



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



JESSICA ANDREZA OLIVEIRA RODRIGUES

**ESTUDO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DO CRISTAL TRIS (GLICINATO) DE
CROMO (III) MONOHIDRATADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Imperatriz - MA

2018

JESSICA ANDREZA OLIVEIRA RODRIGUES

**ESTUDO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DO CRISTAL TRIS (GLICINATO) DE
CROMO (III) MONOHIDRATADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

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

Área de concentração: Síntese e Caracterização de Cristais Orgânicos e Inorgânicos.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

Imperatriz - MA

2018

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

Oliveira Rodrigues, Jéssica Andreza.

Estudo estrutural e vibracional do cristal Tris glicinato cromo III monohidratado em função da temperatura / Jéssica Andreza Oliveira Rodrigues. - 2018.
109 f.

Coorientador(a): Alan Silva de Menezes.

Orientador(a): Adenilson Oliveira dos Santos.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2018.

1. Caracterização. 2. Cristais semiorgânicos. 3. Glicina com cromo. 4. Síntese. I. Oliveira dos Santos, Adenilson. II. Silva de Menezes, Alan. III. Título.

JESSICA ANDREZA OLIVEIRA RODRIGUES

**ESTUDO ESTRUTURAL E VIBRACIONAL DO CRISTAL TRIS (GLICINATO)
DE CROMO (III) MONOHIDRATADO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

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: Síntese e Caracterização de Cristais Orgânicos e Inorgânicos.

Imperatriz, 29 de novembro de 2018.

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

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Universidade Federal do Ceará – UFC

*À minha família e amigos, em especial aos meus
pais, Rosanne e Célio Rodrigues.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que vem realizando em minha vida.

À minha família, em especial aos meus amados pais, Rosanne e Célio Rodrigues, por estarem sempre ao meu lado, me incentivando e acreditando nos meus sonhos independentemente de qualquer coisa. São sem dúvida o meu exemplo de força e dedicação. Se me tornei o que sou hoje é por mérito de vocês, pois são os melhores pais do mundo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pela oportunidade, confiança, orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Alan Silva de Menezes por toda a atenção, dedicação e apoio prestado na execução desse trabalho.

Meu muito obrigado a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da UFMA pelos ensinamentos dentro e fora da sala de aula.

À minha turma do PPGCM 2017.1, pelo companheirismo e amizade. E todos os demais mestrandos... vocês são pessoas mais que especiais.

A CAPES pela concessão da bolsa.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.
(Charles Chaplin)

RESUMO

Aminoácidos complexados com metais de transição têm atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores pelo fato de apresentarem ampla faixa de transparência na região do espectro visível, elevada estabilidade térmica, alta resistência mecânica, facilidade de crescimento e baixo custo de produção. Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado ($\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{O}$). Esse cristal foi crescido pela técnica de evaporação lenta do solvente, por um período médio de 4 semanas e caracterizado pelas técnicas de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Segundo as medidas da Espectroscopia UV-Vis a ligação metal-aminoácido é mais favorável quando o aminoácido se encontra na sua forma aniônica, ou seja, em meio a pH básico. A análise de DRX juntamente com o método *Rietveld* confirmaram que a amostra se cristalizou na estrutura monoclinica de grupo espacial $\text{P2}_1/\text{C}$, $Z = 4$, com os parâmetros de rede $a = 6,2601 (5) \text{ \AA}$, $b = 14,6455 (1) \text{ \AA}$, $c = 12,273 (1)$, $\beta = 100,411 (8)^\circ$ e $V = 1106,74 (6) \text{ \AA}^3$. A partir dos resultados da Espectroscopia Raman e FTIR foi possível a atribuição dos prováveis modos normais de vibração do cristal, inclusive os modos que comprovam a ocorrência da complexação. A partir da análise da curva TG, observou-se a presença de quatro eventos endotérmicos de perda de massa da amostra; o primeiro evento está compreendido entre 348,29 e 367,11 K, o segundo entre 578,50 e 587,31 K, o terceiro evento está entre e o 594,84 e 606,12 e o último entre 660,89 e 671,77 K. O primeiro evento está relacionado com a perda da água de hidratação, enquanto os demais referem-se a decomposição da glicina. A curva DTA corrobora com a curva TG, mostrando respectivamente picos em 361,39; 584,68, 599,01 e 666,26 K, que também indicam perdas de massas graduais e significativas do material, ou seja, a decomposição do cristal. O resultado DSC reafirma a perda de água no material próximo de 370 K. A partir do DRX em altas temperaturas observou-se o desaparecimento de alguns picos e o surgimento de outros. Os padrões medidos até 363 K exibem a fase monoclinica, mas a partir de 363 K ocorre alterações no padrão de difração medido, indicando o início da transformação de fase, que se completa em 393 K. Outro fato observado foi a higroscopicidade, após um período de 12h o material havia absorvido a água perdida, mostrando que a decorrente transformação é reversível. Com os resultados da espectroscopia Raman em função da temperatura foi possível observar todas as mudanças sofridas no material devido a transformação de fase, inclusive o desaparecimento da banda

referente à molécula da água. As medidas de DRX e Raman em baixa temperatura não mostram mudanças que caracterize uma transformação de fase, mostrando portanto, que o material permanece com mesma estrutura quando submetido à baixas temperaturas.

Palavras-chave: Glicina com cromo; Cristais semiorgânicos, Síntese; Caracterização.

ABSTRACT

Amino acids complexed with transition metals have increasingly attracted the interest of researchers because they have a wide range of transparency in the region of the visible spectrum, high thermal stability, high mechanical strength, ease of growth and low production cost. In this work we present the synthesis and characterization of the Tris (glycinate) chromium (III) monohydrate crystal ($\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{O}$). This crystal was grown by technique of slow evaporation of the solvent, for an average period of 4 weeks and characterized by X-ray Diffraction (XRD), UV-Vis Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. According to measurements UV-Vis spectroscopy the metal-amino acid bond is more favorable when the amino acid is in its anionic form, that is, in basic pH. The XRD analysis together with the Rietveld method confirmed that the sample crystallized in the space group monoclinic structure $\text{P}2_1/\text{C}$, $Z = 4$, lattice parameters $a = 6.2601 (5) \text{ \AA}$, $b = 14.6455 (1) \text{ \AA}$, $c = 12.273 (1)$, $\beta = 100.411 (8)^\circ$ and $V = 1106.74 (6) \text{ \AA}^3$. From the results of Raman Spectroscopy and FTIR, it was possible to assign the probable normal modes of crystal vibration, including the modes that prove the occurrence of complexation. From the analysis of the TG curve, we observed the presence of four endothermic events of loss of mass of the sample; the first event is between 348.29 and 367.11 K, the second between 578.50 and 587.31, the third event between 594.84 and 606.12 and the last between 660.89 and 671.77 K. The first event is related to the loss of hydration water, while the others relate the decomposition of glycine. The DTA curve corroborates with the TG curve, respectively showing peaks at 361.39, 584.68, 599.01 e 666.26 K, which also indicate gradient and significant mass loss of the material, that is the decomposition of the crystal. The DSC result confirm the loss of water in the material near 370 K. From the DRX at high temperature was observed the disappearance of some peaks and the emergence of others. The standards measured up to 363 K exhibit the monoclinic phase, but from 363 K occur changes in the measured diffraction pattern, indicating the beginning of the phase transformation, which is completed at 393 K. Another fact observed was the hygroscopicity, after a period of 12 hours the material had absorbed the lost water, showing that the resulting transformation is reversible. With the results of Raman Spectroscopy at high temperature was possible to observe all changes in the material due to phase transformation, including the disappearance of the band referring to water molecule. The measurements of XRD and Raman at low temperature do not show

changes that characterize a phase transformation, thus showing that the material remains with the same structure when subjected to low temperatures.

Keywords: Glycine with chromium; Semiorganic crystals; Synthesis; Characterization.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

- ✓ **Rodrigues, J. A. O.**; Shrivastava, N. ; Sharma, S. K. ; Menezes, A. S. ; Sinfronio, F. S. M. ; Silva, F. C. Síntese e propriedades de nanopartículas magnéticas de cobre substituídas por cobalto. In: 57° Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado-RS.
- ✓ **Rodrigues, J. A. O.**; Oliveira Neto, J. G.; Rodrigues, L. S.; Oliveira, J. S.; Menezes, A. S.; Santos, A. O. Propriedades estruturais e térmicas do cristal de Tris (glicinato) de cromo III monohidratado In: III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-PA, 2017, Marabá-PA.
- ✓ Oliveira Neto, J. G.; Rodrigues, L. S.; **Rodrigues, J. A. O.**; Oliveira, J. S.; Santos, A. O. Síntese e caracterização estrutural do cristal L-Treoninato de cobre II In: III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-PA, 2017, Marabá-PA.
- ✓ Rodrigues, L. S.; Sa, M. R.; Oliveira Neto, J. G.; Bezerra, R. D. S.; **Rodrigues, J. A. O.**; Santos, A. O. Estudo estrutural e térmico de cristais de L-valina complexadas com cobre (II) In: III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química-PA, 2017, Marabá-PA.
- ✓ Oliveira Neto, J. G.; Rodrigues, L. S.; **Rodrigues, J. A. O.**; Sousa, F. F.; Oliveira, J. S.; Santos, A. O. Growth and Study by X Ray Diffraction and Raman Spectroscopy of Copper (II) L-Threoninate Crystal. In: XVII Brazilian MRS Meeting, 2018, Natal-RN.
- ✓ Oliveira Neto, J. G.; Rodrigues, L. S.; Rodrigues, J. A. O.; Sousa, F. F.; Oliveira, J. S.; Santos, A. O. Síntese e estudo das propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do cristal L-Treoninato de cobre II. In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu-PR.
- ✓ Rodrigues, J. A. O.; Oliveira Neto, J. G.; Sousa, F. F.; Menezes, A. S.; Santos, A. O. Síntese e caracterização do complexo Tris (glicinato) de cromo III monohidratado In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu-PR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura geral dos aminoácidos.....	19
Figura 2. Aminoácidos de acordo com a polaridade do grupo R.	20
Figura 3. Representação dos aminoácidos na forma catiônica, zwitteriônica e aniônica.	21
Figura 4. Curva de titulação da Glicina.	21
Figura 5. Geometria octaédrica, quadrática plana e tetraédrica respectivamente.	25
Figura 6. Esquema geral para a transformação de fases no processo de cristalização.	27
Figura 7. Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação. .	28
Figura 8. Tipos de nucleação para o crescimento de cristais.	29
Figura 9. Desenho esquemático da técnica de crescimento por evaporação lenta do solvente (a) solução em agitador magnético; (b) solução no interior da estufa.	30
Figura 10. Ondas com interferência construtiva e destrutiva.	32
Figura 11. Esquema da difração de raios X por meio de um cristal.	33
Figura 12. Representação da curva TG/DTG-DTA.....	38
Figura 13. Representação da curva DSC.....	40
Figura 14. Modos de vibração molecular.....	42
Figura 15. Esquema geral representando o espalhamento Rayleigh (a) e Raman (b,c).....	44
Figura 16. Esquema para um espectro Raman mostrando a intensidade Rayleigh, centrada em 0 cm^{-1} , mais forte do que o Raman. O processo Stokes (Raman shift positivo) é mais intenso do que o anti-Stokes (Raman shift negativo).	45
Figura 17. Esquema da síntese do cristal $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	46
Figura 18. Espectrofotômetro Evolution 220 da Termo Scientific.....	47
Figura 19. Difratorômetro D8 Advance da Bruker.	48
Figura 20. DTG 60 da SHIMADZU.	49
Figura 21. DSC 60 da SHIMADZU.	50
Figura 22. Espectrômetro Vertex 70V da Bruker.....	50
Figura 23. Espectrômetro T64000 da HORIBA Jobin-Yvon.....	52
Figura 24. Espectro UV-Vis das soluções do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em diferentes valores de pH.	53
Figura 25. Diferença na coloração da solução em meio básico (pH 8,9) e ácido (pH 2,9) do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	54
Figura 26. Monocristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ sintetizado nesse estudo.	55
Figura 27. Difratorograma de Raios X em temperatura ambiente refinado pelo método de Rietveld para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	56
Figura 28. Morfologia sugerida para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com seus respectivos planos cristalográficos.	58
Figura 29. Molécula do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	58
Figura 30. Célula unitária do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	59
Figura 31. Espectros FTIR do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e do aminoácido Glicina.....	61
Figura 32. Molécula otimizada do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ calculado via DFT com a numeração dos átomos usados no PED.	63
Figura 33. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $70 - 650\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.	64
Figura 34. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $650 - 1000\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.	65
Figura 35. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $1000 - 1800\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.	67
Figura 36. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $2600 - 3500\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.	68

Figura 37. Curvas TG/DTG-DTA do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	73
Figura 38. Curva DSC do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	75
Figura 39. Difractogramas em função da temperatura do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 83 a 303 K.	77
Figura 40. Parâmetros de rede (a, b, c) β e V respectivamente obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura.	78
Figura 41. Coeficientes de dilatação térmica dos eixos (a,b e c).	79
Figura 42. Difractogramas em função da temperatura do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 303 a 473 K.	81
Figura 43. Difractogramas em função da temperatura à vácuo do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 303 a 523 K.	82
Figura 44. Difractogramas em função do tempo do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 0 a 100 min.	83
Figura 45. Parâmetros de rede (a, b, c) β e V respectivamente obtidos através do refinamento pelo método Rietveld em função da temperatura.	84
Figura 46. Coeficientes de dilatação térmica dos eixos (a,b e c).	85
Figura 47. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em baixa temperatura no intervalo de 70 - 650 cm^{-1}	87
Figura 48. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.	88
Figura 49. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 650 - 1000 cm^{-1}	89
Figura 50. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.	89
Figura 51. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 1000 - 1800 cm^{-1}	90
Figura 52. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.	91
Figura 53. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 2600 - 3500 cm^{-1}	92
Figura 54. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.	92
Figura 55. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 70 - 650 cm^{-1}	94
Figura 56. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K.	94
Figura 57. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 650 - 1000 cm^{-1}	95
Figura 58. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K.	96
Figura 59. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 1000 - 1800 cm^{-1}	97
Figura 60. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K.	97
Figura 61. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 2600 - 3500 cm^{-1}	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados	46
Tabela 2. Dados cristalográficos obtidos por refinamento Rietveld do cristal [Cr(C ₂ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O].	57
Tabela 3. Modos vibracionais do espectro FTIR do cristal [Cr(C ₂ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O] em comparação com atribuições reportadas na literatura para sistemas semelhantes. .	62
Tabela 4. Os números de onda calculados, escalados e experimentais (cm ⁻¹) e as atribuições dos espectros Raman do cristal [Cr(C ₂ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O] na região de 70-3600 cm ⁻¹ em temperatura ambiente.....	72
Tabela 5. Parâmetros dos eventos presentes nas curvas TG/DTG-DTA do cristal [Cr(C ₂ H ₄ NO ₂) ₃ .H ₂ O].	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1. Aminoácidos.....	19
2.2. Glicina.....	22
2.3. Cromo (III)	23
2.4. Compostos de coordenação.....	24
2.5. Complexos de glicina com cromo	26
2.6. Processo de cristalização.....	27
2.7. Crescimento de cristais pela técnica de evaporação lenta do solvente.....	29
2.8. Técnicas de Caracterização	31
2.8.1. <i>Difração de Raios X</i>	31
2.8.2. <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	35
2.8.3. <i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial</i>	36
2.8.4. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	38
2.8.5. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
2.8.6. <i>Espectroscopia Raman</i>	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1. Síntese.....	46
3.2. Caracterização das amostras.....	47
3.2.1. <i>Espectroscopia UV-vis</i>	47
3.2.2. <i>Difração de Raios X</i>	47
3.2.3. <i>Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)</i>	48
3.2.4. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	49
3.2.5. <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
3.2.6. <i>Espectroscopia Raman</i>	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1. Espectroscopia UV-Vis	52
4.2. Obtenção do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado	55
4.3. Difração de Raios X (DRX)	55
4.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	59
4.5. Espectroscopia Raman.....	62
4.5.1. <i>Região de 70 à 650 cm⁻¹</i>	63
4.5.2. <i>Região de 650 à 1000 cm⁻¹</i>	64
4.5.3. <i>Região de 1000 à 1800 cm⁻¹</i>	65

4.5.4.	<i>Região de 2600 à 3500 cm⁻¹</i>	67
4.6.	Termogravimetria, Derivada Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG-DTA)	73
4.7.	Calorimetria Exploratória Diferencial	74
4.8.	Difração de Raios X em Função da Temperatura	75
4.8.1.	<i>Difração de Raios X em baixa temperatura</i>	75
4.8.2.	<i>Difração de Raios X em alta temperatura</i>	79
4.9.	Espectroscopia Raman em função da temperatura	86
4.9.1.	<i>Espectroscopia Raman em baixa temperatura</i>	86
4.9.1.1.	<i>Região de 70 à 650 cm⁻¹</i>	86
4.9.1.2.	<i>Região de 650 à 1000 cm⁻¹</i>	88
4.9.1.3.	<i>Região de 1000 à 1800 cm⁻¹</i>	90
4.9.1.4.	<i>Região de 2600 à 3500 cm⁻¹</i>	91
4.9.2.	<i>Espectroscopia Raman em alta temperatura</i>	93
4.9.2.1.	<i>Região de 70 à 650 cm⁻¹</i>	93
4.9.2.2.	<i>Região de 650 à 1000 cm⁻¹</i>	94
4.9.2.3.	<i>Região de 1000 à 1800 cm⁻¹</i>	96
4.9.2.4.	<i>Região de 2600 à 3500 cm⁻¹</i>	97
5.	Conclusões	100
6.	Perspectivas Futuras	101

1. INTRODUÇÃO

A cristalização é um dos processos mais antigos e importantes da natureza, e se tornou ao longo dos anos uma das mais relevantes áreas de pesquisa científica. A maioria dos cátions metálicos presentes nos organismos vivos interagem com as proteínas, uma vez que os aminoácidos são os constituintes básicos das proteínas, o número de pesquisas sobre cristais de aminoácidos complexados com íons metálicos só vem aumentando. Assim, muitos trabalhos têm buscado explicar as interações dos metais de transição (Fe, Cu, Mn e Zn) com as proteínas. Esse conhecimento pode contribuir com o entendimento de algumas doenças degenerativas, como, por exemplo, o mal de Parkinson, Alzheimer ou Creutzfeldt-Jacob ^[1-2].

Os aminoácidos são compostos orgânicos que contêm um grupo amina (NH_2) e um grupo carboxílico (COOH). Basicamente, eles são compostos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio^[3]. Apresentam propriedades físicas e químicas peculiares, já que quando se encontram em solução ou formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amina e o composto passa a um estado de íon bipolar ou estrutura zwitteriônica^[4]. Em solução neutra, a estrutura zwitteriônica sofre alterações com mudanças no pH. Se a solução apresenta baixo pH ácido, a forma zwitteriônica aceita um próton, formando assim um cátion, e caso contrário, se a solução apresenta pH básico, ocorre perda de um próton, formando, conseqüentemente, um ânion ^[5-6].

Dentre os aminoácidos, a glicina é o exemplo mais simples e, por essa razão, se encaixa em regiões com muitas cadeias peptídicas, sendo utilizada na síntese de muitos compostos proteicos e não proteicos, além de ser um neurotransmissor. Apesar de ser o único aminoácido que não é opticamente ativo,^[7] pode se apresentar em três formas cristalinas poliméricas, α , β e γ . Ambas as formas α e β cristalizam em grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, enquanto a forma γ cristaliza em grupo espacial não centrossimétrico P_3 ^[8].

Um dos metais de transição ainda pouco explorado na síntese de complexos com aminoácidos, é o Cr^{3+} . O Cr^{3+} é um mineral que se comporta como suplemento no tratamento da diabetes mellitus, pois tem um papel importante no metabolismo da glicose. A função biológica do cromo ainda não é totalmente conhecida. Alguns trabalhos sugerem que inicialmente o Cr^{3+} atua junto à insulina no metabolismo do açúcar que entra na célula, e facilita a interação da insulina com o seu receptor e com a superfície celular.^[9]

^{10]} O cromo aumenta a ligação da insulina às células, o número de receptores da insulina, ativa a cinase do receptor da insulina, e leva ao aumento da sensibilidade à insulina ^[11].

Entretanto, a pesquisa sobre a síntese de complexos de aminoácidos com cromo não está bem desenvolvida. Dentre os complexos se destaca o Tris(glicinato) de cromo (III) monohidratado $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ que é obtido a partir da complexação do aminoácido glicina com o íon metálico Cr^{3+} . Alguns trabalhos cogitam a aplicação desse complexo in vivo como um suplemento antihiperlipidêmico. Um dos procedimentos mais comumente citados para a síntese desse complexo é o de Bryan et al (1971).^[12] No entanto, Wallace e Hoggard (1982) relataram que os métodos de síntese não são facilmente reprodutíveis. São necessários muitos ensaios para se obter um produto consistente a partir de determinado procedimento.^[13] Algumas dificuldades na síntese dos cristais de glicina e cromo são as diferenças nas condições de reação,^[14] possibilidade de muitos produtos^[15-16] e a formação de isômeros geométricos.^[17-18]

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a síntese pelo método de evaporação lenta do solvente e a caracterização do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Aminoácidos

Os aminoácidos são os constituintes básicos das proteínas, e como sugerido pelo nome, eles apresentam uma função amina primária e uma função ácida, por isso possuem um caráter anfótero. Eles são compostos orgânicos formados por um carbono alfa ($C\alpha$), ligado a um hidrogênio (H), um grupo carboxílico (COOH), um grupo amina (NH_2), e a um grupo químico chamado radical R, ou cadeia lateral que pode variar em tamanho, forma, carga, capacidade de formação de pontes de hidrogênio e reatividade química, diferenciando assim os diversos tipos de aminoácidos, como mostra a Figura 1.^[19]

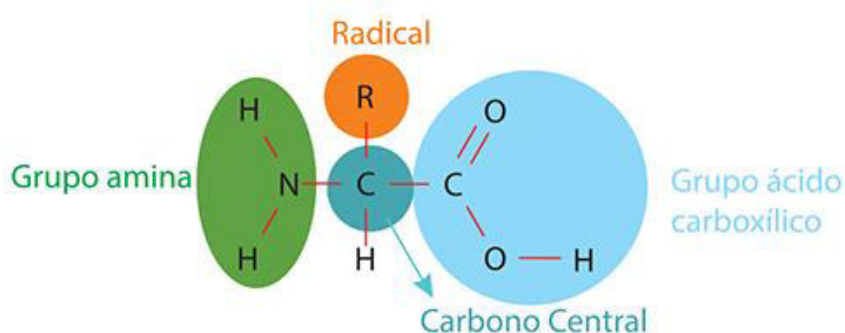


Figura 1. Representação da estrutura geral dos aminoácidos.

Fonte: Ref. ^[19]

Os aminoácidos podem ser classificados de acordo com a polaridade do grupo R (Figura 2). A polaridade do grupo R varia amplamente, indo de não polar e hidrofóbicos (insolúvel em água) até altamente polar e hidrofílicos (solúvel em água) e podem ser divididas em grupo R: não polar alifático (glicina, prolina, alanina, valina, leucina, isoleucina e glicina), aromático (tirosina, fenilalanina, triptofano), polar neutro carregados (serina, cisteína, treonina), carregado positivamente (lisina, histidina, arginina), e carregado negativamente (aspartato, glutamato)^[20].

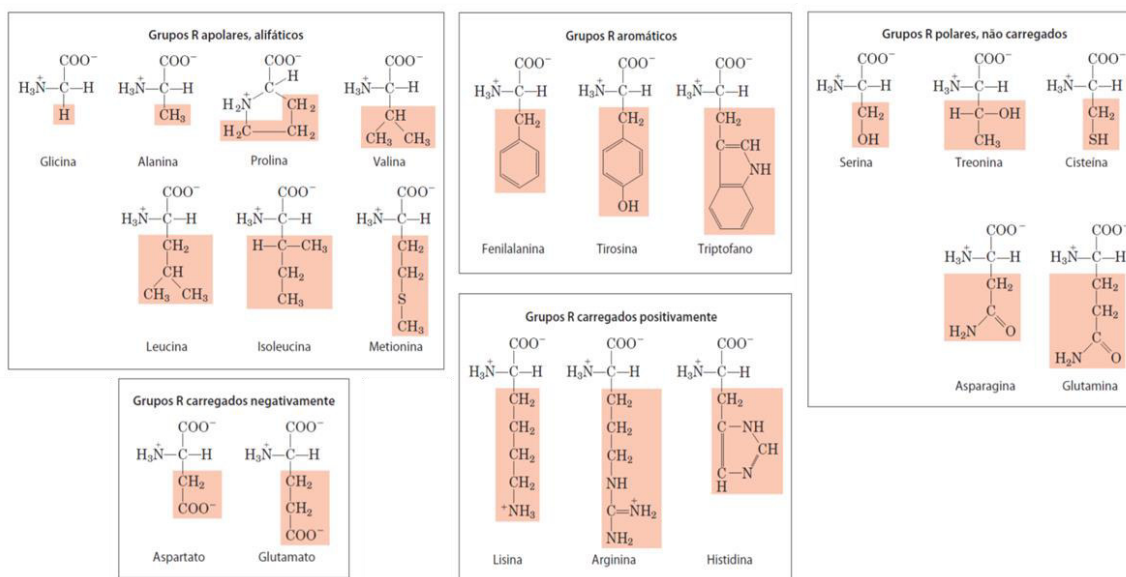


Figura 2. Aminoácidos de acordo com a polaridade do grupo R.

Fonte: Ref. [21]

Quanto à capacidade de síntese por parte do organismo, os aminoácidos podem ser classificados como: (I) essenciais, aqueles que não são produzidos pelo organismo logo devem ser ingeridos, e (II) não essenciais, aqueles que são produzidos pelo organismo. São em número de vinte os aminoácidos proteicos. Dentre os essenciais estão: Histidina, Fenilalanina, Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Treonina, Triptofano, Valina. Já os não essenciais são: Alanina, Arginina, Asparagina, Aspartato, Cisteína, Glicina, Glutamina, Glutamato, Prolina, Serina, Tirosina.^[20]

Quando os aminoácidos se encontram em solução ou formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amino e o composto passa a um estado de íon bipolar ou estrutura zwitteriônica. A estrutura zwitteriônica pode ser alterada conforme ocorram mudanças no pH. Se a solução apresenta pH ácido, a forma zwitteriônica aceita um próton, formando assim um cátion, e caso contrário, se a solução apresenta pH básico, ocorre a perda de um próton, formando, conseqüentemente, um ânion, como mostra a Figura 3^[22].

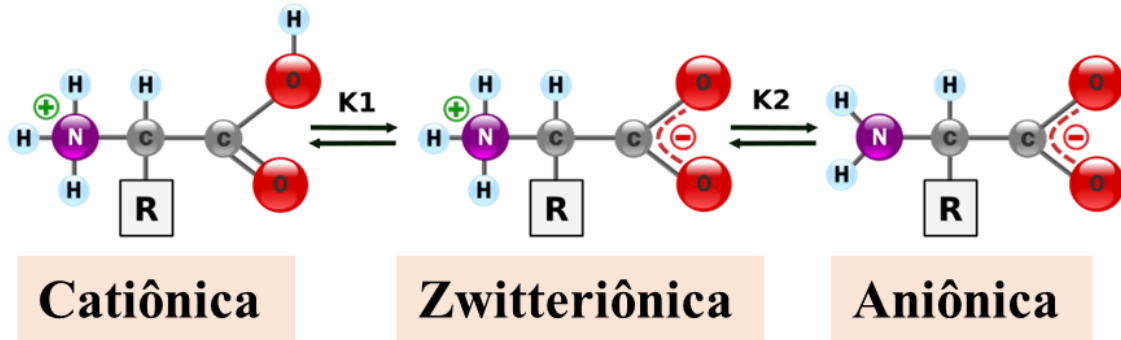


Figura 3. Representação dos aminoácidos na forma catiônica, zwitteriônica e aniônica.

Fonte: Ref.^[22]

O pH do meio em que se encontra o aminoácido assume um papel muito importante para determinar em qual das três formas as moléculas se encontram. Se observarmos o processo de titulação de um aminoácido, nesse caso da glicina, como mostrada na Figura 4, a solução passará de um estado carregado positivamente, neutro e depois negativamente (ou negativo, neutro e positivo). No meio do processo, ao alcançar o estado neutro, em que o aminoácido está no estado *zwitterion*, surge o chamado ponto isoelétrico (pI). O pI corresponde ao pH da solução quando a soma das cargas é muito próximo a zero. Neste caso, o aminoácido apresenta dois pontos de ionização com $pK_1 = 2,34$ e $pK_2 = 9,60$, sendo o pI calculado pela média aritmética dos dois valores de pK_a , como verificado na Equação 1^[21].

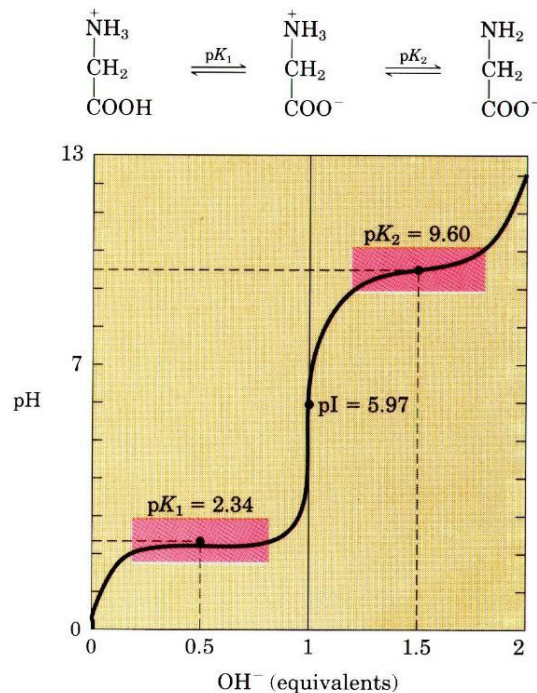


Figura 4. Curva de titulação da Glicina.

Fonte: Ref.^[23]

$$pI = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2,34 + 9,60) = 5,97 \quad \text{(Equação 1)}$$

2.2. Glicina

A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) é um aminoácido não essencial com uma estrutura bastante simples, funciona como um neurotransmissor e é um dos principais componentes das proteínas, enzimas e hormônios^[23].

Na fase gasosa, a molécula é observada em três confôrmeros (I, II e III). No meio aquoso é encontrada principalmente na forma de glicina zwitteriônica ($^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$). No entanto, na fase condensada encontra-se cristalizada em diferentes estruturas. A molécula de glicina pode ser encontrada em três formas cristalinas (α , β , e γ), as quais são diferentes umas das outras pelo ângulo entre a ligação C-N, modo de vibração em torno do grupo C-C, solubilidade, ponto de fusão, compressibilidade e hábito cristalino^[24].

As formas γ e α -glicina são estáveis sob as condições ambiente, mas se aquecida a 438 K a γ -glicina se transforma em α -glicina. Por outro lado, a β -glicina é metaestável e se transforma gradualmente com o tempo em polimorfos α ou γ -glicina.

A forma α -glicina cristaliza na estrutura monoclnica com grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$ e por isso não exibe nenhuma propriedade tal como piezeletricidade ou geração de segundo harmônico (SHG). Segundo Langan et al. (2002) os cristais desse polimorfo também são classificados como antiferroelétricos^[25].

Ao contrário, os polimorfos γ e β -glicina são fortemente não-centrossimétricos e, portanto, podem ser usados como um material óptico não-linear e piezelétrico. Devido à sua natureza fortemente polar e a presença de pontes de hidrogênio, a β -glicina tem sido reconhecida há muito tempo como um potente material óptico não-linear (NLO) no qual as boas propriedades ópticas (grande coeficiente óptico não-linear, grande birrefringência, ampla faixa de transparência, alto limiar de dano, etc.) são combinadas com a capacidade de modificação química usando engenharia molecular e biocompatibilidade intrínseca^[26]. A β -glicina possui estrutura monoclnica com grupo espacial $P2_1$ ^[27].

A forma γ -glicina apresenta uma estrutura hexagonal com grupo espacial não-centrossimétrico $P3_1$ ou $P3_2$. Segundo Sivakumar et al. (2018) o cristal de γ -glicina apresenta boa qualidade cristalina, menos número de defeitos, baixa condutividade térmica, baixa energia de ativação e de acordo com suas propriedades mecânicas, pertence

a categoria de materiais moles. Assim, esse material se torna um forte candidato para aplicações em laser, podendo ser usado na fabricação de dispositivos^[28].

De acordo com Liu et al (2008), essas três formas da glicina são consequência do arranjo da molécula na estrutura cristalina e de vários tipos de interações: a) Van der Waals, b) eletrostática e c) ligações de átomos de hidrogênio (pontes de hidrogênio). As ligações do hidrogênio têm um papel essencial na organização da estrutura da glicina cristalina^[29-30].

2.3. Cromo (III)

O cromo trivalente é uma forma estável e biologicamente ativa de Cr, é encontrado em vários tipos de alimentos e no próprio organismo humano. O cromo (III) é essencial para a saúde humana visto que desempenha um papel importante na tolerância à glicose, mantendo sua normalidade, pois sua deficiência implica no desequilíbrio dos níveis de insulina. O cromo (III) está também presente em muitos suplementos dietéticos e é responsável pelo bom funcionamento do metabolismo de carboidratos e lipídios^[31].

A absorção de cromo e seu metabolismo dependem do estado de oxidação do mineral, de sua forma complexada ou não. Apenas 0,4 a 2,5% de cromo (III) inorgânico é absorvido, diferentemente de compostos orgânicos derivados do cromo (III), como nicotinato e picolinato, os quais são bem absorvidos pelo corpo humano^[32]. A suplementação com cromo (III) pode, em alguns casos, melhorar o perfil lipídico e o quadro de diabetes tipo 2 em indivíduos que sofrem destes desequilíbrios metabólicos^[33].

A carência de cromo induz à redução na atividade da insulina, deficiência no metabolismo de açúcares (tolerância à glicose diminuída), deficiência no metabolismo de gorduras (especialmente colesterol), podendo também ser indicador de depressão.

Um número de complexos octaédricos de cromo com aminoácidos foram estudados por Cooper et al. (1984). Estes incluem complexos com a estrutura geral $\text{Cr}(\text{AA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde os aminoácidos glicina, ácido glutâmico, glutamina e cisteína atuam como ligantes bidentados. Esses complexos foram testados quanto a sua atividade GTF (fator de tolerância à glicose), que consiste em um complexo orgânico de baixo peso molecular, formado por Cr^{3+} , ácido nicotínico, glicina, cisteína e ácido glutâmico.

Apenas os complexos $\text{Cr}(\text{glutamina})_2(\text{H}_2\text{O})_2^+$, Cr-ácido nicotínico-glicina e a mistura de complexos $\text{Cr}(\text{glicina})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{+3}$ mostraram atividade significativa. Acredita-se que um arranjo dos átomos de nitrogênio não coordenados nos ligantes desses complexos possa imitar as características estruturais do fator de tolerância à glicose, que

são essenciais para a atividade biológica. Assim, podem vir a ter aplicação na concepção de medicamentos hipoglicemiantes^[34].

2.4. Compostos de coordenação

O termo “complexo” muito usado para designar também os compostos de coordenação foi usado pela primeira vez na literatura por Alfred Werner em 1893^[35]. A atenção de Werner estava voltada para soluções contendo sais particulares, que reagiam com outros e não mantinham as propriedades químicas originais. Na literatura já havia referências descrevendo eventos casuais desse tipo, mas eles eram apresentados sem explicações ou interpretações que os químicos da época não aceitavam.

O primeiro relato de um evento que pode ser relacionado com um complexo de metal remonta ao início do século XVIII e refere-se a um caso em Berlim. Quando cianeto de potássio foi combinado com ferrocianeto, casualmente um precipitado foi formado, ao qual foi dado o nome de Azul da Prússia que teve a estrutura determinada mais de trezentos anos depois. Então, ao Azul da Prússia foi atribuída a fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. No entanto, o primeiro artigo que na literatura refere-se a preparação de um verdadeiro complexo menciona o $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, obtido por Tassaert em 1798^[36].

Os compostos de coordenação são formados por um átomo ou íon metálico central rodeado por um grupo de íons ou moléculas. A carga elétrica desses compostos dependem da carga do átomo central e dos íons e moléculas que o cercam. Os compostos de coordenação são comumente formados por metais de transição, o que não significa que outros metais não possam formar tais compostos. As moléculas ou íons que envolvem o íon metálico recebem o nome de ligantes que geralmente são ânions ou moléculas polares^[37].

A formação de um complexo pode ser vista como uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons e a espécie central é a receptora. Dessa forma, os ligantes são bases de Lewis e a espécie central é um ácido de Lewis. Assim, a união entre um íon metálico e um ligante pode ser entendida como fruto do compartilhamento do par de elétrons isolado do ligante. Quando o complexo é formado, os ligantes ficam coordenados pelo metal^[38].

Em alguns complexos, um determinado ligante ocupa mais do que uma das posições de coordenação, isto é, mais de um átomo de um mesmo ligante ligam-se à espécie central, ou seja, os ligantes podem ser classificados conforme o número de átomos doadores presente na estrutura. Ligantes que se coordenam através de um átomo são

chamados de monodentados, através de dois átomos são chamados de bidentados, aqueles com três, de tridentados e com mais de três são chamados de polidentados.

Por outro lado, quando estudamos a relação espacial entre a espécie central e seus ligantes em um composto de coordenação, estamos estudando a estereoquímica do complexo. Estereoquímicas diferentes podem ser agrupadas de acordo com o número de coordenação da espécie central. Existem número de coordenação variando de 2 até 12, porém, os dois números de coordenação mais comuns para os íons metálicos de transição são 4 e 6, mostrados na Figura 5.

Nos compostos em que o íon central apresenta número de coordenação seis, o poliedro de coordenação mais comum é o octaedro. Seis pontos de cargas negativas, representando os ligantes, são colocados em um arranjo octaédrico ao redor do íon central. Estes ligantes interagem fortemente com os orbitais d do íon metálico, porém, com diferentes magnitudes. Quando o número de coordenação do complexo é 4 existem duas geometrias associadas, a tetraédrica e a quadrática plana.

Às vezes um complexo octaédrico pode apresentar efeito *Janh-Teller*, que por sua vez, consiste em repulsões que resultam num alongamento das ligações entre os ligantes axiais ou equatoriais devido a assimetria da configuração eletrônica do átomo central. É possível que durante essa distorção, o afastamento dos ligantes do eixo z seja tão intensa que a distância metal-ligante se torne grande demais para permitir a ligação coordenada., resultando assim em uma nova geometria chamada de quadrática plana.

Os complexos que apresentam a geometria quadrática-plana geralmente são característicos dos íons de metais de transição com configurações d^8 ou s^1d^7 , como exemplos temos: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{AgF}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Já os complexos que apresentam a geometria tetraédrica geralmente são característicos dos complexos de metais de transição com configuração eletrônica diferentes de d^8 ou s^1d^7 , temos como exemplos: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ^[39].

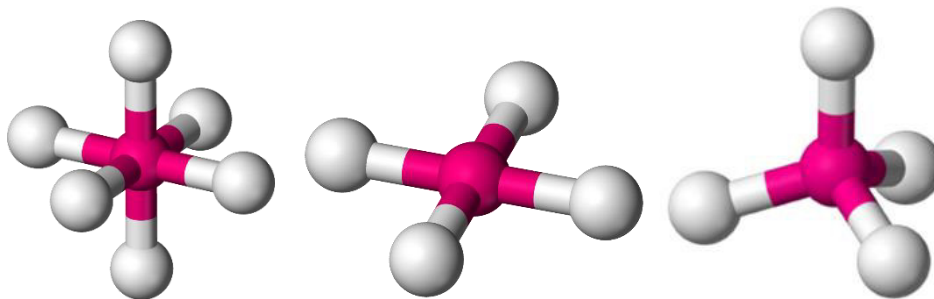


Figura 5. Geometria octaédrica, quadrática plana e tetraédrica respectivamente.

Fonte: Ref. ^[38]

2.5. Complexos de glicina com cromo

Uma série de complexos envolvendo Cr (III) foram propostos como suplementos nutricionais e tratamentos no metabolismo da glicose. Há evidências que os sistemas com Cr (III) apresentam benefícios no tratamento com insulina em diabéticos do tipo 2,^[40 - 44] podem ser usados como antidepressivos e, alternativamente, podem reduzir os depósitos de lipídios^[45-46].

Dentre os estudos de complexos de aminoácidos com Cr (III), se destaca o Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Esse complexo apresenta uma geometria octaédrica e o átomo central de Cr (III) é coordenado por três moléculas de glicina, no qual cada molécula faz duas ligações com o átomo central através de seus átomos de nitrogênio e oxigênio. Na literatura são relatadas dificuldades na síntese desse complexo, como diferenças nas condições de reação,^[47] possibilidade de muitos produtos^[48-49] e formação de isômeros geométricos^[50 - 53].

Esse complexo apresenta pouco estudo na literatura. Bryan e seus colaboradores (1971) discutem a obtenção do monocristal pela técnica de evaporação lenta do solvente e a determinação da estrutura cristalina por Difração de Raios X em monocristal, além do estudo por Espectroscopia UV-Vis que exibiu a absorção de três bandas em torno de 223, 384 e 503 nm^[12].

Budiasih e seus colaboradores (2013) também relatam a obtenção do $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e a análise de suas propriedades vibracionais por meio da Espectroscopia no Infravermelho, no qual não houve a identificação de todos os modos presentes no espectro, inclusive a ausência dos modos referentes a ligação metal-ligante; e pela Espectroscopia UV-Vis que mostrou a absorção de duas bandas em torno de 386 e 510 nm^[54].

Uddin et al. (2017) relatam o estudo das propriedades eletroquímicas por Voltametria Cíclica e Espectroscopia UV-Vis. Os resultados de Voltametria Cíclica demonstram que o complexo é estável na forma aniônica. Estes resultados também indicam que o complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ apresenta um processo redox reversível com um potencial de 0,66 a 0,69 V. Dessa forma, há possibilidade que a atividade biológica do complexo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ possa envolver uma lenta transferência reversível de elétrons. A Espectroscopia UV-Vis mostrou a absorção de três bandas em torno de 393, 518 e 694 nm^[55].

2.6. Processo de cristalização

O processo de cristalização pode caracterizar-se por duas etapas sucessivas: a nucleação e o crescimento cristalino (Figura 6). A nucleação é o fenômeno através do qual a fase sólida surge de forma estável na fase líquida e o crescimento o modo como esses núcleos crescem sob a forma de cristais^[56].

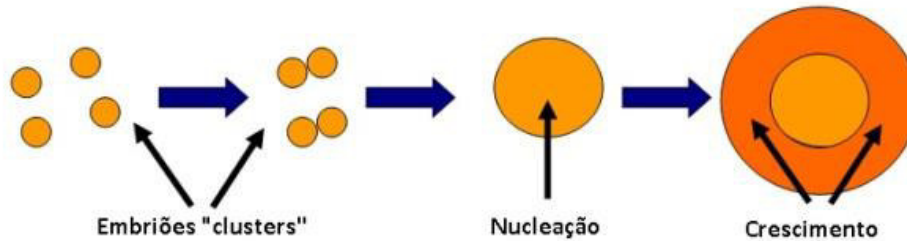


Figura 6. Esquema geral para a transformação de fases no processo de cristalização.

Fonte: Ref.^[32]

Quando a concentração da solução (o potencial químico do componente dissolvido) é maior do que o correspondente ao equilíbrio, esse excesso na concentração ou potencial químico, é chamado de supersaturação. Esse estado de supersaturação é um requisito essencial para todas as operações de cristalização, podendo ser atingido por diferentes métodos, tais como, resfriamento, aquecimento, evaporação ou quando necessário, com a adição de um solvente menos eficiente que seja miscível com o solvente original^[57].

Para obter a supersaturação pode-se utilizar três métodos distintos: Se a solubilidade do soluto aumenta fortemente com a temperatura, como ocorre frequentemente com muitos sais inorgânicos e substâncias orgânicas, uma solução saturada se transforma em supersaturada simplesmente diminuindo a temperatura por resfriamento; Se a solubilidade é relativamente independente da temperatura, a supersaturação pode ser obtida evaporando uma parte do solvente; Se tanto o resfriamento quanto a evaporação não são adequados, como no caso de solubilidade muito elevada, a supersaturação pode ser gerada adicionando um terceiro componente. Este pode atuar fisicamente dando lugar a uma mistura com o solvente original no qual a solubilidade do soluto diminui bruscamente.

Quando o sistema está supersaturado, mas a taxa de formação de cristal é desprezível, diz-se que este estado de supersaturação é do tipo metaestável, no qual os novos cristais são formados apenas em uma extensão limitada e os cristais, já presentes

na solução, crescem. Se a supersaturação for aumentada, será atingida uma máxima supersaturação permissível que determinará o limite do estado metaestável. Quando esse limite é excedido, a taxa de nucleação aumenta rapidamente e o processo de cristalização se torna incontrolável.

Para analisar os principais pré-requisitos do crescimento de cristais em solução aquosa recorre-se ao diagrama de solubilidade (Figura 7). Neste diagrama a linha sólida representa uma seção da curva de solubilidade e a linha tracejada representa a curva de supersaturação. A curva de supersaturação indica a supersaturação máxima (região lábil) na qual o excesso de soluto, relativamente à concentração de equilíbrio, tem uma probabilidade de cristalizar. O intervalo entre as duas curvas define a zona de metaestabilidade. Assim, a interpretação deste diagrama implica a análise de três regiões^[58-59].

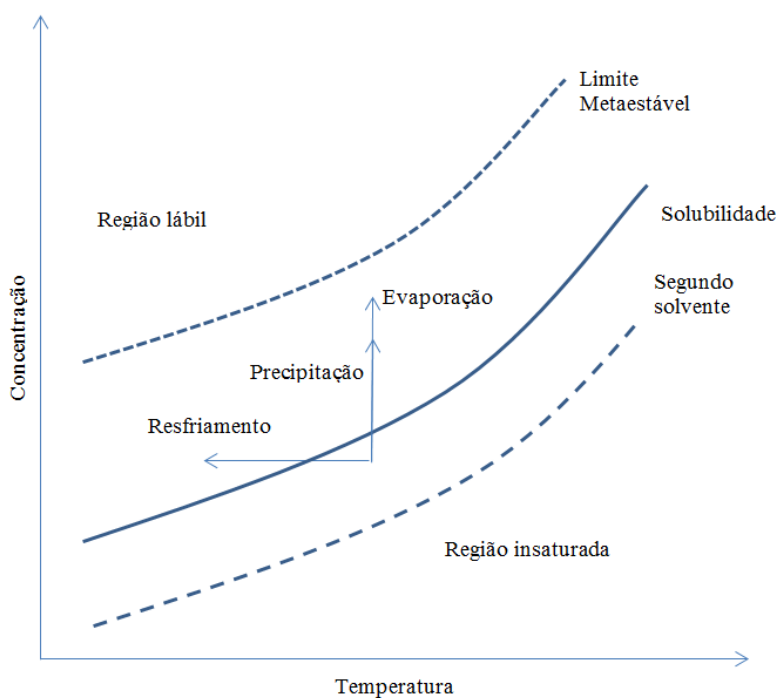


Figura 7. Diagrama de solubilidade para diferentes métodos de criação da supersaturação.

Fonte: Ref. ^[60]

Na região insaturada a cristalização é impossível, uma vez que o potencial químico da solução é menor que o potencial químico da fase sólida, e o cristal tem tendência para dissolver. Na região metaestável a nucleação espontânea é improvável, mas o crescimento de cristais ocorre na superfície de uma semente (cristal do soluto ou

impurezas). Nesta região as soluções supersaturadas podem ser relativamente estáveis para determinados intervalos de tempo, isto é, a barreira de energia imposta para a formação do núcleo não pode ser transposta por meio de flutuações naturais na concentração do soluto. Já na região lábil ou de supersaturação a nucleação espontânea é provável^[61].

De acordo com o mecanismo pelo qual o processo ocorre, a nucleação pode ser classificada como primária (homogênea ou heterogênea) ou secundária. A nucleação primária ocorre na ausência de superfícies de soluto. Se a fase sólida se formar sem que haja interferência ou contribuição energética de agentes estranhos ao sistema, a nucleação diz-se homogênea, caso contrário diz-se heterogênea. Por outro lado, na nucleação secundária a geração de novas partículas é induzida por partículas do próprio soluto^[62].

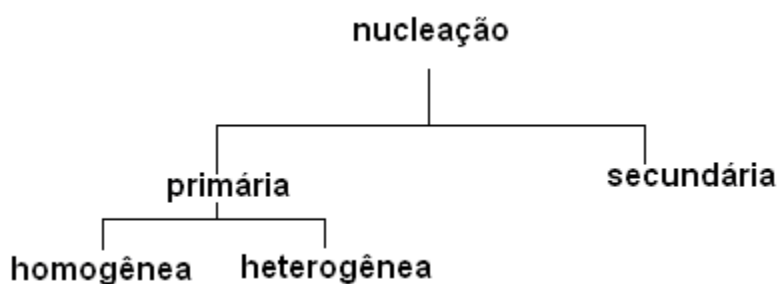


Figura 8. Tipos de nucleação para o crescimento de cristais.

Fonte: Ref.^[61]

Um critério básico na determinação do tipo de nucleação envolvido no processo é a presença ou ausência da fase sólida.

2.7. Crescimento de cristais pela técnica de evaporação lenta do solvente

Neste trabalho a técnica utilizada para o crescimento do cristal foi a evaporação lenta do solvente. É uma técnica de crescimento em temperatura ambiente onde os monocristais desenvolvem faces naturais e menor concentração de defeitos estruturais. É uma técnica barata e de fácil implementação. As amostras obtidas são fáceis de manipular podendo ser caracterizadas por diversas técnicas^[63].

Contra estas muitas vantagens, devemos citar que as maiores desvantagens são as inclusões de solvente, as taxas lentas de produção de cristal, as possibilidades de nucleações incontroladas e o difícil controle da forma cristalina^[64].

Segundo Oliveira (2015) essa técnica baseia-se na dependência da solubilidade de um composto, em um determinado solvente, com os parâmetros termodinâmicos envolvidos. Os processos de nucleação e crescimento de cristas também dependem de condições específicas como homogeneidade da solução, temperatura constante e presença de impurezas^[65].

Crescer um cristal por esta técnica é simples, pois ela consiste em dissolver uma ou mais substâncias em água e deixar que a solução formada evapore até que os cristais se formem naturalmente. Geralmente se faz o controle do processo de precipitação de uma solução supersaturada a temperatura constante. Uma solução é preparada de acordo com os cálculos estequiométricos para as quantidades de sais ou reagentes a se utilizar e são aquecidas e misturadas em um agitador magnético.

O agitador magnético (Figura 9) é responsável pelo efeito de rotação da solução proporcionando a homogeneização da mesma que é determinante para o crescimento do monocristal. Quando a solução está completamente diluída é colocada em uma estufa onde é possível o controle da temperatura no interior da mesma.

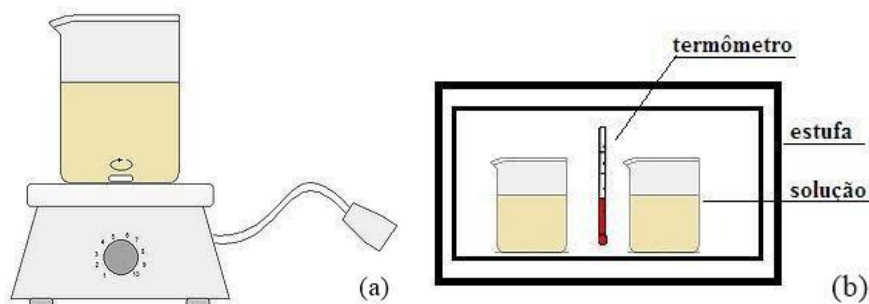


Figura 9. Desenho esquemático da técnica de crescimento por evaporação lenta do solvente (a) solução em agitador magnético; (b) solução no interior da estufa.

Fonte: Ref.^[64]

Os primeiros núcleos cristalinos aparecerão quando a solução atingir a supersaturação que é provocada pela lenta evaporação do solvente. Assim como qualquer método experimental, ao iniciar o processo de crescimento, alguns cuidados devem ser tomados como: conhecer as propriedades químicas e físicas das substâncias a serem utilizadas tais como estabilidade química, tendências explosivas e inflamáveis, toxicidade da substância empregada como soluto e sua solubilidade no solvente empregado.

O solvente normalmente utilizado para se crescer cristais é a água, mais especificamente, a água deionizada ou destilada. Como mencionado anteriormente, a

condição necessária e fundamental para que ocorra a cristalização é a supersaturação da solução. Alguns parâmetros experimentais para o processo de crescimento tais como a composição da solução, a temperatura e o grau de agitação da mesma são fatores que influenciam na largura da região supersaturada ou metaestável.

2.8. Técnicas de Caracterização

2.8.1. Difração de Raios X

Quando os Raios X interagem com a matéria, essa radiação pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. A partir dessa interação alguns fenômenos podem ocorrer, como é o caso da difração^[66]. A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que (1) são capazes de dispersar a onda, e (2) possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos.

Imaginemos duas ondas de mesmo comprimento de onda, que se encontram em fase. Suponhamos que ambas as ondas estão dispersas de tal forma que percorram trajetórias diferentes. A relação de fase entre as ondas dispersas, que irá depender da diferença no comprimento das trajetórias, é importante.

Quando a diferença no comprimento das trajetórias resulta em um número inteiro de comprimentos de onda, diz-se que elas se reforçam mutuamente; e quando as amplitudes são somadas, tem-se como resultado a onda mostrada do lado esquerdo na Figura 10. Isso é uma manifestação da difração, e nos referimos a um feixe difratado como aquele composto por um grande número de ondas dispersas que se reforçam mutuamente.

Quando a diferença entre os comprimentos das trajetórias após a dispersão é um número inteiro de meios comprimentos de onda, considera-se que as ondas dispersas estão fora de fase - isto é, amplitudes correspondentes cancelam ou anulam uma à outra, ou interferem destrutivamente (isto é, a onda resultante tem amplitude zero) conforme indicado do lado direito na Figura 10. Obviamente, existem relações de fase intermediárias entre esses dois extremos, resultando em apenas um reforço parcial.

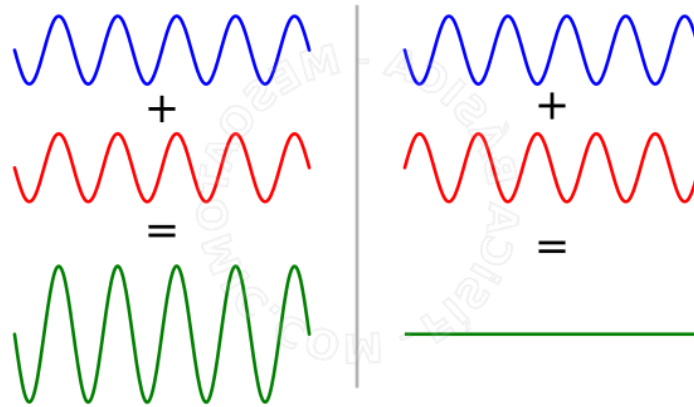


Figura 10. Ondas com interferência construtiva e destrutiva.

Fonte: Adaptado da Ref.^[67]

Quando um feixe de Raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Entretanto, algumas condições são necessárias para a Difração de Raios X por um arranjo periódico de átomos.

Como mostrado na Figura 11, considere dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B', os quais possuem os mesmos índices de Miller h , k e l e que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Suponha que um feixe de Raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase) de comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos segundo um ângulo θ . Dois raios neste feixe, identificados como 1 e 2, são dispersos pelos átomos P e Q. A interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' ocorre também em um ângulo θ para os planos se a diferença de comprimento da trajetória entre 1-P-1' e 2-Q-2' (isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$) é igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, ou seja, a condição para a difração é expresso pela Equação 2.

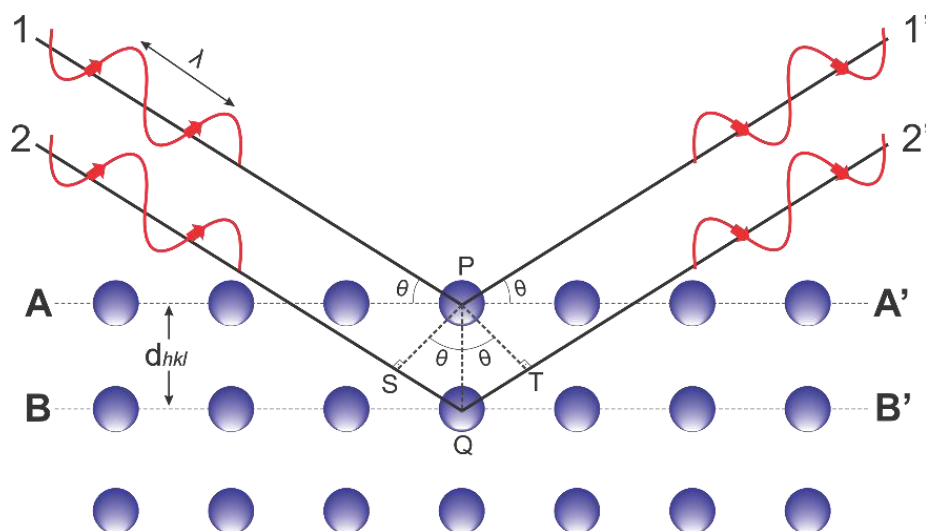


Figura 11. Esquema da difração de raios X por meio de um cristal.

Fonte: Adaptado da Ref.^[66]

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \text{ ou } n\lambda = d_{hkl} \text{sen}\theta + d_{hkl} \text{sen}\theta = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad \text{(Equação 2)}$$

A Equação 2 é conhecida como lei de Bragg; onde n é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro consistente com o fato de que $\text{sen}\theta$, não pode exceder a unidade. Assim, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda do Raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, a interferência será de natureza não-constructiva de modo a produzir um feixe difratado de baixa intensidade. A magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos (isto é, o espaçamento interplanar d_{hkl}) é uma função dos índices de Miller (h , k e l) bem como o(s) parâmetro(s) de rede, como mostra a Equação 3^[66].

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{(Equação 3)}$$

Foi por meio da Difração de Raios X que William Henry Bragg e seu filho, William Laurence Bragg conseguiram determinar a estrutura atômica de um cristal de cloreto de sódio. No ano de 1915, os Bragg ganharam o Nobel de física pelos estudos de estruturas cristalinas por meio da utilização da Difração de Raios X^[67].

2.8.1.1. Método Rietveld

Vários são os métodos de caracterização de materiais que empregam a Difração de Raios X. O método de Rietveld foi descrito por Hugo M. Rietveld e foi uma das primeiras técnicas analíticas usadas para a caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. O método de Rietveld permite realizar simultaneamente o refinamento da célula unitária, estrutura cristalina, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial. A estrutura cristalina é refinada de forma que a diferença entre o difratograma calculado com base na estrutura cristalina e o difratograma observado seja mínima possível^[68-69].

O modelo estrutural adotado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, dentre eles: coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, deslocamentos vibratórios dos átomos, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária, ângulos (α,β,γ) entre os vetores, largura das reflexões, assimetria e forma, zero da escala 2θ , fator de escala (ajusta a altura de todas as reflexões do difratograma observado), e a correção da orientação preferencial dos cristallitos da amostra^[70].

O fim do refinamento é alcançado quando os parâmetros refinados não variam mais. Os indicadores que são monitorados durante o processo do refinamento e que fornecem um subsídio para tomar decisões sobre o prosseguimento são: o R-ponderado (R_{wp}) e o “*Goodness-of-fit*” (Gof), que estão relacionados com o perfil do difratograma.

A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é dada pela Equação 4:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: y_i e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto do difratograma; e w_i é o valor ponderado das intensidades. Normalmente, a ordem de grandeza de R_{wp} deve ser $<10\%$ para refinamentos de boa qualidade^[71-72].

Já o índice de ajuste ou qualidade de refinamento é dado pela expressão:

$$S_{Gof} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p}} \quad \text{(Equação 5)}$$

onde: n é o número de pontos considerados, isto é o número de y_i utilizados; p é o número de parâmetros refinados. Este parâmetro correlaciona tanto os parâmetros estruturais quanto o de perfil e é determinado para cada amostra analisada.

Em geral, valores de $S_{\text{Gof}} < 1$ indica ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valores de S_{Gof} até 4 são aceitáveis^[69].

2.8.2. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de forma genérica consiste no estudo da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por um corpo. A espectroscopia UV-Vis permite determinar a absorção da luz numa amostra, no intervalo de comprimentos de onda, compreendido entre 200 a 800 nm. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, enquanto a região do visível fica entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível^[73].

Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.^[74]

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais; assim, um espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda larga.

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. O baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

Para a determinação espectrofotométrica na região ultravioleta é necessário empregar células de quartzo que não absorvem nesta zona do espectro. É um método de análise baseado na propriedade de que espécies químicas iônicas ou moleculares

absorvem radiações na região do ultravioleta e visível. As radiações nestas regiões envolvem fótons com energia suficiente para provocar transições de elétrons de valência, sendo um processo específico relacionado com a estrutura molecular da espécie absorvente. A quantidade dos fótons absorvidos será sempre proporcional ao número de centros absorventes que a radiação encontra ao longo do seu percurso através da solução^[75].

O método está fundamentado nos princípios teóricos da lei de Lambert-Beer, os quais explicam a absorção da luz em função da espessura do meio, relacionando-a com a absorbância ou transmitância dos eletrólitos presentes na solução reacional. A lei de Lambert-Beer estabelece uma relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I):

$$\text{Log } (I_0/I) = A = \epsilon cl \quad \text{(Equação 6)}$$

A = absorbância

ϵ = absortividade molecular

c = concentração do soluto

l = espessura do compartimento da amostra através da qual a luz passa.

A absorção na região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. Do ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta distante. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível^[72].

2.8.3. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A Termogravimetria é a técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da

variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA^[76].

De acordo com Matos et al (2009) e Giolito e Ionashiro (1980), nas curvas TG a temperatura em que se inicia a perda de massa é a temperatura inicial do evento, ou seja, o ponto onde a amostra deixou de ser estável termicamente e iniciou a liberação de substâncias voláteis. A temperatura *onset* (T_{onset}) corresponde ao início extrapolado do evento térmico, e na prática é utilizada nas análises das curvas, pois é mais fácil de ser determinada que a temperatura inicial. Já a temperatura de pico (ponto de inflexão da curva TG) é o momento em que a massa está variando mais rapidamente. A temperatura final, indica o final da etapa de perda de massa (liberação total das substâncias voláteis), e a temperatura *endset* (T_{endset}) será o final do evento térmico extrapolado^[77-78].

Nas curvas termogravimétricas (Figura 12), os degraus em relação ao eixo das ordenadas, representam às variações de massa sofridas pela amostra e permitem a obtenção de dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas^[79]. A TG é uma técnica analítica quantitativa e qualitativa, capaz de produzir resultados rápidos e reprodutíveis. Ela pode ser usada no controle de qualidade de medicamentos e no melhoramento do produto final^[80-81].

Na Análise Térmica Diferencial (DTA) é medido a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência (termicamente estável) em função da temperatura.^[97] As curvas DTA fornecem informações tanto de alterações físicas (tais como vaporização, absorção, fusão) como de reações químicas (como por exemplo, oxidação polimerização, desidratação e decomposição), induzidas por variações de temperatura na amostra. Suas principais aplicações incluem: estudo e caracterização de polímeros; aplicação nas indústrias cerâmicas e metalúrgicas e determinação do ponto de fusão ou decomposição de compostos orgânicos^[82].

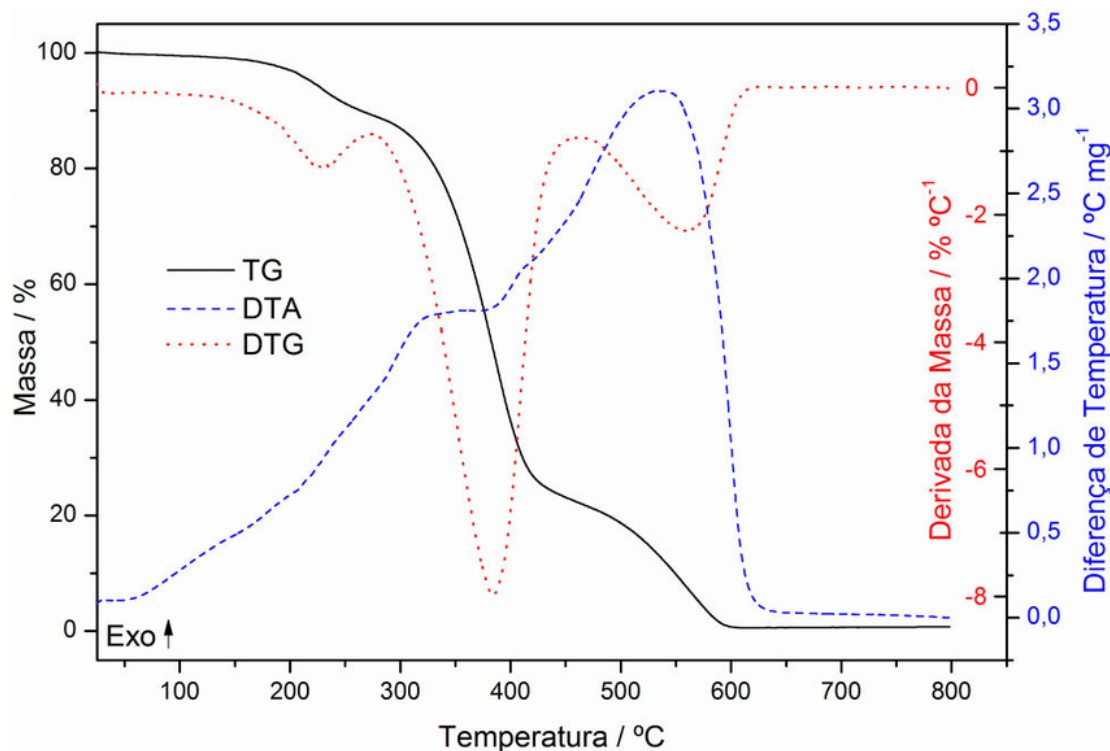


Figura 12. Representação da curva TG/DTG-DTA.

Fonte: Ref. [100]

Atualmente, existem no mercado equipamentos que realizam as medições de TG simultaneamente com as medições das curvas DTA (TG-DTA), tendo como principal objetivo obter maior resolução em temperaturas específicas, onde ocorrem pequenas e sucessivas variações de massa, na qual dificultam a observação ou interpretação das típicas curvas de TG por meio de sua simples visualização^[83-84].

2.8.4. Calorimetria Diferencial de Varredura

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.^[85]

A DSC é uma técnica derivada da DTA, sendo consideradas complementares, já que permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem a uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento^[77]. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor^[85].

Na DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, que se alojam em um disco termoelétrico e são aquecidas por uma mesma fonte

de calor. A transferência de calor que ocorre do disco para as cápsulas é controlada por meio de termopares conectados ao disco. A variação da temperatura, em um dado momento, é proporcional à variação da entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico^[86].

Na DSC de compensação de potência um calorímetro mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos e a amostra e a referência sofre resfriamento ou aquecimento em fornos idênticos, mas separados, em condições sempre isotérmicas. Quando a amostra sofre alteração de temperatura (evento endotérmico ou exotérmico) os termopares detectam esta diferença entre ela e a referência e o equipamento, automaticamente, modifica a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar a temperatura de ambos^[85].

Quando uma amostra sofre algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor (Figura 13). A DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. O valor da temperatura em que ocorre a transformação, na curva de análise térmica, e a resolução da mesma dependem de fatores instrumentais e de fatores relacionados à amostra^[87].

Os fatores instrumentais mais significativos são a velocidade de variação de temperatura, o dispositivo que contém a amostra, o sensor de temperatura e a forma de registro. A amostra pode influenciar o resultado pelo seu tamanho, pela forma de empacotamento, pelo tamanho e distribuição das partículas que a constituem, pela atmosfera em que a análise é realizada e pelo tratamento prévio^[88].

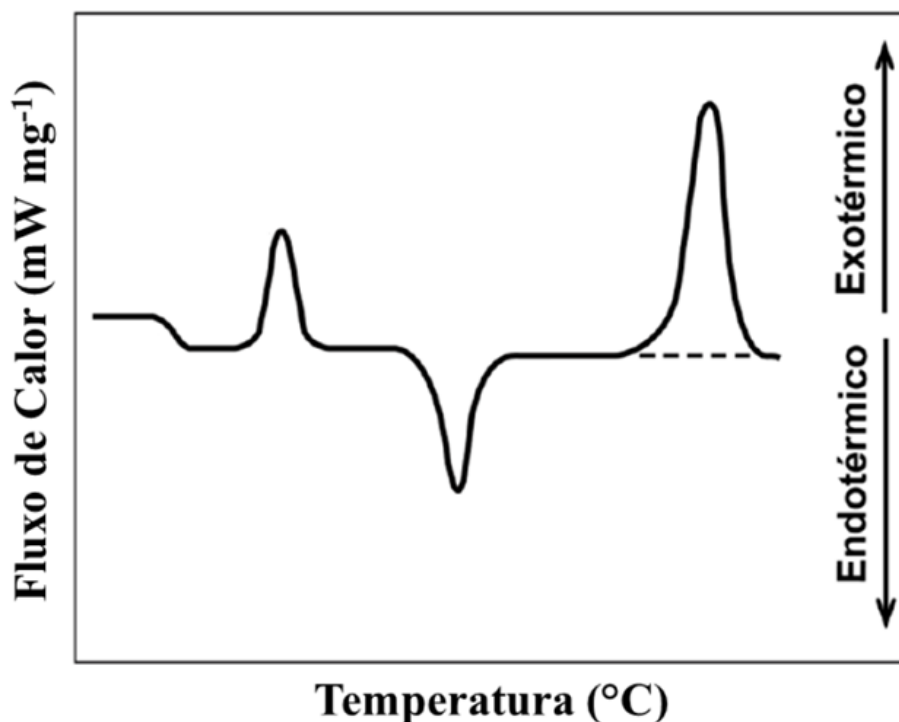


Figura 13. Representação da curva DSC.

Fonte: Ref. ^[100]

2.8.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de análise utilizada para melhor identificação de um composto, sendo capaz de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura do material. A técnica baseia-se nas transições entre níveis de energia nas moléculas, que resultam em vibrações das ligações químicas, ou seja, quando vibrações moleculares resultam em uma mudança no momento de dipolo da ligação, como consequência da mudança de distribuição eletrônica na ligação^[89].

Por meio de interação com radiação eletromagnética apropriada é possível estimular a transição entre os níveis de energia vibracionais. Quando a interação ocorre, existe uma absorção da radiação pelo material e, então, a detecção é feita por diferença entre as intensidades de radiação emitida (inicial) e absorvida (final) na amostra. Desta forma, diversos grupos funcionais podem ser identificados através dos diferentes modos vibracionais das ligações químicas presentes nas amostras^[90].

A condição necessária para uma espécie molecular absorver radiação infravermelha é a existência da variação do momento dipolar da molécula, como consequência de seu movimento rotacional ou vibracional. Quanto maior a simetria de uma molécula, mesmo ocorrendo mudanças no momento dipolar, menor será o número

de bandas no espectro infravermelho, pois algumas das vibrações tornam-se idênticas e ocorrem na mesma frequência.

Além deste aspecto, também influenciam nas frequências de vibração a massa dos átomos e a geometria da molécula, sendo que esta é determinada pelos comprimentos e ângulos de ligações e pelas constantes de força das ligações. As frequências de absorção de muitos grupos são praticamente independentes do resto da molécula, ou seja, o movimento vibracional está concentrado dentro do grupo. Estas absorções são denominadas frequências específicas ou de grupos. A observação, em um espectro, de absorções que podem ser atribuídas a determinadas frequências de grupo, fornece informações estruturais da amostra analisada. [91]

A posição exata, a intensidade e a forma da banda de absorção podem dar informações adicionais sobre a vizinhança de um grupo particular. A associação das absorções ou bandas com a presença de grupos funcionais da química orgânica, constitui a base da análise qualitativa por espectroscopia no infravermelho. A espectroscopia no infravermelho pode ser aplicada a materiais sólidos, líquidos e gasosos, com aplicações qualitativas e quantitativas. Esta técnica pode ser acoplada a várias outras ampliando seu campo de aplicação.

Sua principal utilização é na identificação de substâncias desconhecidas, ou suas caracterizações (com uso de materiais de referência) como uma estrutura química. Também é bastante usada na identificação de misturas, para acompanhar reações químicas seja em massa, solvente ou sobre superfície de materiais e em estudos cinéticos, inclusive em processos em linha. A identificação inequívoca de um material requer a comparação de seu espectro com um espectro de referência, obtido na literatura ou a partir de uma amostra de referência do material, preferencialmente obtido nas mesmas condições [92].

Isto nem sempre é possível, por falta de material de referência, espectro de referência ou ainda devido à complexidade das amostras, que pode levar a uma sobreposição de absorções. Amostras complexas, usualmente multicomponentes, às vezes não podem ser completamente elucidadas, mesmo quando se associam técnicas de separação buscando abrir a amostra, separando total ou parcialmente os componentes, para em seguida analisá-los por FT-IR. Nestes casos é feita uma caracterização da presença de alguns grupos funcionais na amostra em análise.

Existem dois modos fundamentais de vibração das moléculas, que são encontrados em dados de interpretação de espectros IR: *stretching* e *bending* (Figura 14).

A vibração denominada de *stretching* ou deformação axial, é um movimento em que a distância entre os átomos aumenta ou diminui, mas os átomos permanecem no mesmo eixo de simetria da ligação. Vibrações de estiramento podem ser simétricas (v_s) ou assimétricas (v_{as})^[93].

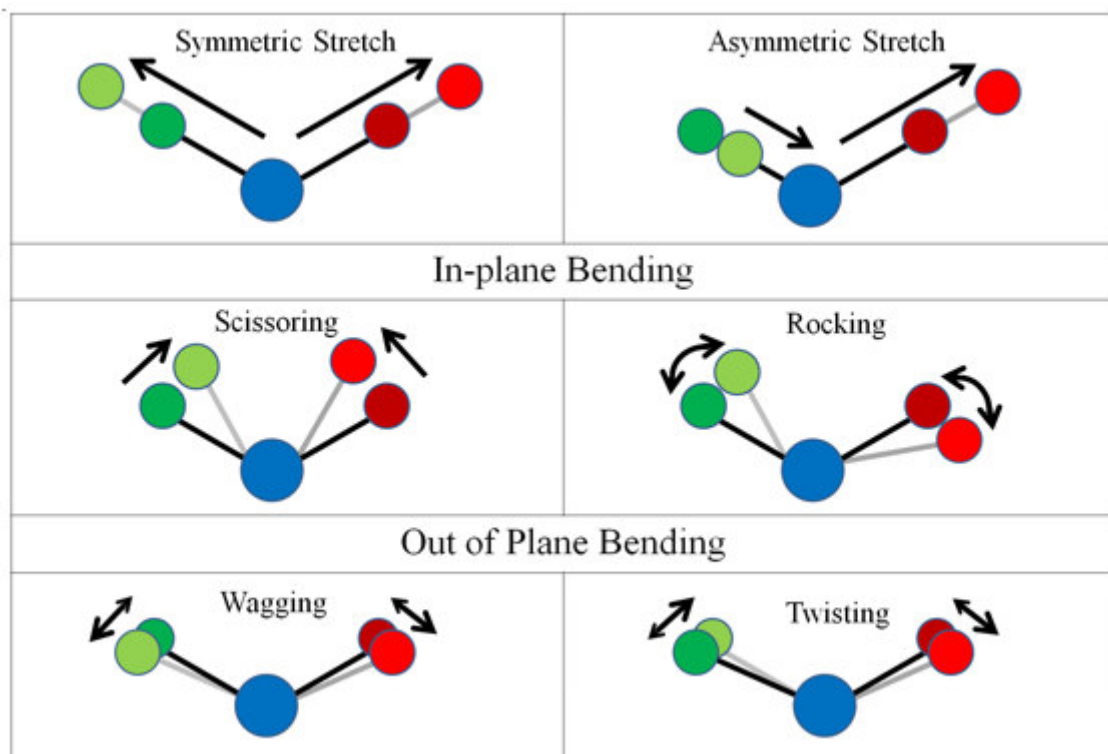


Figura 14. Modos de vibração molecular.

Fonte: Ref.^[90]

Na vibração denominada *bending* ou deformação angular, a posição do átomo muda em relação ao eixo de simetria original da ligação. Estas deformações podem ocorrer no plano (*scissoring* e *rocking*) e fora do plano (*wagging* e *twisting*). Estas vibrações geralmente requerem menor quantidade de energia e ocorrem em maiores comprimentos de onda do que as vibrações de estiramento^[90].

2.8.6. Espectroscopia Raman

Quanto a espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, tal espalhamento apresenta luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse. No entanto, no segundo caso

(espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman^[94].

Para se entender melhor, quando um elétron da camada de valência absorve o fóton da radiação incidente, com frequência ω_i , e é levado a um estado virtual com energia igual à soma das energias inicial do elétron e do fóton incidente. Ao decair, o elétron emite uma radiação de frequência ω_f . Se o elétron decair para o estado inicial a frequência da radiação espalhada é igual à da radiação incidente e o espalhamento é dito elástico ou Rayleigh. Caso o elétron decaia para um estado diferente do estado inicial as regras de conservação da energia e do momento exigem a criação ou aniquilação de um fônon da rede (Figura 15).

Decaindo para um estado com energia maior que a do estado inicial, um fônon com energia igual a diferença entre as energias dos estados final e inicial é criado, e o espalhamento é dito Stokes. Decaindo para um estado com energia menor que a do estado inicial, um fônon deve ser aniquilado para compensar a diferença de energia entre os estados final e inicial. Este processo é chamado de anti-Stokes. Vale salientar que, em geral, a energia do fônon (criado ou aniquilado) é bem menor que a energia do fóton (incidente ou espalhado) e assim o vetor de onda do fônon tem módulo aproximadamente igual a zero. Desta forma apenas os fônons cujo módulo do vetor de onda é aproximadamente igual a zero são eficientemente criados ou aniquilados no espalhamento de primeira ordem^[95].

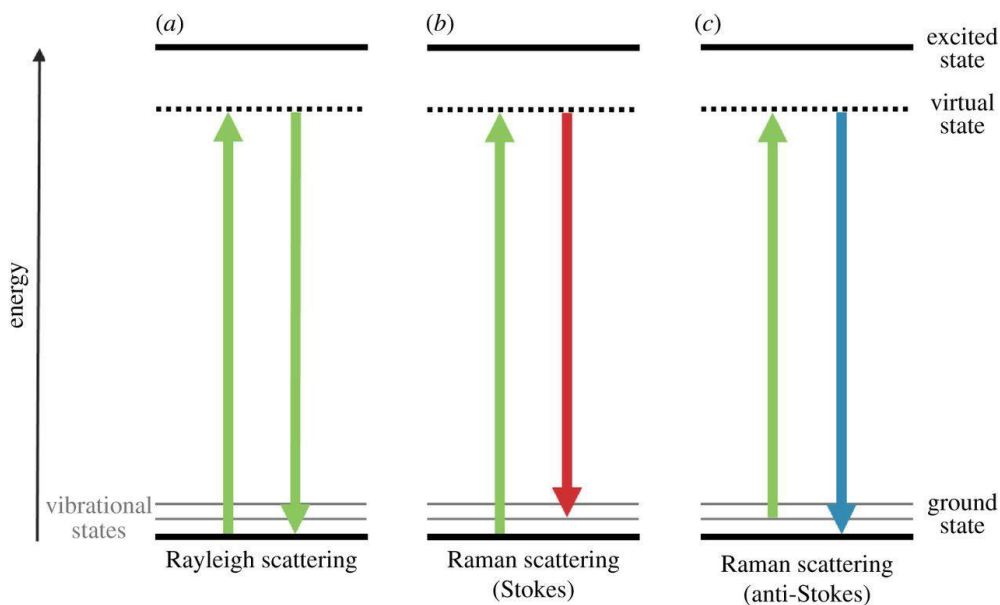


Figura 15. Esquema geral representando o espalhamento Rayleigh (a) e Raman (b,c).

Fonte: Ref.^[96]

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química porém com diferentes estruturas cristalinas^[85].

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico (Figura 16) que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de número de onda e expressa em cm^{-1}) é chamado de espectro Raman^[94].

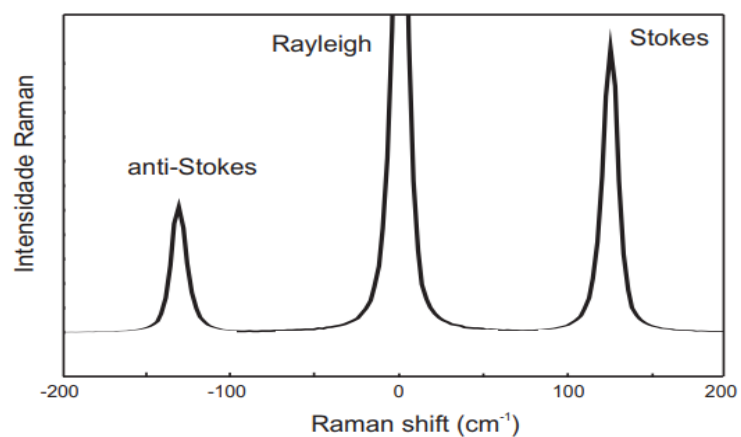


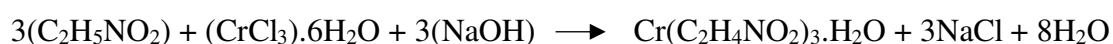
Figura 16. Esquema para um espectro Raman mostrando a intensidade Rayleigh, centrada em 0 cm^{-1} , mais forte do que o Raman. O processo Stokes (Raman shift positivo) é mais intenso do que o anti-Stokes (Raman shift negativo).

Fonte: Ref. ^[94]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese

A molécula de glicina no complexo em estudo apresenta dois grupamentos doadores de par eletrônico (carboxilato e amino) se comportando como um ligante bidentado. Enquanto isso, o íon Cromo (III) em geral, apresenta coordenação 6. Assim, cada uma das três moléculas de glicina fazem duas ligações com esse íon metálico. Dessa forma, é necessário que se respeite a proporção 3:1 para que a complexação ocorra. A molécula da água existente no complexo não se liga diretamente ao centro metálico, uma vez que a glicina já completa todas as suas ligações. A reação é mostrada abaixo.



O cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi obtido pelo método de evaporação lenta do solvente no Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Maranhão em Imperatriz - MA. A solução cristalina foi preparada de acordo com o método descrito por Earnshaw et al (1961)^[77]. Os cristais foram obtidos a 30° C a partir de uma solução aquosa (23,33 mL) de glicina (3,76g) e $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,43 g) na proporção 3:1. com elevação do pH a 8,9 pela adição de solução aquosa (6,66 mL) de hidróxido de sódio (2g) (Figura 17). A solução foi filtrada e mantida na estufa a 30°C e após 4 semanas apareceram pequenos cristais avermelhados. Todos os reagentes são mostrados na Tabela 1.

Reagentes	Fórmula Química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Cloreto de cromo	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,45	98	Sigma-Aldrich
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75,06	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	99	Sigma-Aldrich

Tabela 1. Reagentes utilizados



Figura 17. Esquema da síntese do cristal $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2. Caracterização das amostras

3.2.1. Espectroscopia UV-vis

Com o intuito de se estudar o melhor pH do meio para o crescimento do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado, as medidas de Espectroscopia UV-Vis foram realizadas em solução. Quando a glicina se encontra em solução na sua forma zwitteriônica seu pH é próximo de 5,9. A partir dessa informação, foram realizadas 7 medidas em solução, uma medida em solução de pH 5,9, além de três medidas em soluções de pH superior a 5,9 e outras três com pH inferior a 5,9.

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis na região de 190 nm a 900 nm, de feixe duplo, lâmpada de deutério, da marca Thermo Scientific modelo Evolution 220, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm. As medidas foram realizadas no Núcleo de Pesquisas em Ciências Farmacêuticas e Química Analítica Aplicada na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz.



Figura 18. Espectrofotômetro Evolution 220 da Thermo Scientific.

3.2.2. Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X foram realizadas em pó. Os cristais foram pulverizados em almofariz de ágata com pistilo, e colocados em um Difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, que utiliza radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e opera com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os padrões de difração foram coletados de 6° a 60° (2θ), utilizando um passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,4 seg./passo.

Foram realizadas análises de difração em função da temperatura, entre 83 e 303 K em vácuo e entre 303 e 473 K em vácuo e sem vácuo. O intervalo de temperatura entre

cada análise foi de 283 K. Para tanto, foi utilizada câmara de temperatura Anton-Paar TTK-450 acoplado ao difratômetro supracitado, com os parâmetros de análise já mencionados. As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X na Universidade Federal do Ceará (UFC) em Fortaleza.



Figura 19. Difratômetro D8 Advance da Bruker.

3.2.2.1. Refinamento (Método de Rietveld)

Com os resultados que foram obtidos nas análises de Difração de Raios X do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado foi realizado o refinamento da estrutura cristalina pelo Método de Rietveld, o qual se fez uso dos parâmetros de rede já estabelecidos de uma estrutura cristalina, que foram ajustados para reproduzir os dados coletados no difratograma das amostras sintetizadas.

3.2.3. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG-DTA)

As curvas de TG-DTA simultâneas foram realizadas conjuntamente em um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60, utilizando um cadinho de α -alumina, massa da amostra correspondente a 4,095 mg nas seguintes condições de análise: atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás de 50 mL/min, uma faixa de temperatura de 25 à 900°C. As medidas foram realizadas no Núcleo de Pesquisas em Ciências

Farmacêuticas e Química Analítica Aplicada na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz.

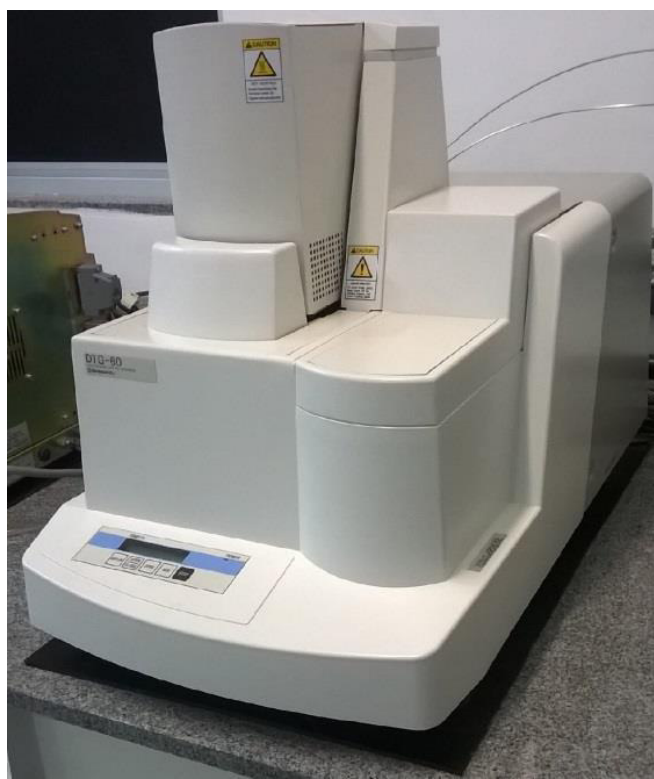


Figura 20. DTG 60 da SHIMADZU.

3.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado foi realizada em um equipamento DSC 60 da SHIMADZU calibrado com padrão de índio puro (99,99%). Foi utilizado cadinho de alumínio furado e lacrado, massa da amostra correspondente a 2,37 mg, uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás de 50 mL/min, uma faixa de temperatura de 25 à 200°C. A medida foi realizada no Núcleo de Pesquisas em Ciências Farmacêuticas e Química Analítica Aplicada na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz.



Figura 21. DSC 60 da SHIMADZU.

3.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em pó. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70V, utilizando uma fonte de excitação com detector de InGaAs, tomando uma média de 32 varreduras, com resolução espectral de 2 cm^{-1} na região espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Para as análises utilizou-se a técnica de pastilhas de KBr, no qual foram preparadas pastilhas com composição percentual de 98% de KBr e 2% do cristal que foram prensadas a 8 toneladas por um tempo médio de 30s. A medida foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em Imperatriz.

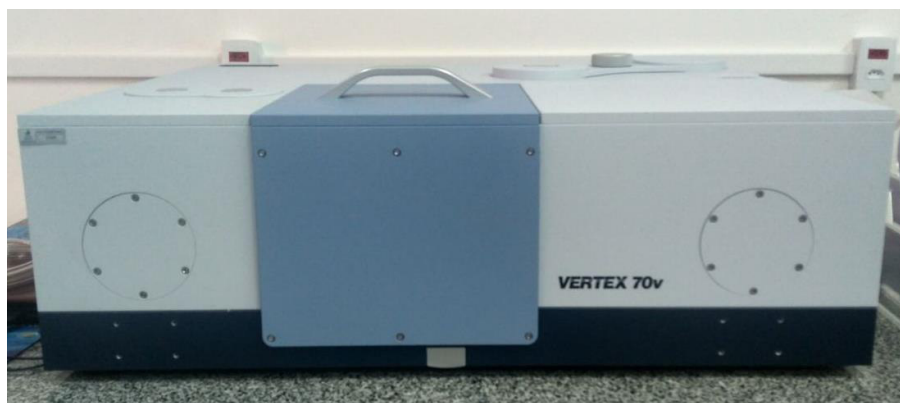


Figura 22. Espectrômetro Vertex 70V da Bruker.

3.2.6. *Espectroscopia Raman*

As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas em pó. Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos em um intervalo espectral de 70-1800 cm^{-1} e 2600-3500 cm^{-1} . Os mesmos são oriundos de um sistema micro-Raman disposto na geometria de retroespalhamento composto por um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T64000 equipado com detector CCD resfriado a ar. Um laser de estado sólido operando na linha 785 nm foi utilizado como fonte de excitação. Para a região de 70 – 1800 cm^{-1} foi utilizada uma grade de 1800 gr/mm e para a região de 2600 – 3500 cm^{-1} foi usado uma grade de 300 gr/mm. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . A visualização da amostra deu-se mediante uso de um microscópio da marca Olympus modelo BX41, com câmera de vídeo acoplada.

Os espectros Raman em função da temperatura foram obtidos em um forno resistivo acoplado ao espectrômetro descrito acima. As medidas em baixa temperatura foram realizadas no intervalo de 10 a 300 K, e as medidas em alta temperatura foram realizadas em um intervalo de 303 a 423 K. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

A otimização da geometria molecular e os cálculos vibracionais foram realizados utilizando o software de química computacional Gaussian 09. As coordenadas iniciais do complexo foram obtidas por meio de experimentos de difração de raios X. A otimização foi realizada usando a teoria da densidade funcional (DFT) com B3LYP funcional de correlação de troca e um conjunto de bases de LANL2DZ. Especificações de otimização padrão foram usadas. A ausência de números de onda calculados negativos (imaginários) confirmou que a geometria otimizada era de fato um verdadeiro mínimo de energia local. As frequências teóricas do Raman foram dimensionadas usando um fator de escala para frequências de 0,943. Os modos vibracionais foram analisados em termos de contribuições da distribuição de energia potencial (PED) usando o programa VEDA com opções de otimização padrão.



Figura 23. Espectrômetro T64000 da HORIBA Jobin-Yvon.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia UV-Vis

Os resultados (Figura 24) mostram que em pH ácido o complexo apresenta menor absorvância, além de sofrer deslocamento para maior comprimento de onda (deslocamento batocrômico). Por outro lado, em pH básico o complexo tem maiores valores de absorvância e deslocamentos para menores comprimentos de onda (deslocamento hipsocrômico). O pH escolhido para o crescimento do cristal foi o pH 8,9, que por sua vez está em concordância com Earnshaw e Lewis (1961)^[77].

Para o íon Cr^{3+} (d^3) há três transições permitidas, e todas foram identificadas no espectro UV-Vis. Considerando os valores de comprimento de onda do espectro em pH 8,9, a primeira banda de absorção é vista em 208 nm e é atribuída a transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P), mas sua intensidade relativa é muito alta para que esse seja o único componente dessa absorção. A segunda absorção em 398 nm é atribuída a transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (F). A terceira absorção ocorre em 548 nm e é atribuída a transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (F)^[12]. Uma fraca banda de absorção em 690 nm foi identificada como uma transição ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4E_g$ do tipo proibida por spin^[54].

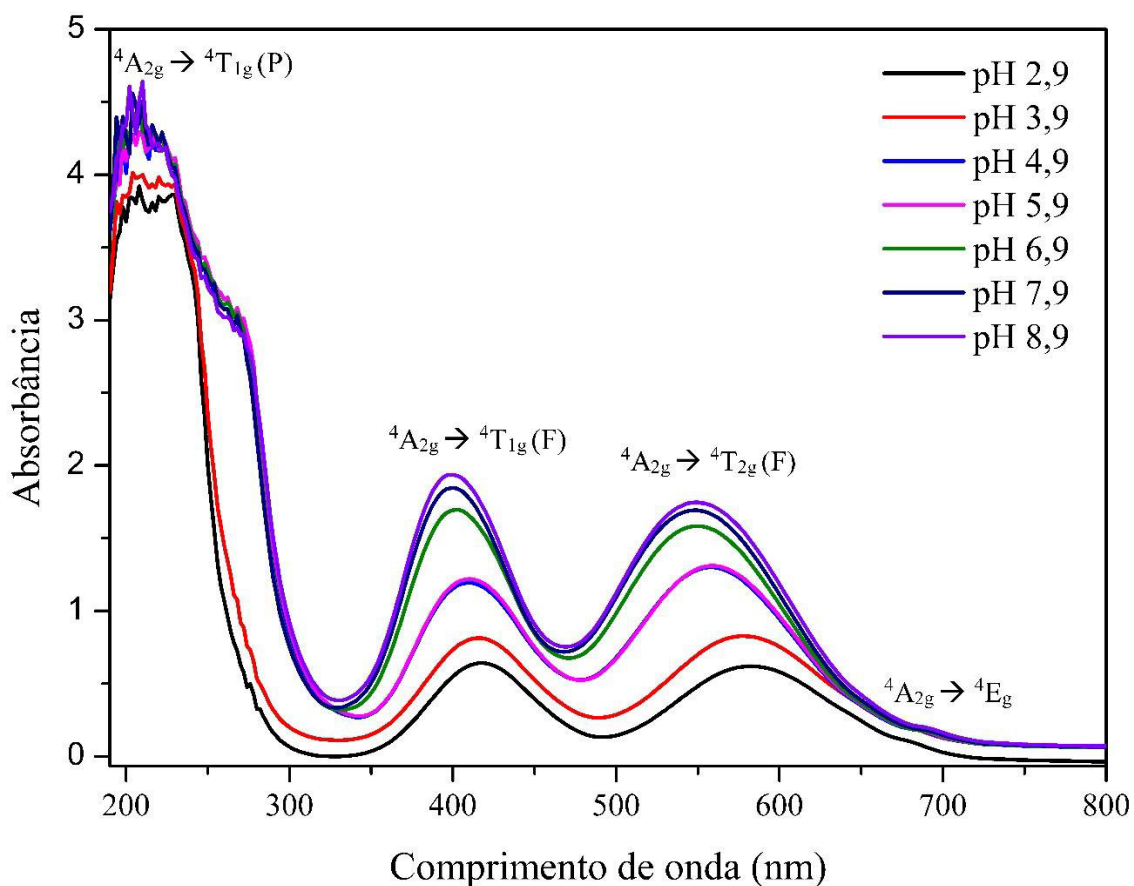


Figura 24. Espectro UV-Vis das soluções do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em diferentes valores de pH.

O estudo da coloração das soluções do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função do pH foi possível por meio dos resultados do UV-Vis. As cores observadas nos compostos de coordenação estão relacionadas com as energias permitidas para os elétrons nos complexos e resultam de transições dos elétrons entre orbitais d do metal. Como a diferença de energia entre os orbitais d é muito pequena estas transições absorvem (e emitem) radiações na região visível do espectro. Alguns fatores podem influenciar a cor do íon de um metal de transição em um complexo, como a natureza do ligante, uma vez que, diferentes ligantes têm diferentes efeitos nas energias relativas dos orbitais d^[97-98].

A solução de Glicina e Cromo em pH ácido (pH 2,9 a 6,9) se mostra uma solução de coloração esverdeada, e em solução básica (pH 7,9 e 8,9), apresenta uma cor púrpura. Considerando o espectro UV-Vis da solução de pH 2,9 e de pH 8,9 identificamos as regiões absorvidas. Em pH 2,9, a primeira banda de absorção está compreendida na região de 370 – 470 nm que de acordo com o espectro visível, corresponde às cores violeta e azul. A segunda banda está aproximadamente entre a região de 540 – 650 nm e

corresponde as cores amarelo, laranja e vermelho. Assim, a cor observada é aquela que não foi absorvida, logo, a cor verde (Figura 25).

Em pH 8,9 a primeira banda de absorção está compreendida na região de 360 – 450 nm que de acordo com o espectro visível, corresponde a cor verde e parcialmente a cor azul. A segunda banda está entre 490 – 620 nm, e absorve portanto, as cores verde, amarelo e laranja. Assim, a única cor que não é absorvida é a cor vermelha, que misturada à cor azul, que foi parcialmente absorvida, observamos a coloração púrpura ou violeta^[71] (Figura 25).

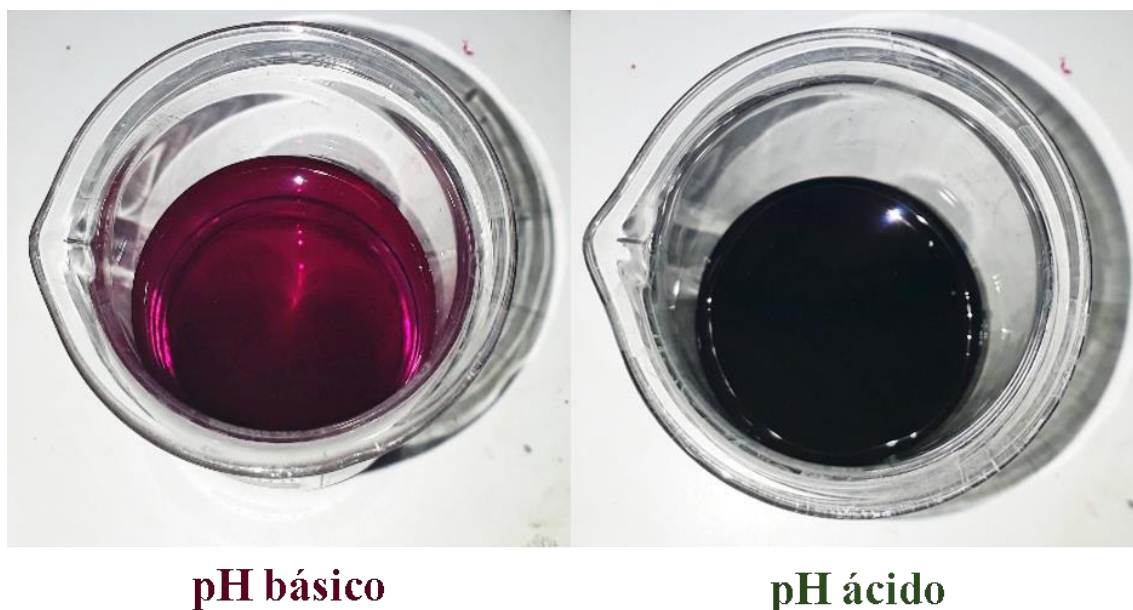


Figura 25. Diferença na coloração da solução em meio básico (pH 8,9) e ácido (pH 2,9) do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Em pH ácido (2,9 a 6,9) o aminoácido ainda está em sua forma catiônica ou zwitteriônica, dificultando a complexação do metal-aminoácido, o que sugere que o ligante é a própria água, ou seja, um ligante de campo fraco. Por ser um ligante de campo fraco, irá absorver em maiores comprimentos de onda, por isso observamos as bandas de absorção se deslocando para maiores comprimentos de onda (Figura 24). Em pH 8,9 o aminoácido está em sua forma aniônica e por isso a ligação metal-aminoácido é favorecida. O ligante neste caso será de campo forte, irá absorver em menor comprimento de onda, por isso observamos as bandas de absorção se deslocando para menores comprimentos de onda (Figura 24). O ligante tem forte influência na magnitude do

desdobramento do campo cristalino (Δ_o), por isso a importância de conhecer algo sobre a sua natureza.

4.2. Obtenção do cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado

Na Figura 26 é mostrado o monocristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ obtido pelo método de evaporação lenta do solvente. O cristal foi obtido após a síntese descrita no item 3.1. A solução usada para a síntese do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi a solução de pH 8,9. Após 30 dias se obteve esse cristal, e o mesmo apresentou dimensões de 2,46 mm x 1,29 mm x 0,80 mm e coloração avermelhada.

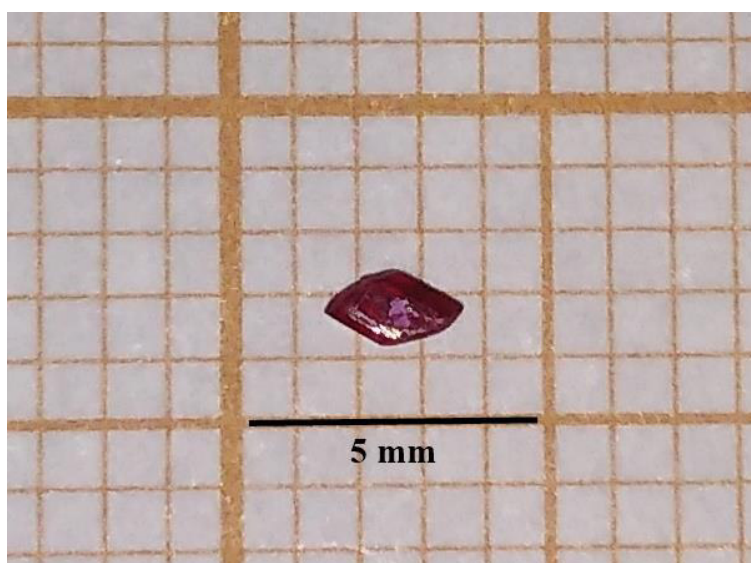


Figura 26. Monocristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ sintetizado nesse estudo.

4.3. Difração de Raios X (DRX)

A estrutura do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi confirmada por meio de medidas de Difração de raios X aplicando o método de Rietveld. A amostra em temperatura ambiente se cristalizou na estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}), $Z = 4$, com os parâmetros de rede, $a = 6,2601$ (5) Å, $b = 14,6455$ (4) Å, $c = 12,2735$ (3), $\beta = 100,411(3)^\circ$ e $V = 1106,74(6)$ Å³. A Figura 27 mostra o padrão de difração refinado pelo método de Rietveld, com as intensidades obtidas no difratômetro (Experimental), o ajuste das intensidades da curva teórica (Calculado) com a medida, e a diferença ($I_{\text{Exp}} - I_{\text{Calc}}$) entre ambas as intensidades.

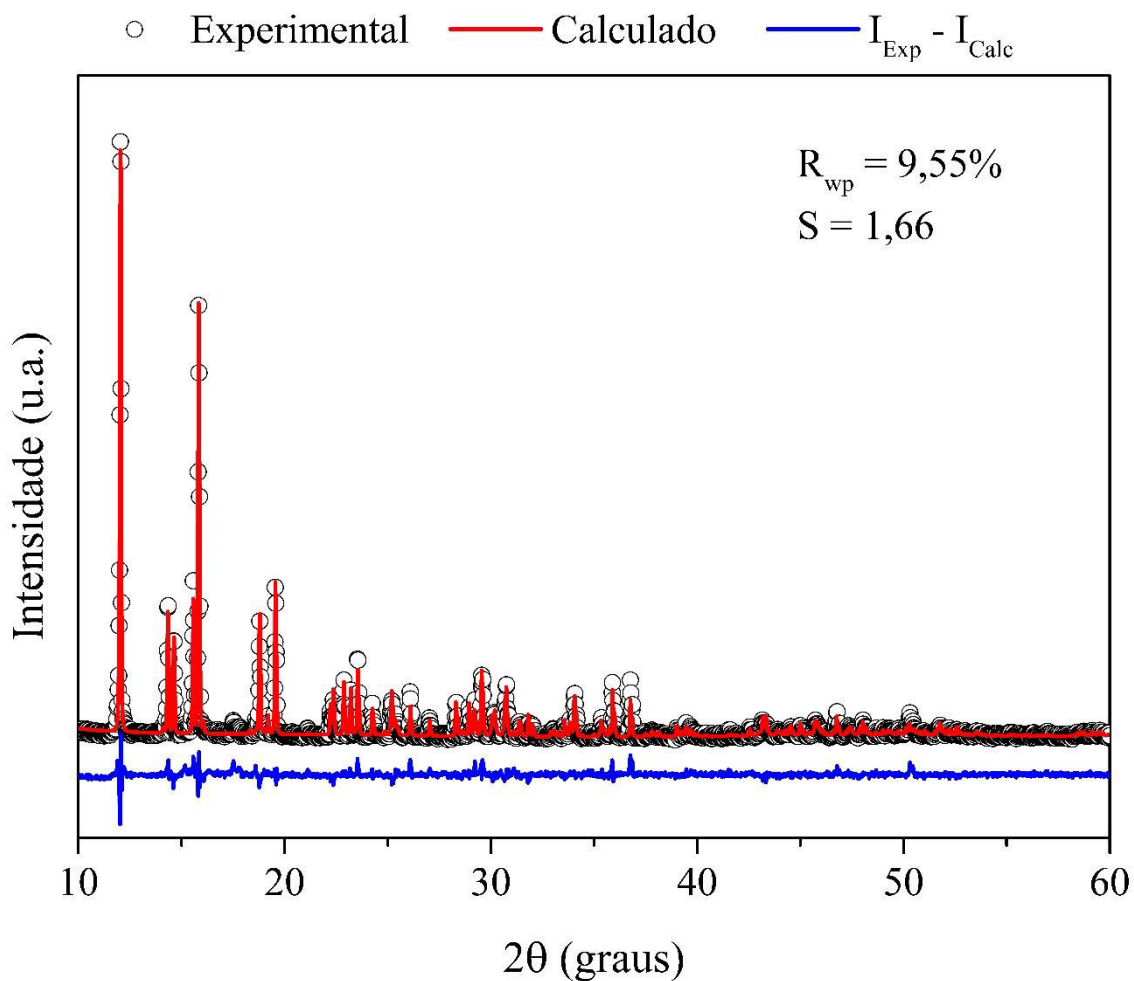


Figura 27. Difratoograma de Raios X em temperatura ambiente refinado pelo método de Rietveld para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

O difratograma foi ajustado a partir do refinamento da estrutura calculada para o complexo até que a melhor concordância com o resultado experimental fosse obtida. As quantidades que estimaram a concordância entre as intensidades observadas e calculadas foram: $R_{wp} = 9,55\%$ e $S_{\text{Gof}} = 1,66$. Observa-se uma boa correlação entre os valores obtidos e aqueles apresentados na literatura. Esses resultados apresentam boa exatidão, tendo em vista que o valor obtido para o R_{wp} foi inferior a 15% ^[99].

A Tabela 2 apresenta um comparativo dos parâmetros de rede e volume da célula obtidos após o refinamento da amostra com valores da literatura.

Fórmula molecular	Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado	
	Valores a partir da DRX	Valores da literatura ^[12]
Parâmetros da célula unitária	a = 6,2601 (5) Å	a = 6,256 (1) Å
	b = 14,6455 (4) Å	b = 14,649 (1) Å
	c = 12,2735 (3) Å	c = 12,267 (1) Å
	$\beta = 100,411 (3)^\circ$	$\beta = 100,39 (1)^\circ$
Volume da célula unitária	1106,74 (6) Å ³	1105,77 (2) Å ³
Sistema	Monoclínico ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)	Monoclínico ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c

Tabela 2. Dados cristalográficos obtidos por refinamento Rietveld do cristal [Cr(C₂H₄NO₂)₃.H₂O].

Alguns fatores tais como temperatura, tempo de agitação, solvente, pH, e outros influenciam fortemente o hábito de crescimento do cristal, por isso, o crescimento pode ser favorecido em certos planos, e em outros não.^[100] Na Figura 28 é mostrada a morfologia e os dezoito planos cristalográficos do cristal [Cr(C₂H₄NO₂)₃.H₂O], dentre eles temos: ($\bar{1}10$), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}0$), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}02$), ($01\bar{1}$), ($0\bar{1}\bar{1}$), (020), ($0\bar{2}1$), (011), ($0\bar{1}1$), ($10\bar{2}$), ($11\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{1}$), (110), (100) e ($1\bar{1}0$). No difratograma (Figura 27) observamos que o pico de maior intensidade é o (020) em aproximadamente 12° (2θ), o que indica um possível favorecimento desse plano, por isso o cristal Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado (Figura 26) difere da morfologia mostrada na Figura 28.

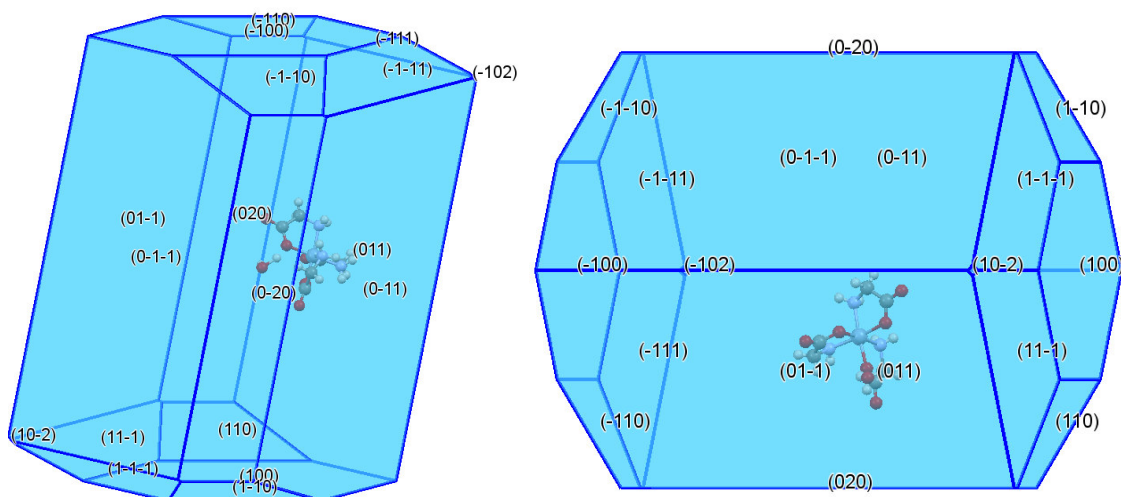


Figura 28. Morfologia sugerida para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com seus respectivos planos cristalográficos.

A Figura 29 mostra a molécula do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, ressaltando a presença de três moléculas de glicina se ligando ao íon de Cr^{3+} por meio de seus grupos carboxílicos e aminas, completando assim a hexacoordenação do metal. Já a Figura 30 corresponde à célula unitária do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ na fase monoclinica, à temperatura ambiente e com a presença das ligações de hidrogênio. A molécula da água se encontra em destaque.

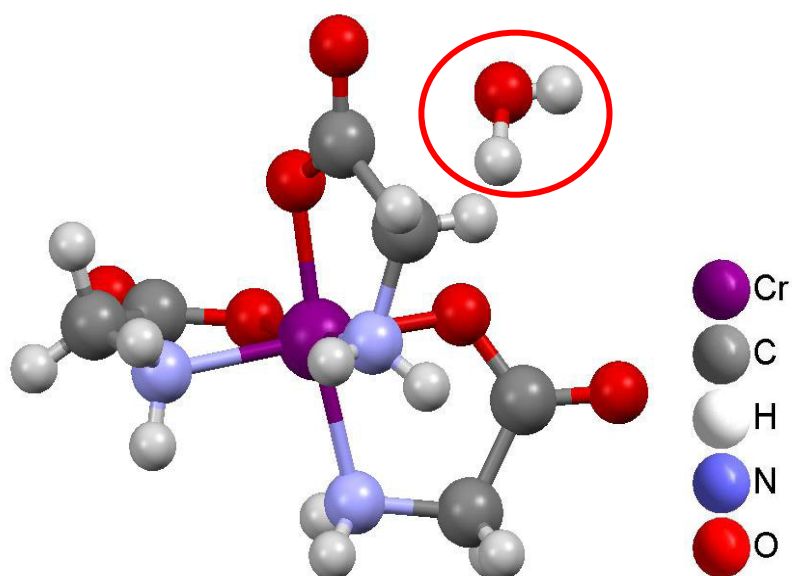


Figura 29. Molécula do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

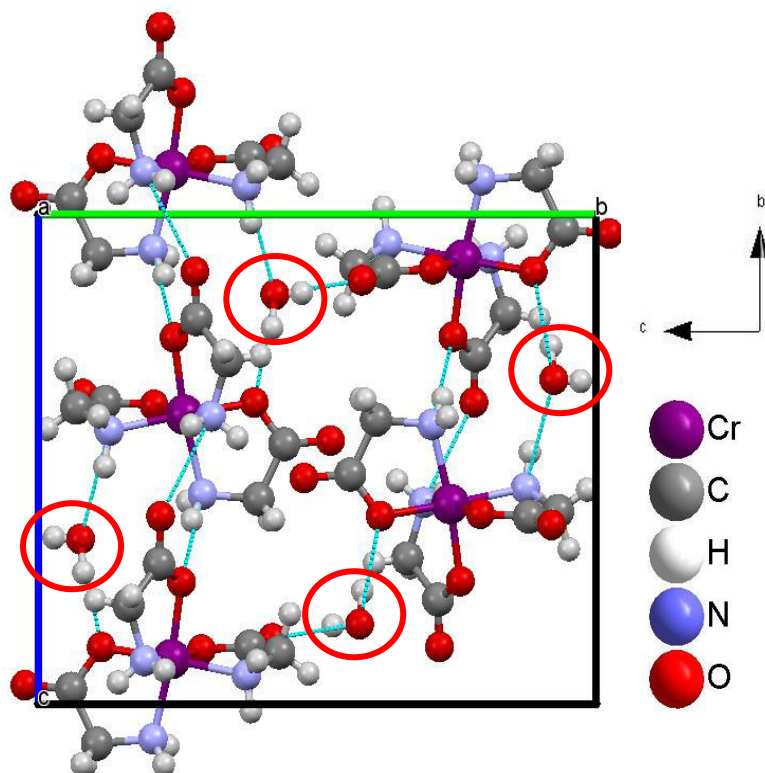


Figura 30. Célula unitária do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

4.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Neste composto, existem 372 graus de liberdade que podem ser decompostos nas representações irredutíveis do fator de grupo (C_{2h}) como: $\Gamma = 93 (A_g + A_u + B_g + B_u)$. Entre esses modos, A_u e $2B_u$ são modos acústicos.

A técnica de FTIR foi realizada com a finalidade de comparar e confirmar a presença dos grupos funcionais. Nesse estudo (Figura 31), a banda em 3549 cm^{-1} está associada ao estiramento do grupo OH pertencente a molécula de água presente no complexo. Inclusive essa banda não existe no espectro do ligante livre, já que a glicina pura não é hidratada.

Uma recente publicação^[54] explicou que a vibração $\nu(\text{NH})$ na glicina foi transferida para frequências mais altas no complexo, sugerindo que a coordenação do íon metálico com o ligante ocorre através do átomo de nitrogênio, já que apresentam um par de elétrons livres podendo então ser facilmente coordenado ao metal em meio aquoso.

De acordo com a Figura 31, a vibração $\nu(\text{NH})$ na glicina está localizada em 3433 cm^{-1} e 3257 cm^{-1} e apresentam bandas de alta e baixa intensidade respectivamente. No complexo a vibração $\nu(\text{NH})$ aparece na faixa de $3474 - 3212 \text{ cm}^{-1}$. Essa mudança pode estar relacionada à reorganização na ligação de hidrogênio intramolecular após a

formação do complexo quelante^[54]. No intervalo de 3177 - 2941 cm^{-1} foram identificadas no complexo algumas bandas que pertencem aos estiramentos da ligação CH, advinda do aminoácido.

Três bandas identificadas em 2361, 2338 e 667 cm^{-1} não fazem parte do complexo, essas bandas são decorrentes do CO_2 (dióxido de carbono).

As bandas observadas no FTIR da glicina em 1634 e 1604 cm^{-1} sofreram um deslocamento no FTIR do complexo para valores de 1688 e 1635 cm^{-1} respectivamente e são atribuídas ao alongamento C=O. No complexo, a vibração que reporta a deformação do NH_2 é verificada em 1590 cm^{-1} , além de um conjunto de ligações que dão origem a vibração em 1426 cm^{-1} dentre elas, estiramentos CC,CO e OCC.

A mudança para menor número de onda de 1385 cm^{-1} no espectro da Glicina para 1382 cm^{-1} no espectro do complexo corresponde à vibração simétrica de COO. Um estudo sobre a formação do complexo relatou essa mudança em 1400 para 1370 cm^{-1} ^[101]. Em 1328 cm^{-1} ocorre o aparecimento de um vibração do tipo *twisting* do CH_2 exatamente como visto em Azhagan e Ganesan (2017)^[102]. Duas bandas intensas em 1309 e 1193 cm^{-1} são atribuídos a vibração mista $\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$. Os respectivos valores de acordo com a literatura são 1310 e 1198 cm^{-1} .

O deslocamento do CN mostrado em 1146 cm^{-1} na glicina para 1160 cm^{-1} no complexo também suporta a ideia da complexação do aminoácido com o metal, assim como sugerido pelas vibrações do grupo amina em maiores números de onda. Três bandas em 1031, 950 e 926 cm^{-1} são observadas no complexo e referem-se a uma mistura de vibrações $\omega(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$, $\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$ e $\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$ respectivamente. Essas bandas perdem intensidade quando comparadas com as do espectro do ligante livre, que por sua vez, são identificadas em 1033, 935 e 910 cm^{-1} . Já a vibração $\rho(\text{NH}_2)$ é verificada em número de onda de 754 cm^{-1} no complexo e em 669 cm^{-1} no ligante.

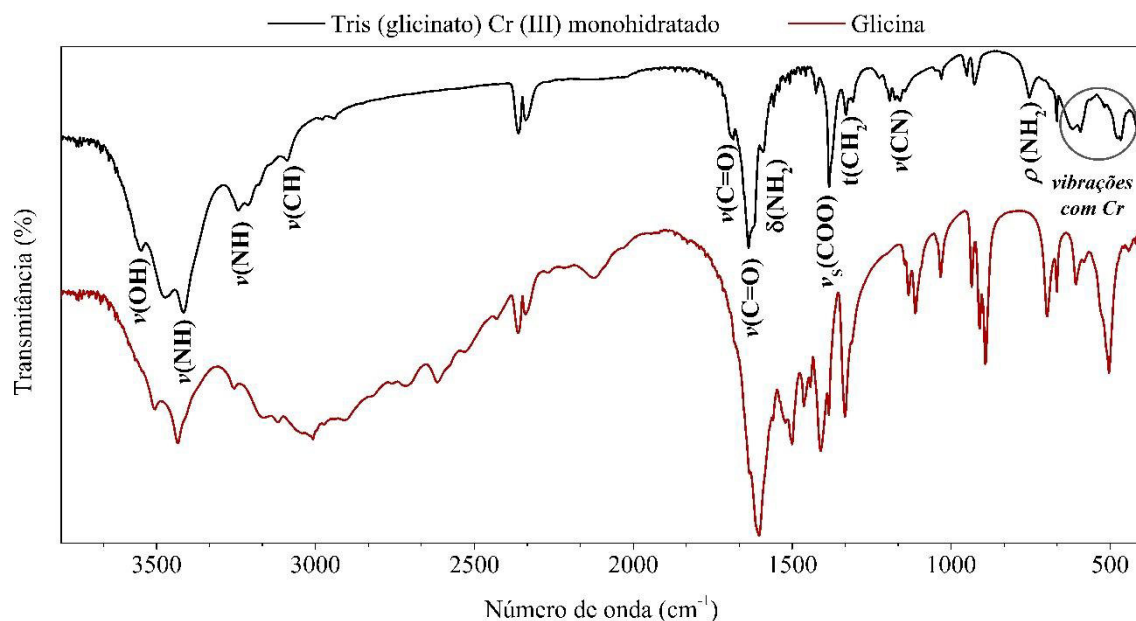


Figura 31. Espectros FTIR do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e do aminoácido Glicina

O aparecimento de fracas bandas na região de 617, 593, 518, 478 e 466 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações do tipo $\nu(\text{CrO})$, $\nu(\text{CrNC})$, $\nu(\text{CrN})$ ou $\nu(\text{OCrN})$, confirmando assim a complexação. Normalmente essas vibrações metal-ligante são encontradas em baixos números de onda devido ao átomo metálico ser pesado e ao caráter da ligação coordenada. As atribuições e comparações das principais bandas observadas para o complexo com os valores encontrados na literatura estão resumidas na Tabela 3.

Vibração Cristal (cm^{-1})	Vibração Literatura (cm^{-1})	Atribuição	Referência
3549	3560	$\nu(\text{OH})$	[103]
3474	3446	$\nu(\text{NH})$	[104]
3415	3414	$\nu(\text{NH})$	[54,105,106]
3242	3258	$\nu(\text{NH})$	
3212	3234	$\nu(\text{NH})$	
3177	3160	$\nu(\text{CH})$	
3088	3092	$\nu(\text{CH})$	[105]
2978	2974	$\nu(\text{CH})$	
2941	2936	$\nu(\text{CH})$	
1688	1689	$\nu(\text{C}=\text{O})$	
1635	1635	$\nu(\text{C}=\text{O})$	[54,107]
1590	1585	$\delta(\text{NH}_2)$	[105]
1426	1428	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{OCC})$	
1382	1383	$\nu_s(\text{COO})$	
1328	1328	$t(\text{CH}_2)$	[102]
1309	1310	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$	

1193	1198	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$	
1160	1160	$\nu(\text{CN})$	
1031	1047	$\omega(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$	[105]
950	952	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$	
926	920	$\rho(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$	
754	749	$\rho(\text{NH}_2)$	
617	619	$\delta(\text{CrO}) + \delta(\text{CrN})$	[108]
593	582	$\nu(\text{CrN})$	
518	497	$\nu(\text{CrN} + \text{CrO})$ ou $\nu(\text{OCrN})$	[105]
478	477	$\nu(\text{CrO})$	
466	469	$\nu(\text{CrN})$	

ν -estiramento, ν_{as} -estiramento assimétrico, ν_s -estiramento simétrico, δ -deformação, ρ -rotação, ω -balanço, t-torção, σ -tesoura.

Tabela 3. Modos vibracionais do espectro FTIR do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em comparação com atribuições reportadas na literatura para sistemas semelhantes.

4.5. Espectroscopia Raman

A partir da análise à temperatura ambiente do espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foi possível a atribuição dos prováveis modos normais de vibração desse cristal. Esses modos foram classificados a partir de cálculos PED e por meio de comparações com outros trabalhos da literatura. A molécula otimizada do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ calculado via DFT com a numeração dos átomos usados no PED está na Figura 32. Para melhor visualização dos modos vibracionais, o espectro Raman foi dividido em quatro regiões como mostrado a seguir.

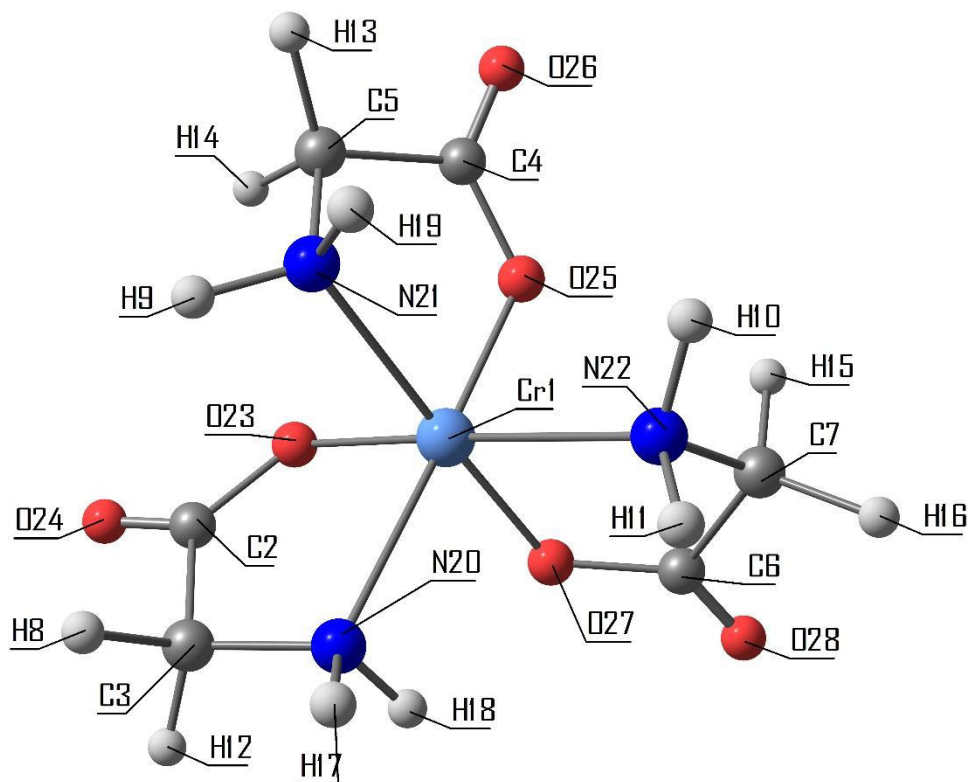


Figura 32. Molécula otimizada do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ calculado via DFT com a numeração dos átomos usados no PED.

4.5.1. Região de 70 à 650 cm^{-1}

Na primeira região geralmente estudada na espectroscopia Raman (Figura 33) tem-se os modos de vibração que são classificados como modos externos ou modos de rede. Esses modos são classificados até 200 cm^{-1} e são modos relativos à vibração de toda a rede cristalina, por isso são modos importantes para a detecção de transições de fase estrutural em cristais, alguns também podem ser relacionados às contribuições das ligações de hidrogênio no cristal ^[109].

Além dos modos de rede, a região de baixo número de onda que vai até próximo de 650 cm^{-1} comumente mostra ligações relacionadas ao metal, ou seja, iremos observar modos referentes a ligações que envolvem o íon Cr^{3+} . Esse comportamento ocorre porque a frequência vibracional de uma ligação aumenta com a diminuição da massa reduzida do sistema. Já que o Cr é um metal de transição de massa elevada, faz com que suas ligações apareçam em baixo número de onda. Além disso a frequência vibracional de uma ligação deve aumentar com o aumento da força de ligação, indicando assim que a ligação que envolve o metal provavelmente é mais forte que as demais ligações.

As bandas com número de onda 77, 80, 83, 94, 101, 110, 125, 137, 146, 150, 165, 173, 191, 196, 224, 253, 326, 333 e 412 cm^{-1} foram atribuídas, segundo os cálculos, às ligações metal-ligante, consistindo em estiramentos, deformações e torções de grupos contendo cromo ligado aos átomos de oxigênio e nitrogênio dos grupos carboxílico e amino, respectivamente. Todas as vibrações metal-ligante estão em frequências próximas as observadas em Maia et al (2013) e Diniz et al (2018)^[110-111].

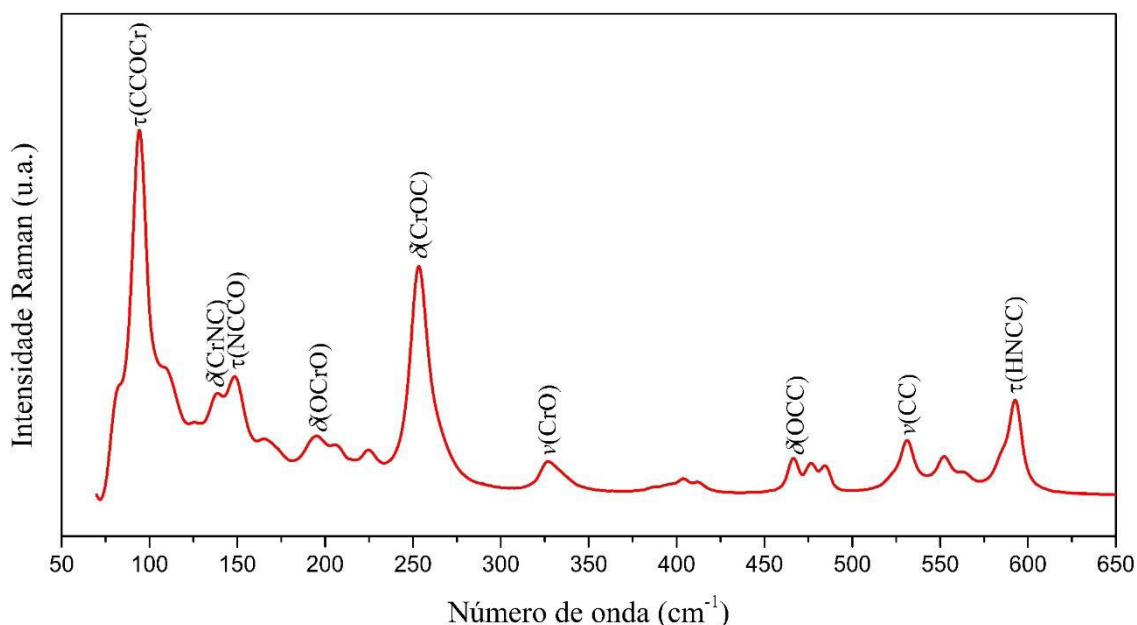


Figura 33. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 70 - 650 cm^{-1} à temperatura ambiente.

4.5.2. Região de 650 à 1000 cm^{-1}

As vibrações pertencentes ao ligante são vistas em maiores frequências quando comparadas as ligações envolvendo a espécie metálica (Figura 34). Isso ocorre pelo fato do ligante possuir átomos de baixo peso molecular, como C, H, O e N, além disso, essas ligações se tornam mais fracas quando comparadas às ligações com o íon metálico^[112].

Maia et al (2013) classificou o modo em 466 cm^{-1} como uma ligação do tipo $\delta(\text{OCC})$. Os cálculos PED identificaram quatro modos Raman (476, 530, 552 e 563 cm^{-1}) que foram atribuídos a combinações vibracionais de estiramentos (ν), deformações (δ), e rocking (ρ) das unidades NCC, CC e NH_2 . O modo experimental em 535 cm^{-1} não foi identificado pelo PED, mas baseado nos resultados de Sylvestre et al (2014) é atribuído a um conjunto de vibrações do tipo $\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{CCO})$.^[113] De acordo com os resultados

do PED, os modos experimentais em 585 e 592 cm^{-1} podem ser atribuídos às torsões e deformações do plano das ligações HNCC e OCOC.

O modo Raman em 699 cm^{-1} foi classificado como uma deformação OCO, no qual também está em bom estado com os resultados em Sathiskumar et al (2016) [114]. A banda em torno de 708 cm^{-1} foi associada a um estiramento da ligação $\nu(\text{CC})$ e uma deformação da ligação $\delta(\text{C}=\text{O})$, mostrando concordância com a referência[115] que atribuía as mesmas vibrações para o modo que aparece aproximadamente em 710 cm^{-1} .

Modos vibracionais em números de onda como 720 e 751 cm^{-1} estão associados respectivamente a vibrações de torsão da ligação HCC e deformações da ligação CCN e vibrações fora do plano da ligação COO. Geralmente, o estiramento das unidades OC, CC, NC, respectivamente, $\nu(\text{OC})$, $\nu(\text{CC})$ e $\nu(\text{NC})$, pode ser observado na região espectral de 850 a 1100 cm^{-1} [116]. De acordo com o cálculo PED, os modos observados em 944 e 957 cm^{-1} se referem a estiramentos NC, apesar dos trabalhos de Lima et al (2005)[117] e Pawlukojc et al (2014)[118] atribuírem esse modo a um estiramento CC.

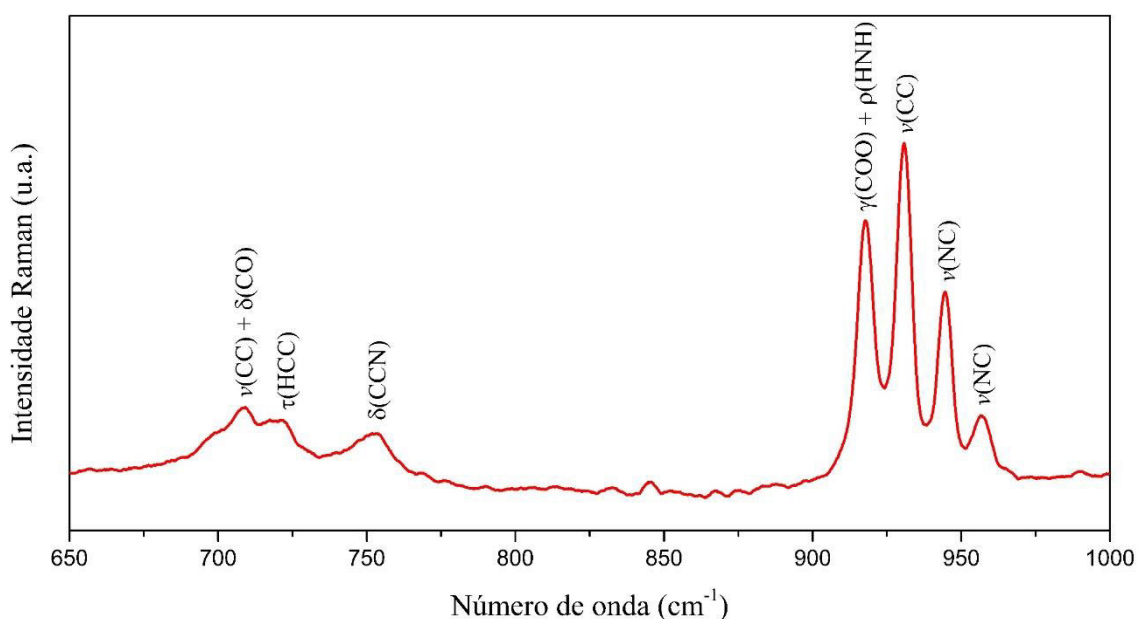


Figura 34. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 650 - 1000 cm^{-1} à temperatura ambiente.

4.5.3. Região de 1000 à 1800 cm^{-1}

De acordo com a Figura 35, a torsão da ligação HNCC é vista em 1032 e 1040 cm^{-1} . O modo em 1150 cm^{-1} tem não apenas a contribuição da vibração do tipo rocking do NH_2 , mas também a torsão da unidade CH_2 . Os modos em 1174 e 1181 cm^{-1} não

tiveram nenhuma vibração atribuída pelo cálculo PED, mas foram classificados como um conjunto de vibrações do tipo $\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{CCNH}) + \tau(\text{HCCN})$ e $\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCN})$ respectivamente uma vez que, os modos em 1164 e 1180 cm^{-1} receberam a mesma classificação de acordo com as referências^[111,113]. Dois modos experimentais em 1197 e 1208 cm^{-1} no espectro Raman do Tris (glicinato) de como III monohidratado podem ser classificados como estiramentos OC. As vibrações de deformação, $\delta(\text{HNC})$ e torsão $\tau(\text{HCCO})$ respectivamente em 1296 e 1311 cm^{-1} estão de acordo com os resultados do bis(L-histidinato)nickel(II) monohydrate^[111].

A banda intensa observada em 1316 cm^{-1} está associada ao movimento da unidade CO e HCCO, designado como um estiramento e uma deformação do tipo torsão. As bandas centradas em torno de 1346 e 1354 cm^{-1} foram associadas ao mesmo conjunto de vibrações, $\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCN})$. As deformações $\delta(\text{HCH})$, $\tau(\text{HCCO})$ e $\tau(\text{HNCC})$ podem ser observadas no intervalo de 1384 a 1561 cm^{-1} . Com base nos resultados dos cálculos PED, os modos experimentais nesta região têm grandes contribuições das vibrações citadas anteriormente com exceção dos modos Raman experimentais em 1430 e 1434 cm^{-1} que foram classificados como vibrações do tipo *scissoring* do CH_2 . Normalmente, o modo de deformação $\sigma(\text{NH}_2)$ da glicina aparece em torno de 1550 cm^{-1} com intensidade variável, por isso a banda em 1551 cm^{-1} de acordo com os cálculos PED, foi atribuída a essa vibração. Em maiores frequências foram encontrados mais dois modos em 1605 e 1634 cm^{-1} os quais foram associados à um estiramento do grupo carbonila.

Geralmente, os aminoácidos mostram banda Raman próximo a 1660 cm^{-1} devido ao modo de deformação do grupo NH_2 ^[119]. O modo de deformação assimétrica NH_2 foi observado aproximadamente em 1651 cm^{-1} . As bandas em torno de 1657 e 1671 cm^{-1} foram associadas a um estiramento da ligação $\nu(\text{OC})$, mostrando concordância com a referências^[111,113] que atribuíam as mesmas vibrações para os modos que apareciam em aproximadamente 1661 e 1673 cm^{-1} . Enquanto a vibração em 1734 cm^{-1} se refere a uma deformação da ligação NH.

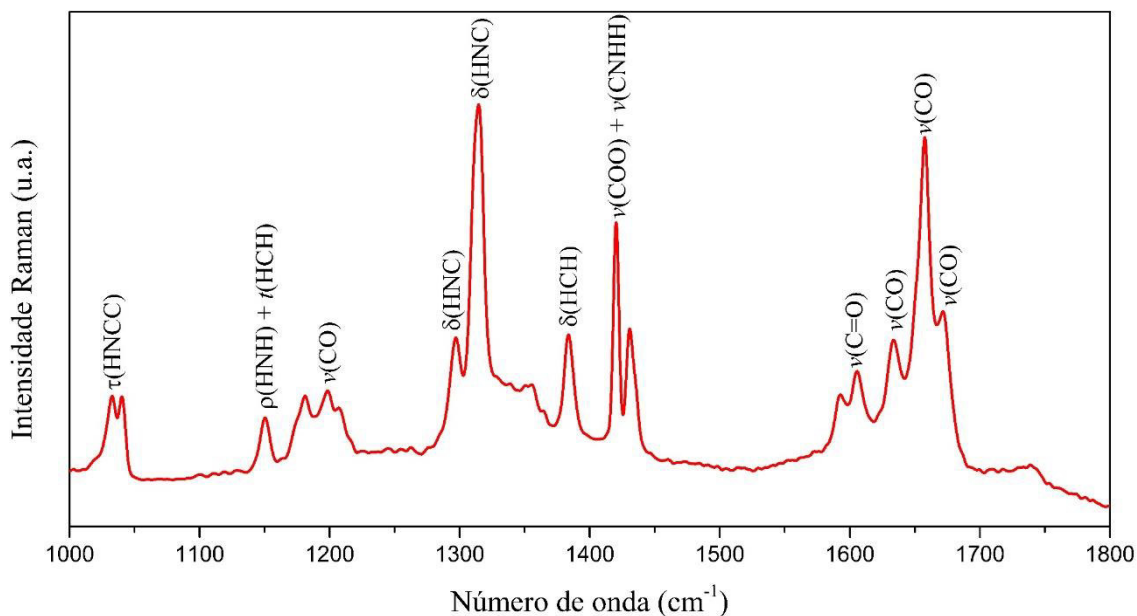


Figura 35. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.

4.5.4. Região de $2600 \text{ à } 3500 \text{ cm}^{-1}$

A presença das ligações de hidrogênio foi observada em 2843 cm^{-1} pelo fato do modo nessa frequência ser classificado de acordo com Pawlukojc et al (2014) como uma vibração $\nu(\text{NH}\dots\text{O})$. A Figura 36 mostra o espectro Raman de alta frequência. Alguns modos com vibrações características do tipo estiramento das unidades CH e NH são esperados nessa região. Por se tratar de um cristal hidratado, também se espera vibrações características do tipo estiramento das ligações da molécula de água. Nas bandas em 2938 , 2948 e 2978 cm^{-1} são observadas vibrações referentes a estiramentos da ligação CH. O modo localizado em 3014 cm^{-1} também foi atribuído ao estiramento CH. O estiramento NH foi identificado em 3261 cm^{-1} . Por fim, a última banda localizada em 3402 cm^{-1} foi designada como um estiramento da ligação OH referente à molécula da água presente no material. A banda da molécula da água apresentou baixa intensidade devido à fraca polarizabilidade exibida pela ligação OH^[120-103].

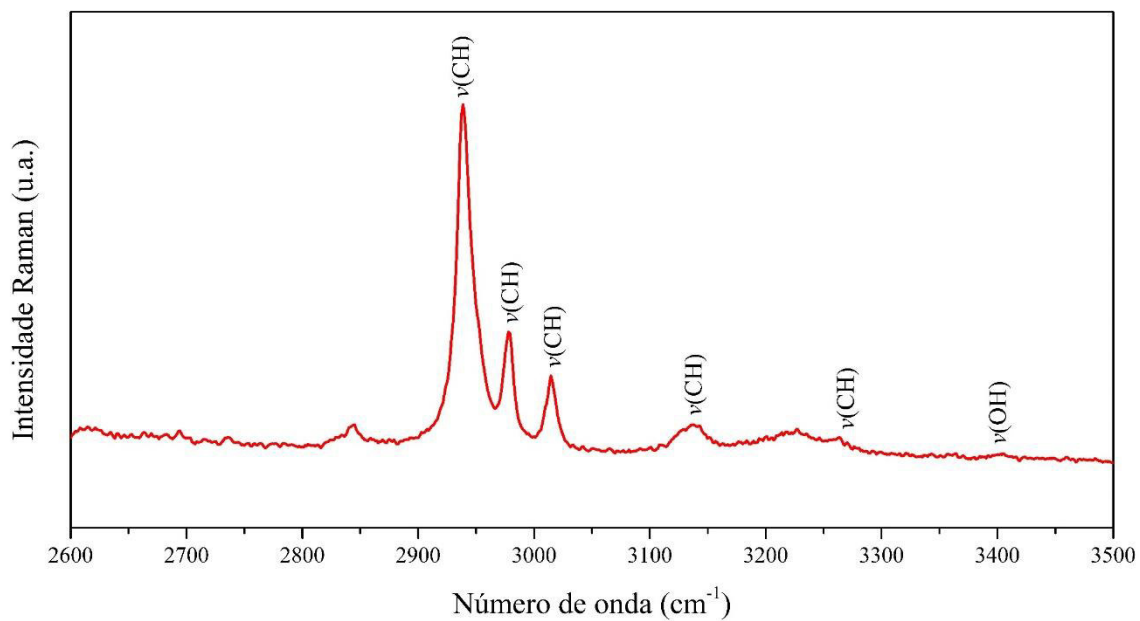


Figura 36. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 2600 - 3500 cm^{-1} à temperatura ambiente.

ω_{CALC}	ω_{SCAL}	ω_{RAMAN}	Literatura	PED [%]
		3402	$\nu(\text{OH})^{[121]}$	
3579	3375			$\nu(\text{N22H10})$ [55] + $\nu(\text{N22H11})$ [44]
3577	3373			$\nu(\text{N21H9})$ [57] + $\nu(\text{N21H19})$ [43]
3572	3369			$\nu(\text{N20H17})$ [75] + $\nu(\text{N20H18})$ [25]
3502	3303			$\nu(\text{N21H9})$ [43] + $\nu(\text{N21H19})$ [57]
3501	3301			$\nu(\text{N22H10})$ [44] + $\nu(\text{N22H11})$ [56]
3481	3283	3261		$\nu(\text{N20H17})$ [25] + $\nu(\text{N20H18})$ [75]
		3225	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})(\text{HCH})^{[122]}$	
		3195	$\nu(\text{HCH})^{[111]}$	
		3141	$\nu(\text{CH})^{[110]}$	
		3130	$\nu(\text{CH})^{[110]}$	
3174	2993	3014		$\nu(\text{C7H15})$ [53] + $\nu(\text{C7H16})$ [47]
3173	2992			$\nu(\text{C5H13})$ [49] + $\nu(\text{C5H14})$ [51]
3152	2973	2978		$\nu(\text{C3H8})$ [37] + $\nu(\text{C3H12})$ [62]
		2948	$\nu(\text{CH})^{[110]}$	
3111	2933	2938		$\nu(\text{C7H15})$ [47] + $\nu(\text{C7H16})$ [53]
3109	2932			$\nu(\text{C5H13})$ [51] + $\nu(\text{C5H14})$ [49]
3097	2921			$\nu(\text{C3H8})$ [62] + $\nu(\text{C3H12})$ [37]
		2843	$\nu(\text{NH}\dots\text{O})^{[103]}$	
		1734	$\delta(\text{NH})^{[123]}$	
1786	1684	1671		$\nu(\text{O24C2})$ [19] + $\nu(\text{O26C4})$ [30] + $\nu(\text{O28C6})$ [38]
1768	1667	1657		$\nu(\text{O26C4})$ [41] + $\nu(\text{O28C6})$ [44]
		1651	$\delta(\text{HNH})^{[103]}$	
1762	1662	1634		$\nu(\text{O24C2})$ [67] + $\nu(\text{O26C4})$ [16]
		1606	$\nu(\text{C=O})^{[103]}$	
		1594	$\sigma(\text{HNH})^{[110]}$	
1656	1561			$\delta(\text{H18N20H17})$ [65] + $\tau(\text{H17N20C3C2})$ [11] + $\tau(\text{H18N20C3C2})$ [11]
1645	1551			$\delta(\text{H9N21H19})$ [72] + $\tau(\text{H9N21C5C4})$ [11] + $\tau(\text{H19N21C5C4})$ [10]
		1434	$\sigma(\text{HCH})^{[114]}$	
		1430	$\sigma(\text{HCH})^{[124]}$	

1636	1543			$\delta(\text{H11N22H10})$ [70] + $\tau(\text{H10N22C7C6})$ [11] + $\tau(\text{H11N22C7C6})$ [12]
1478	1393	1420		$\delta(\text{H12C3H8})$ [61] + $\tau(\text{H8C3C2O23})$ [16] + $\tau(\text{H12C3C2O23})$ [18]
		1419	$\nu(\text{COO}) + \nu(\text{CNHH})^{[118]}$	
1472	1388			$\delta(\text{H16C7H15})$ [62] + $\tau(\text{H15C7C6O27})$ [14] + $\tau(\text{H16C7C6O27})$ [19]
1470	1387	1384		$\delta(\text{H14C5H13})$ [64] + $\tau(\text{H13C5C4O25})$ [17] + $\tau(\text{H14C5C4O25})$ [14]
		1354	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCN})^{[110]}$	
		1346	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCN})^{[110]}$	
		1332	$\nu(\text{NC})^{[110]}$	
1384	1306	1316		$\delta(\text{H10N22C7})$ [26] + $\delta(\text{H15C7C6})$ [18] + $\delta(\text{H16C7H15})$ [12] + $\tau(\text{H15C7C6O27})$ [13]
1383	1304	1311		$\delta(\text{H19N21C5})$ [15] + $\delta(\text{H14C5H13})$ [23] + $\tau(\text{H14C5C4O25})$ [23]
1372	1294	1296		$\delta(\text{H17N20C3})$ [30] + $\delta(\text{H8C3C2})$ [19] + $\delta(\text{H12C3H8})$ [15] + $\tau(\text{H8C3C2O23})$ [11]
1315	1240			$\nu(\text{O23C2})$ [12] + $\tau(\text{H12C3C2O23})$ [22]
1310	1235			$\tau(\text{H12C3C2O23})$ [20]
1307	1233			$\delta(\text{H19N21C5})$ [10] + $\delta(\text{H13C5C4})$ [18] + $\tau(\text{H16C7C6O27})$ [21]
1304	1230			$\delta(\text{H13C5C4})$ [10] + $\tau(\text{H16C7C6O27})$ [23]
1297	1223	1208		$\nu(\text{O23C2})$ [26] + $\nu(\text{O25C4})$ [18] + $\nu(\text{O27C6})$ [14]
1292	1218	1197		$\nu(\text{O25C4})$ [21] + $\nu(\text{O27C6})$ [32]
		1181	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{HCCN})^{[110]}$	
		1174	$\delta(\text{HCC}) + \tau(\text{CCNH}) + \tau(\text{HCCN})^{[113]}$	
		1150	$\rho(\text{NHH}) + \tau(\text{CHH})^{[118]}$	
1169	1102			$\delta(\text{H10N22C7})$ [39] + $\delta(\text{H15C7C6})$ [30]
1166	1099			$\delta(\text{H17N20C3})$ [29] + $\delta(\text{H8C3C2})$ [37]
1163	1097			$\delta(\text{H19N21C5})$ [30] + $\delta(\text{H13C5C4})$ [15] + $\tau(\text{H9N21C5C4})$ [10] + $\tau(\text{H14C5C4O25})$ [17]
1114	1051			$\tau(\text{H9N21C5C4})$ [14] + $\tau(\text{H19N21C5C4})$ [19] + $\tau(\text{H11N22C7C6})$ [13]
1101	1038	1040		$\tau(\text{H18N20C3C2})$ [14] + $\tau(\text{H9N21C5C4})$ [13] + $\tau(\text{H19N21C5C4})$ [16]
1092	1030	1032		$\tau(\text{H17N20C3C2})$ [12] + $\tau(\text{H18N20C3C2})$ [19] + $\tau(\text{H11N22C7C6})$ [13]
1038	978			$\nu(\text{N20C3})$ [79]
1011	953	957		$\nu(\text{N22C7})$ [67]
1009	952	944		$\nu(\text{N21C5})$ [56]
		930	$\nu(\text{CC})^{[110]}$	
		917	$\gamma(\text{COO}) + \rho(\text{CHH})^{[109]}$	
947	893			$\tau(\text{N20C3C2O23})$ [18] + $\gamma(\text{O24C3O23C2})$ [15]

946	892			rocking(C3H ₂) + rocking(C5H ₂) + rocking(C7H ₂) *
940	886			δ(H19N21C5) [10]
909	857			ν(O27C6) [10] + ν(C6C7) [21] + δ(O28C6O27) [15]
906	854			ν(O25C4) [14] + ν(C5C4) [24] + δ(O26C4O25) [18]
902	851			ν(O23C2) [14] + ν(C3C2) [26] + δ(O24C2O23) [21]
		751	δ(CCN) ^[124]	
		720	τ(HCC) ^[110]	
		708	ν(CC) + δ(C=O) ^[112]	
739	697	699		δ(O26C4O25) [19] + γ(O26C5O25C4) [10]
738	696			δ(O28C6O27) [16] + δ(N22C7C6) [14]
				ν(C3C2) [14] + ν(Cr1O23) [15] + δ(O24C2O23) [22] + δ(C3C2O23) [14] +
715	674			δ(N20C3C2) [18]
637	601	592		τ(H9N21C5C4) [13] + τ(H19N21C5C4) [11] + γ(O26C5O25C4) [13]
619	583	585		τ(H17N20C3C2) [11] + γ(O28C7O27C6) [14]
608	573			γ(O28C7O27C6) [18] + γ(O26C5O25C4) [11]
596	562	563		rocking(N20H ₂) + rocking(N21H ₂) + rocking(N22H ₂) *
594	560	552		ν(C6C7) [12] + γ(O26C5O25C4) [14]
		535	δ(CCN) + δ(CCO) ^[113]	
566	534	530		ν(C3C2) [12] + τ(H8C3C2O23) [11] + γ(O24C3O23C2) [36]
		523	ρ(COO) ^[114]	
		484	τ(HNCC) ^[110]	
523	493	476		δ(N20C3C2) [14] + τ(H8C3C2O23) [10] + γ(O24C3O23C2) [12]
491	463	466		δ(O27C6C7) [15] + δ(N22C7C6) [11] + τ(H15C7C6O27) [13] + γ(O28C7O27C6) [15]
486	459			δ(C5C4O25) [17] + τ(H13C5C4O25) [13] + γ(O26C5O25C4) [15]
429	404			δ(O28C6O27) [12] + δ(O27C6C7) [15] + δ(C3C2O23) [18]
413	390	412		ν(Cr1O25) [15] + δ(O26C4O25) [15] + δ(C3C2O23) [12]
407	384	403		ν(Cr1O23) [25] + δ(O24C2O23) [16]
395	373	394		δ(O27C6C7) [14] + δ(C5C4O25) [11] + δ(N22C7C6) [13]
384	362	333		δ(C5C4O25) [10] + δ(C3C2O23) [13]
362	341	326		ν(Cr1O27) [16] + δ(O27C6C7) [11] + δ(O23Cr1O27) [11]
287	271			δ(Cr1O27C6) [22] + δ(C2O23Cr1) [29]
281	265	262		ν(Cr1O27) [15] + δ(C2O23Cr1) [14]
239	226	253		δ(Cr1O27C6) [18] + δ(C2O23Cr1) [26]

223	210	224		$\nu(\text{Cr1O25})$ [12] + $\delta(\text{O23Cr1O27})$ [25]
213	201	206		$\delta(\text{O25Cr1O27})$ [13] + $\tau(\text{Cr1O27C6C7})$ [12]
208	196	196		$\delta(\text{O23Cr1O27})$ [15] + $\delta(\text{O25Cr1O27})$ [12]
		191	$\delta(\text{COCr}) + \tau(\text{CCOCr})^{[111]}$	
		173	$\delta(\text{COCr})^{[111]}$	
		165	$\nu(\text{CrN}) + \delta(\text{CNCr})^{[110]}$	
162	153	150		$\tau(\text{N21C5C4O25})$ [14] + $\gamma(\text{O25N22O27Cr1})$ [10]
152	143	146		$\delta(\text{C4O25Cr1})$ [12] + $\tau(\text{C5C4O25Cr1})$ [10]
		137	$\delta(\text{CrNC})^{[110]}$	
134	126	125		$\tau(\text{N20C3C2O23})$ [14] + $\tau(\text{N22C7C6O27})$ [14]
		110	$\nu(\text{CrN}) + \delta(\text{NCrN})^{[110]}$	
		101	$\nu(\text{CrN})^{[110]}$	
		94	$\tau(\text{CCOCr})^{[111]}$	
97	91	90		$\delta(\text{O25Cr1O27})$ [12] + $\gamma(\text{O25N22O27Cr1})$ [21]
88	83	83		$\tau(\text{C4O25Cr1N22})$ [22] + $\gamma(\text{O23N21O27Cr1})$ [14] + $\gamma(\text{O25N22O27Cr1})$ [11]
		80	$\tau(\text{CNCrN})^{[110]}$	
76	71	77		$\tau(\text{C2O23Cr1N21})$ [32] + $\tau(\text{C3C2O23Cr1})$ [12]
56	53			$\tau(\text{C4O25Cr1N22})$ [17] + $\tau(\text{C5C4O25Cr1})$ [21] + $\tau(\text{Cr1O27C6C7})$ [21]
				$\delta(\text{O25Cr1O27})$ [17] + $\tau(\text{C4O25Cr1N22})$ [11] + $\tau(\text{C5C4O25Cr1})$ [15]
52	49			+ $\gamma(\text{O23N21O27Cr1})$ [12]
42	39			$\delta(\text{O23Cr1O27})$ [19] + $\tau(\text{C2O23Cr1N21})$ [20] + $\tau(\text{C3C2O23Cr1})$ [24]

* Menos do que 10%. Nomenclatura: τ = torção; δ = flexão; γ = deformação fora do plano; ν = estiramento; ρ = balanço, t = torção, σ = tesoura;

Tabela 4. Os números de onda calculados, escalados e experimentais (cm^{-1}) e as atribuições dos espectros Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ na região de 70-3600 cm^{-1} em temperatura ambiente.

4.6. Termogravimetria, Derivada Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTG-DTA)

A termogravimetria, sua derivada e a análise térmica diferencial (TG-DTA) fornecem informações sobre transformações de fase, água de cristalização e diferentes estágios de decomposição do sistema cristalino. A partir da análise da curva TG (Figura 37), observa-se a presença de quatro eventos de perda de massa da amostra; o primeiro evento está compreendido entre 348,29 a 367,11 K, e diz respeito à perda de massa de 5,64% (0,231 mg) correspondente a uma massa molar de 16,65 g/mol, ou seja, referente à perda da água de hidratação que apresenta massa molar de 18 g/mol.

O segundo evento inicia em 578,50 K e termina em 587,31 K, e está relacionado com uma perda de massa de 59,22% (2,425 mg) correspondente a uma massa molar de 174,82 g/mol. O terceiro evento tem início em 594,84 K e termina em 606,12 K, e está relacionado com a perda de massa de 2,39% (0,098 mg), que corresponde a uma massa molar de 7,06 g/mol.

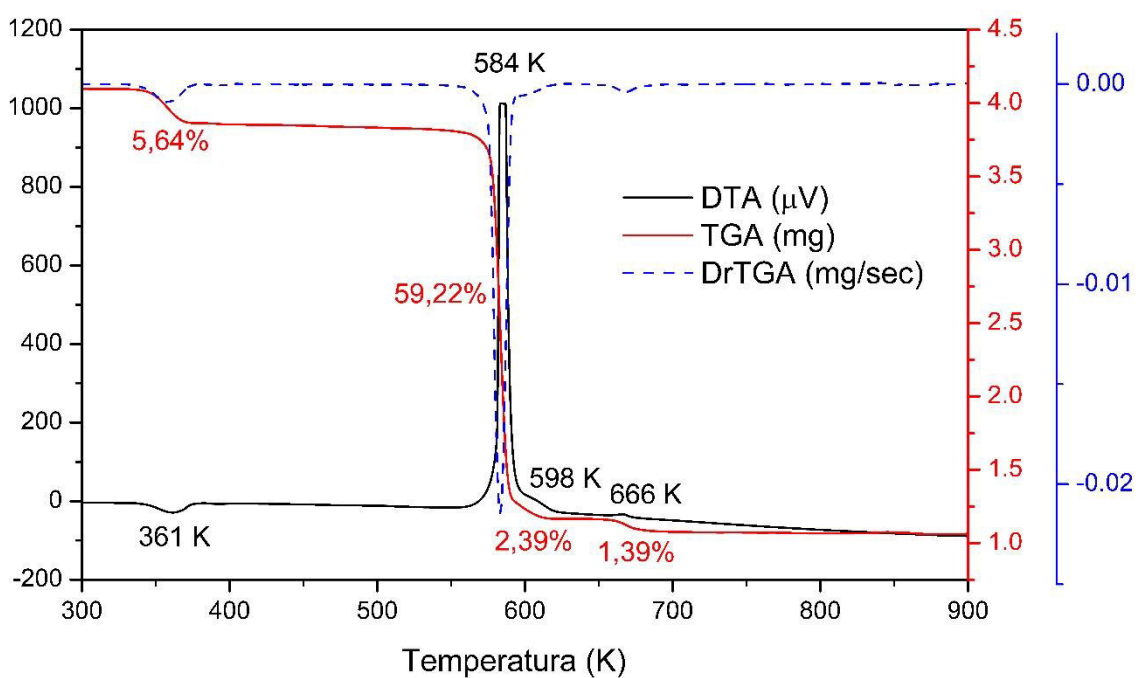


Figura 37. Curvas TG/DTG-DTA do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

O quarto evento se inicia em 660,89 K e termina em 671,77 K, e está relacionado com a perda de massa de 1,39% (0,057 mg) que corresponde a uma massa molar de 4,11 g/mol. As três últimas perdas de massa somam uma perda de 63% que corresponde a uma massa molar total de 185,99 g/mol que se refere a decomposição da glicina que por sua

vez, apresenta uma massa molar de 255,2 g/mol. Como a perda de peso total em toda a análise não corresponde a 100%, admite-se um determinado resíduo que pode ser atribuído ao óxido de cromo. Todos os eventos podem ser visualizados na Tabela 5.

Evento	Perda de massa (mg)	T_{onset} (K)	T_{endset} (K)	T_{peak} (K)
TG	0,231	348,29	367,11	356,84
	2,425	578,50	587,31	582,89
	0,098	594,84	606,12	600,70
	0,057	660,89	671,77	666,49
	Calor de reação (J)	T_{onset} (K)	T_{endset} (K)	T_{peak} (K)
DTA	-5,47	345,27	373,21	361,39
	82,04	581,24	589,66	584,68
	0,19	599,01	604,42	599,01
	0,42	660,61	671,00	666,26

Tabela 5. Parâmetros dos eventos presentes nas curvas TG/DTG-DTA do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

A curva DTA corrobora com a curva TG, mostrando respectivamente picos em 361,39; 584,68; 599,01 e 666,26 K, que indicam a decomposição do cristal. Dessa forma, as medidas de análise térmica indicaram que o cristal possui boa estabilidade térmica, visto que o cristal só passa pela transformação de fase quando atinge uma temperatura próxima de 345 K devido à perda de água. Resultados semelhantes da decomposição térmica do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ foram vistos em Uddin et al. (2017).^[55]

4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

A estabilidade do complexo também foi analisada por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na curva DSC para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ mostrado na Figura 38, observou-se um pico endotérmico no intervalo de 335,04 K a 386,86 K que é atribuído à desidratação. Essa desidratação mostra um indício de uma transformação de fase na amostra.

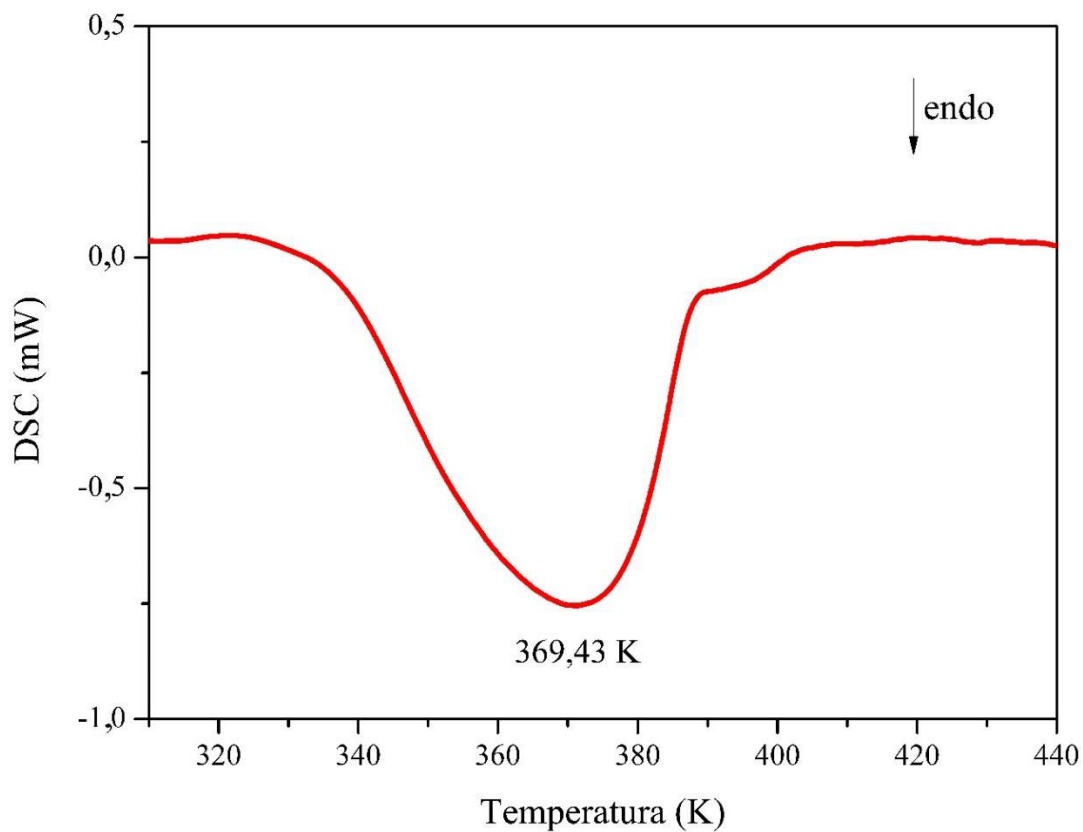
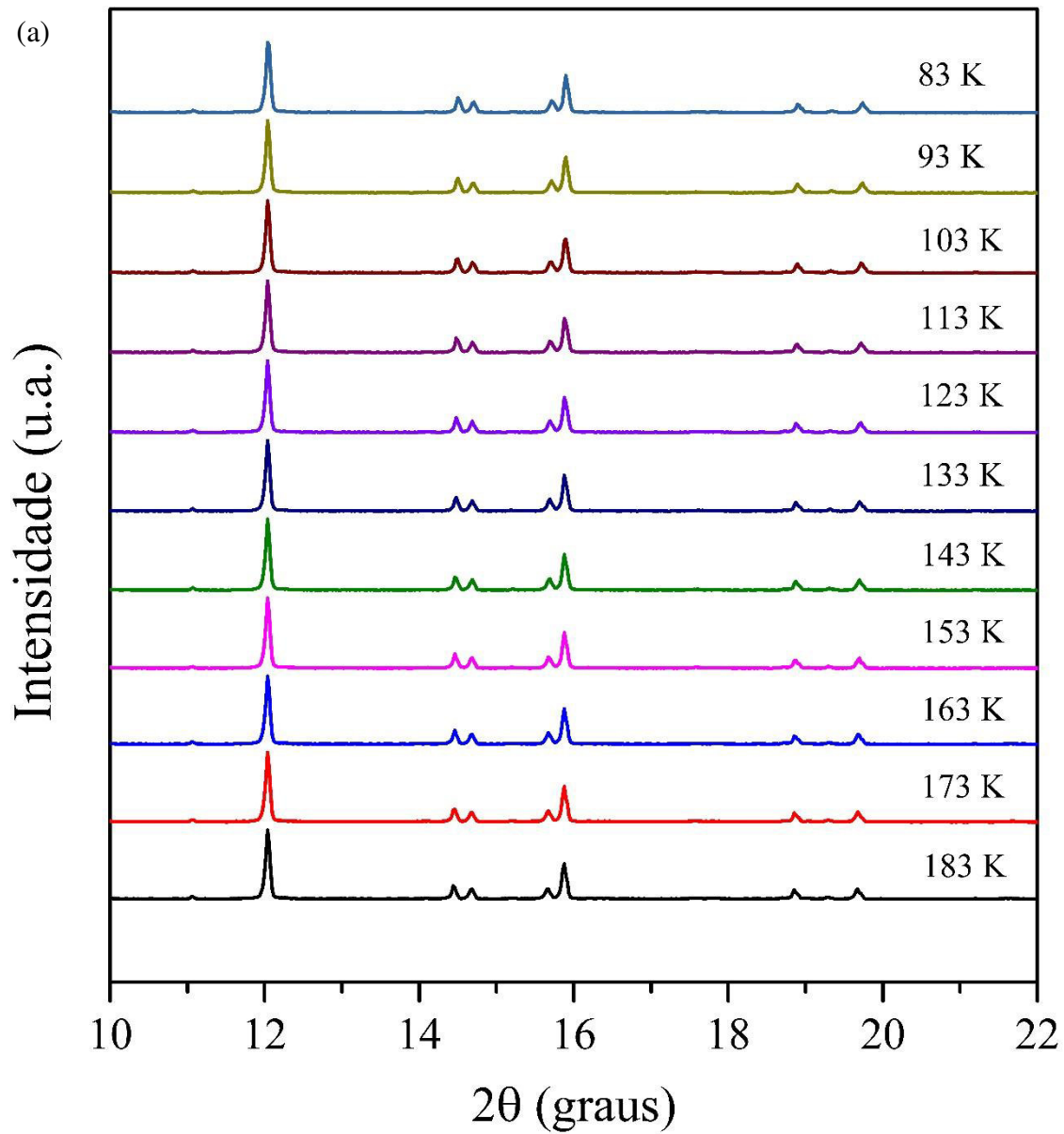


Figura 38. Curva DSC do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

4.8. Difração de Raios X em Função da Temperatura

4.8.1. Difração de Raios X em baixa temperatura

A Figura 39 (a) e (b) apresenta os padrões de Difração de Raios X em baixa temperatura no intervalo de 83 a 303 K. Em uma análise preliminar, com base apenas na observação dos difratogramas, o material não sofre alteração com a mudança de temperatura.



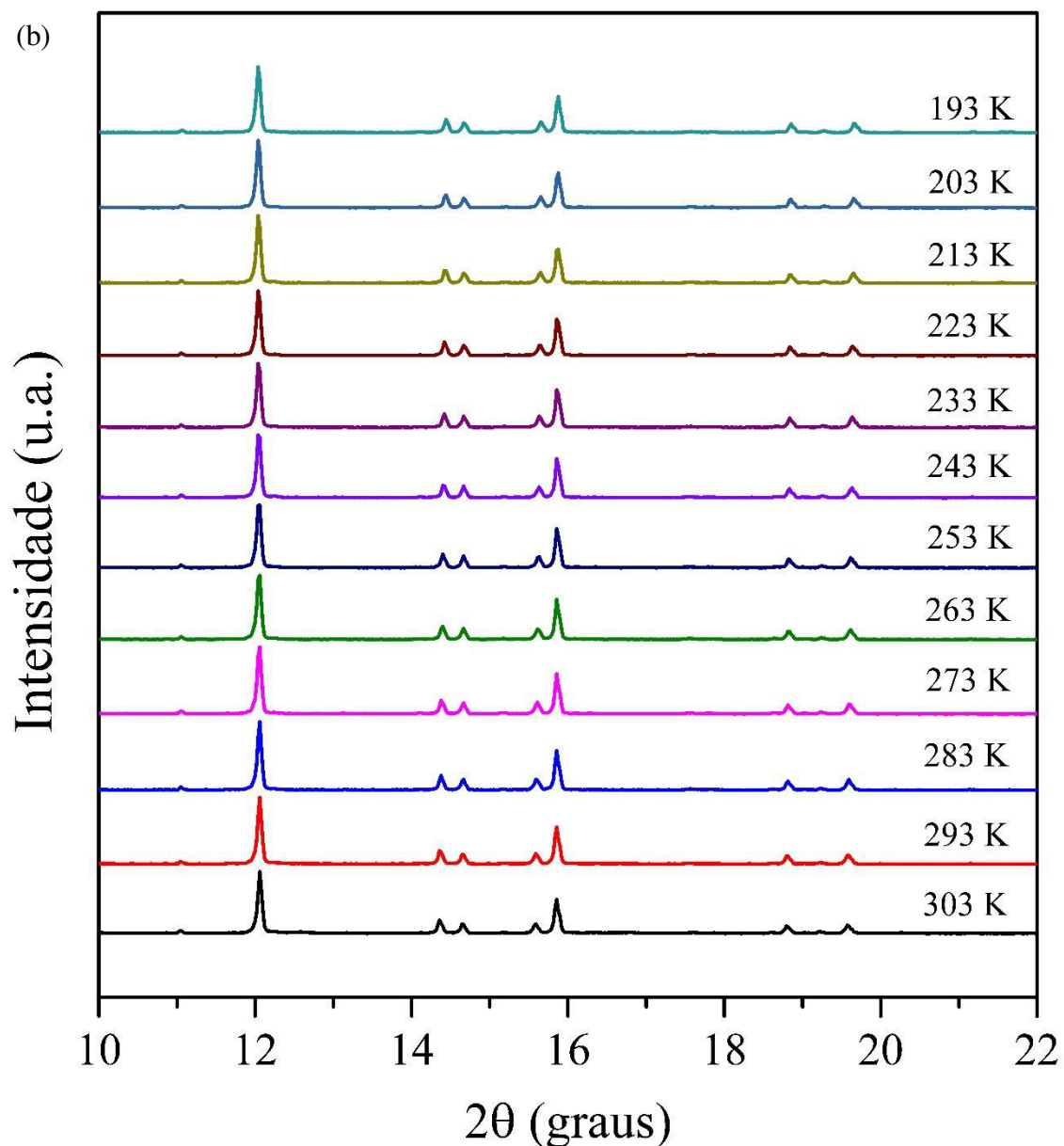


Figura 39. Difratomogramas em função da temperatura do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 83 a 303 K.

Para a análise da estabilidade térmica do Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado, os padrões de difração que apresentam estrutura monoclinica foram refinados pelo método de Rietveld para posterior estudo da variação dos parâmetros de rede em função da temperatura.

Na Figura 40, observamos que o efeito da dilatação é mais notável na variação dos parâmetros de rede **a** e **c**, enquanto que o parâmetro de rede **b** apresentou menor variação. O volume da célula, o valor de β e os parâmetros de rede **a** e **c** aumentam conforme a temperatura aumenta. Porém o parâmetro **b** tem um comportamento

contrário, diminuindo com o aumento da temperatura. Destaca-se que o parâmetro de rede **a** foi o que obteve maior variação ($\Delta a = 0,068 \text{ \AA}$), seguido de **c** ($\Delta c = 0,052 \text{ \AA}$) e **b** ($\Delta b = 0,009 \text{ \AA}$), já a variação no parâmetro β foi $\Delta\beta = 0,217^\circ$ e no volume da célula unitária foi de $\Delta V = 3,423 \text{ \AA}^3$.

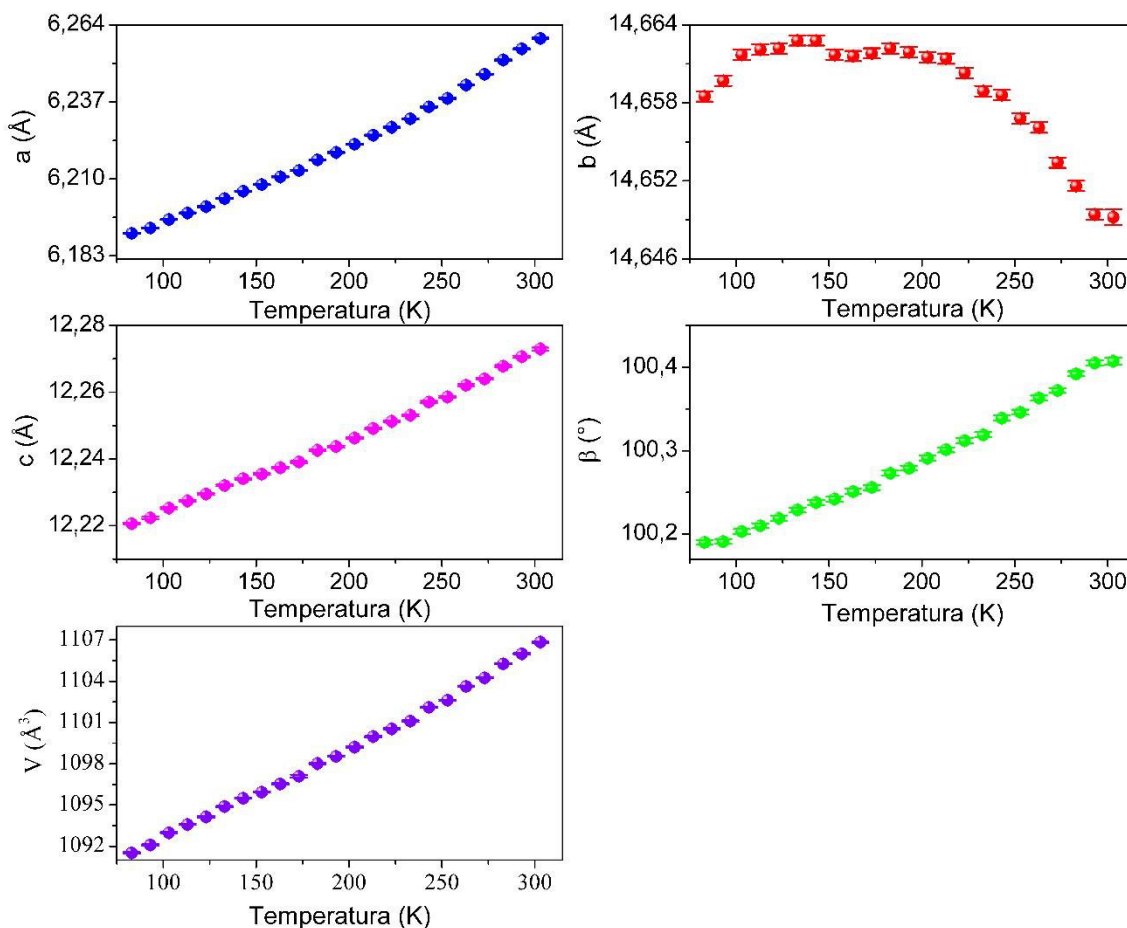


Figura 40. Parâmetros de rede (a, b, c) β e V respectivamente obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura.

Após a obtenção dos parâmetros de rede do Tris (glicinato) de cromo (III) monohidratado, é possível calcular os coeficientes de expansão térmica do cristal. A Figura 41 apresenta o gráfico com a variação do comprimento dos parâmetros em relação à variação da temperatura, de onde podemos extrair os seguintes coeficientes: $\alpha_{[100]} = 50(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = -3,2(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 19,2(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

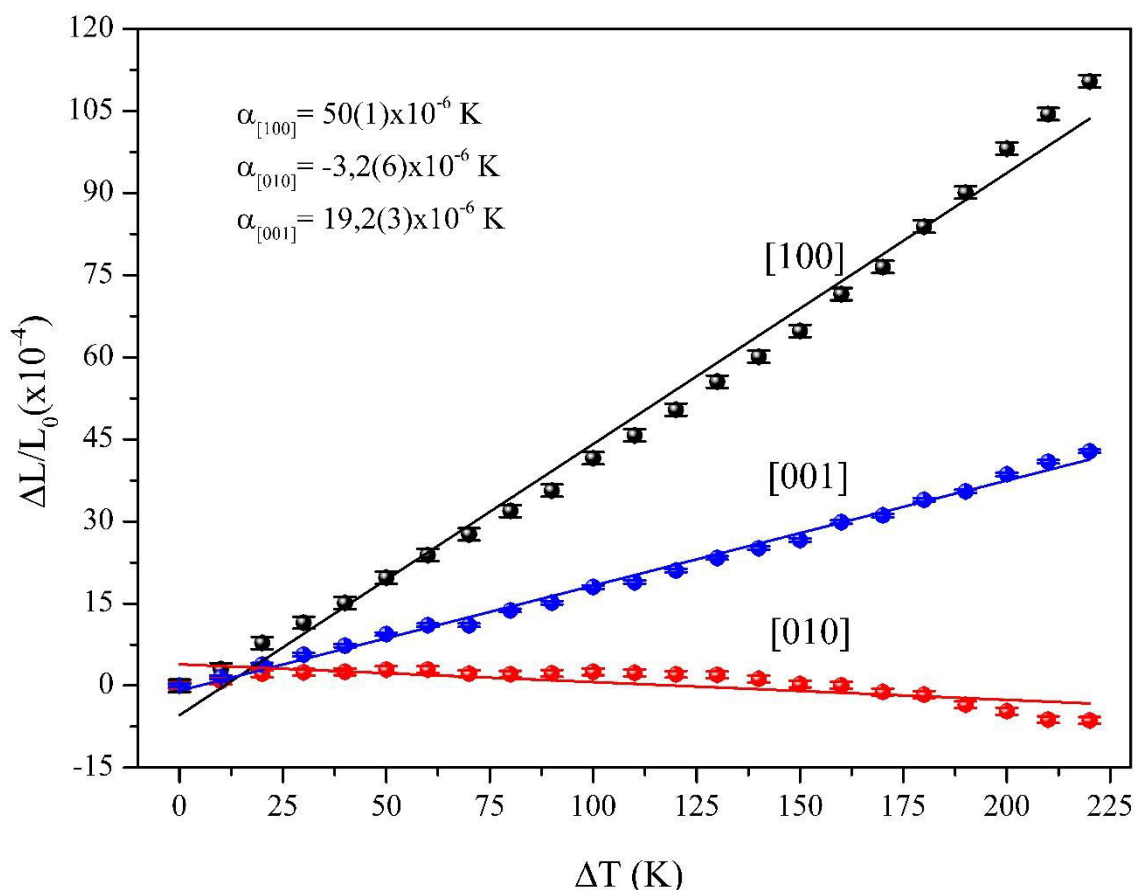


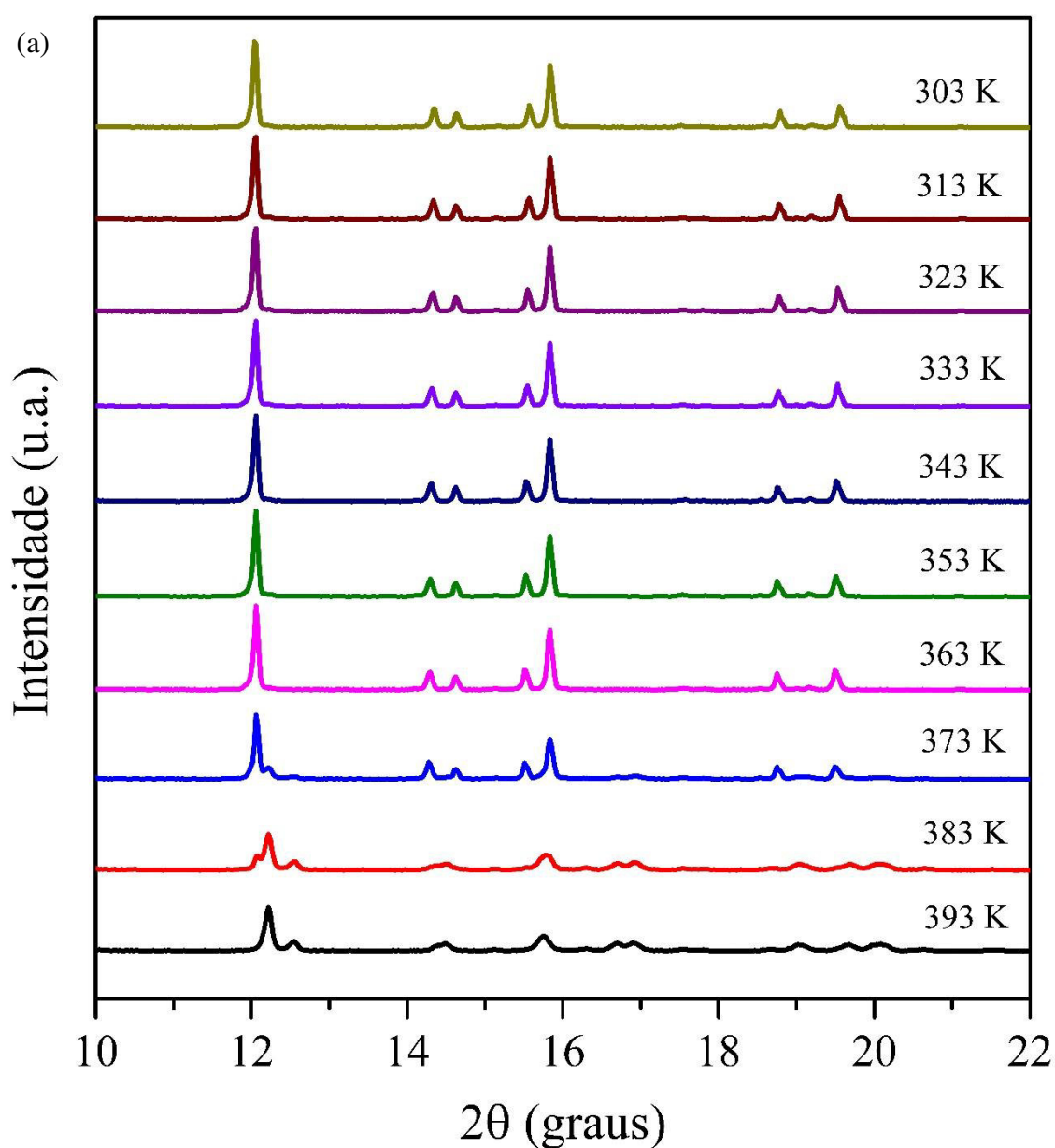
Figura 41. Coeficientes de dilatação térmica dos eixos (a,b e c).

4.8.2. Difração de Raios X em alta temperatura

A Figura 42 (a) e (b) apresenta os padrões de Difração de Raios X do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 303 a 473 K. Em uma análise preliminar, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre o aparecimento de novos picos. Os padrões medidos até 363 K exibem a fase monoclinica do $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. A partir de 373 K ocorre alterações nos padrões de difração, indicando o início da transformação de fase, que se completa em 393 K.

O pico em $12,04^\circ$ (2θ) começa a perder intensidade até seu total desaparecimento em torno da temperatura de 393 K, em paralelo um novo pico começa a aparecer próximo a $12,22^\circ$ (2θ) em torno de 363 K, ganhando intensidade a partir de 373 K. Outro pico também inicia seu aparecimento em $12,55^\circ$ (2θ) à 383 K. Dois picos em $14,34$ e $14,63^\circ$ (2θ) perdem muita intensidade com o aumento da temperatura, e por volta de 383 K se tornam um único pico assumindo um valor 2θ de $14,46^\circ$. O mesmo ocorre com os picos em $15,56$ e $15,83^\circ$ (2θ), ambos perdem tanta intensidade que se transformam em um único pico por volta de $15,75^\circ$ (2θ) à 393 K.

Outra mudança observada foi o surgimento de dois novos picos à temperatura de 393 K. Os picos acerca de $16,69^\circ$ (2θ) são ausentes na forma hidratada do cristal, aparecendo somente na forma anidra, ou seja, após a transformação de fase. Em torno da temperatura de 393 K, o pico em $18,79^\circ$ (2θ) sofre deslocamento para 19° (2θ), enquanto o pico em $19,55^\circ$ (2θ) se desloca para $19,65^\circ$ (2θ) e por fim ocorre o surgimento de um pico em $20,06^\circ$ (2θ). A ocorrência de deslocamentos nos valores de 2θ , alargamentos na base e perdas de intensidade ocasionados pela variação de temperatura, indicam a mudança de fase e os defeitos na rede cristalina.



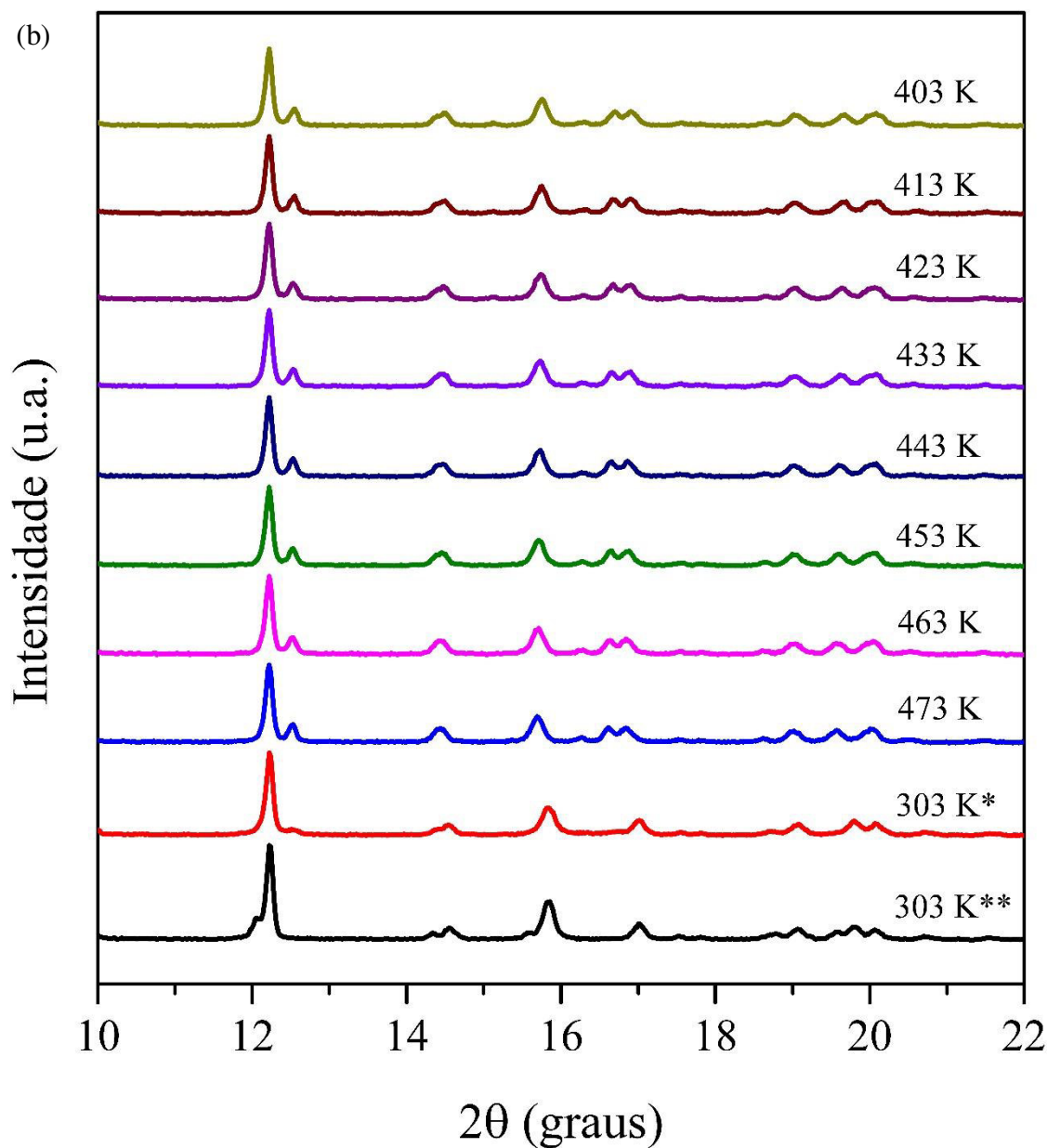


Figura 42. Difratomogramas em função da temperatura do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 303 a 473 K.

Outro fato observado foi a higroscopicidade do material. Logo após o resfriamento foi realizada uma medida a temperatura de 303 K* e após um intervalo de 12h, a amostra foi medida novamente a mesma temperatura de 303 K**, comprovando que a água presente inicialmente no material havia retornado, ou seja, a amostra absorve água.

As medidas de DRX também foram realizadas à vácuo. No vácuo não há nenhuma resistência para que a água não evapore, por isso a desidratação do material ocorre de forma mais rápida. Nas medidas realizadas sem vácuo a transformação de fase acontece

em aproximadamente 373 K, enquanto que à vácuo essa transformação tem seu início em 333 K e se completa em 343 K. As mudanças no material podem ser vistas na Figura 43.

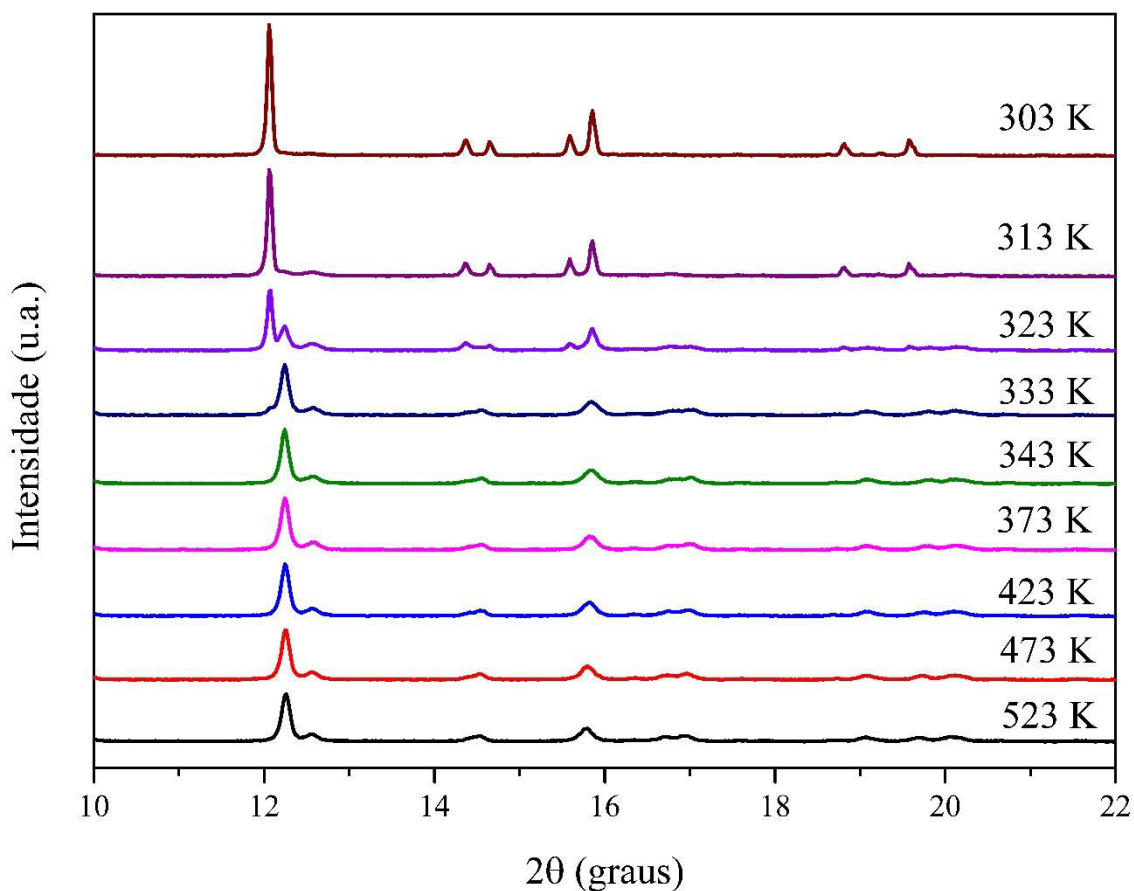


Figura 43. Difrátogramas em função da temperatura à vácuo do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 303 a 523 K.

Outro parâmetro que influencia na saída da água ocasionando a transformação de fase, é o tempo. O material foi submetido à uma temperatura fixa de 313 K por um determinado período de tempo até a obtenção da sua forma anidra. A partir da Figura 44, observa-se que no tempo de 60 min o cristal já inicia sua desidratação, completando a transformação de fase em torno de 100 min. Um comportamento parecido foi visto em Menezes et al (2011) no qual os padrões de difração de raios X para o cristal L-asparagina monohidratada foram medidos em função do tempo (0, 1, 2, 3, 4 e 5 h) sem vácuo a uma temperatura fixa de 343 K, e após 1 h a transição de fase foi iniciada, se completando após 4h, assim a mudança para a fase anidra ocorreu como esperado, uma vez que a água foi removida^[125].

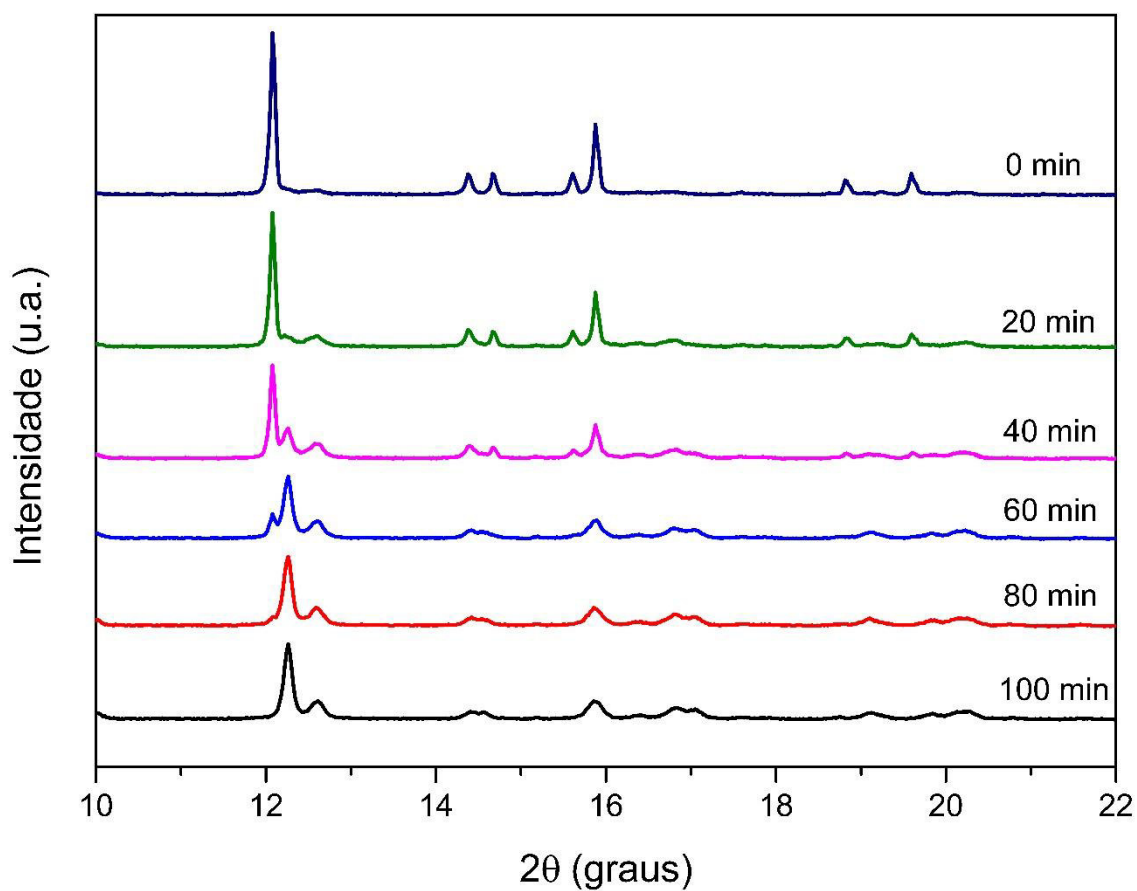


Figura 44. Difratomogramas em função do tempo do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 0 a 100 min à vácuo.

Na Figura 45, observamos que o efeito da dilatação nos parâmetros de rede **a**, **b** e **c**. O volume da célula, o valor de β e os parâmetros de rede **a** e **c** aumentam conforme a temperatura aumenta. Porém o parâmetro **b** apresentou um comportamento contrário, diminuindo com o aumento da temperatura. O parâmetro de rede **a** foi o que apresentou maior variação ($\Delta a = 0,029 \text{ \AA}$), seguido de **b** ($\Delta b = 0,021 \text{ \AA}$) e **c** ($\Delta c = 0,015 \text{ \AA}$), enquanto que a variação no parâmetro β foi $\Delta\beta = 0,101^\circ$ e no volume da célula unitária foi de $\Delta V = 4,560 \text{ \AA}^3$.

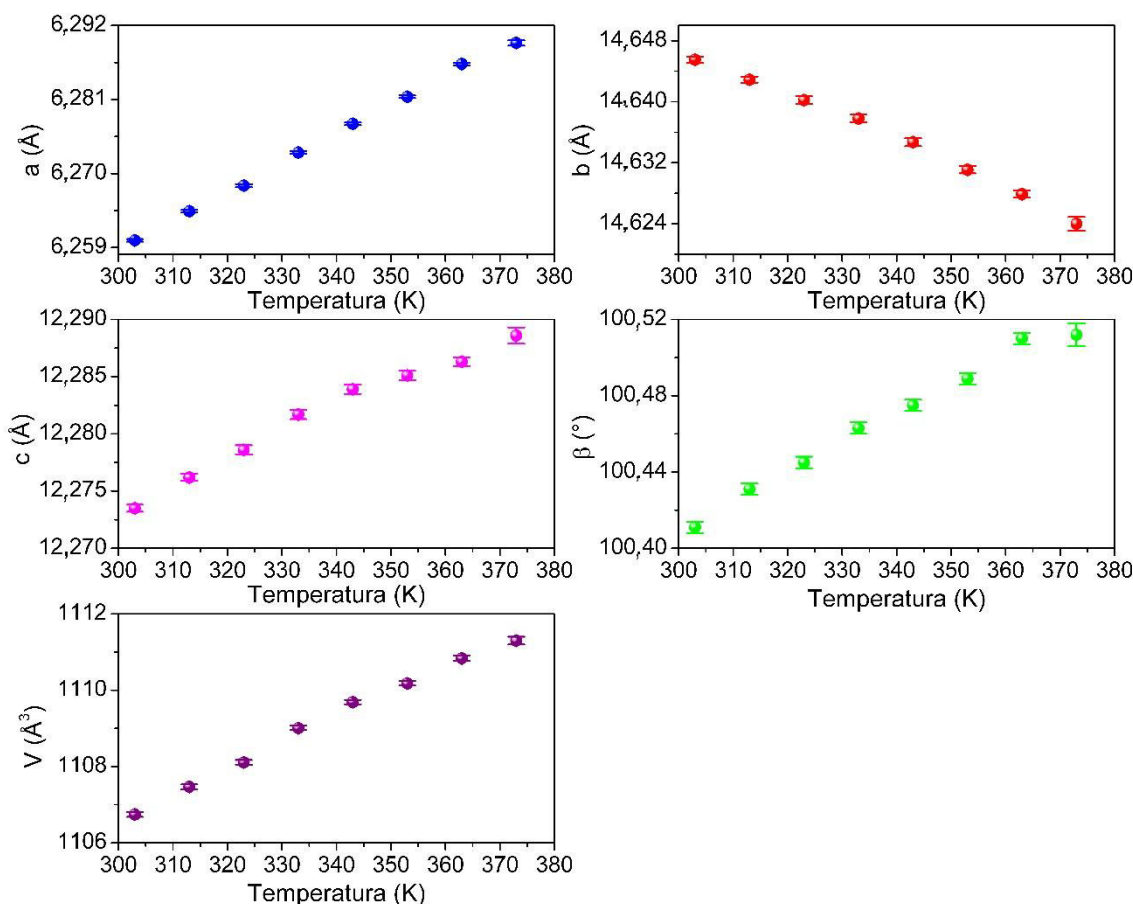


Figura 45. Parâmetros de rede (a, b, c) β e V respectivamente obtidos através do refinamento pelo método Rietveld em função da temperatura.

Em geral, a expansão relativamente modesta experimentada pela maioria dos materiais em aquecimento é causada pelo aumento das amplitudes vibratórias harmônicas dos átomos, íons ou moléculas constituintes. Esse fenômeno é chamado de expansão térmica positiva e geralmente ocorre ao longo dos três eixos cristalográficos.

Em casos muito raros, as peculiaridades estruturais podem dar origem à expansão térmica negativa (quando as dimensões da rede diminuem com o aquecimento). Como essa expansão térmica negativa é extremamente incomum para os sólidos moleculares, os mecanismos que podem dar origem a tais fenômenos são mal compreendidos. Por isso é necessário conhecer o empacotamento atômico da molécula orgânica, juntamente com suas interações intermoleculares, para facilitar o entendimento^[126-129].

A Figura 46 apresenta o gráfico com a variação do comprimento dos parâmetros em relação à variação da temperatura, de onde podemos extrair os seguintes coeficientes: $\alpha_{[100]} = 68(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = -20,8(7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 17(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

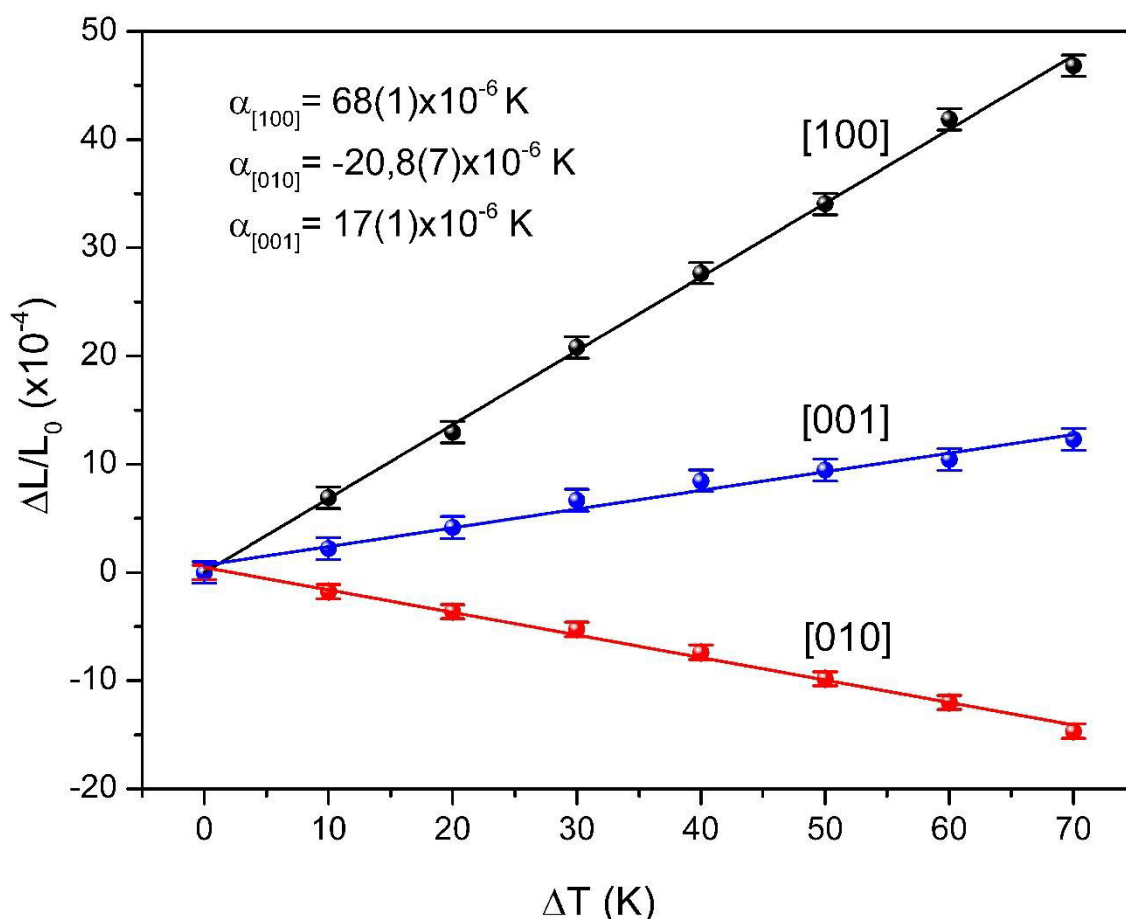


Figura 46. Coeficientes de dilatação térmica dos eixos (a,b e c).

A partir da Figura 46 observamos que nas direções [100] e [001] o coeficiente de expansão encontrado foi positivo e na direção [010] foi negativo, ou seja, ocorre uma expansão térmica positiva nas direções a e c, e uma expansão térmica negativa na direção b.

Os mecanismos que regem a expansão térmica negativa em materiais orgânicos cristalinos são diferentes porque as moléculas geralmente são mantidas juntas por ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio e essas interações se expandem facilmente com o aumento da temperatura. No entanto, em casos raros, a expansão térmica negativa pode ocorrer quando as moléculas experimentam movimentos do tipo “hinge” ou “scissor” além das suas vibrações transversais usuais^[128]. O movimento do tipo *hinge* lembra o movimento realizado por uma dobradiça, enquanto o *scissor* sugere o movimento realizado por uma tesoura.

4.9. Espectroscopia Raman em função da temperatura

Com o objetivo de estudar a estabilidade da estrutura cristalina do cristal em função da mudança de parâmetros termodinâmicos, foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman em função da temperatura. Com os respectivos resultados foi possível confirmar as transformações de fase mostradas por meio da análise térmica e da difração de raios X em função da temperatura. Nesta seção iremos discutir o comportamento dos modos de vibração do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em diferentes temperaturas.

4.9.1. Espectroscopia Raman em baixa temperatura

4.9.1.1. Região de 70 à 650 cm^{-1}

A fim de se estudar o comportamento do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em baixas temperaturas, os espectros Raman foram coletados na faixa de temperatura de 10 K à 300 K na região de 70 à 650 cm^{-1} . Um comportamento detalhado de alguns modos pode ser visto na Figura 48. No geral, com a diminuição da temperatura os espectros sofrem leves mudanças, como deslocamento dos modos pra maiores frequências, ganho de intensidade e o aparecimento de modos antes ocultos à temperatura ambiente. Esses modos ocultos aparecem em diferentes temperaturas. Por exemplo o modo em torno de 71 cm^{-1} surge na temperatura de 100 K e é atribuído a vibração $\tau(\text{COCrN})$ como visto em Diniz et al (2018). Os modos em 122 e 138 cm^{-1} surgem somente na temperatura de 70 K e de acordo com Maia et al (2013) são referentes as vibrações do tipo $\nu(\text{CrN})$ e $\delta(\text{CNCr})$ respectivamente. Já os modos em 216, 259 e 284 cm^{-1} aparecem respectivamente nas temperaturas de 130, 100 e 70 K e são todos atribuídos a deformações e torsões da ligação C-C^[110].

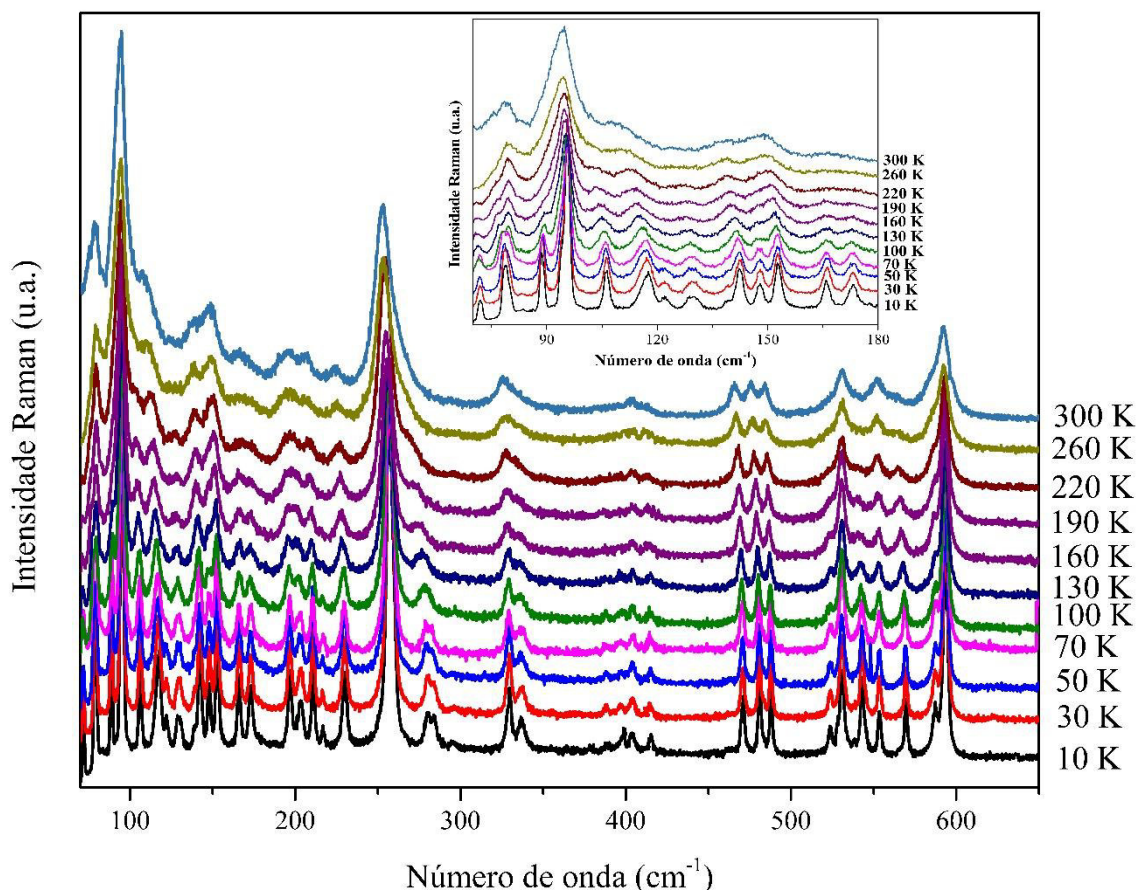


Figura 47. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em baixa temperatura no intervalo de $70 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

O modo em 77 cm^{-1} sofre um deslocamento significativo para maior energia com a diminuição da temperatura. De forma diferente ocorreu com o modo em 80 cm^{-1} que se manteve quase constante até a temperatura de 30 K quando se deslocou consideravelmente para menor número de onda e voltou a se deslocar para maior número de onda na temperatura mais baixa de 10 K , de acordo com os cálculos PED esse modo se refere a vibração $\tau(\text{COCrN}) + \tau(\text{CCOCr})$. O modo em 83 cm^{-1} se desloca para maiores frequências até a temperatura de 70 K , posterior a essa temperatura o modo sofre deslocamentos pra menores frequências. Já os modos vizinhos em 90 e 94 cm^{-1} apresentam um comportamento semelhante. Ambos apresentam maiores frequências com a diminuição da temperatura, porém sofrem um mesmo evento em 160 K , a frequência nessa temperatura se mantém igual à da temperatura anterior, porém na temperatura de 190 K os modos voltam a se deslocar para maiores números de onda. Os modos em 101 e 110 cm^{-1} que se referem a ligações metal-ligante do tipo $\nu(\text{CrN})$ apresentam *up shift* relevante apenas na temperatura de 220 K . Os demais modos em 125 e 137 cm^{-1}

apresentaram um deslocamento de quase 5 cm^{-1} com a proporção que a temperatura foi diminuída.

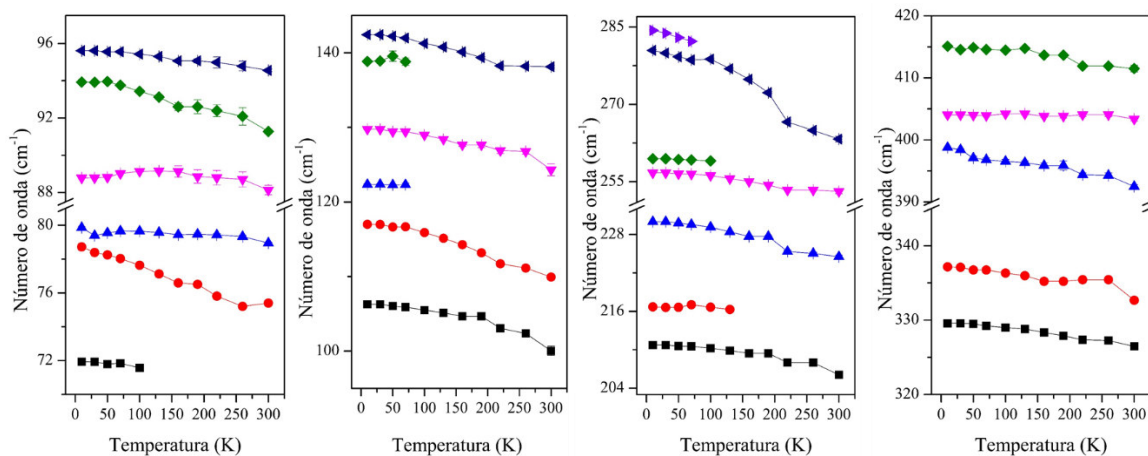


Figura 48. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.

Os modos em 206 , 224 , 253 e 262 cm^{-1} apresentaram um comportamento semelhante, sofrendo deslocamentos consideráveis para maiores frequências somente a partir da temperatura de 220 K . O modo em 403 cm^{-1} já mostrou um comportamento quase constante, não havendo grandes variações. As principais ligações dessa região apresentam a contribuição do íon Cr^{3+} , por isso as mudanças mais relevantes nos comportamentos dos modos que envolvem o íon metálico juntamente com os átomos de oxigênio e nitrogênio são observados nessa região. Com a diminuição da temperatura, a maioria dos números de onda mudam para valores de energia mais elevados, como esperado, porque a constante de força aumenta à medida que a distância intermolecular diminui.^[111]

4.9.1.2. Região de 650 à 1000 cm^{-1}

A Figura 49 mostra a região de 650 à 1000 cm^{-1} dos espectros Raman. À temperatura de 300 K os modos localizados na faixa de 699 a 751 cm^{-1} apresentam baixa intensidade, uma melhor visualização é fornecida com o decorrer da diminuição de temperatura no qual os modos passam a ganhar intensidade. Existe uma banda larga em cerca de 751 cm^{-1} mas a partir de 100 K já é possível ver a divisão em dois modos diferentes. Nessa temperatura a banda em 751 cm^{-1} já sofreu up shift estando localizada em número de onda de 755 cm^{-1} . Por sua vez, o novo modo se encontra em 749 cm^{-1} e

trata-se de uma combinação de vibrações $\nu(\text{NC}) + \delta(\text{HCC})$. O modo em 917 cm^{-1} mostra uma inclinação considerável com a diminuição da temperatura, enquanto os demais modos, principalmente os modos associados aos estiramentos das ligações CC e NC mostram uma pequena mudança na inclinação como mostra a Figura 50. O modo em 944 cm^{-1} praticamente se manteve constante.

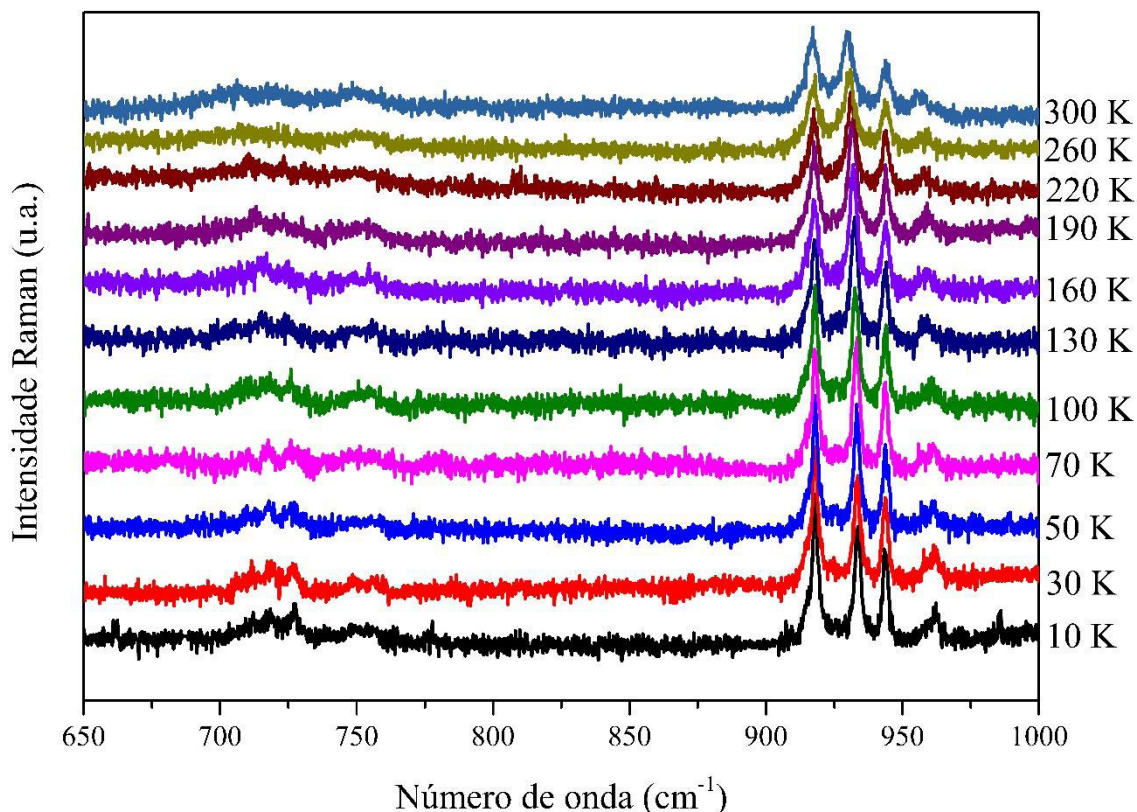


Figura 49. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de $650 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

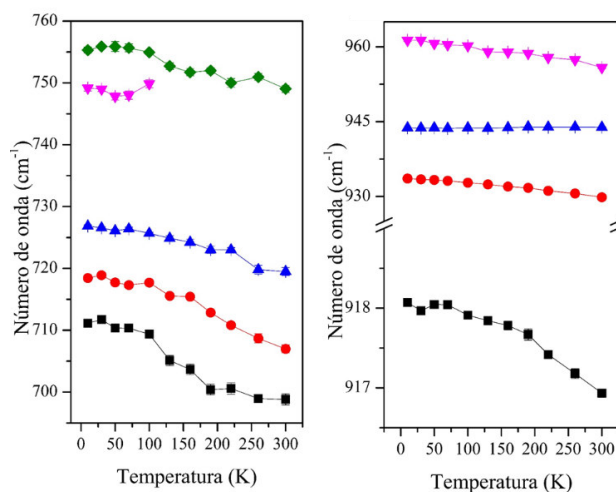


Figura 50. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de $300 \text{ à } 10 \text{ K}$.

4.9.1.3. Região de 1000 à 1800 cm^{-1}

A figura 51 mostra a região de 1000 à 1800 cm^{-1} dos espectros Raman. À temperatura ambiente, existe uma banda larga que aparentemente apresenta duas bandas centradas em 1032 e 1040 cm^{-1} mas a partir de 100 K já é possível ver a divisão em três bandas. Assim, em 100 K uma nova banda surge em 1030 cm^{-1} , já que a banda antes centrada em 1032 cm^{-1} se desloca para a frequência de 1036 cm^{-1} . Essa nova banda está associada em é uma região de torção de combinações de $\tau(\text{HNCC})$ como mostrado pelo PED. O modo em 1150 cm^{-1} apresenta um deslocamento para maiores frequências até 220 K quando começa a se deslocar para menores frequências, diferente do modo em 1296 cm^{-1} que inicia um deslocamento para menores números de onda desde a temperatura de 300 K até a temperatura de 10 K. Os demais modos mostrados na Figura 52 mostram o comportamento esperado, ou seja, pequenos deslocamentos para maiores frequências de acordo com a diminuição da temperatura.

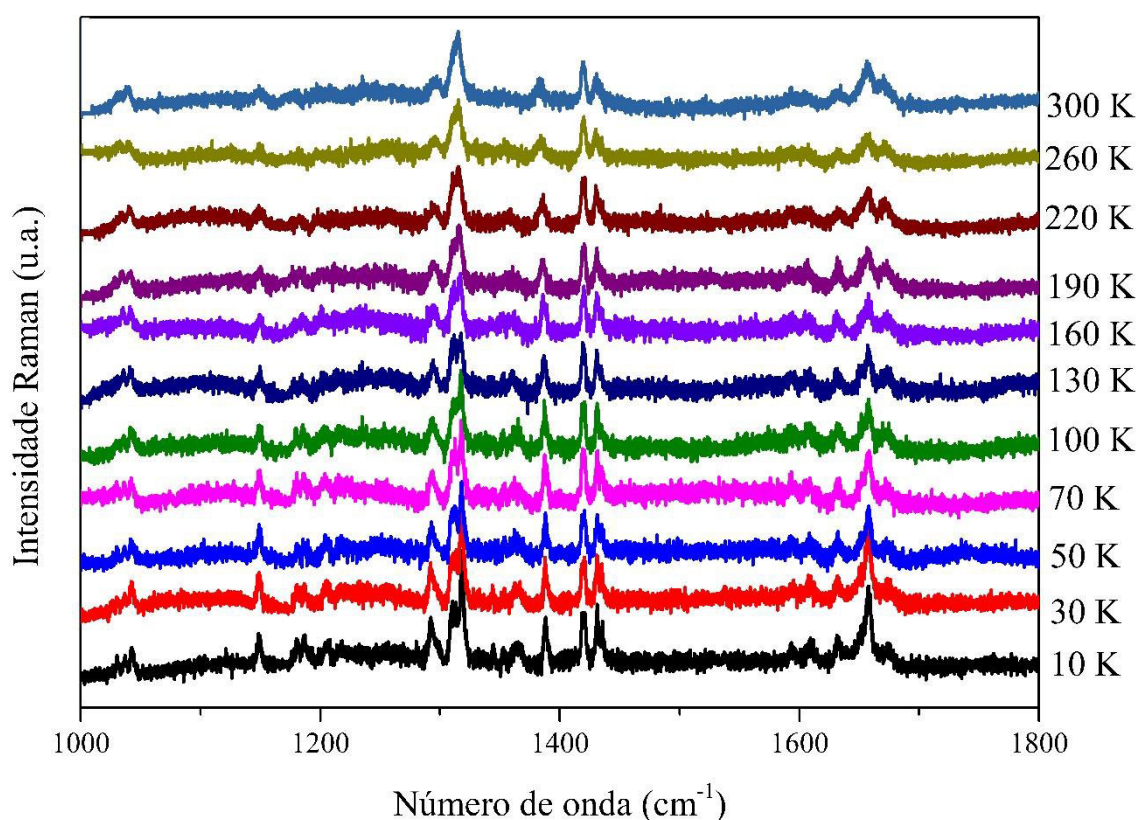


Figura 51. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 1000 - 1800 cm^{-1} .

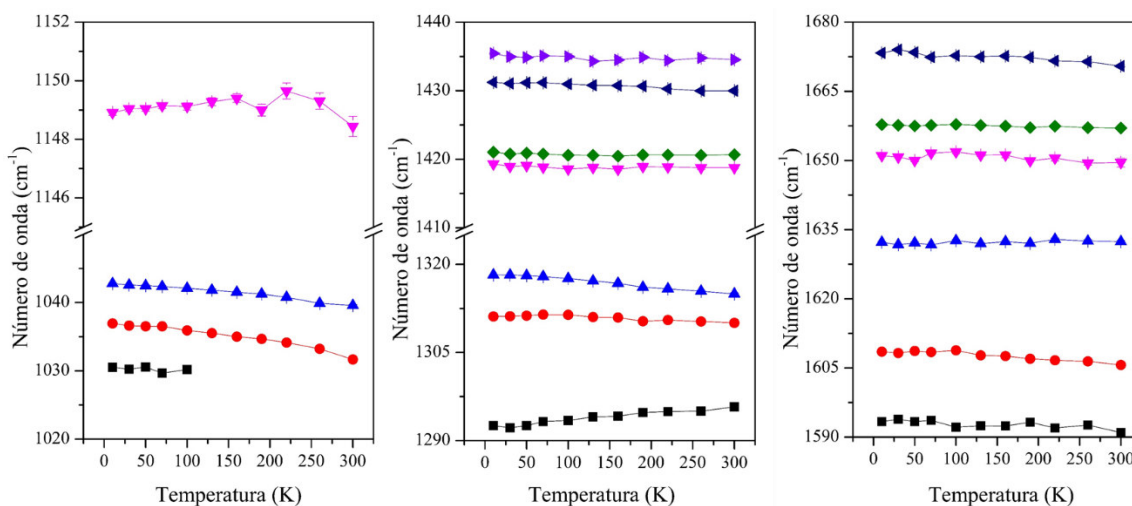


Figura 52. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.

4.9.1.4. Região de 2600 à 3500 cm^{-1}

Na evolução do espectro Raman na região de 2600 à 3500 cm^{-1} (Figura 53) foram observados doze modos com números de onda entre 2843 e 3402 cm^{-1} , principalmente devido ao estiramento dos grupos CH, CH₂, NH e OH confirmada pelos cálculos e pela literatura^[110,111, 121,122]. Pode ser visto que não há divisão de modos, só há deslocamento dos picos. Todos os modos mostrados na Figura 54 são atribuídos ao $\nu(\text{CH})$, porém os modos em 2938, 2948 e 2978 cm^{-1} apresentaram o mesmo comportamento, se deslocamento para menores frequências, o contrário do modo em 3014 cm^{-1} que sofre deslocamento para maiores frequências. Em geral, todos os espectros Raman apresentaram com a diminuição da temperatura aumento na intensidades dos modos, diminuição da largura das bandas, deslocamentos, além da separação das bandas que não são claramente distintas à temperatura ambiente, caracterizando portanto, que o material permanece com a mesma estrutura em baixa temperatura.

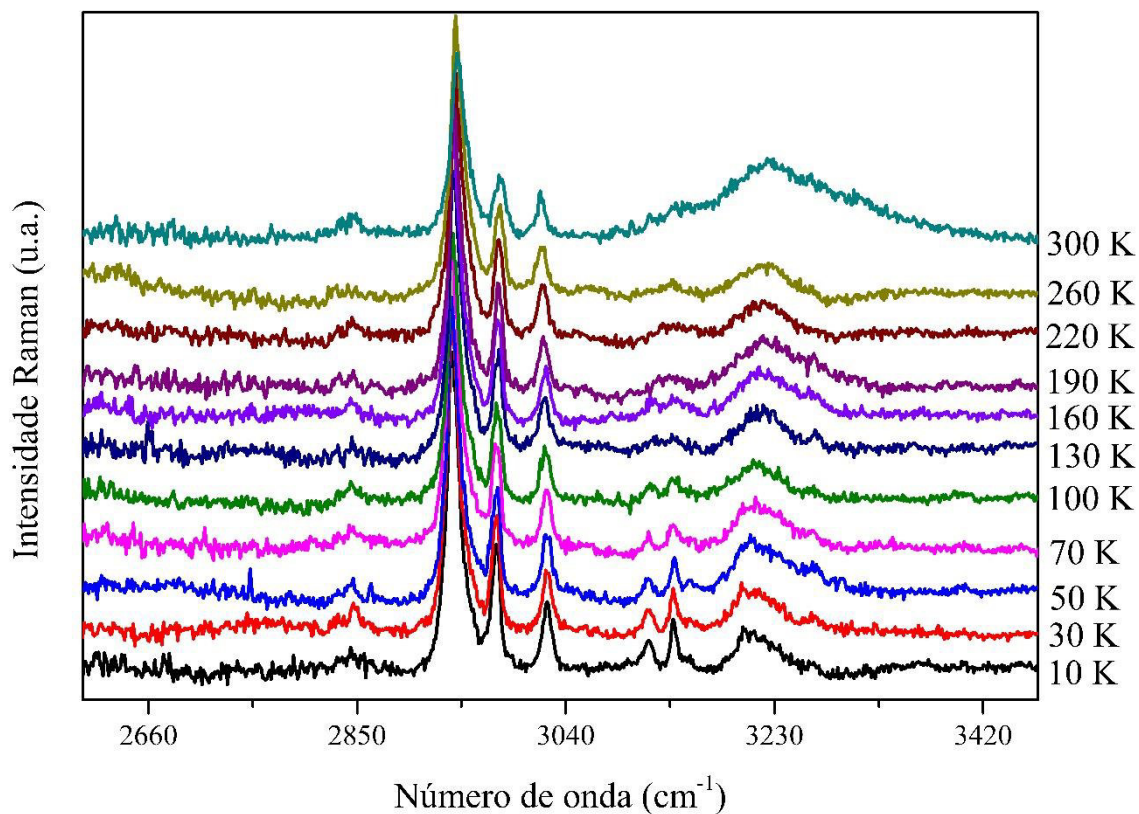


Figura 53. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de 2600 - 3500 cm^{-1} .

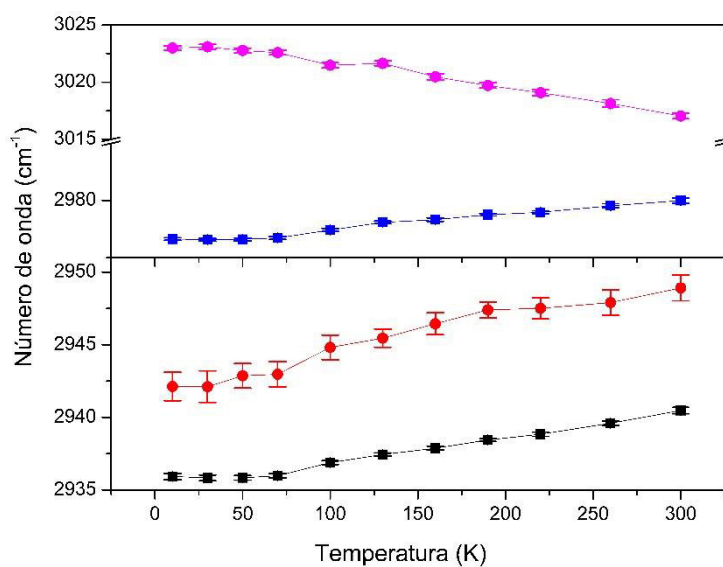


Figura 54. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 10 K.

4.9.2. Espectroscopia Raman em alta temperatura

4.9.2.1. Região de 70 à 650 cm^{-1}

Os espectros Raman na região de 70 à 650 cm^{-1} são mostrados na Figura 55. Nessa região do espectro a maioria das bandas observadas se referem aos modos de rede, que são atribuídos aos movimentos coletivos das moléculas cristalinas, ou seja, as vibrações das moléculas como um todo. Conseqüentemente, podemos esperar que a posição de cada uma dessas bandas e a dependência de temperatura estejam correlacionadas internamente com ligações de hidrogênio. Na temperatura em torno de 373 K observa-se a transformação de fase do material devido o surgimento e desaparecimento de alguns modos (Figura 56). A banda em 77 cm^{-1} apresenta um comportamento contrário ao esperado pois ocorre *down shift*, já os modos vibracionais em 83 e 90 cm^{-1} se deslocam inicialmente para menores frequências e na temperatura de 300 K acontece um *up shift* considerável.

Em 373 K ocorre o desaparecimento de uma banda em 94 cm^{-1} atribuída a $\tau(\text{CCOCr})$ ^[111]. Ocorre o surgimento de dois novos modos na temperatura 373 K, o primeiro modo surge em torno de 233 cm^{-1} e é atribuído a $\nu(\text{CrO}) + \nu(\text{CrOC})$ segundo Diniz (2018) que observou esse modo em mesmo número de onda^[111]. O segundo novo modo aparece em 380 cm^{-1} e está associado a vibração $\delta(\text{CCO})$ que de acordo com Sousa et al (2015) surge em torno de 374 cm^{-1} ^[109]. Os demais modos nessa região apresentaram um comportamento semelhante se deslocando para maiores frequências com a proporção que ocorria o aumento de temperatura, com exceção dos modos em 394 e 403 cm^{-1} que mostraram uma tendência contrária.

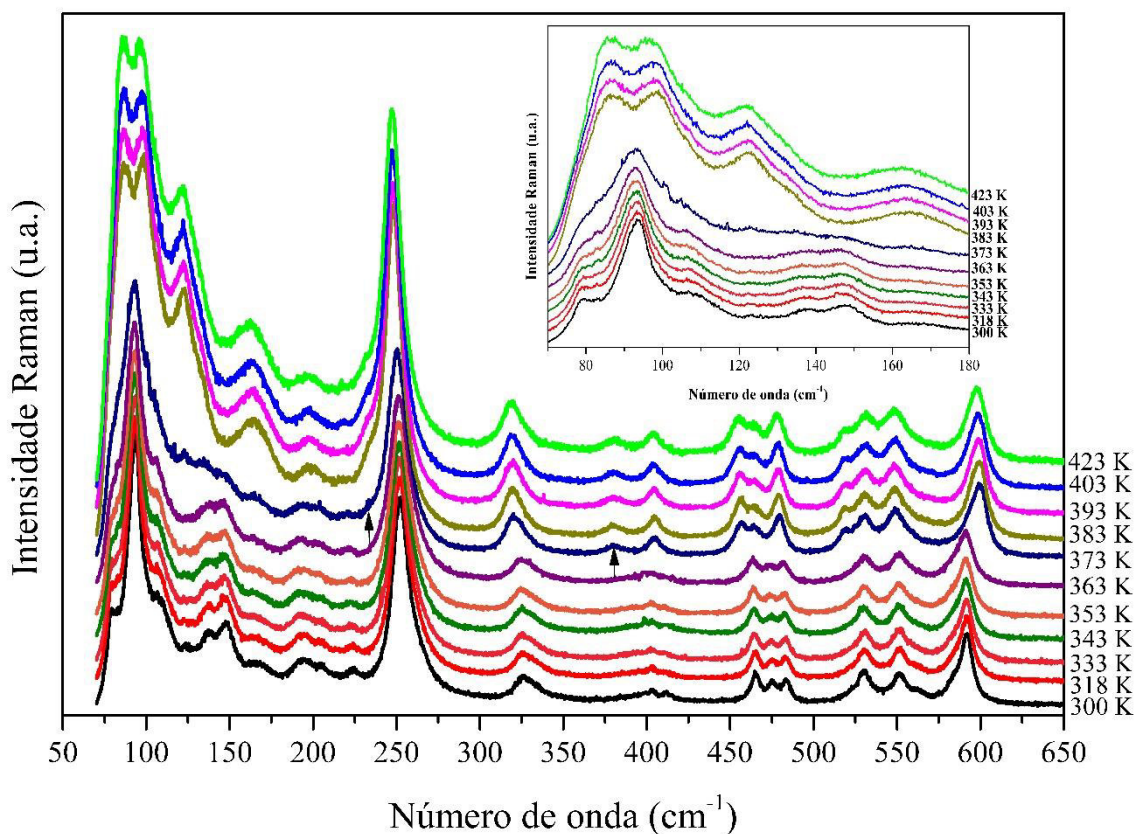


Figura 55. (a) Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de $70 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e (b) a ampliação de alguns modos.

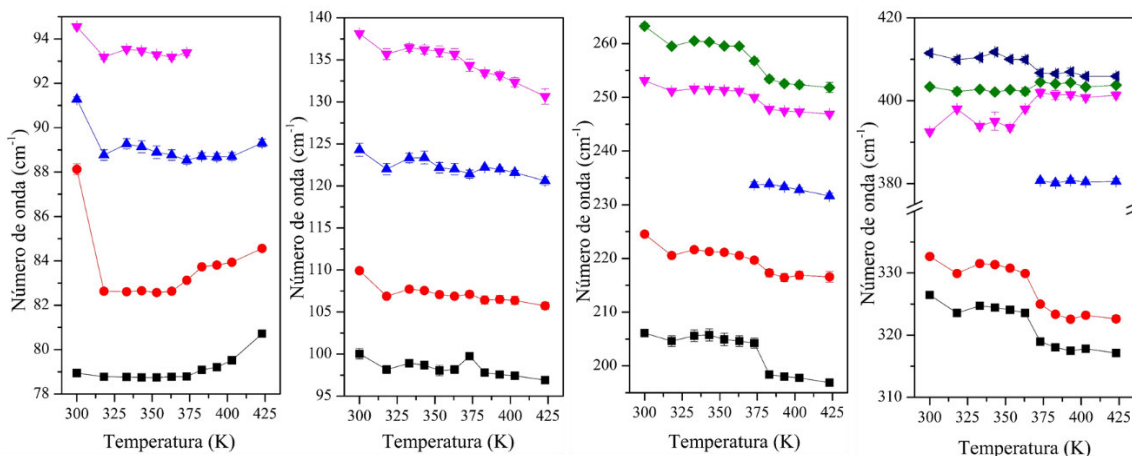


Figura 56. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K .

4.9.2.2. Região de 650 à 1000 cm^{-1}

Os modos em 699 , 708 , 720 e 751 cm^{-1} (Figura 57) apresentam baixa intensidade, dificultando a análise dos respectivos comportamentos com o aumento da temperatura.

Mas no geral, até a temperatura de 363 K esses modos apresentaram uma diminuição nas frequências de forma gradativa, e somente a partir da temperatura de 373 K essa diminuição ocorre bruscamente para frequências bem menores como mostra a Figura 58. Em temperatura ambiente há dois modos, um em 917 cm^{-1} que sofre poucas mudanças e é atribuído ao conjunto de vibrações $\gamma(\text{COO}) + \rho(\text{CH}_2)$ ^[109] e outro em 930 cm^{-1} alusivo ao estiramento $\nu(\text{CC})$ ^[110]. Esses modos tendem a se unir em torno de 373 K, resultando em um ganho de intensidade. Outras duas bandas em torno de 944 e 957 cm^{-1} apresentaram um comportamento semelhante quanto a tentativa de união das bandas após a temperatura de 373 K. Devido a esse comportamento, o fônon em 944 cm^{-1} se desloca para maiores números de onda, enquanto o fônon em 957 cm^{-1} se desloca para menores números de onda.

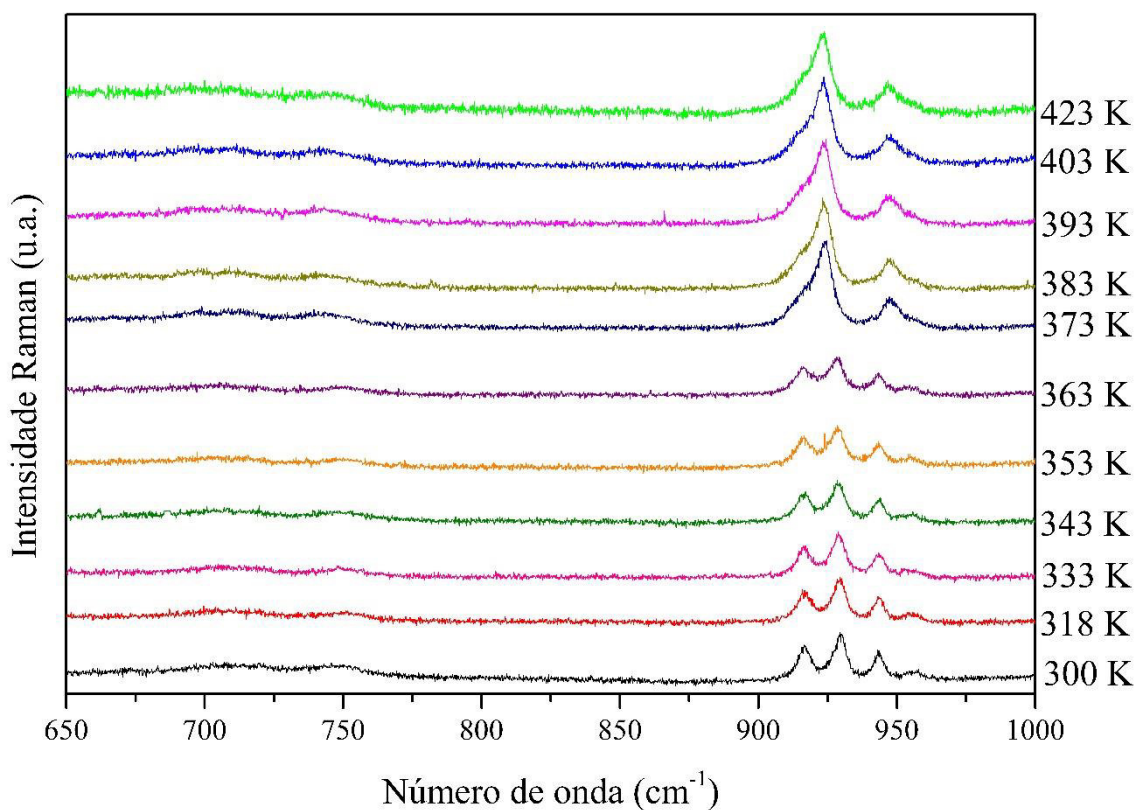


Figura 57. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de $650 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

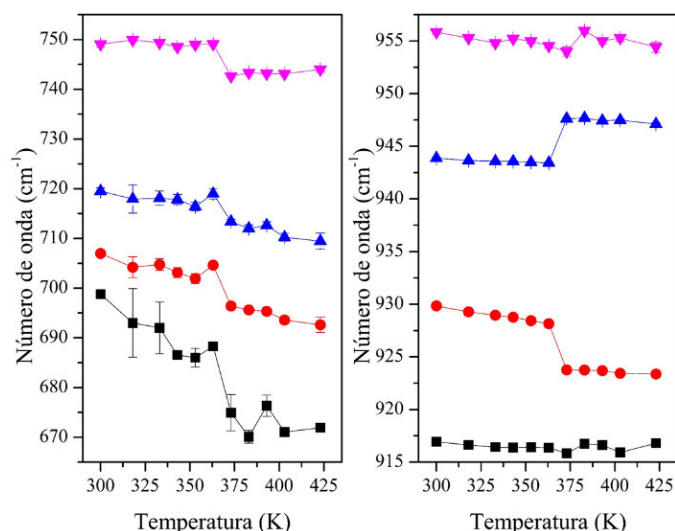


Figura 58. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K.

4.9.2.3. Região de 1000 à 1800 cm^{-1}

O espectro Raman em função da temperatura no intervalo de 1000 à 1800 cm^{-1} é mostrado na Figura 59. Houve o surgimento de uma banda em 1011 cm^{-1} na temperatura de 373 K e se refere ao modo $\tau(\text{HCCN})$ ^[117]. A banda em 1032 cm^{-1} referente ao estiramento $\tau(\text{HNCC})$ segundo o PED não apresentou grandes variações. Com o aumento de temperatura grande parte das demais bandas sofreram deslocamentos consideráveis para maiores frequências a partir da temperatura de 373 K (Figura 60). Houve o desaparecimento de uma banda em 1430 cm^{-1} na temperatura de 563 K que Sjöberg e seus colaboradores atribuíram a vibração $\sigma(\text{CH}_2)$ ^[124]. Já as bandas em 1434, 1634, 1651, 1657 e 1671 cm^{-1} se deslocaram para menores frequências com o aumento da temperatura e são identificados como vibrações referentes as ligações do aminoácido, como $\sigma(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{OC})$ e $\delta(\text{NH}_2)$, sugeridos pelos cálculos PED e por outros trabalhos da literatura.^[124,103] Ocorreu o desaparecimento de outra banda em 1734 cm^{-1} na temperatura de 553 K que foi atribuída a deformação $\delta(\text{NH})$ como mostrado por Uddin et al (2017)^[55].

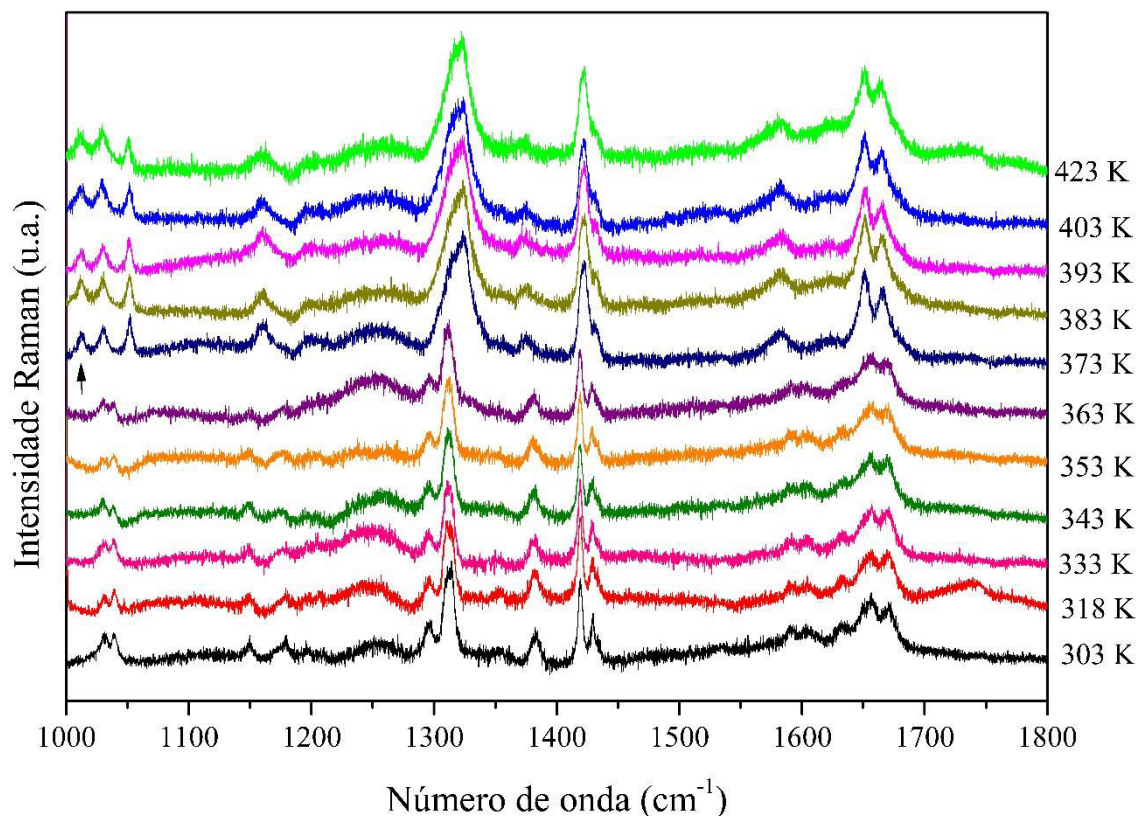


Figura 59. Espectro Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em função da temperatura no intervalo de $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

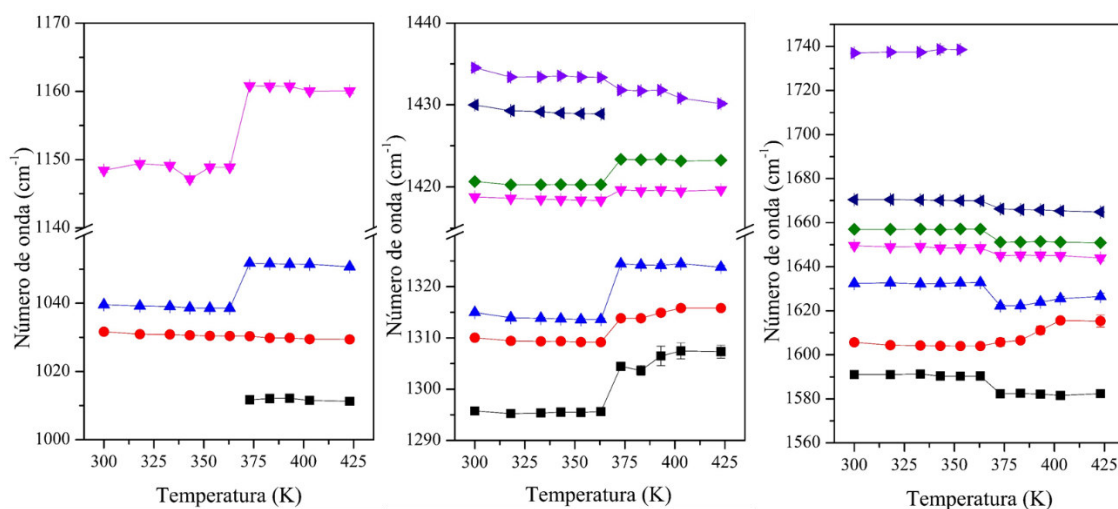


Figura 60. Comportamento dos modos Raman do cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ no intervalo de 300 à 423 K .

4.9.2.4. Região de 2600 à 3500 cm^{-1}

Essa é a região de maior número de onda e conseqüentemente a de maior energia. Nessa região do espectro iremos observar as mudanças nas bandas atribuídas

predominantemente a vibração do tipo estiramento das unidades CH, CH₂, NH e OH. Por motivos ainda desconhecidos, o aumento da temperatura ocasionou uma saturação nos espectros, tornando inviável as medidas nessa região. No intuito de não deixar de realizar o estudo dos modos de vibração da região em questão, observou-se nas medidas anteriores em outras regiões que o processo de transformação de fase se finaliza em torno da temperatura de 393 K. Com isso, a amostra do cristal [Cr(C₂H₄NO₂)₃.H₂O] foi aquecida a 393 K por um período de 24 horas na estufa e posteriormente medida como mostrado na Figura 61.

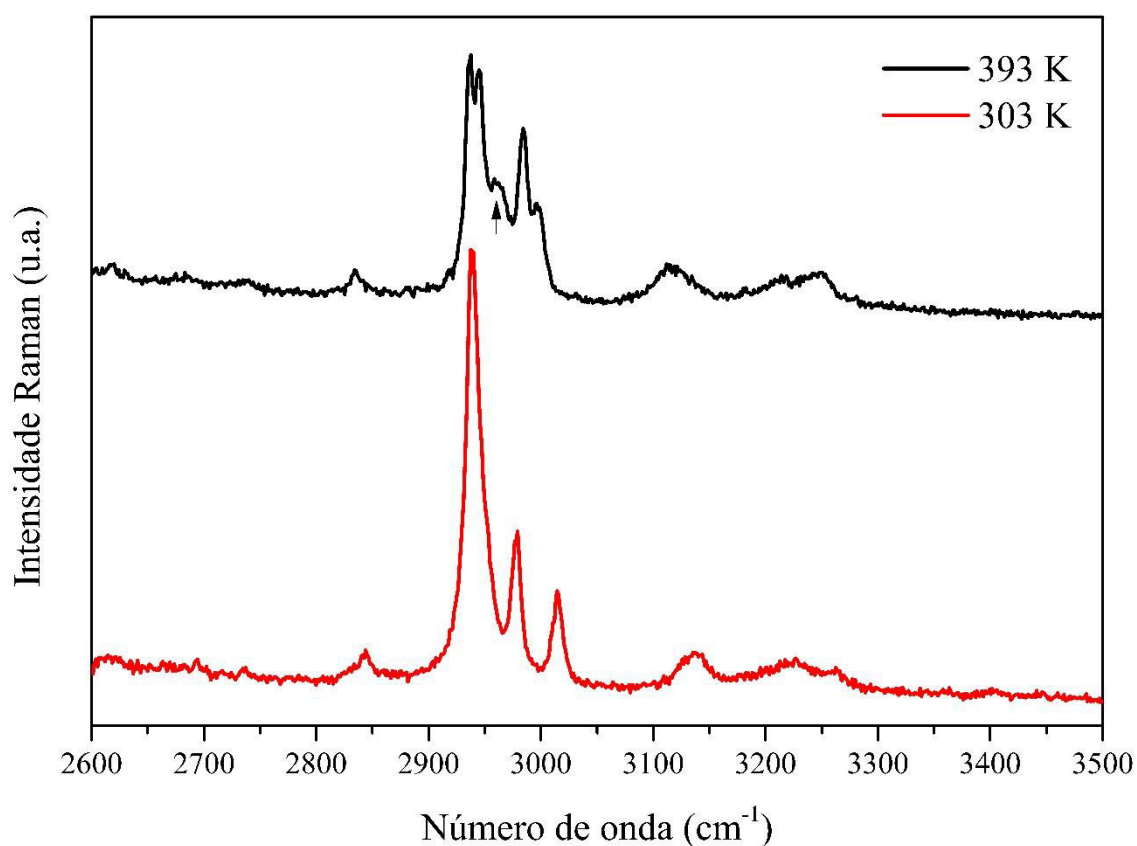


Figura 61. Espectro Raman do cristal [Cr(C₂H₄NO₂)₃.H₂O] em função da temperatura no intervalo de 2600 - 3500 cm⁻¹.

No geral, os modos vibracionais dessa região tiverem as suas intensidades reduzidas, porém em alguns modos essa redução foi mais considerável que em outros. As bandas em 2938, 2948, 3014 cm⁻¹ todas referentes a vibração do tipo $\nu(\text{CH})$ pas saram por um *down shift*. Por outro lado, a vibração $\nu(\text{CH})$ observada em 2978 cm⁻¹ sofreu um *up shift* que pode ter sido provocado pelo surgimento de uma nova banda em aproximadamente 2960 cm⁻¹. Essa nova banda foi atribuída ao $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ observado em

mesmo número de onda por Sousa et al (2015)^[109]. Apesar de já apresentar baixa intensidade no espectro em temperatura ambiente, a banda referente ao $\nu(\text{OH})$ em 3402 cm^{-1} perde mais intensidade, desaparecendo completamente no espectro em alta temperatura, confirmando assim a saída da água do material.

5. Conclusões

Através do método de evaporação lenta do solvente foi possível crescer o monocrystal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ com boa qualidade cristalina, além de baixo custo operacional. A difração de raios X juntamente com o método Rietveld confirmaram que o material se cristalizou na estrutura monoclinica de grupo espacial $P2_1/C$, além de apresentar os valores dos parâmetros de rede bem semelhantes ao da literatura.

As medidas de FTIR e Raman em temperatura ambiente possibilitaram a determinação dos modos vibracionais ativos do cristal. Os grupos funcionais já identificados na literatura foram identificados nas medidas de FTIR deste trabalho. Além disso, este trabalho identificou algumas bandas ainda não identificadas na literatura. Os resultados de Espectroscopia Raman obtidos pela primeira vez neste trabalho para o cristal $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, possibilitaram a identificação de vibrações correspondentes as ligações dos grupos funcionais do aminoácido e das ligações metal-ligante, confirmando a formação do complexo.

Todas as análises acerca da expansão térmica do material mostraram concordância entre si. A partir da TG/TDG se observou uma perda de massa próxima de 356 K referente a saída da água de hidratação. Outras perdas de massa em torno de 582, 600 e 666 K também foram observadas e referem-se a decomposição da glicina. O DTA também mostrou eventos térmicos em 361, 584, 599 e 666 K. O DSC confirmou a saída da água de hidratação em torno de 370 K. Corroborando com as análises térmicas, o DRX em função da alta temperatura, mostrou que com a saída da água de hidratação ocorre uma transformação de fase próximo a 373 K. Por outro lado, as medidas de Espectroscopia Raman em função da alta temperatura reforçaram os resultados do DRX, mostrando a transformação de fase do cristal após a saída da água em torno de 373 K. Por fim, as técnicas de DRX e Raman mostraram que o material não sofre qualquer tipo de transformação de fase quando submetido à baixas temperaturas.

6. Perspectivas Futuras

Uma possível extensão deste trabalho é o estudo do efeito da pressão por meio da Difração de raios X e da Espectroscopia Raman no cristal Tris (glicinato) de cromo III monohidratado. De acordo com os resultados da Difração de raios X visto em Dawson et. al (2005)^[130], a glicina pode apresentar formas estáveis até 6,2 GPa. Já os resultados de Espectroscopia Raman observados em Hirai et. al (2005)^[131] mostram que a glicina pode suportar até 4GPa. Apesar de todo o estudo existente sobre o cristal de glicina, atualmente, não há na literatura nenhum estudo por Difração de raios X e Espectroscopia Raman em função da pressão para o cristal Tris (glicinato) de cromo III monohidratado.

Outro possível estudo é acerca das propriedades magnéticas. O cromo apresenta um comportamento paramagnético, o que nos leva a acreditar que o cristal em questão também possa apresentar propriedades magnéticas que podem vir a serem estudadas por meio de curvas de magnetização e de Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Devido ao pouco estudo encontrado atualmente na literatura, medidas de Microscopia de força atômica (AFM) podem ser uma ótima opção complementar de caracterização, contribuindo para o estudo a nível atômico dos cristais.

Na mesma solução aquosa em que cresce o cristal Tris (glicinato) de cromo III monohidratado, surge um material policristalino que aparentemente apresenta estrutura desconhecida. Esse novo material pode vir a ser uma opção futura de estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] Bush, A. I. **Metals and neuroscience**. Current Opinion in Chemical Biology, 2000.
- [2] Baldez, T. S. **Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de bis(L-alaninato) de níquel (II) hidratado**. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.
- [3] Connor, S. L.; Gustafson, J. R.; Sexton, G.; Becker, N.; Artaud-Wild, S.; Connor, W. E. **The Diet Habit Survey: A new method of dietary assessment that relates to plasma cholesterol changes**. Journal of the American Dietetic Association, 92 (1992) 41-7.
- [4] Yang, X.; Lu, J.; Wang, X.-J.; Ching, C.-B. **Effect of sodium chloride on the nucleation and polymorphic transformation of glycine**. J. Cryst. Growth, 310 (2008) 604–611.
- [5] Aggarwal, M. D.; Choi, J.; Wang, W. S.; Bhat, K.; Lal, R. B.; Shields, A. D.; Penn, B. G.; Frazier, D. O. **Solution growth of a novel nonlinear optical material: L-histidine tetrafluoroborate**. J. Crystal Growth, 204 (1999) 179-182.
- [6] Macêdo, A. R. S. **Propriedades estruturais e magnéticas do cristal de Ni (II) (L Treonina)₂ (H₂O)₂**. 85f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2015.
- [7] Bagavan, N. V. **Medical Biochemistry**. Academic Press, 2002.
- [8] Pal, T.; Kar, T.; Bocelli, G.; Rigi, I. **Morphology, Crystal Structure, and Thermal and Spectral Studies of Semiorganic Nonlinear Optical Crystal LAHCIBr**. Crystal growth & design, 4 (2004) 743-747.
- [9] Krejpcio, Z. **Essentiality of Chromium for Human Nutrition and Health**. Polish Journal of Environmental Studies, 10 (2001) 399-404.
- [10] Vincent, J. B. **A history of Chromium Studies (1955–1995)**. The Nutritional Biochemistry of Chromium(III), Elsevier, 2007.
- [11] Anderson, R.A. **Chromium and the Prevention and Control of Diabetes**. Diabetes & Metabolism, 26 (2000) 22-27.
- [12] Bryan, R. F.; Greene, P. T.; Stokely, P. F.; Wilson Jr, E. W. **The Crystal and Molecular Structure of Tris(glycinato)chromium(III) Monohydrate, Cr(C₂H₄NO₂)₃ H₂O**. Inorganic Chemistry, 10, (1971) 1468–1473.
- [13] Wallace, W. M.; Hoggard, P. E. **In Search of The Purple Isomer of Tris(glycinato)-Chromium (III)**. Inorg. Chim. Acta, 65 (1982) L3-L5.
- [14] Guindy, N. M.; AbouGamra, Z. M.; Abdel Messih, M. F. **Kinetic Studies on the Complexation of Chromium(III) with some Amino Acids in Aqueous Acidic Medium**. Monatshefte fur Chemie, 131 (2000) 857-866.
- [15] Rasuljan, M.; & Al.Rashid, H. **Preparation And Infrared Studies of Hydroxyl Bridged Chromium (III) Complexes Of L Glutamic Acid**. Jour. Chem, Soc. Pak, 11 (1989).
- [16] Calafat, A. M.; Fiol, J. J.; Terron, A.; Moreno, V.; Goodgame, D. M. L.; Hussain, I. **Ternary Chromium (III) –Nucleotide-Amino Acid Complexes: L-Methionine, L-Serine and Glycine Derivatives**. Inorg. Chim. Acta, 169 (1990) 133-139.

-
- [17] Park, S. J.; Choi Y. K.; Han S. S.; Lee, K.W. **Sharp Line Electronic Spectroscopy And Ligand Analysis of Cr(III) Complexes With Amino Acid Ligands**. Bull Korean Chem Soc., 20 (1999) 1475-1478.
- [18] Subramaniam, V.; Hoggard, P. E. **Meridional Coordination of Diethylenetriamine to Chromium(III)**. Inorg. Chim. Acta, 155 (1989)161-163.
- [19] Lima Júnior, J. A. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. 215 f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- [20] Bedford, J.; Hyde, C.; Johnson, T.; Jun, W.; Owen, D.; Quibell, M.; Sheppard, R.C. **Amino acid structure and “difficult sequences” in solid phase peptide synthesis**. Int. J. Pept. Protein Res. 40 (1992) 300–307.
- [21] Nelson, D.L.; Cox, M.M.; **Principles of Biochemistry**, Editora Lehninger, 2017.
- [22] Motta, V.T. Introdução à bioquímica. **Bioquímica**. 2 ed. Medbook, 2011, p. 1-26.
- [23] Johnson, J.W. e Ascher, P. (1987). **Glycine potentiates the NMDA response in cultured mouse brain neurons**. *Nature*. 325:529-531.
- [24] Pilling, S.; Mendes, L.A.; Bordalo, V.; Guaman, C.F.; Ponciano, C.R.; da Silveira, E.F. **The influence of crystallinity degree on the glycine decomposition induced by 1 MeV proton bombardment in space analog conditions**. *Astrobiology* 13 (2013) 79-91.
- [25] Langan, P.; Mason, S. A.; Dean Myles, D.; Schoenborn, B. P. **Structural characterization of crystals of α -glycine during anomalous electrical behavior**. *Acta Cryst.* 58 (2002) 728-733.
- [26] Seyedhosseini, E.; Ivanov, M.; Bystrov, V.; Bdikin, I.; Zelenovskiy, P.; Shur, V. Ya.; Kudryavtsev, A.; Mishina, E. D.; Sigov, A. S.; Kholkin, A. L. **Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt Substrates**. *Cryst. Growth Des* 14 (2014) 2831 – 2837.
- [27] Iitaka, Y. **The Crystal Structure of β -Glycine**. *Acta Cryst.*, 13 (1960) 35-45.
- [28] Sivakumar, N.; Jayavel, R.; Anbalagan, G.; Yadav, R.R. **Synthesis, growth, spectral, electrical, mechanical and thermal characterization of a potential optical material: γ -glycine single crystal**. *Optical Materials*, 80 (2018) 177-185.
- [29] Liu, Z.; Zhong, L.; Ying, P.; Feng, Z.; Li, C. **Crystallization of metastable β -glycine from gas phase via the sublimation of α or γ form in vacuum**. *Biophysical Chemistry*, 132 (2008) 18-22.
- [30] Portugal, W. **Radiólise da molécula de glicina empregando íons pesados em ambientes astrofísicos simulados: implicações em astroquímica e astrobiologia**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física e Astronomia), Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2013.
- [31] Cozzolino, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. Editora Manole, 2012.
- [32] Staniek, S.; Krejpcio, Z.; Iwanik, K. **Evaluation of the acute oral toxicity class of tricentric chromium(III) propionate complex in rat**. *Food and Chemical Toxicology*, 48 (2010) 859 – 864.
- [33] Gomes, M. R.; Rogero, M. M.; Tirapegui, J. **Considerações sobre cromo, insulina e exercício físico**. *Revista Brasileira de Medicina do Esporte*, 11 (2005) 262 – 266.
- [34] Cooper, J. A.; Blackwell, L. F.; Buckley, P. D. **Chromium(III) Complexes and their Relationship to the Glucose Tolerance Factor. Part II.* Structure and Biological Activity of Amino Acid Complexes**. *Inorganica Chimica Acta*, 92 (1984) 23-31.

-
- [35] Werner, A. **Contribution to the constitution of inorganic compounds.** Journal of Inorganic and General Chemistry, 3 (1893) 267-330.
- [36] Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. **Coordination Polymers: Design, Analysis and Applications.** RSC Publishing, Cambridge, 2009.
- [37] Barros, H. L. C. **Introdução ao estudo dos complexos dos metais de transição.** Química inorgânica: uma introdução, UFMG, 1992.
- [38] Brown, L.; Lemay, H.; Bursten, E. **Química Ciência Central.** Editora LTC, 1999.
- [39] Lee, J. D. Compostos de Coordenação. **Química Inorgânica não tão concisa.** Edgar Blucher, 1999.
- [40] Anderson, R. A.; Cheng, N.; Bryden, N. A.; Polansky, M. M.; Cheng, N.; Chi, J.; Feng, J. **Elevated intakes of supplemental chromium improve glucose and insulin variables in individuals with type 2 diabetes.** Diabetes 46 (1997) 1786-1791.
- [41] Anderson, R. A. **Chromium as an essential nutrient for humans.** Toxicol. Pharm., 26 (1997) S35-S41.
- [42] Tsave, O.; Yavropoulou, M. P.; Kafantari, M.; Gabriel, C.; Yovos, J. G.; Salifoglou, A. **The adipogenic potential of Cr(III). A molecular approach exemplifying metal-induced enhancement of insulin mimesis in diabetes mellitus II.** J. Inorg. Biochem., 163 (2016) 323-331.
- [43] Saiyed, Z. M.; Lugo, J. P. **Impact of chromium dinicocysteinate supplementation on inflammation, oxidative stress, and insulin resistance in type 2 diabetic subjects: an exploratory analysis of a randomized, double-blind, placebo-controlled study.** Food Nutr. Res., 60 (2016) 31762.
- [44] Refat, M. S.; El-Megharbel, S. M.; Hussien, M. A.; Hamza, R. Z.; Al- Omar, M. A.; Naglah, A. M.; Afifi, W. M.; Kobeasy, M. I. **Spectroscopic, structural characterizations and antioxidant capacity of the chromium (III) niacinamide compound as a diabetes mellitus drug model.** Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc., 173 (2017) 122-131.
- [45] Evans, D. A. P.; Tariq, M.; Dafterdar, R.; Al Hussaini, H.; Sobki, S. H. **Trace Element Studies on *Tinospora cordifolia* (Menispermaceae), *Ocimum sanctum* (Lamiaceae), *Moringa oleifera* (Moringaceae), and *Phyllanthus niruri* (Euphorbiaceae) Using PIXE.** Biol. Trace Elem. Res., 130 (2009) 262-272.
- [46] Piotrowska, A.; Siwek, A.; Wolak, M.; Pochwat, B.; Szewczyk, B.; Opoka, W.; Poleszak, E.; Nowak, G. **Involvement of the monoaminergic system in the antidepressant-like activity of chromium chloride in the forced swim test.** J. Physiol. Pharmacol., 64 (2013) 493-498.
- [47] Mostad, A.; Natarajan, S. **Crystal and molecular structure of DL-nickel alaninate tetrahydrate.** Zeitschrift für Kristallographie, 178 (1987) 263-270.
- [48] Bush, A. I. **Metals and neuroscience.** Current Opinion in Chemical Biology, 4 (2000) 184-191.
- [49] Guindy, N. M.; AbouGamra, Z.M.; Abdel Messih, M.F. **Kinetic Studies on the Complexation of Chromium(III) with some Amino Acids in Aqueous Acidic Medium.** Monatshefte für Chemie, 131 (2000) 857-866.
- [50] Rasuljan, M.; Al.Rashid, H. **Preparation and infrared studies of hydroxyl bridged chromium (iii) complexes of l-glutamic acid.** Journal Chem, Soc. Pak, 11(1989).

-
- [51] Calafat, A. M.; Fiol, J. J.; Terron, A.; Moreno, V.; Goodgame, D.M.L.; Hussain, I. **Ternary Chromium (III) –Nucleotide-Amino Acid Complexes: L-Methionine, L-Serine and Glycine Derivatives**. *Inorg. Chim. Acta*, 169 (1990)133-139.
- [52] Park, S. J., Choi Y.K., Han S.S., Lee, K.W. **Sharp Line Electronic Spectroscopy And Ligand Analysis Of Cr(III) Complexes With Amino Acid Ligands**. *Bull Korean Chem Soc.*, 20 (1999)1475-1478.
- [53] Veal, J. T.; Hatfield, W. E.; Jeter, D. Y.; Hempel, J. C.; Hodgson, D. J. **Structural and Magnetic Properties of Di-p-hydroxo-tetraglycinatodichromium(III)**. *Inorganic Chemistry*,12 (1973).
- [54] Budiasih, K. S.; Anwar, C.; Santos, S. J.; Ismail, H. **Synthesis and Characterization of Chromium (III) Complexes with L-Glutamic Acid, Glycine and L-Cysteine**. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 78 (2013).
- [55] Uddin, K. M.; Habib, A. Md.; Henry, D. J. **Investigation of the Spectroscopic, Thermal and Electrochemical Properties of Tris (glycinato)chromium(III)**. *Chemistry Select*, 2 (2017) 1950 – 1958.
- [56] Cavalcante, E. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas de monocristais de hexafluoreto de fósforo e potássio**. Universidade de São Paulo, 1987.
- [57] Nývlt, J.; Hostomsky, J.; Giulietti, M. **Cristalização**. Brasil: EdUFSCar/IPT, 2001.
- [58] Nývlt, J. **The kinetics of Industrial Crystallization**, Elsevier Science Publisher, 1985.
- [59] Mullin, J. W. **Crystallization**. Butterworth-Heinemann Ltd, 2001.
- [60] Jones, A. G. **Crystallization process systems**. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [61] Hernandez, A. **Crescimento, caracterização e aplicação de monocristais de TGS em detectores de radiação na região do infravermelho**. Universidade de São Paulo, 1988.
- [62] Ginde, R. **Crystals, crystal growth, and nucleation**. *Handbook of Industrial Crystallization*, 100 (2002) 33–65.
- [63] Nogueira, N. P.; Junior, J. J. R. **Crescimento e caracterização óptica e elétrica de cristais orgânicos**. *Evolvere Scientia*, 1 (2013) 26-32.
- [64] Cotton, F.; A.; Daniels, L.; M.; Falvello, L.; R.; Murillo, C.; A.; Schultz, A.; J. **Solid Solutions of a Jahn-Teller Compound in an Undistorted Host. 4. Neutron and X-ray Single-Crystal Structures of Two Cr/Zn Tutton Salt Solid Solutions and the Observation of Disorder by Low-Temperature Neutron Diffraction**. *Inorganic Chemistry*, 33 (1994) 5396-5403.
- [65] Oliveira, M. de. **Caracterização estrutural e morfológica de cristais puros e mistos de sulfato de amônio hexahidratado com Ni e Co da família dos sais de tutton obtidos pelo método de evaporação isotérmica**. Dissertação (Mestrado em Física de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.
- [66] Callister, Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC Editora, 2008.
- [67] Zuckerman, H. **Scientific elite: Nobel laureates in the United States**. Transaction Publishers, 1977.
- [68] Malmros, G.; Thomas, J.O. **Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer**. *J. Appl. Crystallogr.*, 10 (1977) 7-11.
- [69] Khattak, C. P.; Cox, D. E. **Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃**. *J. Appl. Crystallogr.*,10 (1977) 405-411.

-
- [70] Yong, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1995.
- [71] Reis, M.L.C.; Ferreira, J. **Método de Refinamento Rietveld e Procedimento Quasar na Análise de Misturas de Fases Minerais**. Estudos, Notas e Trabalhos, Tomo 40. Instituto Geológico e Mineiro de Portugal (1998).
- [72] Cheary, R. W.; Coelho, A. **A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting**. J. Appl. Cryst., 25 (1992) 109-121.
- [73] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora LTC, 2006.
- [74] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.
- [75] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nienam, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Tradução: Igeez Caracelli *et al.* Bookman, 2002.
- [76] Ionashiro, M. G.; **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz editorial (2004).
- [77] Earnshaw, A.; Lewis, J. **Polynuclear Compounds. Part I. Magnetic Properties of Some Binuclear Complexes**. J. Chem. Soc., 396 (1961) 396 – 404.
- [78] Giolito, I.; Ionashiro, M. A. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica, 26 (1980) 17- 24.
- [79] Alves, R. **Estudo termoanalítico e compatibilidade fármaco-excipiente de rifampicina e alguns medicamentos utilizados na terapêutica da tuberculose**. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [80] Aragão, C. F. S.; Macedo, R. O.; Medeiros, M. A. P.; Viana, F. L. M.; Silva, I. D. D.; Miranda, N. A. **Estudo do comportamento termogravimétrico da *Aloe barbadensis* Mill (Liliaceae) e da *Conyza bonariensis* I (Compositae)**. Bio Farma – Rev. Téc. Cient. Farm. Bioquím. Anál. Clín. Toxicol., 1 (2006) 172-180.
- [81] Pereira, T. M. de M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- [82] Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Pasquini, C. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.
- [83] Raje, N.; Manna, S.; Ghonge, D. K.; Roy, S. B.; Reddy, A. V. R. **Impurity characterization and thermal decomposition mechanism of ammonium diuranate during in situ synthesis of U₃O₈ using simultaneous TG–DTA–FTIR and DRXP measurements**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 109 (2014) 21-28.
- [84] Silva, F. C. da. **Síntese e caracterização de um novo cocrystal de gliclazida com trometamina**. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.
- [85] Clark, R. J. H.; Dines, T. J. **Resonance Raman-Spectroscopy, and its Application to Inorganic-Chemistry**. Ang. Chem. Int. Ed. English 25 (1986) 131-158.
- [86] Junior, S.V.C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Editora Artiber, 2004.

-
- [87] Souza, S. P. M. C. de. **Determinação do teor de cálcio através da termogravimetria em medicamentos utilizados no tratamento da osteoporose: um estudo comparativo**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [88] Souza, J. P. B. de. **Análise térmica de polímero de glicidil éter de bisfenol A e sua relação na resistência de juntas coladas**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa Francisco Eduardo Mourão Saboya de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.
- [89] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2002.
- [90] Lisboa, M. S. **Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de sódio - dióxido de titânio em formas de pó e de membrana**. Tese (Doutorado de Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [91] Sanches, Natália Beck. **Avaliação da Aplicabilidade de Técnicas FT-IR e Análise Térmica à Caracterização e Quantificação de Elastômeros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.
- [92] Smith, A.L. **Applied infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [93] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 1981.
- [94] Faria, D. L. A. de.; Santos, L. G. C.; Gonçalves, N. S. **Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman**. Química Nova 20 (1997) 319-323.
- [95] Oliveira, V. C. G. de. **Espectroscopia Raman em super-redes de grafeno**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [96] Moura, C.C.; Tare, R. S.; Oreffo, R.O.C.; Mahajan, S. **Raman spectroscopy and coherent anti-Stokes Raman scattering imaging: prospective tools for monitoring skeletal cells and skeletal regeneration**. J. R. Soc. Interface 13 (2016).
- [97] Jones, C. J. A. **Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Bookman, 2002.
- [98] Shriver, D. F.; Atkins, P. W. **Química Inorgânica**. Bookman, 2003.
- [99] B.H. Toby. **R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?**. Powder Diffr. 21 (2006) 67–70.
- [100] Mullin, J.W. **Crystallization**. Oxford: Butterworth – Heinemann, 2001.
- [101] El Shahawi. **Chromium (III) Complexes Of Naturally Occurring Ligands**. Spectrochim. Acta, 51A (1995)161-170.
- [102] Azhagan, S. A. C.; Ganesan, S. **Effect of zinc acetate addition on crystal growth, structural, optical, thermal properties of glycine single crystals**. Arabian Journal of Chemistry, 10 (2017) S2615–S2624.
- [103] Cabral, O. V.; Soto, C. A. T.; Giannerini, T.; Felcman, J. **Fourier-transform infrared spectrum of aspartate hydroxo-aqua nickel (II) complex and DFT-B3LYP/3-21G and 6-311G structural and vibrational calculations**. Spectrochimica Acta Part A, 61 (2005) 337–345.
- [104] Vizhi, R. E.; Yogambal, C.; Babu, D. R. **Influence of sodium formate in γ -glycine single crystals – Synthesis, growth and characterization**. Optik, 126 (2015) 77–80.

-
- [105] Versiane, O.; Rodrigues, B.L.; Ramos, J.M.; Téllez, C.A. Felcman, J. **Synthesis, molecular structure and vibrational spectra of a dimeric complex formed by cobalt and glycine**. *Spectrochimica Acta Part A*, 65 (2006) 1112–1119.
- [106] Han, J.H.; Chi, Y.S. **Vibrational and Electronic Spectroscopic. Characterizations of Amino Acid-Metal Complexes**. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 53 (2010) 821-825.
- [107] Barth, A. **The Infrared Absorption of Amino Acid Side Chains**. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, a review, 74 (2000) 141–173.
- [108] Ramos, J.M.; Versiane, O.; Felcman, J.; Tellez, C. A. S. **FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-311G structure and vibrational analysis of bis-serinenickel(II) complex: [Ni(Ser)₂]**. *Spectrochimica Acta*, 67 (2007) 1046-1054.
- [109] Sousa, F.F. de.; Freire, P.T.C.; Menezes, A.S. de; Pinheiro, G.S.; Cardoso, L.P.; Alcantara Jr., P.; Moreira, S.G.C.; Melo, F.E.A.; Mendes Filho, J.; Saraiva, G.D. **Low-temperature phase transformation studies in the stearic acid: C form**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148 (2015) 280–288.
- [110] Maia, J.R.; Lima Jr, J.A.; Freire, P.T.C.; Mendes Filho, J.; Nogueira, C.E.S.; Teixeira, A.M.R.; Menezes, A.S.de; Remédios, C.M.R.; Cardoso, L.P. **FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis(L-histidinato)nickel(II) monohydrate**. *Journal of Molecular Structure*, 1054 (2013) 143-149.
- [111] Diniz, R.M.C.S., Nogueira, C.E.S., Santos, C.C., Sinfrônio, F.S.M., de Sousa, F.F., Menezes, A.S. de. **Structural, vibrational and thermal studies on bis(L-glutaminato)copper(II)**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 205 (2018) 603–613.
- [112] Parameswari, A.; Premkumar, S.; Premkumar, R.; Benial, A. M. F. **Surface enhanced Raman spectroscopy and quantum chemical studies on glycine single crystal**. *Journal of Molecular Structure*, 1116 (2016) 180-187.
- [113] Sylvestre, S.; Sebastian, S.; Edwin, S.; Amalanathan, M.; Ayyapan, S.; Jayavarthan, T.; Oudayakumar, K.; Solomon, S. **Vibrational spectra (FT-IR and FT-Raman), molecular structure, natural bond orbital, and TD-DFT analysis of L-Asparagine Monohydrate by Density Functional Theory approach**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133 (2014) 190–200.
- [114] Sathiskumar, S.; Balakrishnan, T.; Ramamurthi, K. **Growth and characterization of semiorganic single crystal of bis-glycine manganese chloride**. *Optik*, 127 (2016) 3410–3416.
- [115] Kumar, S. **Spectroscopic studies of valine and leucine molecules a comparative study**. *Elixir Vibrational Spectroscopy*, 39 (2011) 4996–4999.
- [116] Paiva, F.M.; Batista, J.C.; Rêgo, F.S.C.; Lima Jr., J.A.; Freire, P.T.C.; Melo, F.E.A.; Mendes Filho, J.; de Menezes, A.S.; Nogueira, C.E.S. **Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids: Valine and lysine hydrochloride**. *Journal of Molecular Structure* 1127 (2017) 419-426.
- [117] Lima, J.A.; Freire, P.T.C.; Lima, R.J.C.; Moreno, A.J.D.; Mendes Filho, J.; Melo, F. E. A. **Raman scattering of L-valine crystals**. *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 1076–1081.
- [118] Pawlukoje, K.; Hołderna-Natkaniec, G.; Bator, I.; Natkaniec. **INS, IR, RAMAN, 1H NMR and DFT investigations on dynamical properties of l-asparagine**. *Vibrational Spectroscopy* 72 (2014) 1–7

-
- [119] Das, D.; Jacobs, T.; Barbour, L. J. **Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material.** *Nature Materials*, 9 (2010).
- [120] Nakamoto, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.** John Wiley & Sons, Inc, 2008.
- [121] Moreno, A.J.D.; Freire, P.T.C.; Guedes, I.; Melo, F.E.A.; Mendes, J.; Sanjurjo, J.A. **Raman Scattering Studies of Monohydrated L-Asparagine.** *Braz. J. Phys.*, 29 (1999) 380.
- [122] Tenório, T.; Tenório, A. **Potentiometric, Raman spectroscopy and DFT study of pentaqua glycine aluminum(III) complex in aqueous solution.** *Vibrational Spectroscopy*, 80 (2015) 42–52.
- [123] Kumar, S.; Rai, A. K.; Singh, V. B.; Rai, S. B. **Vibrational spectrum of glycine molecule.** *Spectrochimica Acta Part A*, 61 (2005) 2741–2746.
- [124] Sjöberg, B.; Foley, S.; Cardey, B.; Enescu, M. **An experimental and theoretical study of the amino acid side chain Raman bands in proteins.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128 (2014) 300–311.
- [125] Menezes, A. S. de; Ardito, F. M.; Santos, A. O. dos; Moreno, A. J. D.; Lima, R. J. C.; Hayashia, M. A.; Cardoso, L. P. **Characterization of the time-dependent L-asparagine monohydrate crystal phase transition.** *J. Appl. Cryst.*, 44 (2011) 954–957.
- [126] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. **Solid State Physics.** Holt, Rinehart & Winston, 1976.
- [127] Goodwin, A. L.; Calleja, M.; Conterio, M. J.; Dove, M.; Evans, J. S. O.; Keen, D. A.; Peters, L.; Tucker, M. **Colossal positive and negative thermal expansion in the framework material $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.** *Science*, 319 (2008) 794–797.
- [128] Barrera, G. D.; Bruno, J. A. O.; Barron, T. H. K.; Allan, N. L. **Negative thermal expansion.** *J. Phys. Condens. Matter*, 17 (2005) R217–R252.
- [129] Das, D.; Jacobs, T.; Barbour, L. J. **Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material.** *Nature Materials*, 9 (2010).
- [130] Dawson, A.; Allan, D. R.; Belmonte, S. A.; Clark, S. J.; David, W. I. F.; McGregor, P. A.; Parsons, S.; Pulham, C. R.; Sawyer, L. **Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine.** *Crystal Growth & Design*, 5 (2005).
- [131] Hirai, Y.; Nibu, Y.; Shimada, H. **Pressure Effect on the Raman Spectra of α - and γ -Glycine Crystals.** *Jornal Científico da Universidade de Fukuoka*, 35 (2005) 17-24.