

Dissertação de mestrado

Caracterização estrutural e térmica de cristais de L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}

Aluno: Adriano Bezerra Pereira

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

IMPERATRIZ-MA

2016

ADRIANO BEZERRA PEREIRA

Caracterização estrutural e térmica de cristais de
L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

IMPERATRIZ-MA

2016

PEREIRA, Adriano Bezerra. Caracterização estrutural e térmica de cristais de L-Arginina·HCl_xBr_{1-x}. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos
Universidade Federal do Maranhão – UFMA

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

Prof. Dr. Rossano Lang Carvalho
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

*Dedico este trabalho, aos meus pais,
Maria Lúcia e José Domingos,
pelo apoio, carinho e amor concedido a mim
durante toda minha formação.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela providência desde o ingresso a conclusão desse mestrado, pelos desafios vencidos até aqui.

Aos meus pais, amigos e familiares pelo apoio, incentivo e torcida para que tudo desse certo durante esse período.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela orientação acadêmica, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu aprendizado e crescimento científico. Pela sugestão do tema de pesquisa. Pelas suas cobranças, discussões e incentivo no decorrer desse trabalho. Pelos ensinamentos e debates na disciplina de *Ciência de Materiais*, tal como, pela instrução no *Estágio Docente*. Pela sua amizade durante essa jornada.

Ao Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho pela ajuda na discussão e escrita dos resultados de Espectroscopia Raman, pela sua disponibilidade e parceria na escrita e submissão de um dos artigos, fruto desse trabalho. Pelos ensinamentos em *Introdução ao Crescimento de Cristais*. E, também, por sua amizade.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais de forma geral e, em particular à Profa. Dra. Franciana Pedrochi pelo ensinamentos e debates em *Técnicas de Preparação e Caracterização de Materiais*, ao Prof. Dr. Alysson Staimacher pela disponibilidade e pelos debates acerca de vidros e vitro-cerâmicas. À Prof. Dra. Luzeli Moreira da Silva pelos ensinamentos em *Metodologia de Pesquisa Científica*.

À Dra. Andreia Cardoso Pereira por ajudar na escrita dos artigos, pela sua disponibilidade e prontidão em ajudar com as dúvidas de química. Pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, por aceitar-me em seu laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais, por toda ajuda a mim oferecida durante os 3 meses de duração do estágio realizado na Unicamp.

Aos colegas da turma do mestrado em Ciência dos Materiais 2014.2 pela vivência em sala de aula. Ao Silvério Ferreira pela parceria durante a realização de medidas de DRX em cocristais, no Laboratório de Difração de Raios-X. E aos amigos de laboratório: Ian Felipe e Thiago Serra.

À FAPEMA pela concessão de apoio financeiro durante o estágio realizado em Campinas-SP.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro desse trabalho.

RESUMO

Materiais constituídos por aminoácidos são de grande interesse na aplicação em óptica não-linear (NLO) e estão sendo estudados com maior atenção por apresentarem propriedades melhores do que o material mais utilizado para Geração de Segundo Harmônico (SHG); dihidro- genofosfato de potássio (KDP). Neste trabalho os monocristais de L-arginina hidrobromídrica monohidratada (LAHBr) e L-arginina hidrocloreídrica monohidratada (LAHCl) foram crescidos à temperatura ambiente (25°C), pelo método de evaporação lenta do solvente. Também foram sintetizados cristais de L-arginina hidrocloreobromídrica monohidratada (LAHClBr), a partir da mistura dos dois compostos, nas proporções molares 1:3, 1:1 e 3:1. Esses cinco cristais foram caracterizados pelas técnicas de Fluorescência de raios-X (FRX), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Termogravimetria (TG), Análise Diferencial Térmica (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A composição química dos monocristais foi analisada por FRX e as composições são: $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl_{0.14}Br_{0.86} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0,14}Br_{0,86}), $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl_{0.42}Br_{0.58} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0,42}Br_{0,58}), e $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl_{0.63}Br_{0.37} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0,63}Br_{0,37}), para as amostras de LAHClBr 1:3, LAHClBr 1:1 e LAHClBr 3:1, respectivamente. Os parâmetros estruturais dos cristais foram caracterizados por DRX em associação com o refinamento de Rietveld, onde observamos que todas as amostras se cristalizam com a estrutura monoclinica (grupo espacial P2₁) e que o volume da célula unitária da série LAHCl_xBr_{1-x} diminui com o aumento da concentração de Cloro na composição das amostras. Os modos vibracionais foram observados por Espectroscopia Raman. Os espectros Raman mostraram que as bandas associadas aos modos de rede sofreram blue shifts com o aumento da concentração de Cl, além de complementar os resultados obtidos pela técnica de DRX. As análises térmicas de TG, DTA e DSC mostraram que os cristais analisados apresentaram uma diminuição de temperatura do evento exotérmico característico de transição de fase com o aumento da concentração de Cl, bem como, aumento da temperatura em que ocorre a fusão do material. Os cristais de LAHBr, LAHClBr e LAHCl ao perderem água de hidratação sofrem transformação de fase indo para a fase anidra sem mudança na estrutura cristalina (monoclinica-monoclinica) e apresentam uma transição de fase estrutural em torno de 150 °C.

Palavras-chave: L-arginina. Difração de raios-X. Espectroscopia Raman. Transição de fase. Estabilidade térmica.

ABSTRACT

Materials consisting of amino acids are of great interest in the application in nonlinear optical (NLO) and are being studied more carefully because they have properties better than the potassium dihydrogen phosphate (KDP), the material most commonly used for Second Generation Harmonic (SHG). In this work, the crystals of L-arginine hydrobromidric monohydrate (LAHBr) and L-arginine hydrochloridric monohydrate (LAHCl) were grown at room temperature (25° C) by the method of slow evaporation of solvent. Were also synthesized hydrochlorobromidric L-arginine monohydrate crystals (LAHCIBr) from the mixture of the compounds in equimolar proportions 1:3, 1:1 and 3:1. These five crystals were characterized by the techniques of X-Ray Fluorescence (XRF), Diffraction X-Ray (XRD), Raman Spectroscopy, Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The chemical composition of the single crystal was analyzed by X-ray Fluorescence (XRF) and compositions obtained were: $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCL_{0.14}BR_{0.86} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0.14}Br_{0.86}), $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCL_{0.42}BR_{0.58} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0.42}Br_{0.58}), e $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCL_{0.63}BR_{0.37} \cdot H_2O$ (LAHCl_{0.63}Br_{0.37}). The structural parameters of the crystals were characterized by X-ray diffraction (XRD) in association with the Rietveld refinement. The all samples crystallize with the monoclinic structure (space group P2₁) and the unit cell volume of LAHCl_xBr_{1-x} series decreases with increasing concentration of chlorine in the composition of the samples. The vibrational modes were observed by Raman Spectroscopy. The Raman spectrum experiments have shown that bands associated with lattice modes undergo blue shifts as the concentration of chlorine ion is increased in addition to complement the results obtained by XRD technique. The thermal analysis of TG, DTA and DSC showed that the crystals analyzed show a decrease in temperature of the characteristic exothermic phase transition event, as well as increasing in the melting temperature of the material, with increasing chlorine concentration. The crystals LAHBr, LAHCIBr and LAHCl to lose water of hydration suffer phase transformation goes to anhydrous phase without change in structure (monoclinic-monoclinic) and present structural phase transition around 150 °C.

Keywords: L-arginine. Raman Spectroscopy. X-ray diffraction. Phase transition. Thermal Stability.

TRABALHOS SUBMETIDOS DURANTE O MESTRADO

“Structural and vibrational characterization of L-Arginine•HCl_xHBr_{1-x} crystals”

A. B. Pereira, A. C. Pereira, P. F. Façanha Filho, A. O. dos Santos. Submetido à revista: Vibrational Spectroscopy em maio/2016.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

“Thermal analysis and structural of L-arginine salts”

A. B. Pereira, A. C. Pereira, P. R. da Silva, A. O. dos Santos.

XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMAT – XIV Brazilian MRS Meeting). Rio de Janeiro – RJ, 27 set. à 1 out. de 2015.

“Structural characterization of crystals of series of L-Arginine•HCl_{1-x} HBr_x”

A. B. Pereira, A. C. Pereira, A. O. dos Santos.

XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (XXXIII EFNNE). Natal – RN, 9 à 13 nov. de 2015.

EDITAIS DE FOMENTO À PESQUISA

“Estudo térmico e estrutural de sais de L-arginina”

Aprovado no Edital FAPEMA n° 14/2015 de Estágio de Curta duração (2° julgamento).

Local do estágio: Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Supervisor: prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação da (a) estrutura básica de um aminoácido e da (b) molécula de L-arginina na forma zwitteriônica..... 18
- Figura 2** – (a) O fóton colide com o elétron, transmitindo a ele toda sua energia. (b) O elétron é então ejetado para fora do material deixando uma vacância (c) que será preenchida por um elétron oriundo de uma camada mais energética, assim, na ocorrência dessa transição, é produzida um fóton característico. 22
- Figura 3** – Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer. 23
- Figura 4** – Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d 25
- Figura 5** – Difratoograma de uma amostra de quartzo. 27
- Figura 6** – Origem dos espectros: (a) Rayleigh; (b) Raman Stokes; e (c) Raman Anti-Stokes, a linha tracejada representa o estado virtual. (d) Representação gráfica dos espalhamentos. ... 32
- Figura 7** – Principais tipos de curvas TG: I – não apresenta variações de massa; II – rápida perda inicial de massa (ex: perda de umidade ou dessorção de gases); III – decomposição num único estágio; IV e V – estágios múltiplos de decomposição; VI – ganho de massa (ex: oxidação de metais); e VII – ganho de massa e posterior decomposição (ex: oxidação da prata). 34
- Figura 8** – (a) Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial. (b) DTA ampliado; (c) Curva DTA típica. 35
- Figura 9** – (a) Esquema de um equipamento genérico para calorimetria exploratória diferencial: (b) DSC com fluxo de calor; (c) DSC com compensação de potência. 37
- Figura 10** – Curvas típicas de DTA e DSC: I – transformação de segunda ordem; II – pico endotérmico ocorrendo numa região específica (ex: fusão); III – pico endotérmico ocorrendo numa larga região de temperaturas; e IV – pico exotérmico. 37
- Figura 11** – Célula unitária do cristal de LAHBr (fase monoclinica). 39
- Figura 12** – Célula unitária do cristal de LAHCl (fase monoclinica). 39
- Figura 13** – Célula unitária do cristal de LAHClBr (fase monoclinica). 40
- Figura 14** – Difrátômetro utilizado com detalhe para o porta-amostra simples acoplado. 42
- Figura 15** – Espectrômetro utilizado para as medidas de Espalhamento Raman. 43

Figura 16 – Equipamentos de TG/DTA (à direita) e DSC (à esquerda).	44
Figura 17 – Difratômetro utilizado com detalhe para a câmara de temperatura TTK 450 acoplada.	44
Figura 18 – Cristais de L-Arginina complexados com ácidos clorídrico e bromídrico em diferentes concentrações.	46
Figura 19 – (a) Difração de raios-X em temperatura ambiente das amostras de LAHBr, LAHCl e de suas misturas refinados pelo método Rietveld, juntamente com os valores dos parâmetros de refinamento Rwp e S. (b) Inset da região que mostra o deslocamento dos principais picos de difração das amostras.	48
Figura 20 – Parâmetros de rede a, b, c e V em função da concentração de Cl em %p dos cristais de L-arginina complexados.	49
Figura 21 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl _{0.14} Br _{0.86} , LAHCl _{0.42} Br _{0.58} , LAHCl _{0.63} Br _{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 30-220 cm ⁻¹ . (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.	50
Figura 22 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl _{0.14} Br _{0.86} , LAHCl _{0.42} Br _{0.58} , LAHCl _{0.63} Br _{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 820-1480 cm ⁻¹ . (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.	52
Figura 23 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl _{0.14} Br _{0.86} , LAHCl _{0.42} Br _{0.58} , LAHCl _{0.63} Br _{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 2800-3440 cm ⁻¹ . (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.	53
Figura 24 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA dos cinco cristais de LAHCl _x Br _{1-x}	54
Figura 25 – Curva DSC dos cinco cristais de LAHClBr.	56
Figura 26 – Linearidade das temperaturas dos eventos endo e exotérmico em função da concentração de cloro nas amostras.	57
Figura 27 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHBr.	59
Figura 28 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHClBr.	60
Figura 29 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHCl.	61
Figura 30 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHBr nas temperaturas ambiente e 120°C.	62

Figura 31 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHBr nas temperaturas de 120°C e 170°C.	62
Figura 32 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHCl nas temperaturas ambiente e 105°C.	63
Figura 33 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHCl nas temperaturas de 105°C e 170°C.	64
Figura 34 – Difratoograma de LAHCl a 105°C (fase anidra) refinado pelo método de Rietveld.	64
Figura 35 – Coeficientes de expansão térmica da fase monoclinica monohidratada de (a) LAHCl, (b) LAHClBr e (c) LAHBr.	65

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Classificação das técnicas de análises térmicas segundo os parâmetros medidos. 33
- Tabela 2** – Dimensões dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x} obtidos.47
- Tabela 3** – Composição (%) de massa dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}.....47
- Tabela 4** – Parâmetros da célula unitária dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}.....49
- Tabela 5** – Número de onda das bandas experimentais associadas com a concentração de cloro e com a concentração cloro obtidos a partir do coeficiente de regressão linear $\omega = \omega_o + \alpha C$.51
- Tabela 6** – Primeira faixa de temperaturas da curva TGA das amostras e suas respectivas perdas de massa.....55
- Tabela 7** – Segunda faixa de temperaturas da curva TGA das amostras e suas respectivas perdas de massa.....55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios-X
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i> – Análise Térmica Diferencial
EDS	do inglês <i>Energy Dispersive Spectrometer</i> – Espectrômetro de Energia Dispersiva
EDXRF	do inglês <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> – Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
FRX	Fluorescência de Raios-X
FWHM	do inglês <i>full width at half maximum</i> – largura total à meia altura
GOF	do inglês <i>Goodness of fit</i>
ICDD	do inglês <i>International Centre for Diffraction Data</i> – Centro Internacional de Dados de Difração
KDP	do inglês <i>potassium dihydrogen phosphate</i> – dihidrogenofosfato de potássio
LAHBr	L-arginina Hidrobromídrica monohidratada
LAHCl	L-arginina Hidroclorídrica monohidratada
LAHCIBr	L-arginina Hidroclorobromídrica monohidratada
LAP	do inglês <i>l-arginine phosphate monohydrate</i> – fosfato de L-arginina monohidratado
LDRX	Laboratório de Difração de Raios-X
LER	Laboratório de Espectroscopia Raman
NLO	do inglês <i>Non-Linear Optics</i> – Óptica Não-Linear
SHG	do inglês <i>Second Harmonic Generation</i> – Geração de Segundo Harmônico
TG	do inglês <i>Thermogravimetry</i> – Termogravimetria
TGA	do inglês <i>Thermogravimetry Analysis</i> – Análise Termogravimétrica
UPCMB	Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis
WDXRF	do inglês <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> – Fluorescência de Raios-X por dispersão do comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 Fluorescência de Raios-X	22
2.2 Difração de Raios-X	25
2.2.1 Método Rietveld	28
2.3 Espalhamento Raman.....	31
2.4 Análise Térmica.....	33
2.4.1 Análise Termogravimétrica	33
2.4.2 Análise Térmica Diferencial	35
2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial	36
2.5 Dados estruturais dos cristais.....	38
2.5.1 L-Arginina Hidrobromídrica Monohidratada (LAHBr).....	38
2.5.2 L-Arginina Hidroclorídrica Monohidratada (LAHCl).....	39
2.5.3 L-Arginina Hidroclorobromídrica Monohidratada (LAHClBr).....	40
3 EXPERIMENTAL	41
3.1 Crescimento dos Cristais.....	41
3.2 Análise de FRX.....	41
3.3 Análise de DRX	42
3.4 Espectroscopia Raman	43
3.5 Análise Térmica	43
3.6 Análise de DRX em função da temperatura.....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Crescimento dos cristais e análise de FRX	46
4.2 Análise de DRX	47
4.3 Espectroscopia Raman	50
4.4 Análise térmica	54
4.5 Análise de DRX em função da temperatura.....	58

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....67

REFERÊNCIAS69

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos avanços foram alcançados no que diz respeito ao estudo de materiais orgânicos ópticos não-lineares. Esses materiais possuem boas possibilidades de geração de segundo harmônico (SHG, do inglês *Second Harmonic Generation*) altamente eficientes, tornando possível a sua aplicação no campo da fotônica; na comunicação, computação, processamento e armazenamento de dados ópticos; bem como em aplicações industriais tais como: em reações de fusão a laser, laser de sensoriamento remoto, displays coloridos, interruptores e moduladores ópticos e dispositivos opto-eletrônicos [1-7].

Os primeiros cristais a serem estudados e aplicados no campo da óptica não-linear (NLO, do inglês *Non-Linear Optics*) foram os inorgânicos. O dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) (KDP, do inglês *potassium dihydrogen phosphate*), é o composto mais utilizado nessa área de aplicação. Cristais inorgânicos possuem alto ponto de fusão e elevada resistência mecânica [7]. Porém, quando comparados com os cristais orgânicos, eles possuem desvantagens quanto aos coeficientes NLO [8]. Por exemplo, o composto MMONS (3-metil-4-metoxi-4'-nitroestilbeno) exibe uma eficiência na geração de segundo harmônico 3000 vezes maior do que a do cristal inorgânico KDP [9]. Grande parte dos materiais orgânicos são constituídos por ligações fracas de Wan der Waals e ligações de hidrogênio, o que os torna mecanicamente e termicamente mais fracos quanto a sua estabilidade [4,6,10,11]. Em vista das aplicações reais do caso citado anteriormente, apesar de possuir melhor coeficiente NLO, o MMONS possui uma estabilidade físico-química muito baixa e um ponto de fusão muito baixo (109°C), além de pouca transparência óptica em comprimentos de onda abaixo de 500 nm [8].

No intuito de explorar novos cristais orgânicos que apresentem melhores propriedades NLO, buscando melhorar a estabilidade físico-química do cristal e aumentar as interações intermoleculares [8], pesquisadores passaram a desenvolver, analisar e caracterizar um novo tipo de material, constituindo-o a partir de complexos orgânicos e inorgânicos (os quais possuem ligações iônicas mais fortes do que as ligações de hidrogênio e de Van der Waals) resultando em materiais com propriedades químicas e físicas compartilhadas de ambos os compostos, obtendo dessa maneira, um composto com uma melhor estabilidade térmica e mecânica, em relação aos cristais orgânicos [11,12].

Esses materiais, usualmente, chamados semiorgânicos, são de grande interesse na aplicação da óptica não-linear, e estão sendo estudados por apresentarem elevados coeficientes NLO, alto limiar de dano, alta resistência mecânica e alta sensibilidade em relação aos cristais

orgânicos [2,4,13,14]. Neles, a molécula orgânica é estequiometricamente ligada a um íon inorgânico ou a um metal, melhorando dessa forma a dureza e a estabilidade térmica do material [6].

Os aminoácidos possuem grande potencialidade como materiais na aplicação da fotônica e isso se deve ao fato, de que quase todos eles, possuem um átomo de carbono assimétrico e cristalizam no grupo espacial não-centro-simétrico [1]. Eles possuem um átomo de carbono central chamado de carbono alfa, o qual possui quatro ligações, sendo três dessas comuns a todos os aminoácidos: a primeira ligação é o radical amino (NH_2), a segunda é o radical carboxílico ($-\text{COOH}$) e a terceira se dá ligada a um átomo de Hidrogênio ($-\text{H}$). A quarta ligação do carbono alfa é o que diferencia um aminoácido de um outro qualquer e é representada por um radical R [15]. No estado sólido, os aminoácidos se encontram na forma zwitteriônica, devido aos mesmos conterem um grupo carboxílico doador de prótons ($-\text{COO}^-$) e um grupo amino ($-\text{NH}_2$) receptor de prótons [7]. A Figura 1a apresenta a estrutura básica de um aminoácido, enquanto que a Figura 1b mostra a molécula de L-arginina na forma zwitteriônica com suas ligações destacadas; cada cor indicando suas ligações com seus respectivos grupamentos: amina na cor verde, o grupo carboxílico em azul e o seu radical (guanidino) em vermelho.

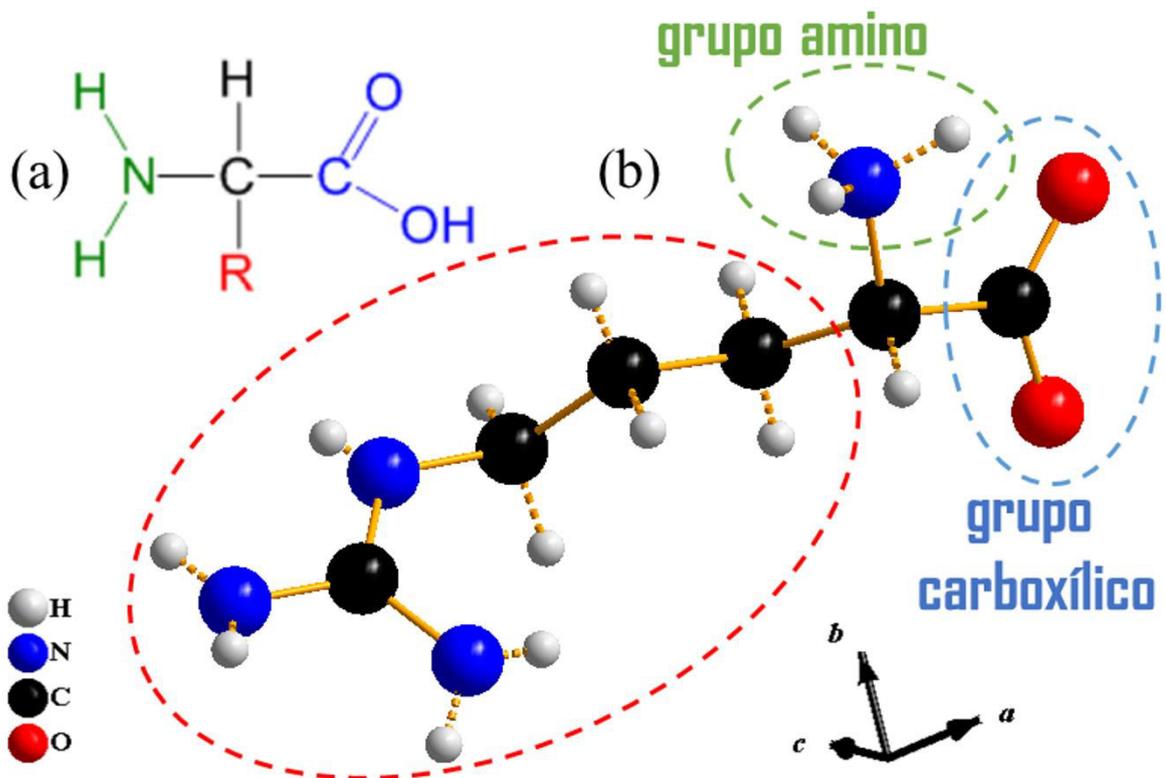


Figura 1 – Representação da (a) estrutura básica de um aminoácido e da (b) molécula de L-arginina na forma zwitteriônica.

A L-arginina é um aminoácido básico, que mediante a reação com diferentes ácidos, forma uma certa quantidade de complexos semiorgânicos. Esse aminoácido foi isolado pela primeira vez no final do século XIX e é um componente da caseína, podendo ser duplamente protonado, formando um cátion de arginina²⁺ [2,16,17]. O grupo guanidino (um NH₂ a mais no radical) juntamente com o grupo carboxílico, cada um em uma extremidade da molécula de L-arginina, é o que viabiliza a SHG nesse aminoácido. [8]

O fosfato de L-arginina monohidratado (LAP, do inglês *l-arginine phosphate monohydrate*) foi descoberto por Xu *et al.* [18], sendo caracterizado como um cristal semiorgânico não-linear, com propriedades de coeficiente NLO, limiar de dano e sensibilidade melhores do que a dos materiais mais utilizados para SHG, até então; os cristais de KDP [4,11,18,19]. O LAP apresenta quase três vezes mais não-linearidade que o KDP, além de crescer com facilidade em larga escala e ter um baixo custo para ser produzido, o que corresponde a uma vantagem na substituição do KDP.

Pesquisas acerca das propriedades NLO, além de cristalográficas da L-arginina fosfatada e em cristais similares, foram realizadas por Mônaco *et al.* [20]. Eles identificaram vários sais de derivados de L-arginina com melhores propriedades de NLO do que KDP. A investigação acerca da possibilidade da preparação de novos cristais análogos ao LAP derivados de uma nova classe de composto com a composição Arginina 2AX (onde AX é um ácido orgânico ou semiorgânico) é reportada por Petrosyan *et al.* [21].

A partir desse ponto, foi dado uma grande ênfase no estudo e caracterização de outros sais de L-arginina (LA), tais como dicloreto e dibrometo de LA monohidratado [22] clorato e bromato de LA [23], acetato de LA puro e dopado [24,25], LA maleato dihidratado [26], trifluoroacetato de LA [27], LA na fase ortorrômbica [28], espectro vibracional de nitratos de LA [29,30], tetrafluoroborato e perclorato de LA [31], LA dioxilato [32], LA hidrofúorídrica [3].

Cristais de outros aminoácidos puros e complexados com ácidos passaram a ser estudados também. Dentre os quais podemos citar os estudos estrutural, óptico, espectroscópico e térmico do acetato e tetrafluoroborato de L-alanina e L-alanina pura e deuterada [33-37], as caracterizações térmica, vibracional, óptica e elétrica do perclorato e tetrafluoroborato de L-histidina e de L-histidina pura e seus sais [38-41] e estudos estrutural, térmico e espectroscópico do acetato de L-lisina e L-lisina pura e complexada [42-44].

Cristais de L-arginina hidrocloreídrica monohidratada (LAHCl) foram crescidos e caracterizados quanto aos aspectos estrutural e térmico por Mukerji e Kar [14] utilizando as técnicas de Difração de raios-X, Infravermelho, Análise termogravimétrica e Análise diferencial térmica. Eles mostraram que o material começa a se decompor a uma temperatura de 70°C,

além de afirmarem que o material não sofre nenhuma transformação química e/ou física independente da massa do material, descartando a possibilidade de qualquer mudança de estrutura cristalina. Kalaiselvi *et. al.* [45] confirmaram a protonação dos grupos amino e guanidino e a desprotonação do grupo carboxílico do aminoácido por meio da técnica de Infravermelho com transformada de Fourier. Os autores também, demonstraram que esse cristal apresenta uma transparência de 65% emitida na faixa do visível até 300 nm e verificou que ele possui uma eficiência de SHG de 0,38 em relação ao KDP.

O cristal de LAHCl também foi estudado por Meera *et. al.* [4]. Neste trabalho, eles reportam o crescimento de cristais de LAHCl com dois tipos de solventes: um em água e o outro em uma mistura de água e etanol, ambos por evaporação lenta dos solventes, além de crescerem LAHCl na forma anidra. Realizaram análises de Difração de raios-X, Infravermelho com transformada de Fourier, Análise termogravimétrica, Transmissão óptica e microdureza. Constataram um aumento na transmitância óptica do cristal preparado somente com água e observaram que o cristal crescido em solvente água + etanol apresentaram maior dureza em relação ao que cresceu utilizando apenas água.

Ainda há trabalhos que relatam o efeito da inserção do íon H^+ na estrutura, na morfologia e nas propriedades óptica e dielétrica de cristais de LAHCl [46] bem como o estudo das propriedades estrutural, espectral, óptica e dielétrica de LAHCl dopados com cobre e glicina [13].

Mukerji e Kar [47] sintetizaram e cresceram cristais de L-arginina hidrobromídrica monohidratada (LAHBr) e os caracterizou óptica, térmica e estruturalmente. Neste trabalho é relatado que a análise térmica sugere instabilidade no material, mesmo a uma temperatura relativamente baixa, além de constatar que sua decomposição começa a cerca de 110°C. Eles também descartaram a possibilidade de mudança estrutural independente de mudanças de massa. Além disso, os autores publicaram trabalhos onde realizaram um estudo microestrutural de orientações cristalográficas em diferentes faces de cristais de LAHBr em álcoois [48] e em alguns ácidos orgânicos [49].

Estudos acerca do cristal da mistura de LAHCl e LAHBr são relatados por Pal *et. al.* [2,11]. Nestes trabalhos, foram crescidos cristais de L-arginina hidrocloreobromídrica (LAHClBr) preparados a partir de uma mistura de LAHCl e LAHBr em uma proporção equimolar 1:1 de seus volumes tendo como objetivo melhorar a morfologia dos cristais e constatar as possíveis mudanças nas propriedades estrutural e óptica desse cristal. Os cristais foram caracterizados através de Difração de raios-X, Análise termogravimétrica, Análise diferencial térmica, SHG, faixa de transparência e medição de limiar de dano. Observou-se que esse cristal

pertence ao mesmo sistema cristalino e grupo espacial dos cristais individuais. Verificou-se que a eficiência de SHG para radiação laser de 1064 nm é quase a mesma que a dos cristais complexados com HCl e HBr. Também se constatou que o limiar de dano do cristal da mistura é melhor em comparação aos individuais.

Thomas *et.al.* [50] analisaram as propriedades térmicas, vibracionais e dielétricas do cristal de LAHClBr. Foi observado que esse cristal é termicamente estável até 124,3°C bem como, foi comprovado por absorção óptica a adequação do cristal para o uso em NLO. Observou-se também que a sua constante dielétrica é relativamente mais elevada na região de baixas frequências e menor na região de frequências mais elevadas.

Pal e Kar [51] realizaram estudos micromorfológicos na superfície e de mecanismos de crescimento de LAHClBr, fazendo uso da técnica de ataque químico, usada de forma inédita para revelar o deslocamento estrutural do cristal de LAHClBr nas faces 100, 010 e 001 polidas. Foi utilizado água e uma série de álcoois homólogos, para se fazer o ataque químico.

Neste trabalho apresentaremos o crescimento e a caracterização de monocristais da série $\text{LAHCl}_x\text{Br}_{1-x}$, com x variando de 0 a 1, abordando a influência da concentração do cloro na estrutura e na estabilidade térmica das amostras. O estudo dos cristais da série de L-arginina complexada com os ácidos clorídrico e bromídrico é relatado pela primeira vez. Para tal estudo, utilizamos as técnicas de Fluorescência de raios-X, Difração de raios-X, Análise termogravimétrica, Análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial e Espectroscopia Raman.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo discutiremos a fundamentação teórica das técnicas de: Fluorescência de raios-X, Difração de raios-X, Método de Rietveld, Termogravimetria, Análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial e Espectrometria Raman. E, apresentaremos os dados estruturais dos cristais de LAHCl, LAHClBr e LAHBr.

2.1 Fluorescência de Raios-X

A fluorescência é um fenômeno caracterizado pela emissão de luz por um átomo excitado em um intervalo de aproximadamente 10^{-8} segundos após a sua excitação, de forma que essa emissão não esteja relacionada especificamente a razões térmicas [52]. A espectroscopia por Fluorescência de raios-X (FRX, do inglês *X-Ray Fluorescence*) refere-se à irradiação de uma amostra por uma fonte de raios-X de alta energia que provoca a emissão de fótons característicos dos elementos que a compõem, ou seja, é uma técnica qualitativa e quantitativa da composição química de um material que detecta raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra. A representação esquemática da produção de fóton de fluorescência é apresentada na Figura 2.

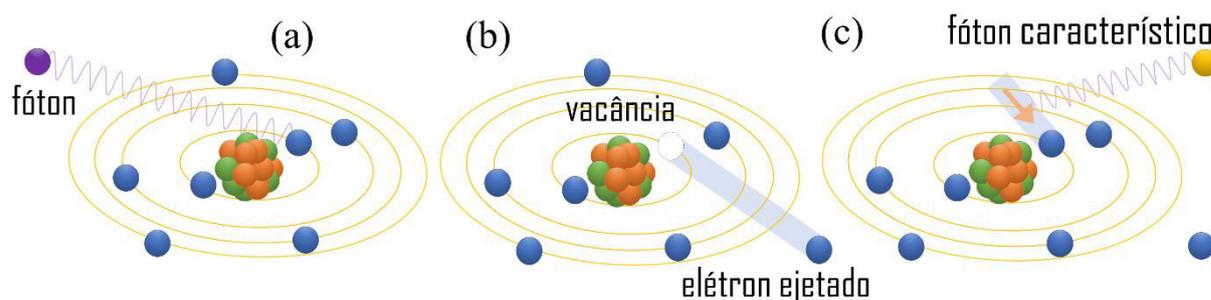


Figura 2 – (a) O fóton colide com o elétron, transmitindo a ele toda sua energia. (b) O elétron é então ejetado para fora do material deixando uma vacância (c) que será preenchida por um elétron oriundo de uma camada mais energética, assim, na ocorrência dessa transição, é produzida um fóton característico. Fonte: Adaptado de ref.[53]

A energia de um fóton é quanticamente escrita como $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν e frequência da radiação. Essa energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação, ou seja, $E \propto 1/\lambda$. A quantidade de energia de cada fóton está relacionada ao comprimento de onda da radiação, dessa forma, haverá uma linha de emissão espectral característica a cada mudança de órbita do elétron (transição eletrônica).

A energia do fóton de raios-X é dada pela diferença entre a energia de transição no estado final e inicial ($E = E_f - E_i$). A Figura 3 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais K e L.

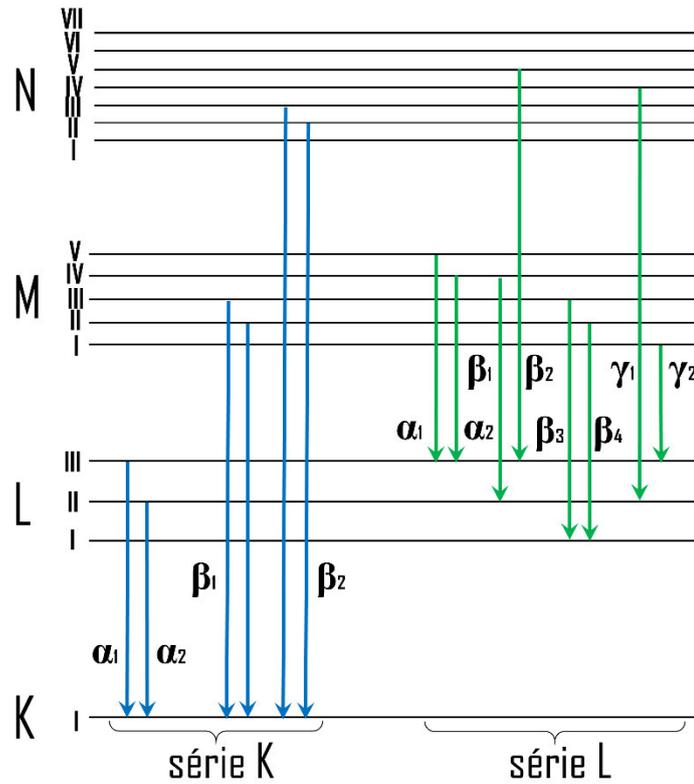


Figura 3 – Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer. Fonte: Adaptado da ref.[53]

Essas transições eletrônicas, que originam linhas características de fluorescência de raios-X de cada elemento de uma amostra, obedecem às regras de seleção da mecânica quântica. Para que elas ocorram é necessário que sejam obedecidas as seguintes condições:

$$\Delta n \geq 1 \quad (1)$$

$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (2)$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (3)$$

onde:

n: número quântico principal; associado as camadas orbitais K, L, M, N, ..., onde $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, respectivamente;

ℓ: número quântico azimutal; associado aos sub-níveis s, p, d, f, g..., onde $\ell = 0$ a $n - 1$;

J: número quântico angular total; onde $\mathbf{J} = \mathbf{l} \pm \mathbf{S}$ (onde **S** é o número quântico de spin, sendo $\mathbf{S} = 1/2$).

A técnica de espectroscopia por FRX foi primeiramente registrada por Barkla, em 1911, sendo utilizada em análise multielementar. Somente na década de 1950 ela passou a ser efetivamente utilizada como um método de análise. Essa técnica abrange praticamente todos os elementos da tabela periódica, desde o berílio até o urânio. [54]. A principal vantagem desta técnica é que ela permite a análise não destrutiva da amostra além de ser rápida. Quanto a esses espectros eles podem ser obtidos em função da dispersão de energia (EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) ou do comprimento de onda (WDXRF, do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*).

A técnica de WDXRF é realizada incidindo um feixe de raios-X em um material fazendo com que este produza radiações fluorescentes características de cada elemento químico, de forma a promover transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas do átomo. [55-59]. Ela também permite a identificação e a quantificação de íons, através da medição do comprimento de onda de uma transição eletrônica. Entretanto, esta determinação é muito trabalhosa, devido ser realizada somente por meio de separações de linhas analíticas com auxílio de processos matemáticos. Na metade do século XX, era utilizado a técnica de WDXRF a qual utilizava um cristal difrator para caracterizar a luz fluorescente. A EDXRF foi desenvolvido por meio das contribuições de Elad (1965) e Muggleton (1972) na área de detectores semicondutores de Si (Li) de alta resolução [60]. Para captar simultaneamente todo o espectro elementar é utilizado um detector de dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectrometer*) geralmente de Silício.

Tanto a WDXRF como a EDXRF são técnicas adequadas para realização de análises qualitativas dos elementos de um material. Quanto a análise quantitativa, há uma diferença em relação aos aspectos de resolução e sensibilidade: o primeiro tem capacidade para determinação de teores na faixa de 0,1 a 100%, o outro tem capacidade para teores da ordem de dezenas a centenas de partes por milhão, ou seja, teores menores que 0,01%.

A espectroscopia de Fluorescência de raios-X é uma técnica amplamente utilizada, não somente para análise elementar, como, também, para o controle de qualidade em várias áreas de pesquisa, como por exemplo: na determinação da composição elementar de plantas [61], em estudos de quartzo em bauxita [62], em análise de amostras cerâmicas [63], na determinação da concentração em níveis de p.p.m. de metais em solos tratados com compostos orgânicos de lixo urbano [64], dentre tantos outros.

2.2 Difração de Raios-X

A Difração de raios-X (DRX, do *inglês X-Ray Diffraction*), foi constatada primeiramente, em 1912, por Max Von Laue [65] e seus alunos Walter Friedrich e Paul Knipping, ao obterem o padrão de difração de um cristal de sulfato de cobre [66]. A ocorrência da difração se dá pelo desvio sofrido por uma ou mais ondas ao atravessarem fendas ou orifícios ou ainda quando contornam pequenos obstáculos que possuem dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda.

Em 1913, William Henry Bragg [67] e seu filho William Lawrence Bragg apresentaram uma explicação simples da difração de feixes de raios-X por um cristal. Eles sugeriram que o feixe incidente no cristal sofria uma reflexão especular (quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, de forma que cada plano refletisse somente uma pequena parte da radiação. Assim, os feixes difratados seriam produzidos por reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos, separados por uma distância interplanar d , formando interferências construtivas. Logo, denominou-se a difração de raios-X como sendo um fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos que compõem um material, onde ocorre um espalhamento coerente (a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente) [68], como ilustrado na Figura 4.

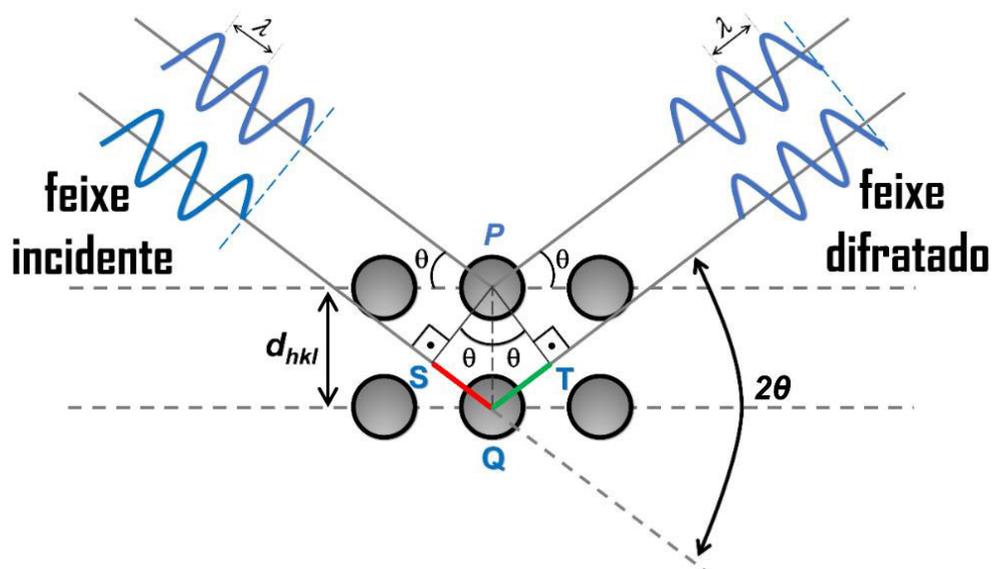


Figura 4 – Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d . Fonte: Adaptado da ref.[68]

Dependendo das posições dos átomos no sólido cristalino, existirá uma diferença de fase entre as várias ondas espalhadas em uma certa direção. Para que ocorra interferência construtiva dos feixes difratados, é necessário que a diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-X seja igual a um número inteiro (n) múltiplo de comprimento de onda (λ). A radiação proveniente desse tipo de interferência implicará na coleta de importantes informações quanto a estrutura cristalina da amostra em análise [65].

Dessa forma, em um material cujos átomos estão periodicamente arranjados, típico de uma estrutura cristalina, a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento as quais satisfazem a Lei Bragg

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

onde n é o número inteiro relacionado a ordem de difração, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar da rede atômica periodicamente arranjada, que está relacionada a uma família de planos identificada pelos índices de Miller (hkl) e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (compreendido entre o feixe incidente e os planos do cristal).

Os difratômetros são os aparelhos utilizados para medidas de DRX, podendo ser utilizados em dois campos de estudo em análise de materiais: pelo método do pó ou em monocristais, nesse caso feito apenas em situações específicas, tal como, estudos peculiares para determinação de parâmetros cristalográficos [69,70]. Para o presente trabalho, consideramos apenas o método de análise de difração em pó, que consiste na incidência de feixes de raios-X sobre uma amostra de superfície plana, onde a intensidade do feixe difratado em cada ângulo 2θ é coletado por um detector posicionado simetricamente ao tubo com relação a superfície da amostra. Geralmente, eles operam utilizando a geometria de focalização Bragg-Brentano (θ - 2θ), onde o tubo de raios-X permanece fixo, enquanto o detector e a amostra se movem de forma simultânea e com velocidades sincronizadas [68].

Assim, obtêm-se o difratograma ou padrão difratométrico da mostra, que é construído através da detecção do feixe difratado sendo expresso por meio de picos que se destacam da linha de base (background), registrado em um gráfico de curvas de intensidade em função da posição angular 2θ . Cada um dos picos do padrão difratométrico corresponde a difração do feixe de raios-X por um determinado conjunto de planos do retículo cristalino, que estão a uma mesma distância interplanar. Cada conjunto de planos são identificados através dos índices de Miller hkl (reflexões hkl). A Figura 5 representa um exemplo de difratograma. Nessa figura,

pode-se observar um conjunto de picos, que individualmente apresentam determinada intensidade, posição angular, área e largura que decai de forma gradativa à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico [70].

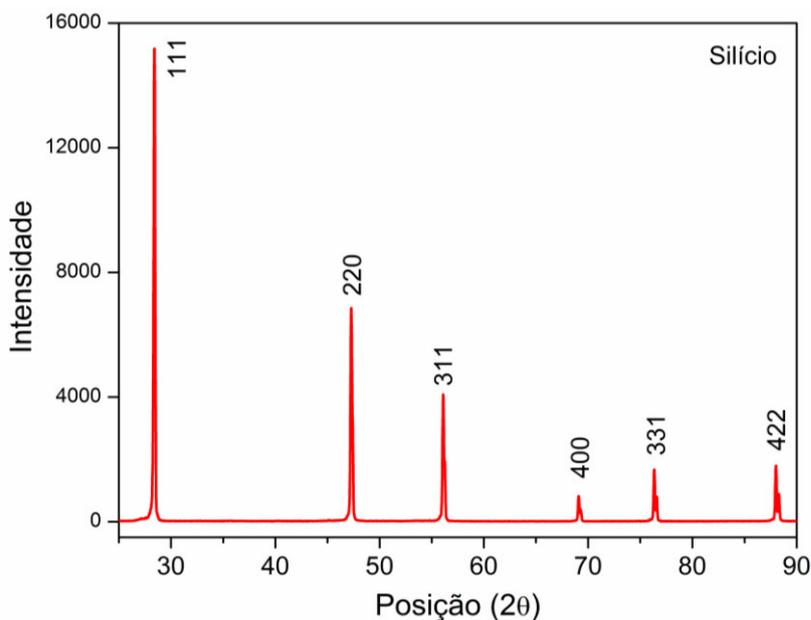


Figura 5 – Difratograma de uma amostra de silício.

Cada amostra cristalina apresentará um determinado conjunto de picos característico, sua “impressão digital”, permitindo que a identificação do material (análise qualitativa) seja realizada através da comparação de seu difratograma com padrões dos difratogramas dos compostos ou das fases individuais disponíveis em bancos de dados de difração de raios-X, tal como, as informações mantidas e continuamente atualizadas no Centro Internacional de Dados de Difração – ICDD (do inglês *International Centre for Diffraction Data*) [70,71].

O uso da difração de raios-X permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais cristalinos, bem como das propriedades da célula unitária do cristal e sua simetria [68]. A técnica passou a ser muito importante para determinação de estrutura cristalina de diversos materiais: orgânicos, inorgânicos, metálicos, cerâmicos, entre outros. O método de difração do pó, possibilitou que materiais orgânicos e inorgânicos fossem analisados por uma variedade de métodos, como por exemplo, análise qualitativa e quantitativa de fases, determinação dos parâmetros de rede, refinamento estrutural, determinação do tamanho de cristalito e estudo de defeitos cristalinos. Pode-se aplicar muitos desses métodos na análise de filme finos cristalinos e em materiais sob atmosfera controlada com auxílio de acessórios de alta ou baixa temperatura e câmara para controle do ambiente onde a amostra é posicionada.

2.2.1 Método Rietveld

A difração de raios-X é uma técnica poderosa para análise de materiais cristalinos, mas tinha-se a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia que permitisse extrair informações mais detalhadas a respeito de materiais policristalinos por meio de seus difratogramas. Uma das primeiras técnicas analíticas do padrão de DRX de compostos cristalinos, foi proposta pelo físico holandês Hugo Rietveld. O método de Rietveld (MR), como é conhecido a técnica proposta por ele, foi primeiramente usado para refinamento de amostras cristalinas a partir de difratogramas obtidos por difração de nêutrons [72,73]. A comunidade científica passou a conhecer o MR após Hugo publicar dois artigos, um no ano de 1967 e outro 1969, abordando tal técnica e sua aplicação. Essa técnica de refinamento fornece dados estruturais do material e os parâmetros do perfil de difração, a partir de uma simulação matemática, onde um padrão de difração calculado é adequado a um difratograma experimental (também chamado observado), sendo ajustado pelo método dos mínimos quadrados [74], ou seja, o refinamento é feito pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração, minimizando as diferenças entre ambos ponto a ponto.

A palavra refinamento relacionada ao método de Rietveld está associada ao ajuste matemático usado para que se tenha os parâmetros gerados do padrão calculado o mais próximo possível do padrão experimental, considerando a sobreposição dos picos de todas as fases observadas tal como as contribuições da linha de base (radiação de fundo – background) [75].

Por apresentar grande confiabilidade na análise de estruturas cristalinas, o MR é muito aplicado em análises quantitativas de fases, ajustes dos parâmetros de rede da célula unitária, bem como, na determinação da estrutura quanto ao tamanho dos cristalitos, posições e ocupações atômicas [75,76]. Nos últimos anos, tem sido utilizado de forma extensa nas áreas de Física, Química, Medicina, Ciência dos Materiais, Geologia e Engenharias. Apesar de ser relativamente um método novo, o MR tem se firmado como uma técnica fundamental na análise estrutural de inúmeros materiais cristalinos, o que é notável por meio das aplicações importantes representadas em estudos de estrutura de supercondutores, materiais magnéticos, zeolitas, argilas, etc.

Quanto aos aspectos matemáticos, o ajuste é simulado por meio do método dos mínimos quadrados é dado pela expressão:

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

onde:

- $w_i = 1/y_{obs.}$, função peso;
- $y_{obs.}$ é a intensidade observada no i-ésimo passo;
- $y_{calc.}$ é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

A expressão para o cálculo da intensidade, utilizada pelo método de Rietveld é dada por

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F(hkl)_{\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (6)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i, S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h, Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, $F(hkl)_{\phi}$ é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função assimetria no i-ésimo ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo ponto. Nessa equação considera-se que apenas um pico de Bragg contribui para a intensidade nesse ponto. O somatório em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e o somatório em $h\phi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A forma do pico de difração é coerentemente descrita por uma função de Pseudo-Voigt aproximada, dada pela expressão

$$\Phi = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7)$$

onde:

- G representa uma função Gaussiana conforme a equação

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln(2)(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right] \quad (8)$$

- L representa uma função Lorentziana de acordo com a equação

$$L = \frac{2}{H\pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]} \quad (9)$$

nas equações número (8) e (9), H é uma função de ajuste da variação angular do parâmetro de largura total à meia altura – FWHM (do inglês, *full width at half maximum*) – do perfil de reflexão, no ângulo de difração θ , dado pela equação [77].

$$H = \sqrt{U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W} \quad (10)$$

e U, V e W são parâmetros refináveis.

O método de Rietveld ajustará os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade S_y , e para isso, necessitamos estabelecer que quantidades serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas por:

$$R - \text{perfil}: R_p = \frac{\sum w_i |y_{obs} - y_{calc}|}{y_{obs}} \quad (11)$$

$$R - \text{ponderado}: R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{obs} - y_{calc}|^2}{\sum w_i y_{obs}^2}} \quad (12)$$

$$R - \text{esperado}: R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{obs}^2}} \quad (13)$$

$$\text{Goodness Of Fit (GOF): } S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \chi \quad (14)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice “*obs*” indica observado e o “*calc*” indica calculado.

Durante o refinamento, é fundamental o monitoramento da diferença entre os difratogramas, buscando detectar problemas relacionados ao ajuste do background, tal como irregularidades do perfil de pico. Além desse parâmetro, utiliza-se, também, o R_{wp} como termo que indica se o refinamento está satisfatório. Esses são os indicadores estatísticos numéricos usados

para verificar a qualidade do refinamento, cujos são utilizados durante os cálculos e logo após seu término.

Matematicamente, o R_{wp} é um dos índices que melhor caracteriza o refinamento do difratograma por ter no numerador o resíduo que é minimizado. Quando obtidos valores entre 2 e 10% indica bons resultados para o refinamento, apesar de tipicamente quando encontrados na faixa de 10 a 20% serem considerados razoáveis. O GOF (do inglês, *goodness-of-fit*) é frequentemente usado como outro parâmetro e está relacionado a qualidade de ajuste entre os difratogramas. Valores muito próximos a 1,0 indicam um refinamento perfeito, na prática, tem-se como refinamentos otimizados GOF com valores menores que 5,0 [78].

2.3 Espalhamento Raman

Em 1923, Smekal [79] previu teoricamente o espectro raman. Somente após 5 anos, esse fenômeno foi descoberto experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman e pelo Kariamanickam Srinivasa Krishnan [80]. Eles observaram que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas era diferente do comprimento de onda do feixe incidente e, ainda, constataram que os deslocamentos em comprimento de onda dependeriam das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Em 1931, Raman ganhou o prêmio Nobel de Física pela descoberta e exploração desse novo espectro [81,82].

A análise de Espectroscopia Raman se baseia no estudo da luz espalhada por um material cujo é irradiado por uma fonte de laser de radiação monocromática [82]. O espectro Raman surge do espalhamento inelástico de uma pequena porção da radiação incidente na amostra, o que o confere mudanças em seus números de onda e que são característicos do material estudado. É uma técnica não destrutiva e permite o estudo das rotações e vibrações das moléculas, além de proporcionar de forma rápida a obtenção de dados estruturais e químicos de vários materiais [81].

Quando um fóton incide sobre o material, ele leva a molécula para um estado virtual (nível de energia superior intermediário), a molécula, uma vez nesse nível, decai rapidamente para um nível de energia permitido emitindo um fóton, cujo seu número de onda dependerá das transições vibracionais permitidas à molécula. A Figura 6 apresenta um esquema dos tipos de espalhamentos provenientes da irradiação de uma amostra por uma fonte monocromática.

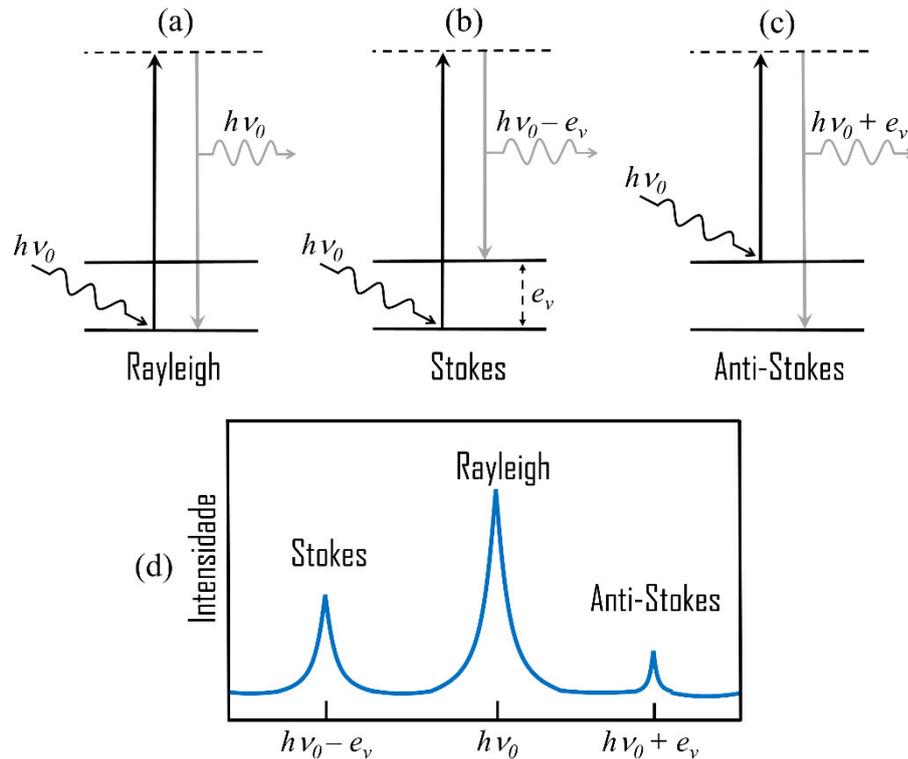


Figura 6 – Origem dos espectros: (a) Rayleigh; (b) Raman Stokes; e (c) Raman Anti-Stokes, a linha tracejada representa o estado virtual. (d) Representação gráfica dos espalhamentos. Fonte: Adaptado ref. [81,82]

Dependendo da interação fóton-molécula podemos distinguir três casos: espalhamento Rayleigh (Figura 6a), onde essa interação resulta de um espalhamento elástico onde o fóton espalhado possui o mesmo número de onda do incidente, onde não haverá variações nos estados energéticos nem do fóton e nem da molécula, e a emissão do fóton ocorre com a mesma energia que a do fóton excitado ($h\nu_0$); espalhamento Stokes (Figura 6b), o fóton espalhado possui energia menor que o incidente ($h\nu_0 - e_v$), ocorre pelo choque inelástico entre o fóton e a molécula, ocorrendo transferência de energia do fóton para a molécula e ; espalhamento Anti-Stokes (Figura 6c), o fóton espalhado possui energia maior que o incidente ($h\nu_0 + e_v$), ocorre, também, pelo choque inelástico entre o fóton e a molécula, desta vez, ocorrendo transferência de energia da molécula para o fóton [81]. Os espectros dessas transições são apresentados na Figura 6d.

O espectro Raman está associado as vibrações dos fônons (átomos da rede cristalina) – classificadas em deformações axiais ou de estiramento de ligações, resultantes de movimentos periódicos ao longo das ligações, causando alterações nas distâncias interatômicas e; deformações angulares, que envolvem a alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto arbitrário de coordenadas da molécula – e as rotações intra e inter-moleculares. Dessa forma,

depende do arranjo geométrico, bem como, da intensidade da força das ligações entre os átomos. O espectro Raman pode variar, ainda, com a direção e a polarização da luz incidente e espalhada (regras de seleção do tensor de polarizabilidade) [81,82].

2.4 Análise Térmica

A análise térmica refere-se a um conjunto de técnicas onde uma propriedade física do material é medida em função da temperatura enquanto o mesmo é submetido a um ciclo térmico (um programa controlador de temperatura) [83,84]. Isso implica dizer que, para ser considerada como termoanalítica, é necessário que a técnica térmica satisfaça os critérios de que: uma propriedade física tem que ser medida; que essa medida seja direta ou indiretamente expressa em função da temperatura; e que deve ser realizada sob um programa controlador de temperatura. As propriedades físicas das amostras a serem analisadas incluem massa, temperatura, fluxo de calor (entalpia), características dinâmicas, dentre outras. A técnica de análise térmica é classificada de acordo com a propriedade física que se pretende medir. A tabela a seguir apresenta as técnicas, as siglas pela qual são conhecidas e as propriedades físicas medidas neste trabalho.

Tabela 1 – Classificação das técnicas de análises térmicas segundo os parâmetros medidos.

TECNICA	SIGLA	PROPRIEDADE MEDIDA
Termogravimetria	TG	Massa
Análise térmica diferencial	DTA	Temperatura
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Fluxo de calor (entalpia)

2.4.1 Análise Termogravimétrica

A Análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetry Analysis*), ou apenas Termogravimetria (TG, do inglês *Thermogravimetry*), é a análise que mede as variações de massa de um material ao ser aquecido ou resfriado quando submetido a uma faixa de temperatura específica. Evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de um gás, são os principais eventos medidos por intermédio dessa técnica. Para medir essas variações de massas são utilizados termobalanças. Estas são normalmente classificadas em três categorias: suspensa, balança de topo ou horizontal, cada uma se difere quanto ao posi-

cionamento da amostra no equipamento. As mais modernas possuem como componentes fundamentais: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno [83].

Essa técnica é bastante útil no estudo da estabilidade térmica de um material, uma vez que, observando as curvas de variação de massa (geralmente perda e muito raramente ganho de massa) em função da temperatura, é possível concluir a respeito da composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo [84]. A Figura 7 apresenta as curvas típicas de TG.

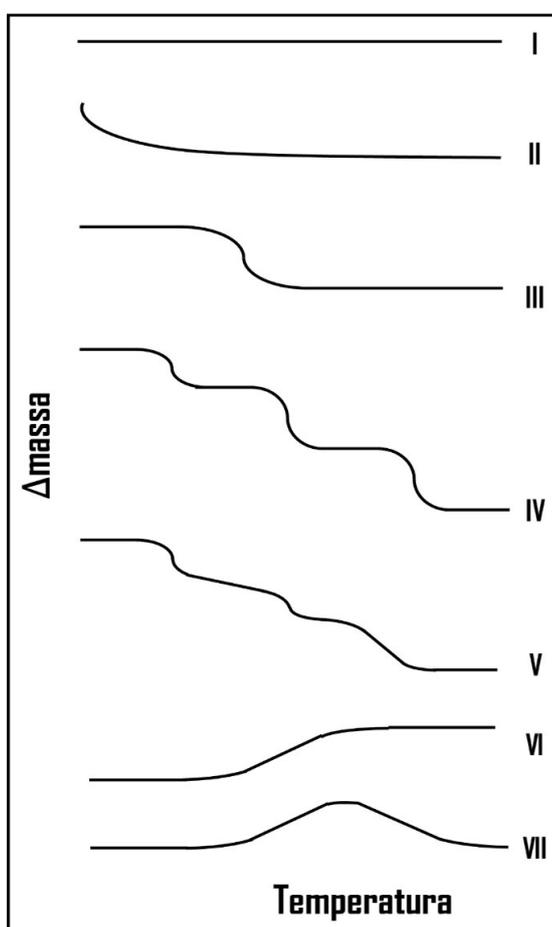


Figura 7 – Principais tipos de curvas TG: I – não apresenta variações de massa; II – rápida perda inicial de massa (ex: perda de umidade ou dessorção de gases); III – decomposição num único estágio; IV e V – estágios múltiplos de decomposição; VI – ganho de massa (ex: oxidação de metais); e VII – ganho de massa e posterior decomposição (ex: oxidação da prata). Fonte: adaptado da ref. [85,86]

Quanto a sua aplicabilidade, a termogravimetria pode ser assim relacionada aos estudos: da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais como: minerais, minérios, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc.; trabalhos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito

amplas de temperatura; e estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.

2.4.2 Análise Térmica Diferencial

A Análise térmica diferencial (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) é dentre as demais análises térmicas a mais utilizada. Um esquema desse equipamento é mostrado na Figura 8a. Ela registra a medida contínua da diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência (termicamente inerte), a medida em que ambos são colocados a um mesmo ciclo térmico. Essa medida é dita diferencial, porque é registrada a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e a temperatura da amostra (T_a), em função do tempo ou da temperatura (assim $T_r - T_a = \Delta T$) (Figura 8b), considerando que razão da variação de temperatura pelo intervalo de tempo é constante ($dT/dt = \text{cte}$), ou seja, que o aquecimento (ou resfriamento) são sempre realizados em passo linear.

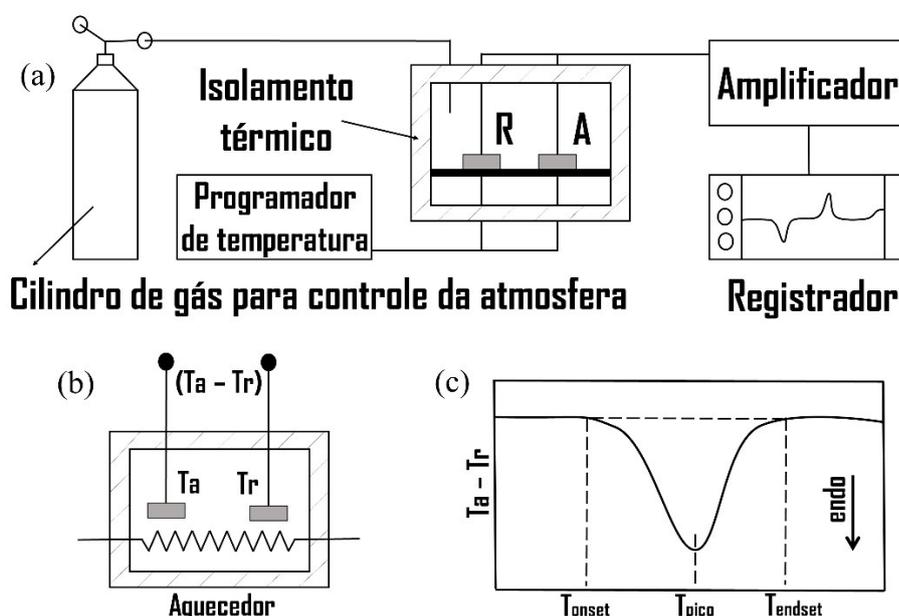


Figura 8 – (a) Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial. (b) DTA ampliado; (c) Curva DTA típica. Fonte: Adaptado ref.[87,88]

Através dessa técnica pode-se observar os efeitos do calor relacionados com as alterações químicas ou físicas do material em análise, como por exemplo: transições de fase (inversões de estruturas cristalinas, fusão, ebulição, solidificação, sublimação) e/ou reações com capacidade de causar variações de calor (tais como de desidratação, de dissociação, de decomposição, etc.). Dessa forma, as curvas de DTA detectam quaisquer variações de entalpia provocada

pela ocorrência de qualquer fenômeno químico ou físico na amostra. Essas alterações químicas ou físicas são constatadas pela interpretação adequada de eventos exotérmicos e endotérmicos observados nas curvas de DTA. As características desses picos quanto ao número, forma e posição viabilizam interpretações qualitativas. Geralmente, as exotérmicas indicam uma possível: transição de fase, desidratação, redução ou certas reações de decomposição, enquanto que as endotérmicas apresentam efeitos relacionadas a cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição. Após um tratamento matemático, esses dados experimentais, permitem também, considerações sobre a cinética das transformações [89].

As curvas de DTA de uma mesma amostra, obtidas em aparelhos diferentes, podem apresentar diferenças mais ou menos acentuadas entre si, devido a serem concebidas essencialmente por um método empírico dependente de inúmeros parâmetros experimentais relacionados com a instrumentação utilizada com determinadas características da amostra.

Os seguintes fatores podem modificar a forma das curvas de DTA [89]: razão de aquecimento do forno; natureza do suporte de amostras; profundidade do raio do orifício de suporte no qual é colocada a amostra; localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais; natureza da substância inerte utilizada como referência; compactação da amostra e referência nos orifícios do bloco de suporte; efeito de colocação de tampa sobre o orifício da amostra e influência da atmosfera do forno. Em resumo, a forma das curvas registradas dependente diretamente desses fatores.

2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica muito similar a DTA (Figura 9a). Porém, esta técnica consiste em submeter tanto a amostra quanto o material de referência, a uma mesma temperatura ao longo de um mesmo ciclo térmico programado, medindo, portanto, a diferença de energia entre ambas. Existem duas modalidades de DSC, de acordo com o método de medição utilizado: com fluxo de calor (Figura 9b) e com compensação de potência (Figura 9c) [83,84].

Nessa técnica é realizada uma compensação térmica da amostra, ou seja, uma correção da temperatura do material, no momento em que ocorre um evento térmico. Isso se dá através do aumento de energia elétrica a microrresistências ligadas a amostra e a referência. Tal diferença de energia é então registrada em função do controle de temperatura programado. Assim

como nas curvas de DTA, os eventos térmicos da amostra são observados como desvios da linha de base, tanto para eventos endotérmicos como exotérmicos.

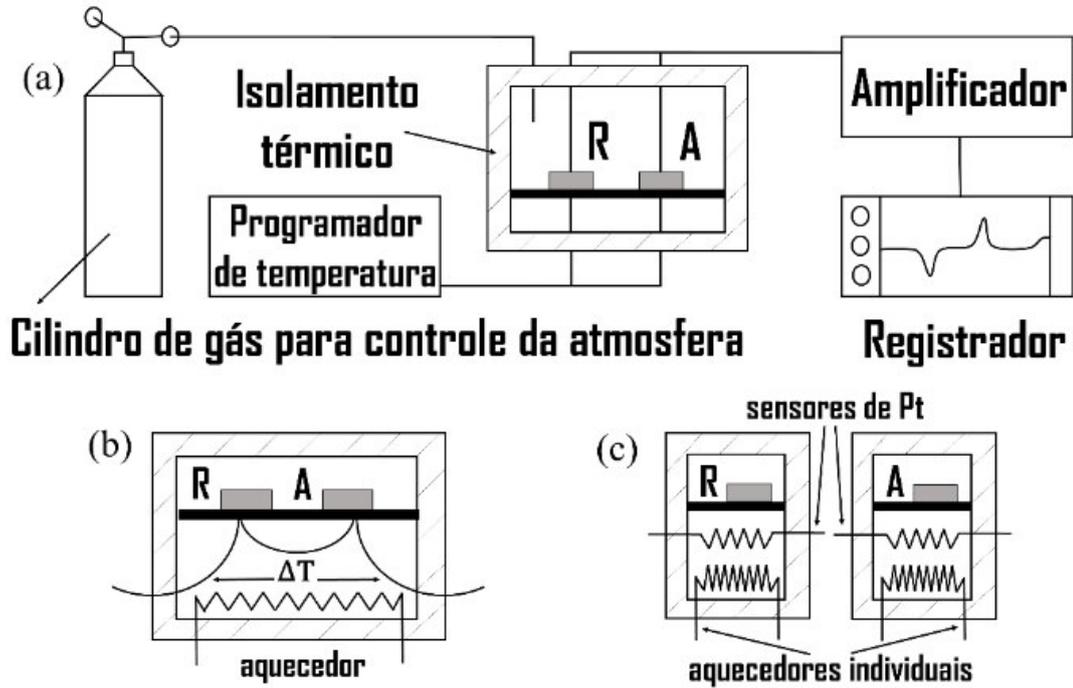


Figura 9 – (a) Esquema de um equipamento genérico para calorimetria exploratória diferencial; (b) DSC com fluxo de calor; (c) DSC com compensação de potência. Fonte: Adaptado ref.[87,88]

A Figura 10 apresenta as curvas típicas de DTA e DSC.

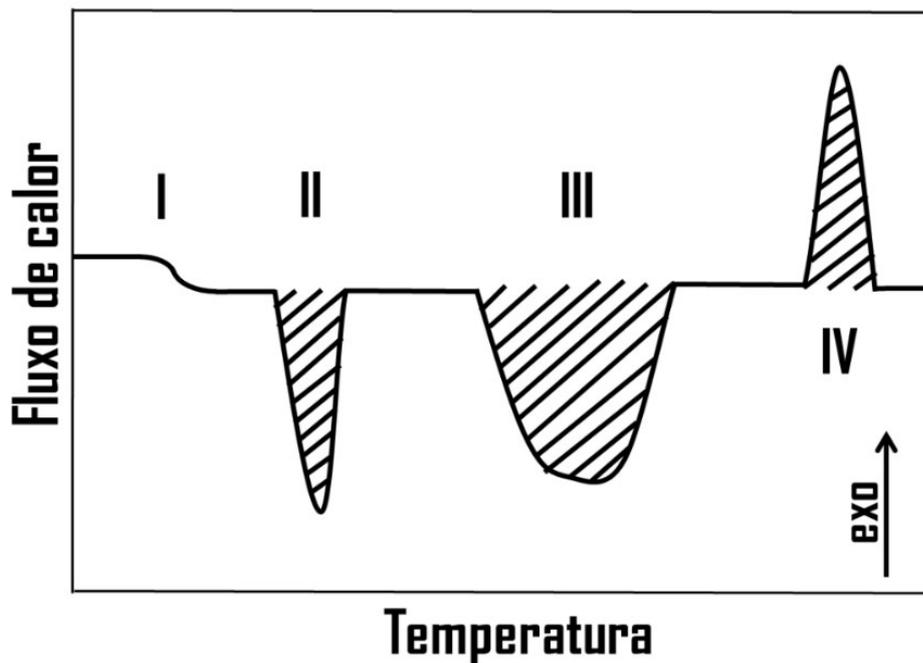


Figura 10 – Curvas típicas de DTA e DSC: I – transformação de segunda ordem; II – pico endotérmico ocorrendo numa região específica (ex: fusão); III – pico endotérmico ocorrendo numa larga região de temperaturas; e IV – pico exotérmico. Fonte: Adaptado ref. [87,88]

Os eventos típicos relacionados a técnica de DSC são: detecção de eventos endo e exotérmicos; determinação precisa do calor de reação; estudo de transição de fase e mudanças de estado; determinação de pureza; determinação da temperatura de transição vítrea em polímeros; medidas de calor específico de sólidos; estudo de transições de segunda ordem (por exemplo, ponto de Curie); formação de compostos por reações de estado sólido e cristalização de materiais amorfos.

Lista-se como principais vantagens da DSC em relação a calorimétrica clássica, os seguintes itens:

- Rapidez nas determinações
- Pouca massa de amostra
- Amostra pode ser sólida ou líquida
- Aplicável a processo de resfriamento e medidas sob alta pressão
- Estudar diferentes tipos de reações químicas.

2.5 Dados estruturais dos cristais

2.5.1 L-Arginina Hidrobromídrica Monohidratada (LAHBr)

O cristal de L-arginina hidrobromídrica monohidratada (LAHBr•H₂O) tem estrutura monoclínica, em temperatura ambiente, pertence ao grupo espacial P2₁, cristaliza com 4 moléculas por célula unitária e tem a fórmula química C₆H₁₇N₄O₃Br. Possui os seguintes parâmetros de rede : a = 11.196(3) Å, b = 8.663(4) Å, c = 11.227(2) Å, β = 91.51°(3) e V = 1087,5(1) Å³ [1]. Segundo Mukerji e Kar [47], a reação que ocorre no processo de síntese do LAHBr monohidratado é (H₂N)₂⁺CNH(CH₂)₃CH(NH₃)⁺COO⁻Br⁻•H₂O, e no estado cristalino, a molécula de arginina é desprotonada no grupo carboxílico (COO⁻) e protonada num grupo amino (NH₃)⁺ e guanidino (H₂N)₂⁺CNH. A Figura 11 mostra a estrutura de LAHBr na fase monoclínica em temperatura ambiente.

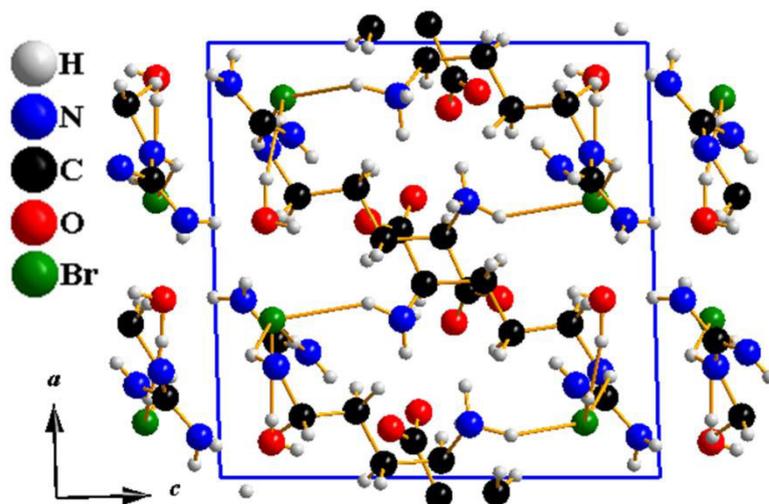


Figura 11 – Célula unitária do cristal de LAHBr (fase monoclinica).

2.5.2 L-Arginina Hidroclorídrica Monohidratada (LAHCl)

O cristal semiorgânico de L-arginina hidroclorídrica monohidratada (LAHCl•H₂O) cristaliza-se com 4 moléculas por célula unitária (Figura 12), cuja a fórmula química é C₆H₁₇N₄O₃Cl. Tem estrutura cristalina monoclinica e pertence ao grupo espacial P2₁, possui parâmetros de rede $a = 11.044(2) \text{ \AA}$, $b = 8.481(1) \text{ \AA}$, $c = 11.214(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.31^\circ(1)$, $V = 1050.34(5) \text{ \AA}^3$ [4,13]. De acordo com o Meera *et. al.*[14], a célula unitária do cristal de LAHCl é constituída por (H₂N)₂⁺ CNH(CH₂)₃ CH(NH₃)⁺ COO⁻Cl⁻ H₂O, que um tem grupo doador amino (NH₃)⁺ e um grupo receptor carboxílico (COO⁻).

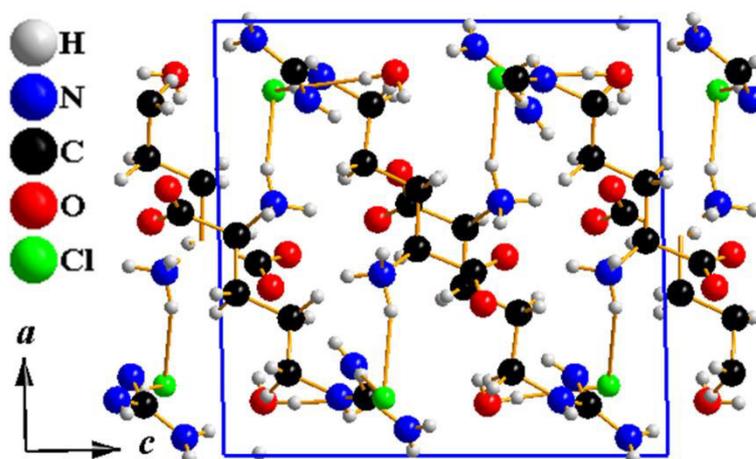


Figura 12 – Célula unitária do cristal de LAHCl (fase monoclinica).

2.5.3 L-Arginina Hidroclorobromídrica Monohidratada (LAHCIBr)

A L-arginina hidroclorobromídrica monohidratada (LAHCIBr•H₂O) pertence ao grupo espacial monoclinico P2₁, com parâmetros de rede $a = 11,158 (2) \text{ \AA}$, $b = 8,579 (3) \text{ \AA}$, $c = 11,235 (3) \text{ \AA}$, $B = 91,55^\circ (4)$, $V = 1075,1 (5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d = 1,567 \text{ g/ml}$, e tem a fórmula química C₆H₁₇N₄O₃ClBr [2,11,51].

A molécula de arginina consiste de dois grupos terminais: um grupo carboxílico e um grupo guanidino ligados entre si através de uma cadeia alifática. O cristal da mistura LAHCl-LAHBr mostra que o cátion (molécula arginina) existe como zwitterions carregados positivamente, em que o grupo guanidino e grupo amino estão protonados e um grupo carboxílico desprotonado, de forma que a ocorrência da transição π - π^* nos grupos carboxílico e guanidino dão origem às propriedades NLO neste tipo de complexo de L-arginina. A estrutura desse cristal consiste na ocupação parcial de um íon de cloro ou bromo [2]. A Figura 13 apresenta a estrutura do cristal de LAHCIBr em temperatura ambiente.

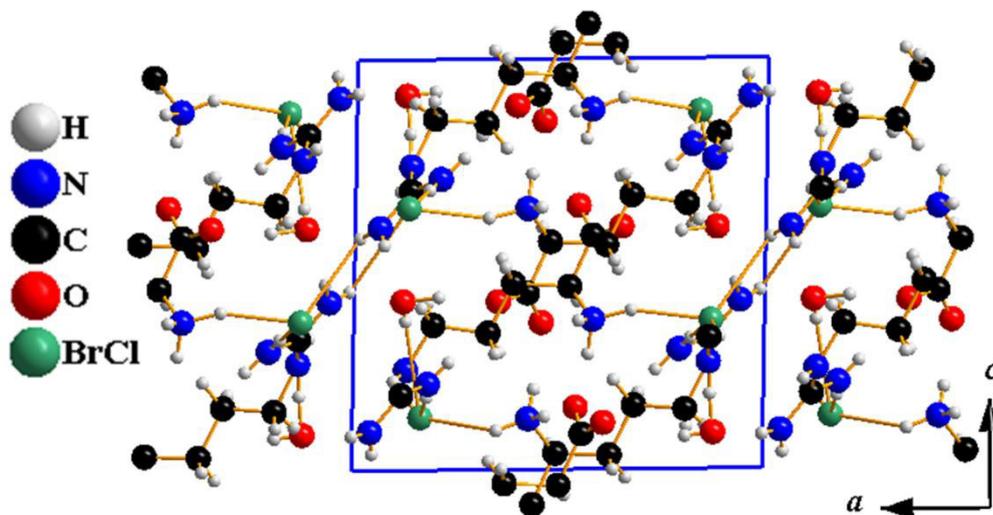


Figura 13 – Célula unitária do cristal de LAHCIBr (fase monoclinica).

Materiais constituídos com aminoácidos são de grande interesse na aplicação em NLO, e estão sendo estudados com maior atenção e intensidade, por apresentarem elevados coeficientes NLO, limiar alto de dano, alta resistência mecânica e alta sensibilidade em relação aos cristais NLO orgânicos.

3 EXPERIMENTAL

Neste capítulo detalhamos os procedimentos de preparo e caracterizações dos cristais da série $\text{LAHCl}_x\text{Br}_{1-x}$. A caracterização por FRX, foi realizada nos laboratórios da empresa PANanalytical BR (Santo Amaro – SP). As medidas de DRX ambiente e em função da temperatura, Espectroscopia Raman, DTA/TGA e DSC foram realizadas nos: Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) e Laboratório de Análise Térmica da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis (UPCMB) da Universidade Federal do Maranhão, respectivamente.

3.1 Crescimento dos Cristais

Cristais de LAHCl foram crescidos por meio da técnica de evaporação lenta do solvente. Inicialmente, preparamos uma solução composta de ácido clorídrico (37%, Sigma-Aldrich) e o aminoácido L-arginina, adicionando água deionizada. O composto foi colocado em um béquer e logo após em um agitador com chapa aquecedora, agitando a solução até ocorrer dissolução total do soluto, a fim de promover uma mistura o mais homogênea possível. Em seguida, filtramos a solução e a colocamos em um outro béquer e medimos o pH (entre 2,2 e 3,5). Por fim, vedamos a solução com filme plástico com pequenos furos e a levamos para Sala de Crescimento de Cristais – uma sala específica com temperatura ambiente constante (25°C) a qual contém uma bancada estabilizada para crescimento de cristais.

Os cristais de LAHBr – ácido bromídrico (48%, Sigma-Aldrich) – foram obtidos pela mesma metodologia. Por fim, foram crescidos cristais da mistura LAHCIBr em solução molar nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, de LAHCl e LAHBr, respectivamente. Realizamos o mesmo procedimento de preparo da solução e técnica de crescimento anteriormente descritos.

3.2 Análise de FRX

As amostras foram analisadas em um Espectrômetro Epsilon 1 (marca PANalytical) integrado ao software de análise semiquantitativa Omnia. Elas foram colocadas diretamente

num recipiente plástico, onde o fundo é constituído por um filme (Myler) transparente a radiação. Os materiais analisados foram medidos utilizando o módulo de análise de standardless Omnia, o tempo total por amostra foi de vinte e um minutos.

3.3 Análise de DRX

As medidas de Difração de raios-X foram coletadas em um difratômetro de raios-X da marca PANalytical modelo Empyrean utilizando a geometria de Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$), utilizando um monocromador de grafite pirolítico, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras em pó dos cristais foram medidas com passos de $0,02^\circ$ durante o intervalo de tempo de 2 segundos, num intervalo angular de 10° a 50° em 2θ . A Figura 14 apresenta a foto do difratômetro utilizado no LDRX com o porta-amostra para análise de difração de pó.

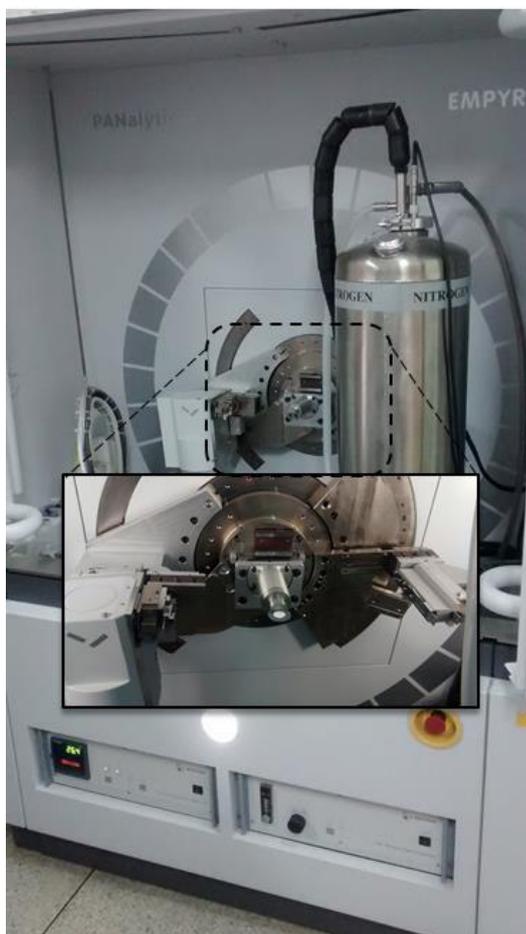


Figura 14 – Difratômetro utilizado com detalhe para o porta-amostra simples acoplado.

3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram adquiridos utilizando um espectrômetro triplo da Princeton modelo Trivista 557 (Figura 15) operando na configuração substrativa e equipado com um sistema de detector de carga acoplada termoeletrônico-arrefecida (dispositivo CCD). Um laser de íons de hélio-neônio operando a 632,8 nm, foi utilizado como uma fonte de excitação, com uma potência de 75 mW. As fendas foram definidas para uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . As medidas foram realizadas em amostras em pó.



Figura 15 – Espectrômetro utilizado para as medidas de Espalhamento Raman.

3.5 Análise Térmica

A Análise térmica diferencial (DTA) e a Termogravimetria (TG) dos sais de L-arginina foram realizadas conjuntamente em um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60 (Figura 16), utilizando um cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de gás de $100\text{ mL}/\text{min}$, numa faixa de temperatura de 30° a 500° C .

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos cristais de L-arginina foram realizadas em um equipamento DSC 60 da SHIMADZU (Figura 16), calibrado com padrão de índio puro (99%). As amostras foram aquecidas a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo de gás de $100\text{ mL}/\text{min}$, numa faixa de temperatura de 30° a 225° C .

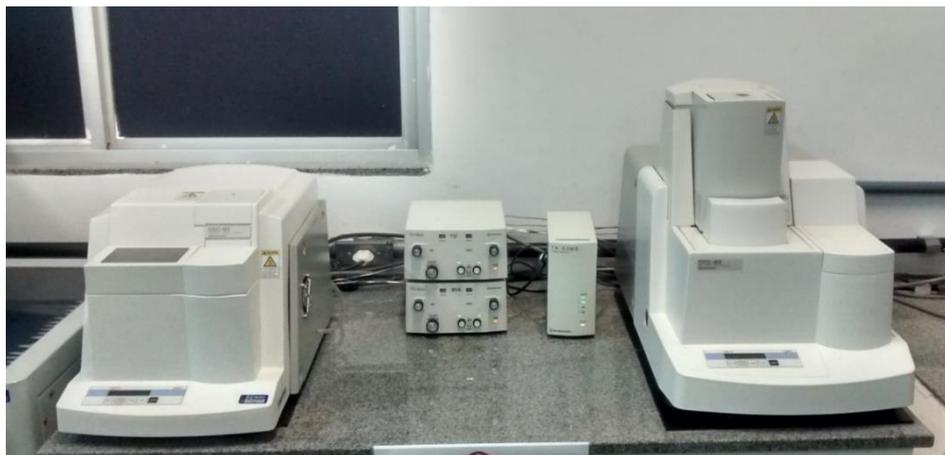


Figura 16 – Equipamentos de TG/DTA (à direita) e DSC (à esquerda).

3.6 Análise de DRX em função da temperatura

Para as medidas em função da temperatura foi utilizada uma câmara de temperatura do modelo TTK 450, da Anton Paar, acoplada ao difratômetro de raios-X, como mostrado na Figura 17.



Figura 17 – Difratômetro utilizado com detalhe para a câmara de temperatura TTK 450 acoplada.

Essa câmara é um dispositivo não ambiental para estudos de difração de raios-X de pó em geometria de reflexão operando na faixa de temperatura de -193°C a $+450^{\circ}\text{C}$. As amostras podem ser medidas no vácuo, ar ou gás inerte. O material do porta-amostra é de cobre cromado e possui dimensões de 14×10 mm. Para controle rápido e exato da temperatura, essa câmara possui refrigeração de nitrogênio líquido para baixas temperaturas e aquecimento de resistência para temperatura mais elevadas. Neste trabalho estudamos a estabilidade dos materiais submetendo-os a uma variação de temperatura de 30°C à 180°C .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentaremos os resultados do crescimento dos monocristais obtidos juntamente com a composição química das amostras analisadas pela Fluorescência de raios-X. Analisaremos os padrões de Difração de raios-X utilizando o método de refinamento Rietveld para confirmação e coleta dos parâmetros estruturais dos cristais da série L-arginina•HCl_xHBr_{1-x}. Apresentaremos a análise dos espectros Raman das amostras. Estudaremos a estabilidade térmica dos sais de L-arginina através das técnicas de Termogravimetria, Análise térmica diferencial e Calorimetria exploratória diferencial. E, por fim, estudaremos as transições de fase utilizando XRD em função da temperatura.

4.1 Crescimento dos cristais e análise de EDXRF

Cristais da série L-arginina•HCl_xHBr_{1-x} foram obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente a partir de mistura de LAHCl e LAHBr nas proporções molares 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 e 1:0, respectivamente. A Figura 18 mostra os cinco cristais obtidos. Os cristais cresceram no tempo aproximado de 30 dias, as amostras apresentaram a mesma morfologia. Na Tabela 2 apresentamos o tamanho dos cristais obtidos.



Figura 18 – Cristais de L-Arginina complexados com ácidos clorídrico e bromídrico em diferentes concentrações.

Tabela 2 – Dimensões dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x} obtidos.

Cristais	Dimensões
<i>LAHBr</i>	7,31 X 19,68 X 4,69 mm ³
<i>LAHClBr 1:3</i>	7,80 X 17,51 X 4,34 mm ³
<i>LAHClBr 1:1</i>	6,50 X 14,13 X 3,17 mm ³
<i>LAHClBr 3:1</i>	6,90 X 12,56 X 5,22 mm ³
<i>LAHCl</i>	7,12 X 20,06 X 5,80 mm ³

As amostras foram analisadas por EDXRF, a Tabela 3 mostra as composições em percentual de massa das amostras de LAHCl, LAHBr e de suas misturas.

Tabela 3 – Composição (%) de massa dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}.

Amostra/Composição (%)	Cl	Br
<i>LAHBr</i>	0	100
<i>LAHClBr 1:3</i>	14	86
<i>LAHClBr 1:1</i>	42	58
<i>LAHClBr 3:1</i>	63	37
<i>LAHCl</i>	100	0

A composição química das amostras da mistura de LAHCl e LAHBr foram determinadas por EDXRF como sendo C₆H₁₄N₄O₂•HCL_{0.14}BR_{0.86}•H₂O (LAHCl_{0,14}Br_{0,86}), C₆H₁₄N₄O₂•HCL_{0.42}BR_{0.58}•H₂O (LAHCl_{0,42}Br_{0,58}), e C₆H₁₄ N₄O₂•HCL_{0.63}BR_{0.37}•H₂O (LAHCl_{0,63}Br_{0,37}), para as amostras de LAHClBr 1:3, LAHClBr 1:1 e LAHClBr 3:1, respectivamente.

4.2 Análise de DRX

A Difração de raios-X em temperatura ambiente foi utilizada para caracterizar os cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}. Os padrões de DRX das amostras em associação com o método de Rietveld são mostrados na Figura 19.

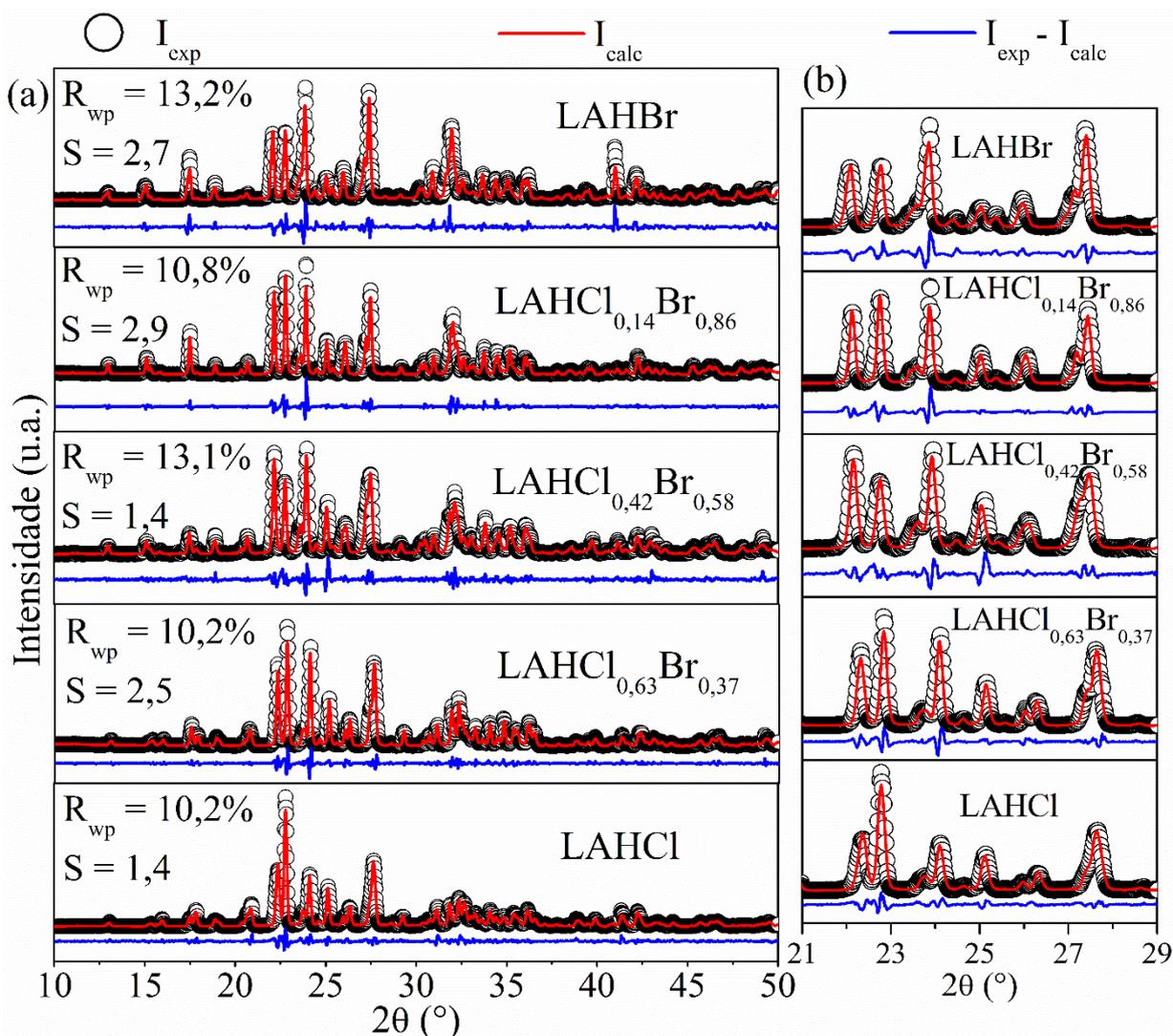


Figura 19 – (a) Difração de raios-X em temperatura ambiente das amostras de LAHBr, LAHCl e de suas misturas refinados pelo método Rietveld, juntamente com os valores dos parâmetros de refinamento R_{wp} e S . (b) Inset da região que mostra o deslocamento dos principais picos de difração das amostras.

Os resultados mostram que os cristais mantêm a mesma estrutura cristalina, monoclí-nica (grupo espacial $P2_1$), e cristalizam com 4 moléculas por célula unitária. Obtivemos os valores em média de $R_{wp} = 11,7\%$ e $S = 2,1$ para a qualidade do ajuste. O refinamento do padrão de difração de raios-X utilizando o método de Rietveld, possuem fatores de qualidade R_{wp} e S aceitáveis de acordo com os dos padrões de otimização do método.

A Tabela 4 mostra os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld para os cristais de LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl. Os parâmetros dos cristais de LAHBr, LAHClBr 1:1 e LAHCl ficaram bem próximos aos valores descritos na literatura com diferença menor que 0,7% [2,11,13,14,47].

Tabela 4 – Parâmetros da célula unitária dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}.

Parâmetros	LAHBr	LAHCl _{0,14} Br _{0,86}	LAHCl _{0,42} Br _{0,58}	LAHCl _{0,63} Br _{0,37}	LAHCl
a (Å)	11,254(3)	11,169(2)	11,128(2)	11,084(2)	11,033(3)
b (Å)	8,627(2)	8,593(4)	8,564(2)	8,522(3)	8,468(2)
c (Å)	11,208(2)	11,215(2)	11,210(3)	11,218(2)	11,204(3)
β (°)	91,734(4)	91,586(3)	91,538(4)	91,411(3)	91,302(4)
V (Å ³)	1087,9(2)	1076,1(2)	1068,1(2)	1059,4(2)	1046,7(2)

Os parâmetros de rede, exceto o parâmetro *c*, diminuem conforme há o aumento da concentração de cloro na composição das amostras; o raio atômico do cloro (0,97Å) é menor do que o raio atômico do bromo (1,12Å), o que implica dizer que, ocorreu uma compactação das moléculas na célula unitária a medida em que o Cloro foi inserido na mistura. A Figura 20, mostra os gráficos para os parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, assim como, o do volume da célula unitária dos cristais em função da concentração de Cloro em %p.

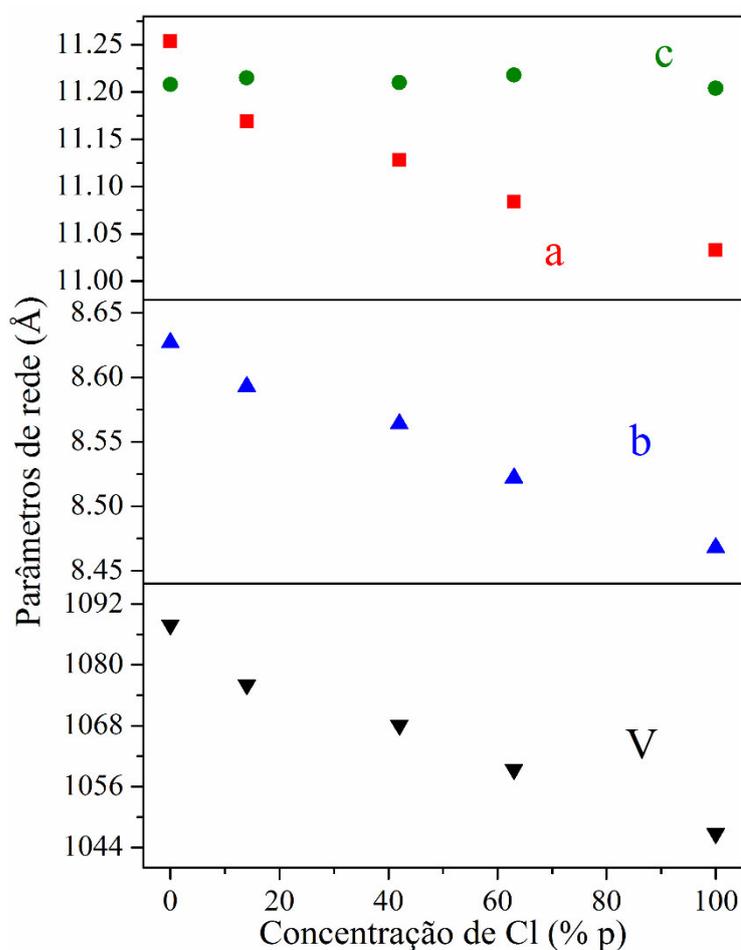


Figura 20 – Parâmetros de rede *a*, *b*, *c* e *V* em função da concentração de Cl em %p para cristais de L-arginina complexados.

4.3 Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman com o objetivo de se estudar a influência da inserção de cloro nos modos normais de vibração dos cristais da série L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}. A Figura 21a apresenta os espectros dos cristais LAHBr, LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} e LAHCl na região espectral de 30-220 cm⁻¹.

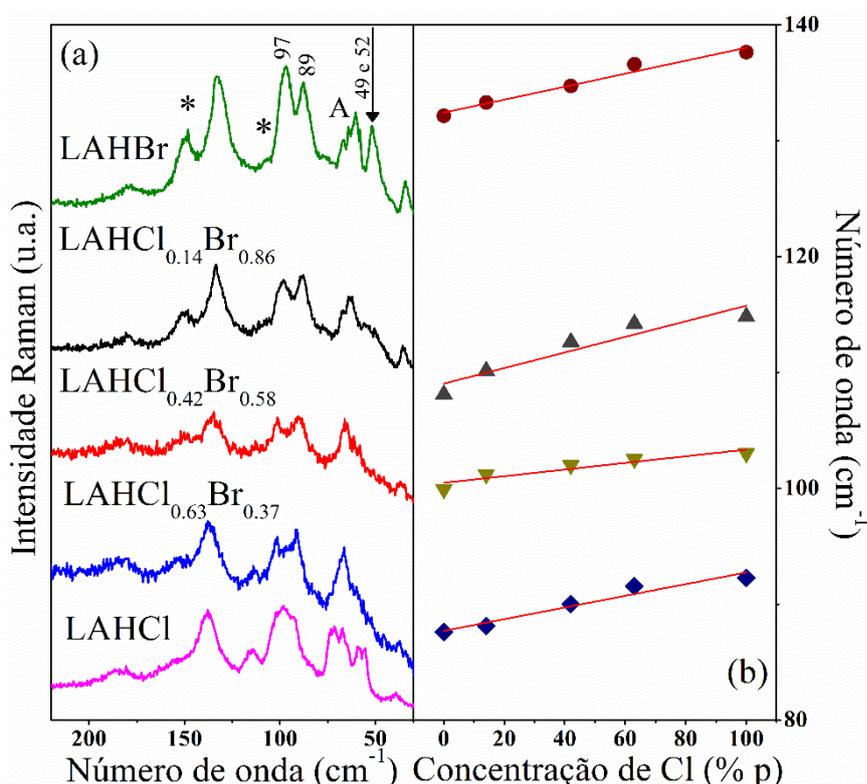


Figura 21 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 30-220 cm⁻¹. (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.

Bandas inferiores a 200 cm⁻¹, geralmente, estão associadas aos modos de rede [90-95]. A primeira mudança importante observada é que todas as bandas sofrem *blue shift* (aumento no número de onda) com o aumento de concentração dos íons cloro. Duas mudanças relacionadas aos halogênios (Cl⁻ e Br⁻) podem contribuir para este comportamento; a primeira é que os íons de cloro têm massa menor do que os de bromo e então a frequência dos modos de rede tende a aumentar no sentido do cristal de LAHCl. A outra mudança que contribui para esse comportamento é a compressão da célula unitária com a aumento da concentração de Cl, como mostrado por difração de raios-X, uma vez que o número de onda tende a aumentar com a diminuição das distâncias entre as moléculas. Além disso, existem outras mudanças dignas de nota. Uma

dessas mudanças está relacionada com o duplete em 49 e 52 cm^{-1} (marcados com uma seta). Este duplete apresenta fraca intensidade e bandas largas para os cristais $\text{LAHCl}_{0.14}\text{Br}_{0.86}$, $\text{LAHCl}_{0.42}\text{Br}_{0.58}$ e $\text{LAHCl}_{0.63}\text{Br}_{0.37}$, enquanto que para os cristais LAHBr e LAHCl, essas bandas são fortes e apresentam intensidade relativamente diferente entre eles. As bandas marcadas com a letra A (60, 64 e 67 cm^{-1}) apresentam uma grande diferença na intensidade relativa com o aumento da concentração de Cl. Outra mudança importante é a inversão da intensidade das bandas em 89 e 97 cm^{-1} . As bandas em 108 e 150 cm^{-1} , assinadas com um asterisco, apresentam inversão de intensidade relativa com o aumento da concentração de íons de cloro. A mudança do número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) é mostrada na Figura 21b.

A Tabela 5 apresenta o número de onda dos picos experimentais associados com a concentração de cloro (%) obtidos a partir do coeficiente de regressão linear $\omega = \omega_0 + \alpha C$.

Tabela 5 – Número de onda das bandas experimentais associadas com a concentração de cloro e com a concentração cloro obtidos a partir do coeficiente de regressão linear $\omega = \omega_0 + \alpha C$.

Atribuição	ω_{exp} (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\times 10^{-2}$)	Referência
<i>Lattice</i>	87.6	87.7	5.0	[94]
<i>Lattice</i>	99.9	100.4	2.8	[94]
<i>Lattice</i>	108.1	109.0	6.7	[94]
<i>Lattice</i>	132.1	132.4	5.5	[94]
<i>stretching</i> de CC	932.1	932.5	2.8	[96]
<i>stretching</i> de CC	941.9	942.2	1.7	[96]
<i>stretching</i> de CN	1030.9	1031.3	2.5	[97]
<i>rocking</i> de NH_3^+	1101.5	1102.1	2.4	[97]
<i>stretching</i> assimétrico de CH_2	2917.5	2917.7	1.6	[14]
<i>stretching</i> de CH	2941.1	2942.5	1.3	[96]
<i>stretching</i> de CH	2960.0	2960.6	0.9	[14,96]
<i>stretching</i> de NH_3^+	3207.2	3198.7	8.3	[14]
<i>stretching</i> de H_2O	3345.3	3340.8	-5.9	[14]

* *Lattice* – modos de rede; *stretching* – estiramento; *rocking* – balanço; *bending* – flexão.

A Figura 22a apresenta os espectros dos cristais de LAHBr, $\text{LAHCl}_{0.14}\text{Br}_{0.86}$, $\text{LAHCl}_{0.42}\text{Br}_{0.58}$, $\text{LAHCl}_{0.63}\text{Br}_{0.37}$ e LAHCl na faixa espectral de 820-1480 cm^{-1} . Esta faixa espectral é associada aos modos vibracionais internos. É facilmente notável que o padrão dos espectros é muito semelhante. Diferentemente das bandas associadas com os modos de rede, nesta região espectral a maioria das bandas não sofrem quase nenhuma mudança com o aumento da concentração de Cl. As bandas em 845, 900, 933 e 942 cm^{-1} foram atribuídas ao *rocking* de

NH₂ e ao *stretching* de CC, respectivamente [14]. As bandas em torno de 1030, 1051 e 1064 cm⁻¹ foram atribuídas ao *stretching* simétrico de CN [97]. Por outro lado, o *rocking* do NH₃⁺ foi associada com as bandas em torno de 1084 e 1098 cm⁻¹, enquanto que o duplete em 1180 e 1187 foram atribuídos ao *rocking* de NH₂ [97]. Finalmente para esta região, o intervalo espectral de 1320-1420 cm⁻¹ apresenta modos associados com *bending* de CH e CH₂ [14,96,98,99]. Na Figura 22b é mostrado o comportamento de algumas bandas em função da concentração de cloro (%p).

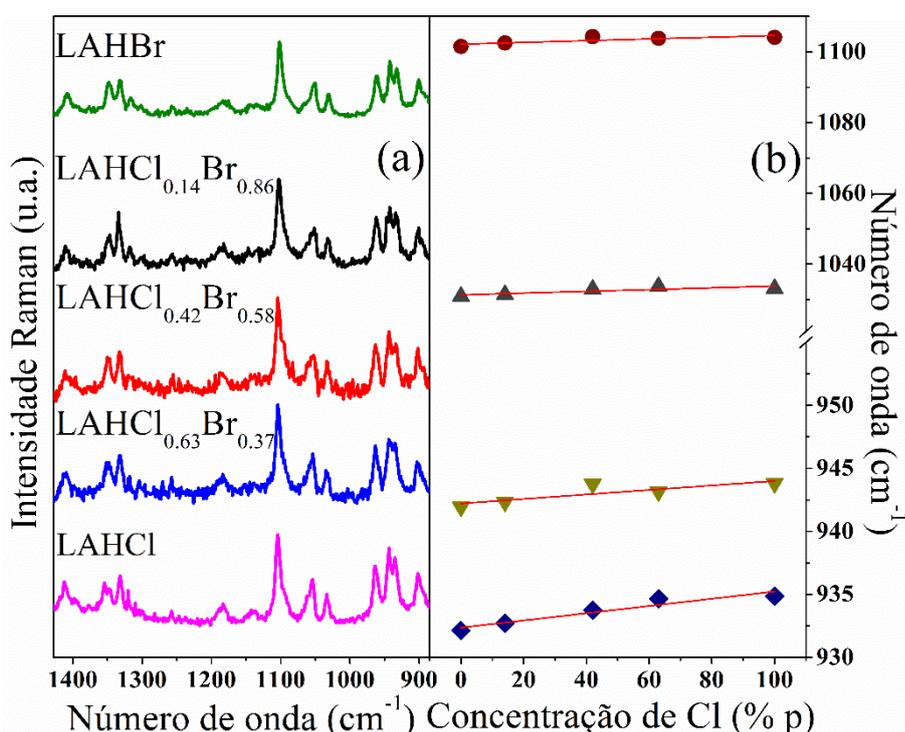


Figura 22 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 820-1480 cm⁻¹. (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.

A Figura 23a apresenta os espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} e LAHCl na faixa espectral de 2800-3440 cm⁻¹. As bandas nesta faixa espectral são atribuídas ao *stretching* de CH, CH₂, NH₃⁺ e H₂O. As bandas na faixa espectral de 2800-3000 cm⁻¹ não sofrem quase nenhuma mudança com o aumento da concentração de cloro. Como estas bandas estão associadas com o *stretching* de CH e CH₂, é esperado este comportamento, uma vez que estas unidades não são tão envolvidas na interação entre as moléculas de arginina. No entanto, é interessante observar que os espectros dos cristais de LAHBr e LAHCl apresentam o *stretching* de NH₃⁺ em torno de 3212 cm⁻¹, enquanto os espectros de LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} desta banda ocorrem em torno de 3200 cm⁻¹. No primeiro caso, a distribuição de forças na rede cristalina é mais simétrica em

relação ao segundo caso, uma vez que a mistura de íons de cloro e de bromo no mesmo cristal pode levar a tal comportamento. Por outro lado, a banda em torno de 3335 cm^{-1} , associada ao *stretching* da molécula de H_2O , sofre um pequeno *red shift* quando a concentração de íons é alterada. Todos estes comportamentos são observados claramente através da Figura 23a. Finalmente, o comportamento de algumas bandas em função da concentração de cloro (%p) para este mesmo intervalo espectral é apresentado na Figura 23b.

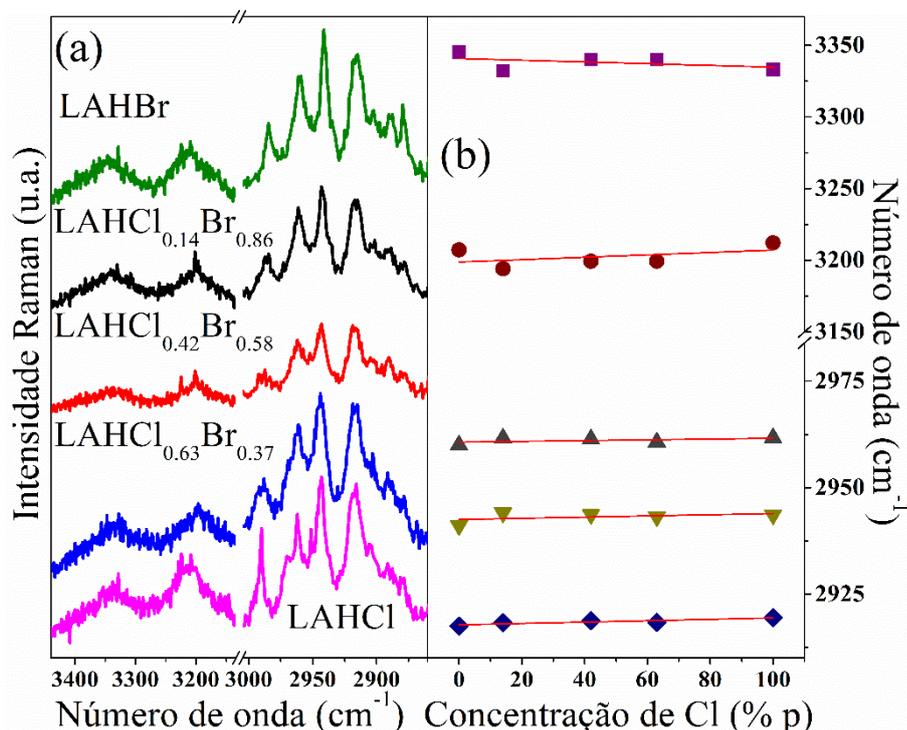


Figura 23 – (a) Espectros Raman dos cristais de LAHBr, LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37} e LAHCl na faixa espectral de $2800\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$. (b) A mudança no número de onda das principais bandas em função da concentração de cloro (%p) para o mesmo intervalo espectral.

Da discussão acima pode-se salientar que o espectro dos cristais de LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58} e LAHCl_{0.63}Br_{0.37}, apresentados nas Figuras 22 e 23, apresentam um perfil semelhante. A distribuição assimétrica das forças das ligações de hidrogênio na rede cristalina pode explicar este comportamento. Isto pode ser confirmado pela semelhança da forma dos espectros dos cristais de LAHBr e LAHCl nas mesmas figuras. Como estes cristais apresentam apenas um tipo de íon em sua rede, esta configuração é mais simétrica do que a outra composta da mistura de íons Br e Cl. É possível a partir destes resultados inferir sobre as bandas associadas com os modos de rede, bem como os modos internos, em que os primeiros devem estar submetidos a uma mudança significativa, enquanto que os últimos apresentam quase nenhuma mudança com o aumento da concentração de Cl. Este comportamento é provável devido à compressibilidade das ligações.

4.4 Análise térmica

A análise térmica de TGA/DTA das amostras foi realizada com a quantidade inicial de 3,787; 3,118; 3,423; 3,299 e 3,221 mg de LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl, respectivamente. Foram observados na curva de TGA duas faixas de temperaturas com eventos comuns nas cinco amostras. A Figura 24, mostra o gráfico das curvas de TGA e DTA dos cristais da série.

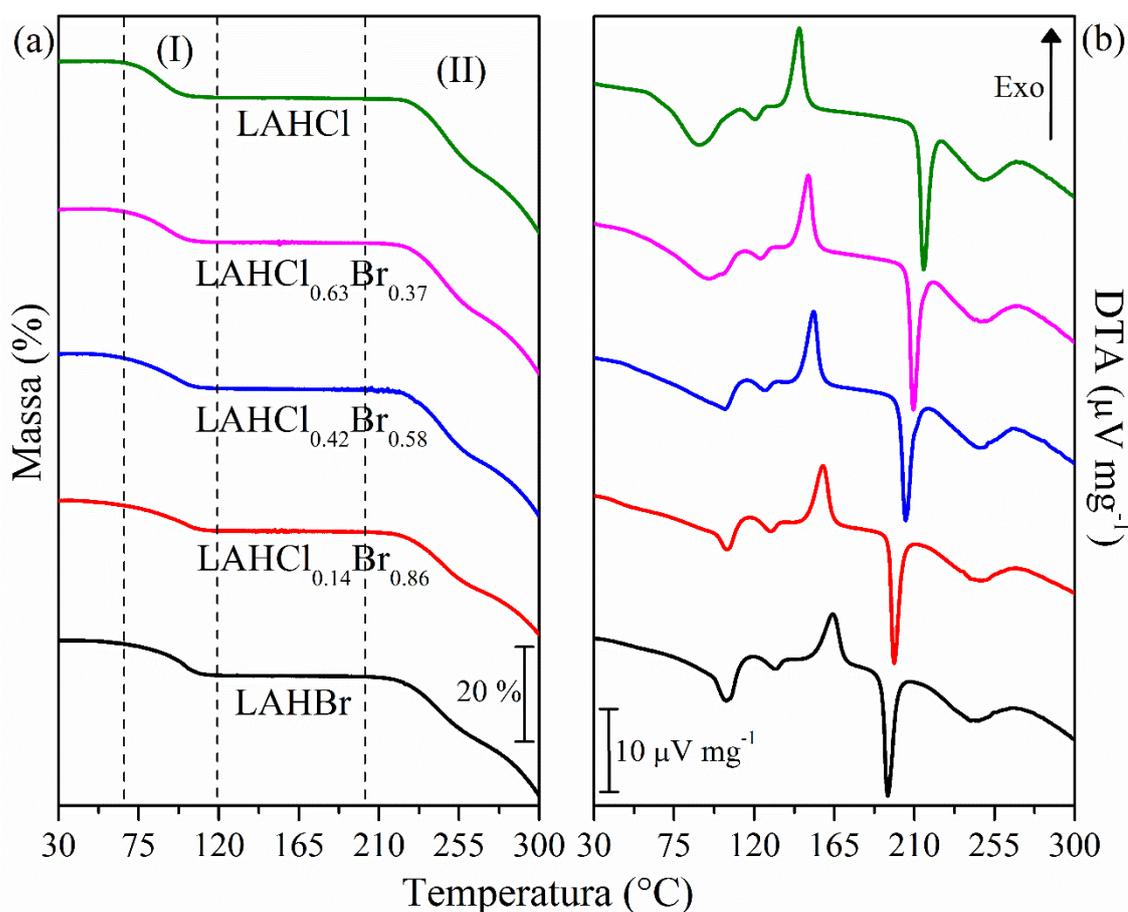


Figura 24 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA dos cinco cristais de LAHCl_xBr_{1-x}.

A primeira faixa de temperatura (I) corresponde à perda de massa, atribuída a ocorrência de uma reação endotérmica de desidratação (perda de água), relatado por Par *et. al.*[11] e por Mukerji e Kar [14,47]. Os valores dessa faixa I de temperatura e as respectivas quantidades de massa perdida, em %, de cada amostra, são mostrados na Tabela 6. Na curva de DTA foram confirmados os picos associados à perda de água de desidratação para cada amostra, os picos endotérmicos para LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl, são, nessa ordem, de 104,37; 104,71; 103,38; 94,91 e 88,93 °C.

Tabela 6 – Primeira faixa de temperaturas da curva TGA das amostras e suas respectivas perdas de massa.

Amostras	I (°C)		Perda de massa (%)
	T _{onset}	T _{endset}	
<i>LAHBr</i>			5,6
<i>LAHCl_{0,14}Br_{0,86}</i>			5,4
<i>LAHCl_{0,42}Br_{0,58}</i>	70	120	5,9
<i>LAHCl_{0,63}Br_{0,37}</i>			6,2
<i>LAHCl</i>			7,2

A segunda faixa de temperatura (II) apresenta dois estágios de decomposição e pode ser relacionado com a liberação dos gases CO e CO₂, respectivamente [47]. A faixa II de temperatura indica o início da fase de decomposição das amostras. Os picos de 241,69; 248,19; 246,57; 247,30 e 249,10 °C na curva DTA indicam essa degradação para os sais de L-arginina complexados com HBr à HCl, respectivamente. O que será confirmado posteriormente através da curva de DSC. A Tabela 7, relaciona a faixa II de temperatura com a quantidade de perda de massa em % dos cinco cristais.

Tabela 7 – Segunda faixa de temperaturas da curva TGA das amostras e suas respectivas perdas de massa.

Amostras	II (°C)		Perda de massa (%)
	T _{onset}	T _{endset}	
<i>LAHBr</i>			15.9
<i>LAHCl_{0,14}Br_{0,86}</i>			17.0
<i>LAHCl_{0,42}Br_{0,58}</i>	200	285	19.2
<i>LAHCl_{0,63}Br_{0,37}</i>			20.3
<i>LAHCl</i>			21.3

Ao final de cada análise de TGA/DTA foi observada a permanência de resíduo no cadinho de alumínio, cerca de 0,510 mg (16%), 0,884 (21%), 0,865 mg (20%), 0,804 (24%) e 1,079 mg (22%) de LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl, respectivamente.

Observou-se que todos os picos endotérmicos constatados nas curvas de DTA em diferentes pontos estão relacionados à perda de massa e decomposição dos compostos confirmadas nas curvas de TGA (com exceção dos picos de fusão). Portanto, nenhum dos cinco cristais

apresentam qualquer transição estrutural abaixo de seu primeiro estágio de decomposição em aproximadamente 100°C. Contudo, a presença de picos exotérmicos nas curvas de DTA, quando observados na mesma região de temperatura nas curvas de TGA, indicam que há mudança de estrutura cristalina logo após esse estágio de degradação, sem a evidência de perda de massa. Esses resultados são confirmados através da técnica de difração de raios-X, submetendo os cristais até a temperatura indicada e verificando a mudança no padrão de difração em pó do material.

Na curva DSC (Figura 25), os primeiros eventos endotérmicos (picos em 106,0; 103,0; 106,7; 95,1 e 91,7°C para, respectivamente LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl) são atribuídos à desidratação, que correspondem à primeira perda de massa observada nas curvas TGA e DTA das amostras.

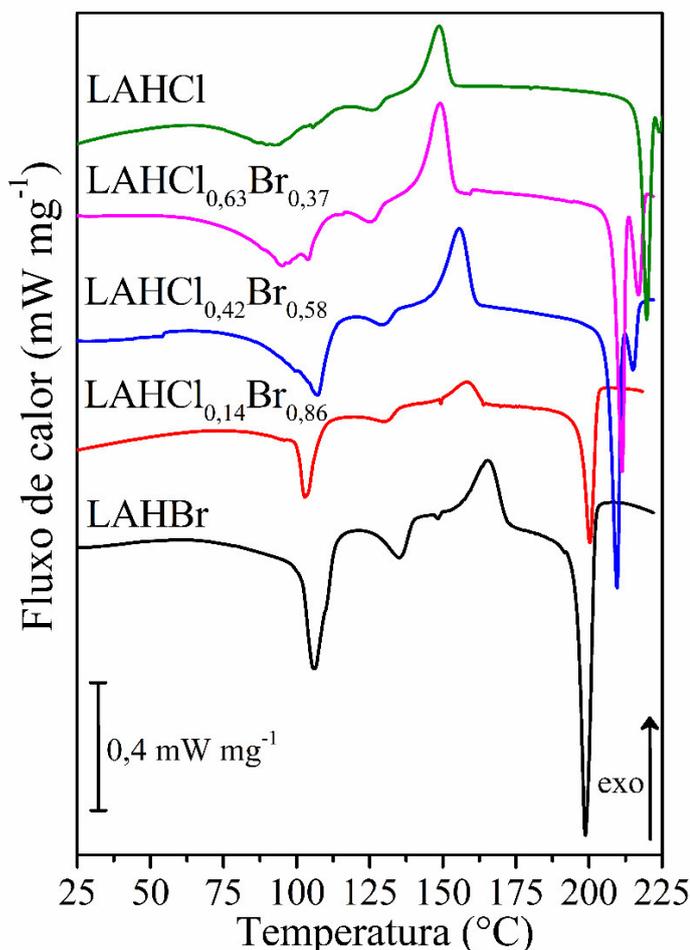


Figura 25 – Curva DSC dos cinco cristais de LAHClBr.

Foi, também, observado que a quantidade de Cloro inserida na composição de LAHCl_xBr_{1-x}, afeta a característica do pico endotérmico referente a perda de água, o mesmo se

torna menos definido (largo) quando há uma maior concentração de Cl na mistura, o que está relacionado com o *red shift* do *stretching* da molécula de H₂O descrito anteriormente na Espectroscopia Raman.

Os picos endotérmicos no intervalo entre 75 e 115 °C não correspondem exatamente aos pico na curva DTA devido à perda de água na amostra, indicando a exigência de diferentes quantidades de energia para a expulsão da água presente na estrutura.

Os picos endotérmicos situados em: 135,14°C para LAHBr; 132,91°C para LAHCl_{0,14}Br_{0,86}; 127,70°C para LAHCl_{0,42}Br_{0,58}; 127,28°C para LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e 125,80°C para LAHCl são associados a reorganização estrutural das amostras, haja vista que não há perda de massa nas proximidades dessas temperaturas na curva TGA, bem como a existência de picos próximos a essas temperaturas na curva de DTA. Entre as temperaturas de 148 e 166°C na curva de DSC, cada amostra apresentou um evento exotérmico. Pelo perfil dos picos exotérmicos, sugere-se que ocorreu uma recristalização acompanhada de uma transição cristalina (transição de fase) em todas as amostras, pois não foi observado perda de massa nessa região na curva de TGA, o que indica uma mudança de fase no material. Os cristais de LAHBr, LAHCl_{0,14}Br_{0,86}, LAHCl_{0,42}Br_{0,58}, LAHCl_{0,63}Br_{0,37} e LAHCl possuem picos de fusão em 198,77; 202,92; 208,22; 213,08 e 219,74 °C, respectivamente. Nota-se que a posição do pico de fusão tende a ser linear com a concentração de cloro em %p. A Figura 26 mostra um resumo das temperaturas de cada evento endotérmico e exotérmico observados a partir da análise de DSC em função da concentração de Cl (%p).

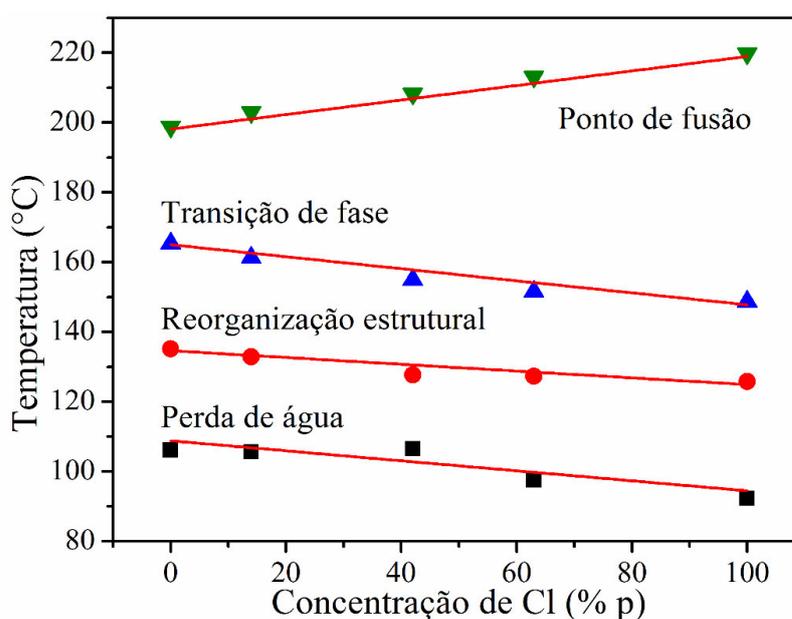


Figura 26 – Linearidade das temperaturas dos eventos endo e exotérmico em função da concentração de cloro nas amostras.

É notável que para os 1°, 2° e 3° picos há um decréscimo linear da temperatura em função da concentração de Cl em %p nos cristais de L-Arginina•HCl_xHBr_{1-x}. A medida em que a quantidade de cloro aumenta, percebeu-se que a perda de água no material e a transição de fase cristalina ocorrem em temperaturas menores. Entretanto, no 4° pico há um aumento linear do ponto de fusão à medida que a concentração de cloro aumenta, isso porque a energia de ligação de HCl (+103 kcal/mol) é maior que a energia de ligação de HBr (+88 kcal/mol), ou seja, LAHCl é mais estável energeticamente do que a LAHBr.

4.5 Análise de DRX em função da temperatura

As medidas de DRX em função da temperatura foram realizadas para se estudar estruturalmente os eventos termodinâmicos observados na análise térmica que indicam perda de água de hidratação, reorganização estrutural e transição de fase cristalina sem perda de massa. A utilização dessa técnica, permitirá a verificação desses eventos através da mudança nos padrões de difração em diferentes temperaturas. As caracterizações foram realizadas numa faixa de temperatura de 30° a 180° C.

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas do cristal de LAHBr em função das temperaturas de aquecimento. A partir de 85°C observa-se alterações no padrão de difração indicando o início de transformação de fase por desidratação ($2\theta = 22,3; 22,7; 23,5$ e $27,7^\circ$), esse perfil predomina até a temperatura de 120° C. A partir daí nota-se uma mudança brusca no difratograma. Precisamente em 130°C, é perceptível vários ruídos no gráfico bem como uma quantidade menor de picos e que estes tem suas intensidade inferiores às apresentadas nos padrões anteriores ($2\theta = 22,3; 22,7; 23,5$), atribuindo-o a uma reorganização estrutural, e percebe-se uma ausência parcial dos picos do material nessa temperatura. Em uma faixa 5° C acima da descrita anteriormente, o difratograma apresenta picos em posições angulares diferentes das apresentadas inicialmente ($2\theta = 19,5; 19,9; 23,1; 23,7; 25,0; 25,4; 25,7; 28,6$ e $29,0$), comprovando que o pico exotérmico observado na curva DSC evidenciava uma transição de fase cristalina. Após a amostra ser submetida ao último valor da faixa de temperatura proposta nesse trabalho (180°C), foi realizada novamente uma última medida de DRX a temperatura ambiente (*30°C), comprovando que o processo de transição é irreversível.

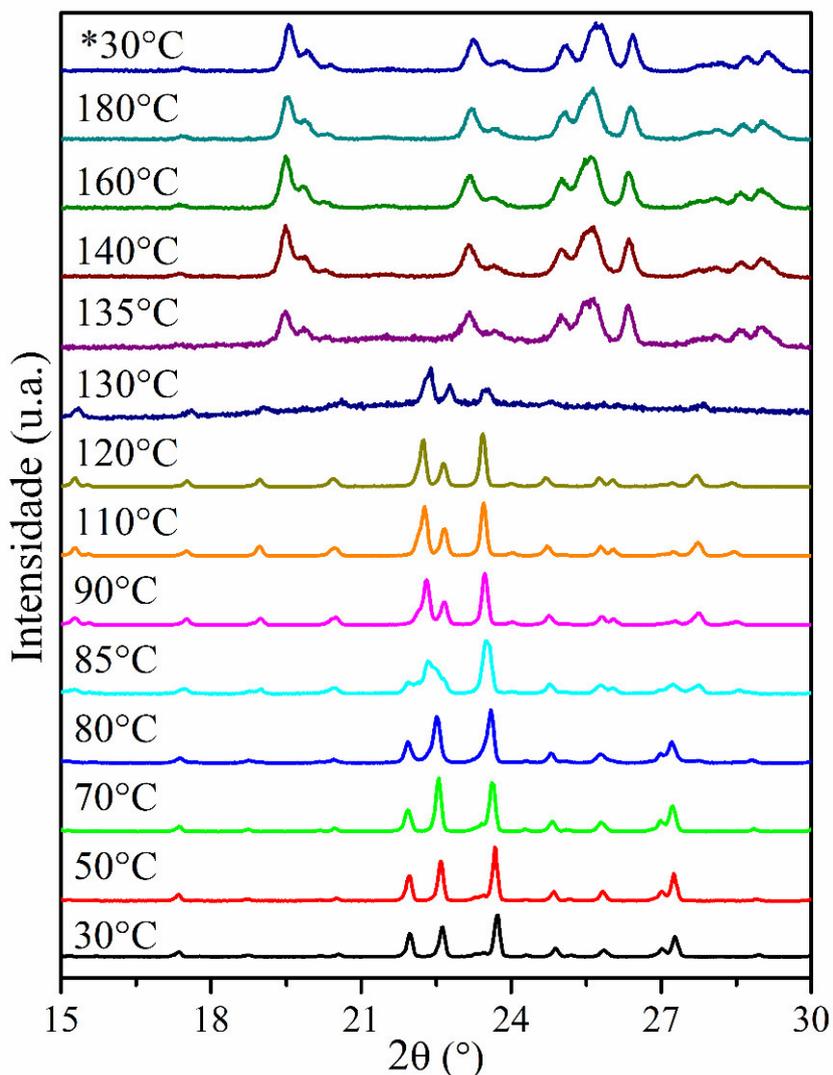


Figura 27 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHBr.

As medidas de difração de raios-X da amostra de LAHCIBr, submetidas à mesma faixa do cristal anterior, são mostradas na Figura 28. Assim como a amostra de LAHBr, esse cristal apresenta uma mudança em seu difratograma por perda de água de hidratação ($2\theta = 22,3; 22,9; 23,7; 26,1$ e $28,5^\circ$), na faixa de 95°C à 110°C – fase anidra. A partir de 120°C observa-se um difratograma que apresenta picos parcialmente ausentes, o que indicia um rearranjo molecular da amostra. A partir do perfil do difratograma em 130°C , nota-se que o cristal possui uma nova fase cristalina, já que os picos apresentados ($2\theta = 19,8; 23,4; 23,8; 25,5; 25,8; 26,4; 27,8; 28,3; 28,9; 29,4^\circ$) são diferentes dos observados dos padrões de raios-X obtidos em temperatura ambiente. Ao submeter a amostra novamente a temperatura de 30°C , após a temperatura de 180°C , é constatado a irreversibilidade da transição cristalina sofrida pelo material nessa região de altas temperaturas.

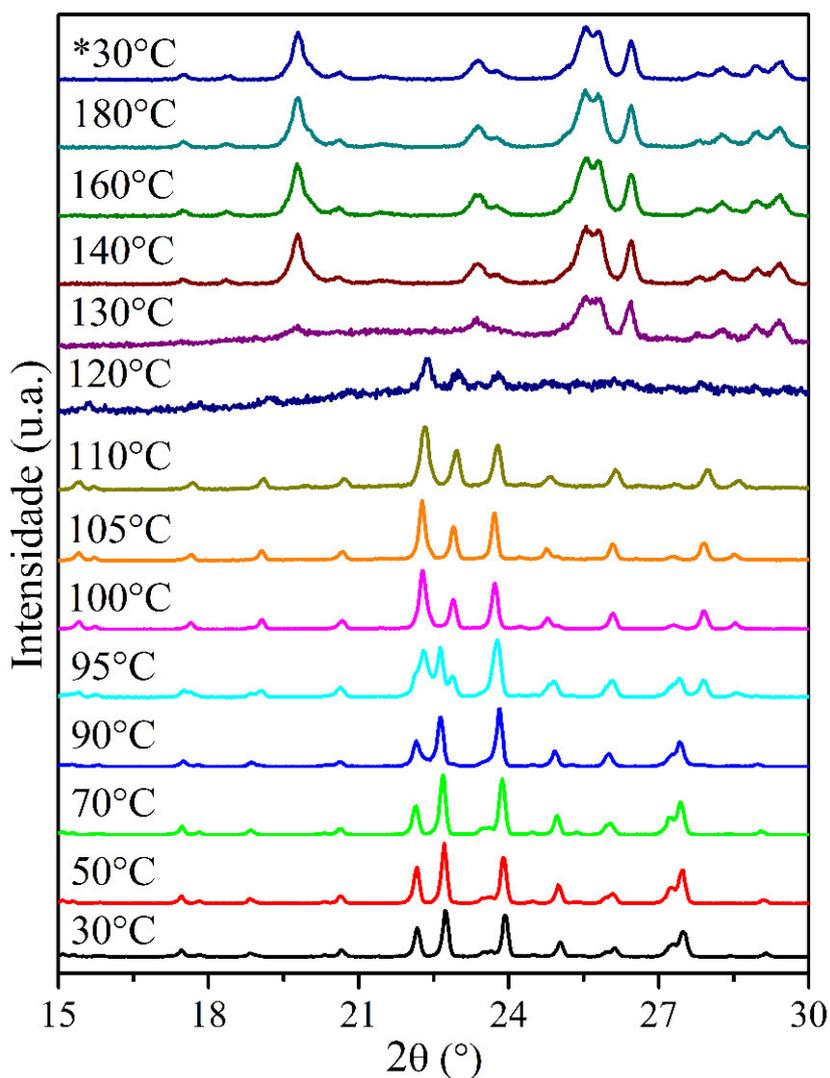


Figura 28 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHClBr.

A Figura 29 apresenta os padrões de raios-X da amostra de LAHCl na faixa de 30°C a 180°C. O perfil apresentado nas temperaturas de 30°C à 90°C é o mesmo e apenas sofre alteração a partir de 95°C por desidratação da amostra, o que ocorre até a temperatura de 105°C ($2\theta = 17,8; 18,6; 20,0; 25,7; 26,0$). Em 110°C observamos uma mudança nítida nas posições angulares dos picos de difração, bem como a ausência parcial de alguns picos. A partir da temperatura de 120°C, notamos que o material sofre transição de estrutura cristalina ($2\theta = 19,9; 21,6; 23,6; 26,3$) e que esse processo é irreversível quando observa-se o difratograma da amostra resubmetida a temperatura de 30°C.

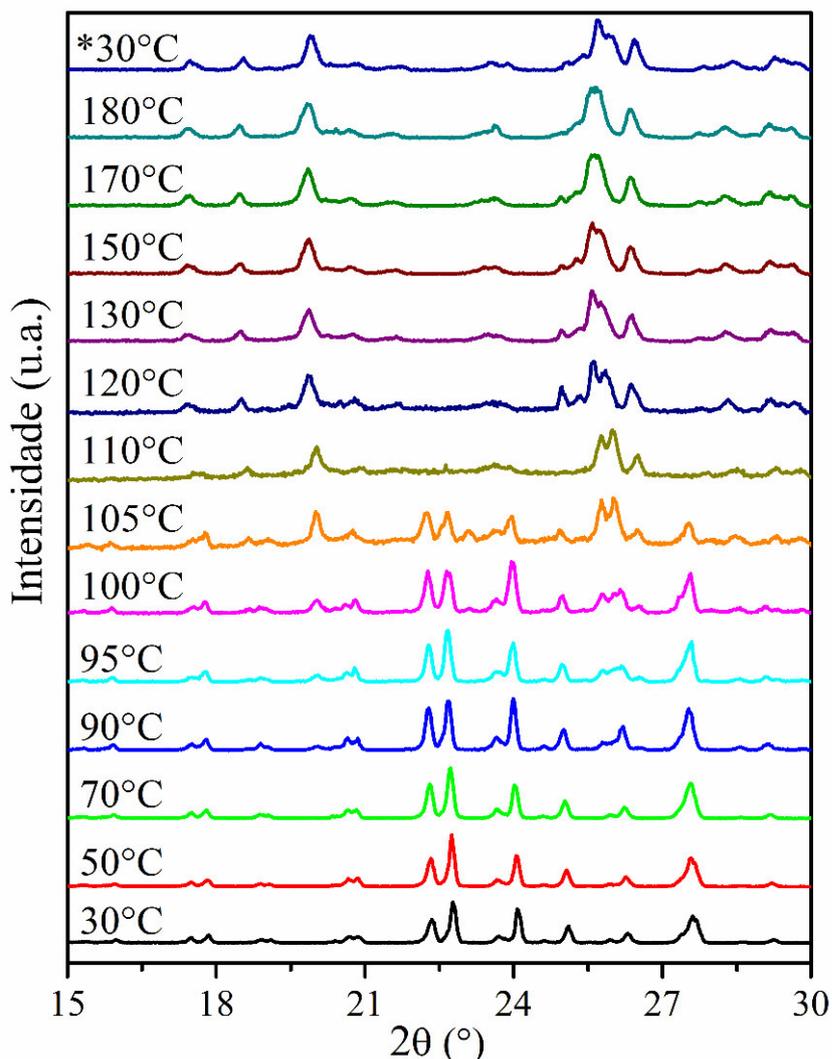


Figura 29 – Padrões de difração de raios-X à diversas temperaturas do cristal de LAHCl.

Após a análise de DRX em função da temperatura, realizamos tratamento térmico das amostras de LAHBr e LAHCl, com a intenção de obtermos medidas com melhores resoluções dos difratogramas (maior intensidade dos picos) nas temperaturas que indicaram mudanças em seus padrões. Este tratamento consistiu em colocarmos os materiais individualmente em tubos de vidro selados sob atmosfera de argônio e submetidos a aquecimento em um forno. Foi realizado o aquecimento em três etapas: primeiramente colocamos a amostra de LAHBr a uma temperatura de 120°C, em seguida, realizamos o tratamento da LAHCl à 105°C, por fim, submetemos ambas amostras a temperatura de 170°C. Elas foram mantidas por 24 horas nas temperaturas estabelecidas, em seguida, foram peneiradas e realizadas as medidas de DRX dessas amostras. A Figura 30 apresenta os difratogramas obtidos da amostra de LAHBr na temperatura de 120°C, juntamente com seu difratograma em temperatura ambiente.

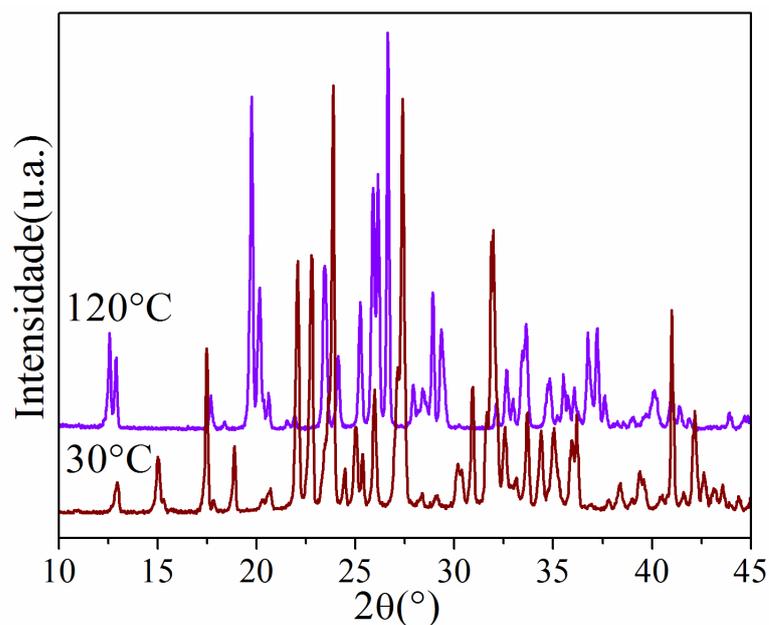


Figura 30 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHBr nas temperaturas ambiente e 120°C.

Atribuimos o padrão de difração de LAHBr na temperatura de 120° C à fase anidra do composto, uma vez, que pela análise térmica foi comprovada que nessa temperatura a amostra sofreu perda de massa atribuída a água presente em sua estrutura. É notável a mudança completa entre o padrão de difração da amostra de 30 para 120°C. A Figura 31 mostra a comparação dos difratogramas obtidos da amostra de LAHBr nas temperaturas de 120 e 170°C.

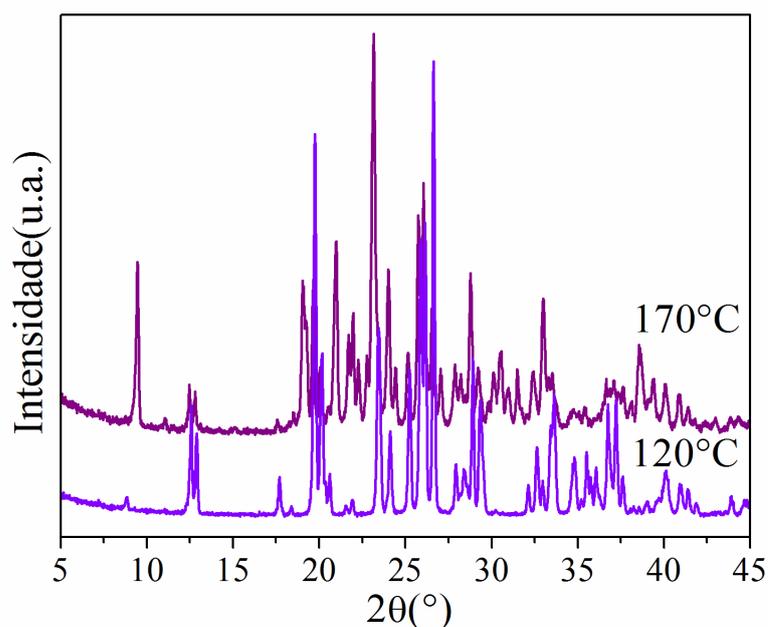


Figura 31 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHBr nas temperaturas de 120°C e 170°C.

Em relação ao observado em 170°C, constatamos que o material sofreu uma mudança em sua estrutura cristalina confirmando o evento exotérmico verificado na análise térmica. Identificando os picos, para realizar o estudo a cerca dessa nova estrutura, constatamos a presença de mais de uma fase, onde podemos afirmar que uma é a fase anidra, o que é perceptível pela presença dos picos em posições 2θ nos padrões nas temperaturas de 120 e 170°C. A Figura 32 apresenta os difratogramas obtidos da amostra de LAHCl na temperatura de 105°C, juntamente com seu difratograma em temperatura ambiente.

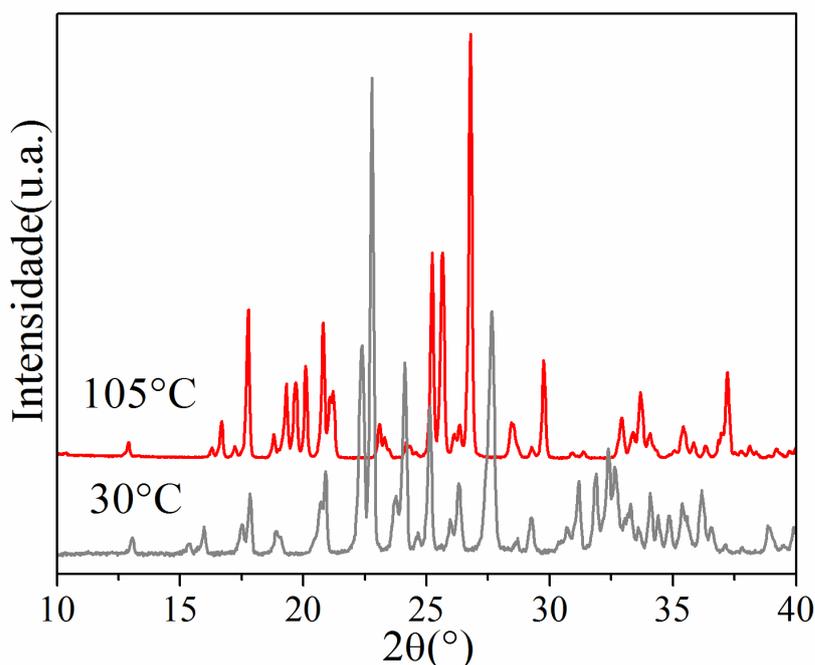


Figura 32 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHCl nas temperaturas ambiente e 105°C.

De acordo com a Figura 32, nota-se que o padrão de difração de LAHCl na temperatura de 105° C apresenta uma mudança muito distinta comparado ao de 30°C. Em 105°C o difratograma corresponde a fase anidra do composto, uma vez, que pela análise térmica foi comprovada que nessa temperatura a amostra sofreu perda de massa atribuída a água presente em sua estrutura. A Figura 33 apresenta os difratogramas obtidos da amostra de LAHCl nas temperaturas de 105°C e 170°C, juntamente com LAHCl anidra (ICDD 31-1541).

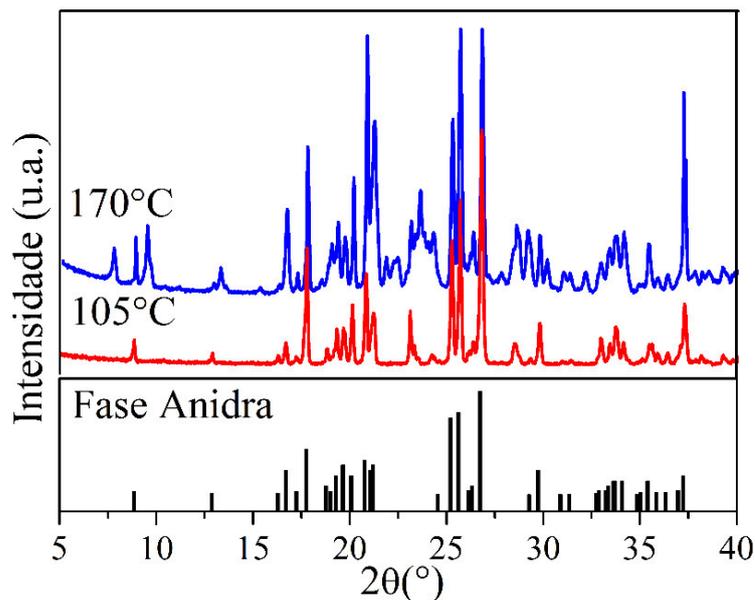


Figura 33 – Comparação dos padrões de difração de raios-X do cristal de LAHCl nas temperaturas de 105°C e 170°C.

Observamos que no padrão de 170°C o material sofreu uma mudança em sua estrutura afirmando essa ocorrência através do evento exotérmico apresentado na análise térmica. Fazendo a indexação dos picos a fim de realizar o estudo a cerca dessa nova estrutura, constatamos a presença de mais de uma fase, onde podemos afirmar que uma delas é a da fase anidra, o que é perceptível pela presença dos picos em posições 2θ nos padrões nas temperaturas de 105 e 170°C. Nota-se que a posição dos picos, tal como suas intensidades, do difratograma de LAHCl em 105°C estão de acordo com a fase anidra encontrada na literatura [20]. A Figura 34 apresenta o refinamento pelo método de Rietveld de LAHCl em 105°C.

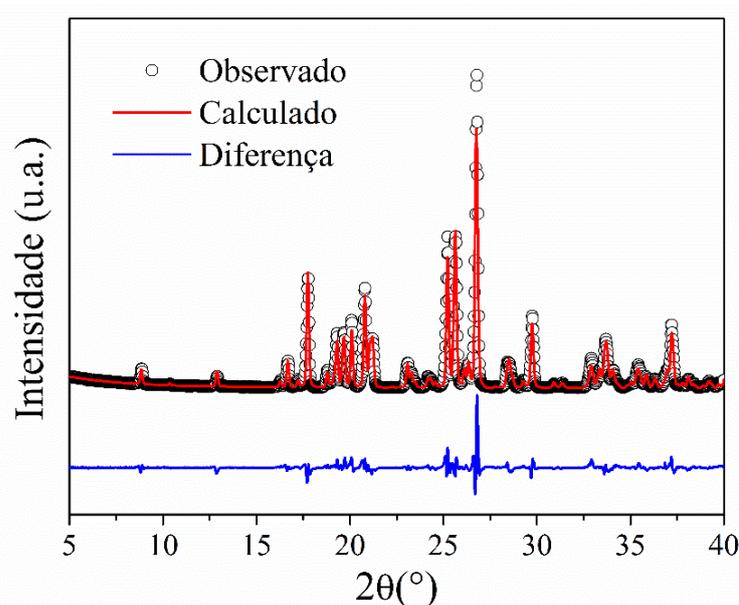


Figura 34 – Difratograma de LAHCl a 105°C (fase anidra) refinado pelo método de Rietveld.

As variáveis que avaliam a concordância entre as intensidades observadas e calculadas no método Rietveld foram satisfatórias, com valor para R_p de 9,83 % e R_{wp} igual a 12,97 %. O goodness of fit (S) possui um resultado de 5,18. Analisando os parâmetros de rede da célula unitária (estrutura monoclinica), obtemos valores: $a = 5,31(1) \text{ \AA}$, $b = 9,44(2) \text{ \AA}$, $c = 19,97(3) \text{ \AA}$ e $\beta = 90,6(2)^\circ$, estes valores são bastante próximos do descrito pela referência [20].

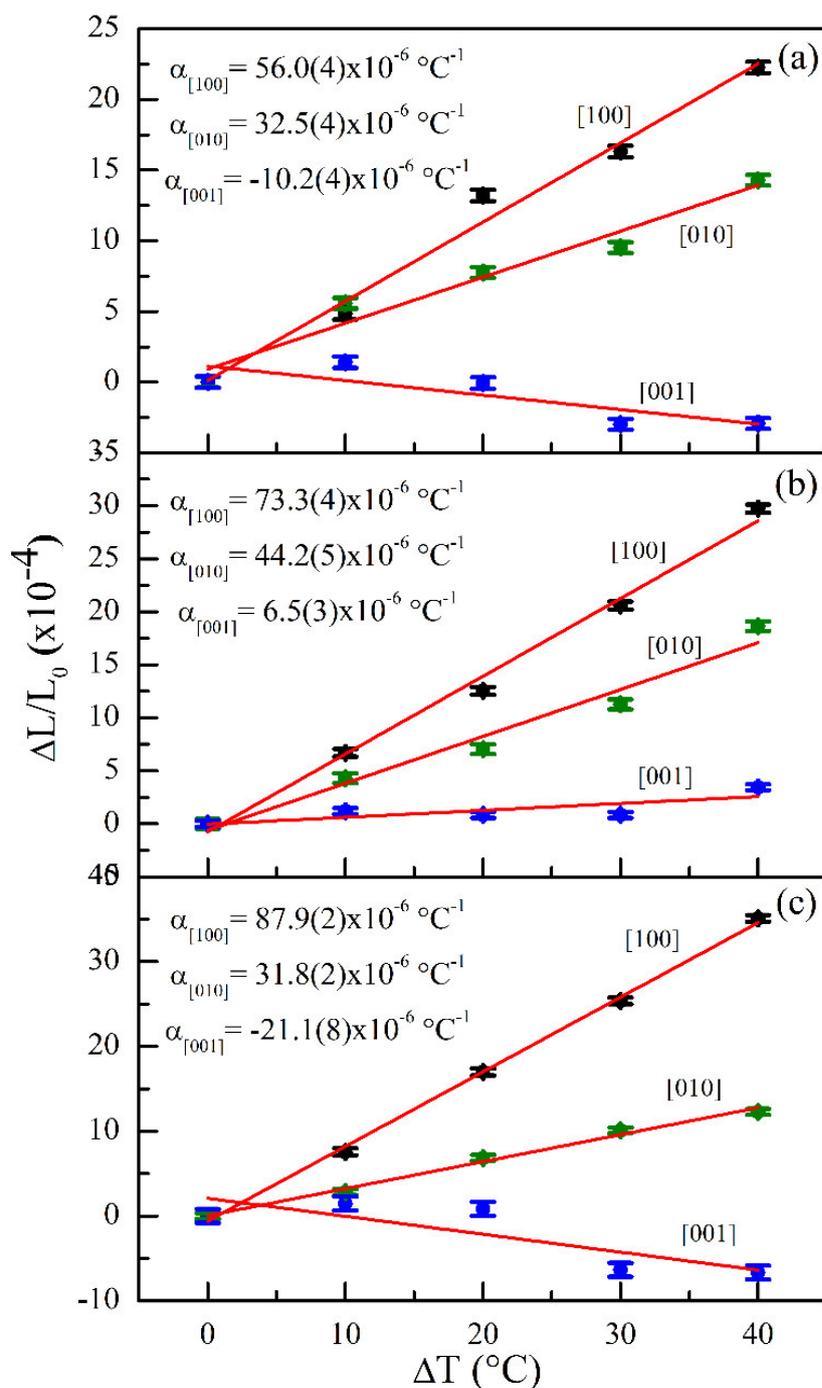


Figura 35 – Coeficientes de expansão térmica da fase monoclinica monohidratada de (a) LAHCl, (b) LAHCIBr e (c) LAHBr.

Utilizando os dados de DRX do refinamento antes do início da desidratação, foi possível obter a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura na fase monoclinica monohidratada. A Figura 35 (página anterior) mostra o coeficiente de expansão térmica da fase monoclinica das amostras monohidratadas obtidos a partir da variação dos parâmetros de rede.

Os resultados da análise da expansão térmica dos cristais de LAHCl, LAHCIBr e LAHBr indicam que a expansão térmica é anisotrópica, tal comportamento pode estar relacionado as grandes distâncias de ligação e ângulos da rede de ligação de hidrogênio [100]. Os valores obtidos foram: $\alpha_{[100]} = 56,0(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 32,5(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = -10,2(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para LAHCl; $\alpha_{[100]} = 73,3(4) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 44,2(5) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 6,5(3) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para LAHCIBr; e $\alpha_{[100]} = 87,9(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 31,8(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = -21,1(8) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para LAHBr. Ao longo de [001] para os cristais LAHCl e LAHBr a mudança apresenta valores negativos devido ao efeito do aumento da temperatura estar relacionada com as forças de ligação de hidrogênio, o que sugere que as ligações de hidrogênio mais fracas estão relacionadas à expansão térmica negativa [100].

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Obtivemos, com sucesso, monocristais de LAHBr, LAHCl e LAHCIBr nas proporções 1:3, 1:1 e 3:1 através do método de evaporação lenta do solvente, à temperatura ambiente (25°C). A composição química dos materiais foi determinada por FRX e estão próximas das concentrações das soluções preparadas. Os resultados das dimensões da célula unitária obtidas por refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld dos cristais puros, estão próximos dos publicados na literatura. Observamos que os parâmetros de rede, com exceção do *c*, diminuem de acordo com o aumento da concentração de cloro na série LAHCl_xBr_{1-x}, ou seja, as moléculas ficam cada vez mais compactas na célula unitária mediante a inserção de Cloro.

A espectroscopia Raman mostrou que a combinação da redução de massa de íons dos halogêneos e a contração da célula unitária em função do aumento da concentração de íons de cloro na rede cristalina, causou *blue shifts* nos modos de rede. A maioria dos modos internos sofreram um pequeno *blue shift* com a concentração de cloro. Por outro lado, a região espectral associada com modos de rede para LAHCl_{0.14}Br_{0.86}, LAHCl_{0.42}Br_{0.58}, LAHCl_{0.63}Br_{0.37}, bem como para o *stretching* de NH₃ demonstraram comportamento relativamente semelhante. Este comportamento pode ser explicado pela distribuição simétrica das forças na rede cristalina. Observa-se que bandas relacionadas aos modos de rede sofrem modificações, no mínimo, com deslocamentos. De fato, a Difração de raios-X e a Espectroscopia Raman têm se revelado como técnicas complementares para este estudo.

A análise térmica mostra que a decomposição das amostras começa na faixa de temperatura entre 70 e 85°C e continua até temperaturas próximas de 380 °C. Os cinco cristais analisados possuem temperaturas de estabilidade próximas (~90°C). O DSC mostrou que a inserção do Cloro na mistura de LAHCl_xBr_{1-x} acarreta na diminuição de temperatura do evento exotérmico característico de transição de fase, bem como, no aumento da temperatura em que ocorre a fusão do material.

A análise de DRX variando a temperatura permitiu a comprovação do que foi observado na análise térmica de TG/DTA e DSC. O padrão de raios-X submetidos a faixa de temperatura de 30° a 180° C, evidenciaram os quatro eventos térmicos esperados para os cristais de LAHCl, LAHBr e LAHCIBr. As transições foram observadas pela mudança nos padrões de difração. Vimos que os cristais apresentaram difratogramas diferentes em quatro faixas de temperatura e que cada um deles está relacionado: a fase monoclinica, dá temperatura ambiente a: 85° C para o LAHBr, 95°C para o LAHCIBr e 100°C para o LAHCl; a fase anidra (desidratação

das amostras), compreendida na faixa de 90°C a 120°C, 100 a 110°C e 105°C a 110°C, para LAHBr, LAHClBr e LAHCl, respectivamente; a reorganização estrutural antes da transição de fase, nas temperaturas de 130°C, 120°C e 110°C para LAHBr, LAHClBr, LAHCl, nessa ordem, e; a nova fase cristalina dos cristais, situada entre 135°C a 180°C para LAHBr, 130°C a 180°C para LAHClBr e 120°C a 180°C para LAHCl, a qual poderá ser caracterizada em estudos futuros. Constatamos, ao retornar as amostras para temperatura ambiente, que esse processo é irreversível para todos os materiais estudados. A análise das dilatações térmicas é marcadamente anisotrópica, com o eixo-*a* apresentando valores mais elevados de coeficiente de expansão linear.

Temos como perspectivas futuras realizar um estudo acerca da estabilidade térmica desses cristais por medidas de DRX em baixas temperaturas, com o objetivo de verificar se há ocorrência de outras transições, tal como analisar a variação dos parâmetros de rede. De acordo com o que foi abordado neste trabalho, é possível, ainda, a construção de um diagrama de fases do material, uma vez que para diferentes composições observou-se mudanças nas temperaturas de transição de estrutura cristalina, tal como, no ponto de fusão das amostras. Além disso, é viável, realizar medidas de Espectroscopia Raman variando a temperatura e a pressão e também fazer um estudo com objetivo de determinar os coeficientes piezelétricos desses materiais por tensões induzidas por campo elétrico.

REFERÊNCIAS

- [1] KAR, T. Amino acids-precursors for synthesizing nonlinear optical materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 58, n. 2, p. 74-83, 2012.
- [2] PAL, T.; KAR, T.; BOCELLI, G.; RIGI, L. Morphology, crystal structure, and thermal and spectral studies of semiorganic nonlinear optical crystal LAHClBr. **Crystal growth & design**, v. 4, n. 4, p. 743-747, 2004.
- [3] PAL, T.; KAR, T. Single crystal growth and characterization of the nonlinear optical crystal L-arginine hydrofluoride. **Journal of crystal growth**, v. 234, n. 1, p. 267-271, 2002.
- [4] MEERA, K.; MURALIDHARAN, R.; DHANASEKARAN, R.; MANYUM, P.; RAMASAMY, P. Growth of nonlinear optical material: L-arginine hydrochloride and its characterisation. **Journal of crystal growth**, v. 263, n. 1, p. 510-516, 2004.
- [5] KALAISELVI, D.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Growth, optical and thermal studies of nonlinear optical L-arginine perchlorate single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 6, p. 645-650, 2008.
- [6] GONSAGO, C. A.; ALBERT, H. M.; UMAMAHESWARI, R.; PRAGASAM, A. J. A. Spectral, optical, and thermal studies of pure and Zn (II)-doped l-histidine hydrochloride monohydrate (LHHC) crystals. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 839-845, 2011.
- [7] ADHIKARI, S.; SETH, S. K.; KAR, T. Structural studies and physicochemical properties of l-valine hydrochloride monohydrate. **CrystEngComm**, v. 15, n. 36, p. 7372-7379, 2013.
- [8] JIANG, M. H.; FANG, Q. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. **Advanced Materials**, v. 11, n. 13, p. 1147-1151, 1999.
- [9] TAM, W.; GUERIN, B.; CALABRESE, J. C.; STEVENSON, S. H. 3-Methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene (MMONS): Crystal structure of a highly efficient material for second-harmonic generation. **Chemical physics letters**, v. 154, n. 2, p. 93-96, 1989.
- [10] ANANDAN, P.; SARAVANAN, T.; PARTHIPAN, G.; KUMAR, R. M.; BHAGAVANNARAYANA, G.; RAVI, G.; JAYAVEL, R. Crystal growth, structural and thermal studies of amino acids admixed L-arginine phosphate monohydrate single crystals. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 5, p. 915-922, 2011.
- [11] PAL, T.; KAR, T.; WANG, X. Q.; ZHOU, G. Y.; WANG, D.; CHENG, X. F.; YANG, Z. H. Growth and characterization of nonlinear optical material, LAHClBr—a new member of L-arginine halide family. **Journal of crystal growth**, v. 235, n. 1, p. 523-528, 2002.
- [12] MADHAVAN, J.; ARUNA, S.; THOMAS, P. C.; VIMALAN, M.; RAJASEKAR, S. A.; SAGAYARAJ, P. Growth and characterization of L-histidine hydrochloride monohydrate single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 1, p. 59-64, 2007.

- [13] SANGEETHA, K.; BABU, R. R.; BHAGAVANNARAYANA, G.; RAMAMURTHI, K. Structural, spectral, optical and dielectric properties of copper and glycine doped LAHCl single crystals. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1017-1023, 2011.
- [14] MUKERJI, S.; KAR, T. Thermal and spectroscopic studies of as-grown l-arginine hydrochloride monohydrate crystals. **Materials chemistry and physics**, v. 57, n. 1, p. 72-76, 1998.
- [15] ARMSTRONG, F. B. **Biochemistry**. 2. New York: Oxford University Press, 1983.
- [16] REMKO, M.; FITZ, D.; RODE, B. M. Effect of metal ions (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}) and water coordination on the structure and properties of L-Arginine and Zwitterionic L-Arginine. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 33, p. 7652-7661, 2008.
- [17] FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Salts of amino acids: crystallization, structure and properties**. Springer, 2014.
- [18] XU, D.; JIANG, M.; TAN, Z. A new phase matchable nonlinear optic crystal L-arginine phosphate monohydrate. **Acta Chimica Sinica**, v. 41, n. 6, p. 570-573, 1983.
- [19] LI, A.; XU, C.; LI, A.; MING, N. Study of coloration, microbe inhibition during the growth of L-arginine phosphate monohydrate single crystals. **Journal of crystal growth**, v. 220, n. 3, p. 291-295, 2000.
- [20] MONACO, S.; DAVIS, L. E.; VELSKO, S. P.; WANG, F. T.; EIMERL, D.; ZALKIN, A. Synthesis and characterization of chemical analogs of L-arginine phosphate. **Journal of Crystal Growth**, v. 85, n. 1, p. 252-255, 1987.
- [21] PETROSYAN, A.; SUKIASYAN, R. P.; KARAPETYAN, H. A.; TERZIAN, S. S.; FEIGELSON, R. S. Growth and investigation of new non-linear optical crystals of LAP family. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, n. 1, p. 103-111, 2000.
- [22] PETROSYAN, A.; KARAPETYAN, H. A.; BUSH, A. A.; SUKIASYAN, R. P. Crystal structure and characterization of L-arginine dichloride monohydrate and L-arginine dibromide monohydrate. **Materials chemistry and physics**, v. 84, n. 1, p. 79-86, 2004.
- [23] PETROSYAN, A.; KARAPETYAN, H. A.; SUKIASYAN, R. P.; AGHAJANYAN, A. E.; MORGUNOV, V. G.; KRAVCHENKO, E. A.; BUSH, A. A. Crystal structure and characterization of L-arginine chlorate and L-arginine bromate. **Journal of molecular structure**, v. 752, n. 1, p. 144-152, 2005.
- [24] MOHAMED, M. G.; VIMALAN, M.; JESUDURAI, J. G. M.; MADHAVAN, J.; SAGAYARAJ, P. Growth and characterization of pure and doped nonlinear optical l-arginine acetate single crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 10, p. 948-954, 2007.
- [25] PAL, T. KAR, T.; BOCELLI, G.; RIGI, L. Synthesis, growth, and characterization of L-arginine acetate crystal: a potential NLO material. **Crystal growth & design**, v. 3, n. 1, p. 13-16, 2003.

- [26] KALAISELVI, D.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Growth and characterization of nonlinear optical L-arginine maleate dihydrate single crystals. **Materials Letters**, v. 62, n. 4, p. 755-758, 2008.
- [27] SUN, Z. XU, D.; WANG, X. Q.; LIU, X. J.; YU, G.; ZHANG, G. H.; ZHU, L. Y.; FAN, H. L. Growth and characterization of the nonlinear optical crystal: L-arginine trifluoroacetate. **Crystal Research and Technology**, v. 42, n. 8, p. 812-816, 2007.
- [28] HAUSSÜHL, S.; KARAPETYAN, H. A.; SUKIASYAN, R. P.; PETROSYAN, A. M. Structure and properties of orthorhombic L-arginine formate. **Crystal growth & design**, v. 6, n. 9, p. 2041-2046, 2006.
- [29] PETROSYAN, A.; SUKIASYAN, R. Vibrational spectra of L-arginine nitrates. **Journal of Molecular Structure**, v. 874, n. 1, p. 51-56, 2008.
- [30] TERZIAN, S.; KARAPETYAN, H. A.; SUKIASYAN, R. B.; PETROSYAN, A. M. L-arginine nitrates. **Journal of Molecular Structure**, v. 687, n. 1, p. 111-117, 2004.
- [31] PETROSYAN, A. Vibrational spectra of L-arginine tetrafluoroborate and L-arginine perchlorate. **Vibrational spectroscopy**, v. 41, n. 1, p. 97-100, 2006.
- [32] ANTIPIN, M. Y.; LYSSSENKO, K. A.; SUPONITSKY, K. Y.; KARAPETYAN, H. A.; PETROSYAN, A. M. Infrared and Raman spectra, structure and electron density distribution of L-arginine dioxalate. **Journal of molecular structure**, v. 792, p. 194-200, 2006.
- [33] BABU, D. R.; JAYARAMAN, D.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Growth and characterization of non-linear optical L-alanine tetrafluoroborate (L-AIFB) single crystals. **Journal of crystal growth**, v. 245, n. 1, p. 121-125, 2002.
- [34] GONÇALVES, R.; FREIRE, P. T. C.; BORDALLO, H. N.; LIMA, J. A.; MELO, F. E. A.; ARGYRIOU, D. N. LIMA, R. J. C. High-pressure Raman spectra of deuterated L-alanine crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 8, p. 958-963, 2009.
- [35] KUMAR, K. S.; RAGHAVALU, T.; MATHIVANAN, V.; KOVENDHAN, M.; SIVAKUMAR, B.; KUMAR, G. R.; RAJ, S. G.; MOHAN, R. Structural, optical, spectral and thermal studies of nonlinear optical pure and deuterated L-alanine single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 6, p. 1182-1186, 2008.
- [36] KUMAR, R. M.; BABU, D. R.; JAYARAMAN, D.; JAYAVEL, R.; KITAMURA, K. Studies on the growth aspects of semi-organic L-alanine acetate: a promising NLO crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 1, p. e1935-e1939, 2005.
- [37] TEIXEIRA, A.; FREIRE, P. T. C.; MORENO, A. J. D.; SASAKI, J. M.; AYALA, A. P.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. High-pressure Raman study of L-alanine crystal. **Solid state communications**, v. 116, n. 7, p. 405-409, 2000.
- [38] ANANDAN, P.; JAYAVEL, R. Crystal growth and characterization of semiorganic single crystals of L-histidine family for NLO applications. **Journal of crystal growth**, v. 322, n. 1, p. 69-73, 2011.

- [39] DE SOUSA, G.; FREIRE, P. T. C.; LIMA, J. A.; MENDES FILHO, J.; MELO, F. E. A. High-pressure Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 1, p. 102-107, 2011.
- [40] FARIA, J.; ALMEIDA, F. M.; PILLA, O.; ROSSI, F.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; FREIRE, P. T. C. Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 35, n. 3, p. 242-248, 2004.
- [41] PETROSYAN, A. Vibrational spectra of L-histidine perchlorate and L-histidine tetrafluoroborate. **Vibrational spectroscopy**, v. 43, n. 2, p. 284-289, 2007.
- [42] ALIAGA, A.; OSORIO-ROMAN, I.; GARRIDO, C.; LEYTON, P.; CÁRCAMO, J.; CLAVIJO, E.; GÓMEZ-JERIA, J. S.; CAMPOS-VALLETTE, M. M. Surface enhanced Raman scattering study of L-lysine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 50, n. 1, p. 131-135, 2009.
- [43] RABESIAKA, M.; PORTE, C.; BONNIN-PARIS, J.; HAVET, J. L. An automatic method for the determination of saturation curve and metastable zone width of lysine monohydrochloride. **Journal of Crystal Growth**, v. 332, n. 1, p. 75-80, 2011.
- [44] SUN, Z.; ZHANG, G. H.; WANG, X. Q.; CHENG, X. F.; LIU, X. J.; ZHU, L. Y.; FAN, H. L.; YU, G.; XU, D. Growth and characterization of the nonlinear optical single crystal: l-lysine acetate. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 11, p. 2842-2847, 2008.
- [45] KALAISELVI, D.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Single crystal growth and properties of semiorganic nonlinear optical L-arginine hydrochloride monohydrate crystals. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 8, p. 851-856, 2008.
- [46] SANGEETHA, K.; BABU, R. R.; KUMAR, P.; BHAGVANNARAYANA, G.; RAMAMURTHI, K. Effect of H⁺ ion implantation on structural, morphological, optical and dielectric properties of l-arginine monohydrochloride monohydrate single crystals. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7573-7578, 2011.
- [47] MUKERJI, S.; KAR, T. Structural, thermal and spectroscopic investigation of nonlinear optical crystal L-arginine hydrobromide monohydrate. **Materials research bulletin**, v. 33, n. 4, p. 619-626, 1998.
- [48] MUKERJI, S.; KAR, T. Etch pit study of different crystallographic faces of L-arginine hydrobromide monohydrate (LAHBr) in alcohols. **Journal of crystal growth**, v. 200, n. 3, p. 543-549, 1999.
- [49] MUKERJI, S.; KAR, T. Etch pit study of different crystallographic faces of L-arginine hydrobromide monohydrate (LAHBr) in some organic acids. **Journal of crystal growth**, v. 204, n. 3, p. 341-347, 1999.
- [50] THOMAS, P.; ARUNA, S.; ANURADHA, A.; JULIUS, J. P.; PRAGASAM, A.; JOSEPH, A.; SAGAYARAJ, P. Growth and characterization of semiorganic NLO crystals of LAHClBr. **Crystal Research and Technology**, v. 41, n. 12, p. 1231-1235, 2006.

- [51] PAL, T.; KAR, T. Studies on surface micromorphology and growth mechanism of nonlinear optical crystal: l-arginine hydrochlorobromo monohydrate. **Journal of crystal growth**, v. 289, n. 1, p. 202-206, 2006.
- [52] BLACK, C. A.; EVANS, D.; DINAUER, R. C. **Methods of soil analysis**. American Society of Agronomy Madison, WI, 1965.
- [53] BROUWER, P. **Theory of XRF: Getting acquainted with the principles**. PANalytical BV, 2006.
- [54] CESAREO, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Wiley Online Library, 2010.
- [55] MÜLLER, R. O. Qualitative Analysis. In: (Ed.). **Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence**: Springer, 1972. p.36-46.
- [56] RON, J.; GOULD, R.; GEDCKE, D. Quantitative X-Ray Spectrometry. **Marcel Dekker, New York, INC**, v. 11, p. 199-207, 1981.
- [57] TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis**. 1982.
- [58] VAN ESPEN, P. J.; JANSSENS, K. H. Spectrum evaluation. In: (Ed.). **Handbook of x-ray spectrometry: Methods and techniques**, 1993.
- [59] WILLIAMS, K. L. **An introduction to X-ray spectrometry: X-ray fluorescence and electron microprobe analysis**. Allen & Unwin, 1987.
- [60] GIAUQUE, R. D.; GOULDING, F. S.; JAKLEVIC, J. M.; PEHL, R. H. Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 671-681, 1973.
- [61] OMOTE, J.; KOHNO, H.; TODA, K. X-ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. **Analytica chimica acta**, v. 307, n. 1, p. 117-126, 1995.
- [62] FERET, F. R.; ROY, D. Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 3, p. 551-559, 2002.
- [63] BOS, M.; VRIELINK, J.; VAN DER LINDEN, W. Non-destructive analysis of small irregularly shaped homogenous samples by X-ray fluorescence spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 412, n. 1, p. 203-211, 2000.
- [64] DOS ANJOS, M.; LOPES, R. T.; DE JESUS, E. F. O.; ASSIS, J. T.; CESAREO, R.; BARRADAS, C. A. A. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 7, p. 1189-1194, 2000.
- [65] BRAGG, W. L. **The development of X-ray analysis**. Ed. Dover, New York., 1992.
- [66] AZÁROFF, L. **Elements of X-ray diffraction**: McGraw-Hill, NY 1968.

- [67] BRAGG, W.; BRAGG, W. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, p. 428-438, 1913.
- [68] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. Prentice hall Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [69] GOMES, C. B.; FORMOSO, M.; TRESCASES, J. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. In: (Ed.). **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**: Edgard Blucher, 1984.
- [70] SNYDER, R.; JENKINS, R. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. Wiley-Interscience, 2012.
- [71] ICDD, P. D. F. International Centre for Diffraction Data. **Powder Diffraction File, Newtown Square, Pennsylvania, USA**, 1997.
- [72] RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.
- [73] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [74] GOBBO, L. D. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Universidade de São Paulo.
- [75] PAUFLER, P. **RA Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p.** Wiley Online Library 1995.
- [76] SANTOS, C. D. O. P. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. **Instituto de Química–UNESP**, 2009.
- [77] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A. T.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958.
- [78] POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 20, n. 1, p. 277-308, 1989.
- [79] SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923.
- [80] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. The optical analogue of the Compton effect. **Nature**, v. 121, p. 711, 1928.
- [81] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 1996.
- [82] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; PASQUINI, C. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

- [83] GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.
- [84] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- [85] WENDLANDT, W. W. **Thermal methods of analysis**. Wiley-Interscience. New York, 1974.
- [86] WILBURN, F. **Introduction to thermal analysis, techniques and applications**: Michael E. Brown, published by Chapman and Hall, London, 1988, 211 p.; Elsevier 1989.
- [87] BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- [88] HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [89] ARENS, P. L. A Study of the Differential Thermal Analysis of Clays and Clay Minerals. **Soil Science**, v. 72, n. 5, p. 406, 1951.
- [90] BOLDYREVA, E. Combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of phase transitions in crystalline amino acids at low temperatures and high pressures: selected examples. **Phase Transitions**, v. 82, n. 4, p. 303-321, 2009.
- [91] FREIRE, P. T. Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman spectroscopy and X-ray diffraction. In: (Ed.). **High-Pressure Crystallography**: Springer, 2010. p.559-572.
- [92] FACANHA FILHO, P. F.; JIAO, X.; FREIRE, P. T. C.; LIMA JR, J. A.; DOS SANTOS, A. O.; HENRY, P. F.; YOKAICHIYA, F.; KREMNER, E.; BORDALLO, H. N. Structure–property relations in crystalline L-leucine obtained from calorimetry, X-rays, neutron and Raman scattering. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 14, p. 6576-6583, 2011.
- [93] HOLANDA, R.; FREIRE, P. T. C.; SILVA, J. A. F.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J.; LIMA, J. A. High pressure Raman spectra of d-threonine crystal. **Vibrational Spectroscopy**, v. 67, p. 1-5, 2013.
- [94] SILVA, B. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; PIMENTA, M. A.; DANTAS, M. S. S.; High-pressure Raman spectra of L-threonine crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, n. 6, p. 519-522, 2000.
- [95] MOURA, G.; CARVALHO, J. O.; SILVA, M. C. D.; FAÇANHA FILHO, P. F.; DOS SANTOS, A. O. Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in l-histidinium bromide monohydrate single crystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, p. 150-155, 2015.

- [96] FAÇANHA FILHO, P.; Freire, P. T. C.; Lima, K. C. V.; Mendes Filho, J.; Melo, F. E. A.; Pizani, P. S. High temperature Raman spectra of L-leucine crystals. **Brazilian journal of physics**, v. 38, n. 1, p. 131-137, 2008.
- [97] LIMA, R.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M.; MELO, F. E. A.; MENDES FILHO, J. Temperature-dependent Raman study of L-arginine hydrochloride monohydrate single crystal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 8, p. 625-630, 2002.
- [98] LIMA, J.; 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. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 36, n. 11, p. 1076-1081, 2005.
- [99] CHESALOV, Y. A.; CHERNOBAY, G.; BOLDYREVA, E. Temperature effects on the IR spectra of crystalline amino acids, dipeptides, and polyamino acids. II. L- and DL-serines. **Journal of Structural Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 627-638, 2008.
- [100] DE MENEZES, A.; ARDITO, F. M.; DOS SANTOS, A. O.; MORENO, A. J. D.; LIMA, R. J. C.; HAYASHI, M. A.; CARDOSO, L. P. Characterization of the time-dependent L-asparagine monohydrate crystal phase transition. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 5, p. 954-957, 2011.