



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



THAYS SILVA BALDEZ

**ESTUDO ESTRUTURAL, TÉRMICO E VIBRACIONAL DO CRISTAL DE BIS(L-
ALANINATO) DE NÍQUEL (II) DI-HIDRATADO**

Imperatriz

2016

THAYS SILVA BALDEZ

**ESTUDO ESTRUTURAL, TÉRMICO E VIBRACIONAL DO CRISTAL DE BIS(L-
ALANINATO) DE NÍQUEL (II) DI-HIDRATADO**

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

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

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

Coorientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Imperatriz

2016

Membros da Comissão julgadora da defesa de Dissertação de Mestrado de **Thays Silva Baldez** apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes (Orientador)
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (Coorientador)
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa
ICE/UNIFESSPA

Prof. Dr. Rivelino Cunha Vilela
DESUP/IFMA

Imperatriz
2016

DEDICO:

À minha sobrinha Clarice Baldez, porque me fez enxergar o mundo de outra forma, e me faz desejar ser uma pessoa melhor para ensiná-la a ser também.

AGRADECIMENTOS

Já dizia o poeta: “Sonho que se sonha só, é só um sonho que se sonha só, mas sonho que se sonha junto é realidade”. Por isso, quero agradecer a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

A Deus, pelo dom da vida, pela força e coragem durante toda esta caminhada.

À minha família pelo apoio, em especial aos meus pais Jackson e Maria, irmãs Thayana e Thayslanne, pelo amor e dedicação durante toda a minha vida. Aos cunhados Ismael e Francisco Júnior pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, pela coorientação, confiança depositada, paciência e colaboração no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alan Silva de Menezes, por aceitar ser meu orientador.

A todos os professores das disciplinas cursadas durante o mestrado, que foram importantes na minha formação acadêmica e desenvolvimento desta dissertação.

Aos colegas de turma do mestrado, pela convivência e contribuições durante o curso.

Aos amigos do Laboratório de Difração de raios-X, pela amizade e colaboração.

Ao meu amigo Lauandes Marques, pelo amor e incentivo desde que iniciamos nossa amizade na graduação. Esta conquista também é sua.

Aos amigos e irmãos na fé conquistados desde que mudei para Imperatriz-MA para cursar Ciências dos Materiais, pelo apoio e orações que tornaram a distância da família mais fácil e meus dias mais agradáveis.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da UFPA pelo fornecimento das medidas de Espectroscopia Raman em função da temperatura.

À CAPES pelo apoio financeiro.

*“É a bênção do Senhor que enriquece; o labor
nada acrescenta a ela.”*

Provérbios 10,22

RESUMO

Aminoácidos complexados com metais de transição têm atraído cada vez mais o interesse de pesquisadores devido à grande variedade de propriedades físicas que eles apresentam para o entendimento das interações metal-aminoácido. Neste trabalho, cristais de Bis(L-alaninato) de Níquel (II) di-hidratado $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ foram obtidos por meio da evaporação lenta do solvente de uma solução saturada contendo 0,1 mol/L de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2 mol/L de L-alanina e NaOH. Após a obtenção da amostra, a confirmação da estrutura deu-se por refinamento de Rietveld. As propriedades estruturais desses cristais foram estudadas por medidas de difração de raios-X em função da temperatura na faixa de 25 a 150 °C. Experimentos de análise térmica foram realizados por TG/DTA entre 25 e 500 °C e por DSC entre 25 e 250 °C. Os resultados obtidos por TG/DTA evidenciam a saída das moléculas de água do cristal de Bis(L-alaninato) de Níquel (II) di-hidratado nas temperaturas de 64,51 e 117,25 °C, que também foi confirmada pelos resultados obtidos por DSC. O padrão de difração de raios-X mostrou desaparecimento e o surgimento de novos picos no difratograma, para temperaturas próximas a 55 °C e 110 °C, indicando a saída de água do cristal. Essa transformação é irreversível, pois o padrão de difração obtido após a amostra retornar à temperatura ambiente difere significativamente daquele obtido antes do aquecimento. As propriedades vibracionais foram analisadas por Espectroscopia Raman entre 25 e 185 °C. As medidas dos espectros Raman em função da temperatura evidenciam a saída das moléculas de água. O espectro à alta temperatura se assemelha ao espectro à temperatura ambiente, mostrando que o cristal sofre transformação de fase, mas provavelmente permanece com a mesma simetria cristalina.

Palavras-chave: Complexo de aminoácido. Difração de raios-X. Espectroscopia Raman. Estabilidade térmica.

ABSTRACT

Amino acids complex of transition metals has increasingly attracted the interest of researchers due to their wide range of physical properties for understanding metal-amino acid interactions. In this work [Bis(L-Alaninato)Diaqua] Nickel(II) Dihydrate $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ crystals were obtained by slow evaporation method using 0,1 mol/L of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,2 mol/L of L-alanine and NaOH. Rietveld refinement of X-ray data confirmed the structure. The structural properties of these crystals were studied by X-ray diffraction (XRD) in the temperature range from 25 to 150 °C. Thermal analysis experiments were performed by TG/DTA between 25 and 500 °C, and by DSC between 25 and 250 °C. The results obtained by TG/DTA indicate the loss of water molecules by [Bis(L-Alaninato)Diaqua] Nickel(II) Dihydrate crystals at temperatures of 64 and 117 °C, which was also confirmed by the results obtained by DSC. The X-ray diffraction pattern show new peaks, in temperatures around 55 and 110 °C, indicating to loss of water by crystals. The transformation is irreversible because the diffraction pattern obtained after the sample return to the room temperature differs from that obtained before heating of the sample. The vibrational properties were analyzed by Raman spectroscopy between 25 and 185 °C. The Raman spectroscopy measurements as a function of the temperature show the loss of water molecules. The spectra at high temperatures resemble the spectrum at room temperature, showing that the crystal undergoes phase transformation, but probably do not change the crystal symmetry.

Keywords: Amino acid complex. X-ray diffraction. Raman spectroscopy. Thermal stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral dos aminoácidos	15
Figura 2 - Formas isômeras dos aminoácidos, tipos L e D.	16
Figura 3 - Formas adquiridas pelos aminoácidos quando o grupo R for neutro.	17
Figura 4 - Estrutura da alanina	17
Figura 5 - Estrutura molecular da L-alanina em sua forma catiônica, zwitteriônica e aniônica.	18
Figura 6 - Estruturas idealizadas para os números de coordenação de 2 a 6.....	19
Figura 7 - Curva de solubilidade	21
Figura 8 - Tipos de nucleação	21
Figura 9 - Principais técnicas termoanalíticas	23
Figura 10 - Representação do fenômeno de difração de Raios-X - Lei de Bragg.....	28
Figura 11 - Representação esquemática do efeito Raman.....	32
Figura 12 - Estrutura do cristal de L-alaninato de Níquel	35
Figura 13 - Célula unitária (estrutura monoclinica) dos cristais de L-alaninato de Níquel, vista ao longo do plano [010]	35
Figura 14 - Célula unitária (estrutura monoclinica) dos cristais de L-alaninato de Níquel, vista ao longo do plano [001]	36
Figura 15 - Equipamento utilizado nos experimentos de análises térmicas: DTG 60 da SHIMADZU.	37
Figura 16 - Equipamento utilizado nos experimentos de análises térmicas: DSC 60 da SHIMADZU.	38
Figura 17 - Difratorômetro de raios-X da PANalytical com câmara de baixa temperatura TTK 450 acoplada.	39
Figura 18 - Espectros de absorção óptica das soluções de L-alanina+NiCl ₂ .6H ₂ O (verde) e L- alanina+ NiCl ₂ .6H ₂ O+NaOH (azul).	41
Figura 19 - Cristal de L-alaninato de Níquel sintetizado nesse estudo	42
Figura 20 - Difratorograma de Raios-X refinado pelo método de Rietveld à temperatura ambiente para os cristais de L-alaninato de Níquel. Rwp = 13,73%, Rp = 8,77%.	43
Figura 21 - Curva DTA/TGA do L-alaninato de Níquel.....	45
Figura 22 - Curva DSC do L-alaninato de Níquel.....	46

Figura 23 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel no intervalo de temperatura de 25 a 150 °C	48
Figura 24 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel em função da temperatura no intervalo de $2\theta = 7,5^\circ$ a 11°	49
Figura 25 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel em função da temperatura no intervalo de $2\theta = 15^\circ$ a 45°	50
Figura 26 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel com temperatura em função do tempo	52
Figura 27 - Padrão de difração de raios-X da fase anidra do L-alaninato de Níquel em função da temperatura e do tempo.....	53
Figura 28 - Parâmetros de rede a e b do L-alaninato de Níquel obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura	54
Figura 29 - Parâmetros de rede c e volume da célula unitária do L-alaninato de Níquel obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura.....	55
Figura 30 - Coeficiente de expansão térmica da fase monoclinica da amostra de L-alaninato de Níquel.....	56
Figura 31 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de $100\text{-}750\text{ cm}^{-1}$..	58
Figura 32 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de $750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$.	59
Figura 33 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$	61
Figura 34 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 100 e 420 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	65
Figura 35 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 420 e 750 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	66
Figura 36 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 750 e 1320 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	68
Figura 37 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 1320 e 1700 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	69
Figura 38 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	70
Figura 39 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 3180 e 3600 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura	Significado
AT	Análise Térmica
CCD	Dispositivo sensível à carga
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EGA	Detecção de Gás Desprendido
GOF	<i>Goodness-of-fit</i>
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	AMINOÁCIDOS.....	15
1.2	ALANINA.....	17
1.3	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	18
1.4	COMPLEXOS DE AMINOÁCIDOS COM ÍONS METÁLICOS.....	19
1.5	CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	20
1.6	OBJETIVOS.....	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	ANÁLISE TÉRMICA.....	23
2.1.1	Termogravimetria (TG).....	24
2.1.2	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	24
2.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	25
<i>2.1.3.1</i>	<i>DSC de fluxo de calor</i>	<i>26</i>
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	27
2.2.1	Lei de Bragg.....	27
2.2.2	Método de Rietveld.....	28
2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	31
3	METODOLOGIA	34
3.1	SÍNTESE DE CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL	34
3.2	DADOS ESTRUTURAIS DO CRISTAL DE L-ALANINATO DE NÍQUEL.....	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL.....	36
3.3.1	Caracterização por Difração de Raios-X	36
3.3.2	Caracterização por Análise Térmica.....	37
3.3.3	Difração de Raios-X em função da temperatura.....	38
3.3.4	Medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	SÍNTESE DE CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL.....	43
4.2.1	Análises por DRX e Refinamento pelo Método de Rietveld.....	43
4.2.2	Análises térmicas por TG/DTA simultâneas.....	44
4.2.3	Difração de Raios-X em função da temperatura.....	46
4.2.4	Difração de Raios-X com temperatura em função do tempo	51

4.2.5	Classificação dos modos vibracionais do cristal de L-alaninato de Níquel por Espectroscopia Raman.....	57
4.2.5.1	<i>Região de 100 a 750 cm⁻¹</i>	57
4.2.5.2	<i>Região de 750 a 1700 cm⁻¹</i>	59
4.2.5.3	<i>Região de 2800 a 3600 cm⁻¹</i>	60
4.2.6	Propriedades vibracionais do L-alaninato de Níquel a altas temperaturas.....	64
4.2.6.1	<i>Região de 100 a 420 cm⁻¹</i>	64
4.3.5.2	<i>Região de 420 a 750 cm⁻¹</i>	66
4.3.5.3	<i>Região de 750 a 1320 cm⁻¹</i>	67
4.3.5.4	<i>Região de 1320 a 1700 cm⁻¹</i>	68
4.3.5.5	<i>Região de 2800 a 3050 cm⁻¹</i>	69
4.3.5.6	<i>Região de 3180 a 3600 cm⁻¹</i>	71
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	72
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O crescente interesse em cristais de complexos de aminoácidos com íons metálicos é devido a seus vários aspectos geométricos e para o entendimento das interações metal-aminoácido e o processo de cristalização e fundamental nesse contexto. A cristalização é um dos processos mais antigos e importantes da natureza, e se tornou ao longo dos anos uma das mais relevantes áreas de pesquisa científica. Neste capítulo, é feita uma abordagem breve sobre os aminoácidos, dando destaque para a L-alanina. Serão discutidos alguns aspectos referentes aos compostos de coordenação, complexos de aminoácidos com íons metálicos e crescimento de cristais.

1.1 AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos são monômeros que constituem as proteínas - macromoléculas biológicas presentes em todas as células vivas, desde as bactérias até os seres humanos. A maioria dos seres vivos, inclusive o homem, utiliza somente vinte tipos diferentes de aminoácidos para a construção de suas proteínas. Com eles, os seres vivos são capazes de produzir centenas de proteínas diferentes com tamanho variável [1]. A Figura 1 mostra a estrutura geral dos aminoácidos.

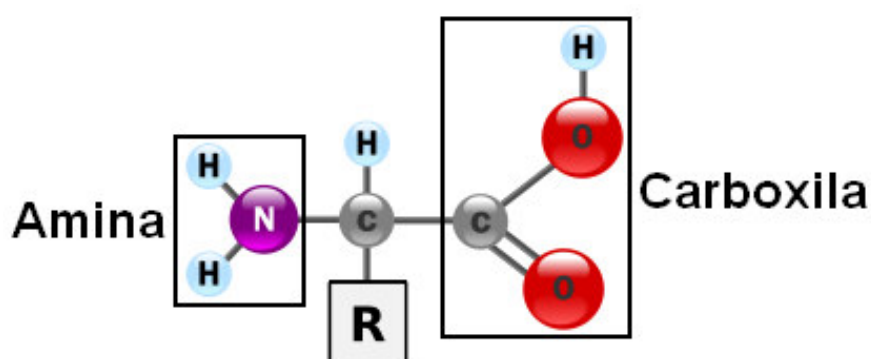


Figura 1 - Estrutura geral dos aminoácidos
Fonte: Adaptado da ref. [2]

Todos os aminoácidos possuem um átomo de carbono conhecido como carbono alfa (C_α). A esse carbono alfa estão ligados um grupo carboxílico ($-\text{COOH}$), um grupo amina ($-\text{NH}_2$), um átomo de hidrogênio e um grupo chamado de radical R ou cadeia lateral [3]. O

grupo R pode variar em tamanho, forma, carga, capacidade de formação de ligações de hidrogênio e reatividade química, portanto, é responsável por diferenciar um aminoácido do outro [4]. Além disso, quase todos os aminoácidos (exceto a glicina) apresentam um centro quiral no carbono, o que caracteriza formas isoméricas tipo L e D em cada um [5], conforme a Figura 2.

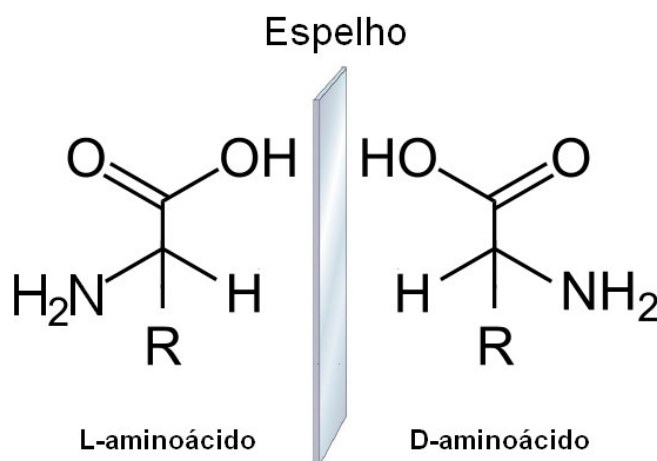


Figura 2 - Formas isômeras dos aminoácidos, tipos L e D.

Os aminoácidos são divididos quanto à capacidade do organismo de sintetizá-los em: essenciais e não-essenciais. Os essenciais são aqueles que não são produzidos pelo organismo humano, logo devem ser ingeridos. Os não-essenciais são aqueles que podem ser obtidos por meio de reações químicas dos aminoácidos essenciais dentro do corpo humano [2].

Quando os aminoácidos se encontram em solução ou formam uma estrutura cristalina, o grupo carboxílico perde o átomo de hidrogênio que se liga ao grupo amino do outro e o composto passa para um estado de íon bipolar ou estrutura zwitteriônica [3]. Em solução neutra, a estrutura zwitteriônica pode ser alterada conforme ocorram mudanças no pH. Se a solução apresenta pH ácido, a forma zwitteriônica aceita um próton, formando assim um cátion, e caso contrário, se a solução apresenta pH básico, ocorre perda de um próton, formando, conseqüentemente, um ânion [5], conforme ilustra a Figura 3.

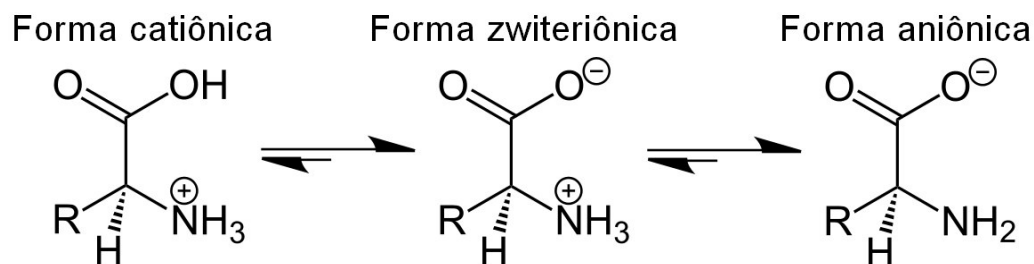


Figura 3 - Formas adquiridas pelos aminoácidos quando o grupo R for neutro.

Fonte: Adaptado da ref. [2]

1.2 ALANINA

A alanina (Figura 4) é um dos mais comuns entre os vinte aminoácidos presentes nas proteínas, sendo o mais simples entre os quirais, e possui como radical um grupo metil (-CH₃) [1,6-8]. A alanina pode existir em duas formas isoméricas, L-alanina e D-alanina; embora a forma predominante na natureza seja L-alanina, a D-alanina encontra-se presente na parede celular de algumas bactérias [1]. A estrutura cristalina da L-alanina foi estudada pela primeira vez por Bernal (1931), e depois por Simpson e Marsh (1966). Sua estrutura cristalina foi refinada por Lehmann *et al.* (1972), e em seguida por Destro *et al.* (1988) [1,9-11].

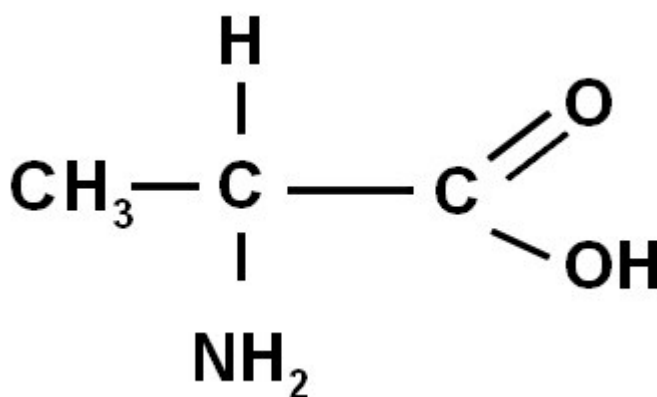


Figura 4 - Estrutura da alanina

O cristal de L-alanina tem estrutura ortorrômbica com quatro moléculas por célula unitária (Z=4), grupo espacial P2₁2₁2₁ (D₂⁴) e parâmetros de célula unitária: a = 6,032, b = 12,343 e c = 5,784 Å [7,12].

A molécula de alanina é encontrada no cristal na forma zwitteriônica CH₃CH(NH₃⁺)COO⁻ e todos os três átomos de hidrogênio do grupo amina formam ligações de hidrogênio com três moléculas de alanina vizinhas e mais próximas. As ligações de hidrogênio são importantes para manter a estrutura cristalina dos aminoácidos [13].

A alanina pertence ao grupo dos aminoácidos não-essenciais aos seres humanos, sendo um dos mais empregados na construção de proteínas [1]. Ela é um aminoácido glicogênico, ou seja, se converte em glicose no fígado, e é uma importante fonte de energia para os músculos, cérebro e sistema nervoso central. Além disso, auxilia na produção de anticorpos do sistema imunológico, podendo ser encontrada em abundância no sangue [14-17].

A carga total da L-alanina pode mudar em função do pH da solução, como pode ser visto na Figura 5. Com valores de pH inferiores a 6,02, a alanina possui carga total positiva. Em $\text{pH} = 6,02$, ela possui carga total nula (forma zwitteriônica) e, em pH acima de 6,02, ela apresenta carga total negativa. Essas informações são importantes quando se pretende complexar a alanina com íons metálicos, uma vez que para atuar como ligante bidentado, ela precisa estar na forma aniônica [5].

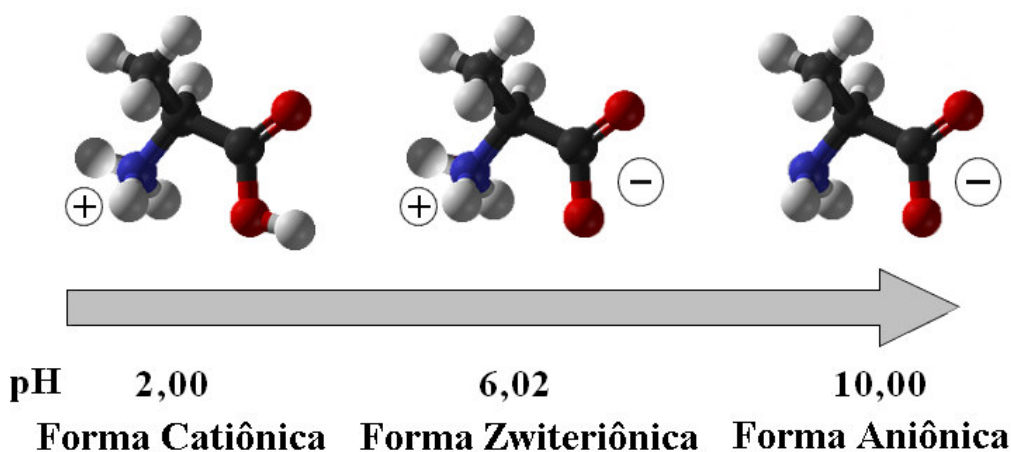


Figura 5 - Estrutura molecular da L-alanina em sua forma catiônica, zwitteriônica e aniônica.

1.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação são formados por uma espécie central ligada a íons ou moléculas, que são denominados ligantes. A espécie central pode ser um cátion, um ânion ou um átomo neutro [18]. A carga elétrica desses compostos depende da carga do átomo central e dos íons e moléculas que o cercam [2]. Os compostos de coordenação são formados, em geral, por metais de transição, porém podem ser formados também por metais típicos e por ametais.

A formação de um complexo pode ser vista como uma reação ácido/base de Lewis, em que os ligantes são doadores de pares de elétrons e a espécie central é a receptora. Dessa forma, os ligantes são bases de Lewis e a espécie central é um ácido de Lewis [18]. Assim, a

união entre um íon metálico e um ligante pode ser entendida como fruto do compartilhamento do par de elétrons isolado do ligante. Quando o complexo é formado, os ligantes ficam coordenados pelo metal [2]. O número de coordenação de um íon metálico em um complexo é definido como o número de ligantes ou de átomos doadores aos quais o metal se encontra ligado, como mostra a Figura 6.

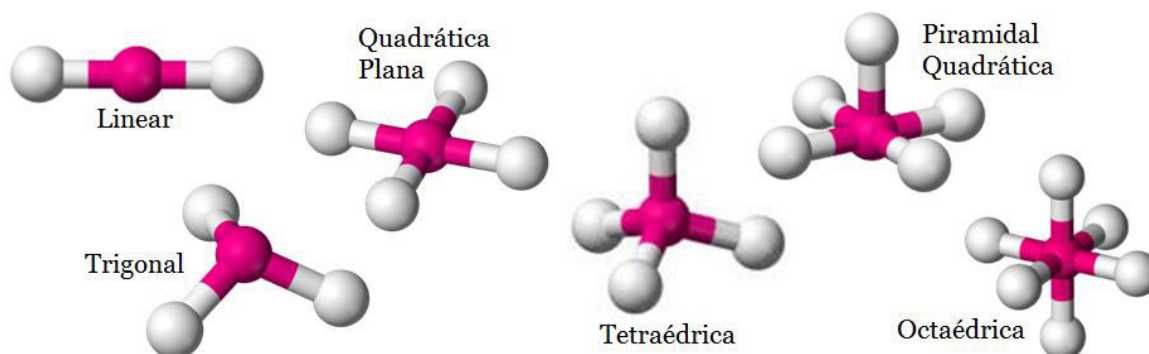


Figura 6 - Estruturas idealizadas para os números de coordenação de 2 a 6.

1.4 COMPLEXOS DE AMINOÁCIDOS COM ÍONS METÁLICOS

Os aminoácidos são primordiais em organismos biológicos, e complexam facilmente com os íons da primeira série de transição da tabela periódica, tal como o Níquel (II) [19]. Eles apresentam grande afinidade para formar complexos de coordenação com o grupo amina e com o grupo carboxílico [20]. Os metais ligados aos aminoácidos são essenciais para a função catalítica de determinadas enzimas [21], e os complexos formados pelos cátions metálicos e as espécies orgânicas são incorporados em muitas estruturas bioquímicas, como citocromos de membranas mitocondriais, hemoglobina, e clorofila [22]. Portanto, o conhecimento da estrutura desses complexos é de fundamental importância por servir de modelo para o entendimento das interações metal-proteína [20,22,23].

A maioria dos cátions metálicos presentes nos organismos vivos interage com as proteínas, assim, o entendimento dos sítios de ligação dos compostos formados por metal-proteína tem despertado o interesse de pesquisadores [19-22,24-26]. Por isso, muitos trabalhos têm buscado explicar as interações dos metais de transição com as proteínas. Esse conhecimento pode contribuir com o entendimento de algumas doenças degenerativas, como, por exemplo, o mal de Parkinson, Alzheimer ou Creutzfeldt-Jacob [20,27].

Os complexos de L-alanina com o Ni (II) foram publicados pela primeira vez por Demaret e Mercier (1983), e denominado *Diaqua-Bis(L-alaninato)-Nickel Dihydrate* [24]. Esse composto foi refinado por Teoh *et al.* (1987), apresentando o grupo espacial Cc [25].

O composto denominado *Diaqua-Bis(DL-alaninato)-Nickel Dihydrate* foi estudado por Kamwaya e Teoh (1985) e apresentou estrutura triclínica (grupo espacial P-1) [1] e também por Mostad e Natarajan (1987) com estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pna2_1$ [26].

A L-alanina complexada com Níquel voltou a ter sua estrutura investigada duas décadas depois. Khatib *et al.* (2009) relataram que o cristal *[Bis(L-Alaninato)Diaqua] Nickel(II) Dihydrate* apresenta simetria monoclínica com grupo espacial C2 [22].

1.5 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O crescimento de cristais envolve basicamente dois mecanismos fundamentais: nucleação e crescimento [28]. A nucleação ocorre quando uma certa quantidade de átomos ou moléculas se agrega numa solução supersaturada instável (ou fase mãe), ocorrendo, dessa forma, uma mudança na energia livre do sistema com uma posterior formação de aglomerados sólidos numa nova fase estável. Se esses aglomerados, também denominados núcleos ou centro de cristalização, adquirem uma disposição ordenada, eles crescerão de forma regular em três dimensões e formarão uma rede cristalina, e o resultado é o cristal macroscópico [5].

O processo de cristalização possibilita a obtenção de cristais formados a partir de solutos presentes em uma solução, e depende da concentração dos solutos na solução. A concentração de saturação é a maior concentração do soluto que pode ser totalmente dissolvido em um determinado solvente, sendo essa a condição de equilíbrio. De acordo com a concentração dos solutos, as soluções com concentração inferior à concentração de saturação são denominadas subsaturadas; soluções com concentração semelhante a saturação ou a solubilidade são chamadas de saturada; e supersaturada são as soluções com concentração superior à saturação [29].

Uma maneira de obter uma solução supersaturada sem a formação de sólido seria reduzir lentamente a temperatura de uma solução saturada. Dessa forma, a solução supersaturada obtida seria instável e uma simples agitação poderia ocasionar o aparecimento da fase sólida. A região da supersaturação que ainda é possível obter uma solução sem a formação de sólido, mesmo que instável, é denominada região metaestável. Nas soluções cuja

concentração atinge o limite da região metaestável pode ocorrer a formação da fase sólida [28].

Embora o método mais comum para se alcançar a supersaturação e induzir a cristalização seja através da mudança de temperatura (resfriamento), existem outros métodos para se atingir a supersaturação: evaporação do solvente, reação química e alteração da composição do solvente [30].

A concentração de saturação é uma função da temperatura, conforme ilustra a Figura 7.

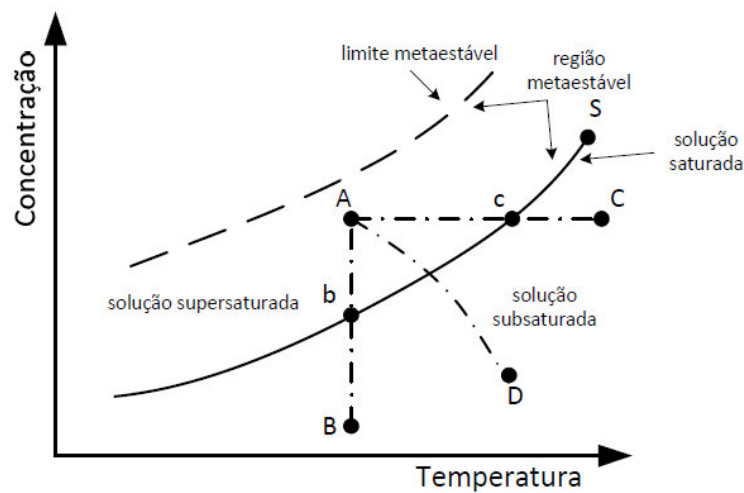


Figura 7 - Curva de solubilidade
Fonte: Ref. [31]

A nucleação pode ser de dois tipos: primária e secundária, sendo a primeira dividida em homogênea e heterogênea [32], conforme esquema da Figura 8.

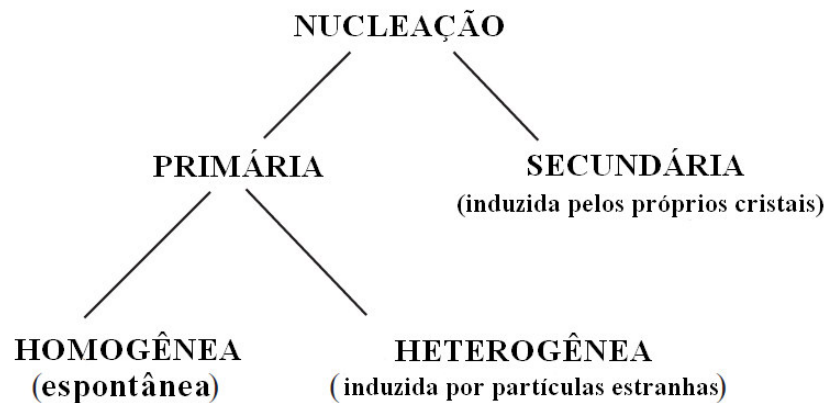


Figura 8 - Tipos de nucleação
Fonte: Ref. [35]

Na nucleação homogênea, a partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema, pois não existem sítios preferenciais para a nucleação [33]. Já a nucleação heterogênea corresponde ao processo no qual a probabilidade de ocorrer a nucleação é mais alta em torno de sítios favoráveis (substratos) que em outras partes do sistema [34]. Os sítios favoráveis podem ser superfícies, contornos de grão, partículas de impurezas, e são chamados de agentes nucleadores. A nucleação secundária é induzida pela presença de partículas ou superfícies do material a ser cristalizado.

Durante o crescimento, os núcleos aumentam em tamanho, o que resulta no desaparecimento de parte ou de toda a fase original [36]. A taxa de crescimento de uma superfície é determinada pela combinação de fatores estruturais relacionados, como ligações intermoleculares; e fatores externos como a supersaturação, temperatura, solvente, concentração de impureza e pela concentração de defeitos como deslocamentos, etc. Por exemplo, algumas impurezas chegam a suprimir inteiramente o crescimento do cristal; algumas podem favorecer o crescimento, enquanto outras podem exercer um efeito altamente seletivo, agindo apenas em certas faces cristalográficas e modificando assim o hábito de crescimento do cristal [35].

A estratégia mais adequada para a produção de um cristal depende do tamanho necessário, a pureza e a capacidade de controlar sua estrutura defeito (ou por eliminação, neutralização ou incorporação). Requisitos como hábito de crescimento, tamanho e forma são questões muito importantes na determinação da metodologia, uma vez que esses fatores possuem um grande impacto sobre várias áreas tecnológicas [37].

1.6 OBJETIVOS

Neste trabalho são apresentados os resultados da estabilidade estrutural e térmica do complexo de Bis(L-alaninato) de Níquel(II) di-hidratado em experimentos a altas temperaturas, por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia Raman. Embora existam muitos trabalhos relacionados a complexos metálicos formados por aminoácidos, não foram encontrados, até o momento, estudos estruturais do Bis(L-alaninato) de Níquel(II) di-hidratado em função da temperatura, o que motivou a realização deste trabalho. De agora em diante, o cristal em estudo será citado apenas como L-alaninato de Níquel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica das três técnicas mais difundidas da Análise Térmica: Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Também serão apresentados o fenômeno de Difração de Raios-X, Método de Rietveld, e Espectroscopia Raman.

2.1 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica (AT) pode ser definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [38].

Algumas vantagens da AT diante de outros métodos analíticos são apresentadas a seguir: a amostra pode ser estudada ao longo de um amplo intervalo de temperatura utilizando diferentes programas de temperatura; quase qualquer forma física da amostra (sólido, líquido ou gel) pode ser acomodada utilizando uma variedade de recipientes; uma pequena quantidade de amostra é necessária [38].

A Figura 9 apresenta, de forma resumida, as técnicas de AT difundidas e suas aplicações. As técnicas mais amplamente difundidas e que serão utilizadas neste trabalho são TG, DTA e DSC.

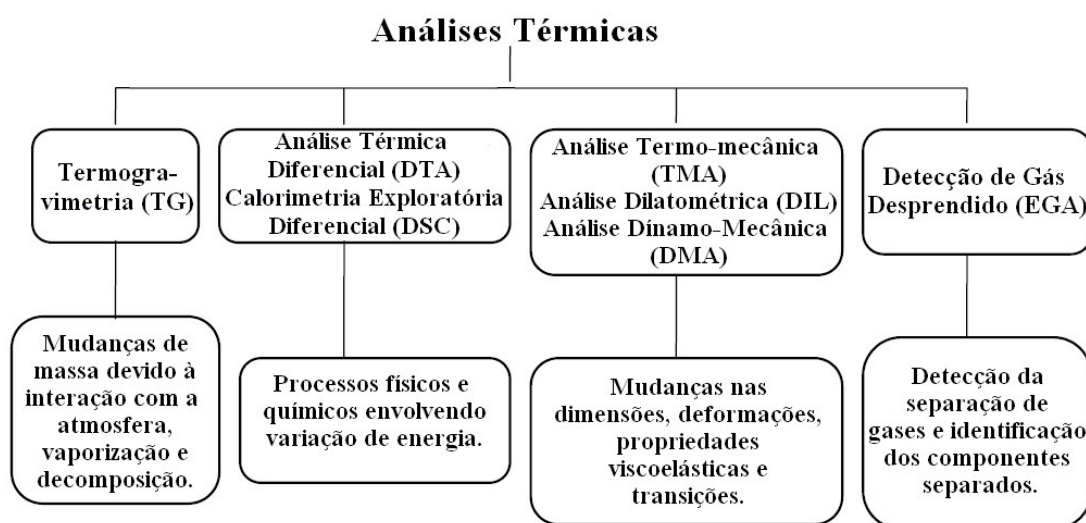


Figura 9 - Principais técnicas termoanalíticas

2.1.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é uma técnica em que a variação da massa de uma substância é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada [39].

TG é utilizada para caracterizar a decomposição térmica e estabilidade de materiais sob uma variedade de condições e para examinar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra. As características de alteração em massa de um material são bastante dependentes das condições experimentais empregadas [40].

Alguns fatores que podem afetar as medidas de TG e, conseqüentemente as características da curva registrada são: razão de aquecimento do forno; quantidade de amostra; atmosfera do forno; tamanho das partículas e calor de reação; sensibilidade da balança do forno; e natureza da amostra [38].

As principais aplicações da análise termogravimétrica são descritas abaixo [38]:

- 1- Estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais;
- 2- Estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura;
- 3- Estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.

2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica em que a diferença de temperatura entre a substância e um material de referência é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura controlada [41].

As transformações experimentadas pela amostra podem ocorrer com liberação ou consumo de calor, enquanto que a referência permanece inalterada. Em consequência, a temperatura da amostra em relação à referência pode apresentar-se maior ou menor, o que caracteriza respectivamente, um fenômeno endotérmico ou exotérmico, gerando picos DTA dessas transformações [42].

As formas das curvas DTA de uma mesma amostra, obtidas em aparelhos diferentes, podem apresentar diferenças mais ou menos acentuadas entre si, devido aos fatores abaixo [38]:

- 1- **Razão de aquecimento do forno:** o aumento da razão de aquecimento provoca um deslocamento dos picos para valores mais altos de temperatura, as alturas e áreas dos picos aumentam e o tempo de reação diminui.
- 2- **Localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais:** fatores como temperatura operacional máxima, reatividade química dos metais dos termopares com a amostra e a resposta do termopar devem ser levados em consideração na escolha do termopar.
- 3- **Natureza da substância inerte, utilizada como referência:** a diferença de temperatura entre a amostra e a referência depende da condutividade térmica, de capacidade térmica e da densidade dos dois materiais.
- 4- **Compactação da amostra:** a maior ou menor compactação da amostra e da referência pode afetar o aspecto da curva DTA, pois modifica a transferência de calor da parede das cavidades para as junções dos termopares, bem como no caso de reações de decomposição, interfere no fluxo de gases de dentro para fora da amostra e vice versa.
- 5- **Influência da atmosfera do forno:** como grande parte das reações estudadas pela DTA envolvem perdas de massa, o efeito da atmosfera circundante assume grande importância na definição dos picos.
- 6- **Tamanho de partículas da amostra e seu grau de cristalinidade:** a trituração da amostra provoca uma diminuição na intensidade das reações, pois ao se triturar a amostra, provoca-se um aumento de sua energia de superfície, de modo que as reações passam a ocorrer em temperaturas mais baixas.

O principal uso do DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico ou exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem. Essas informações, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem esse método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase [43].

2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto

a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [38].

As mudanças de energia permitem ao usuário encontrar e medir as transições que ocorrem na amostra quantitativamente, e observar a temperatura onde elas ocorrem, e assim caracterizar um material para processos de fusão, medição de transição vítrea e uma série de outros eventos térmicos mais complexos [39].

Com essa técnica, é possível acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, sublimação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, capazes de causar variações de calor [38].

As principais vantagens da técnica DSC sobre a calorimetria clássica são [38]:

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

2.1.3.1 DSC de fluxo de calor

Este instrumento possui uma grande similaridade com o DTA, pois apenas um forno é utilizado. A amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal [44] e aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base (geralmente platina). Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento de temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença da capacidade térmica entre a amostra e a referência [45]. O registro da curva de DSC é expresso em termos de fluxo de calor - miliwatts (mW) versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), ou tempo em minutos.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Difração é uma interferência sofrida pelas ondas ao passarem por um orifício ou contornarem um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda [46].

Após a descoberta dos raios-X em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, Max von Laue, após discussões com P. P. Ewald, percebeu-se que os cristais podem agir como redes de difração de raios-X. Um experimento foi criado por W. Friedrich e P. Knipping, que de fato demonstrou a validade da hipótese de Von Laue. No ano de 1912, Von Laue desenvolveu a teoria para explicar a difração de raios-X [47].

A difração de raios-X representa o fenômeno de interação entre um feixe incidente de raios-X e os elétrons dos átomos componentes de um material, sendo posteriormente detectados os fótons difratados, que constituem o feixe difratado. O alvo principal da difração de raios-X de cristais é conhecer a condição particular em que os raios-X espalhados dos átomos e os raios-X incidentes estão completamente em fase e reforçam um ao outro para produzindo um feixe de difração detectável [48].

2.2.1 Lei de Bragg

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X vão depender da diferença de caminho percorrida por esses raios e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos). A fim de facilitar a compreensão da lei de Bragg, a Figura 10 é apresentada a seguir:

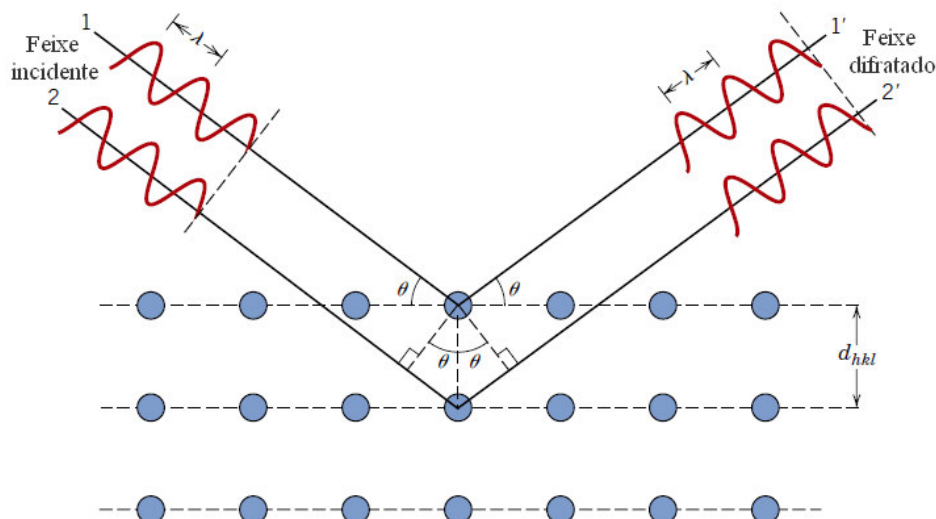


Figura 10 - Representação do fenômeno de difração de Raios-X - Lei de Bragg.
Fonte: Referência [36]

A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, como por exemplo, a simetria e grupo espacial que o cristal pertence, bem como os parâmetros de rede [49].

No caso das amostras policristalinas, a caracterização utilizada é a difração de raios-X de amostras policristalinas. Um feixe de raios-X incide sobre a amostra na forma de pó (considerando que a distribuição dos cristalitos é aleatória) e um feixe é difratado pelos cristalitos, que estão orientados de forma a difratar o feixe incidente. O feixe incidente forma um ângulo θ com os planos atômicos difratantes e 2θ com o detector, satisfazendo a lei de Bragg [50].

O resultado é o registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector fornecendo uma “impressão digital” da amostra. Por meio desse tipo de medida também é possível obter informações estruturais de grande importância para o estudo de materiais cristalinos [51].

2.2.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos sob a forma de pó [52]. O método Rietveld foi inicialmente aplicado para refinar os parâmetros estruturais com dados obtidos por difração de nêutrons [53,54] e posteriormente adaptado para a difração de raios-X [55-57]. Quando se conhece a estrutura cristalina de todas as fases presente no material, o método de Rietveld é hoje o mais indicado para a análise quantitativa. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado

como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases, e tem sido bastante utilizado na Ciência dos Materiais e suas áreas correlatas, como Geologia, Química, Física e Engenharias.

No método de Rietveld, o refinamento consiste em ajustar os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como: coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópicos e anisotrópicos) e o fator de ocupação. Esses parâmetros são refinados através do procedimento de *minimização da soma de quadrados* (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível do padrão de difração calculado com o experimental.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ; um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal; um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg; informações do instrumento [58].

A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração de pó, escrita como:

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

onde $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto e y_{ci} é a intensidade calculada para o i -ésimo ponto.

A expressão para calcular a intensidade para o i -ésimo ponto é dada por:

$$y_i = s \sum_K [L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A] + y_{bi} \quad (3)$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller (h, k, l) para uma reflexão de Bragg, L_K contém o fator de Lorentz, de polarização e o fator de multiplicidade do pico, Φ é a função perfil do pico, P_K é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura do K -ésima reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade do background no i -ésimo ponto.

O fator de estrutura F_K é dado pela equação:

$$F_K = \sum_n^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2\pi i (hX_n + kY_n + lZ_n)] \quad (4)$$

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

A função que melhor representa o perfil de uma reflexão depende do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil mais frequentemente utilizadas para difração de raios-X são apresentadas abaixo.

$$\text{Gaussiana:} \quad G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln(2)(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right] \quad (5)$$

$$\text{Lorentziana:} \quad L = \frac{2}{H\pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right]} \quad (6)$$

$$\text{Pearson VII:} \quad P = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m-1})^{1/2}}{\Gamma(m-0,5)H\sqrt{\pi}} \left[1 + 4 \left(2^{1/m-1} \right) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right]^{-m} \quad (7)$$

$$\text{Pseudo-Voigt:} \quad pV = \eta_p L + (1 - \eta_p) G \quad (8)$$

Onde $\Gamma(m)$ é a função gama, η_p é o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada, e H é a largura à meia altura (FWHM) dada por:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (9)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis.

Durante o refinamento de Rietveld, procura-se ajustar os parâmetros refináveis de forma a minimizar a função dada pela Equação 2, ou seja, até o “melhor ajuste” ser obtido. Para julgar se o refinamento está satisfatório e o momento da conclusão, temos alguns indicadores, chamados de fatores de confiança ou fatores-R.

$$\text{R-perfil:} \quad R_p = \frac{\sum |y_{\text{iobs}} - y_{\text{ical}}|}{\sum y_{\text{iobs}}} \quad (10)$$

$$\text{R-perfil ponderado:} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{ical}})^2}{\sum w_i y_{\text{iobs}}^2}} \quad (11)$$

$$\text{R-fator esperado: } R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{i\text{obs}}^2}} \quad (12)$$

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

$$\text{Goodness of Fit (GOF): } S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (13)$$

O critério numérico é importante para a avaliação quantitativa do fit, mas faz-se necessário também o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a diferença entre as intensidades observadas e calculadas. O *goodness-of-fit* (GOF) deve ser o mais próximo de 1,0 em um refinamento ideal, mas valores abaixo de 4,0 são aceitáveis.

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia em dispersão não-elástica de radiação de origem eletromagnética monocromática que interage com as moléculas [59]. No espalhamento Raman, a frequência dos fótons em luz monocromática muda sobre a interação com uma amostra. Os fótons da luz laser são absorvidos pela amostra e, em seguida, reemitidos. A frequência dos fótons reemitidos é deslocada para cima ou para baixo, em comparação com a frequência monocromática original, o que é chamado de efeito Raman, o qual pode ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes. Essa mudança fornece informações sobre as transições eletrônicas, de vibração ou de rotação em moléculas. Espectroscopia Raman pode ser utilizada para estudar amostras sólidas, líquidas e gasosas.

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e demonstrado experimentalmente em 1928 por C. V. Raman e K.S. Krishnan. Independente a esse trabalho, o fenômeno foi também reportado por Grigory Landsberg e Leonid Mandelstam na Rússia. O método foi esquecido por várias décadas, até que nos anos 60, a espectroscopia Raman experimentou um renascimento, quando os lasers foram inventados e começaram a ser usados como fontes de luz na espectroscopia [60,61]. A técnica ficou mundialmente conhecida como Raman.

Quando um fóton colide com a molécula, passando do estado fundamental para o estado virtual e, decai em seguida para um estado vibracional de energia, temos o que chamamos de espalhamento Raman Stokes. O fóton espalhado terá energia menor que a radiação incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula já em um estado excitado e a leva para uma energia bem mais alta, quando chega ao estado virtual, a molécula decai para o estado fundamental. O fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente.

No espalhamento Rayleigh as moléculas estão no estado de menor nível de energia, denominado estado fundamental. Quando essas moléculas sofrem colisão com o fóton de energia (que é a luz incidente) passa do estado fundamental para um estado virtual e volta em seguida para o estado fundamental e o fóton é espalhado sem alteração de energia. O espalhamento Rayleigh é denominado espalhamento elástico. Esse esquema é ilustrado na figura 11.

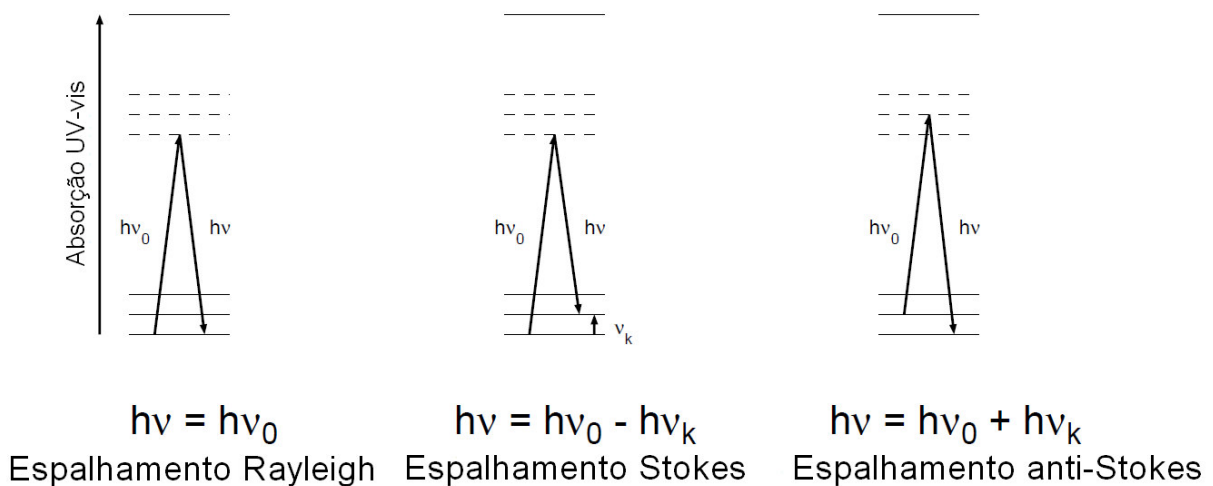


Figura 11 - Representação esquemática do efeito Raman

O efeito Raman envolve a interação do campo elétrico da radiação eletromagnética com a distribuição da nuvem eletrônica molecular. A radiação incidente induz um momento de dipolo $\mathbf{P}$ ao qual se relaciona com o campo elétrico pela equação:

$$\mathbf{P} = \alpha \times \mathbf{E} \quad (14)$$

em que α é o tensor polarizabilidade, que descreve a facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico da radiação incidente $\vec{E}$. O parâmetro que

determina o grau de espalhamento quando a radiação incide sobre a matéria é a polarizabilidade α .

A magnitude do momento de dipolo induzido é dada pela equação:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] \} \quad (15)$$

Todos os três termos desta equação representam espalhamento da radiação. O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $\nu_0 - \nu_V$ (espalhamento Raman Stokes) e $\nu_0 + \nu_V$ (espalhamento Raman anti-Stokes).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de síntese e caracterização dos cristais de L-alaninato de Níquel. Os experimentos foram realizados na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis do PPGCM da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Imperatriz e no Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.1 SÍNTESE DE CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL

O cristal de L-alaninato de Níquel foi obtido mediante a técnica de evaporação lenta do solvente. Para tanto, preparou-se uma solução saturada de L-alanina (0,2 mol/L) e Cloreto de Níquel hexahidratado (0,1 mol/L), utilizando água destilada como solvente. A solução de Hidróxido de Sódio (1,0 mol/L) foi adicionada a fim de ajustar o pH da solução em 8,0.

Posteriormente, a solução foi filtrada e deixada em repouso por oito semanas à temperatura ambiente (25 °C), e os cristais de L-alaninato de Níquel foram obtidos e coletados para posterior caracterização estrutural e térmica.

3.2 DADOS ESTRUTURAIS DO CRISTAL DE L-ALANINATO DE NÍQUEL

O cristal de L-alaninato de Níquel ($C_6H_{20}N_2NiO_8$) cristaliza-se na estrutura monoclinica, grupo espacial C2, com quatro moléculas ($Z = 4$) por célula unitária, volume $1261,6 \text{ \AA}^3$ e com os seguintes parâmetros de rede: $a = 20,162(4) \text{ \AA}$, $b = 6,5089(13) \text{ \AA}$ e $c = 9,6476(19) \text{ \AA}$, $\beta = 94,823(2)^\circ$ [22]. A Figura 12 apresenta o esquema de ligações que forma o cristal de L-alaninato de Níquel, a qual evidencia a presença de duas moléculas de alanina se ligando ao íon de Níquel (II) por meio de seus grupos carboxílicos e aminas. Completando a coordenação 6 do Níquel (II), existem duas moléculas de água ligando-se ao mesmo.

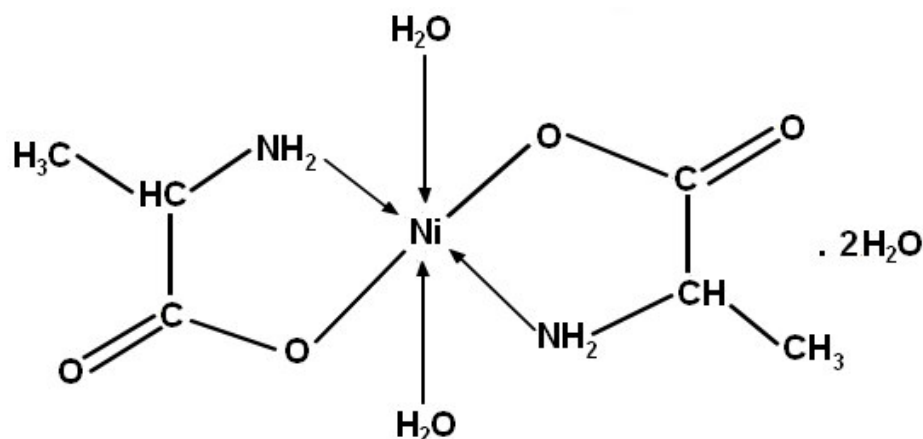


Figura 12 - Estrutura do cristal de L-alaninato de Níquel
Fonte: Referência [22]

As Figuras 13 e 14 correspondem à célula unitária do cristal de L-alaninato de Níquel na fase monoclinica, à temperatura ambiente. Como é possível notar, enquanto os átomos de Níquel têm multiplicidade quatro, todos os outros possuem multiplicidade oito, o que gera oito moléculas de alanina e quatro de $\text{Ni(II)(L-alanina)}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ por célula unitária.

Segundo Khatib *et al.* [22], a estrutura do composto cristalizado consiste de um $[\text{Ni(L-alaninato)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e duas moléculas de água. O íon Níquel (II) reside no centro de simetria do octaedro e está rodeado por dois átomos de oxigênio das duas moléculas de alanina, dois átomos de oxigênio das duas moléculas de água, e dois átomos de nitrogênio das mesmas duas moléculas de alanina. Os oxigênios carboxilato e os nitrogênios amino das duas moléculas de alanina definem as posições equatoriais, enquanto que os dois átomos de oxigênio das duas moléculas de água ocupam as axiais.

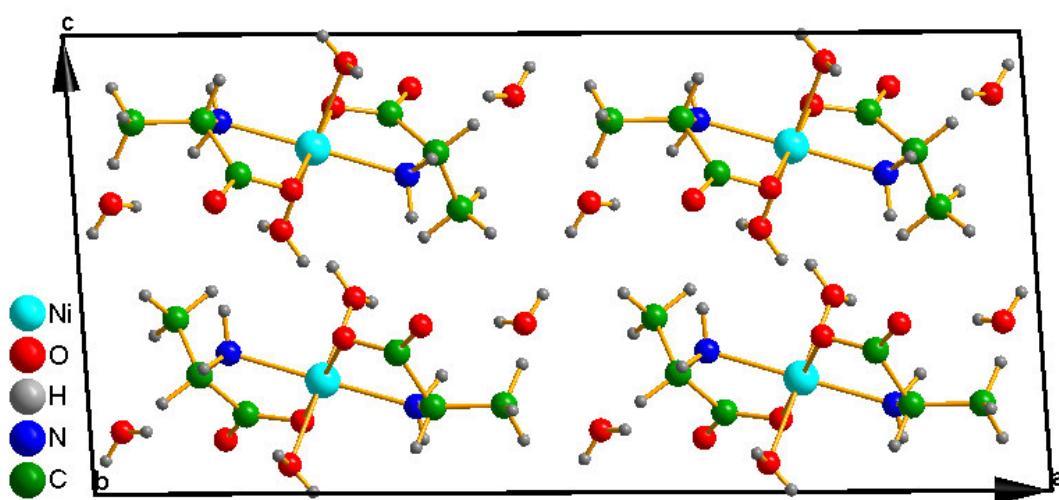


Figura 13 - Célula unitária (estrutura monoclinica) dos cristais de L-alaninato de Níquel, vista ao longo do plano [010]
Fonte: Referência [22]

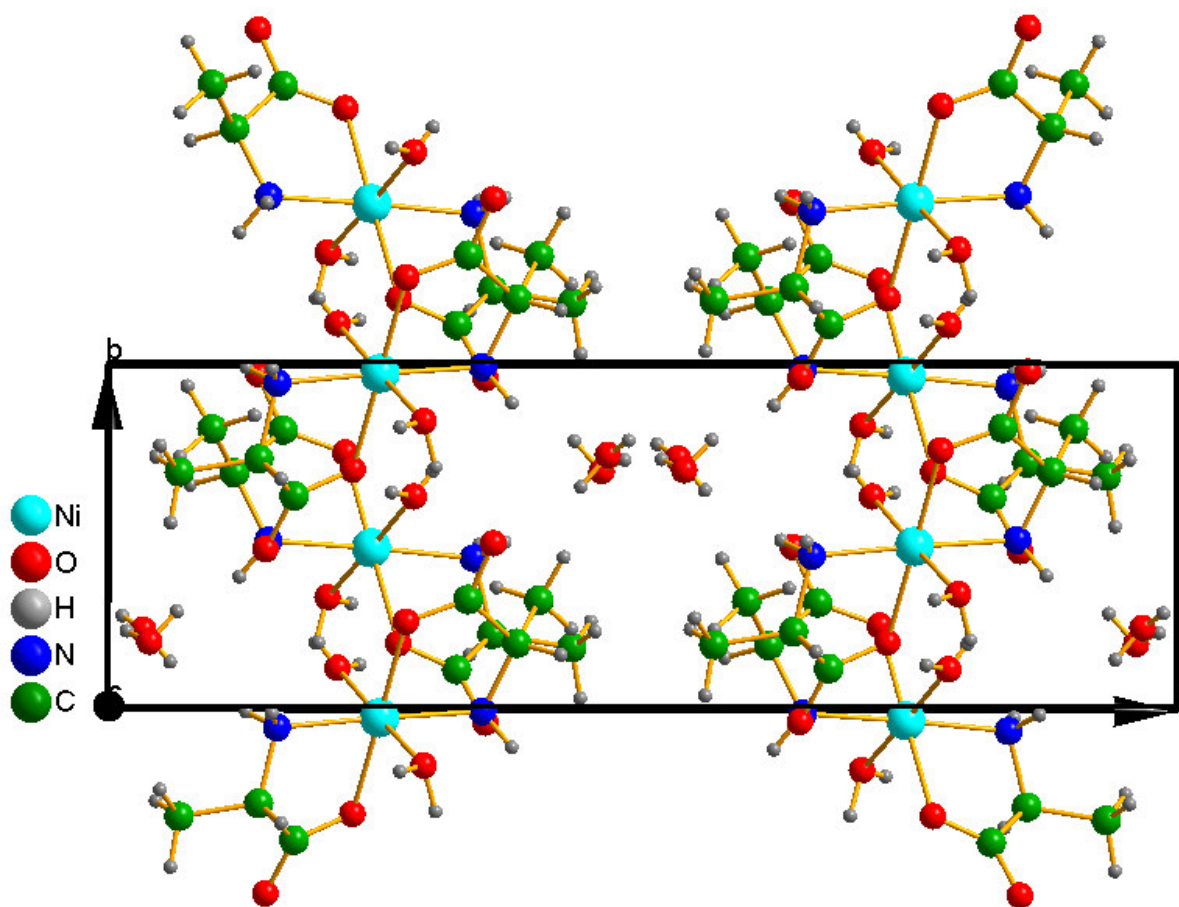


Figura 14 - Célula unitária (estrutura monoclinica) dos cristais de L-alaninato de Níquel, vista ao longo do plano [001]

Fonte: Referência [22]

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL

3.3.1 Caracterização por Difração de Raios-X

Com o objetivo de caracterizar os cristais obtidos em estudo, os dados de difração de raios-X em monocristais foram coletados em um difratômetro da marca Rigaku Miniflex II modelo 4053-A3, aplicando uma radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, tensão de 30 kV e corrente de 15 mA). O padrão de difração foi obtido no modo de varredura por passos, na região de $2\theta = 2^\circ\text{-}60^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ e com tempo de contagem de 2,0 seg/passos. O refinamento foi realizado a partir do padrão de difração em pó pelo método Rietveld, em associação com o programa de refinamento GSAS [62].

3.3.2 Caracterização por Análise Térmica

As curvas de TG/DTA simultâneas foram realizadas conjuntamente em um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60, utilizando um cadinho de α -alumina, nas seguintes condições de análise:

- Razão de aquecimento: 10°C/min;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Fluxo de gás: 100 mL/min;
- Faixa de temperatura: 25 a 500 °C.
- Massa da amostra de L-alaninato de Níquel: 5,805 mg

A curva DSC foi obtida em um equipamento DSC 60 da SHIMADZU calibrado com padrão de índio puro (99,99%). As condições de análise foram as seguintes:

- Razão de aquecimento: 5 °C/min;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Fluxo de gás: 100 mL/min;
- Faixa de temperatura: 25 a 300 °C;

As Figuras 15 e 16 mostram os equipamentos utilizados nos experimentos de TG/DTA e DSC na amostra de L-alaninato de Níquel.

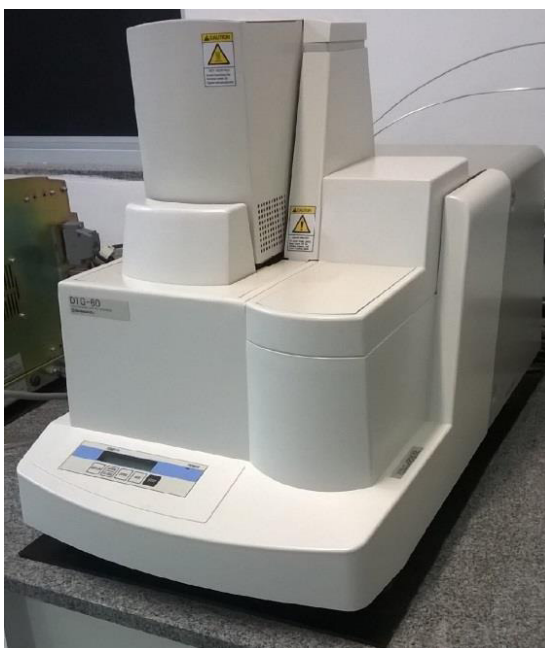


Figura 15 - Equipamento utilizado nos experimentos de análises térmicas: DTG 60 da SHIMADZU.



Figura 16 - Equipamento utilizado nos experimentos de análises térmicas: DSC 60 da SHIMADZU.

3.3.3 Difração de Raios-X em função da temperatura

As medidas de difração de Raios-X em função da temperatura foram realizadas no difratômetro da empresa PANalytical modelo Empyrean (Figura 17), utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), geometria de Bragg-Brentano e monocromador de grafite pirolítico, com passo angular de $0,02^\circ$, no intervalo angular de $5-45^\circ$ e tempo de aquisição de 2 segundos. As medidas em função da temperatura foram realizadas na câmara de temperatura Anton-Paar, modelo TTK 450 acoplada ao difratômetro de raios-X. As medidas de difração de raios-X em função da temperatura foram realizadas de 25 a 150°C .

A câmara de temperatura é um dispositivo para estudo de difração de raios-X em pó baseada na geometria de reflexão, que trabalha no intervalo de temperatura de -193°C a $+450^\circ\text{C}$. As amostras podem ser medidas em vácuo, ar ou gás inerte. Possui refrigeração a nitrogênio líquido para baixas temperaturas e aquecimento resistivo para altas temperaturas.



Figura 17 - Difratômetro de raios-X da PANalytical com câmara de baixa temperatura TTK 450 acoplada.

3.3.4 Medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas

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

Os espectros Raman em função da temperatura foram obtidos em um forno resistivo acoplado ao espectrômetro descrito acima. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura compreendido entre 25 e $185\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

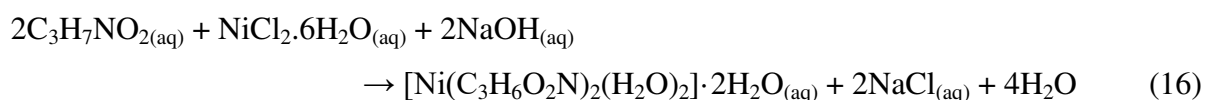
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da síntese e caracterização das amostras, e o estudo da estabilidade térmica do L-alaninato de Níquel, por difração de raios-X sob a forma de policristais, análise térmica e espectroscopia Raman.

4.1 SÍNTESE DE CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL

A molécula de L-alanina apresenta três locais de coordenação e pode atuar como ligante monodentado, bidentado ou tridentado [1]. O íon Níquel (II), em geral, apresenta coordenação 6, de modo que duas moléculas de L-alanina podem se ligar a ele, completando assim sua coordenação. Portanto, a proporção de 2 mols de L-alanina para 1 mol de Cloreto de Níquel Hexahidratado passa a ser a mais adequada. Porém, em se tratando do complexo em estudo, a molécula de L-alanina comporta-se como um ligante bidentado [22], no qual o grupo amina e o carboxílico das duas moléculas se ligarão ao Níquel (II), gerando quatro ligações. Então, moléculas de água ou átomos de oxigênio com ligação dupla do grupo carboxílico de uma molécula vizinha poderão se ligar ao Níquel (II) para completar a coordenação desejada 6.

Diante disso, foi preparada uma solução de L-alanina (0,2 mol/L). Adicionamos em seguida o cloreto de níquel (0,1 mol/L), respeitando assim a proporção 2:1. Essa solução apresentou um valor de pH de 4,1 e coloração verde devido à presença do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como a solução encontra-se em pH ácido, a molécula de L-alanina apresenta sua forma catiônica, o que não favorece sua ligação ao Níquel (II). Tal ligação será mais favorável quando a L-alanina manifestar sua forma zwitteriônica ou aniônica. Assim, o pH da solução final foi ajustado para 8,0 com NaOH (1,0 mol/L). Observou-se que a coloração da solução final foi alterada para azul.

A equação química para a formação do cristal é apresentada abaixo:



As soluções com pH 4,1 e pH 8,0 foram analisadas utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU UV/VIS/NIR/UV-3600 no intervalo de comprimento de onda de 180 a 3300 nm. Os espectros de absorção relacionam absorvância em função do comprimento de onda.

A absorvância é definida como:

$$A = \log \frac{1}{T} = \alpha l \quad (17)$$

na qual a transmitância é definida como a intensidade do feixe incidente pela intensidade do feixe transmitido pela amostra ($T = I_0/I$), α é o coeficiente de absorção óptica e l é a espessura da amostra [43]. Os espectros de absorção das soluções foram obtidos utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,5 cm.

A Figura 18 apresenta os espectros de absorção óptica das soluções.

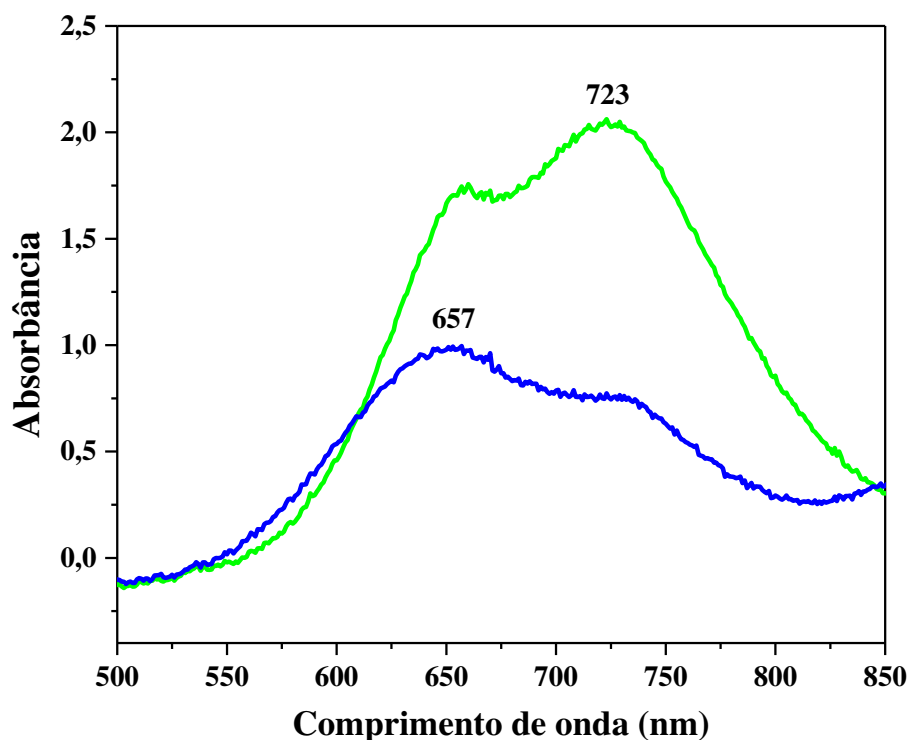


Figura 18 - Espectros de absorção óptica das soluções de L-alanina+NiCl₂.6H₂O (verde) e L-alanina+NiCl₂.6H₂O+NaOH (azul).

O Níquel é um metal de transição e forma complexos com 6 estados diferentes de oxidação que varia de -1 à +4. Na química do Níquel, o estado de oxidação que mais predomina é o (II), e as estruturas geométricas são distintas, sendo comum complexos quadrados planares e octaédricos [63]. Os complexos apresentam coloração específica

dependente do tipo de ligante. No caso da formação do complexo octaédrico $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a coloração é verde, essa coloração também é característica de outros sais hidratados de níquel. As cores dos complexos de metais de transição estão relacionadas à presença de elétrons *d* nos orbitais do metal [64].

Os espectros eletrônicos de íons e complexos de metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta, estes espectros de absorção informam sobre o comprimento de onda da luz absorvida, ou seja, o desdobramento do campo cristalino Δ_o . A posição da banda de absorção, o valor de Δ_o , e consequentemente a cor do complexo, variam em função dos ligantes a ele coordenados [63].

A solução de L-alanina e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solução verde) apresenta pH ácido, e com a adição da solução de NaOH, o pH torna-se básico e a cor da solução muda para azul. A solução básica favorece a complexação do Níquel com a L-alanina, e o Níquel que antes era ligado à água (ligante de campo fraco), agora se liga ao NH_2 que é ligante de campo forte.

A natureza do ligante é um fator que altera a magnitude do Δ_o e, consequentemente, a cor do complexo. O Níquel coordenado a um ligante de campo fraco absorve um comprimento de onda maior, por isso observa-se uma coloração mais fraca (verde). Quando o Níquel se encontra coordenado por um ligante de campo forte, o comprimento de onda absorvido é menor e a cor observada é mais forte (azul).

A Figura 19 mostra o cristal de L-alaninato de Níquel crescido após oito semanas, onde apresentou dimensões de 11,5 mm x 7,8 mm x 3,8 mm e coloração azul.

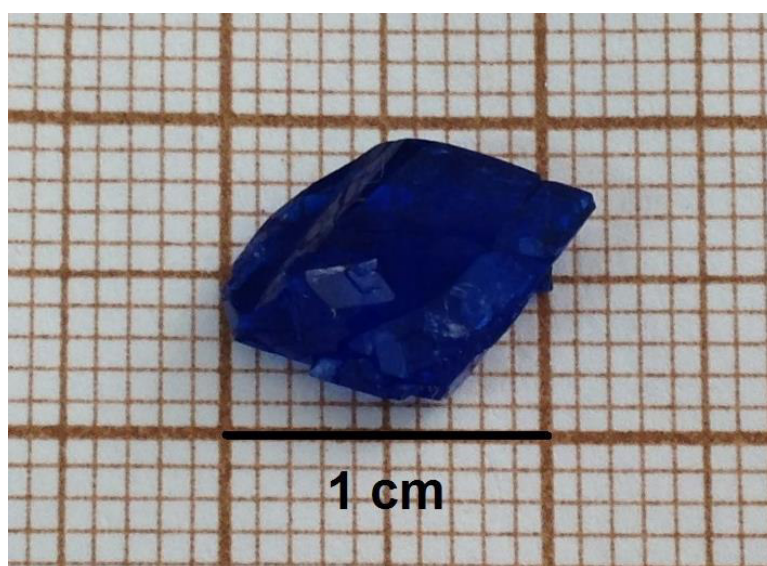


Figura 19 - Cristal de L-alaninato de Níquel sintetizado nesse estudo

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS DE L-ALANINATO DE NÍQUEL

4.2.1 Análises por DRX e Refinamento pelo Método de Rietveld

A estrutura dos cristais foi confirmada por meio de medidas de DRX. O Método de Rietveld foi aplicado para o padrão de difração dos cristais de L-alaninato de Níquel. A amostra de L-alaninato de Níquel se cristalizou na estrutura monoclinica com os parâmetros de rede, $a = 20,366(9) \text{ \AA}$, $b = 6,503(3) \text{ \AA}$, $c = 9,768(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93,063(3)^\circ$. A Figura 20 mostra o padrão de difração refinado pelo método de Rietveld, com as intensidades obtidas no difratômetro (Exp.), o ajuste das intensidades da curva teórica com a medida (Calc.), e a diferença entre ambas as intensidades ($I_{\text{Exp}} - I_{\text{Calc}}$).

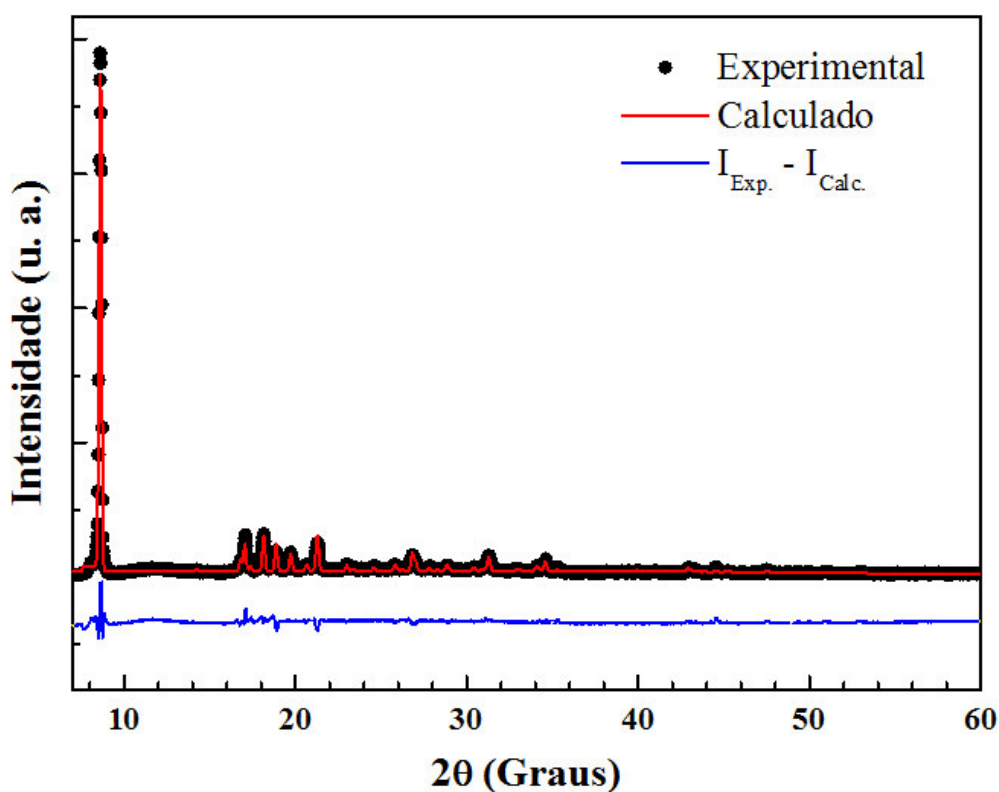


Figura 20 - Difratograma de Raios-X refinado pelo método de Rietveld à temperatura ambiente para os cristais de L-alaninato de Níquel. Rwp = 13,73%, Rp = 8,77%.

O difratograma foi ajustado a partir do refinamento da estrutura para o complexo até que a melhor concordância com o resultado experimental fosse obtida. As quantidades que estimaram a concordância entre as intensidades observadas e calculadas foram: Rwp = 13,73% e Rp = 8,77%, indicando a obtenção da fase monoclinica e a complexação dos

cristais. A estrutura do composto cristalizado consiste de um $[\text{Ni}(\text{L-alaninato})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e duas moléculas de água. Observa-se uma boa correlação entre os valores obtidos e aqueles apresentados na literatura. Esses resultados apresentam boa exatidão, tendo em vista que o valor obtido para o Rwp foi inferior a 15 %.

A Tabela 1 apresenta um comparativo dos parâmetros de rede e volume da célula obtidos após o refinamento da amostra com valores da literatura [22].

Tabela 1 - Dados cristalográficos do L-alaninato de Níquel

Fórmula Molecular	L-alaninato de Níquel $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NiO}_8$	
	Determinado a partir da DRX	Valores da literatura [22]
Parâmetros da célula unitária	$a = 20,366(9) \text{ \AA}$ $b = 6,503(3) \text{ \AA}$ $c = 9,768(3) \text{ \AA}$ $\beta = 93,063(3)^\circ$	$a = 20,162(4) \text{ \AA}$ $b = 6,5089(13) \text{ \AA}$ $c = 9,6476(19) \text{ \AA}$ $\beta = 94,823(2)^\circ$
Volume da célula	$1291,7(9) \text{ \AA}^3$	$1261,6(4) \text{ \AA}^3$
Sistema	Monoclínica ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)	Monoclínica ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)
Grupo espacial	C2	C2

4.2.2 Análises térmicas por TG/DTA simultâneas

Após a confirmação da fase cristalina desejada, a amostra de L-alaninato de Níquel foi caracterizada por TG/DTA simultâneos, utilizando-se uma quantidade de amostra de 5,805 mg, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de temperatura de 25 a 500°C , como mostra a Figura 21.

A partir da análise da curva TG, observa-se a presença de três eventos de perda de massa da amostra; o primeiro evento está compreendido entre 40 e 70°C , e corresponde à perda de massa de 5,14% (0,3 mg), relativo à perda de água de hidratação.

O segundo evento inicia-se em 75°C e termina em 130°C , e está relacionado com a perda de massa de 18,15% (1,06 mg). Sugere-se que o pico endotérmico correspondente à esta perda de massa foi observado em 117°C na curva do DTA e é relativo à água de cristalização.

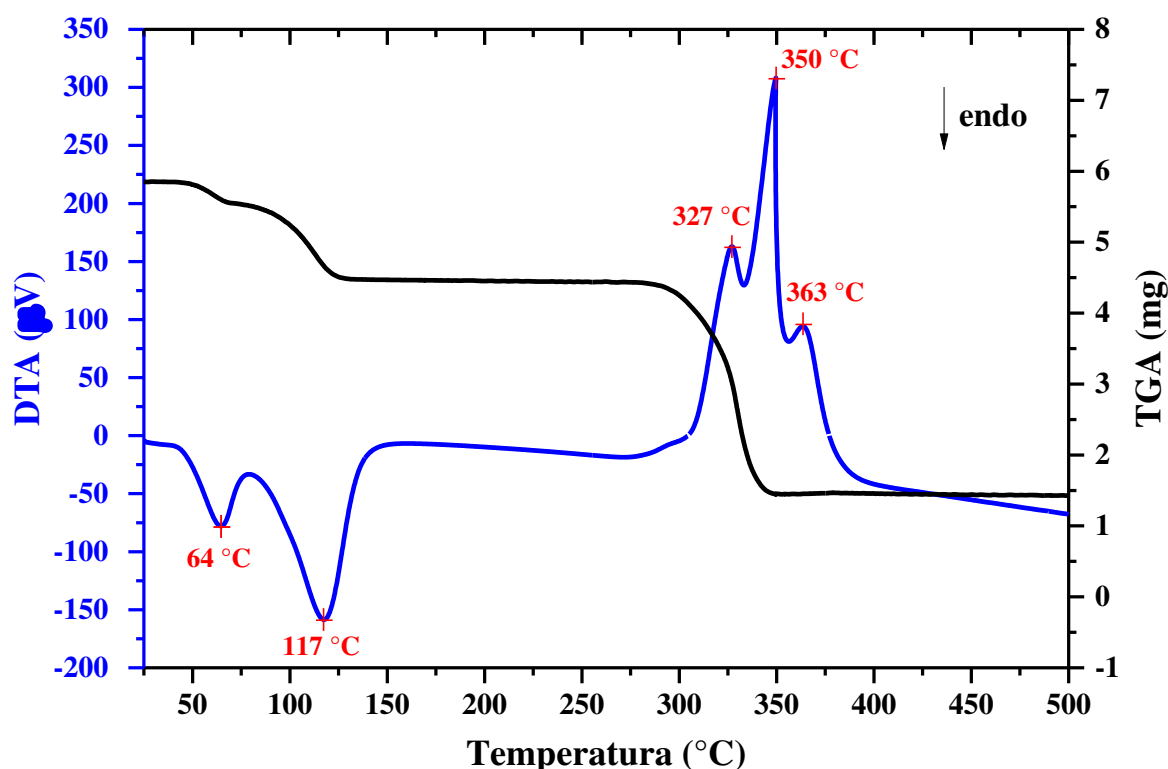


Figura 21 - Curva DTA/TGA do L-alaninato de Níquel.

O último evento de perda de massa está entre 285 e 350 °C, e corresponde à perda de massa de aproximadamente 51,54% (3,01 mg), estando associado à decomposição da amostra. Os picos exotérmicos observados em 327, 350 e 363 °C na curva DTA sugerem esta decomposição.

Como podemos ver, as duas perdas de massa, que iniciam em 40 °C e se encerram em 130 °C, equivalem a 23,29% da massa da amostra. Esse valor é aproximadamente igual à massa das dezesseis moléculas de água do cristal em estudo na célula unitária (23,48%), o que confirma a desidratação completa do cristal em 150 °C e, a partir desta temperatura, pode-se afirmar que se trata da forma anidra do cristal.

Na curva DSC para a amostra do L-alaninato de Níquel, mostrada na Figura 22, o primeiro pico endotérmico observado a 46 °C é atribuído à desidratação, em correspondência com a primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTA.

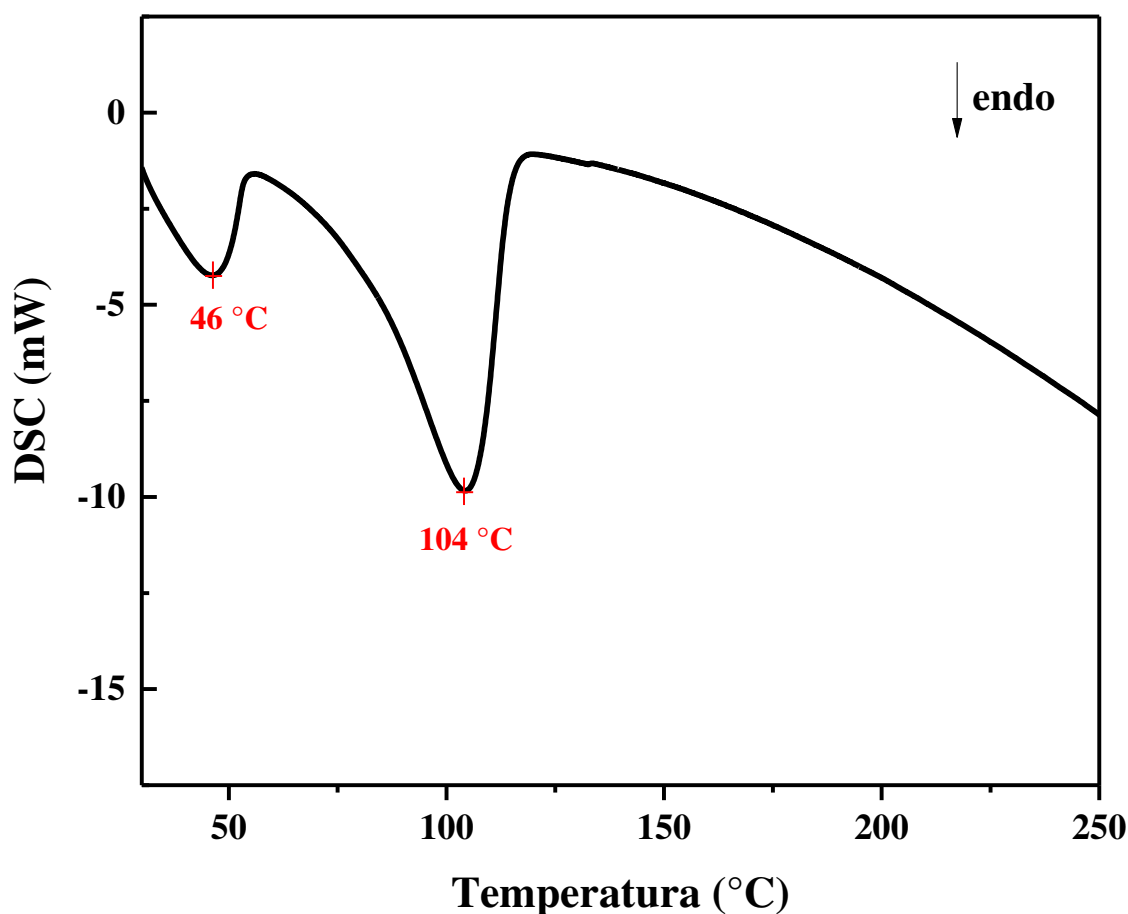


Figura 22 - Curva DSC do L-alaninato de Níquel.

O pico endotérmico no intervalo entre 90 e 110 °C não corresponde exatamente ao pico na curva DTA devido às condições experimentais de realização da medida, e indica a segunda perda de massa observada nas curvas TG/DTA. De acordo com a curva DSC, há um indício de transformação de fase na amostra nesse intervalo de temperatura devido à desidratação da amostra.

4.2.3 Difração de Raios-X em função da temperatura

Uma vez que os experimentos de análise térmica da amostra de L-alaninato de Níquel em função da temperatura apresentam indícios de transformação de fase pela desidratação, decidimos comprovar essa transformação de fase por difração de Raios-X.

A Figura 23 apresenta os padrões de difração de raios-X em diversas temperaturas. Em uma análise preliminar, com base apenas na observação dos difratogramas, podemos notar que, com o aumento da temperatura, há o desaparecimento de vários picos, com exceção do primeiro, que corresponde ao plano (200), de um pico em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ e de

outro em mais alto ângulo. Os padrões medidos até 55 °C exibem a fase monoclinica do L-alaninato de Níquel. A partir de 55 °C podemos observar alterações no padrão de difração medido, indicando o início da transformação de fase, que se completa em 120 °C.

Da análise realizada em 25 °C depois do aquecimento (indicada com um asterisco), observamos que o padrão é bem similar ao de 150 °C, indicando que a transformação de fase é irreversível, uma vez que o padrão de difração observado é diferente da medida realizada em temperatura ambiente. Essas transformações são atribuídas à perda das moléculas de água. Geralmente, transformações por perda de água ocorrem em menores temperaturas, pois as moléculas de água estão ligadas apenas por pontes de hidrogênio. Entretanto, nesse cristal duas moléculas de água fazem parte da coordenação do níquel, ou seja, estão mais fortemente ligadas e por isso é necessário mais energia para a sua perda da estrutura molecular. Esse fato foi confirmado por meio das análises térmicas realizadas e discutidas anteriormente.

As Figuras 24 e 25 mostram uma ampliação dos difratogramas nas duas região mais importantes para observarmos a transformação de fase. Na região de $2\theta = 7,5$ a 11° , observamos que os picos sofrem um deslocamento para mais alto ângulo, caracterizando uma diminuição da célula unitária e isso ocorre até a temperatura de aproximadamente 100 °C. Na região de $2\theta = 15$ a 45° , verificamos o aparecimento de uma fase amorfa, que é bem evidente nas medidas com mais alta temperatura.

Na Figura 24, em torno de 60 °C, observa-se o aparecimento de um ombro à direita do pico (200), que pode estar relacionada à perda das moléculas de água de hidratação pelos cristais. Dessa forma, observamos que a partir de 60 °C, o pico da fase hidratada diminui e ocorre o aparecimento do novo pico, caracterizando, portanto, uma transformação de fase. Em 95 °C surge um ombro à esquerda do novo pico, e em 120 °C, ocorre o desaparecimento do pico em mais alto ângulo, voltando a existir apenas o pico em aproximadamente $2\theta = 9^\circ$, onde dessa vez o cristal perde as duas moléculas de água que fazem parte da coordenação do níquel (água de cristalização). Evidenciamos assim, mais uma transformação de fase, onde podemos atribuir à forma anidra do L-alaninato de Níquel.

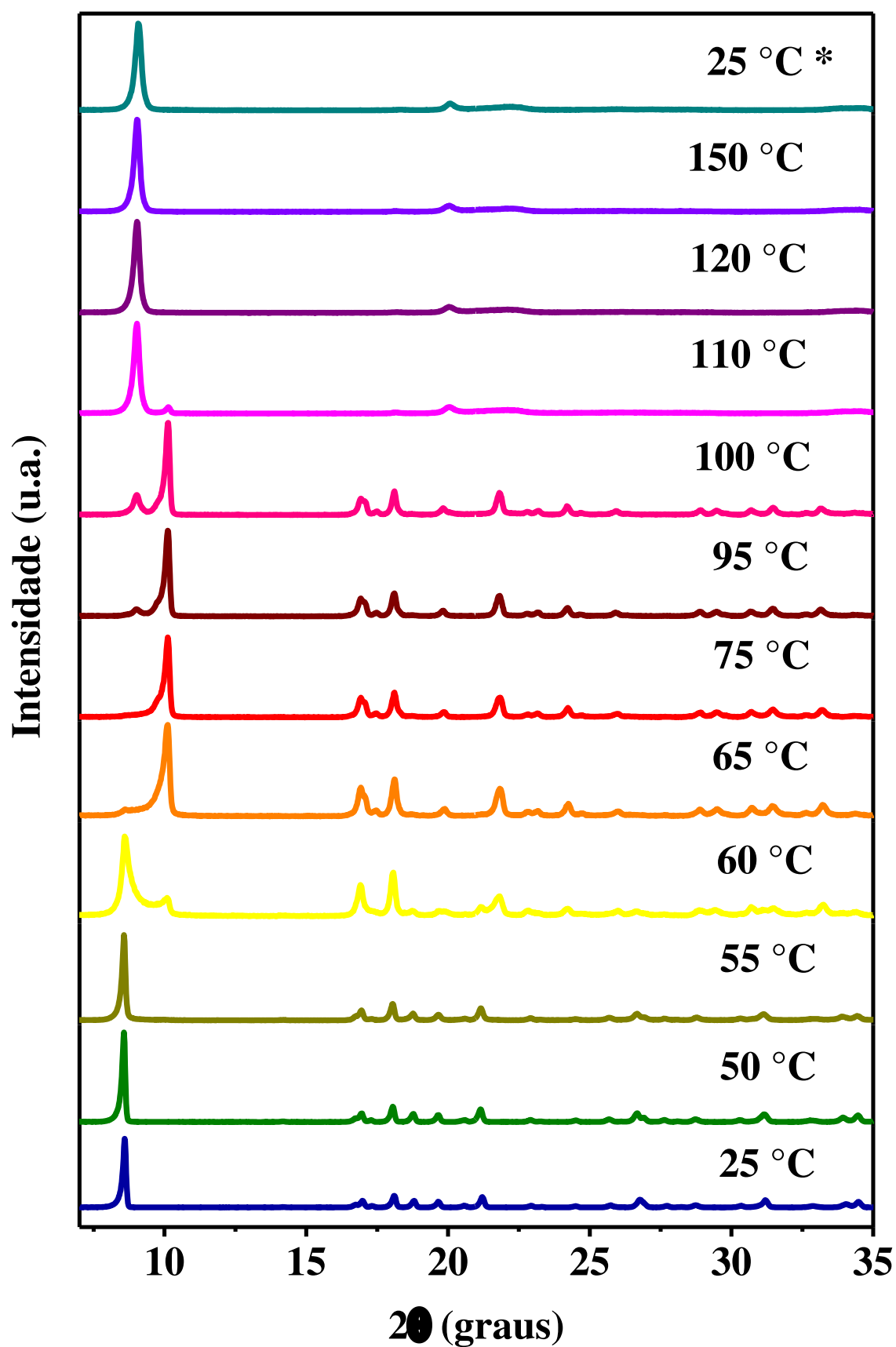


Figura 23 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel no intervalo de temperatura de 25 a 150 °C

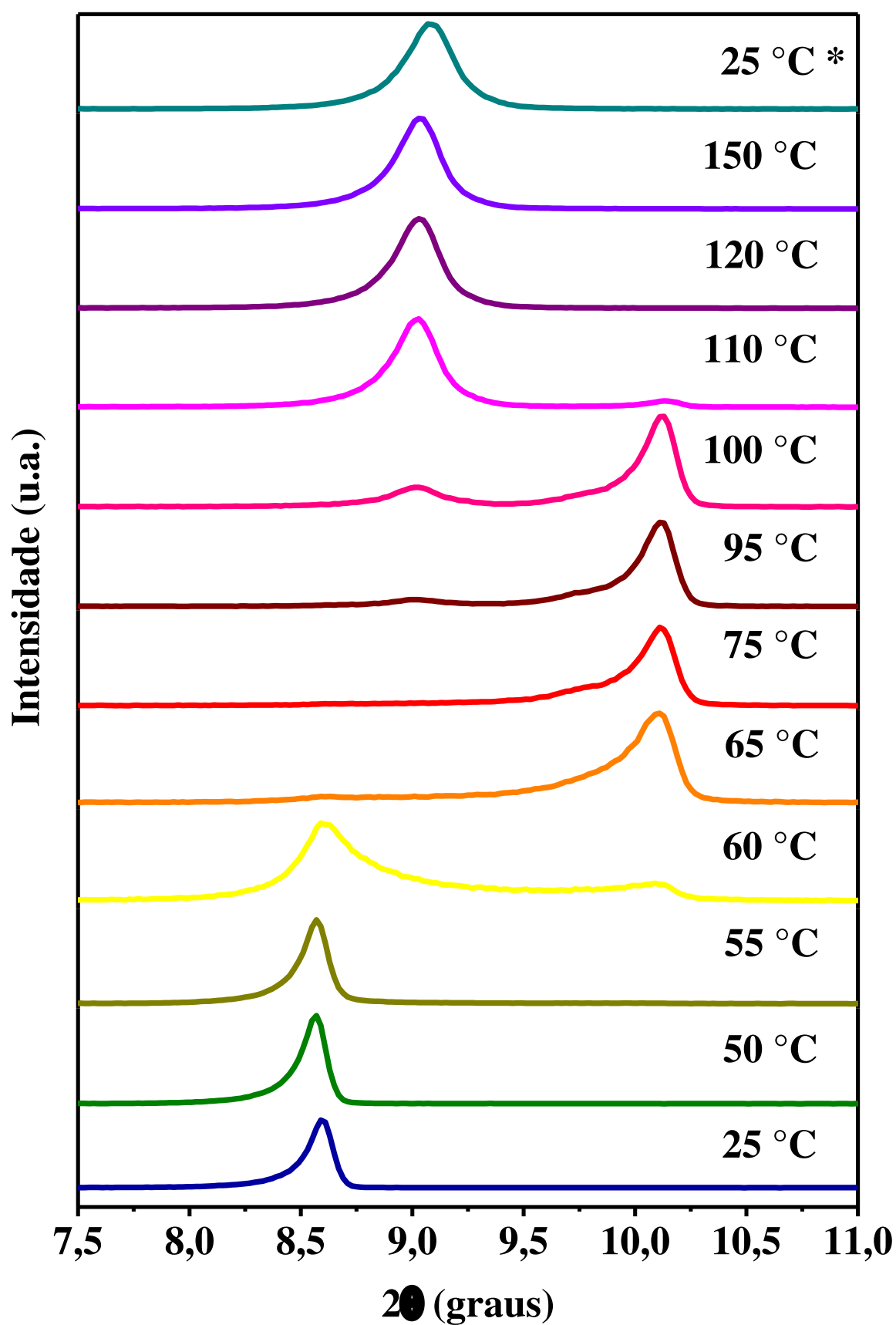


Figura 24 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel em função da temperatura no intervalo de $2\theta = 7,5^\circ$ a 11°

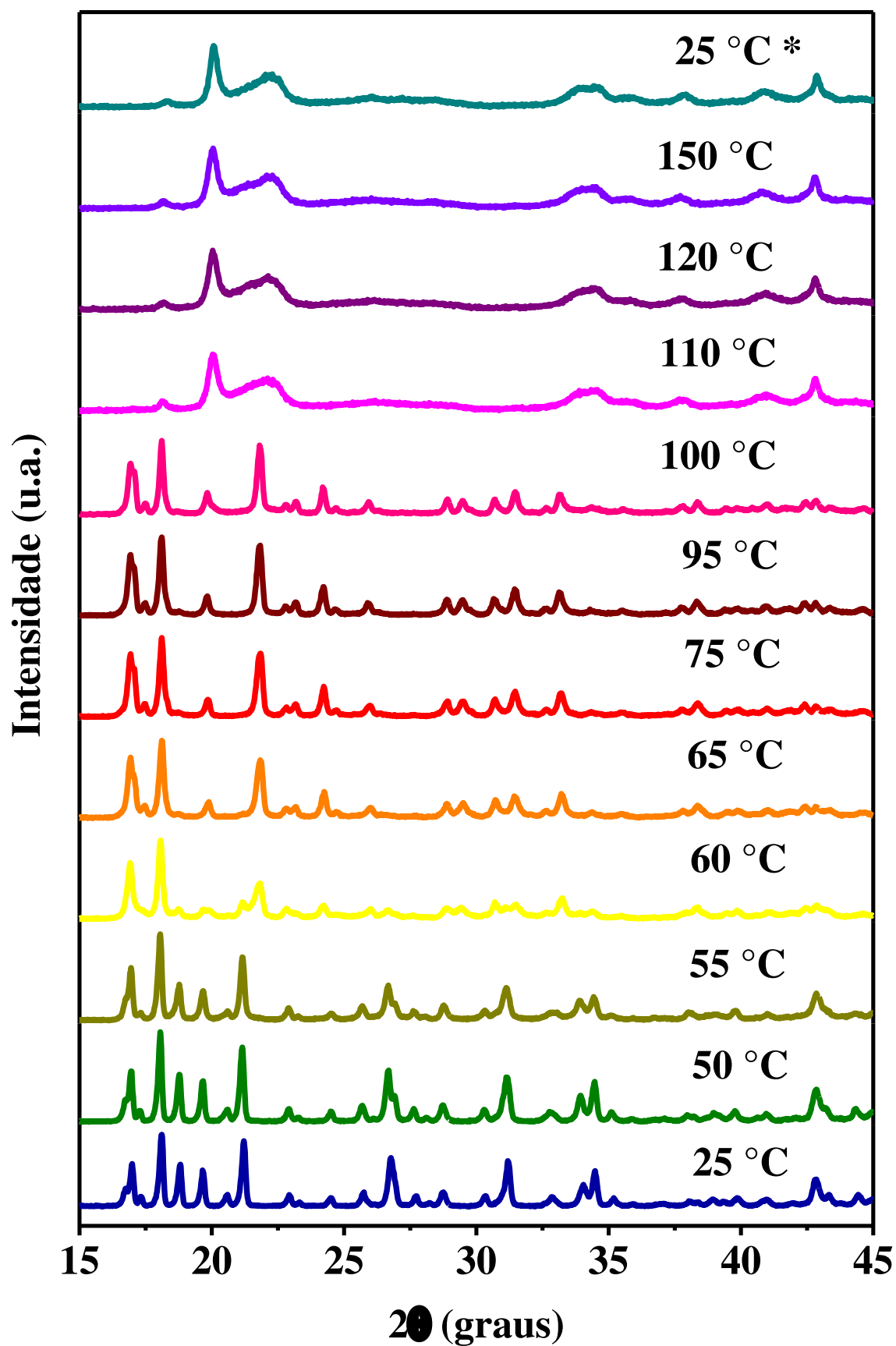


Figura 25 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel em função da temperatura no intervalo de $2\theta = 15^\circ$ a 45°

4.2.4 Difração de Raios-X com temperatura em função do tempo

A fim de verificar a estabilidade do cristal em relação ao tempo, foram realizados experimentos de Difração de Raios-X em função do tempo.

As medidas de difração de raios-X em função do tempo foram realizadas fixando a temperatura e variando o tempo de aquecimento da amostra. As temperaturas a serem fixadas foram baseadas nas mudanças sofridas nos difratogramas das análises em função da temperatura.

A Figura 26 apresenta os padrões de difração de raios-X nas temperaturas próximas às transformações de fase (55, 60, 65, 95 e 110 °C) com variação do tempo de aquecimento da amostra. Como o primeiro indício de transformação de fase – surgimento de um ombro à direita do pico (200) – acontece em 60 °C, fixamos a temperatura de 55 °C e repetimos a análise a cada uma hora de aquecimento. Verificamos então, que após 10h de aquecimento a 55 °C o padrão de difração é semelhante ao difratograma em 60°C, onde podemos afirmar que a amostra começa a perder água de hidratação e sofre a primeira transformação de fase. Ainda é possível observar que a amostra aquecida por 6h em 60 °C começa a sofrer a mudança no difratograma apresentada a 65 °C, ou seja, a inversão da intensidade dos picos característicos da mudança de fase. Após 9h de aquecimento da amostra na temperatura de 65 °C, verificamos que o difratograma se assemelha ao de 75 °C (em função da temperatura). Quando aquecemos a amostra por 15h consecutivas à 95 °C, o difratograma se aproxima ao obtido em 100 °C na medida em função apenas do aumento de temperatura. Em 110 °C (temperatura próxima à temperatura da fase anidra), aquecemos a amostra por 23h ininterruptas e conseguimos obter o difratograma da fase anidra. Portanto, é possível obter a desidratação total do L-alaninato de Níquel em 110 °C quando aquecido por mais de 20h, conforme Figura 27.

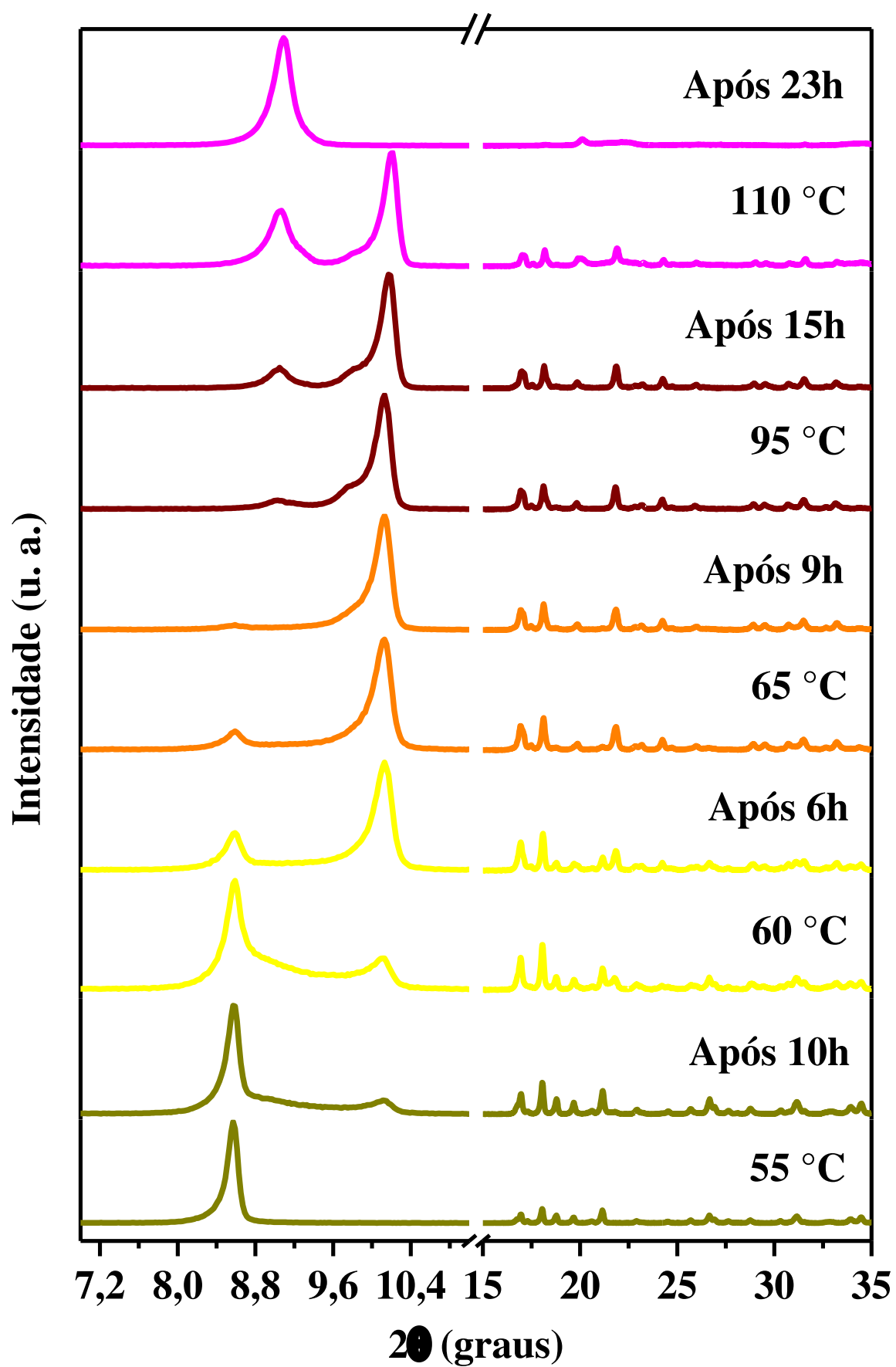


Figura 26 - Padrão de difração de raios-X do L-alaninato de Níquel com temperatura em função do tempo

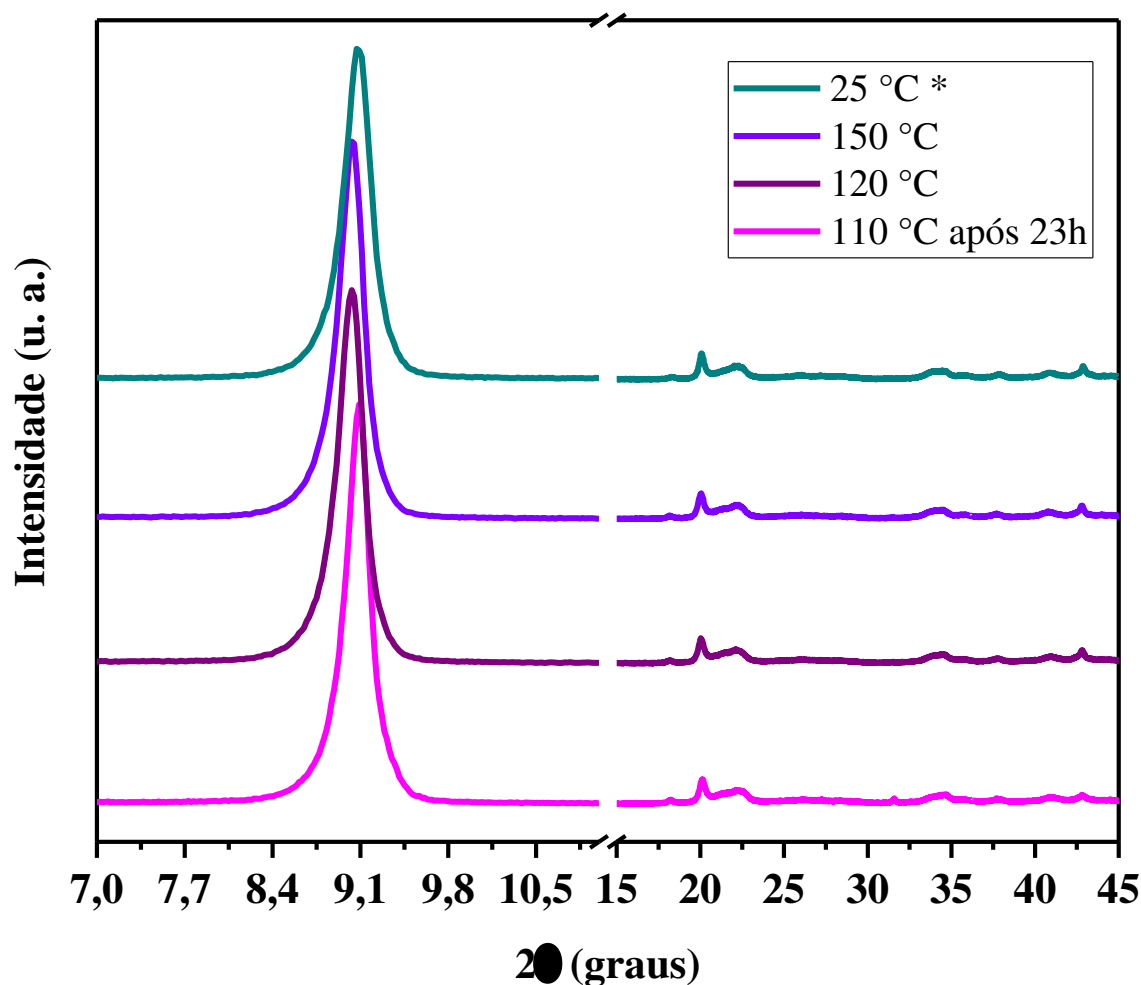


Figura 27 - Padrão de difração de raios-X da fase anidra do L-alaninato de Níquel em função da temperatura e do tempo

Para a análise da estabilidade térmica do L-alaninato de Níquel, os padrões de difração que apresentam estrutura monoclinica foram refinados pelo método de Rietveld, para então estudarmos a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura.

Nas Figuras 28 e 29, observamos que o efeito da dilatação é mais notável na variação dos parâmetros de rede **a** e **c**, enquanto que o parâmetro de rede **b** varia pouco. O volume da célula e os parâmetros de rede **a** e **c** aumentam conforme a temperatura aumenta. E o parâmetro **b** tem um comportamento contrário, diminuindo com o aumento da temperatura. Evidenciamos que o parâmetro de rede **a** foi o que teve maior variação ($\Delta a = 0,026 \text{ \AA}$), seguido de **c** ($\Delta c = 0,015 \text{ \AA}$) e **b** ($\Delta b = 0,003 \text{ \AA}$), e a variação no volume da célula unitária foi de $\Delta V = 3,423 \text{ \AA}^3$. Esses resultados corroboram com a perda de água de hidratação.

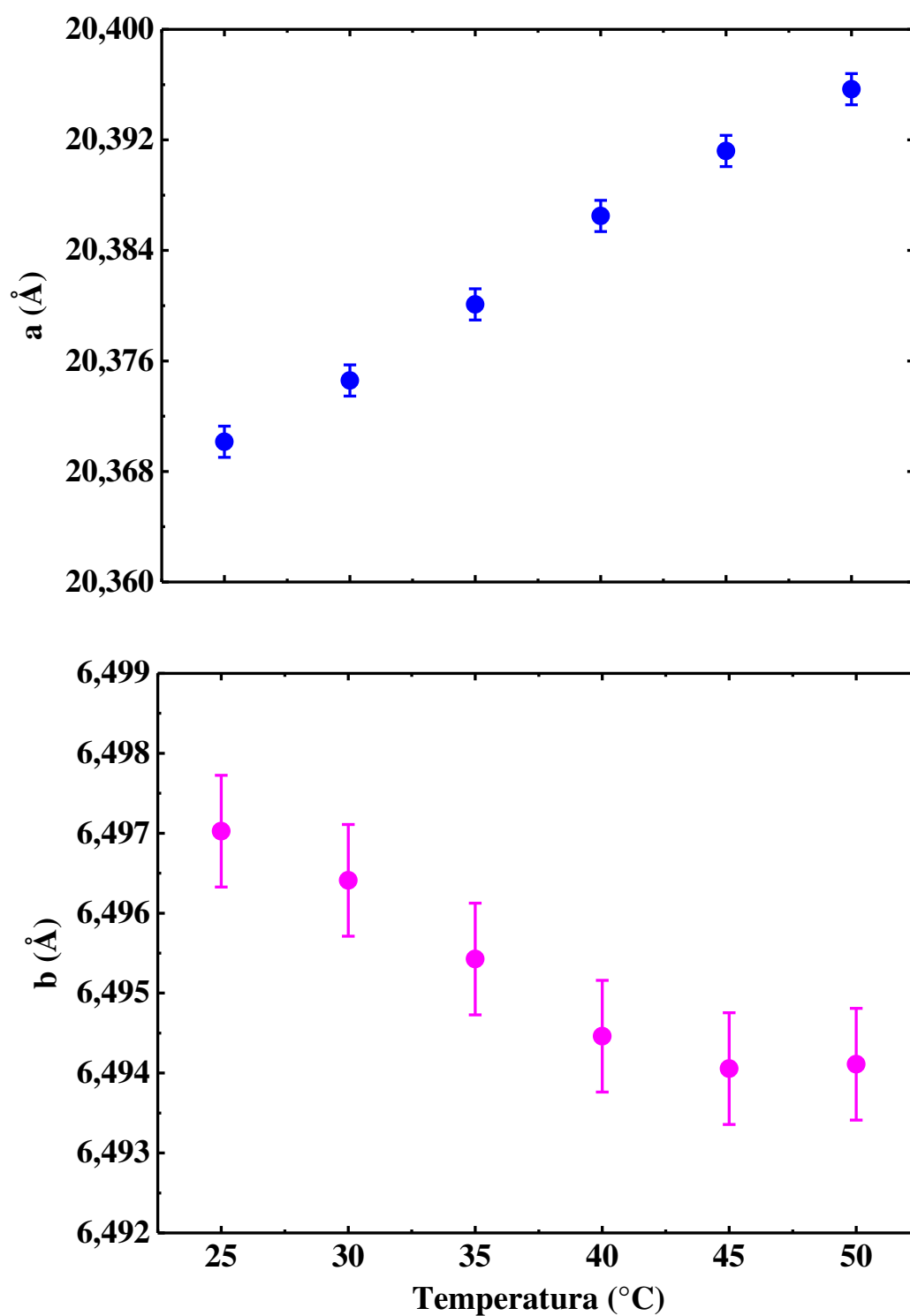


Figura 28 - Parâmetros de rede **a** e **b** do L-alaninato de Níquel obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura

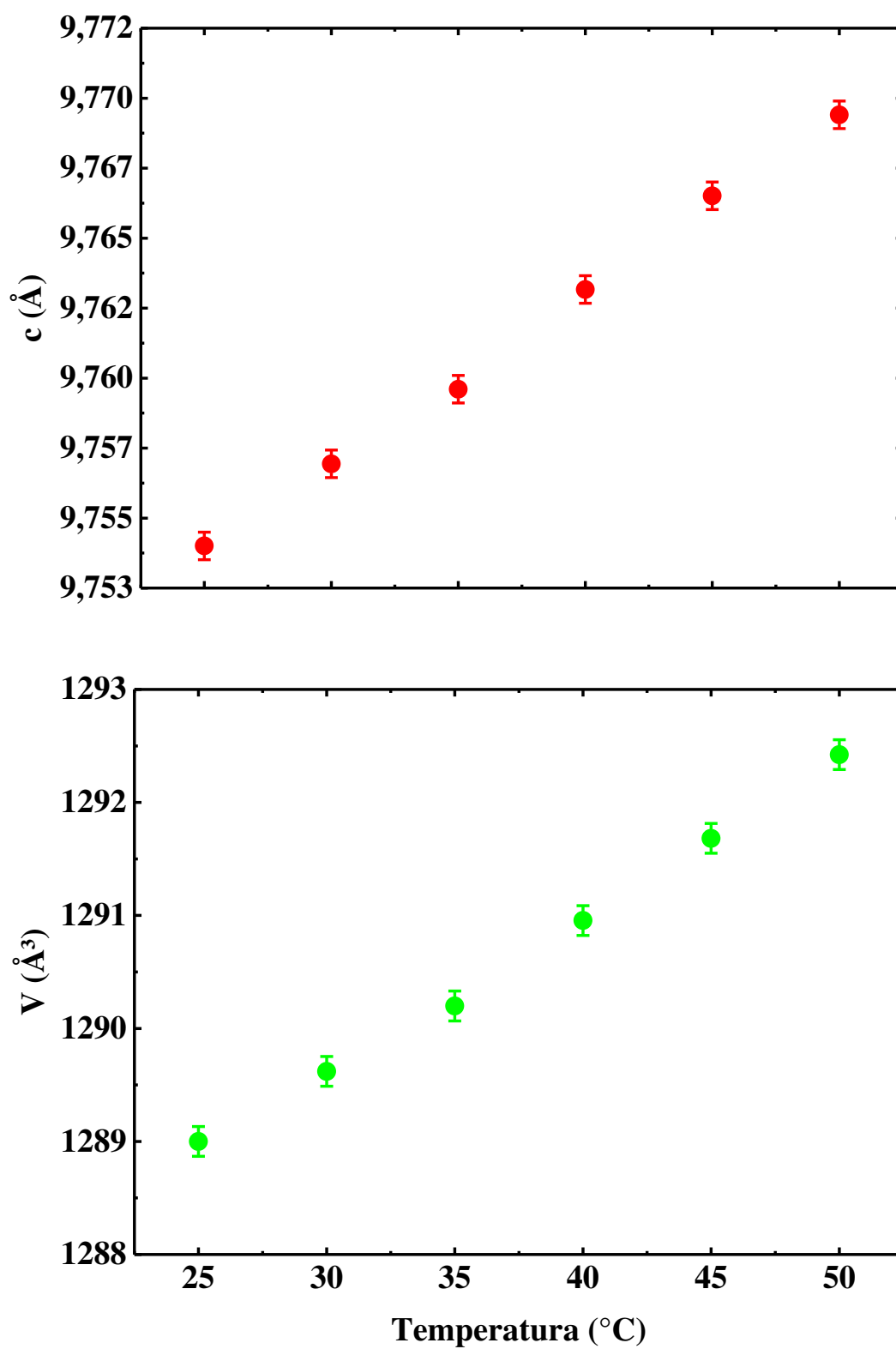


Figura 29 - Parâmetros de rede c e volume da célula unitária do L-alaninato de Níquel obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura

Após a obtenção dos parâmetros de rede do L-alaninato de Níquel, é possível calcular os coeficientes de expansão térmica do cristal usando as equações:

$$\alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) \quad (18)$$

$$\alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left(\frac{db}{dT} \right) \quad (19)$$

$$\alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{dT} \right) \quad (20)$$

A Figura 30 apresenta o gráfico com a variação do comprimento dos parâmetros em relação à variação da temperatura, de onde podemos extrair os seguintes coeficientes: $\alpha_{[100]} = 51,57(4) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = -19,89(5) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 63,99(1) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

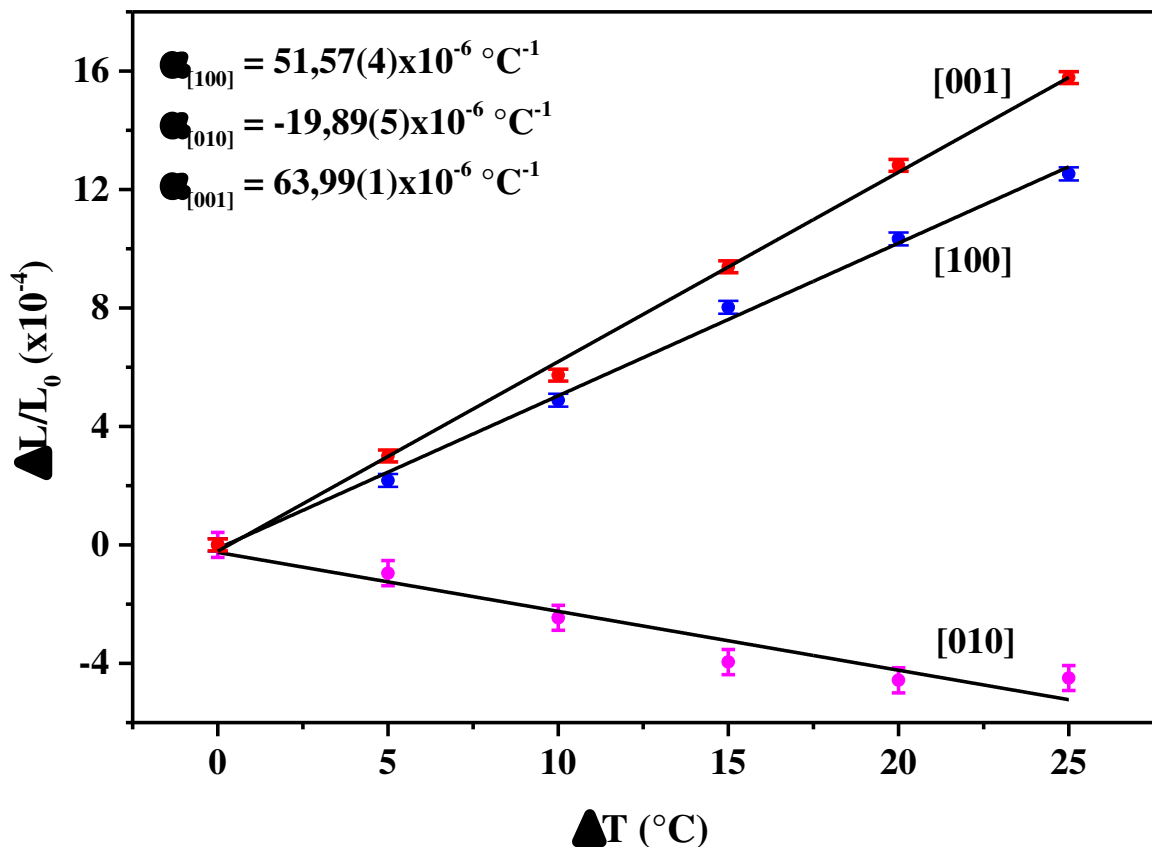


Figura 30 - Coeficiente de expansão térmica da fase monoclinica da amostra de L-alaninato de Níquel.

O cristal de L-alaninato de Níquel é um cristal anisométrico (não cúbico), o que é o caso da maioria dos cristais orgânicos. Diante disso, alguns materiais fortemente anisométricos chegam a apresentar coeficientes de expansão negativos em certas direções e

positivos em outras [65], o que pode explicar o comportamento do cristal em estudo, uma vez que nas direções [001] e [100] o coeficiente de expansão encontrado foi positivo e na direção [010] foi negativo. Ou seja, existe uma expansão térmica nas direções **a** e **c**, e uma contração térmica na direção **b**.

4.2.5 Classificação dos modos vibracionais do cristal de L-alaninato de Níquel por Espectroscopia Raman

A partir das medidas dos espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel realizadas à temperatura ambiente, tentar-se-á atribuir seus modos normais de vibração. Como vários modos estão presentes nos espectros Raman de outros sistemas moleculares parecidos, sua classificação será realizada por meio de informações da literatura.

4.2.5.1 Região de 100 a 750 cm^{-1}

Nessa região, os modos presentes até 200 cm^{-1} , geralmente, são classificados como modos externos ou modos de rede, mas podem acoplar com modos internos da molécula, devido serem modos relativos à vibração de toda a rede cristalina. Por isso são importantes para inferir sobre transições (ou transformações) de fase em cristais. A Figura 31 mostra os espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na faixa espectral de 100 a 750 cm^{-1} .

Na região até 200 cm^{-1} , identificou-se que o átomo de Ni contribuiu principalmente para deformações da estrutura molecular e para vibração do tipo estiramento do NiN, $\nu(\text{NiN})$, esta última foi atribuída a uma banda intensa centrada em 191 cm^{-1} . Essas atribuições estão em boa concordância com dados da referência [20] que reporta resultados experimentais e calculados para o complexo bis(L-histidinato) de Níquel (II) monohidratado. O modo de vibração localizado em 207 cm^{-1} foi identificado com resultado calculado para o complexo molecular de *trans*-bis(glicina) de Níquel(II) e, classificado como uma combinação de movimentos do tipo $\delta(\text{ONiO})+\delta(\text{NNiO})$ e $\delta(\text{NNiN})+\delta(\text{ONiO})+\nu(\text{NiO})$ [66]. De acordo com Maia *et al.* [20], os modos vibracionais de muito baixa intensidade centrados em 231, 247, 263 e 370 cm^{-1} podem ser designados às vibrações do tipo $\delta(\text{CCC})+\delta(\text{NiNC})$, $\tau(\text{CCCC})$, $\delta(\text{CCC})$ e $\delta(\text{OCC})+\delta(\text{NCC})$, respectivamente.

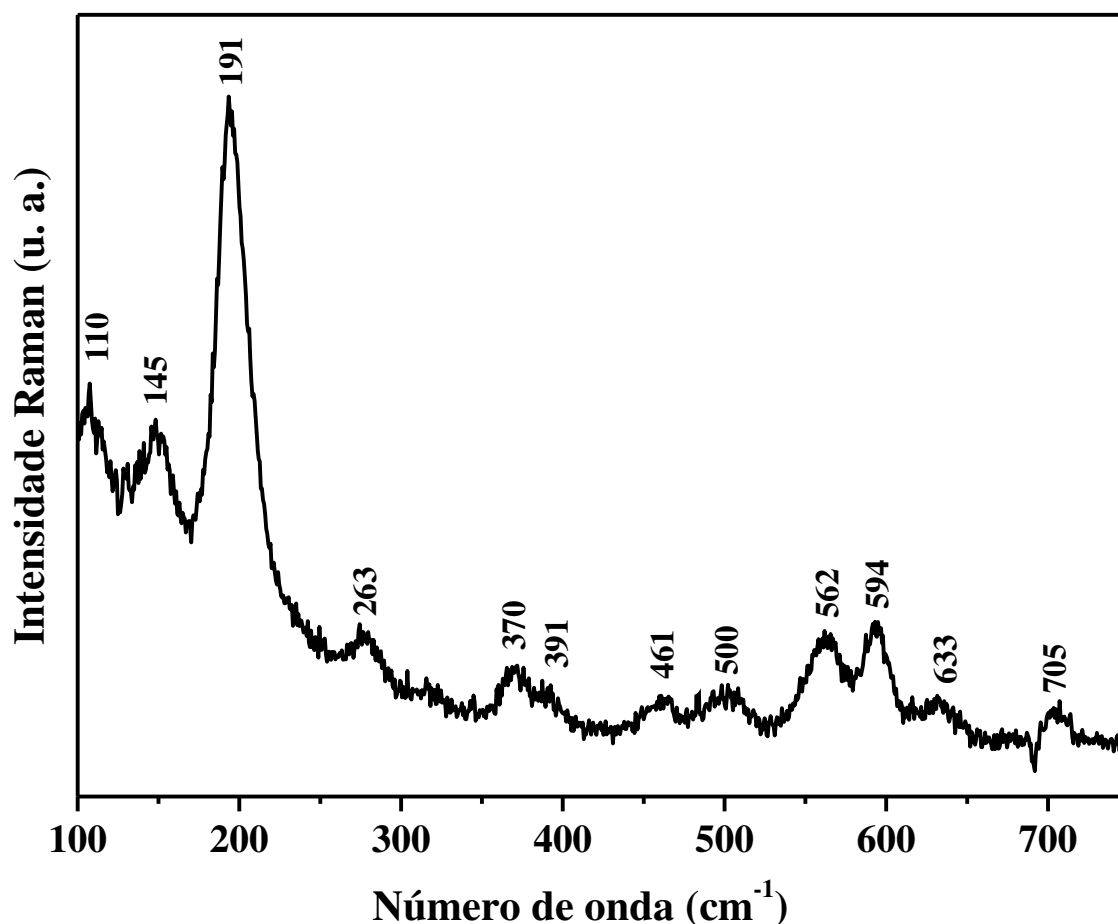


Figura 31 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de 100-750 cm^{-1} .

A banda de muito baixa intensidade localizada em 391 cm^{-1} foi atribuída a uma de combinação de movimentos do tipo $\delta(\text{ONiN})$, $\delta(\text{NiOC})$ e $\delta(\text{NiNC})$, ($\delta(\text{ONiN})+\delta(\text{NiOC})+\delta(\text{NiNC})$). Em complexos de *trans*-bis(glicina) de Níquel(II) [66], essa banda aparece em 388 cm^{-1} . A banda em 461 cm^{-1} está associada a um estiramento da unidade NiO, $\nu(\text{NiO})$. Na referência [67], o estiramento da ligação do Ni-O foi atribuído ao modo com frequência em 458 cm^{-1} . O modo observado em torno de 500 cm^{-1} , também foi identificado com ajuda do *trans*-bis(glicina) de Níquel(II) e, associado à uma combinação de movimentos do tipo $\delta(\text{NiNC})$ e $\nu(\text{NiN})$ ($\delta(\text{NiNC})+\nu(\text{NiN})$). Todas as outras bandas Raman até 750 cm^{-1} ajustadas em torno de 524, 562, 594, 633 e 705 cm^{-1} , foram classificadas como sendo vibrações das unidades $\tau(\text{HNCC})$, $\tau(\text{HNCC})$, $\nu(\text{CC})$, $\tau(\text{HNCC})+\tau(\text{CNCN})$ e $\tau(\text{HCCC})+\tau(\text{CCNC})$, respectivamente, tendo em vista que Maia *et al.* [20] encontram estas bandas de vibração também no L-histidinato. Todos os valores experimentais de números de onda das bandas Raman do L-alaninato de Níquel (II) e suas respectivas classificações estão apresentados na Tabela 2, no final desta seção.

4.2.5.2 Região de 750 a 1700 cm^{-1}

A Figura 32 apresenta os espectros Raman à temperatura ambiente do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 750 a 1700 cm^{-1} . A banda centrada próximo de 766 cm^{-1} foi atribuída a uma deformação do tipo $\delta(\text{CO}_2)$ [68]. A banda em torno de 787 cm^{-1} foi associada a um estiramento da ligação CC, $\nu(\text{CC})$, uma vez que a referência [20] designa a mesma vibração para o modo que aparece aproximadamente em 785 cm^{-1} .

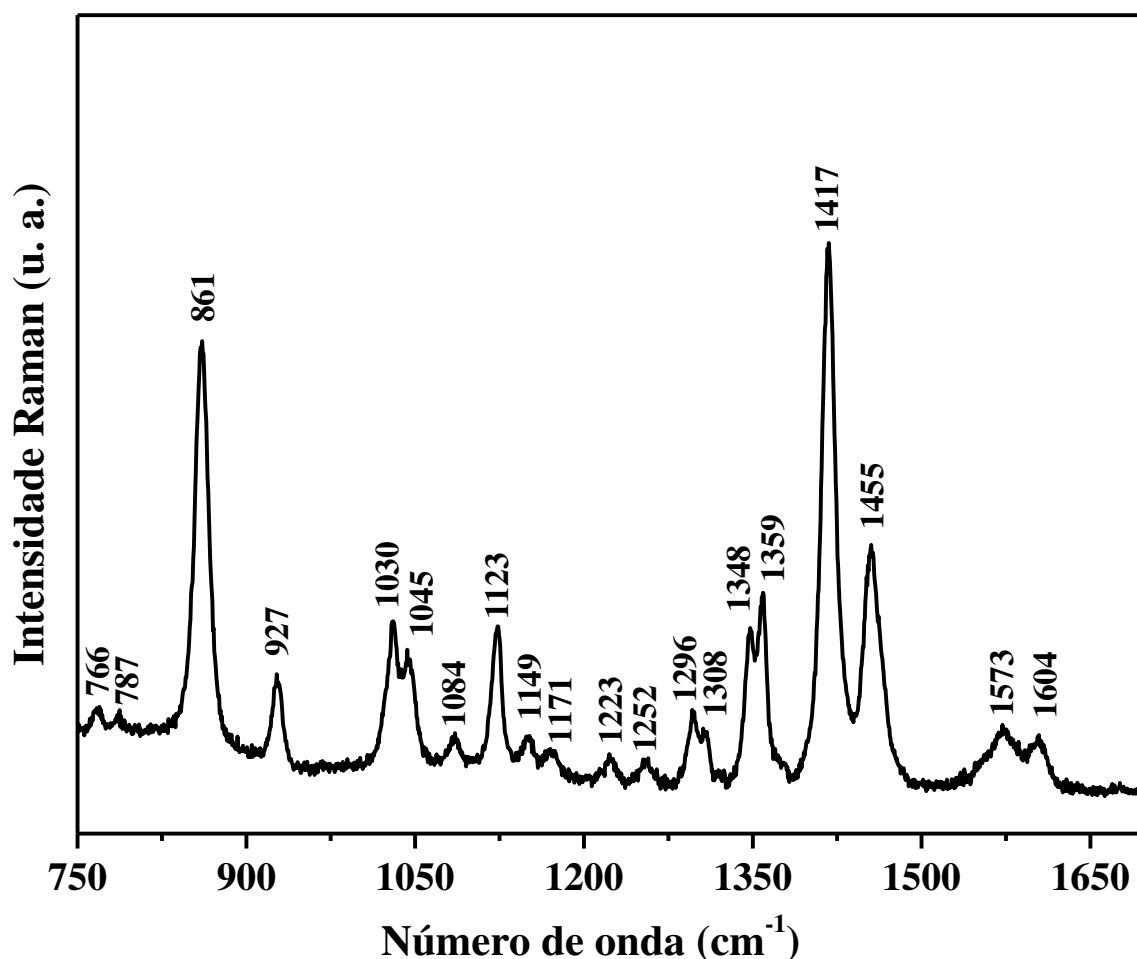


Figura 32 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de 750-1700 cm^{-1} .

No intervalo de número de onda entre 800 e 1200 cm^{-1} observa-se oito modos, cujas frequências experimentais são: 861, 927, 1030, 1045, 1084, 1123, 1149 e 1171 cm^{-1} , e de acordo com a literatura [20,66,69,70], os quatros primeiros, estão associados aos estiramentos das ligações CC e NC. Além disso, afirmam que os valores em torno de 1084 e 1123 cm^{-1} são combinações de movimentos do tipo $\nu(\text{NC})$ e $\delta(\text{HNC})$ e, os dois últimos modos, são

decorrentes de uma deformação no plano da ligação C-H, $\delta(\text{C-H})$, e uma combinação de deformações do tipo $\delta(\text{HCC})$ e $\tau(\text{HCCN})$, como podem ser vistas na Tabela 2.

Para a região compreendida entre 1200 e 1400 cm^{-1} , as bandas de baixa intensidade centradas em torno de 1223 e 1252 cm^{-1} foram associadas aos estiramentos da ligação simples NC, $\nu(\text{NC})$, a dupla banda vizinha ajusta com os valores 1296 e 1308 cm^{-1} , provenientes da combinação de vibrações do tipo $\nu(\text{OC})$ e $\tau(\text{HCCO})$, e as duas bandas muito próximas, com números de onda por volta de 1348 e 1359 cm^{-1} , são decorrentes da combinação de vibrações do tipo $\delta(\text{HCC})$ e $\tau(\text{HCCN})$, como descreve a referência [20]. Os dois picos intensos observados aproximadamente em 1417 e 1455 cm^{-1} , podem estar associados aos movimentos das unidades HCH, $\delta(\text{HCH})$, e HNH, $\delta(\text{HNH})$, designadas como deformações *wagging* e *scissoring*, respectivamente, como reportado pelas referências [67,68]. Para valores maiores em número de onda, foram ajustados mais quatro modos em 1464, 1552, 1573 e 1604 cm^{-1} , os quais foram associados à deformação *scissoring* do grupo HNH, $\delta(\text{HNH})$ [67,68], a uma combinação de dois tipos de movimentos resultando em $\nu(\text{CC})+\delta(\text{HCN})$ [20], ao movimento do tipo deformação *scissoring* podendo ser do grupo HOH ou HNH, ($\delta(\text{HOH})$ ou $\delta(\text{HNH})$) [20,66,71], e, finalmente, um estiramento do grupo carbonila: C=O, $\nu(\text{C=O})$ [68]. A Tabela 2, pode contribuir com o entendimento dessas classificações.

4.2.5.3 Região de 2800 a 3600 cm^{-1}

O espectro Raman da região de alto número de onda (ou alta energia) entre 2800 e 3600 cm^{-1} estão apresentados na Figura 33. Nessa região espectral, são esperados modos normais de vibração do tipo estiramento das unidades CH, CH₂, NH e NH₂ e, quando há moléculas de água na estrutura do material, como é caso do cristal desse estudo, podem aparecer vibrações características do tipo estiramento das ligações da molécula de água, $\nu(\text{HOH})$. No intervalo de frequência entre 2800 e 3010 cm^{-1} , as quatro bandas centradas em torno dos valores de 2883, 2929, 2970 e 2981 cm^{-1} , foram atribuídas aos estiramentos do tipo $\nu(\text{CH})$, enquanto que a banda localizada em 3003 cm^{-1} foi designada como sendo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH})$ [20,71].

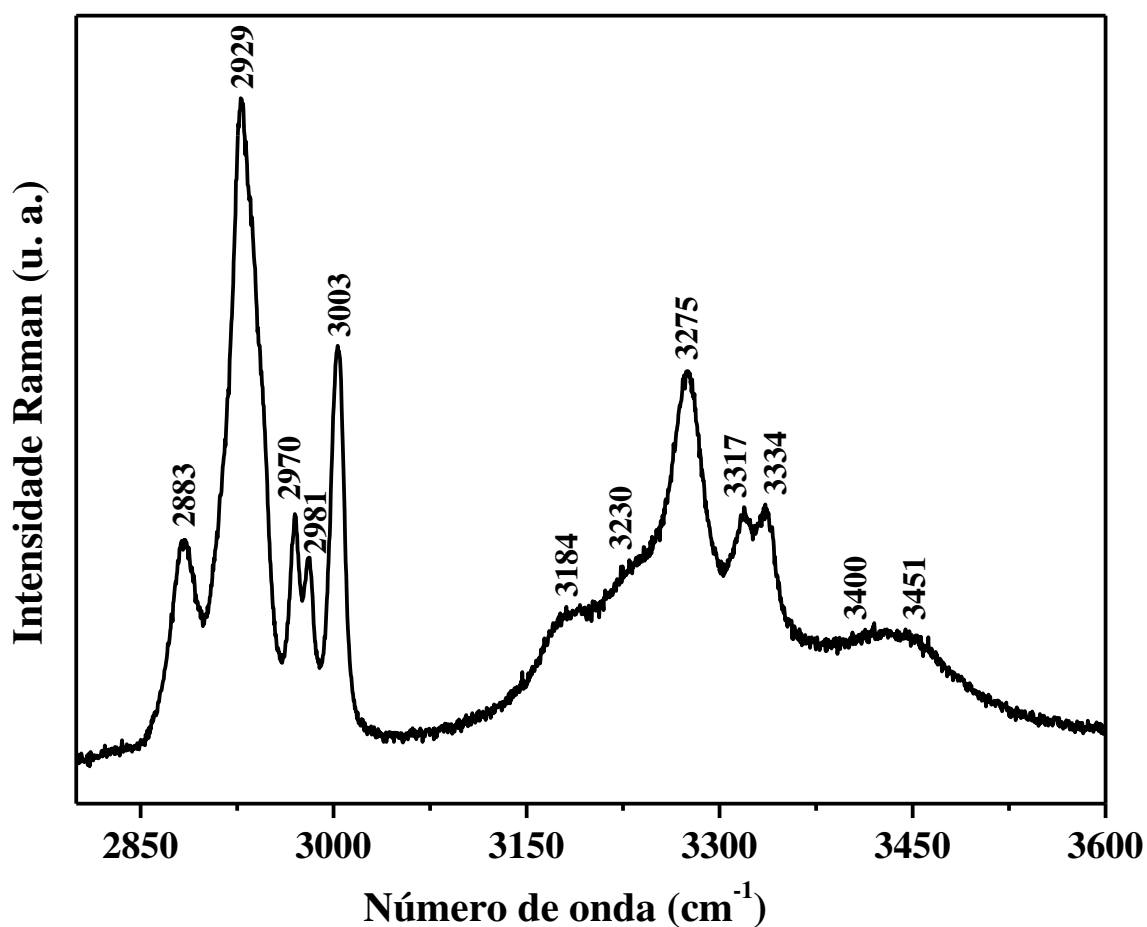


Figura 33 - Espectros Raman do cristal à temperatura ambiente na região de 2800-3600 cm⁻¹.

Um conjunto de outras bandas identificadas entre 3010 e 3600 cm⁻¹, foram classificadas, principalmente, como estiramentos simétrico e assimétrico do grupo NH₂ e estiramentos da água (ν(OH) ou ν(HOH)) [20,67,68,71].

Como já mencionado, a Tabela 2 apresenta todos os modos normais de vibração do L-alaninato de Níquel e suas respectivas classificações. As atribuições foram feitas baseando-se em dados da literatura especializada de outros sistemas moleculares semelhantes ao do cristal desse estudo, cujas referências também estão listadas na própria tabela.

Tabela 2 - Modos ativos Raman do cristal de L-alaninato de Níquel a temperatura ambiente, classificados com base em dados de sistemas moleculares semelhantes ao desse estudo e encontrados na literatura.

Número de onda (cm ⁻¹)	Literatura		Atribuições	Referências
	Calculado	Experimental		
110	-	102	$\nu(\text{NiN})+\tau(\text{OCCC})^*$	[20]
121	-	124	$\delta(\text{NNiN})$	
145	-	153	$\delta(\text{CNNi})+\delta(\text{CCC})^*$	
173	-	171	$\nu(\text{NiN})+\delta(\text{CCC})+\delta(\text{CNNi})$	
191	-	187	$\nu(\text{NiN})$	
199	-	196	$\delta(\text{CCC})$	
207	207	-	$\delta(\text{ONiO})+\delta(\text{NNiO});$ $\delta(\text{NNiN})+\delta(\text{ONiO})+\nu(\text{NiO})$	[66]
231	-	231	$\delta(\text{CCC})+\delta(\text{NiNC})$	[20]
247	-	255	$\tau(\text{CCCC})^*$	
263	-	269	$\delta(\text{CCC})$	
370	-	364	$\delta(\text{OCC})+\delta(\text{NCC})$	
391	388	-	$\delta(\text{ONiN})+\delta(\text{NiOC})+\delta(\text{NiNC})$	[66]
461	458	-	$\nu(\text{NiO})$	[67]
500	503	-	$\delta(\text{NiNC})+\nu(\text{NiN})$	[66]
524	529	-	$\tau(\text{HNCC})$	[20]
562	560	567	$\tau(\text{HNCC})$	
594	-	596	$\nu(\text{CC})$	
633	634	629	$\tau(\text{HNCC})+\tau(\text{CNCN})$	
705	711	722	$\tau(\text{HCCC})+\tau(\text{CCNC})^*$	[68]
766	766	-	$\delta(\text{HNNH})_{\text{tw.}}$	
787	785	782	$\delta(\text{OCO})$	[20]
861	865	-	$\nu(\text{CC})$	[66]
927	-	936	$\nu(\text{CC})^*$	[20]
1030	-	1019	$\nu(\text{NC})^*$	
1045	1042	-	$\nu(\text{CN})$	
1084	1075	1093	$\nu(\text{NC})+\delta(\text{HCN})^*$	
1123	1118	1108	$\nu(\text{NC})+\delta(\text{HNC})$	[69,70]
1149	-	1146,1150	$\delta(\text{C-H})$	
1171	1178	-	$\delta(\text{HCC})+\tau(\text{HCCN})^*$	[20]
1223	-	1224	$\nu(\text{NC})$	
1252	1249	-	$\nu(\text{NC})$	
1296	-	1293	$\nu(\text{OC})+\tau(\text{HCCO})$	
1308	-	1304	$\nu(\text{OC})+\tau(\text{HCCO})$	
1348	1347	1345	$\delta(\text{HCC})+\tau(\text{HCCN})$	

Continuação da Tabela 2 - Modos ativos Raman do cristal de L-alaninato de Níquel a temperatura ambiente, classificados com base em dados de sistemas moleculares semelhantes ao desse estudo e encontrados na literatura.

Número de onda (cm ⁻¹)	Literatura		Atribuições	Referências
	Calculado	Experimental		
1359	1349	1350	$\delta(\text{HCC})+\tau(\text{HCCN})^*$	[20]
1417	-	1411	$\delta(\text{HCH})\text{wag.}$	[68]
1455	1458		$\delta(\text{HNH})\text{scis.}$	[67]
1464	1458	1471	$\delta(\text{HNH})\text{scis.}$	[67,68]
1552	1559	-	$\nu(\text{CC})+\nu(\text{CC})+\delta(\text{HCN})^*$	[20]
1573	-	1578,1575	$\delta(\text{HOH})$ ou $\delta(\text{HNH})\text{scis.}$	[20,66,71]
1604	1599	-	$\nu(\text{C=O})$	[68]
2883	-	2895	$\nu(\text{CH})^*$	[20]
2929	-	2926	$\nu(\text{CH})$	[71]
2944	-	2943	$\nu(\text{CH})$	[20]
2970	-	2965	$\nu(\text{CH})$	[71]
2981	-	2977	$\nu(\text{CH})$	[20]
3003	3002,3005	3008	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)+\nu(\text{CH})$	[70]
3184	-	3184	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	[20]
3230	-	3214	$\nu(\text{OH})^*$	[71]
3275	-	3282	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)^*$	[20]
3317	-	3311	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)^*$	
3334	-	3335,3340	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	[20,68]
3400	3401	3412	$\nu(\text{NH})$ ou $\nu(\text{OH})^*$	[67,71]
3451	-	3437	$\nu(\text{NH})$ ou $\nu(\text{OH})^*$	[66,73]

Notação para os modos: δ : bending (dobramento); ν : *stretching* (estiramento), as: assimétrico, s: simétrico; wag.: *wagging* (balanço em fase); tw.: *twisting* (balanço fora de base); scis.: *scissoring* (corte); τ (torção).

*Designações tentativamente atribuídas, porque os valores dos modos usados na tabela estão um pouco distantes dos valores experimentais deste trabalho, uma vez que a divergência deve ser no máximo de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.6 Propriedades vibracionais do L-alaninato de Níquel a altas temperaturas

Nesta seção, serão discutidos os resultados referentes aos experimentos de espectroscopia Raman do cristal de L-alaninato de Níquel, variando-se a temperatura de 25 a 185 °C. Nesse experimento foram obtidos oito espectros Raman em um intervalo espectral de 100 a 3600 cm^{-1} , em que o objetivo é verificar a estabilidade do L-alaninato de Níquel sob o ponto de vista da espectroscopia vibracional, que é uma ótima técnica complementar para avaliar transições ou transformações de fase de materiais cristalinos.

4.2.6.1 Região de 100 a 420 cm^{-1}

A Figura 34 mostra os espectros Raman do L-alaninato de Níquel para vários valores de temperatura no intervalo compreendido entre 100 e 420 cm^{-1} . Nesta figura, foram utilizadas várias setas em vermelho direcionadas para cima com intuito de facilitar a identificação dos modos vibracionais que aparecem com o aumento da temperatura. As bandas observadas com número de onda até cerca de 200 cm^{-1} são associados aos modos externos, que estão relacionados às vibrações de baixa energia, ou seja, corresponde às ligações intermoleculares. Observando a evolução dos espectros, percebe-se o surgimento de muitas bandas à medida que a temperatura aumenta até em torno de 85 °C.

No estudo do comportamento das bandas observadas entre 100 e 200 cm^{-1} , verifica-se a permanência do modo em 191 cm^{-1} , variando apenas sua intensidade. Essa banda foi atribuída ao estiramento (NiN) [20]. A partir da temperatura de 55 °C, identifica-se o surgimento de duas bandas (com frequência próximas a 138 e 181 cm^{-1}) que permanecem até a temperatura de 75 °C, onde surge um dubleto com número de onda de 136 e 156 cm^{-1} . Comportamento semelhante ocorre na região entre 200 e 300 cm^{-1} com o surgimento de duas bandas em 235 e 300 cm^{-1} que permanece para temperaturas superiores, porém com intensidades muito baixas. O modo com frequência em 300 cm^{-1} foi atribuído à deformação $\delta(\text{ONiN})$, uma vez que na referência [72], a banda em 304 cm^{-1} ($T = 27$ °C) recebeu essa denominação. Na região entre 300 e 420 cm^{-1} existem dois modos com frequência de 325 e 390 cm^{-1} para temperaturas de 55 °C, e para temperaturas superiores uma banda em 374 cm^{-1} . A banda em 325 cm^{-1} foi associada a uma deformação do tipo $\delta(\text{NCCC})$ fora do plano [20].

Analisando os espectros das temperaturas de 105 e 185 °C, percebe-se que são muito parecidos ao espectro obtido à temperatura ambiente, ou seja, as fases estruturais são semelhantes. Desse modo, acredita-se que o cristal sofra pelo menos duas mudanças

conformacionais durante o aumento de temperatura, sendo que sua simetria cristalina permanece inalterada.

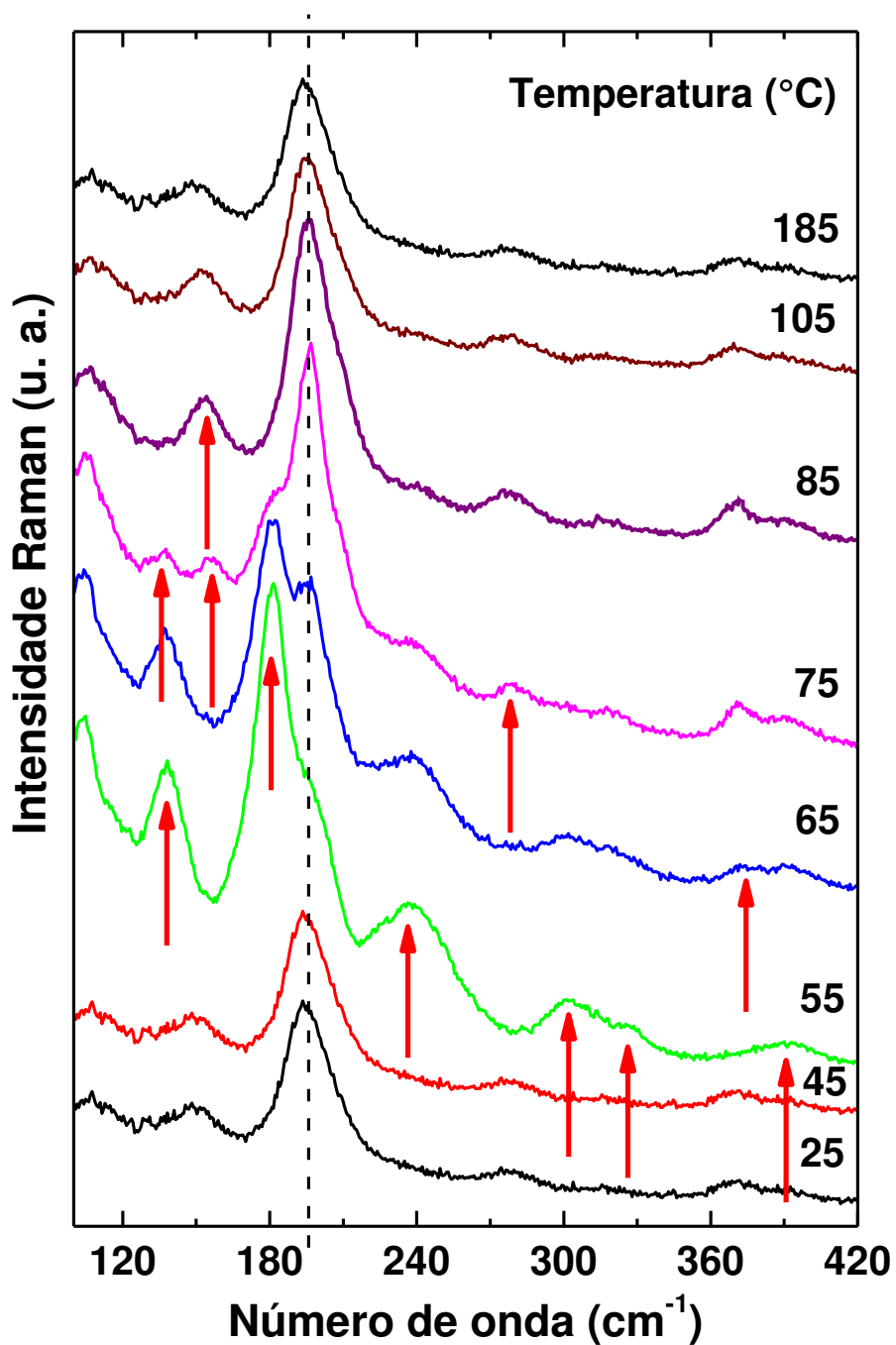


Figura 34 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 100 e 420 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.

4.3.5.2 Região de 420 a 750 cm^{-1}

A Figura 35 apresenta os espectros Raman na região compreendida entre 420 e 750 cm^{-1} para temperaturas variando de 25 a 185 $^{\circ}\text{C}$. Nesta região, percebe-se que o dubleto em 562 e 594 cm^{-1} , aparece para todas as temperaturas, porém sofre uma variação nas intensidades relativas e ainda um leve deslocamento em torno de suas posições relativas desde à temperatura ambiente.

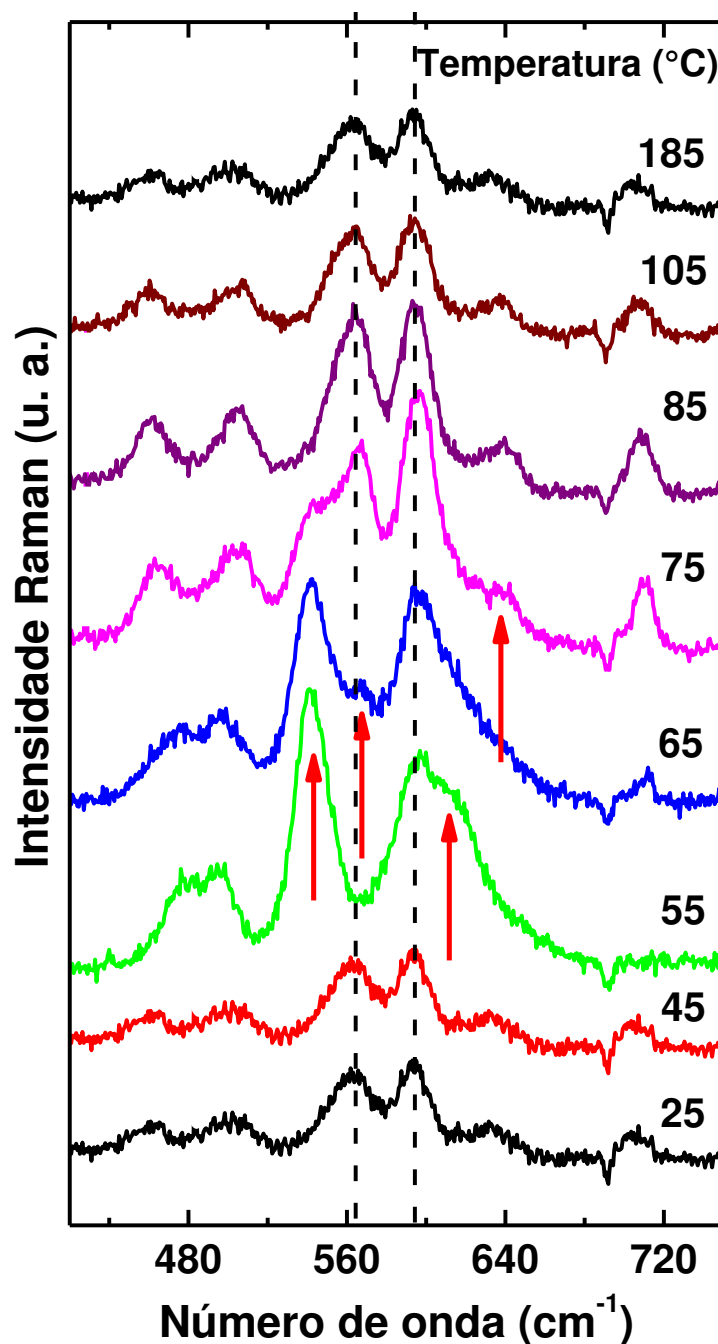


Figura 35 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 420 e 750 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 $^{\circ}\text{C}$.

Os espectros das temperaturas entre 55 e 75 °C, mostram o surgimento de bandas entre 520 e 640 cm^{-1} . O modo localizado em torno de 540 cm^{-1} ($T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) está associado ao estiramento do tipo $\nu(\text{CC})$ [20]. A banda em 610 cm^{-1} observada também no mesmo espectro foi atribuída aos modos acoplados $\delta(\text{CONi})+\delta(\text{CCO})$, porém, essa banda também foi observada em 604 cm^{-1} à 27 °C, de acordo com a ref. [67].

4.3.5.3 Região de 750 a 1320 cm^{-1}

Os espectros Raman para os vários valores de temperatura medidos, no intervalo de frequência de 750 a 1320 cm^{-1} , são mostrados na Figura 36. Nesta região, as bandas em 861 e 927 cm^{-1} permanecem em todos os espectros, sofrendo apenas diminuição em suas intensidades relativas e, deslocando-se para menores frequências até a temperatura mais alta do experimento.

O espectro na temperatura de 45 °C apresenta uma banda em 1207 cm^{-1} que foi atribuída aos estiramentos das ligações CO e CC [67,68]. A banda que surgiu em 1279 cm^{-1} foi associada a um movimento do tipo $\delta(\text{HNH})_{tw}$. Nas referências [66,68] essa banda aparece aproximadamente em 1283 cm^{-1} ($T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$). Analisando o espectro da temperatura de 65 °C, observa-se o surgimento de mais duas bandas por volta de 1234 e 1294 cm^{-1} . Na referência [67], essa mesma banda em 1236 cm^{-1} ($T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$) foi atribuída a um estiramento do tipo $\nu(\text{CO})+\nu(\text{CC})$. Por fim, cita-se o fato de que o espectro obtido em 185 °C se assemelha ao obtido à temperatura ambiente.

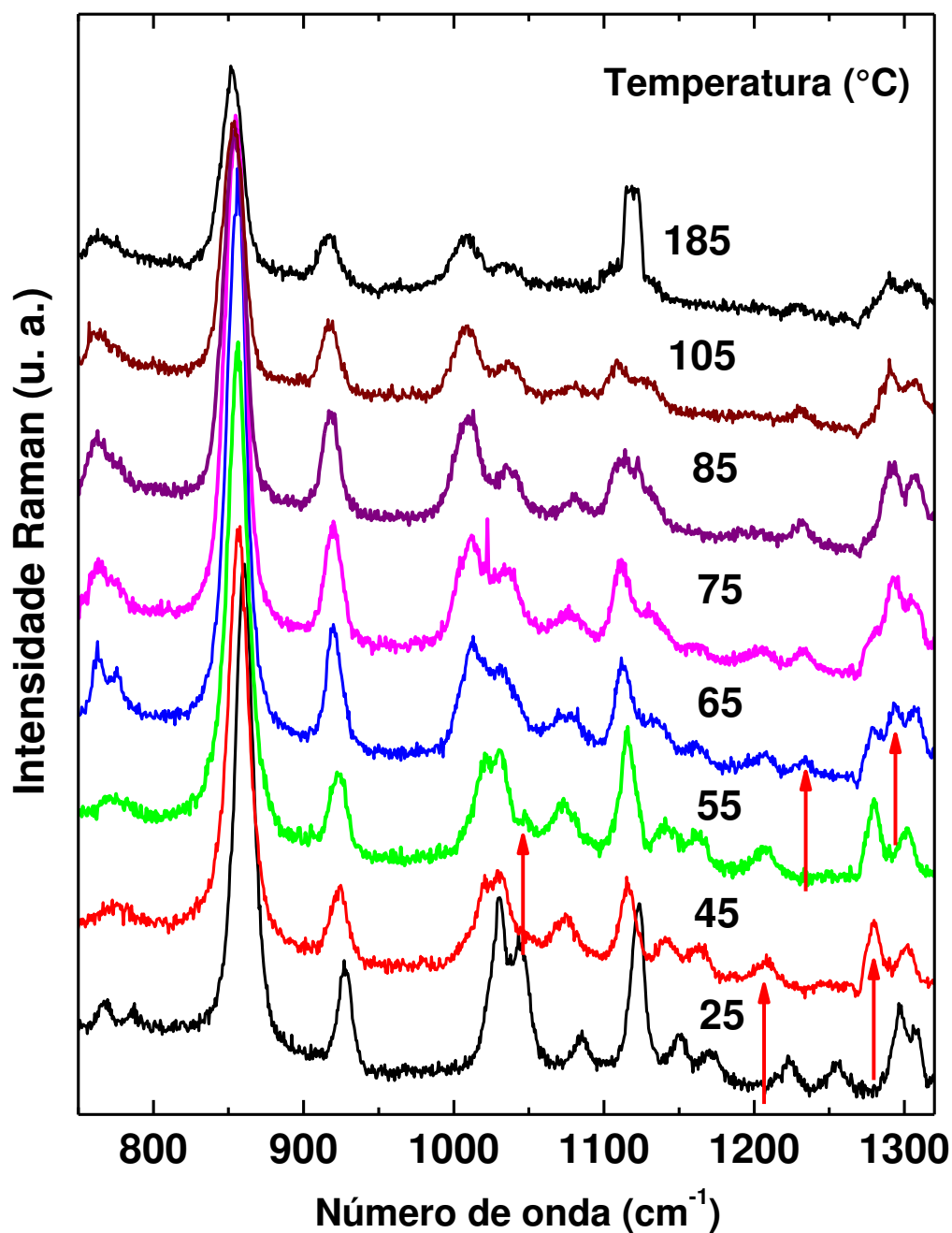


Figura 36 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 750 e 1320 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.5.4 Região de 1320 a 1700 cm^{-1}

Os espectros desta região podem ser vistos na Figura 37, onde é possível acompanhar a evolução das bandas Raman em função da temperatura até 185 $^{\circ}\text{C}$, as quais sofrem poucas mudanças quando comparadas com a região espectral de baixa frequência (100–420 cm^{-1}). É possível observar o surgimento de duas bandas de baixas intensidades no espectro da

temperatura de 65 °C, neste caso com frequências em 1546 e 1647 cm^{-1} . Essas bandas foram associadas a uma deformação do tipo $\delta(\text{HNH})_{scis.}$, o que encontra-se em boa concordância com as referências [67,68], para o espectro em temperatura ambiente.

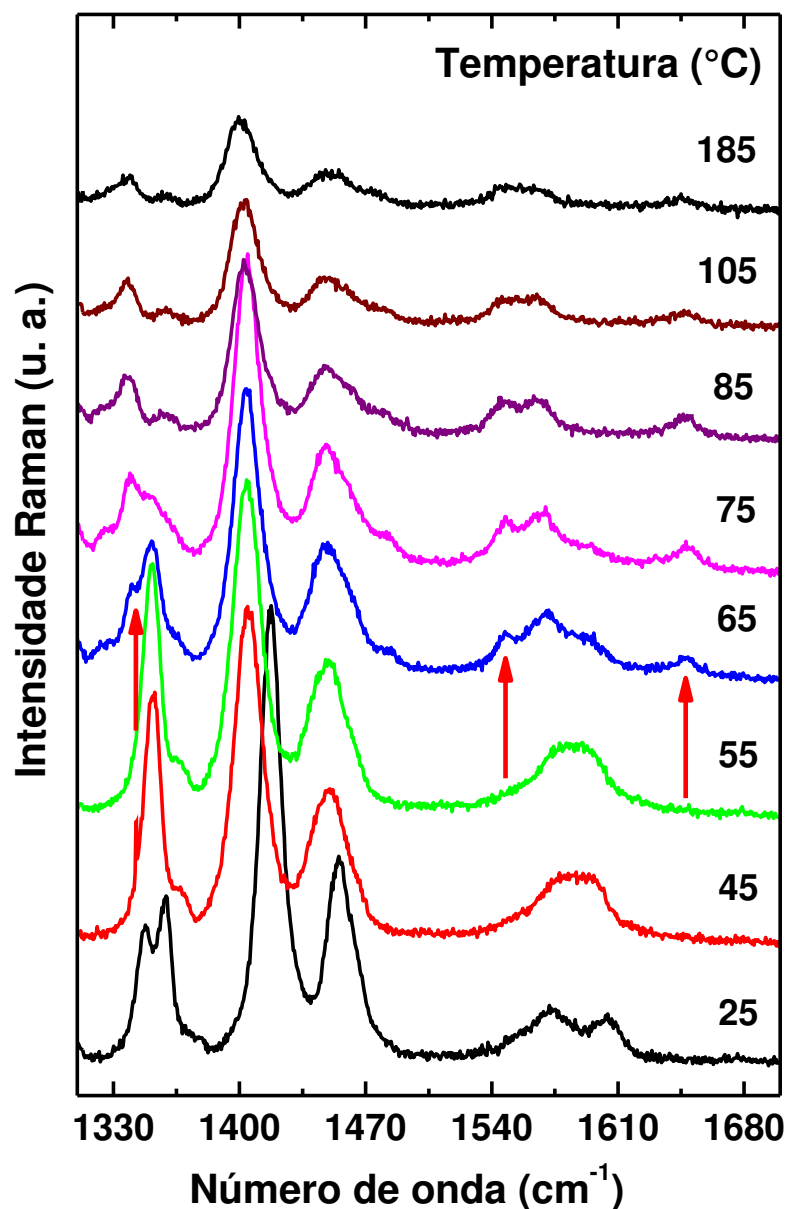


Figura 37 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 1320 e 1700 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.

4.3.5.5 Região de 2800 a 3050 cm^{-1}

Na Figura 38, é possível observar os espectros Raman na região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1} para temperaturas variando de 25 até 185 °C. No geral, as intensidades relativas

das bandas sofrem diminuição a medida que a temperatura é aumentada até atingir o valor máximo do experimento.

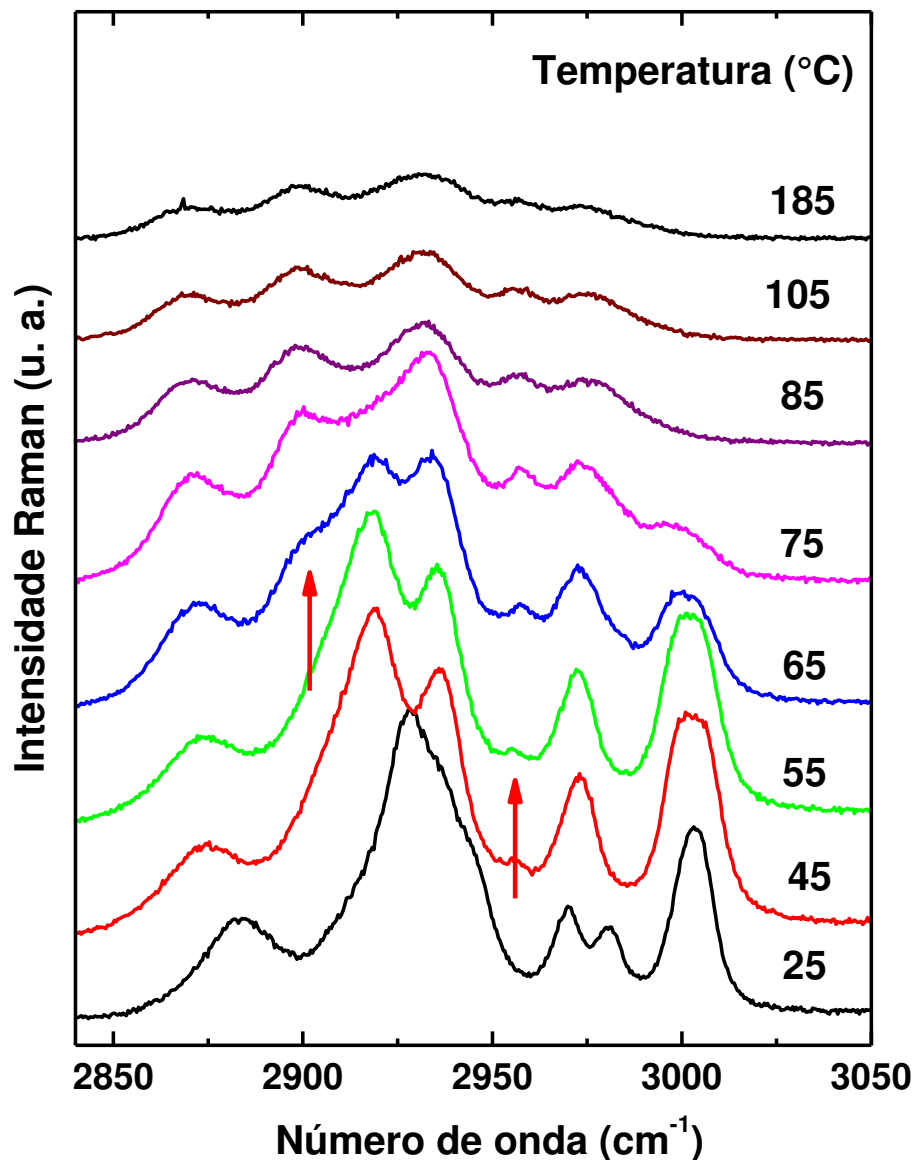


Figura 38 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 2800 e 3050 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 $^{\circ}\text{C}$.

No espectro da temperatura de 45 $^{\circ}\text{C}$, surge uma banda em 2956 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação CH ($\nu(\text{CH})$) [20]. A banda em 2901 cm^{-1} que surge no espectro da temperatura de 65 $^{\circ}\text{C}$, também foi associada ao estiramento do tipo $\nu(\text{CH})$, uma vez que essa banda aparece em 2903 cm^{-1} no espectro à temperatura ambiente, como sugere a referência [72]. A banda centrada em torno de 3003 cm^{-1} ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) que foi associada a uma vibração acoplada do tipo $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) + \nu(\text{CH})$, desaparece completamente para valores de temperatura acima de 75 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.5.6 Região de 3180 a 3600 cm^{-1}

Agora apresentam-se os resultados da região espectral de mais alta energia do L-alaninato de Níquel, entre 3180 e 3600 cm^{-1} , do experimento à altas temperaturas. Essa região é composta por poucos modos como pode ser visto na Figura 39. A dupla banda que aparece centralizada em 3317 e 3334 cm^{-1} estão presentes até a temperatura de 75 °C, onde desaparece completamente para temperaturas superiores. Essas bandas estão associadas ao estiramento assimétrico da água, $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$ e estiramento do NH, $\nu(\text{NH})$, em boa concordância com as referências [20,71]. No espectro da temperatura de 65 °C surge um dubleto entre 3350 e 3400 cm^{-1} . Essas bandas foram classificadas como estiramento do tipo $\nu(\text{NH}_2)$, como reportado na referência [67].

Dessa forma, acredita-se que o cristal passa por uma transformação de fase devido à desidratação, permanecendo na simetria monoclínica, uma vez que os espectros Raman em função da temperatura sofrem mudanças significativas na região de número de onda acima de 3300 cm^{-1} , que está relacionada aos modos vibracionais associados à molécula de água.

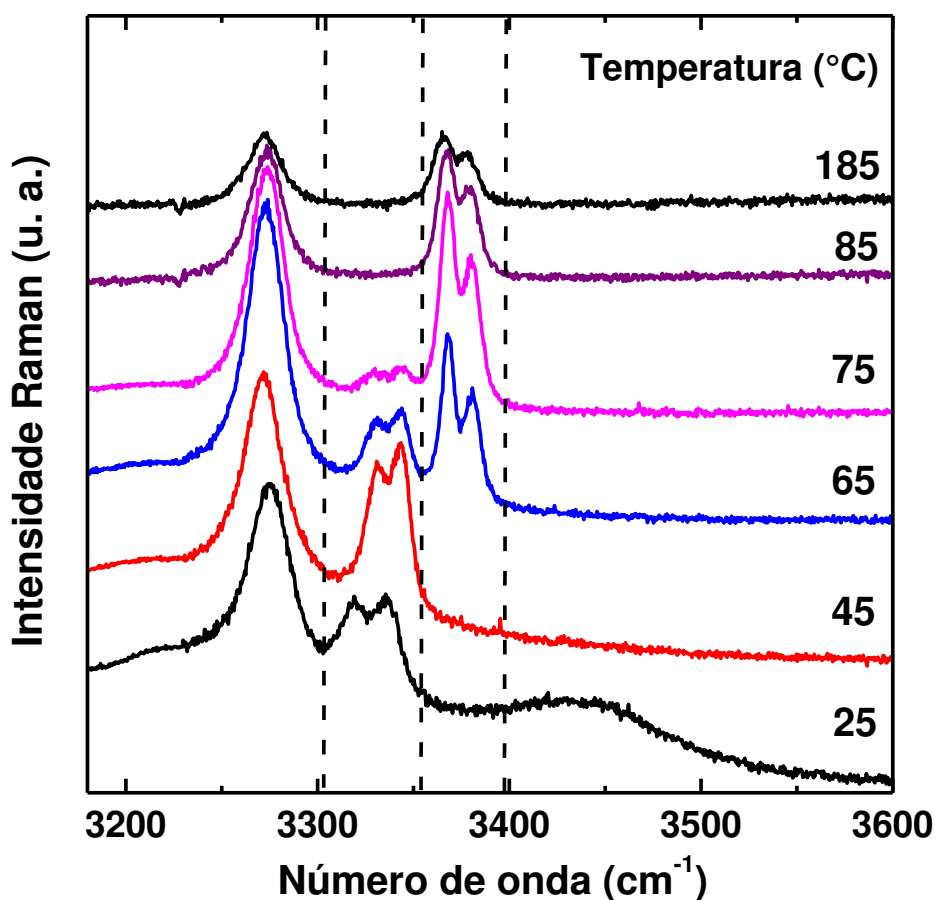


Figura 39 - Espectros Raman do cristal de L-alaninato de Níquel na região espectral entre 3180 e 3600 cm^{-1} para temperaturas variando entre 25 e 185 °C.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nessa dissertação, obtivemos êxito na sintetização de monocristais de L-alaninato de Níquel com boa qualidade, pelo método de evaporação lenta usando a proporção de 2 mols de L-alanina para 1 mol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e NaOH para obter um $\text{pH}=8,0$.

Uma primeira caracterização foi feita para a amostra de L-alaninato de Níquel sob a forma de pó, e os resultados obtidos do refinamento através do Método de Rietveld mostraram um bom acordo com os valores encontrados na literatura, com $R_{wp} = 13,73\%$. Assim, o cristal apresenta estrutura monoclínica, grupo espacial C2 e parâmetros de rede: $a = 20,366(9) \text{ \AA}$, $b = 6,503(3) \text{ \AA}$, $c = 9,768(3) \text{ \AA}$ e ângulo $\beta = 93,063(3)^\circ$.

A análise térmica mostrou que o L-alaninato de Níquel sofre duas perdas de massa de água, a primeira em 64°C , onde a amostra perde água de cristalização, e a segunda em 117°C , onde o cristal perde água de constituição, que ocorre em temperatura mais alta como consequência da forte coordenação entre as moléculas de água e os átomos de níquel. Esses eventos de desidratação foram verificados pela perda de massa (23%) na curva TGA em associação com os eventos endotérmicos presentes na curva DTA e DSC. Aqui vale destacar que 23% representa exatamente a massa de água presente na molécula de L-alaninato de Níquel.

As medidas de difração de raios-X, em função da temperatura mostraram que os cristais de L-alaninato de Níquel apresentaram transformação estrutural próximo a 60°C , uma vez que o pico da fase hidratada tende a diminuir e ocorre o aparecimento de um novo pico em mais alto ângulo. Em 120°C , ocorre o desaparecimento do novo pico, voltando a existir apenas o pico em aproximadamente $2\theta = 9^\circ$, caracterizando mais uma perda de água, onde passamos a obter a fase chamada de anidra.

Foram realizadas ainda medidas de difração de raios-X em função do tempo, que evidenciaram a fase anidra do L-alaninato de Níquel em uma temperatura abaixo daquela obtida anteriormente. Em 110°C , após 23h de aquecimento da amostra, a desidratação total do cristal foi alcançada.

Por meio das análises de difração de raios-X, pode-se calcular as dimensões da célula unitária na amostra em diferentes temperaturas. O estudo da expansão térmica permitiu a obtenção das estimativas dos coeficientes de expansão térmica desse monocristal. Devido à amostra ser fortemente anisométrica, os coeficientes de expansão são positivos nas direções a e c, e negativo na direção b.

As medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura também evidenciaram a saída das moléculas de água, em concordância com a análise térmica e a difração de raios-X. Mudanças relacionadas ao desaparecimento, mudança na intensidade, bem como surgimento de bandas foram observadas, devido ao aquecimento da amostra e também à perda de água da estrutura do cristal. Os espectros a altas temperaturas se assemelham ao espectro à temperatura ambiente, evidenciando que o cristal sofre transformação de fase, e provavelmente volta para a estrutura monoclinica.

Como perspectivas para trabalhos futuros podemos citar as possibilidades abaixo:

- ❖ Estudo por espectroscopia Raman em baixas temperaturas e em função da pressão;
- ❖ Estudos das propriedades magnéticas;
- ❖ Estudos comparativos com outros aminoácidos complexados com níquel para um melhor entendimento desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] FLECK, M.; PETROSYAN, A. M. **Salts of Amino Acids**: crystallization, structure and properties. Nova Iorque: Springer, 2014, 574 p.
- [2] MAIA, J. R. **Estudo do L-histidinato de níquel (II) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia Raman**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [3] LIMA JÚNIOR, J. A. **Espectroscopia Raman dos aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de nanotubos de carbono**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [4] MOTTA V. T. Introdução à bioquímica. **Bioquímica**. 2 ed. Medbook, 2011, p. 1-26.
- [5] MACÊDO, A. R. S. **Propriedades estruturais e magnéticas do cristal de Ni(II)(L-Treonina)₂(H₂O)₂**. 2015. 85f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- [6] ARAVINDAN, A., et al. A comparative study on the growth and characterization of nonlinear optical amino acid crystals: L-alanine (LA) and l-alanine alaninium nitrate (LAAN). **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, 2008, p. 297–304.
- [7] KUMAR, P. P. Growth and characterization of L-alanine hydrochloride monohydrate a nonlinear optical single crystal. **Archives of Applied Science Research**, v. 3, 2011, p. 290-295.
- [8] CAROLINE, M. L., et al. Growth, optical, thermal and dielectric studies of an amino acid organic nonlinear optical material: l-Alanine. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, 2009, p. 490-494.
- [9] SIMPSON, H. J.; MARSH, R. E. The crystal structure of L-alanine. **Acta Crystallographica**, v. 20, 1966, p. 550–555.
- [10] LEHMANN, M. S.; KOETZLE, T. F.; HAMILTON, W. C. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. I. The crystal and molecular structure of the amino acid L-alanine. **J Am Chem Soc**, v. 94, 1972, p. 2657–2660.

[11] DESTRO, R.; MARSH, R. E.; BIANCHI, R. A low-temperature (23 k) study of L-alanine. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, 1988, p. 966-973.

[12] MISOGUTI, L., et al. Optical properties of L-alanine organic crystals. **Optical Materials**, v.6, n. 3, 1996, p. 147-152.

[13] GONÇALVES, R. O. **Espalhamento Raman em cristais de L-alanina deuterados sob pressão**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[14] SHANTHI, D.; SELVARAJAN, P.; MANI, R. J. Nucleation kinetics, growth and hardness parameters of l-alanine alaninium picrate (LAAP) single crystals. **Optik**, v. 125, 2014, p. 2531–2537.

[15] DURGA, K.K. H.; SELVARAJAN, P.; SHANTHI, D. Nucleation kinetics, XRD and SHG studies of l-alanine single crystals grown at different supersaturation levels, **Int. J. Curr. Res. Rev.**, v. 4, 2012, p. 68–77.

[16] ARUN, K.J.; JAYALEKSHMI, S. Growth and characterization of nonlinear optical single crystals of l-alaninium oxalate, **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 8, n.8, 2009, p. 635-646.

[17] Wu, G. **Amino Acids: biochemistry and nutrition**. 1. ed. Nova Iorque: CRC Press, 2013, 503p.

[18] BARROS, H. L. C. Introdução ao estudo dos complexos dos metais de transição. **Química inorgânica: uma introdução**. 1. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1992, p. 303-336.

[19] KHATIB, A.; AQRA, F. Nickel Complexes of Alanine Having a Preference for One Chiral Form over Another upon Crystallization. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 30, n. 9, 2009, p. 2017-2020.

[20] MAIA, J.R., et al. FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis(L-histidinato)nickel(II) monohydrate. **Journal of Molecular Structure**, 2013, p.143-149.

[21] KHATIB, A.; AQRA, F. Studies on crystals of D-, L-, and DL-alaninato nickel(II) complexes. **Transition Met Chem**, v. 34, 2009, p.787–790.

[22] KHATIB, A.; AQRA, F.; DEAMER, D.; OLIVER, A. Crystal Structure of [Bis(L-Alaninato)Diaqua] Nickel(II) Dihydrate. **Research Letters in Inorganic Chemistry**, v. 2009, 2009, p. 1-5.

[23] WILKINS, P.C.; WILKINS, R.G. **Inorganic Chemistry in Biology**, 46. ed. Oxford University Press, 1997, 91 p.

[24] DEMARET, A.; MERCIER, D. Crystal data for nickel and cadmium α -L-alaninates. **Journal Applied Crystallography**, v. 16, 1983, p.279–281.

[25] TEOH, S.G., et al. Crystal structure of diaquabis(L-alaninato) nickel(II) dihydrate $[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_2\text{CHCH}_3\text{COO}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 181, n. 14, 1987, p.199–204.

[26] MOSTAD, A.; NATARAJAN, S. Crystal and molecular structure of DL-nickel alaninate tetrahydrate. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 178, 1987, p. 263–270.

[27] BUSH, A. I. Metals and neuroscience. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 4, n. 2, 2000, p. 184-191.

[28] HERNANDES, A. C. **Estudo in situ do perfil de concentração no soluto durante o processo de crescimento e dissolução de monocristal de α -HgI₂**. 1993. 153 f. Tese. (Doutorado em Ciências) - Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.

[29] GONTIJO, H. M. **Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo**. 2014. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

[30] SCHWARTZ, A. M.; MYERSON, A. S. Solutions and solution properties In: MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2. ed. Chicago: Elsevier, 2001, p.1-31.

[31] SILVA, A. L. N. **Dinâmica e controle de um sistema de cristalização por evaporação múltiplo-efeito**. 2012. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

[32] MARKOV, I. V. Nucleation at surfaces In: DHANARAJ, G., et al. **Handbook of Crystal Growth**. Springer, 2010, p. 17-52.

[33] DIRKSEN, J. A., RING, T. A. Fundamentals of Crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 10, 1991, p. 2389-2427.

[34] LIU, X. Y. Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation?. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 22, 2000, p. 9949-9955.

[35] MULLIN, J. W. **Crystallization**, 4. ed., Londres: Butterworth-Heinemann, 2001, 593 p.

[36] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8. ed., New York: John Wiley & Sons, 2010, p. 44-149.

[37] MENEZES, A. S. **Difração Múltipla de Raios-X no estudo das propriedades estruturais da L-histidina hidrocloreídrica monohidratada**. 2006. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[38] IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 98 p.

[39] GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1. ed. Blackwell Publishing, 2008, 464 p.

[40] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science**. 2 ed. John Wiley & Sons Ltd, 1999. p. 45-71.

[41] HATAKEYAMA, T.; ZHENHAIL, L. **Handbook of thermal analysis**. 1. ed. John Wiley & Sons, 1998, 452 p.

[42] CASTELLÓ, M. L. **Estudo da Glicerina por Análises Térmicas**. 2009, 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 16-23.

[43] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. Thomson Brooks, 2007, 1039 p.

[44] BERNAL, C., et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, 2002, p. 849-855.

[45] RODRIGUES, I. R. **Efeito de Solventes Orgânicos e da Temperatura em Filmes Multicamadas**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

[46] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**, 2. ed. Springer, 2009, 741 p.

[47] CLEARFIELD, A.; REIBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. 1. ed. John Wiley & Sons, 2008, 386 p.

[48] WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-ray Diffraction Crystallography: introduction, examples and solved problems**. 1. ed. Springer Science & Business Media, 2011, 310 p.

[49] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978, 555 p.

[50] SANTOS, A. O. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo**. 2006, 132f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[51] ALMEIDA, J. M. A. **Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com Fe usando difração de raios-X de n-feixes**. 2007. 154 f. Tese (Doutorado em Física) – Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

[52] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**, 2 ed. Oxford University Press, 1993, 298 p.

[53] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallogr**, v. 22, 1967, p. 151–152.

[54] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr**, v. 2, 1969, p. 65–71.

[55] MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares Structure Refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, 1977, p. 7-11.

- [56] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, 1977, p. 262-269.
- [57] KHATTAK, C. P.; COX, D. E. Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, 1977, p. 405-411.
- [58] SILVA, J. E. M. da. **Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação**. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [59] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Unesp, 2008, 276p.
- [60] LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. John Wiley & Sons, 2002.
- [61] HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4 ed. John Wiley & Sons, 2004.
- [62] R. B. VON DREELE, A. C. LARSON, General structure analysis system (GSAS), Los Alamos, National. Laboratory (2004) 86-748.
- [63] LEE, J. D. Compostos de Coordenação. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1999. p. 99-121.
- [64] BROWN, T.L., et. al. Química dos compostos cristalinos. **Química: a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson, 2005. p 884-916.
- [65] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Thermal Properties In: **Introduction to Ceramics**. 2. ed. John Wiley & Sons, 1976, p. 583-645.
- [66] RAMOS, J.M., et al. Fourier transform infrared spectrum, vibrational analysis and structural determinations of the trans-bis(glycine)nickel(II) complex by means of the RHF/6-311G and DFT:B3LYP/6-31G and 6-311G methods. **Spectrochimica Acta**, v. 68, 2007, p. 1370-1378.
- [67] RAMOS, J.M., et al. FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-31G structure and vibrational analysis of guanidinoaceticserinenickel(II) complex: $[\text{Ni}(\text{GAA})(\text{Ser})]$. **Spectrochimica Acta**, n. 67, 2007, p. 1037-1045.

- [68] RAMOS, J.M., et al. FT-IR vibrational spectrum and DFT:B3LYP/6-311G structure and vibrational analysis of bis-serinenickel(II) complex: $[\text{Ni}(\text{Ser})_2]$. **Spectrochimica Acta**, v. 67, 2007, p. 1046-1054.
- [69] GELDER, J. D., et al. Reference database of Raman spectra of biological Molecules. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, 2007, p. 1133-1147.
- [70] AHMED, A.B., et al. Vibrational spectra and nonlinear optical proprieties of L-histidine oxalate: DFT studies. **Spectrochimica Acta**, v. 79, 2011, p. 554-561.
- [71] CABRAL, O.V., et al. Fourier-transform infrared spectrum of aspartate hydroxo-aqua nickel (II) complex and DFT-B3LYP/3-21G and 6-311G structural and vibrational calculations. **Spectrochimica Acta**, v. 61, 2005, p. 337-345.
- [72] RAMOS, J.M., et al. Molecular structure, natural bond analysis, vibrational, and electronic spectra of aspartateguanidoacetatenickel(II), $[\text{Ni}(\text{Asp})(\text{GAA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: DFT quantum mechanical calculations. **Spectrochimica Acta**, v. 97, 2012, p. 1041-1051.
- [73] MOURA, G.M., et al. Structural, vibrational and thermal characterization of phase transformation in L-histidinium bromide monohydrate single crystals. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, 2015, p.150-155.