os espectros dos outros dois cristais sintetizados, é notável a diferença entre eles. Observa-se o deslocamento das bandas bem como diminuição das intensidades para a maioria das bandas. Como os modos de rede são relativos à vibração de toda a rede cristalina, pode-se afirmar que um novo material foi formado, confirmando os resultados obtidos na análise de difração de raios X conjuntamente com o refinamento de estruturas.

À medida que se aumenta a concentração de íons Br^- na amostra, constata-se um distanciamento entre as bandas A e B e também entre C e D, bem como a perda da intensidade da banda E. Observa-se também *down shift* para a maioria das bandas, isto sugere o enfraquecimento das interações intermoleculares do material, podendo ser observado nas distâncias das ligações de hidrogênio, onde quase todas as distâncias entre X e Y das ligações do tipo $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ são maiores para o cristal de BGHBr em relação ao cristal de BGHCl como pode ser comparado na Tabela 1 e Tabela 2. Este resultado está de acordo com a análise de

difração de raios X, em que há uma expansão da célula unitária com o aumento da concentração de Br^- . Além disso, como esta região representa os modos de rede, a massa do bromo também contribui para o *down shift* observado.

4.2.4.2 Região de 490 a 1200 cm^{-1}

Os espectros de espalhamento Raman no intervalo espectral de 490 a 1200 cm^{-1} à temperatura ambiente dos três cristais sintetizados, são mostrados na Figura 27, cujas bandas estão com suas respectivas atribuições e as setas pretas indicam que o novo cristal possui bandas em número de onda semelhante a dos outros dois cristais obtidos. É notável que os espectros das três amostras são muito semelhantes. Nesta região espectral, como já se esperava não há mudanças aparentes entre os espectros já que os três cristais apresentam os mesmo grupos funcionais em sua estrutura.

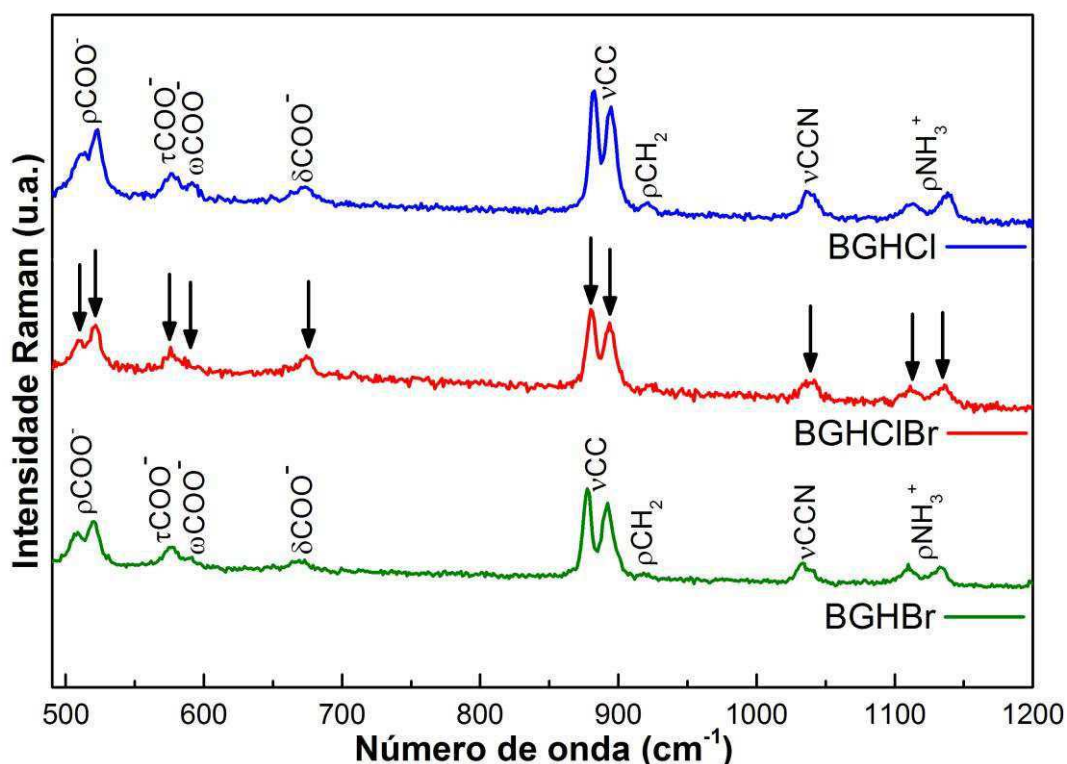


Figura 27 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de 490 a 1200 cm^{-1} à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.

De acordo com a literatura, as bandas em torno de 508-523 (duplete), 577, 592 e 672 cm^{-1} foram atribuídas ao grupo funcional COO^- e representam *rocking*, *twisting*, *wagging* e *scissoring*, respectivamente. O duplete em 876-895 cm^{-1} e a banda em 1037 cm^{-1} estão

associadas ao *stretching* de CCN. Uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 920 cm^{-1} corresponde ao *rocking* de CH_2 . Por fim, o duplete em $1110\text{--}1138\text{ cm}^{-1}$ caracteriza *rocking* de NH_3^+ .

4.2.4.3 Região de $1200\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$

Assim como na região discutida anteriormente, na região espectral que se encontra no intervalo de $1200\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ não há mudanças significativas entre os espectros das três amostras por estes cristais apresentarem os mesmos grupos funcionais. Na Figura 28 são apresentados os espectros de espalhamento Raman neste intervalo espectral à temperatura ambiente, o qual mostra as atribuições de todas as bandas e as setas pretas indicam que o cristal de BGHCIBr também possui as mesmas bandas dos outros dois cristais.

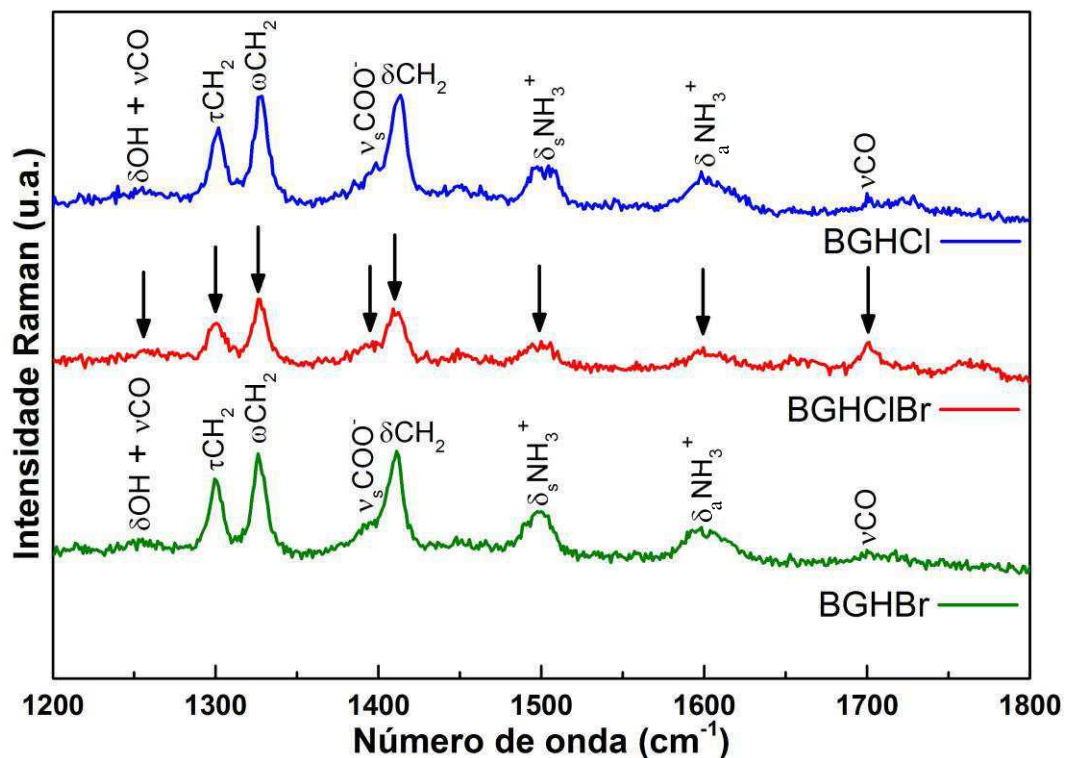


Figura 28 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl, BGHBr e BGHCIBr no intervalo espectral de $1200\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.

Conforme os resultados apresentados na literatura, as bandas em torno de 1300 e 1327 cm^{-1} foram atribuídas ao grupo funcional CH_2 e representam *twisting*, *wagging*, respectivamente. A banda em 1411 cm^{-1} está associada ao *stretching* simétrico de COO^- . As bandas em aproximadamente 1498 e 1598 cm^{-1} correspondem ao *scissoring* simétrico de

NH_3^+ . A última banda observada neste espectro em torno de 1710 cm^{-1} caracteriza *stretching* simétrico de NH_3^+ . Não encontramos atribuição satisfatória para uma banda em 1776 cm^{-1} que é observada apenas no cristal de BGHClBr .

4.2.4.4 Região de $2800\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$

Os espectros de espalhamento Raman que compõem o intervalo espectral de $2800\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente dos três cristais sintetizados, são mostrados na Figura 29. Pode-se observar também a associação das bandas, bem como as setas pretas indicando que o novo cristal possui vibrações semelhante aos outros dois cristais sintetizados.

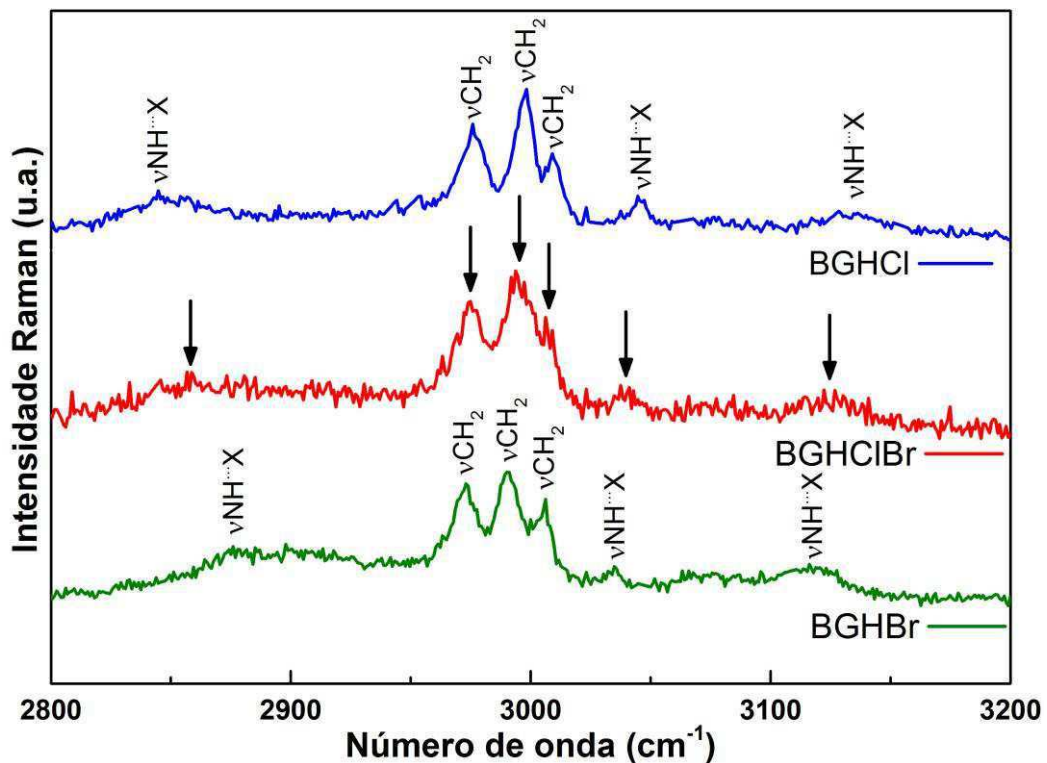


Figura 29 – Espectros Raman dos cristais de BGHCl , BGHBr e BGHClBr no intervalo espectral de $2800\text{ a }3200\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente juntamente com a atribuição das bandas observadas.

De acordo com a literatura, as bandas em torno de $2848\text{ a }2887$, $3036\text{ a }3046$ e de $3121\text{ a }3131\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas ao grupo funcional $\text{NH}\cdots\text{X}$ e representam *stretching*. Por fim, o tripleto na faixa espectral de $2973\text{--}3008\text{ cm}^{-1}$ foi atribuído ao *stretching* de CH_2 .

Assim como foi observado no espectro FTIR, nos espectros Raman é possível se observa mais claramente os casos de *down shift* e *up shift* relativos às bandas associadas ao *stretching* do $\text{N-H}\cdots\text{X}$ (Figura 29). Evidentemente, a explicação para este comportamento é a

mesma já exposta na seção de resultados e discussão das medidas de FTIR. Finalmente para esta região espectral, não há diferença significativa na posição das bandas que são atribuídas às vibrações do grupo funcional CH₂.

A Tabela 6 apresenta a atribuição e a comparação entre as principais bandas do espectro Raman dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr. Todas as atribuições foram realizadas baseando-se nos dados da literatura^{23; 28}, tendo em vista que estes cristais possuem sistema molecular semelhante.

Tabela 6 – Número de onda e atribuições das principais bandas observadas no espectro Raman dos cristais de BGHCl, BGHClBr e BGHBr.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			ATRIBUIÇÃO
BGHCl	BGHClBr	BGHBr	
69	66	57	Modos de rede
78	74	67	
105	95	87	
113	109	101	
143	140	134	
173	165	157	
197	195	193	
209	-	211	
511	510	509	ρCOO ⁻
523	522	521	
576	576	576	τCOO ⁻
591	591	591	ωCOO ⁻
674	673	672	δCOOH + δCOO ⁻
881	880	878	νCC
894	893	892	
922	924	918	ρCH ₂
1038	1038	1037	νCCN
1113	1111	1109	ρNH ₃ ⁺
1138	1136	1133	

1257	1258	1257	$\delta\text{OH} + \nu\text{CO}$ (COOH)
1301	1300	1300	τCH_2
1327	1327	1326	ωCH_2
1398	1396	1396	$\nu_s\text{COO}^-$
1413	1411	1411	δCH_2
1501	1499	1498	$\delta_s\text{NH}_3^+$
1601	1601	1600	$\delta_a\text{NH}_3^+$
1700	1701	1700	$\nu\text{C}=\text{O}$ (COOH)
2845	2858	2876	$\nu\text{NH}\cdots\text{X}$
2976	2975	2974	νCH_2
2998	2995	2990	νCH_2
3009	3007	3006	νCH_2
3046	3040	3035	$\nu\text{NH}\cdots\text{X}$
3135	3126	3116	$\nu\text{NH}\cdots\text{X}$

Assim como nas atribuições realizadas para as bandas apresentadas no espectro de FTIR, as atribuições para os espectros Raman comprovam que existem duas diferentes moléculas de glicina presente nas amostras. Uma delas na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a outra na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$).

4.2.5 Calorimetria exploratoria diferencial (DSC)

Utilizando a técnica DSC foi possível obter a estabilidade térmica das amostras sintetizadas. As curvas de DSC dos cristais sintetizados são apresentadas na Figura 30.

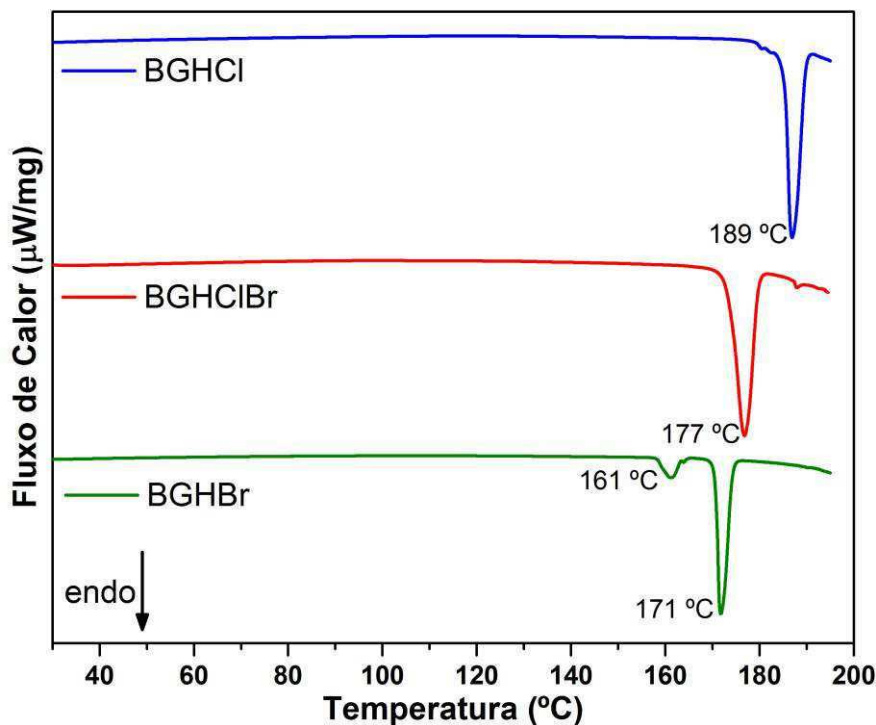


Figura 30 – Curvas de DSC para os cristais de BGHCl, BGHBr e BGHClBr.

A curva de DSC do cristal de BGHCl apresenta apenas um intenso pico endotérmico com temperatura de aproximadamente 189 °C relativo ao processo de fusão da amostra. Este valor se encontra em conformidade com o relatado na literatura²⁶ a qual os autores indicam o mesmo evento em 188,5°C obtido em uma curva de análise térmica diferencial (DTA). Nas curvas do cristal de BGHBr observa-se dois eventos endotérmicos, o primeiro deles na temperatura de aproximadamente 161 °C que pode estar relacionado à transição estrutural ou perda de massa que pode ser confirmado pela análise termogravimétrica. O segundo evento na temperatura de aproximadamente 171 °C é atribuído à fusão da amostra e está em concordância com o valor de 168,5°C que foi reportado na literatura¹¹.

A curva de DSC do cristal de BGHClBr indica apenas um evento endotérmico na temperatura de aproximadamente 177 °C que é atribuído ao seu ponto de fusão. Este evento ocorre em temperatura intermediária aos picos referente a fusão dos cristais de BGHBr e o de BGHCl, sugerindo a formação do novo material que foi confirmada pelas análises difração de raios X e espectroscopia Raman.

Outro fato importante é que a estabilidade térmica dos cristais aumenta com o aumento da concentração de ions Cl⁻. Sugerimos que esta maior estabilidade térmica está diretamente ligada à força das ligações de hidrogênio. Como praticamente todas as distâncias entre X e Y das ligações do tipo X-H...Y são menores nos cristais de BGHCl que nos cristais de BGHBr, conseqüentemente serão mais fortes acarretando uma maior estabilidade térmica

do material. Este resultado reforça o que foi obtido na espectroscopia Raman, que indicou o enfraquecimento das interações intermoleculares com o aumento da concentração de íons Br^- .

4.2.6 Difração de raios X em função da temperatura

As análises de difração de raios X em função da temperatura foram realizadas com o intuito de se observar possíveis mudanças na estrutura dos cristais devido aos eventos observados nas análises de DSC. A alteração do padrão de difração indicará se há formação de uma nova fase cristalina. As análises foram realizadas no intervalo de temperatura de 30°C a 170°C.

A Figura 31 apresenta os padrões de difração do cristal de BGHCl em função da temperatura. Observa-se que não há mudanças nos difratogramas até a temperatura de 140 °C. Na temperatura de 150 °C nota-se uma diminuição das intensidades observadas. Em 160 °C há uma mudança brusca no padrão de difração, o qual quase não apresenta indícios de picos de difração, e na temperatura de 170 °C não há nenhum pico de difração, caracterizando a perda da cristalinidade do material e fusão em torno desta temperatura.

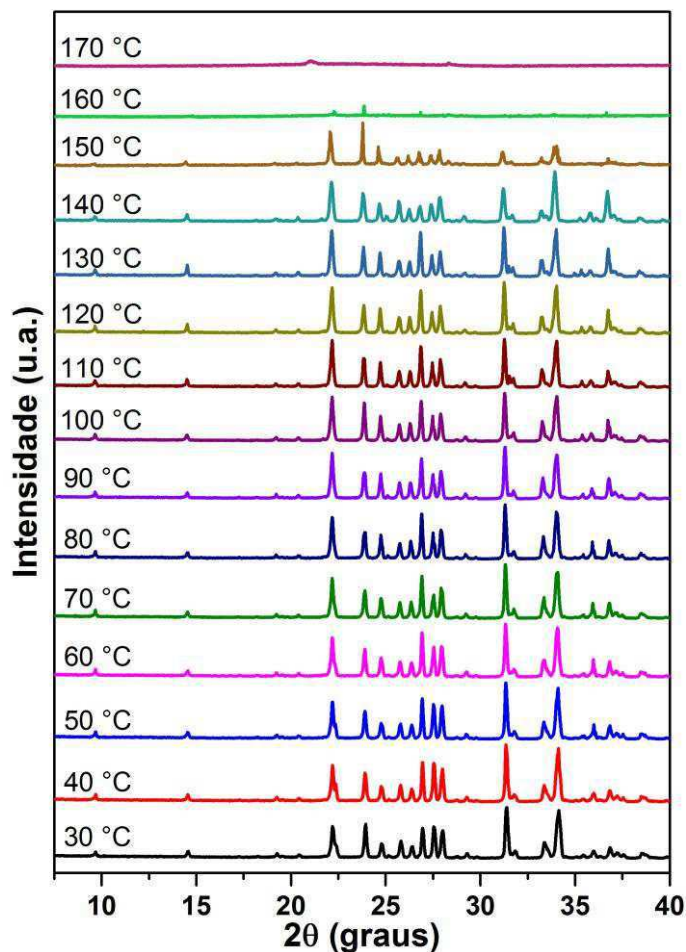


Figura 31 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHCl no intervalo de temperatura de 30 a 170 °C.

Os padrões de difração do cristal de BGHBr em função da temperatura são apresentados na Figura 32. Observa-se que não há mudanças nos difratogramas até a temperatura de 150 °C. Na temperatura de 160 °C há formação de novos picos de difração que são indicados pelas setas pretas, isto implica no início de formação de uma nova fase. Mas como também ainda há picos característicos do difratograma do cristal de BGHBr em temperatura ambiente, isto caracteriza uma mistura de fases nesta temperatura. Realizou-se uma comparação do difratograma obtido na temperatura de 160 °C com o difratograma das fases de glicina pura, bem como com as fases de glicina com halogênios para que se identificasse a nova fase cristalina. Não houve nenhuma semelhança dos picos entre os padrões de difração das fases analisadas. Isto indica a formação de uma fase ainda não relatada na literatura, e sugerimos que seja a fase de brometo de tris-glicina. Para a temperatura de 170 °C não se observa picos de difração, caracterizando a fusão do material em torno desta temperatura. Estes resultados estão em conformidade com o que foram observados na curva de DSC a qual indicou uma possível transição de fase na temperatura de 161°C.

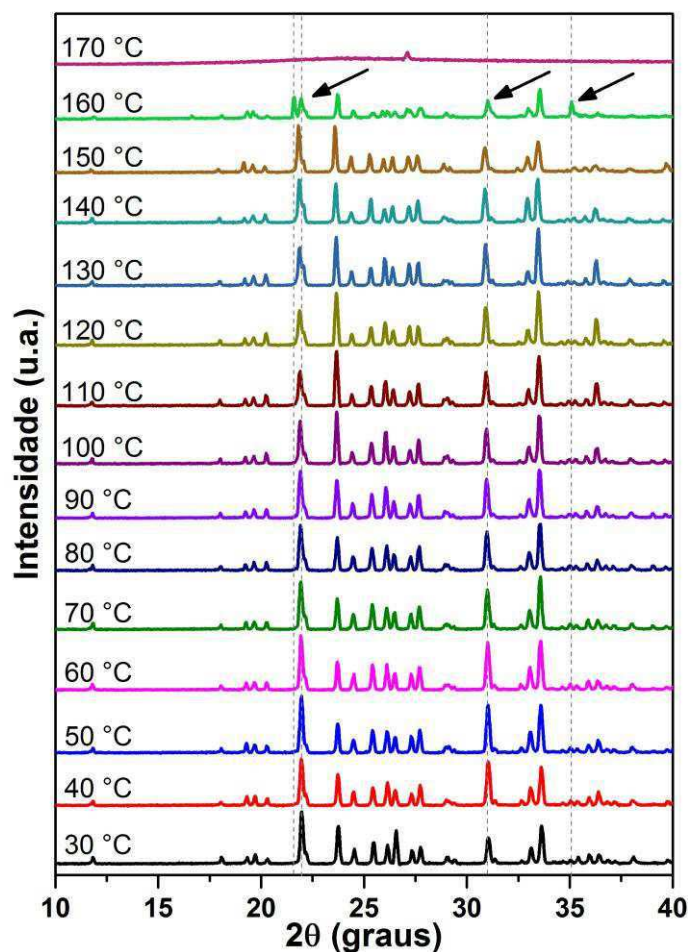


Figura 32 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHBr no intervalo de temperatura de 30 a 170 °C.

Na Figura 33 são mostrados os padrões de difração do cristal de BGHClBr em função da temperatura. Nenhuma mudança é verificada até a temperatura de 140 °C. Em 150 °C nota-se uma considerável diminuição das intensidades observadas, e na temperatura de em 160 °C não se constata nenhum pico de difração, indicando a perda da cristalinidade e fusão da amostra.

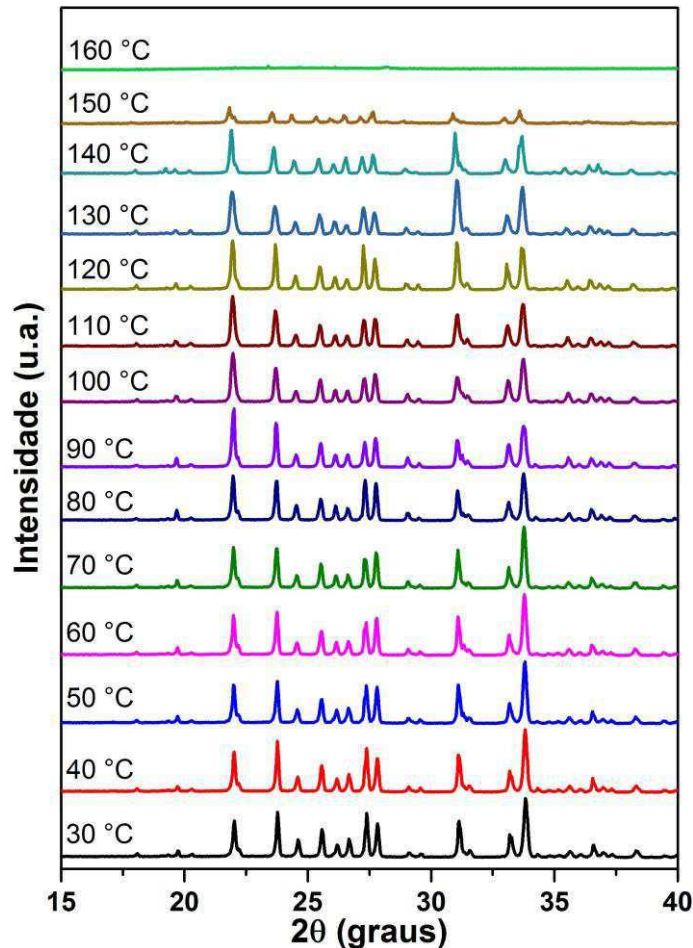


Figura 33 – Padrão de difração de raios X do cristal de BGHClBr no intervalo de temperatura de 30 a 160 °C.

Os dados de DRX em função da temperatura foram tratados pelo refinamento de estrutura utilizando o método de Rietveld para que se observasse a variação nos parâmetros de rede conforme o aumento de temperatura. A Figura 34 apresenta o valor dos parâmetros de rede a , b e c e do volume dos cristais de BGHBr, BGHClBr e BGHCl de 30 °C até 100 °C.

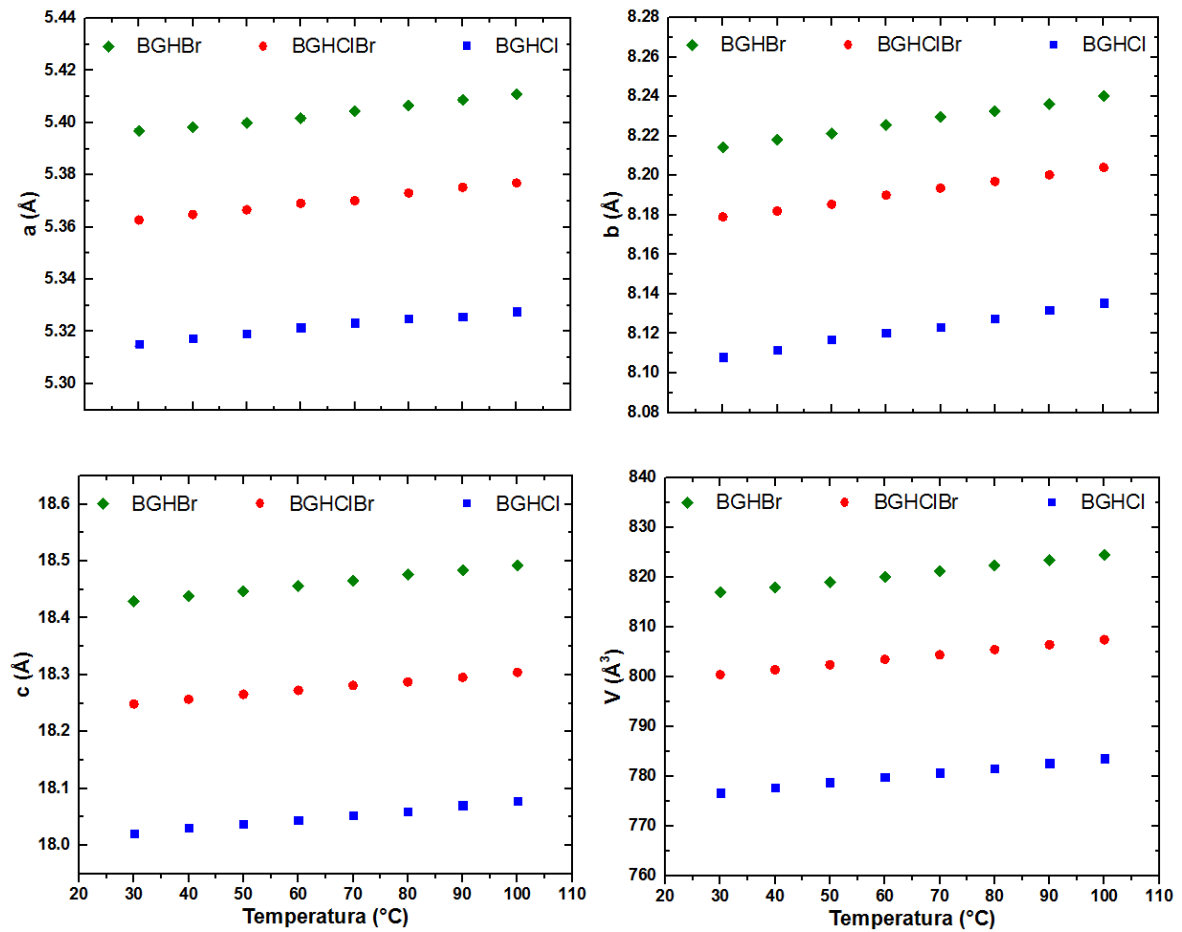


Figura 34 – Parâmetros de rede *a*, *b* e *c* e o volume dos cristais de BGHBr, BGHClBr e BGHCl em função da temperatura.

Devido ao efeito da dilatação todos os parâmetros de rede aumentam e consequentemente o volume também aumenta. Além disto, este efeito é mais notável no parâmetro de rede *c* que teve uma variação média de $\Delta c = 0,058 \text{ \AA}$ entre as amostras. Os parâmetros de rede *a* e *b* variaram em média $\Delta a = 0,012 \text{ \AA}$ e $\Delta b = 0,024 \text{ \AA}$ e a variação média observada no volume é de $\Delta V = 7,14 \text{ \AA}^3$.

4.2.7 Coeficiente de expansão térmica

Por meio da variação nos parâmetros de rede estimamos o coeficiente de expansão térmica nas três direções cristalográficas correspondentes. As Figuras 35, 36 e 37 apresentam os coeficientes de expansão térmica nas três direções cristalográficas para os cristais de BGHBr, BGHCl e BGHClBr, respectivamente.

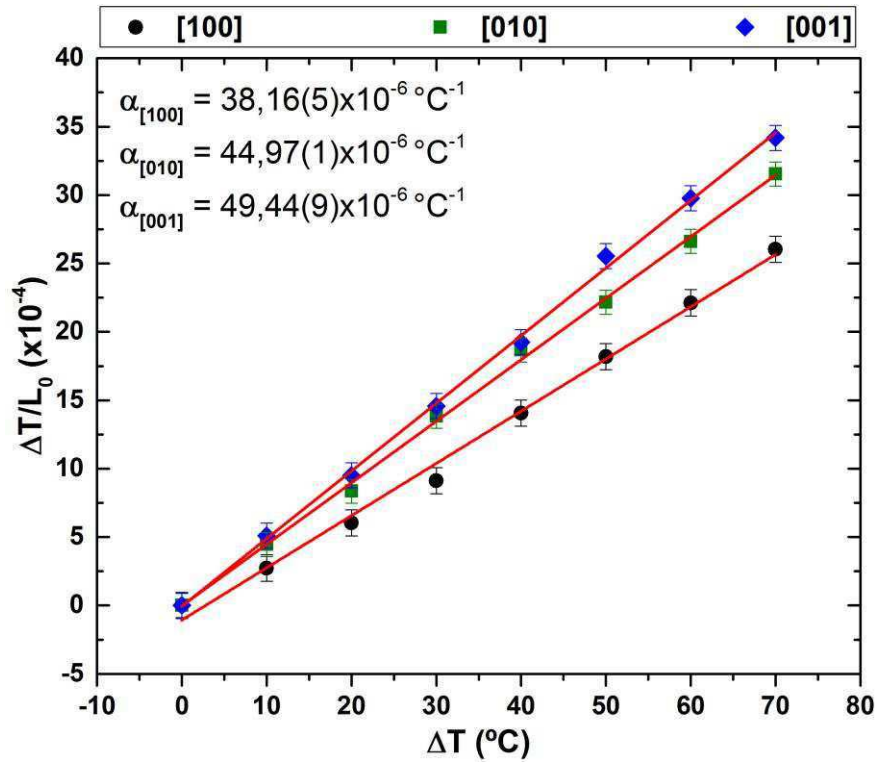


Figura 35 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHBr.

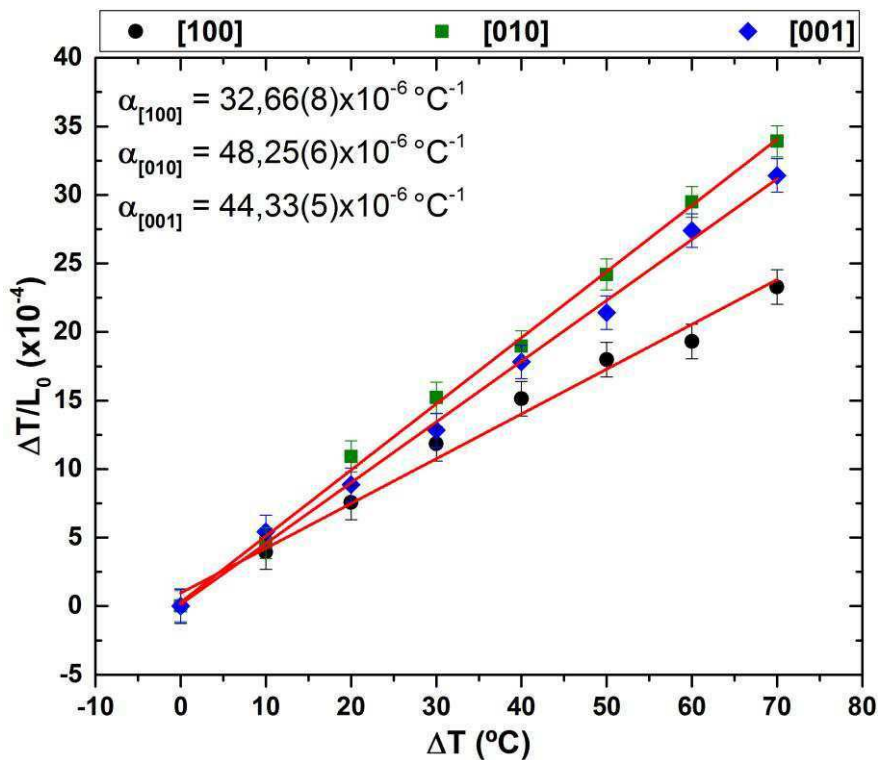


Figura 36 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHCl.

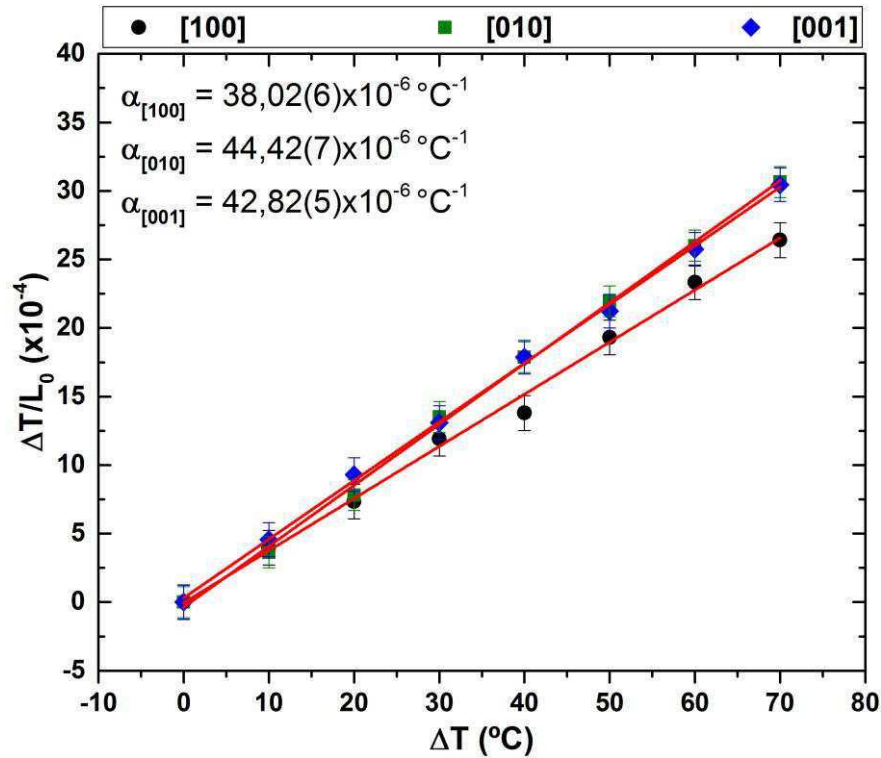


Figura 37 – Coeficientes de expansão térmica do cristal de BGHCIBr.

Os valores dos coeficientes observados são: $\alpha_{[100]} = 38,16(5) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 44,97(1) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[001]} = 49,44(9) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o cristal de BGHBr; $\alpha_{[100]} = 32,66(8) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 48,25(6) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[001]} = 44,33(5) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o cristal de BGHCl e $\alpha_{[100]} = 38,02(6) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 44,42(7) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[001]} = 42,82(5) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o cristal de BGHCIBr. Os coeficientes obtidos para os três cristais indicam que a expansão térmica é anisotrópica, ou seja, o calor se propaga diferentemente nas direções cristalográficas.

5 CONCLUSÃO

O método de evaporação lenta do solvente se mostrou eficiente para crescer os cristais de brometo de bis-glicina (BGHBr), cloreto de bis-glicina (BGHCl) e clorobrometo de bis-glicina (BGHClBr), os quais foram obtidos com tempo médio de 7-8 semanas.

Por meio das análises de XRF foi possível confirmar que os íons Cl^- e Br^- entraram na estrutura do cristal de BGHClBr em concentrações praticamente iguais, indicando a formação de um novo material.

As análises de XRD à temperatura ambiente em conjunto com o refinamento de estruturas pelo Método de Rietveld comprovaram que os cristais sintetizados são isomorfos estruturais. O deslocamentos nos picos de difração indicam a formação do novo cristal de BGHClBr.

As atribuições para as bandas apresentadas no espectro FTIR e Raman elucidaram a existência das duas diferentes moléculas de glicina presente nos cristais. Uma delas está na forma dipolar ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) e a outra na forma catiônica ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$). Além disto, pode se notar a semelhança entre os espectros das amostras de BGHCl, BGHClBr e BGHBr que possuem os mesmo grupos funcionais, indicando também o isomorfismo estrutural. Os modos de rede observados nos espectros Raman mostraram que há deslocamento de bandas entre os três cristais. Desta forma, estes resultados estão em concordância com as análises de DRX confirmando o desenvolvimento de um novo material.

A estabilidade térmica entre os cristais aumenta com o aumento da concentração de íons cloreto. Esta estabilidade pode está relacionada às ligações de hidrogênio nos materiais, e como as distâncias entre X e Y das ligações do tipo $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ são menores nos cristais de BGHCl que nos cristais de BGHBr, por isto são mais fortes.

Aliada a estabilidade térmica, os cristais de BGHCl e de BGHBr já têm sua eficiência no processo de geração do segundo harmônico comprovada, e tendo em vista que novo cristal desenvolvido nesta pesquisa é isomorfo estrutural destes sais, estes materiais são promissores para aplicação na óptica não-linear.

Para o cristal de BGHBr, evidenciamos que em torno de 160 °C há formação de uma nova fase estrutural, a qual sugerimos que seja a fase de brometo de tris-glicina. Os outros dois cristais, BGHCl e BGHClBr, exibiram apenas a amorfização com o aumento da temperatura indicadas pela ausência de picos de difração. Os três cristais possuem expansão térmica anisotrópica, portanto o calor se propaga diferentemente em todas as direções cristalográficas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Entre as perspectivas futuras estão:

- Caracterizar os cristais por TG, DTA e Espectroscopia Raman em função da temperatura para elucidar melhor uma possível transição de fase;
- Realizar análises de Difração de raios X e Espectroscopia Raman em função da pressão para estudar o efeito da pressão no material.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. 1960.
- 2 ROJAS, G. **Polarização eletrotérmica de vidros e fibras ópticas. 2005. 247 f. 2005.** Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica-PUC, Rio de Janeiro
- 3 ZÍLIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações.** Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- 4 BOYD, R. W. **Nonlinear optics.** Academic press, 2003.
- 5 FRANKEN, P. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.
- 6 SCHEEL, H. J. Historical aspects of crystal growth technology. **Journal of Crystal Growth**, v. 211, n. 1, p. 1-12, 2000.
- 7 JIANG, M. H.; FANG, Q. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. **Advanced Materials**, v. 11, n. 13, p. 1147-1151, 1999.
- 8 DE ALMEIDA, J. Determinação dos Coeficientes Piezelétricos do Cristal L Arginina Hidroclorídrica Monohidratada por Difração Múltipla de Raios X usando uma Fonte de Radiação Síncrotron. **Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física da**, 2003.
- 9 FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Salts of amino acids: crystallization, structure and properties.** Springer, 2014.
- 10 DE MENEZES, A. Difração Múltipla de Raios X no Estudo das Propriedades Estruturais da L Histidina Hidroclorídrica Monohidratada. **Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin**, 2006.
- 11 SAMPTHKRISHNAN, S. et al. Growth and characterization of new non linear optical Bis-Glycine Hydro Bromide (BGHB) single crystal. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 11, n. 06, p. 597, 2012.
- 12 FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. Difficulties in the growth and characterization of non-linear optical materials: a case study of salts of amino acids. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 15, p. 2284-2290, 2010.
- 13 KRISHNAKUMAR, V.; SIVAKUMAR, S.; NAGALAKSHMI, R. Investigations on the physicochemical properties of the nonlinear optical crystal for blue green laser

- generation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 1, p. 119-124, 2008.
- ¹⁴ ITTYACHAN, R. et al. Growth and characterization of semiorganic non-linear optical LHB single crystal. **Materials chemistry and physics**, v. 93, n. 2, p. 272-276, 2005.
- ¹⁵ MOOLYA, B. N.; DHARMAPRAKSH, S. Growth and characterization of nonlinear optical diglycinehydrobromide single crystals. **Materials Letters**, v. 61, n. 17, p. 3559-3562, 2007.
- ¹⁶ SUREKHA, R.; SAGAYARAJ, P.; AMBUJAM, K. Third order nonlinear optical, luminescence and electrical properties of bis glycine hydrobromide single crystals. **Optical Materials**, v. 36, n. 5, p. 945-949, 2014.
- ¹⁷ FLECK, M. Compounds of glycine with halogen or metal halogenides: review and comparison. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 223, n. 3/2008, p. 222-232, 2008.
- ¹⁸ PETROSYAN, A. M. Second harmonic generation in centrosymmetric crystal. Comment on the paper by K. Udaya Lakshmi et al., J. Cryst. Growth 311 (2009) 2484–2489. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 20, p. 4538, 2009.
- ¹⁹ BARNEY, E. P. **The crystal structure of diglycine hydrobromide**. 1947. Massachusetts Institute of Technology.
- ²⁰ NATARAJAN, S.; ZANGRANDO, E. **Crystal structure of bisglycine hydrobromide—A reinvestigation**. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences: Springer, 1992. 483-487 p.
- ²¹ PANDURANGAN, K.; SURESH, S. Synthesis, growth, and characterization of bisglycine hydrobromide single crystal. **Journal of Materials**, v. 2014, 2014.
- ²² SUREKHA, R. et al. Synthesis, optical, dielectric, thermal and mechanical properties of a nonlinear optical amino acid crystal: Bis-glycine hydrobromide. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 125, n. 3, p. 934-938, 2014.
- ²³ BALASUBRAMANYAM, K. **Raman spectra of addition compounds of glycine (diglycine hydrochloride, diglycine hydrobromide and diglycine nitrate)**. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A: Springer, 1961. 105-112 p.
- ²⁴ KHANNA, R.; HORAK, M.; LIPPINCOTT, E. Infrared studies on glycine and its addition compounds. **Spectrochimica Acta**, v. 22, n. 10, p. 1759-1771, 1966.

- 25 SKOOG, D. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. **Skoog, DA**, p. 0-50,
- 26 AMBUJAM, K. et al. Growth and characterization of gel grown single crystals of bis-glycine hydrogen chloride (BGHC). **Optical Materials**, v. 29, n. 6, p. 657-662, 2007.
- 27 AMBUJAM, K. et al. Growth and characterization of a novel NLO crystal bis-glycine hydrogen chloride (BGHC). **Journal of crystal growth**, v. 286, n. 2, p. 440-444, 2006.
- 28 BARAN, J.; BARNES, A. J.; RATAJCZAK, H. The polarized IR and Raman spectra of the diglycine hydrochloride crystal. **Journal of Molecular Structure**, v. 1009, p. 55-68, 2012.
- 29 HAHN, T.; BUERGER, M. The crystal structure of diglycine hydrochloride, 2 (C 2 H 5 O 2 N). HCl. **Z Kristallogr**, v. 108, p. 419-453, 1957.
- 30 MOOLYA, B. N.; DARMAPRAKASH, S. Nonlinear optical diglycine hydrochloride: Synthesis, crystal growth and structural characteristics. **Journal of crystal growth**, v. 293, n. 1, p. 86-92, 2006.
- 31 NATARAJAN, S. et al. Reinvestigation of the crystal structure of diglycine hydrochloride. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 198, n. 1-4, p. 265-270, 1992.
- 32 RANI, J. et al. Growth and characterization of semiorganic nonlinear optical LHHCl-LHB mixed crystals. **Archiv Appl Sci Res**, v. 5, n. 2, p. 213-221, 2013.
- 33 LAUDISE, R. A. **The growth of single crystals**. Prentice Hall, 1970.
- 34 MYERSON, A. **Handbook of industrial crystallization**. Butterworth-Heinemann, 2002.
- 35 CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Grupo Gen-LTC, 2000.
- 36 BENZ, K.-W.; NEUMANN, W. **Introduction to crystal growth and characterization**. John Wiley & Sons, 2014.
- 37 CHAUHAN, C. K. Growth and characterization of Struvite and related crystals. 2012.
- 38 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Wiley New York, 2007.

- 39 PAMPLIN, B. R. **Crystal growth**. Pergamon, 1980.
- 40 BHAT, H. **Introduction to Crystal Growth: Principles and Practice**. CRC Press, 2014.
- 41 SHEN, Y.-R. **Principles of nonlinear optics**. 1984.
- 42 ANBAZHAGAN, G.; JOSEPH, P.; SHANKAR, G. Optical reflectance, optical refractive index and optical conductivity measurements of nonlinear optics for L-aspartic acid nickel chloride single crystal. **Optics Communications**, v. 291, p. 304-308, 2013.
- 43 GUPTA, M. K.; SINHA, N.; KUMAR, B. Growth and characterization of new semi-organic l-proline strontium chloride monohydrate single crystals. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 1, p. 63-67, 2011.
- 44 BABU, D. R. et al. Growth aspects of semi-organic nonlinear optical L-arginine tetrafluoroborate single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 250, n. 1, p. 157-161, 2003.
- 45 BRANDENBURG, K. DIAMOND (Release 3.2 c). **Crystal Impact GbR, Bonn**, 2002.
- 46 BECKHOFF, B. et al. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Springer Science & Business Media, 2007.
- 47 PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer, 2009.
- 48 DA SILVA LIMA, R.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-X: fascinação, medo e ciência. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.
- 49 RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. **Science**, p. 227-231, 1896.
- 50 ZUCKERMAN, H. **Scientific elite: Nobel laureates in the United States**. Transaction Publishers, 1977.
- 51 MOULD, R. Roentgen and the discovery of X-rays. **The British journal of radiology**, v. 68, n. 815, p. 1145-1176, 1995.
- 52 SANTIN FILHO, O. Hundred years of X-ray discovery: a brief historical account. 1895-1995. **Quimica Nova**, v. 18, n. 6, p. 574-583, 1995.

- 53 CULLITY, B. D. SR Stock Elements of X-ray diffraction. **Prentice-Hall, Inc**, 2001.
- 54 HOLLER, F. J. et al. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.
- 55 DOS SANTOS, A. O. Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo. 2006.
- 56 BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, n. 605, p. 428-438, 1913.
- 57 YOUNG, R. The Rietveld Method, IUCr. **Monographs on Crystallography, Oxford University Press, Oxford**, 1993.
- 58 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 59 VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 6, p. 731-738, 2011.
- 60 VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- 61 ADAMS, F.; JANSSENS, K.; SNIGIREV, A. Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, n. 5, p. 319-331, 1998.
- 62 BROUWER, P. Theory of XRF. **Almelo, Netherlands: PANalytical BV**, 2006.
- 63 VAN GRIEKEN, R.; INJUK, J. Current applications of XRF and micro-XRF techniques in environmental and industrial fields. **Industrial and environmental applications of nuclear analytical techniques**, p. 29, 1999.
- 64 SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.
- 65 RAYLEIGH, J. W. S. B. **On the scattering of light by small particles**. 1871.
- 66 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.

- 67 SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923.
- 68 LONG, D. **Raman Spectrometry**: London: McGraw-Hill International Book Company 1977.
- 69 FAÇANHA FILHO, P. D. F. **Estudo de espalhamento Raman em cristais de L-leucina submetidos a altas temperaturas e a altas pressões**. 2007.
- 70 SILVA, J. H. D. **Propriedades vibracionais de cristais de L-valina a altas temperaturas e a altas pressões**. 2007.
- 71 LARKIN, P. **Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation**. Elsevier, 2011.
- 72 FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. **Principles and practice of analytical chemistry**. Blackie academic & professional, 1995.
- 73 ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Elements of physical chemistry**. Oxford University Press, 2017.
- 74 STUART, B. **Infrared spectroscopy**. Wiley Online Library, 2005.
- 75 COLTHUP, N. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. Elsevier, 2012.
- 76 GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. John Wiley & Sons, 2007.
- 77 IONASHIRO, M. Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. **São Paulo: Giz**, v. 1, p. 80, 2005.
- 78 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. **São Paulo: Editora**, p. 113-115, 2002.
- 79 JAIN, A.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of melting points of organic compounds-II. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 95, n. 12, p. 2562-2618, 2006.
- 80 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico**, 1994.