

Dissertação de Mestrado

Sais de L-Histidina: crescimento e caracterização por Difração de Raios-X

Aluno: Geanso Miranda de Moura

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

***Sais de L-Histidina: crescimento e
caracterização por Difração de Raios-X***

GEANSO MIRANDA DE MOURA

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

Orientador: PROF. DR. ADENILSON OLIVEIRA DOS SANTOS

Imperatriz, maio de 2015.

Moura, Geanso Miranda de

Sais de *L-Histidina*: crescimento e caracterização por Difração de raios-X /
Geanso Miranda de Moura – Imperatriz, 2015.

76f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Pós-graduação em
Ciências dos Materiais, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de
Imperatriz – Maranhão (CCSST) Unidade Bom Jesus / Universidade Federal do
Maranhão (UFMA), 2015.

1. Ciências dos Materiais. 2. *L-Histidina*. 3. Cristais. 3. Raios-X – Difração.
I. Título.

CDU 620.1
M929s

Membros da Comissão julgadora da defesa da Dissertação de mestrado do aluno **Geanso Miranda de Moura** apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (Orientador)

PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho

PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

IFGW/UNICAMP

DEDICO:

À minha esposa Adla Maceno, meu filho Davi
Maceno e meus pais Raimundo Moura e Delzuita
Miranda, pelo amor, confiança e todo apoio dedicado.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Difração de Raios-X da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis da Universidade Federal do Maranhão - Campus de Imperatriz com o auxílio financeiro da FAPEMA na participação em eventos.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pelo grande auxílio à minha formação, pela sugestão do tema de pesquisa, pelos incentivos, discussões de resultados, sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Adla Maceno pelo incentivo ao ingresso no mestrado logo após a conclusão da graduação em 2013, acompanhado do nascimento do nosso filho Davi Maceno, pelos momentos de alegria vividos e pela superação de todos os obstáculos.

Ao professor Dr. Adenilson Oliveira dos Santos pela contribuição na minha formação pessoal e profissional, pelos finais de semanas vividos na Universidade preparando a infraestrutura necessária para que todos os equipamentos viessem a ser instalados e realizando medidas experimentais.

A todos os professores das disciplinas cursadas durante o mestrado: Dr^a. Luzeli Moreira da Silva (*Ciência dos Materiais*), Dr^a. Marta Célia Dantas Silva (*Química de Materiais*), Dr^a. Ana Angélica Mathias Macêdo (*Metodologia Científica*), Dr^a. Franciana Pedrochi (*Técnicas de Preparação e Caracterização de Materiais*), Dr. Alysson Steimacher (*Técnicas de Preparação e Caracterização de Materiais*), Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (*Introdução ao Crescimento de Cristais*) e Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (*Ciência dos Materiais, Estágio Docente e Dissertação*).

Aos colegas do mestrado em Ciência dos Materiais, em especial os colegas Jhonatan Oliveira Carvalho, José Leal Rodrigues e Emanuel Laurertan Tavares França, pela ajuda, amizade e apoio durante a realização das medidas experimentais de difração de raios-X e pela permanência no Laboratório de Difração de Raios-X por até 40h ininterruptas de experimento.

Ao Jhonatan Oliveira Carvalho pelas discussões dos resultados de espectroscopia Raman e pelo trabalho em colaboração realizado ao longo do mestrado.

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará pelo afastamento integral e remunerado das funções de Técnico de Laboratório – Área: Física para a dedicação exclusiva ao Mestrado em Ciência dos Materiais.

À minha cunhada Adna Maceno pelo transporte para a Universidade durante todo o período de duração do mestrado, além da confiança, incentivo e cumplicidade.

Resumo

Neste trabalho, cristais de L-Histidina hidrobromídrica monohidratada ($C_6H_{12}N_3O_3Br$) (LHHBr) e L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada ($C_6H_{12}N_3O_3Cl$) (LHHCl) foram estudados por Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman variando-se a temperatura como parâmetro termodinâmico. Os experimentos de análise térmica (TGA, DTA e DSC) foram realizados entre 30 e 500 °C, enquanto que os experimentos de DRX foram realizados entre 30 e 190 °C devido ao ponto de fusão das amostras. Dos experimentos realizados, observou-se que a LHHBr é estável até 100 °C e sofre uma transição estrutural entre 110 e 130 °C, enquanto que a LHHCl é estável até 130 °C e sofre uma transição estrutural entre 135 e 150 °C. Através do método Le Bail foi possível determinar a estrutura das amostras após a transição de fase (ortorrômbica-monoclínica) em função da temperatura. Os parâmetros de rede da nova fase foram determinados sendo para a LHHBr $a = 12,159(1) \text{ \AA}$, $b = 16,755(2) \text{ \AA}$, $c = 19,278(9) \text{ \AA}$, $\beta = 108,49(6)^\circ$ e para LHHCl $a = 10,775(6) \text{ \AA}$, $b = 15,340(9) \text{ \AA}$, $c = 21,699(6) \text{ \AA}$, $\beta = 102,20(3)^\circ$. Através das medidas de DRX em função da temperatura também foi possível determinar o coeficiente de dilatação para a fase ortorrômbica. O coeficiente de dilatação obtido para a LHHBr nos eixos cristalográficos foram: $\alpha_{[100]} = 6,41(5) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 28,7(6) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 52,2(9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Para a LHHCl o coeficiente de dilatação obtido para a fase ortorrômbica nos eixos cristalográficos foram: $\alpha_{[100]} = 4,92(3) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 32,08(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 39,60(6) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Os resultados de expansão térmica obtidos evidenciam uma dilatação anisotrópica. As análises mostraram que as transições são atribuídas à perda de água estrutural e a diferença na estabilidade térmica deve-se aos seguintes fatores: maior número de ligações de hidrogênio na amostra de LHHCl, ligações mais estáveis devido à maior eletronegatividade e menor raio atômico do átomo de cloro em comparação ao átomo de bromo no interior da célula unitária.

Palavras-chave: Cristais. Difração de Raios-X. Estabilidade térmica. Transição de fase.

Abstract

In this work, L-Histidine hydrobromide monohydrate ($C_6H_{12}N_3O_3Br$) (LHHBr) and L-Histidine hydrochloride monohydrate ($C_6H_{12}N_3O_3Cl$) (LHHCl) crystals are studied by Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy as a function of the temperature. The thermal analysis experiments (TGA, DTA and DSC) were performed between 30 and 500 °C, and XRD experiments were performed between 30 and 190 °C due to melting point. It has been observed that LHHBr is stable up to 100 °C and undergoes a structural phase transition between 110 and 130 °C, whereas LHHCl is stable up to 130 °C and undergoes a structural phase transition between 135 to 150 °C. The Le Bail method was used to determine the samples structure after the phase transition (orthorhombic-monoclinic) as a function of the temperature. Moreover, it was possible to determine the lattice parameters of the new phase. For LHHBr, where obtained lattice parameters: $a = 12,159(1) \text{ \AA}$, $b = 16,755(2) \text{ \AA}$, $c = 19,278(9) \text{ \AA}$, $\beta = 108,49(6)^\circ$. For LHHCl the unit cell dimensions were obtained: $a = 10,775(6) \text{ \AA}$, $b = 15,340(9) \text{ \AA}$, $c = 21,699(6) \text{ \AA}$, $\beta = 102,20(3)^\circ$. Through the XRD measurements as function of temperature was also possible to determine the expansion coefficient of orthorhombic phase. The expansion coefficients obtained for the LHHBr along the crystallographic axes were: $\alpha_{[100]} = 6,41(5) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 28,7(6) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{[001]} = 52,2(9) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. For LHHCl the expansion coefficient obtained for the orthorhombic phase in the crystallographic axes were: $\alpha_{[100]} = 4,92(3) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 32,08(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ and $\alpha_{[001]} = 39,60(6) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. The thermal expansion results have shown an anisotropic expansion. The analysis shown that the transitions are due to loss of structural water and the difference in thermal stability can be attributed to factors such as: high number of hydrogen bonds in the LHHCl crystal, more stable bonds due the higher electronegativity and smaller atomic radius compared chloride for bromide atom inside the unit cell.

Keywords: Crystals. X-ray Diffraction. Thermal stability. Phase transition.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. (a) Molécula de L-Histidina. (b) Célula unitária (estrutura ortorrômbica) dos cristais de LHHBr vista ao longo do plano [100].</i>	5
<i>Figura 2. (a) Molécula de L-Histidina. (b) Célula unitária (estrutura ortorrômbica) dos cristais de LHHBr vista ao longo do plano [010].</i>	6
<i>Figura 3 – Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d.</i>	12
<i>Figura 4. Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes).</i>	21
<i>Figura 5. Espectro Raman típico de intensidade vs. número de onda.</i>	22
<i>Figura 6. Cristal de LHHBr crescido pelo método de evaporação lenta após um período de 10 dias.</i>	26
<i>Figura 7. Cristal de LHHCl crescido pelo método de evaporação lenta após um período de 15 dias.</i>	27
<i>Figura 8. Visão global do difratômetro de raios-X da PANalytical com câmara de baixa temperatura TTK 450 acoplada.</i>	29
<i>Figura 9. Espectrômetro Princeton TriVista 557 utilizado para as medidas de espalhamento Raman.</i>	31
<i>Figura 10. Diagrama esquemático do espalhamento da luz pela amostra.</i>	31
<i>Figura 11. Curva DTA/TGA da L-Histidina hidrobromídrica monohidratada.</i>	33
<i>Figura 12. Curva DSC da L-Histidina hidrobromídrica monohidratada.</i>	35
<i>Figura 13. Curva DTA/TGA da L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada.</i>	36
<i>Figura 14. Curva DSC da L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada.</i>	37
<i>Figura 15. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da LHHBr refinada pelo método de Rietveld (sistema ortorrômbico).</i>	38
<i>Figura 16. Padrão de difração de raios-X da LHHBr no intervalo de temperatura de 30 a 190 °C e a medida resfriada é indicada por 30* °C.</i>	40
<i>Figura 17. Padrão de difração de raios-X a 150 °C da LHHBr analisada pelo método Le Bail (estrutura monoclinica).</i>	41
<i>Figura 18. Parâmetros de rede a e b da LHHBr obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).</i>	42
<i>Figura 19. Parâmetro de rede c e volume da célula unitária da LHHBr obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).</i>	43

<i>Figura 20. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica da amostra de LHHBr.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 21. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da LHHCl refinada pelo método de Rietveld (sistema ortorrômbico).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 22. Padrão de difração de raios-X da LHHCl no intervalo de temperatura de 30 a 190 °C e a medida resfriada é indicada por 30* °C.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 23. Padrão de difração de raios-X a 180 °C da LHHCl analisada pelo método Le Bail (estrutura monoclinica).....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 24. Parâmetros de rede a e b da LHHCl obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 25. Parâmetro de rede c e volume da célula unitária da LHHCl obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 26. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de LHHCl.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 27. Comparação entre os coeficientes de dilatação volumétricos para a fase ortorrômbica nas amostras LHHBr e LHHCl.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 28. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 20 a 300 cm⁻¹ para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 29. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 300 a 1600 cm⁻¹ para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 30. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 1200 a 1700 cm⁻¹ para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 31. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 2900 a 3500 cm⁻¹ para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.</i>	<i>63</i>

LISTA DE ABREVIATURAS

DFT	<i>Density Functional Theory</i> – Teoria do Funcional da Densidade
DRX	Difração de raios-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> – Análise Termogravimétrica
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
KDP	<i>Potassium Dihydrogen Phosphate</i> – Dihidrogenofosfato de potássio
LHHBr	L-Histidina hidrobromídrica monohidratada
LHHCl	L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada
NLO	<i>Non-Linear Optic</i> – Óptica não-linear
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i> – Geração de segundo harmônico
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> – Análise Termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Modos Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 20 a 300 cm⁻¹.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 2. Modos Raman do cristal de LHHBr no intervalo espectral de 300 a 1600 cm⁻¹.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 3. Modos Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 1200 a 1700 cm⁻¹.</i>	<i>62</i>

Trabalhos submetidos durante a Dissertação de mestrado

1. “Structural, vibrational and thermal study of phase transition in L-histidine hydrobromide monohydrate crystals”

G. M. Moura, J. O. Carvalho, M. C. D. Silva, P. F. Façanha Filho, A. O. dos Santos.

Material Chemistry and Physics

Submetido em 14 de maio de 2015.

2. “High pressure Raman spectra of monoglycine nitrate single crystal”

J. O. Carvalho, G. M. Moura, P. F. Façanha Filho, A. O. dos Santos, R. J. Cruz, P. T. C. Freire.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Submetido em 22 de maio de 2015.

Trabalhos apresentados em Eventos nacionais e internacionais

“Study of L-histidine hydrobromide monohydrate under high pressure and temperature”

MOURA, G. M.; CARVALHO, J. O.; AZEVEDO, S. A.; SANTOS, A. O.; SILVA, M. C.

D. International Symposium on Crystallography. Fortaleza, Ceará, Brasil. Outubro/2014.

“Growth and characterization of L-lysine monohydrochloride dihydrate crystals”

CARVALHO, J. O.; FACANHA FILHO, P. F.; SANTOS, A. O.; MOURA, G. M.;

RODRIGUES, J. L. **International Symposium on Crystallography.** Fortaleza, Ceará, Brasil. Outubro/2014.

“Study of L-histidine hydrobromide monohydrate under high pressure and temperature”

MOURA, G. M.; SANTOS, A. O.; SILVA, M. C. D.; AZEVEDO, S. A. **XIII Brazilian**

MRS Meeting. João Pessoa, Paraíba, Brasil. Setembro/2014.

“Growth and characterization of DL-isoleucine and monoglycine nitrate crystals”

CARVALHO, J. O.; FACANHA FILHO, P. F.; MOURA, G. M.; RODRIGUES, J. L.;

SANTOS, A. O.; AZEVEDO, S. A.; SILVA, M. C. D. **XIII Brazilian MRS Meeting.** João Pessoa, Paraíba, Brasil. Setembro/2014.

“Synthesis and characterization of catalysts of the type $SrTiO_3$, $SrTi_{0,9}Fe_{0,1}O_3$, $Sr_{0,9}Ag_{0,1}TiO_3$, $Sr_{0,9}Ag_{0,1}Ti_{0,9}Fe_{0,1}O_3$ ”

AZEVEDO, S. A.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, F.; SILVA, M. R. S.; SANTOS, I. M.

G.; SOUZA, A. G.; NERIS, A. M.; MOURA, G. M.; SILVA, M. C. D. **XIII Brazilian MRS Meeting.** João Pessoa, Paraíba, Brasil. Setembro/2014.

“Transição de fase por difração de raios-X em cristais de L-histidina HBr e HCl”

MOURA, G. M.; SANTOS, A. O.; SILVA, M. C. D. **I ENCONTRO DE PÓS-**

GRADUAÇÃO DA UFMA. São Luís, Maranhão, Brasil. Dezembro/2014.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1 – DADOS ESTRUTURAIS DA LHHBr E LHHCl	4
1.2 – OBJETIVO	7
2- TEORIA	8
2.1 – ANÁLISE TÉRMICA	8
2.1.1 – <i>Análise Termogravimétrica - TGA</i>	8
2.1.2 – <i>Análise Térmica Diferencial - DTA</i>	9
2.1.3 – <i>Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC</i>	11
2.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	12
2.2.1 – <i>Método de Rietveld</i>	14
2.2.2 – <i>Método de Le Bail</i>	17
2.2.3 – <i>Difração de raios-X em função da temperatura</i>	18
2.3- ESPECTROSCOPIA RAMAN	19
2.3.1 – <i>Efeito Raman</i>	19
3- EXPERIMENTAL	25
3.1- CRESCIMENTO DOS CRISTAIS	25
3.2 – MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA	27
3.3 – CARACTERIZAÇÃO POR DRX EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	28
3.4 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	30
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 - ANÁLISE TÉRMICA DA LHHBr E LHHCl	33
4.2 – DRX EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DOS CRISTAIS DE LHHBr E LHHCl	38
4.2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA LHHBr	54
5- CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
6- POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO	67
REFERÊNCIAS	68

1- INTRODUÇÃO

O estudo do crescimento de cristais orgânicos tem aumentado ao longo dos últimos anos devido às inúmeras aplicações tecnológicas destes materiais na comunicação óptica, telecomunicações, armazenamento de dados ópticos, processamento de sinais ópticos e geração de segundo harmônico [1]. Os primeiros cristais aplicados na óptica não linear (NLO) foram materiais inorgânicos, como o KDP (KH_2PO_4), que apresentam algumas propriedades indesejáveis como alto índice de refração, baixa dureza mecânica, pouco resistente à deformação e higroscópico [2,3]. Consequentemente, os materiais orgânicos ganharam destaque devido ao alto efeito óptico não-linear que estes apresentam [1]. Como por exemplo, pode-se citar o efeito piezoelétrico de 2-metil 4-nitroanilina (mNA) que é seis vezes maior que o α -quartzo [4], e a eficiência de geração de segundo harmônico (SHG) dos cristais de L-Arginina fosfatada monohidratada que é quase três vezes melhor que o KDP [5].

Apesar dos cristais orgânicos apresentarem melhores propriedades de NLO em relação aos cristais inorgânicos, as moléculas dos cristais orgânicos são formadas por ligações de Van der Waals ou por ligações de hidrogênio, que resultam em baixa estabilidade mecânica e térmica [6]. Para superar esses problemas, compostos híbridos semiorgânicos têm sido explorados para aplicações em NLO. Complexos de aminoácidos com sais inorgânicos têm despertado grande interesse científico e tecnológico devido ao compartilhamento das propriedades dos materiais orgânicos e inorgânicos, como boa transparência óptica e elevada eficiência na geração de segundo harmônico óptico. Nos materiais semiorgânicos, a molécula orgânica é estequiometricamente ligada a um íon inorgânico ou um metal adequado, com o objetivo de melhorar a dureza e a estabilidade térmica da amostra. Além disso, acredita-se que a estabilidade estrutural dos cristais de aminoácidos seja determinada pelo conjunto de ligações de hidrogênio na célula unitária. Logo, a investigação da estabilidade estrutural desses cristais sob diferentes condições externas, como pressão e temperatura, é uma linha de pesquisa promissora, devido à possibilidade de aplicações tecnológicas [7].

A L-Histidina (LH) tem sido extensivamente estudada devido à capacidade do anel imidazol atuar como um doador de próton,ceptor de prótons, ou um reagente nucleofílico [8]. Como aminoácido livre, a L-Histidina catalisa e degrada vários ésteres e tem sido aplicada no mecanismo de reação de uma série de enzimas, como a ribonucleação pancreática [9]. As moléculas de L-Histidina apresentam elevada eficiência NLO devido à presença do anel imidazol planar na sua estrutura, pois os processos ópticos não-lineares envolvem o rápido movimento de elétrons e íons livres.

A Histidina constitui um aminoácido essencial, como proposto em 1975 por J. D. Kopple e M. E. Swendsu [10]. Possui um grupo amina complementar, como a lisina e a arginina, sendo classificada como um aminoácido básico. Este aminoácido contém um anel imidazol que pode ser protonado em reação com ácidos, produzindo sais de Histidina podem conter cátions de Histidina²⁺, com ambos os grupamentos α -amina e imidazol protonados [11].

Cristais de L-Histidina são sintetizados em duas formas conhecida como α e β da L-Histidina [12,13]. As estruturas moleculares são similares em ambos os casos, resultando em estruturas moleculares ligeiramente diferentes quanto à simetria (a forma α é ortorrômbica, a forma metaestável é a forma β , que é monoclinica e cujas dimensões da célula unitária são a metade da forma α). Um estudo preciso por difração de nêutrons foi publicado para a forma α [14], ao passo que a forma β foi investigada no estudo da L-Histidina fosfatada [15]. Em 2011, um trabalho baseado em espectroscopia terahertz [16] descreveu a obtenção das formas monoclinica e ortorrômbica a partir da mistura dos enantiômeros D e L recristalizados.

Entre os polimorfos existe uma molécula de L-Histidina independente na estrutura cristalina com ligações de hidrogênio envolvendo o aminoácido e o grupo imidazol. Embora várias ligações de hidrogênio estabilizem a estrutura cristalina, as ligações $N-H\cdots O$, que se prolongam a partir do anel imidazol para o grupo carboxílico, são responsáveis pelo arranjo linear das moléculas de Histidina.

Na literatura são reportados aproximadamente 35 sais de L-Histidina complexados com ácidos inorgânicos [17–24], dentre eles a L-Histidina hidrobromídrica monohidratada (LHHBr) e a L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada (LHHCl) cujas eficiências na

geração de segundo harmônico óptico são 1,6 vezes e 3 vezes maior que a do KDP [25,26], respectivamente.

A estrutura cristalina da LHHBr foi obtida e caracterizada independentemente por Ittyachan e Sagayaraj [26] e Rajendran *et al.* [27] em 2003. Eles reportaram o crescimento dos cristais pelos métodos de evaporação lenta do solvente e resfriamento lento da solução, fornecendo os parâmetros de rede da célula unitária, espectro de infravermelho e espectro de transmissão UV-Vis-NIR. No trabalho de Rajendran *et al.* [27] o comportamento térmico e a eficiência SHG foram estimados. Ittyachan *et al.* [28] estudaram as propriedades térmicas, a morfologia dos cristais e outras propriedades como a fotocondutividade e a microdureza. Ahmed *et al.* [29] redeterminaram a estrutura cristalina e também investigaram teoricamente os parâmetros geométricos, espectro vibracional e hiperpolarizabilidade. Sajan *et al.* [11] estudaram teoricamente os espectros vibracionais e as propriedades de NLO da LHHBr. Joema *et al.* [30] reportaram o crescimento desses cristais puros e dopados com sulfato de amônia e ureia. De acordo com estes autores, a dopagem com sulfato de amônia melhorou na eficiência SHG enquanto que a dopagem de 0,5% de ureia não provocou significativas alterações nos parâmetros de rede, mas alterou significativamente as propriedades térmicas.

A estrutura cristalina da LHHCl é conhecida desde 1956 [42–44]. As amostras dopada com Cu (II), Ni (II) e Cr^{3+} foi estudada por diversas técnicas de caracterização [35–37]. Esse cristal também foi investigado por ressonância magnética nuclear [38]. Gardênia P. de Sousa *et al.* [39] estudaram a LHHCl por espectroscopia Raman no intervalo de número de onda entre 20 e 3400 cm^{-1} , variando a temperatura entre 40 e 295 K. Com base nos dados obtidos, os autores confirmaram a existência de duas transições de fase estruturais entre 140 e 110 K como também entre 80 e 60 K. Além disso, enfatizaram que a simetria e a estrutura desse material são as mesmas a 100 K. Eles também estudaram a LHHCl por espectroscopia Raman sob altas pressões. Baseado nos dados obtidos, os autores relataram a existência de uma transição de fase estrutural reversível entre 2,7 e 3,1 GPa. De Menezes *et al.* [40] determinaram os coeficientes piezelétricos desses cristais através da aplicação de um campo elétrico externo em função da variação angular dos picos de difração múltipla usando radiação síncrotron. Baseado nos espectros da LHHCl, Anandan *et al.* [41] observaram a presença de COOH , COO^- e também de moléculas de

água. Ahmed *et al.* [42] determinaram a estrutura cristalina dos cristais de LHHCl, analisaram essa estrutura pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como também os espectros vibracionais e as propriedades de NLO. Robert *et al.* [43] cresceram esses cristais pelo método unidirecional e os caracterizaram por difração de raios-X, eficiência na geração de segundo harmônico óptico e microdureza Vickers. Anandan e Jayavel [44] obtiveram cristais de LHHCl puros e dopados com ácido tartárico e observaram uma considerável redução nas propriedades NLO e na estabilidade térmica com a dopagem dos cristais. Além disso, relataram que a eficiência SHG do cristal puro foi três vezes menor que a do KDP, enquanto que para o cristal dopado foi 2,5 vezes maior.

Partindo do princípio que os cristais de LHHBr e LHHCl são isoestruturais, Rani *et al.* [45] estudaram as propriedades da mistura da L-Histidina Clorídrica-Bromídrica ($\text{LH-Cl}_x\text{Br}_{1-x}\cdot\text{H}_2\text{O}$) onde x variou de 0 a 1 com passo de 0,1. Este cristal foi caracterizado por difração de raios-X e espectroscopia IR. As curvas de solubilidade e eficiência SHG foram determinados, sendo que a maior solubilidade foi obtida na composição de ($\text{LH-Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$). O valor máximo da eficiência SHG também foi obtida nesta a composição sendo é 3,14 vezes maior que o KDP.

1.1 – Dados estruturais da LHHBr e LHHCl

A L-Histidina hidrobromídrica monohidratada é um cristal semiorgânico, cristaliza-se com 4 moléculas por célula unitária, e possui fórmula química $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{Br}$.

A estrutura da LHHBr é ortorrômbica (grupo espacial $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$) com parâmetros de rede: $a=7,051(3) \text{ \AA}$, $b=9,032(2) \text{ \AA}$, $c=15257(3) \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [26–28]. De acordo com Anandan *et al.* [25] o volume da célula unitária é $974.959 \text{ \AA}^3$ e a densidade (ρ) é 1.73 g/cm^3 . A célula unitária dos cristais de LHHBr é constituída do cátion L-Histidina protonado em α -amino e o anel imidazol desprotonado no grupo carboxílico ($[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4]^+ \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$). Os cátions se ligam por ligações de hidrogênio. A molécula de água forma ligações de hidrogênio com o grupo carboxílico, o íon brometo atua como um doador e o grupo α -amino como um receptor. Além disso, o íon brometo forma mais duas ligações de hidrogênio com o grupo amino vizinho e duas ligações de hidrogênio $\text{C-H} \cdots \text{Br}$ fracas com o anel imidazol.

Ahmed *et al.* [29] após estudo teórico estrutural da LHHBr afirmaram que a estrutura cristalina consiste de cátions de L-Histidina, ânions de bromo e moléculas de água conectadas por nove ligações de hidrogênio. O estudo teórico da estrutura confirmou que o cátion de L-Histidina ocorre na forma zwitteriônica, com protonação adicional em dois átomos de nitrogênio. O cálculo estrutural também revelou que o ânion brometo é ligado a três cátions de L-Histidina e a molécula de água [29].

A Figura 1 apresenta a molécula de L-Histidina a temperatura ambiente e a estrutura da LHHBr ao longo do plano [100].

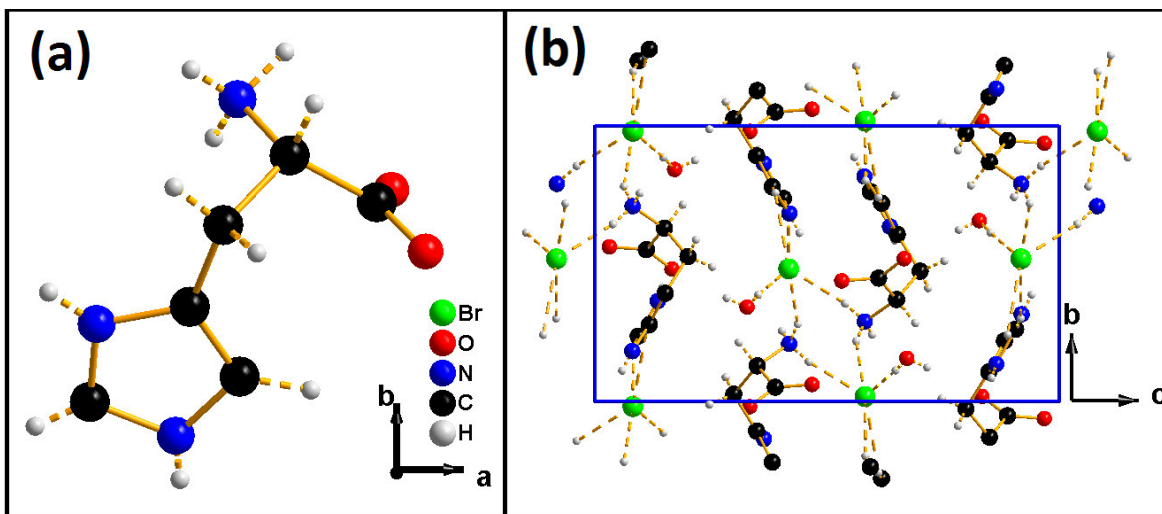


Figura 1. (a) Molécula de L-Histidina. (b) Célula unitária (estrutura ortorrômbica) dos cristais de LHHBr vista ao longo do plano [100].

Uma vez que os cristais de LHHBr e LHHCl são isoestruturais, o grupo espacial e os parâmetros de rede apresentam boa aproximação entre si como descrito para os cristais de LHHCl. Os cristais de LHHCl possuem estrutura ortorrômbica (grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$) a temperatura ambiente, cristaliza-se com 4 moléculas por célula unitária, cuja fórmula química é $C_6H_{12}N_3O_3Cl$ e possui os parâmetros de rede: $a=6,848(2) \text{ \AA}$, $b= 8,924(3) \text{ \AA}$, $c=15,298(5) \text{ \AA}$ [42].

A célula unitária da LHHCl mostrada na Figura 2, apresenta anel imidazol que forma ligações de hidrogênio com o grupo carboxílico. O grupamento amina forma duas ligações de hidrogênio: uma com o ânion cloreto e outra com a molécula de água. A molécula de água, por sua vez, forma ligações de hidrogênio com o cátion do grupo carboxílico. Uma ligação C—H do anel imidazol forma fracas ligações de hidrogênio. Ahmed *et al.* [42] afirmaram que a estrutura cristalina consiste de cátions de L-Histidina,

ânions de cloro e moléculas de água ligadas através de nove ligações de hidrogênio. A estrutura revelou que o cátion de L-Histidina ocorre na forma zwitteriônica e que o ânion de cloro liga-se a três cátions de L-Histidina e a uma molécula de água por meio de seis ligações de hidrogênio.

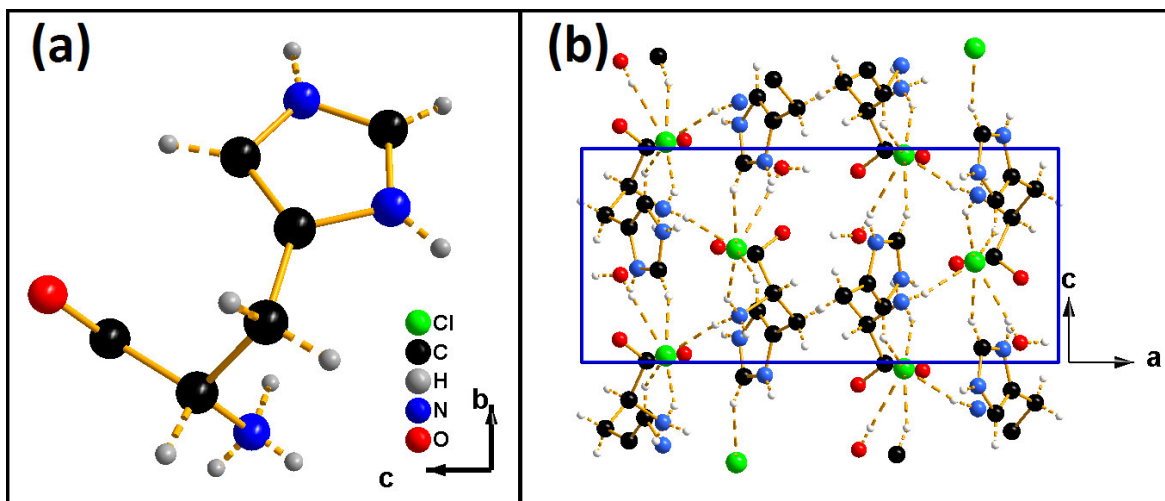


Figura 2. (a) Molécula de L-Histidina. (b) Célula unitária (estrutura ortorrômbica) dos cristais de LHHBr vista ao longo do plano [010].

Os cristais de LHHBr e LHHCl são facilmente obtidos pelo método de evaporação lenta do solvente e o principal interesse científico é a estabilidade estrutural destes cristais, tendo em vista a aplicação em óptica não-linear.

1.2 – Objetivo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da estabilidade térmica e estrutural e das propriedades vibracionais dos cristais de LHHBr e LHHCl em função da temperatura através das técnicas de Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman.

A análise térmica foi fundamental no estudo da estabilidade dos sais de L-Histidina, permitindo ou que permitiu a identificação dos estágios de decomposição e alterações físicas ou químicas no material

A difração de raios-X foi utilizada no estudo da transição de fase estrutural (ortorrômbica–monoclínica) nos cristais de LHHBr e LHHCl com a variação de temperatura. O estudo da expansão térmica foi realizado através da variação dos parâmetros de rede obtidos em função da temperatura, após o refinamento da estrutura cristalina, em associação com método de Rietveld. Além disso, utilizou-se o método Le Bail de refinamento de estruturas cristalinas para a identificação dos parâmetros de rede da fase monoclínica obtida em altas temperaturas

A espectroscopia Raman foi útil no estudo das vibrações de grupos moleculares para verificar a estabilidade desses sistemas através dos modos normais de vibração ao submeter às amostras à variação de temperatura, avaliando o comportamento dessas interações moleculares na transição de fase estrutural, identificada na difração de raios-X.

2- TEORIA

O estudo dos cristais orgânicos por meio de diferentes técnicas fornece informações complementares na caracterização de amostras. Neste capítulo são descritas as bases da Análise Térmica, Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman.

2.1 – Análise Térmica

A análise térmica fornece meios de analisar as alterações nas propriedades da amostra, relacionadas com a variação da temperatura. É um conjunto de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura [46].

As medidas podem ser feitas em modo de operação estático, ou seja, qualquer parâmetro que atue na amostra é constante no tempo. Modo de operação dinâmico, que inclui programas pré-determinados e controlados de qualquer parâmetro agindo na amostra (como temperatura). Este também pode ser realizado por métodos diferenciais que consistem em comparar a quantidade a ser medida simultaneamente com outra quantidade do mesmo tipo, sob condições experimentais idênticas e o objeto de medição é a diferença entre a referência e a amostra [46]. O método usado neste trabalho é o modo de operação dinâmico.

As principais características e propriedades das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são descritas a seguir.

2.1.1 – Análise Termogravimétrica - *TGA*

A medida da massa de um objeto ou material tem sido uma importante propriedade desde os primórdios. A TGA é o principal método para quantificar um material e, conseqüentemente, as técnicas vêm se desenvolvendo para permitir alta precisão na medição da massa. Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica (TGA) é uma extensão dessa medida fundamental através do estudo da perda ou ganho de massa em

função da temperatura ou do tempo. Ambos, TG e TGA, são usados extensivamente na literatura para descrever a medição da massa em função da temperatura e/ou tempo [47]. Neste trabalho foi usado apenas a abreviação TGA.

As medidas de TGA apresentam, entre outras, as seguintes aplicações:

- Estudo de decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais.
- Estudos sobre a velocidade de evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos.

O controle da temperatura na amostra constitui o parâmetro fundamental da termogravimetria devido principalmente aos seguintes aspectos: os meios de troca de calor com a amostra; o método de determinação da temperatura em pontos críticos, por exemplo, a obtenção da temperatura na amostra e a temperatura final da medida, a ligação entre as duas considerações anteriores, ou seja, como essas trocas de calor ocorrem e como a temperatura é controlada.

Os equipamentos modernos apresentam eficientes fornos de aquecimento, variando desde aquecimento resistivo a radiativo (radiação infravermelho) e modernos controladores de temperatura capazes de minimizar as dificuldades instrumentais.

A maioria dos efeitos investigados nas curvas TGA são dependentes da atmosfera em que a amostra é submetida. Consequentemente, é crucial controlar a natureza e o fluxo de gás, considerando que a atmosfera afeta a medida da temperatura na amostra [48]. O uso de hélio, nitrogênio, argônio ou qualquer gás inerte é baseado no custo, disponibilidade, pureza e condutividade térmica. A natureza da amostra e os resultados pretendidos determinam o tamanho e a quantidade de amostra a ser utilizada.

2.1.2 – Análise Térmica Diferencial - *DTA*

A observação de mudanças físicas ou químicas nos materiais durante o aquecimento tem sido objeto de estudo desde o início da química experimental. A Análise Térmica Diferencial é uma técnica em que a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência é monitorada em função do tempo enquanto ambas estão expostas a um

programa de temperatura [49]. O equipamento utilizado para tais medidas é um analisador térmico diferencial e a curva obtida é chamada de DTA. A diferença de temperatura deve ser plotada no eixo das ordenadas com as reações endotérmicas para baixo e temperatura ou tempo crescente no eixo das abscissas.

A Análise Térmica Diferencial permite acompanhar os efeitos associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversão de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição ou de óxido-redução capazes de causar variações de calor. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem eventos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações e algumas reações de decomposição produzem eventos exotérmicos [50]. A forma e o tamanho da curva DTA é determinada pela atmosfera em que a amostra e a referência são submetidas, conforme o mecanismo de controle da reação e as características do material [47].

A análise DTA é um método que depende de inúmeros parâmetros experimentais relacionados à instrumentação características da amostra. Estes parâmetros incluem:

- Razão de aquecimento do forno;
- Localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais;
- Compactação da amostra e referência nos orifícios do cadinho;
- Tamanho das partículas e grau de cristalinidade.

A razão de aquecimento influencia significativamente nas reações onde há perda de massa. Com o aumento da razão de aquecimento os picos se deslocam para valores mais altos de temperatura, as alturas e áreas dos picos sofrem aumento e o tempo de reação decresce. Em condições idênticas de aquecimento, em ausência de reações ou transições, a diferença de temperatura entre a referência e a amostra depende da capacidade térmica (quantidade de calor necessária para elevar a temperatura), condutividade térmica (facilidade de transferência de calor) e da densidade do material [46].

A compactação da amostra pode afetar o aspecto da curva DTA, pois podem ocorrer mudanças na transferência de calor da parede das cavidades para as junções dos termopares, e nas reações de decomposição a compactação interfere no fluxo de gases de dentro para fora da amostra, e vice-versa.

Em relação ao tamanho das partículas, a trituração prévia da amostra provoca decréscimo na intensidade das reações, fato que está relacionado com o menor grau de cristalinidade da amostra. Ao se triturar a amostra, provoca-se um aumento de sua energia de superfície, de modo que as reações ocorrem em temperaturas mais baixas [47].

Qualquer fenômeno físico ou químico que, por ocasião de sua ocorrência, provoque variações de entalpia pode ser detectado através da curva DTA. A forma dos picos é determinada pela cinética das reações, embora possa sofrer a influência de fatores experimentais como descrito anteriormente. A origem dos picos endotérmicos e exotérmicos também é provocada por fenômenos físicos ou químicos [48].

2.1.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial - *DSC*

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica em que a diferença na taxa de fluxo de calor ou potência para a amostra e a referência é monitorada em função do tempo, enquanto a referência e a amostra são expostas a um programa controlado de temperatura [49]. O equipamento pode ser dos seguintes tipos: DSC por fluxo de calor ou DSC por compensação de potência. No DSC por fluxo de calor, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registrada após a calibração calorimétrica adequada, através da medida direta da diferença na taxa de fluxo de calor ou potência. Nos equipamentos DSC por compensação de potência a diferença de energia fornecida para a amostra e para a referência é compensada de modo a manter a temperatura entre a referência e a amostra sempre iguais.

As principais vantagens da técnica DSC sobre a calorimetria clássica incluem a rapidez na determinação, o uso de quantidades pequenas de massa de amostra, a possibilidade de utilizar amostras sólidas ou líquidas e por ser aplicável a processos de resfriamento e altas pressões.

2.2- Difração de Raios-X

A difração é um fenômeno ondulatório que ocorre quando as ondas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda [51]. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, uma onda eletromagnética cujo comprimento de onda no espectro eletromagnético pode assumir valores entre 1 e 100 Å, utilizando uma estrutura cristalina concebendo-a como uma rede de difração tridimensional [52]. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Um ano depois, William Henry Bragg [53] apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas specularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura 3.

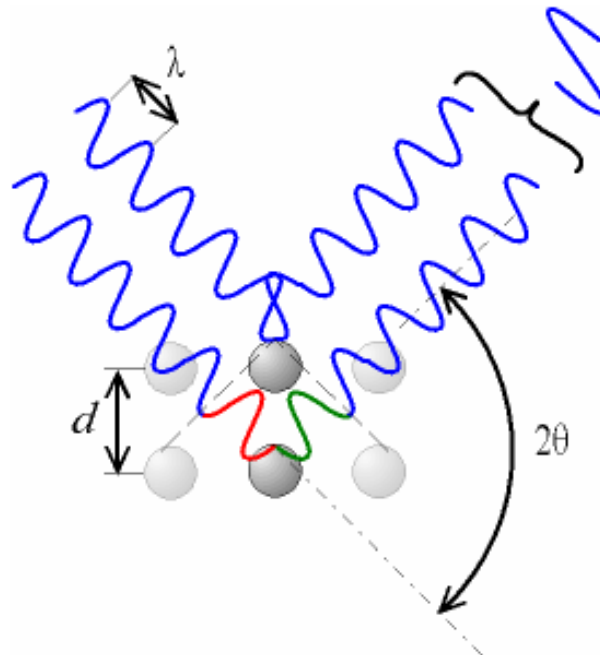


Figura 3 – Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d .

A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como

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

essa equação representa a lei de Bragg, com $d_{hkl} = 1/|H_{hkl}|$, onde h, k e ℓ são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}$ e $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$ são os vetores recíprocos da rede cristalina e $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária. A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina dos materiais.

O método difração de raios-X remonta à Debye e Scherrer, que foram os primeiros a observar difração de policristais do fluoreto de lítio (LiF) e resolver a sua estrutura cristalina [54]. Mais tarde, Hull [55] propôs a Hanawalt, Rinn e Frevel [56] formalizarem uma abordagem que permitisse a identificação de substâncias cristalinas baseado em seus padrões de difração policristalinos. Desde então, o método de difração tem desfrutado enorme respeito no meio científico e na indústria como uma técnica que permite facilmente identificar uma substância, tanto em sua forma pura como em uma mistura, além de fornecer informações sobre a estrutura cristalina (ou a ausência de cristalinidade) de um material desconhecido [57].

Na caracterização por difração de raios-X de amostras policristalinas, o 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). O registro das intensidades difratadas coletadas pelo detector corresponde a um difratograma de raios-X e representa uma “impressão digital” da amostra. A análise dos difratogramas obtidos em condições

adequadas, através do método desenvolvido por Hugo Rietveld [58,59], pode fornecer informações estruturais de grande importância para o estudo de materiais cristalinos, em todos os campos da Ciência.

2.2.1 – Método de Rietveld

O método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas [60], amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos sob a forma de policristais. O método foi aplicado inicialmente para a difração de nêutrons [58,59], e posteriormente adaptado para a difração de raios-X [61–63]. Nos últimos anos o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases, e tem sido extensivamente utilizado na Ciência dos Materiais e suas áreas correlatas, como Geologia, Química, Física e Engenharias.

Nesse método, os parâmetros de uma estrutura cristalina já conhecida são ajustados para reproduzir os resultados obtidos por difratometria da amostra. Este método é utilizado para obter informações estruturais de amostras cristalinas como, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos, estequiometria da amostra analisada, entre outras. 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 (difratograma) calculado com o experimental. A quantidade minimizada no refinamento é dada pela somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos, escrita como

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

onde $w_i = 1/y_i$, y_i = intensidade observada no i -ésimo ponto, y_{ic} = intensidade calculada no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada pode ser escrita como

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k \quad , \quad (3)$$

onde y_{ib} é a intensidade do background, G_{ik} é função normalizada de perfil de pico, I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p corresponde às possíveis quantidade de fases presentes na amostra.

A intensidade de Bragg I_k é dada pela expressão

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A \quad , \quad (4)$$

na qual S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é o fator utilizado para descrever efeitos de orientação preferencial e F_k é o fator de estrutura, que é dado por:

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \text{Sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i(h X_j + k Y_j + \ell Z_j)] \quad . \quad (5)$$

Aqui, considera-se para o j -ésimo átomo na célula unitária: X_j, Y_j e Z_j as posições atômicas, B o parâmetro térmico, f_j o fator de espalhamento e N_j o fator de ocupação.

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende do equipamento e da fonte de radiação. As funções para o perfil mais frequentemente usadas para a difração de raios-X são:

Gaussiana
$$G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln(2) (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right] \quad , \quad (6)$$

Lorentziana
$$L = \frac{2}{H \pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]} \quad , \quad (7)$$

Pseudo-Voigt

$$pV = \eta_p L + (1 - \eta_p) G \quad , \quad (8)$$

Pearson VII

$$P = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\Gamma(m - 0.5) H \sqrt{\pi}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right]^{-m} \quad , \quad (9)$$

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:

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

Onde U , V e W são parâmetros refináveis.

O método de Rietveld ajusta os parâmetros refináveis de forma a minimizar a quantidade S_y , sendo necessário estabelecer as quantidades utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas por:

$$\text{R-perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad , \quad (11)$$

$$\text{R-perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad e \quad (12)$$

$$\text{“Goodness of Fit”} = \text{GOF} = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad .$$

O índice “o” indica observado e o “c” indica calculado.

O R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo dessas quantidades e reflete melhor o progresso do refinamento, aplicando a técnica de minimização da soma de quadrados.

Ao realizar uma boa coleta dos dados de difração raios-X, obtém-se baixos valores de R_p , que podem superestimar os valores de S , por outro lado, altos valores de R_{wp} implicam em baixos valores de S . Por esse motivo, em geral, utiliza-se 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 equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito.

2.2.2 – Método de Le Bail

Quando usamos métodos teóricos *ab initio* para determinar a estrutura cristalina a partir dos dados de difração em pó, são necessários as intensidades integradas e os fatores de estrutura das reflexões. Geralmente as intensidades são determinadas após a decomposição (ou deconvolução) das reflexões.

Os métodos de decomposição do padrão de difração disponíveis foram sugeridos por Pawley e Le Bail [64,65]. O método de Le Bail concebido por Armel Le Bail em 1988, consiste em ajustar o padrão de difração calculado ao padrão observado sem o uso de um modelo estrutural. O fator de estrutura é extraído a partir das intensidades observadas no padrão de difração através de ciclos de mínimos quadrados, após a eliminação da radiação de fundo. A extração é realizada usando o mesmo método de decomposição que é utilizado no método de Rietveld, em que as intensidades observadas em todos os pontos no padrão de difração em pó são divididas em diferentes reflexões proporcionais às intensidades calculadas.

A principal diferença entre o método de Rietveld e Le Bail está no cálculo das intensidades. Enquanto o método de Rietveld utiliza as intensidades calculadas a partir do modelo da estrutura cristalina, o método de Le Bail utiliza as intensidades observadas no padrão de difração medido. Inicialmente, todos os valores das intensidades “calculadas” no método de Le Bail são definidos arbitrariamente. Na decomposição pelo método de Le Bail, o número de variáveis livres analisadas por mínimos quadrados torna-se independente do número de reflexões e da radiação de fundo. Dessa forma, a função de perfil de pico e os parâmetros de rede são refinados a cada ciclo.

Há uma variedade de softwares livres disponíveis que permitem efetuar a deconvolução do padrão de difração e determinar as intensidades individuais e fatores de estrutura observados em todas as reflexões possíveis. Os principais programas disponíveis são EXPO, FullProf. e GSAS [66].

2.2.3 – Difração de raios-X em função da temperatura

Muitos materiais sofrem transformações polimórficas (mudam sua estrutura cristalina), quando a temperatura ou a pressão, e/ou outro parâmetro termodinâmico varia. A relativa simplicidade do experimento de difração de policristais faz com que esta técnica seja bem adequada para a análise *in situ* da estrutura cristalina dos materiais em condições ambientais diversas. Uma breve descrição dos princípios básicos utilizados na concepção de experiências de difração à temperatura variável é apresentado.

Para variar a temperatura da amostra (ou qualquer outra variável termodinâmica), deve-se colocá-la em um ambiente controlado. Para temperaturas elevadas, geralmente é usado um forno, e para baixas temperaturas – um criostato. Para uma experiência bem sucedida, o controle da temperatura é feito mantendo a amostra em atmosfera inerte, ou seja, evitando a oxidação a temperaturas elevadas ou a formação de gelo em condições criogênicas, assegurando a estabilidade térmica e evitando gradientes de temperatura na amostra. Para isso, é necessário colocá-la em uma câmara mantida a vácuo ou mantê-la em atmosfera controlada. Assim, a câmara normalmente deve ser revestida com janelas de baixa absorção que possam transmitir o feixe incidente para a amostra e o feixe espalhado para o detector.

Além de estudar as transformações de fase, que são acompanhadas por rearranjos nos locais e nas intensidades dos picos de Bragg, que são facilmente detectáveis, a difratometria dependente da temperatura é igualmente útil para examinar variados efeitos estruturais, como por exemplo, a expansão térmica.

Em sólidos policristalinos, mudanças na forma dos picos refletem mudanças subjacentes nas dimensões dos parâmetros de rede, portanto, são diretamente observáveis em um experimento de difração. Além disso, ao contrário da dilatométrica, que necessita de

monocristais e muitas vezes múltiplos experimentos a fim de determinar a anisotropia da expansão térmica, os dados de difração fornecem todos os elementos necessários em um único experimento usando o material policristalino.

2.3- Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite obter informações sobre a estrutura molecular de materiais, ligações químicas e transições estruturais constituindo uma poderosa ferramenta na caracterização de variados tipos de materiais e sistemas moleculares. A espectroscopia vibracional descreve com eficiência as vibrações moleculares dos materiais, permitindo a determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas, e isso deve-se à interação direta da radiação eletromagnética com a matéria.

O espalhamento Raman pode ser descrito clássica ou quanticamente. A descrição clássica consiste em um sistema molecular constituído por objetos pontuais (correspondentes aos núcleos atômicos) ligados por molas (correspondentes às ligações químicas) onde a massa do núcleo pode ser considerada desprezível. A descrição quântica trata o sistema molecular usando a teoria de perturbação dependente do tempo cuja hamiltoniana é descrita como função do componente elétrico da radiação e do momento de dipolo do material. A estrutura molecular, portanto, é determinada pelo conjunto de vibrações dos grupos químicos correspondentes aos graus de liberdade internos de vibração da molécula [67].

2.3.1 – Efeito Raman

A interação da radiação eletromagnética com a matéria produz diversos efeitos úteis na caracterização de materiais como o espalhamento que ocorre quando fótons colidem com moléculas. Essa colisão pode ser elástica ou inelástica, ou seja, quando a energia do fóton é a mesma antes e após a colisão ocorre o espalhamento elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh [68]. No entanto, quando o fóton cede energia à molécula e sua energia após a colisão é menor temos o espalhamento inelástico em virtude da troca de

energia entre o fóton e a molécula. O espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Raman e será descrito a seguir.

O fenômeno do espalhamento inelástico da luz pela matéria foi previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923 [69]. Em 1928, Raman e Krishnan observaram experimentalmente o efeito em líquidos orgânicos [70]. Os resultados experimentais do efeito estão intimamente ligados às transições eletrônicas entre estados (e níveis de energia) possíveis.

Usualmente, no espalhamento Raman não ressonante, o fóton incidente tem uma energia muito maior que a energia do estado fundamental. Quando a energia do fóton incidente é muito maior que a energia do estado excitado ($E_f \gg E_1$) pode ocorrer a excitação eletrônica da molécula a um estado denominado estado virtual (E_v). Todavia, esses estados virtuais são muito instáveis e a vibração cai rapidamente para estados de menor energia.

Se a vibração molecular de interesse em estudo sofrer transição do seu estado fundamental (E_0) até o estado virtual (E_v) e, a seguir, retornar ao mesmo nível de energia sem modificação na frequência do fóton espalhado tem-se o espalhamento Rayleigh.

Quando a molécula transita do estado fundamental (E_0) para o estado virtual (E_v) e decai para o estado (E_1) emitindo um fóton, cuja energia corresponde à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do estado vibracional excitado ($E_f - E_1$) tem-se o espalhamento Stokes. Em outras palavras, quando o fóton emitido apresenta menor energia que o fóton incidente tem-se o espalhamento Stokes. Por outro lado, a molécula pode ser encontrada vibrando em seu estado excitado E_1 devido à agitação térmica. Quando o fóton de energia E_f incide na molécula, ela é excitada para outro nível de energia $E_{v'}$, de modo que $E_{v'} > E_v$. Desse estado virtual $E_{v'}$, a molécula decai para o estado fundamental, emitindo um fóton com energia ($E_f + E_1$). Assim, quando o fóton emitido apresenta energia maior que o fóton incidente tem-se o espalhamento anti-Stokes. Os diagramas de níveis de energia dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes estão descritos na figura 4 mostrada abaixo.

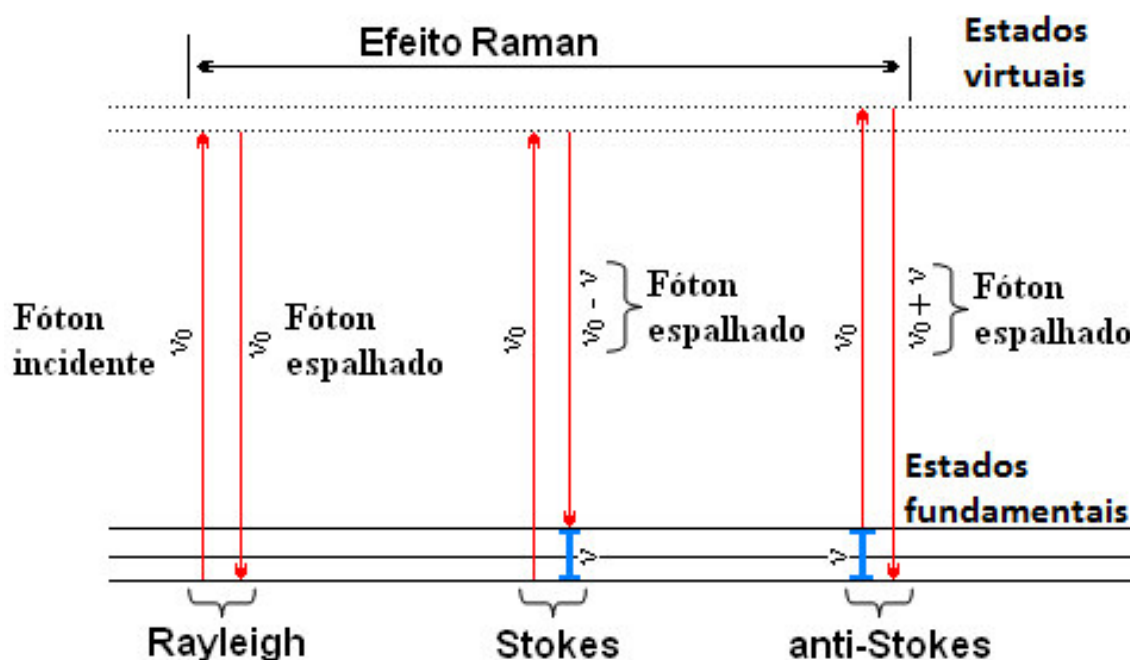


Figura 4. Diagramas de transição eletrônica para o espalhamento Raman: espalhamento elástico (Rayleigh), espalhamento inelástico (Stokes) e espalhamento inelástico (anti-Stokes).

A Figura 5 apresenta um esquema útil de um espectro típico das intensidades Raman (vibrações moleculares) em unidades arbitrárias no eixo das ordenadas e o número de onda (deslocamentos de frequências) em cm^{-1} no eixo das abcissas. No efeito Raman observam-se espectros de espalhamentos Stokes e anti-Stokes, à medida que os deslocamentos de frequência aumentam, suas intensidades diminuem. Esse comportamento é explicado pela distribuição de Boltzmann de estados excitados descrita ou explicada na literatura: [67,71]. Para baixas frequências as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para frequências vibracionais altas torna-se difícil observar as bandas anti-Stokes.

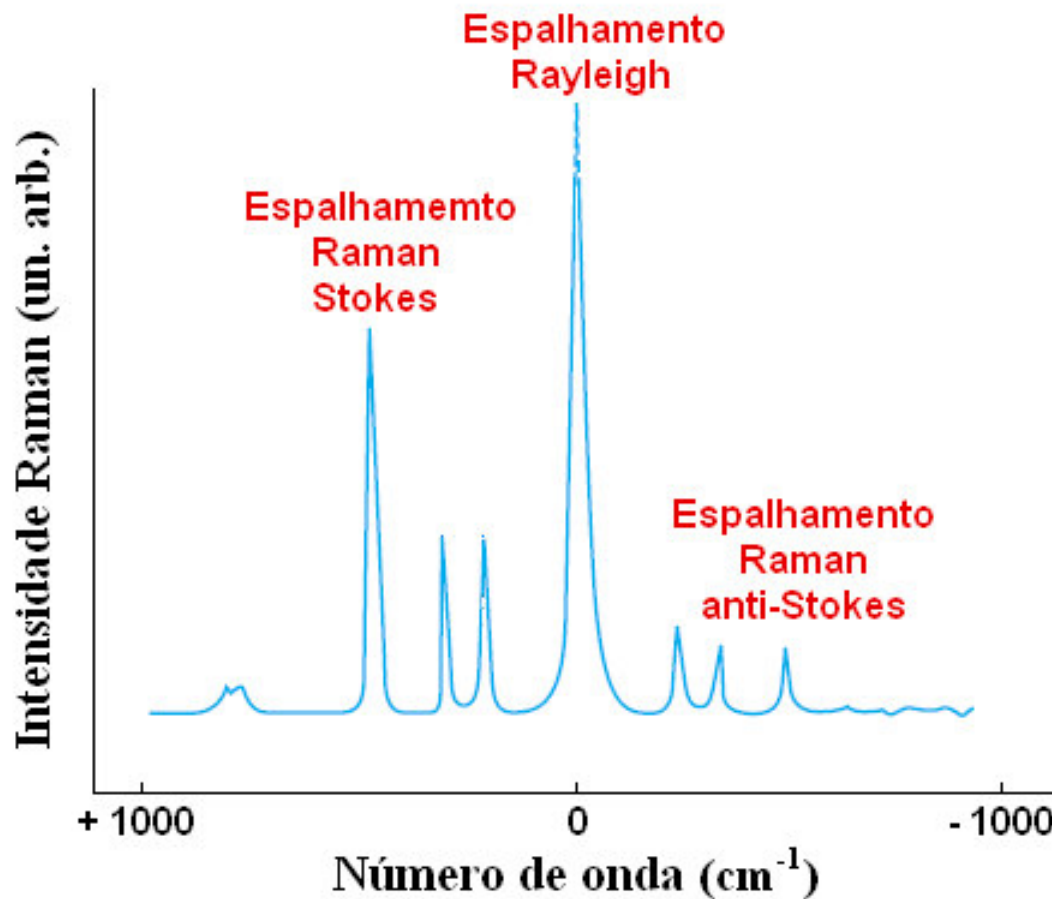


Figura 5. Espectro Raman típico de intensidade vs. número de onda.

Segundo a teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado analisando-se uma radiação incidente em uma amostra que contenha átomos, compostos moleculares e/ou compostos iônicos [72]. A nuvem eletrônica dessa amostra pode ser distorcida pelo campo elétrico da radiação incidente, fenômeno que está associado ao momento de dipolo induzido μ_{ind} . Classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências devido ao movimento vibracional, o que conduz ao efeito Raman.

Desse modo, o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico pode ser escrito como

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (13)$$

em que α é a polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ corresponde ao vetor campo elétrico da radiação incidente.

Assim, considerando a perturbação induzida pelo campo da radiação incidente com frequência ν_0 , a polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor em função do deslocamento vibracional q

$$\alpha = \alpha_e + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_e q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_e q^2 + \dots \quad (14)$$

como o deslocamento vibracional e o campo elétrico são funções periódicas no tempo, o momento de dipolo induzido pode ser escrito na forma

$$\mu_{ind} = \alpha_e \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_e q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu - \nu_0)t] + \cos[2\pi(\nu + \nu_0)t] \}, \quad (15)$$

em que o subscrito e refere-se à posição de equilíbrio, q_0 e E_0 são a amplitude do deslocamento e do campo elétrico, respectivamente, e ν e ν_0 são as frequências da radiação incidente e da vibração do sistema (número de onda).

Na equação acima, o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh por ele conter a frequência da radiação incidente, ν_0 ; o segundo termo está associado ao espalhamento Raman Stokes, pois ele possui frequência $\nu_0 - \nu$ e o terceiro termo caracteriza o processo de espalhamento anti-Stokes, pois o mesmo inclui frequência $\nu_0 + \nu$. Percebe-se ainda, que os dois últimos termos somente terão contribuição no espalhamento se a quantidade $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_e$ for diferente de zero, ou seja, para que haja os espalhamentos Stokes e anti-Stokes necessariamente deve haver variação na polarizabilidade com o deslocamento da coordenada interna da molécula em torno da posição de equilíbrio.

¹ Nota: Para se chegar á equação (15), substituiu-se (14) em (13) e usou-se $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$ e $q = q_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, além da identidade trigonométrica $\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)]$.

A abordagem quântica pode ser consultada nas seguintes referências [71–73]. É útil salientar que o tratamento quântico esclarece alguns efeitos não explorados classicamente, como a regra de seleção proveniente das transições vibracionais. Outro aspecto interessante é que existem diferenças entre a descrição clássica e a descrição quântica. A energia mais baixa do sistema vibracional é nula na descrição clássica, enquanto que a descrição quântica prevê que a energia no estado fundamental é diferente de zero.

3- EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os métodos de preparação do material e os equipamentos utilizados nas medidas de Análise Térmica, Difração de raios-X e Espectroscopia Raman com variação de temperatura. Todos os experimentos foram realizados na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis (UPCMB), do PPGCM da Universidade Federal do maranhão, UFMA, Campus de Imperatriz.

3.1- Crescimento dos cristais

Os cristais de LHHBr foram sintetizados através da dissolução de L-Histidina (Sigma Aldrich) e ácido hidrobromídrico (Sigma-Aldrich 48%) em proporção molar 1:1 em solução aquosa.

A solubilidade em água dos cristais de LHHBr, descrita inicialmente por Ittyachan e Sagayaraj [18], foi de 55g/100 mL, à temperatura de 40 °C. Em seguida, Rajendran *et al.* [19] apresentaram estudos de solubilidade da LHHBr em água, acetona e etanol. Os resultados obtidos mostram que a solubilidade é baixa em etanol e acetona, enquanto que a solubilidade em água obtida a 30 °C é aproximadamente 38g/100 mL. Os autores relataram que a alta solubilidade da amostra em água indica que seu crescimento é adequado tanto através da técnica de evaporação lenta do solvente quanto por abaixamento lento da temperatura.

A solubilidade em etanol e água dos cristais de LHHBr também foi descrita por Ramajothi e Dhanuskodi [77] no intervalo de temperatura entre 30 e 50 °C. Os resultados obtidos mostram que os cristais de LHHBr apresentam baixa solubilidade em etanol e alta solubilidade em água.

O preparo da solução ocorreu em três etapas: a primeira etapa consistiu em pesar, com precisão, uma determinada quantidade de L-Histidina, logo depois, determinou-se estequiometricamente a quantidade necessária de ácido hidrobromídrico para que a solução apresentasse a mesma proporção estequiométrica entre a L-Histidina e o ácido

hidrobromídrico. Por último, efetuou-se a dissolução dos reagentes num béquer usando-se um agitador magnético com controle de temperatura e com o auxílio de uma barra magnética em rotação no interior da solução.

Após verificada a completa dissolução dos reagentes, a solução foi filtrada com o uso de papel filtro poroso (poros 28 μm), para as remover impurezas suspensas. Após a filtragem, o béquer contendo a solução foi coberto com um filme de PVC transparente com alguns orifícios, favorecendo a lenta evaporação do solvente no ambiente de crescimento. Logo depois, a solução foi levada para o ambiente de crescimento dos cristais – a estufa – onde a temperatura foi mantida constante em 35 °C. Após sucessivos processos de recristalização, obteve-se cristais de LHHBr de elevada pureza.

Após um período de 10 dias, cristais de LHHBr de dimensões 11 mm x 4 mm x 3 mm foram crescidos no interior da solução pelo método descrito. Na Figura 6 é apresentada a fotografia de um cristal de LHHBr obtido.

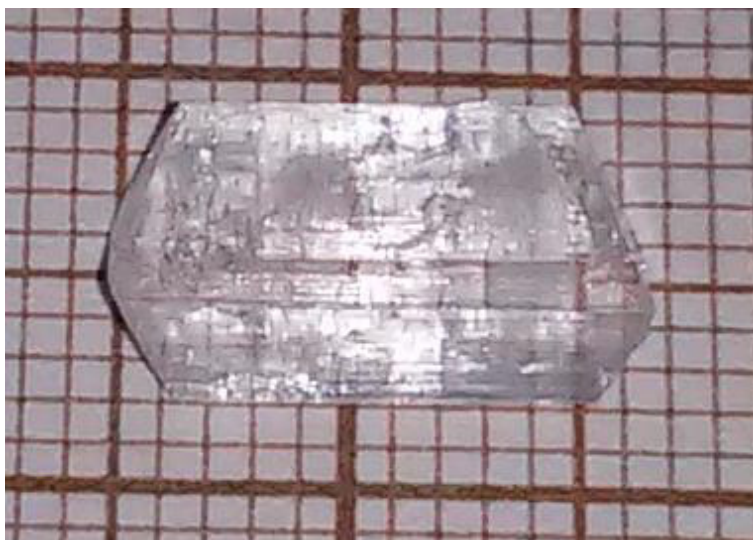


Figura 6. Cristal de LHHBr crescido pelo método de evaporação lenta após um período de 10 dias.

Os cristais de LHHCl foram sintetizados dissolvendo a L-Histidina (Sigma Aldrich) e o ácido hidrocloreídrico (Impex 37%) em solução aquosa em proporção equimolar. O preparo da solução é feito de modo semelhante àquele descrito anteriormente.

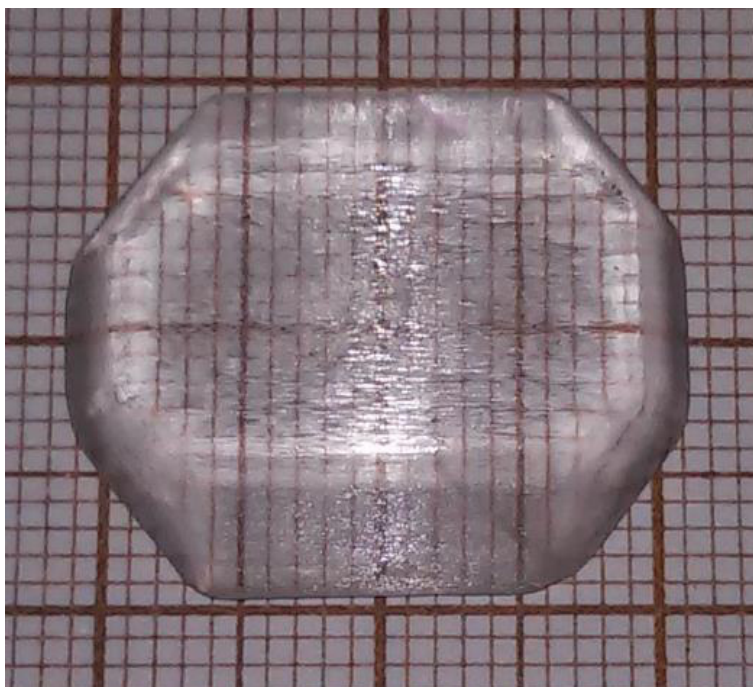


Figura 7. Cristal de LHHCl crescido pelo método de evaporação lenta após um período de 15 dias.

Na Figura 7 é mostrada a fotografia do cristal de LHHCl crescido pelo método de evaporação lenta. Este cristal apresentou dimensões de $22\text{ mm} \times 19\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ e foi obtido após um período de 15 dias.

Os cristais apresentaram hábito de crescimento e morfologia diferentes devido, principalmente, ao pH da solução em que cada uma das amostras foi preparada.

3.2 – Medidas de Análise Térmica

As curvas de TGA e DTA foram realizadas conjuntamente em um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG 60 utilizando um cadinho de alumina. As condições de análise adotadas foram as seguintes:

- Razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Fluxo de gás: $100\text{ mL}/\text{min}$;
- Faixa de temperatura: 30 a 500°C .
- Massa da amostra de LHHBr: 2,285 mg

- Massa da amostra de LHHCl: 1,691 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: 30 a 200 °C.
- Massa da amostra de LHHBr: 1,50 mg
- Massa da amostra de LHHCl: 3,00 mg.

3.3 – Caracterização por DRX em função da temperatura

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X da empresa PANalytical (Figura 8) modelo Empyrean utilizando a geometria de reflexão Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$), que possui um monocromador de grafite pirolítico, com passo angular de 0,02° 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.

A câmara de temperatura é um dispositivo para estudo de difração de raios-X de policristais baseada na geometria de reflexão, que trabalha no intervalo de temperatura de -193 °C a + 450 °C. As amostras podem ser medidas sob vácuo, ar ou gás inerte. Possui refrigeração a nitrogênio líquido para baixas temperaturas e aquecimento resistivo para altas temperaturas. O material de suporte da amostra é de cobre cromado e possui dimensões de *14 mm x 10 mm*.



Figura 8. Visão global do difratômetro de raios-X da PANalytical com câmara de baixa temperatura TTK 450 acoplada.

As principais aplicações da câmara de temperatura são:

- Caracterização *in situ* por difração de raios-X de materiais orgânicos e inorgânicos;
- Análise de transições de fase;
- Estudos de hidratação e desidratação;
- Estudo de materiais submetidos à atmosfera controlada;
- Determinação de estruturas cristalinas.

As medidas de raios-X em função da temperatura apresentaram alterações no padrão de difração em altas temperaturas. Entretanto, devido à intensidade dos picos de difração nas medidas acima de 120 °C, a determinação da nova estrutura cristalina não apresentaria boa precisão caso o refinamento pelo método Le Bail fosse aplicado.

A fim de contornar essa dificuldade de natureza experimental e obter uma medida mais precisa e com melhor resolução das intensidades dos picos em alta temperatura foi realizado um tratamento térmico nas amostras acompanhado de uma medida de difração de raios-X.

Para a LHHBr esse tratamento térmico consistiu em colocar o material em um tubo de vidro selado sob atmosfera de argônio, aquecê-lo em forno resistivo com rampa de aquecimento de 2 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, e mantê-lo nessa temperatura por 10 horas de modo a garantir a completa desidratação da amostra.

As condições experimentais de realização dessa medida foram as seguintes: varredura angular (2θ) de 10° a 60°, com passo angular de 0,02° e tempo de aquisição de 8s.

O mesmo tratamento térmico realizado para a amostra de LHHBr aplicou-se à LHHCl com a diferença no valor da temperatura. Para a LHHCl, essa temperatura corresponde a 180 °C. As mesmas condições experimentais de realização da medida de difração de raios-X aplicaram-se à amostra de LHHCl.

3.4 – Caracterização por Espectroscopia Raman

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram obtidos utilizando um espectrômetro triplo da Princeton TriVista 557 operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga) resfriado por termoeletricidade. Um laser de íons hélio-neônio operando na linha 632,8 nm foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2 cm⁻¹.



Figura 9. Espectrômetro Princeton TriVista 557 utilizado para as medidas de espalhamento Raman.

A configuração do modo subtrativo (Figura 10) do equipamento da Princeton funcionou do seguinte modo: quando a luz espalhada pela amostra entra pela fenda S_1 ocorre sua dispersão pela grade de difração G_1 . A fenda $S_{1,2}$ espalha parte da luz e seleciona somente uma faixa espectral entre λ_1 e λ_2 . A grade G_2 recombina toda a luz espalhada que atravessou a fenda $S_{1,2}$ e a focaliza na fenda $S_{2,3}$, produzindo luz policromática limitada ao intervalo espectral selecionado previamente. A grade G_3 espalha essa radiação no detector.

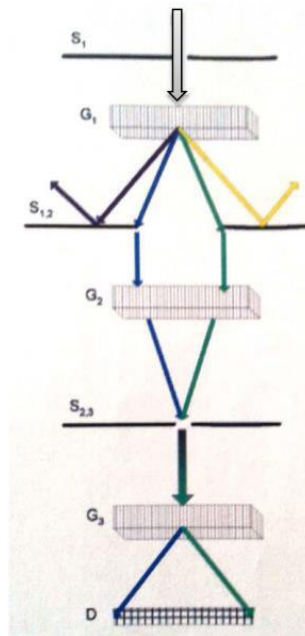


Figura 10. Diagrama esquemático do espalhamento da luz pela amostra.

O espectrômetro possui um sistema triplo que melhora a qualidade da luz espalhada, possibilitando a detecção de uma radiação de boa qualidade. Além disso, como já mencionado, o espectrômetro apresenta boa capacidade de rejeição da radiação difusa, possibilitando a obtenção de espectros próximos a 5 cm^{-1} da linha de espalhamento Rayleigh, garantindo uma obtenção mais precisa dos modos de rede em comparação aos demais equipamentos disponíveis no mercado. É possível programar o equipamento para medir espectros a partir de 5 cm^{-1} , dependendo da escolha das grades e fendas e ainda otimizar a qualidade espectral com o uso de colimadores.

Os espectros Raman em função da temperatura foram obtidos em um forno resistivo acoplado ao espectrômetro TriVista. Um controlador de temperatura digital com precisão estável de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi utilizado ao realizar as medidas no intervalo de temperatura compreendido entre 30 e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho relacionados à estabilidade térmica e transição de fase estrutural observada nos cristais de L-Histidina hidrobromídrica monohidratada e L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada em função da temperatura por difração de raios-X e Análise Térmica.

4.1 - Análise térmica da LHHBr e LHHCl

A Figura 11 apresenta a curva de TGA para o cristal de LHHBr, o perfil da curva evidencia três etapas de decomposição. Na primeira etapa compreendida entre 100 e 210 °C, ocorre a perda de massa de aproximadamente 7,85% (0,175 mg). A análise da composição gravimétrica permitiu afirmar que houve perda de água estrutural nessa região. Comparando com o pico endotérmico observado em aproximadamente 134,65 °C na curva do DTA pode-se inferir que o material é monohidratado.

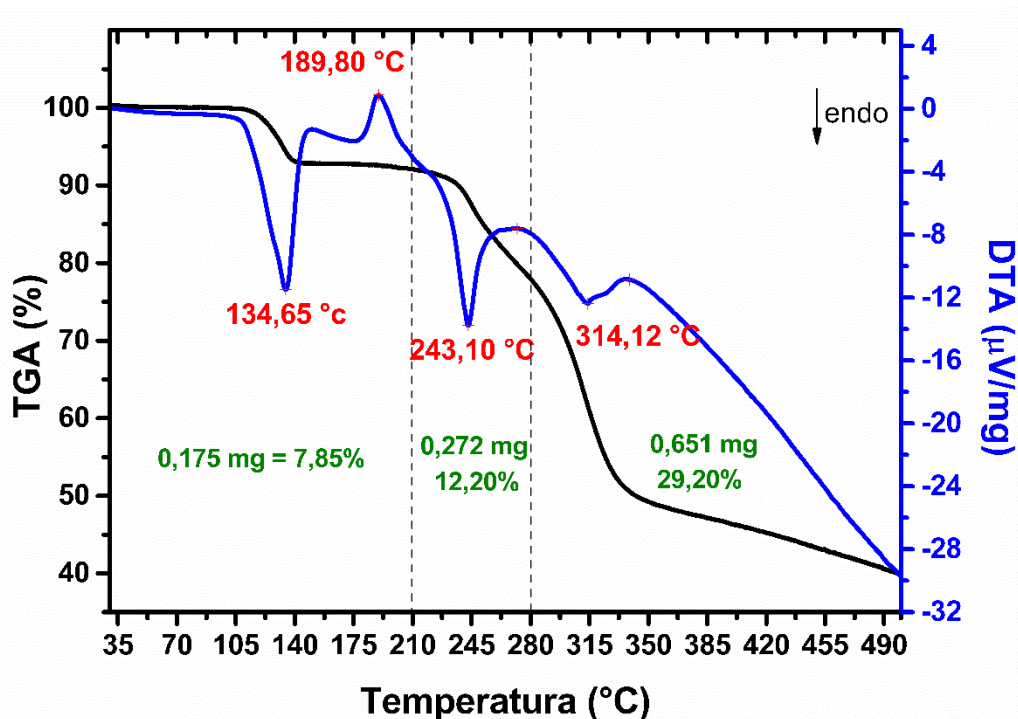


Figura 11. Curva DTA/TGA da L-Histidina hidrobromídrica monohidratada.

A curva TGA indica apenas um estágio de desidratação, conferindo ao material um grau de pureza significativo em relação aos resultados reportados por Joema *et al.* [30] que indicam três estágios de desidratação e atribuem esse resultado à energia de ligação das moléculas e a necessidade de recristalização do material.

Na segunda etapa, o intervalo de temperatura compreendido entre 210 e 272 °C, observou-se a perda de massa de aproximadamente 12,20% (0,272 mg). Nesse intervalo iniciou-se a fase de decomposição do material e o pico endotérmico observado na curva DTA em aproximadamente 243 °C indica a degradação do material.

Na última etapa, compreendida entre 272 e 338 °C, ocorreu a perda de massa de aproximadamente 29,20% (0,651 mg) que está associada à degradação da amostra. Os picos endotérmicos, observados em 243 e 314 °C na curva DTA, indicam dois estágios de decomposição do material. Como a perda de massa total da amostra até 500 °C não é completa, observou-se resíduo no cadinho de alumínio ao final da análise.

Todos os picos endotérmicos observados na curva DTA em diferentes pontos estão relacionados à perda de massa e decomposição do material confirmadas na curva TGA. Portanto, o cristal não apresentou qualquer transição estrutural abaixo de seu primeiro estágio de decomposição em aproximadamente 130 °C. Esse resultado foi verificado através da técnica de difração de raios-X, submetendo a amostra até a temperatura indicada e verificando as possíveis alterações no padrão de difração em pó do material.

Na curva DSC para a LHHBr (Figura 12), o primeiro pico endotérmico observado a 145 °C foi atribuído à desidratação, em correspondência com a primeira perda de massa observada nas curvas TGA/DTA. A diferença no valor de temperatura entre as medidas foi atribuída à diferença na quantidade de amostra disponível no cadinho em cada medida, uma vez que as medidas foram realizadas sob as mesmas condições experimentais, como descrito anteriormente. Após essa transição endotérmica um pico exotérmico em aproximadamente 159 °C foi atribuído ao processo de recristalização após a desidratação.

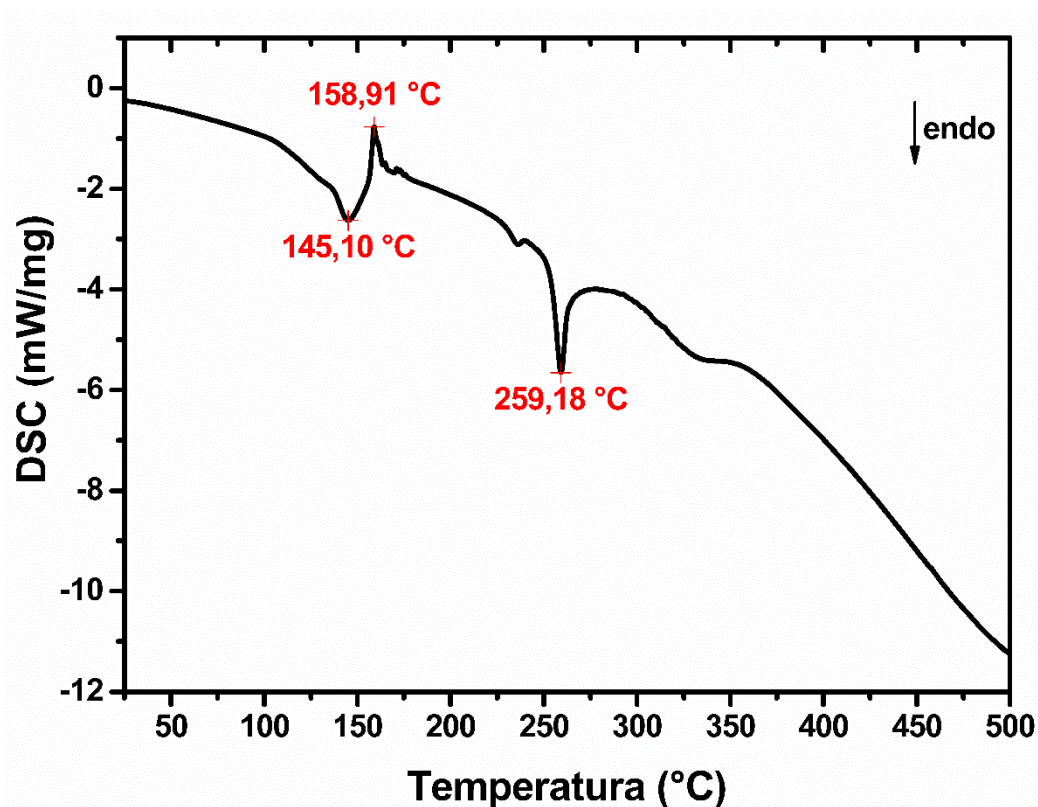


Figura 12. Curva DSC da L-Histidina hidrobromídrica monohidratada.

O pico endotérmico no intervalo entre 140 e 150 °C não corresponde exatamente ao pico na curva DTA devido às condições experimentais de realização da medida, indicando a exigência de diferentes quantidades de energia para a eliminação da água estrutural.

O pico endotérmico em aproximadamente 236 °C na curva DSC indicou a região em que o material sofre decomposição, confirmando os dados observados nas curvas DTA/TGA. De acordo com a curva DSC, há um indício de transição de fase estrutural na amostra no intervalo de temperatura entre 120 e 190 °C devido ao pico exotérmico de recristalização, inicialmente hidratada para a fase anidra. Esse resultado foi confirmado por difração de raios-X com variação de temperatura.

Para os cristais de LHHCl observou-se que o perfil da curva TGA (Figura 13), apresentou dois eventos de perda de massa característicos: o primeiro entre 100 e 200 °C, onde a perda de massa é de aproximadamente 8,93% (0,151 mg). Cálculos gravimétricos permitiram afirmar que ocorre liberação de água no primeiro evento térmico observado.

No segundo evento térmico compreendido entre 200 e 300 °C há perda de massa de aproximadamente 31% (0,525 mg). Cálculos gravimétricos neste intervalo de temperatura não permitir afirmar com precisão quais compostos estão sendo liberados pela amostra. Caso um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) fosse acoplado ao equipamento seria possível obter uma análise qualitativa dos gases liberados. Como a perda total de massa no intervalo de temperatura medido foi de aproximadamente 56% (0,962 mg), observou-se resíduos de material no cadinho.

A curva DTA (Figura 13) apresentou dois eventos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro evento endotérmico observado através do pico em aproximadamente 140 °C é devido à perda de água de cristalização do composto, conforme estudo gravimétrico da curva TGA. O evento exotérmico observado pelo pico em aproximadamente 154 °C foi atribuído ao processo de cristalização de uma outra fase, após a desidratação do material.

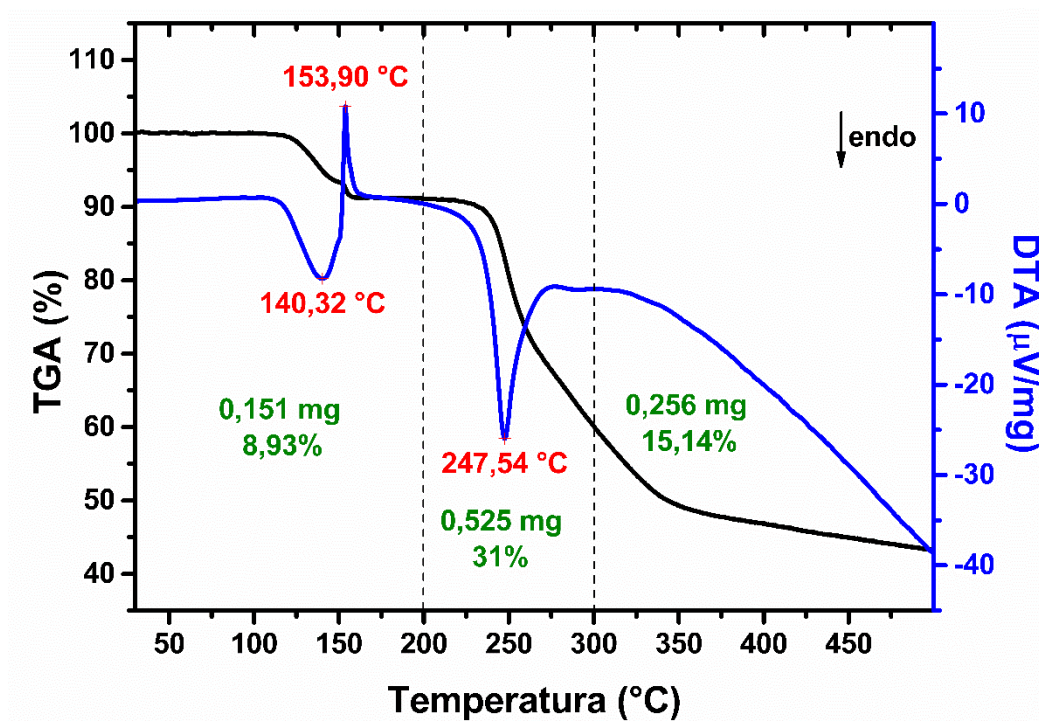


Figura 13. Curva DTA/TGA da L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada.

Assim, obteve-se um evento endotérmico associado à perda de água estrutural acompanhado de um rearranjo molecular estrutural que foi analisado por difração de raios-X. O evento endotérmico observado em aproximadamente 247,5 °C foi atribuído à decomposição do material, cuja perda de massa entre 200 e 300 °C é aproximadamente 31% (0,525 mg).

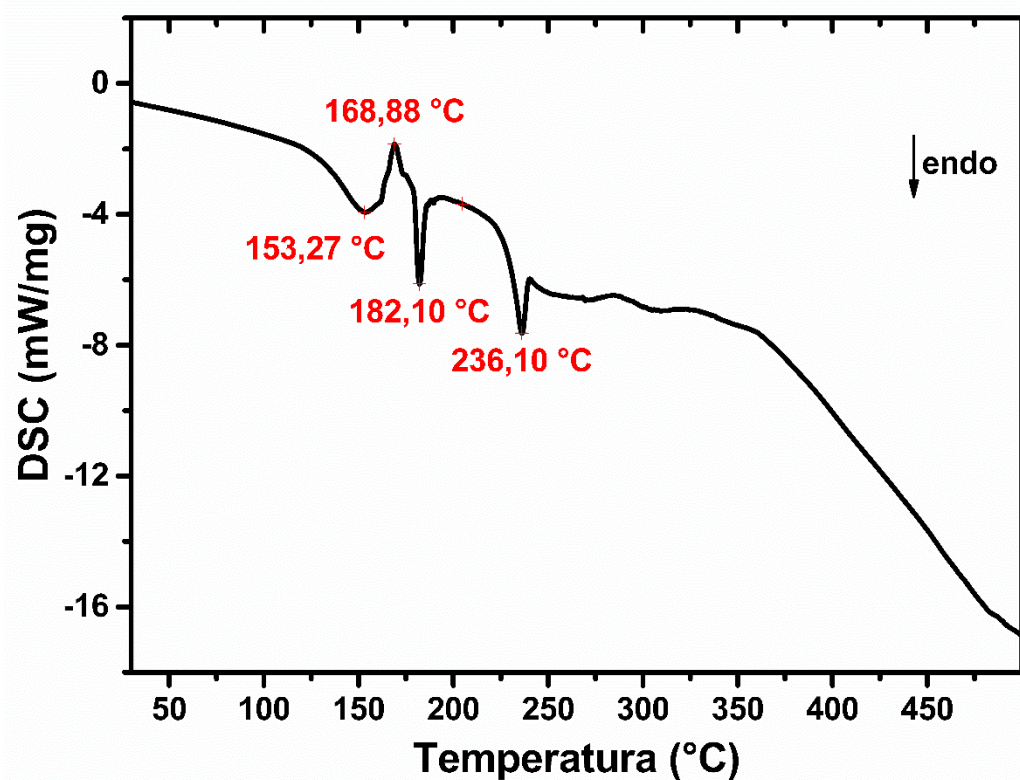


Figura 14. Curva DSC da L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada.

Na curva DSC para a LHHCl (Figura 14), os picos endotérmicos observados a 154 e 182 °C entre um pico exotérmico em 168,88 °C foi atribuído à desidratação e ao processo de recristalização de uma outra fase.

O pico endotérmico em aproximadamente 236 °C na curva DSC indicou a região em que o material sofreu decomposição, confirmando os dados observados nas curvas DTA/TGA. De acordo com a curva DSC há um indício de transição de fase estrutural na amostra no intervalo de temperatura entre 140 e 204 °C devido ao pico exotérmico de recristalização. Esse resultado foi confirmado por difração de raios-X com variação de temperatura.

A análise térmica das amostras indicou que os cristais são estáveis até determinado valor de temperatura que assume valores determinados em cada uma das amostras. Desse modo, elas podem ser utilizadas em aplicações ópticas onde a estabilidade térmica do material seja necessária.

4.2 – DRX em função da temperatura dos cristais de LHHBr e LHHCl

Uma vez que o estudo da perda de massa nas amostras de LHHBr e LHHCl em função da temperatura apresentam indícios de transição de fase estrutural pela desidratação, houve a necessidade de comprovar essa transição de fase por difração de raios-X. As medidas de difração de raios-X em função da temperatura foram conduzidas desde 30 °C a 190 °C. A Figura 15 apresenta o refinamento Rietveld da amostra de LHHBr em temperatura ambiente. As quantidades que estimam a confiabilidade do ajuste dos dados neste método são: R_{wp} e R_p que representam valores em torno de 7% e 5% respectivamente e *Goodness of fit* de 1,36.

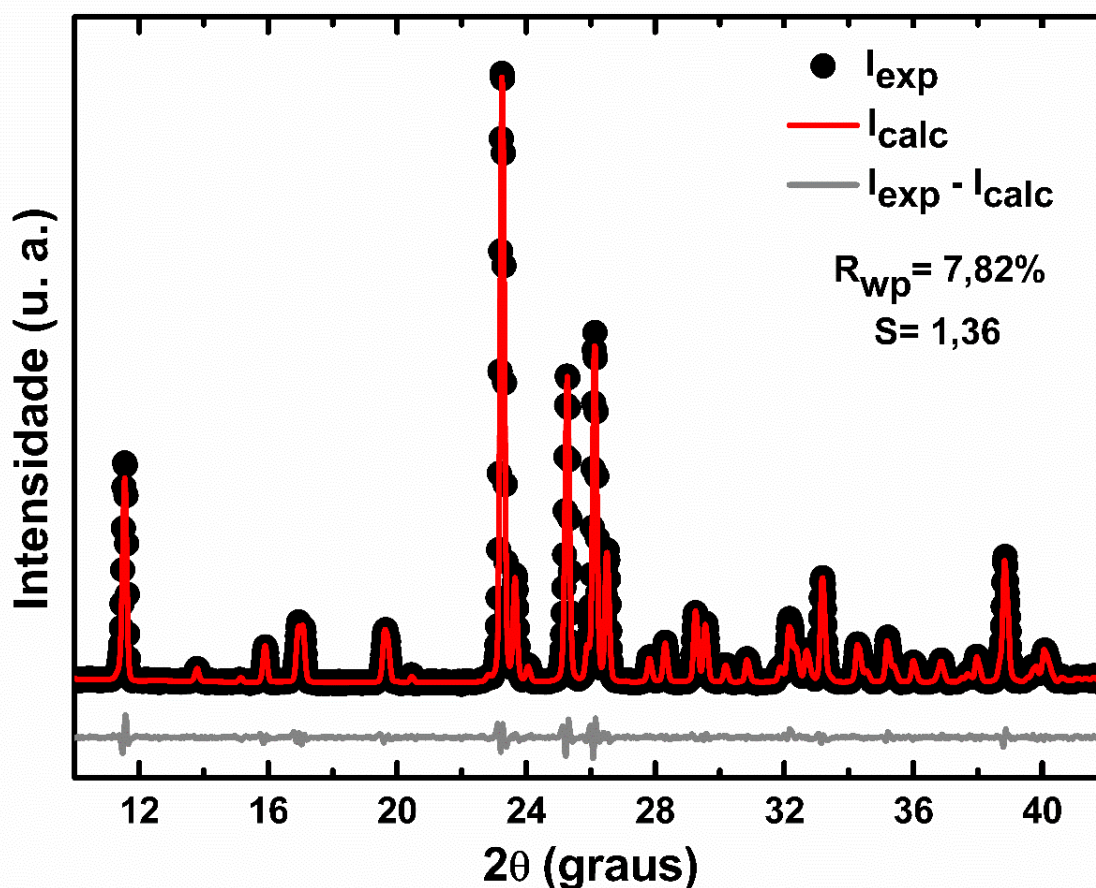


Figura 15. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da LHHBr refinada pelo método de Rietveld (sistema ortorrômbico).

Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld foram: $a = 7,058(4) \text{ \AA}$, $b = 9,047(5) \text{ \AA}$, $c = 15,287(7) \text{ \AA}$, sendo esses valores concordantes com os reportados na literatura cuja diferença percentual observada é de 0,01% [28].

As medidas de difração de raios-X realizadas em diversas temperaturas e os respectivos padrões de difração são mostrados na Figura 16. Os padrões medidos antes de 100 °C exibem apenas a fase ortorrômbica da LHHBr. A 110 °C já é possível observar alterações no padrão de difração medido. Em 120 °C as posições dos picos observados indicam uma zona de transição de fase (como observado nos picos das posições $2\theta = 22,55, 23,75, 25,29, 27,25$ e $27,61$ °C). A 150 °C a transição de fase se completou e o padrão de difração nessa temperatura foi analisado para extrair os dados estruturais da nova fase. Em temperaturas superiores observa-se que o padrão de difração é o mesmo. Além disso, a medida indicada com um asterisco foi realizada após o resfriamento da amostra e indica que a transição de fase é irreversível, uma vez que o padrão de difração observado é diferente da medida realizada a temperatura ambiente.

Os parâmetros de rede da nova fase foram determinados a partir do padrão de difração em pó através do método Le Bail em associação com o programa de refinamento GSAS [21]. O refinamento da estrutura pelo método Le Bail foi usado para confirmar os dados indexados na rotina DICVOL, tendo em vista que a rotina DICVOL não corrige erros sistemáticos e possíveis desalinhamentos do equipamento. Após a análise da rotina usando DICVOL a estrutura sugerida para esta fase foi a monoclinica com grupo espacial P 1 21.

A indexação dos picos resultaram nos seguintes parâmetros de rede da célula unitária: $a = 12,159(1) \text{ \AA}$, $b = 16,755(2) \text{ \AA}$, $c = 19,278(9) \text{ \AA}$, $\beta = 108,49(6)^\circ$ associados à fase anidra da L-Histidina hidrobromídrica monohidratada.

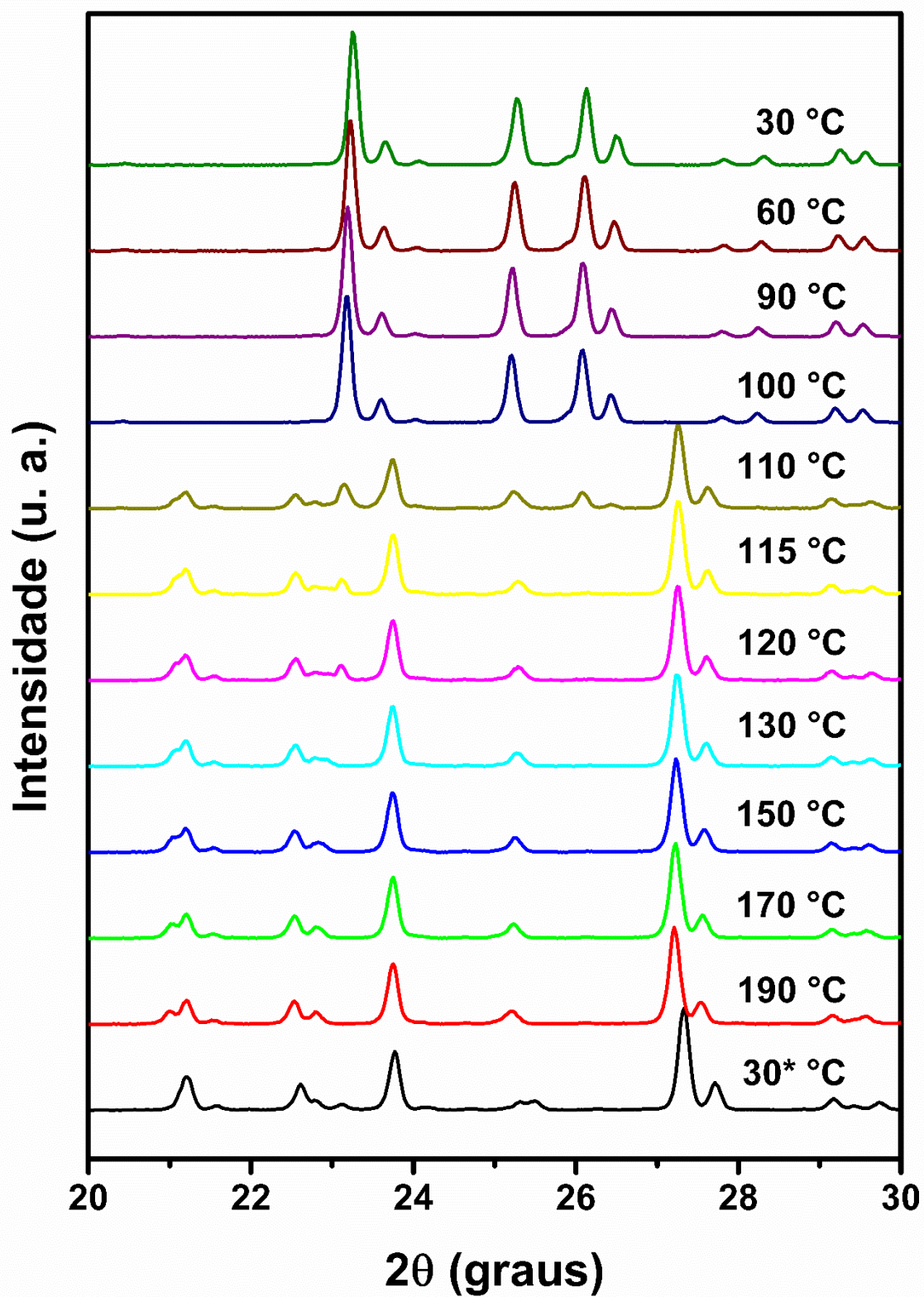


Figura 16. Padrão de difração de raios-X da LHHBr no intervalo de temperatura de 30 a 190 °C e a medida resfriada é indica por 30* °C.

A curva ajustada pelo método Le Bail (Figura 17) resultou em $R_{wp}=6,54\%$ e $R_p=3,79\%$, apresentando boa concordância visual entre as intensidades calculadas e observadas. Esse resultado confirma o modelo da estrutura cristalina.

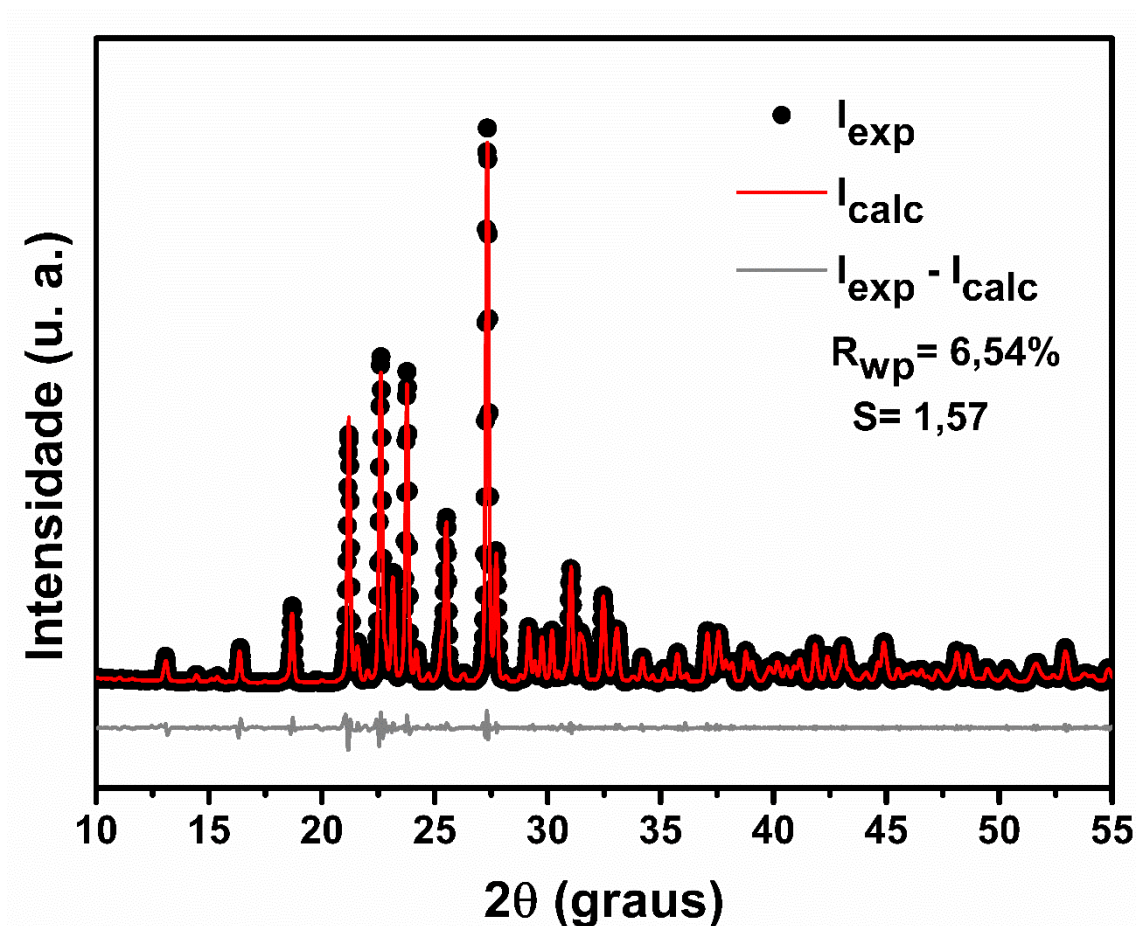


Figura 17. Padrão de difração de raios-X a 150 °C da LHHBr analisada pelo método Le Bail (estrutura monoclinica).

Para analisar a estabilidade térmica da L-Histidina hidrobromídrica, os padrões de difração que apresentaram estrutura ortorrômbica foram refinados pelo método de Rietveld possibilitando o estudo da variação dos parâmetros de rede em função da temperatura.

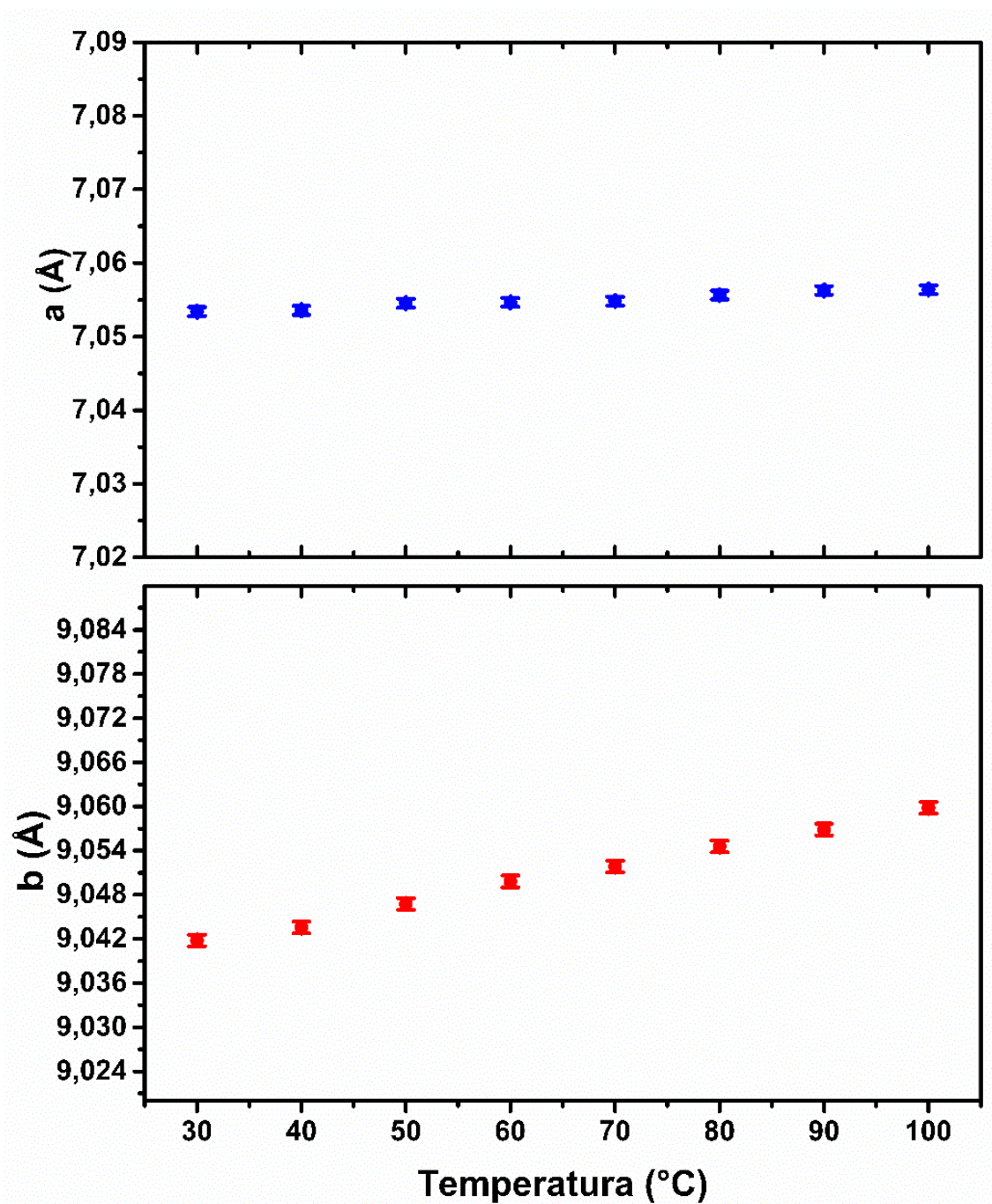


Figura 18. Parâmetros de rede a e b da LHHBr obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

A partir da Figura 18 e Figura 19 observou-se que o efeito da dilatação é mais evidente na variação do parâmetro de rede c , enquanto que os parâmetros de rede a e b variaram pouco.

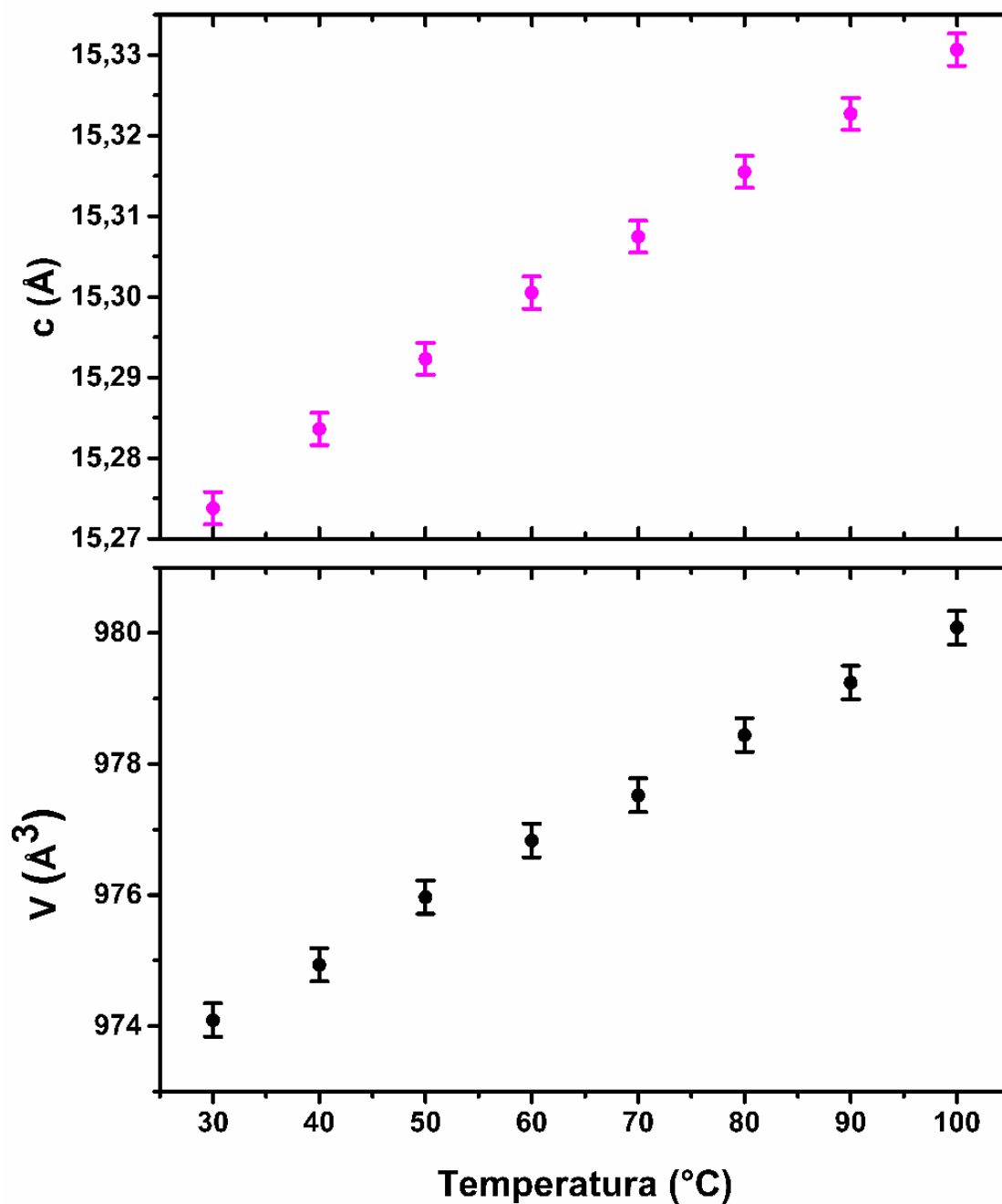


Figura 19. Parâmetro de rede c e volume da célula unitária da LHHBr obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

A partir da obtenção dos parâmetros de rede da LHHBr em função da temperatura, foram estimados os coeficientes de expansão térmica da amostra usando as equações

$$\alpha_{[100]} = \frac{1}{a} \left(\frac{da}{dT} \right) , \quad (16)$$

$$\alpha_{[010]} = \frac{1}{b} \left(\frac{db}{dT} \right) , \quad (17)$$

$$\alpha_{[001]} = \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{dT} \right) , \quad (18)$$

A estimativa foi feita a partir dos nove valores obtidos para os parâmetros de rede da fase ortorrômica, logo, obteve-se o coeficiente de expansão térmica para essa fase.

A Figura 20 mostra o gráfico de onde obteve-se a estimativa dos coeficientes: $\alpha_{[100]} = 6,41(5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 28,7(6) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 52,2(9) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

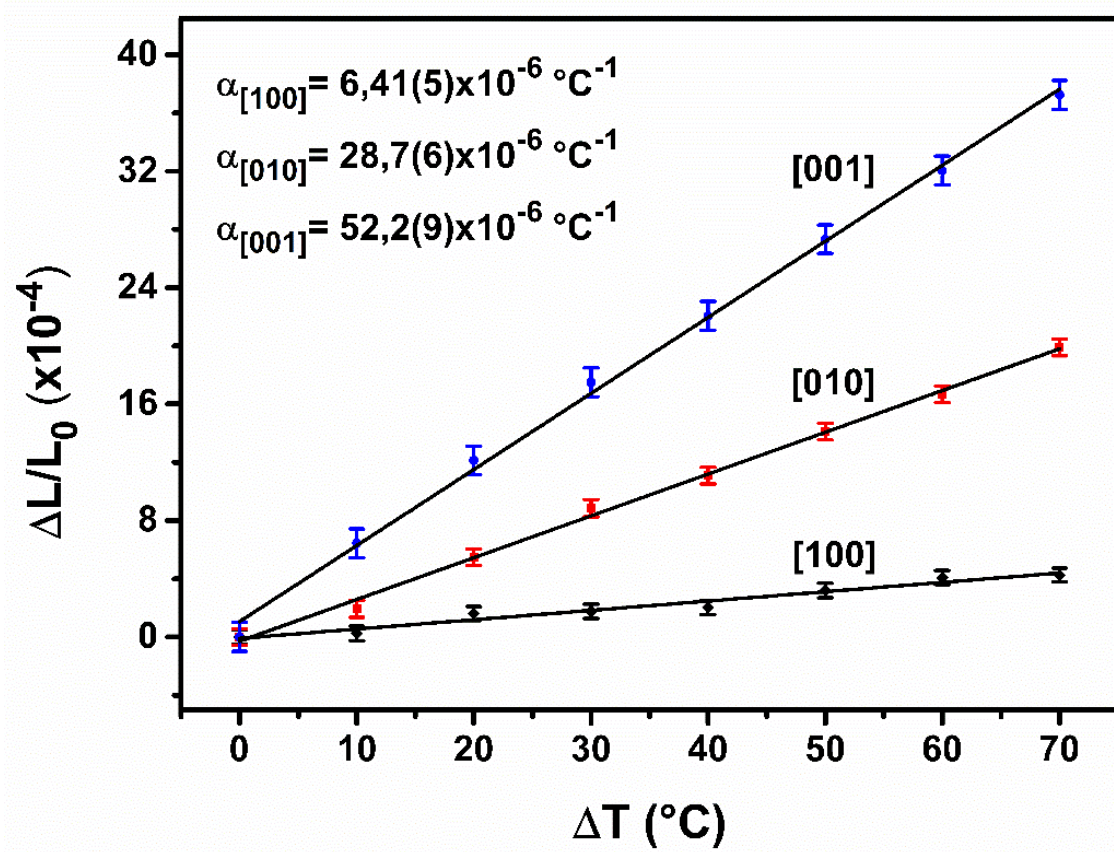


Figura 20. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômica da amostra de LHHBr.

Os coeficientes de dilatação em ordem decrescente ($\alpha_{[001]} > \alpha_{[010]} > \alpha_{[100]}$) indicam que o material é anisotrópico. Assim, observa-se que a difração de raios-X em conjunto com o refinamento Rietveld é uma ferramenta poderosa e de grande utilidade no estudo da estabilidade térmica.

Após a caracterização estrutural da LHHBr em função da temperatura, analisou-se os resultados obtidos na caracterização estrutural da L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada.

Os cristais de LHHCl cristalizam-se sob estrutura ortorrômbica. A Figura 21 apresenta o difratograma com as intensidades obtidas no difratômetro (I_{exp}), o ajuste das intensidades da curva teórica (I_{calc}) com a medida, além da diferença ($I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$) entre ambas as intensidades. O difratograma foi ajustado a partir do refinamento da estrutura calculada para a LHHCl até que a melhor concordância com o resultado experimental fosse obtida. As quantidades que estimaram a concordância entre as intensidades observadas e calculadas foram: $R_{\text{wp}} = 8,34\%$ e $R_p = 6,33\%$, indicando o crescimento da fase ortorrômbica e a complexação do íon inorgânico na estrutura cristalina e, conseqüentemente, a formação dos cristais de LHHCl.

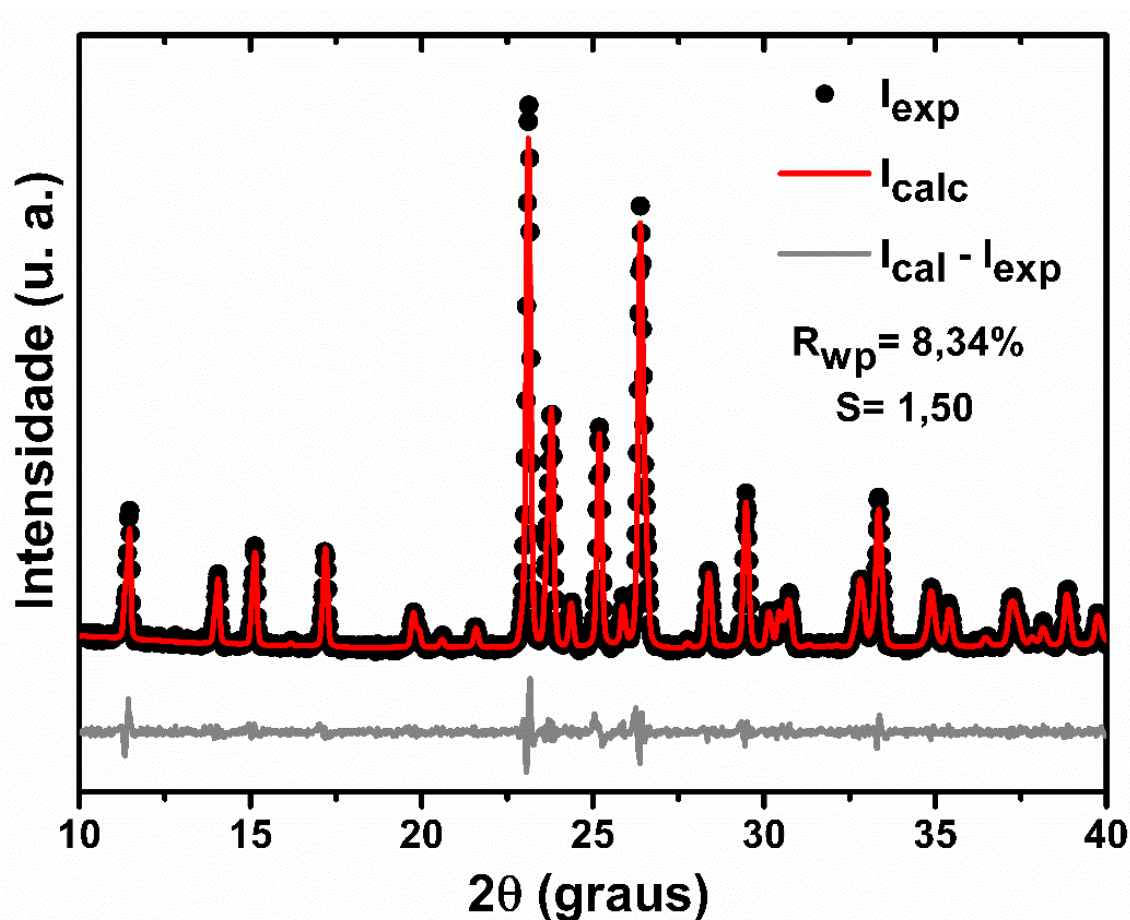


Figura 21. Padrão de difração de raios-X a temperatura ambiente da LHHCl refinada pelo método de Rietveld (sistema ortorrômbico).

Os parâmetros de rede obtidos foram $a = 6,865(5) \text{ \AA}$, $b = 8,948(7) \text{ \AA}$, $c = 15,335(1) \text{ \AA}$, sendo esses valores concordantes com os reportados na literatura [42] cuja diferença percentual é de apenas 0,1%.

A Figura 22 apresenta os resultados de difração de raios-X desde 30 °C até 190 °C e a medida resfriada indicada com um asterisco. No intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e 135 °C, o material apresentou apenas a estrutura ortorrômbica e sofreu dilatação em seus eixos cristalográficos e, por consequência, o padrão de difração sofre um pequeno deslocamento dos picos de Bragg para a esquerda acompanhada pela queda na intensidade dos picos em temperaturas maiores – evidenciando um aumento no espaçamento interplanar de acordo com a lei de Bragg. Entre 140 °C e 150 °C o padrão de difração sofreu alterações significativas, com a diminuição na intensidade dos picos (como observado nos picos das posições $2\theta = 11,41; 14,05; 15,07; 17,05; 21,49; 22,97; 23,75; 26,27^\circ$) na medida em 135 °C evidenciando a transição de fase no material. Em temperaturas superiores, a 150 °C, o padrão de difração mudou completamente, indicando que o material sofreu transição de fase devido à perda de água estrutural.

O método utilizado na indexação dos picos de Bragg foi o DICVOL. Esse método baseia-se na extração das intensidades individuais de acordo com as posições angulares dos picos de Bragg, com o objetivo de encontrar os parâmetros de rede da célula unitária a partir dos dados de espaçamento interplanar disponíveis no padrão de difração. Após a análise da rotina usando DICVOL, a estrutura sugerida para esta fase foi a monoclinica com grupo espacial P 1 21. Baseado nos resultados obtidos extraiu-se as intensidades integradas por um procedimento iterativo através do método Le Bail em associação com o programa GSAS [21], em que as intensidades dos picos são arbitrariamente assumidas inicialmente como sendo iguais e refinadas passo-a-passo. Os parâmetros de rede da fase anidra foram: $a = 10,774(6) \text{ \AA}$, $b = 15,340(9) \text{ \AA}$, $c = 21,699(6) \text{ \AA}$, $\beta = 102,20(3)^\circ$.

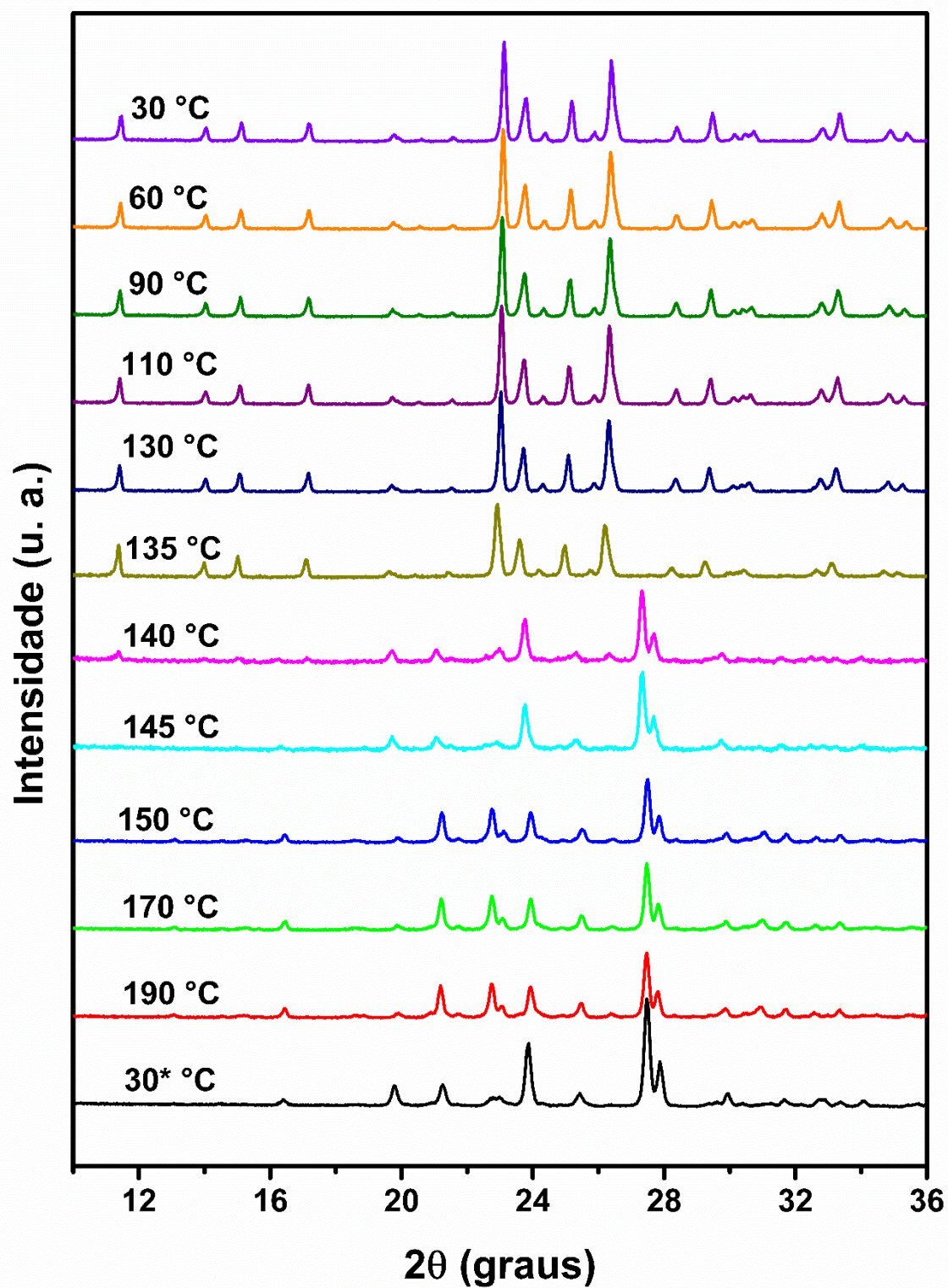


Figura 22. Padrão de difração de raios-X da LHHCl no intervalo de temperatura de 30 a 190 °C e a medida resfriada é indica por 30* °C.

A Figura 23 apresenta o padrão de difração de raios-X da LHHCl refinada pelo método Le Bail. A curva ajustada pelo método Le Bail resultou em $R_{wp}=7,88\%$ e $R_p=4,73\%$ mostrando uma boa concordância entre as intensidades calculadas e observadas.

Os picos característicos do difratograma apresentam-se no intervalo angular (2θ) entre 10° e 40° . Em ângulos maiores a intensidade dos picos diminui drasticamente e essa redução das intensidades dos picos, típica de compostos orgânicos, ocorre devido ao decaimento do fator de espalhamento atômico do carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio em ângulos maiores.

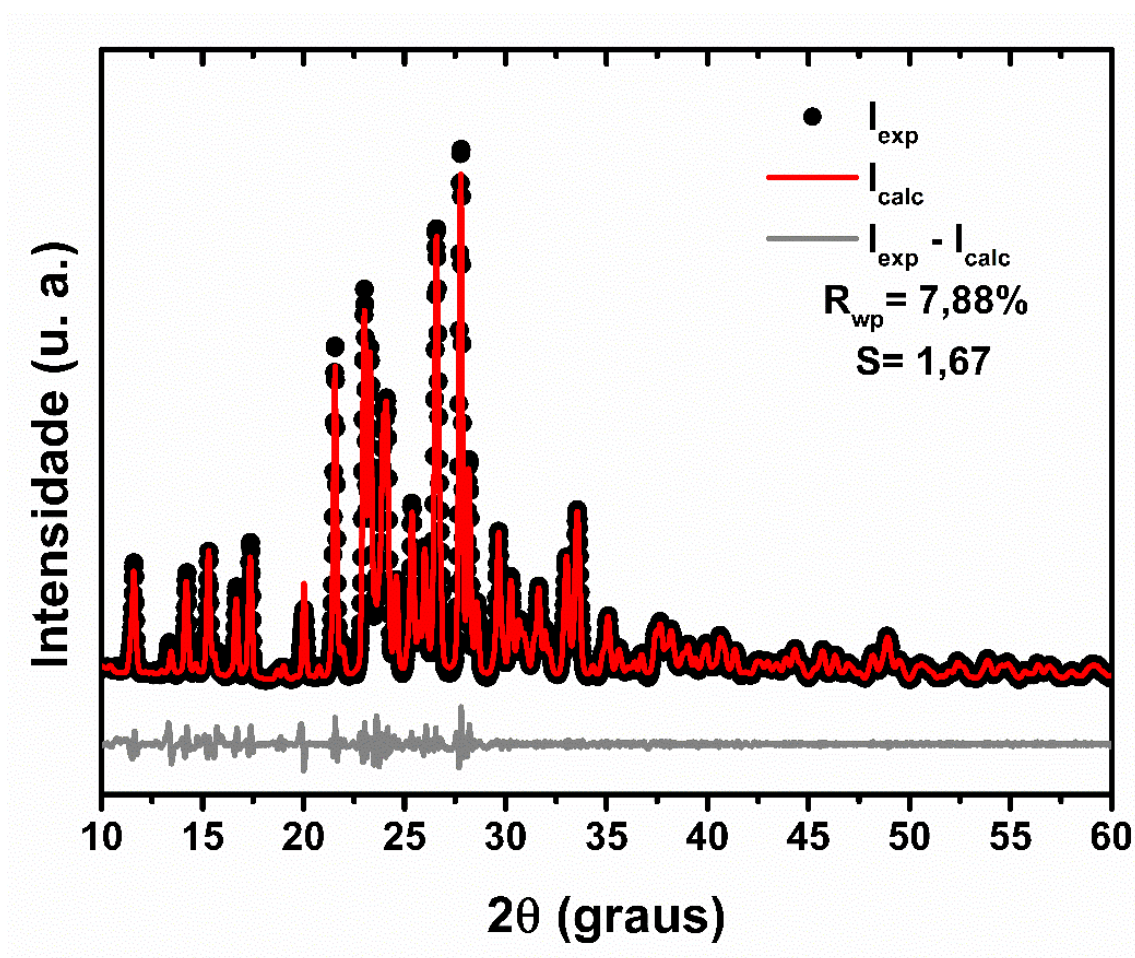


Figura 23. Padrão de difração de raios-X a 180°C da LHHCl analisada pelo método Le Bail (estrutura monoclinica).

De acordo com a Figura 24 e Figura 25 observou-se que o material apresenta dilatação anisotrópica nos eixos cristalográficos. Após verificada a transição de fase

crystallographic of LHHCl, it was analyzed the thermal expansion by the variation in the lattice parameters of the orthorhombic structure that were obtained after the refinement of the structure between 30 and 130 °C by the Rietveld method.

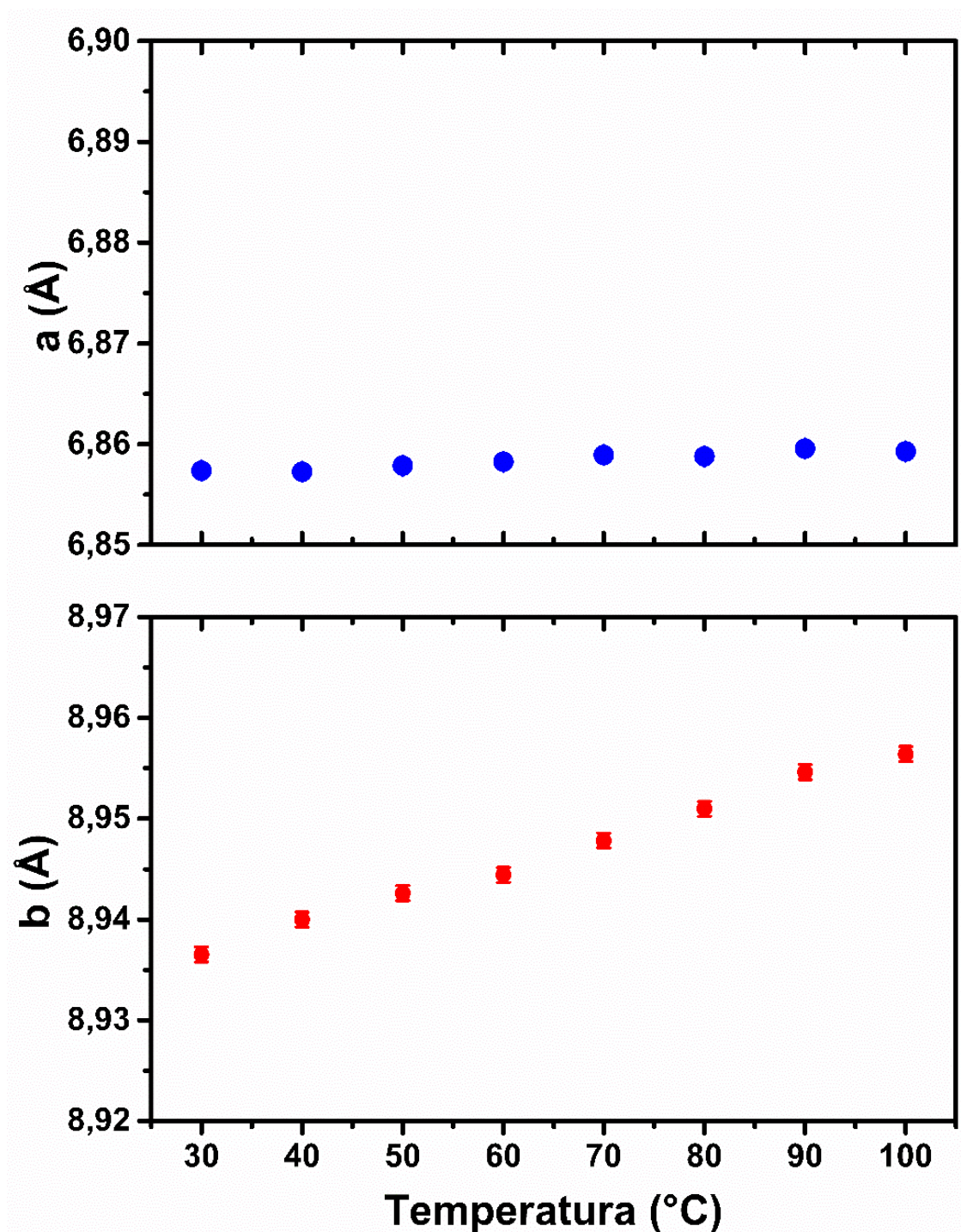


Figura 24. Parâmetros de rede *a* e *b* da LHHCl obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

Na amostra de LHHCl a dilatação nos parâmetros a e b é mais notável que no parâmetro de rede c , em que os três eixos cristalográficos apresentam expansão térmica positiva.

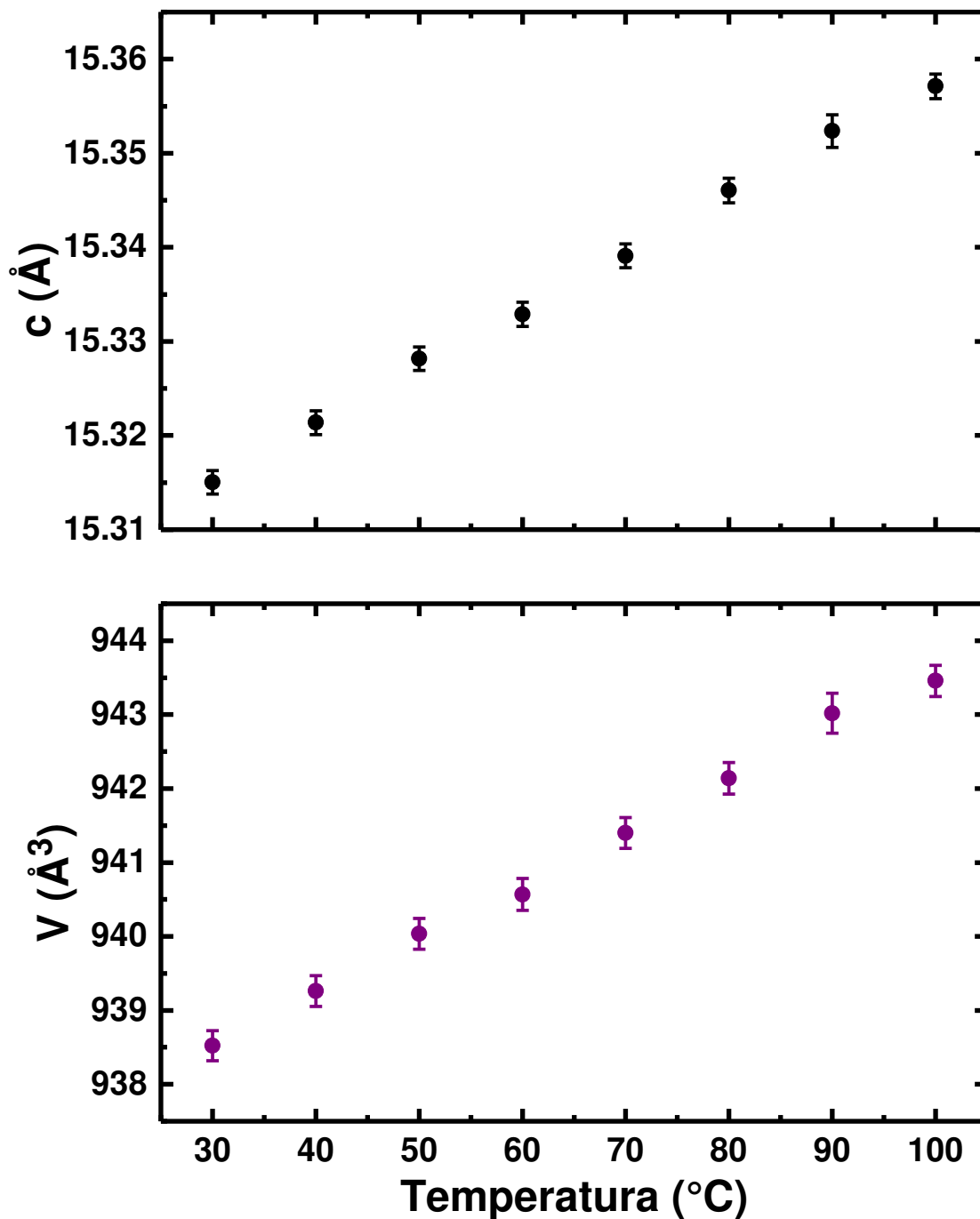


Figura 25. Parâmetro de rede c e volume da célula unitária da LHHCl obtidos através do refinamento pelo método de Rietveld em função da temperatura (estrutura ortorrômbica).

A estimativa do coeficiente de dilatação foi realizada usando-se 9 pontos obtidos após o refinamento da estrutura cristalina na fase ortorrômbica, desse modo obteve-se o coeficiente de expansão térmica para essa fase.

A Figura 26 apresenta as estimativas do coeficiente de dilatação: $\alpha_{[100]} = 4,92(3) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_{[010]} = 32,08(2) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{[001]} = 39,60(6) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

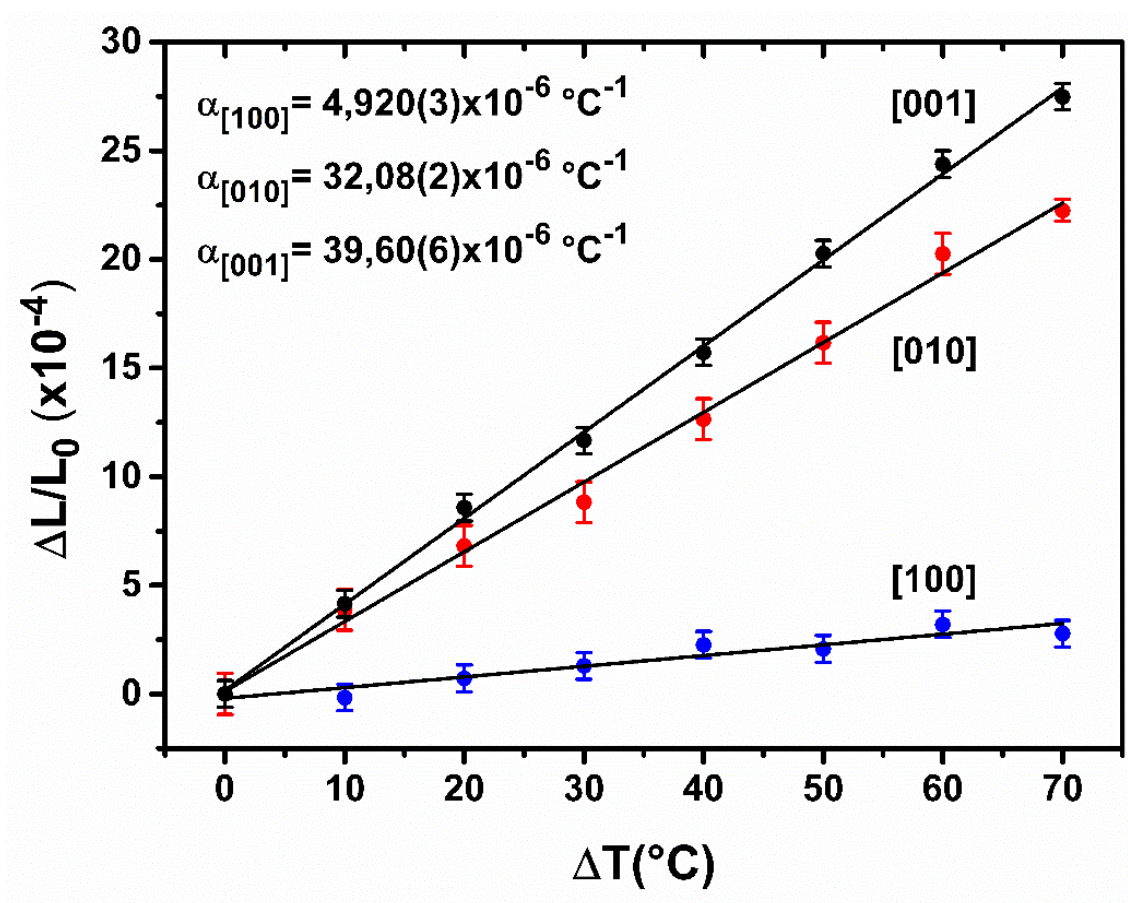


Figura 26. Coeficiente de expansão térmica da fase ortorrômbica na amostra de LHHCl.

A estabilidade térmica pode ser relacionada ao coeficiente de dilatação do material. A dilatação térmica pode ser entendida qualitativamente em termos das moléculas do material. As forças interatômicas entre os átomos vizinhos em um sólido podem ser modeladas usando molas. Cada átomo vibra em torno de sua posição de equilíbrio, com um comportamento análogo ao de uma mola que dilata e comprime. Quando a temperatura aumenta, a energia e a amplitude das vibrações também aumentam. Consequentemente, ao aumentar a amplitude das vibrações, a distância média entre as moléculas aumenta.

A expansão térmica da LHHBr e LHHCl é governada principalmente pela anarmonicidade das ligações de hidrogênio [74]. O efeito do aumento da temperatura está relacionado à força das ligações de hidrogênio [75]. Os resultados sugerem que ligações de hidrogênio mais fortes estão relacionadas a um valor menor para o coeficiente de dilatação conforme descrito a seguir.

De acordo com a Figura 27, a amostra de LHHBr apresentou maior coeficiente de dilatação do volume, $\alpha_{LHHBr} = 87,5(2) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, em comparação com a amostra de LHHCl, $\alpha_{LHHCl} = 76,7(6) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Devido à essa característica, quando ambas estão submetidas à mesma variação de temperatura, a LHHCl é mais estável e, conseqüentemente, apresenta menor variação nos parâmetros de rede em relação a LHHBr.

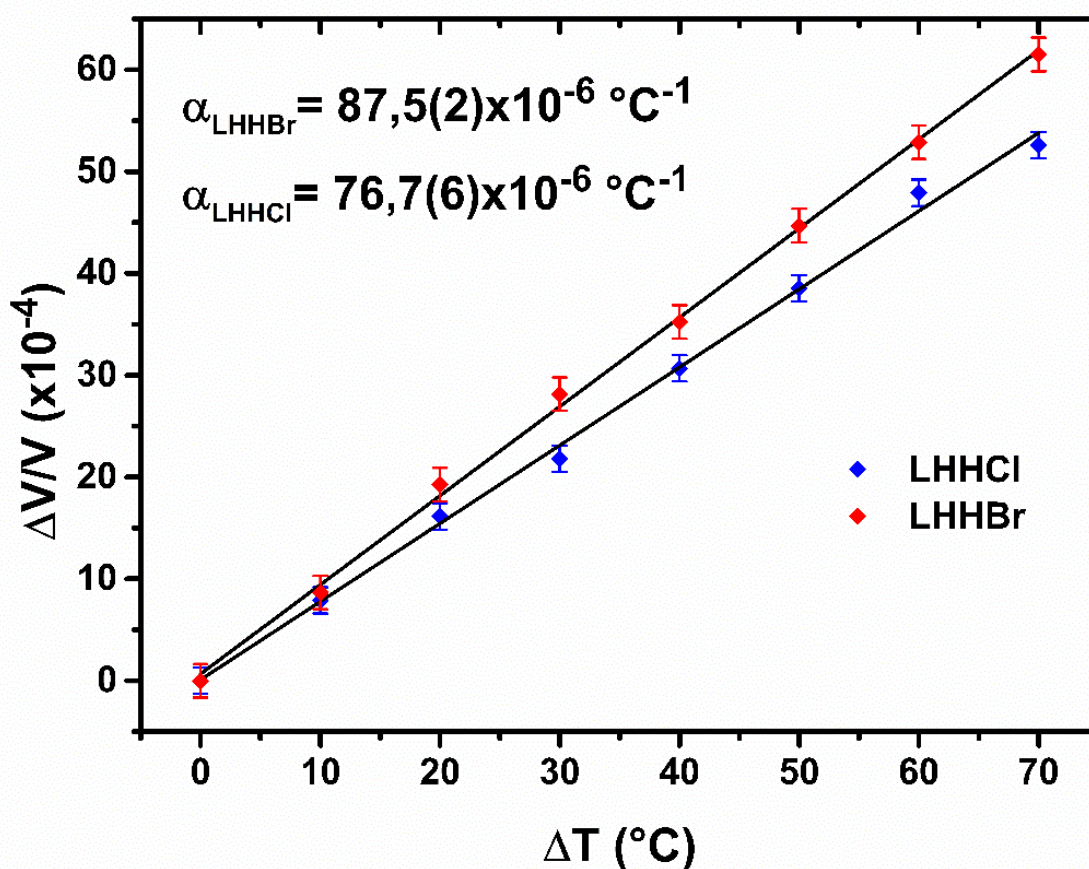


Figura 27. Comparação entre os coeficientes de dilatação volumétricos para a fase ortorrômbica nas amostras LHHBr e LHHCl.

Após a caracterização por difração de raios-X nas amostras de LHHBr e LHHCl foi possível comparar a estabilidade térmica estrutural desses materiais. Os resultados

mostraram que tanto a LHHBr quanto a LHHCl apresentaram transição de fase estrutural em altas temperaturas. Entretanto, a LHHCl mostrou-se mais estável que a LHHBr.

O raio atômico e a eletronegatividade podem ser usados como parâmetros para explicar essa diferença. No interior da célula unitária os ânions de cloro apresentam raio atômico menor e maior eletronegatividade que os ânions de bromo.

O número de ligações de hidrogênio é outro parâmetro que pode ser utilizado ao comparar a estabilidade térmica das amostras. De acordo com a célula unitária, o ânion de cloro forma seis ligações de hidrogênio (três dessas ligações com os cátions de L-Histidina na estrutura cristalina), enquanto que o ânion de bromo forma apenas 5 ligações de hidrogênio (duas dessas ligações com os cátions de L-Histidina na estrutura cristalina).

4.2 – Espectroscopia Raman em função da temperatura da LHHBr

Para verificar as alterações moleculares na L-Histidina hidrobromídrica e investigar mudanças nas propriedades vibracionais associadas às modificações observadas anteriormente nas medidas de Análise Térmica e Difração de Raios-X, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura.

A LHHBr possui 25 átomos por molécula e quatro moléculas por célula unitária, totalizando 100 átomos por célula unitária. Portanto, ao todo são previstos 300 modos normais de vibração. Todos os sítios de simetria possíveis ocupados por este material possuem simetria local C_1 e são ocupados por 4 átomos. São previstos 297 modos óticos para a LHHBr, onde todos eles são Raman ativos e 222 deles são Infravermelho (IR) ativos. A previsão dos modos de rede pela teoria de grupos para os cristais de LHHBr é dada pela soma dos modos translacionais e dos modos libacionais. Assim, são previstos 15 modos relativos a vibrações da rede onde todos os Raman são ativos.

Estudos teóricos e resultados experimentais dos modos vibracionais da LHHBr estão disponíveis na literatura [11,29,42,76]. As vibrações moleculares úteis na classificação dos modos normais de vibração são as seguintes:

- *Stretching* (estiramento) – os átomos se afastam e se aproximam de um átomo central com deslocamentos na direção da ligação entre eles. Os estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos. No estiramento simétrico o deslocamento dos átomos ocorre em fase enquanto que no assimétrico ocorre com diferença de fase.
- *Bending* (dobramento): neste tipo de vibração a distância entre os átomos praticamente não se altera e o deslocamento dos átomos é perpendicular à direção das ligações. As vibrações de dobramentos podem ainda ser classificadas como: *scissoring* (corte), *wagging* (balanço em fase), *twisting* (balanço fora de fase) e *rocking* (oscilação).
- *Torsion* (torção): Nas torções os ângulos e as distâncias atômicas praticamente não se alteram e os átomos giram em torno de um eixo que passa pelo centro da molécula.

A Figura 28 apresenta o espectro Raman dos cristais de LHHBr no intervalo do número de onda de 20 a 300 cm^{-1} desde 30 °C a 130 °C. Nessa região, os modos de vibração são classificados como modos externos ou modos de rede relativos à vibração de toda a rede cristalina ($\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$). Os modos de rede são fundamentais no estudo da transição de fase estrutural em cristais.

Na região de baixo número de onda podemos identificar os seguintes modos normais de vibração de acordo com Sajan *et al.* [11], conforme apresentado na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Modos Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 20 a 300 cm^{-1} .

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
30	Γ (CCCN)+ Γ (CCCCH)+ Γ (HCCN)
49	Γ (OCCC)+ Γ (CNCH)+ Γ (OCCH)
54	δ (BrHN)+ δ (CNH)
64	Γ (HNHO)+ Γ (CCCN)
82	Γ (CNHBr)+ Γ (CCNH)
103	Γ (OCCC)+ Γ (CCCH)+ Γ (CCCC)
126	δ (CCC)+ δ (C –Anel imidazol)
135	ν (BrH)
157	Γ (HNHO)+ Γ (CNHO)
188	Γ (HOHN)
204	ν (H_{17} – H_2O)+ δ (CCC)+ δ (CCN)+ Γ (HNCC)
295	ν (H_{17} – H_2O)+ δ (CCN)+ δ (BrHN)

ν : *stretching* (estiramento)

δ : *bending* (dobramento)

Γ : *torsion* (torção)

Nibbering e Elsaesser [77] atribuem essa região espectral aos graus de liberdade vibracionais relacionados aos modos de vibração das ligações de hidrogênio.

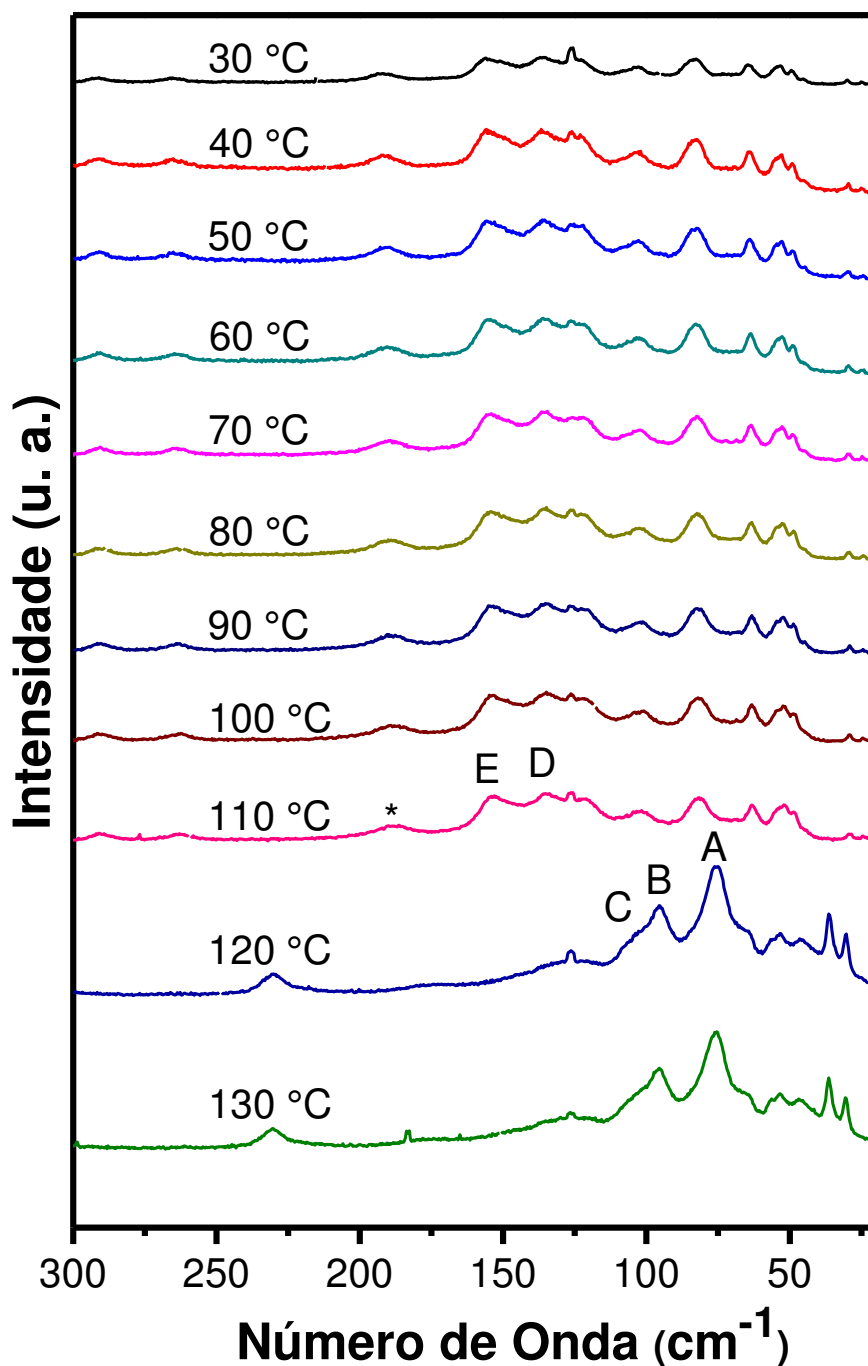


Figura 28. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 20 a 300 cm^{-1} para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.

De acordo com a Figura 28, os espectros observados entre 30 °C e 110 °C apresentaram qualitativamente a mesma forma. Entretanto, para temperaturas maiores os

espectros são diferentes. Essas mudanças são evidentes nos espectros obtidos em 120 °C e 130 °C. e nos espectros Raman a 120 e 130 °C.

As principais alterações para esta região são as seguintes:

- O surgimento de duas bandas intensas em 31 e 36 cm^{-1} : Este comportamento é suficiente para se inferir a transição de fase estrutural observada nas medidas de difração de raios-X, uma vez que essa região de número de onda está relacionada às alterações estruturais da célula unitária. Por conseguinte, o surgimento de bandas intensas em 76, 96 e 106 cm^{-1} evidenciadas pelas letras A, B, e C, respectivamente, torna o argumento da transição de fase ainda mais consistente.
- O desaparecimento das bandas entre o intervalo de número de onda compreendido entre 130 e 160 cm^{-1} é um comportamento que deve ser analisado com atenção. As bandas representadas pelas letras D e E a 135 e 157 cm^{-1} , por exemplo, são atribuídas a $\nu(\text{BrH})$ e $\Gamma(\text{HNHO}) + \Gamma(\text{CNHO})$, (Γ = torção) [11], respectivamente, uma vez que na ligação de hidrogênio o íon Br encontra-se ligado a um dos átomos de hidrogênio do anel imidazol, enquanto que o outro modo vibracional está relacionado à molécula de água e ao grupamento NH_3^+ . Como a água de cristalização do composto é liberada em altas temperaturas, espera-se que os modos vibracionais desapareçam ou então sofram alterações.
- A banda observada em 188 cm^{-1} marcada com um asterisco (*) na Figura 28 é visualizada apenas no intervalo de temperatura compreendido entre 30 e 110 °C. Entretanto, no espectro Raman a 120 °C essa banda não é visível. De acordo com Sajan *et al.* [11] a molécula de água e as moléculas de histidina estão envolvidas neste modo vibracional pelo modo vibracional $\Gamma(\text{HOHN})$.
- Finalmente, em temperaturas superiores a 110 °C surge uma banda em 230 cm^{-1} e desaparecem duas bandas em 262 e 290 cm^{-1} . Todas essas alterações apontam uma transição de fase estrutural na amostra.

A Figura 29 a seguir apresenta os espectros Raman da LHHBr na região espectral entre 300 e 1160 cm^{-1} desde a temperatura ambiente a 130 °C. Neste intervalo de número de onda espera-se a visualização de vários modos internos, tais como estiramento do tipo *bending* nas ligações CC e CN, $\delta(\text{CC})$ ou $\delta(\text{CN})$, *rocking*, *wagging* e *bending* no grupamento CO_2 , $r(\text{CO}_2)$, $w(\text{CO}_2)$ e $\delta(\text{CO}_2)$, *stretching* nas ligações CC e CN, $v(\text{CC})$, $v(\text{CN})$ e estiramento do tipo *rocking* no grupamento NH_3^+ , $r(\text{NH}_3^+)$.

Na Tabela 2 abaixo são apresentados os modos vibracionais observados nessa região espectral.

Tabela 2. Modos Raman do cristal de LHHBr no intervalo espectral de 300 a 1600 cm^{-1} .

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
360 – 380	$\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CCN}) + \Gamma(\text{OCCN})$	[11]
401	$r(\text{NH}_3)$	
490	$v(\text{CC}) + \delta(\text{CCO}) + v(\text{CN})$	[78]
526	$\delta(\text{CC})$	[29]
606	$\Gamma(\text{CNCN}) + \gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH})$	[11]
628	$\Gamma(\text{CCCN}) + \Gamma(\text{HCNC})$	
609	$\gamma(\text{NH}) + \Gamma(\text{CNCN})$	
715	$\delta(\text{CCC}) + \Gamma(\text{OCCC}) + \Gamma(\text{NCCH})$	
809	$\omega(\text{H}_2\text{O})$	[7]
827	$\gamma(\text{CO}_2)$	
850	$\gamma(\text{CH})$	[11]
890	$\delta(\text{CNC}) + \delta(\text{NCN})$	
927	$r(\text{CH}_2) + v(\text{CC})$	
933	$\gamma(\text{NH}) + v(\text{CN})$	
989	$v(\text{CN}) + v(\text{CC}) + \delta(\text{NH}) + \delta(\text{CH})$	
1062	$\delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$	

v : *stretching* (estiramento)

δ : *bending* (dobramento)

Γ : *torsion* (torção)

r : *rocking* (oscilação)

γ = *bending* fora do plano

ω : *wagging* (balanço em fase)

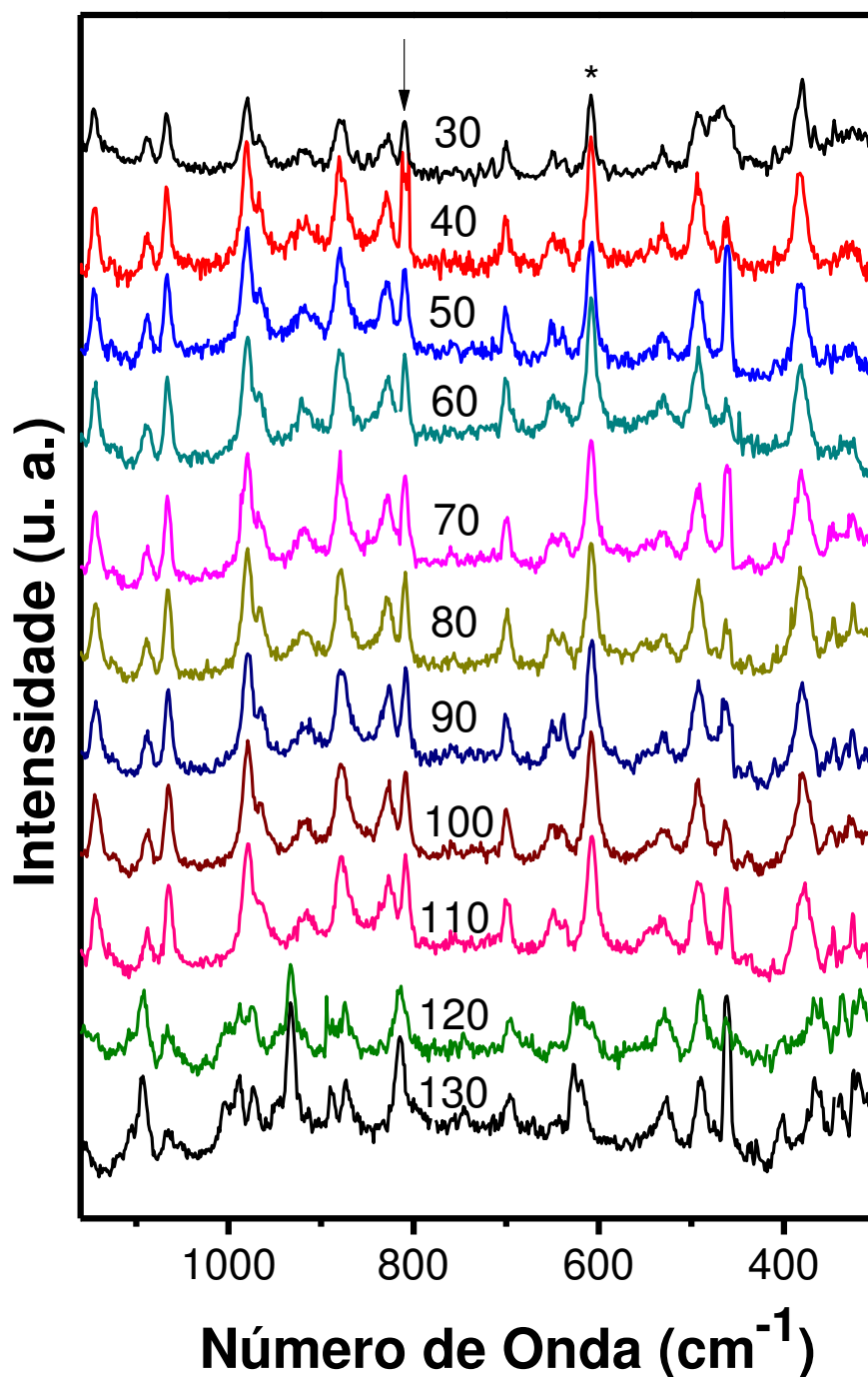


Figura 29. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 300 a 1600 cm⁻¹ para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.

A análise dos espectros da esquerda para a direita permite afirmar que a ausência da molécula de água provoca diferentes alterações nos modos vibracionais como segue: duas bandas com número de onda entre 360 e 380 cm⁻¹ atribuídos experimentalmente à

$\delta(\text{CC})$ ou $\delta(\text{CN})$ à temperatura ambiente [75,78,79] sofreram um *red shift* em alta temperatura (120 °C). Outra importante alteração envolve o duplete em 604 e 608 cm^{-1} indicado com um asterisco, em que nenhuma alteração ocorreu até 110 °C. No entanto, em aproximadamente 120 °C essas bandas sofrem um *blue shift* e diminuição na intensidade.

De acordo com D. Sajan *et al.* [11] estas bandas estão associadas aos modos acoplados $\Gamma(\text{CNCN}) + \gamma(\text{CH}) + \gamma(\text{NH})$. Através de tais modificações é possível inferir sobre a deformação das moléculas de histidina quando ocorre a liberação da água estrutural. A primeira evidência por espectroscopia Raman que houve desidratação do material a 120 °C é apresentada pelo comportamento da banda a 809 cm^{-1} (indicada com uma seta) seguido do desaparecimento dessa banda em temperaturas superiores a 120 °C, uma vez que esta banda está associada ao modo vibracional $\omega(\text{H}_2\text{O})$ na L-Histidina hidrocloreídrica monohidratada [7].

Por outro lado, a banda localizada a 827 cm^{-1} foi atribuída experimentalmente à $\gamma(\text{CO}_2)$ [7] tendo sofrido um *red shift* após a transição de fase estrutural. Um *blue shift* acompanhado do surgimento de bandas entre 850 e 1160 cm^{-1} foi observado. Tais alterações apontaram para uma mudança de fase estrutural envolvendo os modos de rede e os modos internos do cristal. Com a saída da água, as unidades envolvidas nas ligações de hidrogênio devem sofrer alterações na natureza de suas ligações, como é o caso do CO_2 .

A Figura 30 abaixo apresenta os espectros Raman da LHHBr para 11 valores de temperatura na região espectral entre 1200 e 1700 cm^{-1} . Para esta região as bandas estão associadas, entre outras, às vibrações do anel imidazol.

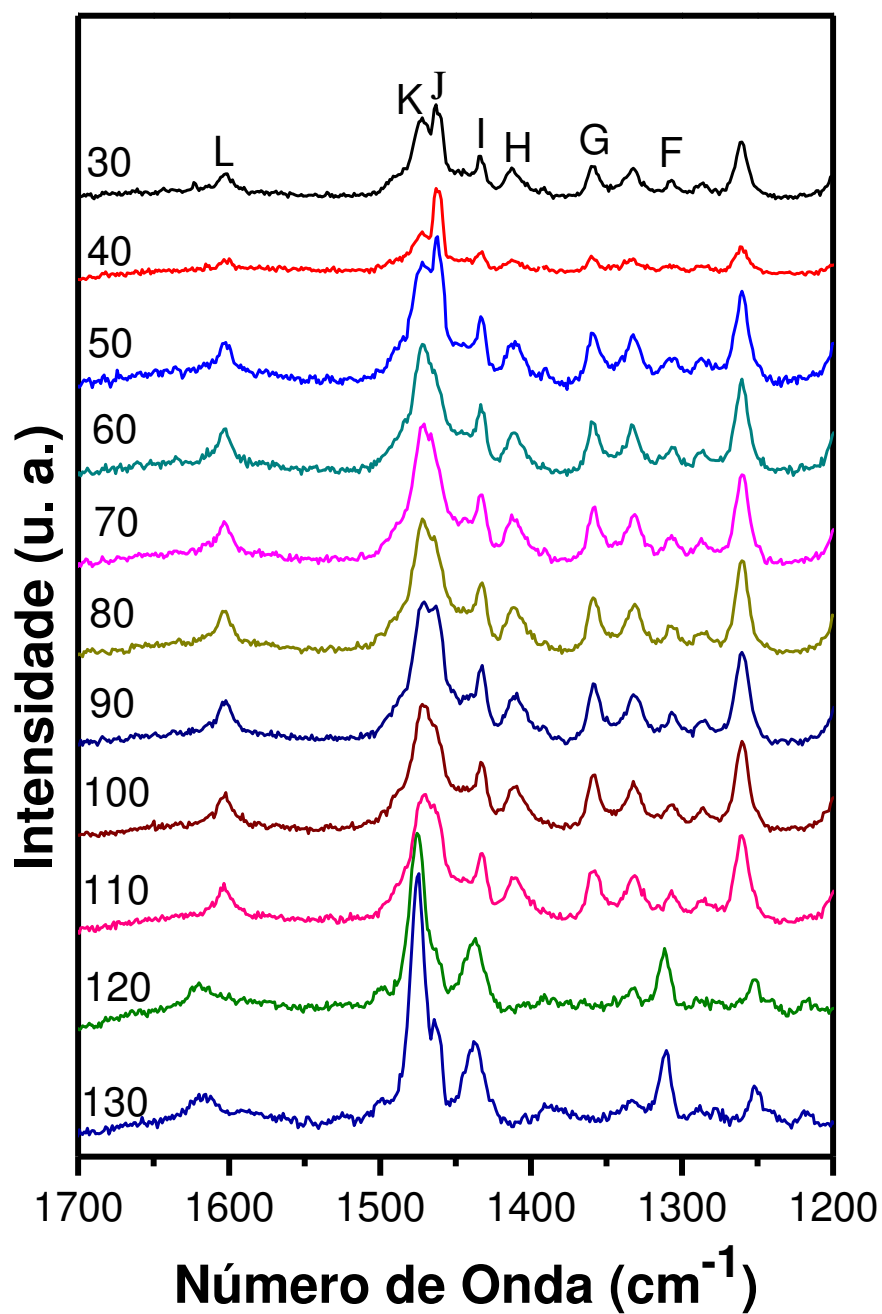


Figura 30. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 1200 a 1700 cm^{-1} para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.

Nessa região espectral podemos identificar os principais modos normais de vibração utilizando como referência os trabalhos publicados por Faria *et al.* e D. Sajan *et al.* [7,11], conforme apresentado na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3. Modos Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 1200 a 1700 cm^{-1} .

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1261	$\delta(\text{CCH}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNH})$
1308	$\delta(\text{CCH}) + \Gamma(\text{OCCH}) + \nu(\text{CO})$
1359	$\rho(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH})$
1412	$\delta(\text{CNH}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$
1602	$\delta(\text{H}_2\text{O}) + \delta(\text{NH}_3)$
1609	$\delta(\text{NH}_3)$

v: *stretching* (estiramento) δ : *bending* (dobramento) ρ : *scissoring* (corte) Γ : *torsion* (torção)

Quando a temperatura de 120 °C foi alcançada o espectro vibracional apresentou-se diferente daqueles observados em baixas temperaturas. Pode-se observar que ocorre um *red shift* e redução na intensidade observada na banda em 1261 cm^{-1} a 120 °C, atribuído à $\delta(\text{CCH})$ [7]. O intervalo de número compreendido entre 1295 e 1423 cm^{-1} também apresentou interessantes alterações: as bandas em 1308, 1359 e 1412 cm^{-1} (indicados graficamente pelas letras F, G e H, respectivamente) apresentaram um aumento na intensidade da banda F e o desaparecimento das outras duas bandas quando a temperatura de 120 °C é atingida. D. Sajan *et al.* [11] associam a vibração $\delta(\text{CCH})$ para a banda F, enquanto que a banda G foi associada ao *scissoring* da ligação CH_2 , $\rho(\text{CH}_2)$, e $\delta(\text{CH})$ [11]. Desse modo é possível concluir que o desaparecimento das bandas G e H apresentam conexão com os modos vibracionais da molécula de água.

Para temperaturas superiores a 110 °C a banda I sofreu um aumento na largura de linha, enquanto que as bandas J e K sofreram inversão de intensidades. Finalmente, para essa região, o duplete (indicado pela letra L) em 1602 e 1609 cm^{-1} foram atribuídos a $\delta(\text{H}_2\text{O})$ e $\delta(\text{NH}_3^+)$ [11], respectivamente, e apresentaram um comportamento interessante: o espectro a 120 °C desapareceu na primeira banda e ocorreu um *blue shift* para a segunda banda. O *blue shift* pode ser explicado pela importância entre as unidades NH_3^+ e H_2O . Este comportamento demonstra evidentemente a importância da molécula de água na estabilidade da fase observada em baixas temperaturas (ortorrômbica).

A Figura 31 apresenta o espectro Raman dos cristais de LHHBr no intervalo do número de onda de 2900 a 3500 cm^{-1} desde 30 °C a 130 °C.

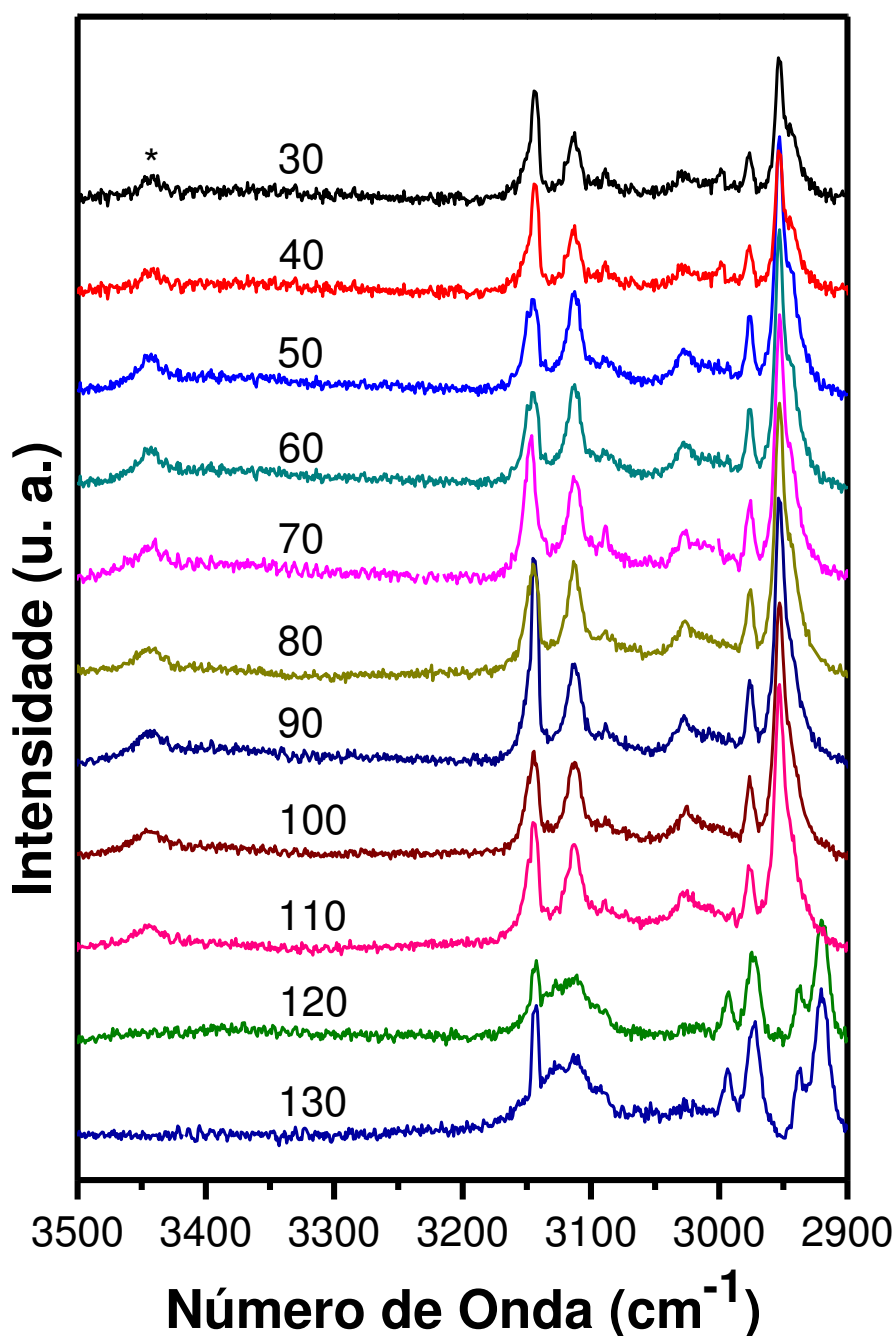


Figura 31. Espectro Raman do cristal de LHHBr na região espectral de 2900 a 3500 cm^{-1} para temperaturas variando entre 30 e 130 °C.

Para este intervalo os modos vibracionais previstos são: $\nu_s(\text{CH}_2)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$ bem como $\nu(\text{H}_2\text{O})$ e $\nu(\text{NH}_3^+)$ [7,11,29,42,78]. Os resultados obtidos apresentaram boa

concordância até 120 °C em temperaturas maiores o espectro apresentou-se diferente daquele observado em baixas temperaturas. No intervalo compreendido entre 2900 e 3180 cm^{-1} as bandas foram atribuídas a $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_a(\text{CH}_2)$ e $\nu(\text{CH})$ [11]. Esses resultados evidenciam deformações na molécula de histidina. Um interessante comportamento foi observado na banda localizada em 3442 cm^{-1} (indicado graficamente por um asterisco). Nas medidas realizadas em temperaturas superiores a 110 °C, essa banda não é mais visível. Uma explicação para esse evento pode ser atribuída à desidratação da amostra, uma vez que essa banda é assinalada como $\nu(\text{H}_2\text{O})$ [78]. Assim, observa-se uma evidência adicional da desidratação da LHHBr, deixando o cristal em uma nova fase anidra.

Desse modo, os espectros Raman confirmaram a desidratação da LHHBr através do desaparecimento dos modos vibracionais associados à molécula de água e a transição de fase estrutural obtida por difração de raios-X em altas temperaturas. As alterações observadas nos modos internos e nos modos de rede da fase anidra evidenciam essa transição.

Faria *et al.* [7] estudaram as propriedades vibracionais da L-Histidina hidrocloreídrica em função da temperatura (-233 a 25 °C) no intervalo espectral de 20 a 3400 cm^{-1} . As atribuições de bandas foram feitas tentativamente neste trabalho. O comportamento das bandas em função da temperatura apresentou mudanças significativas, indicando transições de fase conformacionais ou estruturais. Alterações nos modos vibracionais foram associadas a uma transição de fase estrutural apontando para uma estrutura monoclinica em temperaturas inferiores a -173 °C. No intervalo de temperatura compreendido entre -133 e -163 °C os espectros Raman indicaram outra transição de fase estrutural. Portanto, foram obtidas duas transições de fase na LHHCl em baixas temperaturas. O mesmo trabalho apresentou uma discussão preliminar do mecanismo de transição de fase a temperaturas abaixo de 25 °C.

Os resultados de análise térmica e difração de raios-X, do presente trabalho, permitem afirmar que a LHHCl também sofre transição de fase estrutural em altas temperaturas. Tendo em vista que as amostras de LHHBr e LHHCl são isoestruturais, a classificação dos modos vibracionais ativos feitos comparativamente assemelham-se aos modos Raman da LHHBr e não será mostrado em detalhes aqui.

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram crescidos cristais de LHHBr e LHHCl com boa qualidade cristalina que foram caracterizados por Análise Térmica e difração de raios-X em função da temperatura.

A análise térmica mostrou que a amostra de LHHBr é estável até 100 °C e o evento de desidratação foi analisado através cálculos gravimétricos associados à perda de massa na curva TGA em associação com o evento endotérmico presente na curva DTA e DSC, conjuntamente. Os cristais LHHCl são estáveis até 130 °C e o mecanismo de desidratação foi analisado de modo semelhante àquele realizado na amostra de LHHBr. Os resultados de difração de raios-X obtidos em função da temperatura permitiram o estudo da expansão térmica do material, que é convencionalmente estudada por dilatometria.

A aplicação da difração de raios-X permitiu inferir as dimensões da célula unitária nas amostras de LHHBr e LHHCl em diferentes temperaturas, após o refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Os resultados das dimensões da célula unitária obtidos estão dentro do intervalo de valores publicados na literatura para esses cristais.

Além do estudo da expansão térmica, a difração de raios-X dependente da temperatura permitiu o estudo da transição de fase estrutural nos sais de L-Histidina (ortorrômbica-monoclínica), induzida por variação de temperatura. Apesar do padrão de difração representar uma projeção unidimensional do espaço recíproco tridimensional de um cristal, muita informação sobre a estrutura cristalina pode ser extraída do padrão de difração. Quando ocorre alterações nos parâmetros atômicos, por exemplo, as coordenadas atômicas na estrutura cristalina alteram-se, essas mudanças afetam a intensidade e/ou as posições dos picos de Bragg correspondentes a esta fase relativa.

As deformações encontradas na célula unitária nas amostras de LHHBr e LHHCl em cada valor de temperatura foram acompanhadas através do deslocamento angular na posição dos picos de Bragg – perceptíveis após o refinamento da estrutura cristalina. A transição foi observada pela mudança no padrão de difração. O estudo da expansão térmica nas amostras policristalinas permitiu a obtenção das estimativas dos coeficientes de expansão térmica desses sais de L-Histidina.

As medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura para o cristal de LHHBr evidenciaram a transição de fase estrutural ocorrida em torno de 120 °C e está em concordância com a análise térmica e a difração de raios-X. Mudanças relacionadas tanto aos modos internos como aos modos externos foram observadas, ambas, ligadas à perda de água da estrutura do cristal. Tais mudanças foram caracterizadas por desaparecimento, *blue shif*, *red shif* bem como surgimento de bandas. Digno de destaque foi o desaparecimento da banda relacionada ao modo de $\nu(\text{H}_2\text{O})$ por volta de 3442 cm^{-1} , quando temperaturas próximas de 120 °C foram atingidas. Esse comportamento evidencia a saída da água do cristal.

6- POSSÍVEIS EXTENSÕES DESTE TRABALHO

Uma possível extensão deste trabalho é o estudo por difração de raios-X do efeito da pressão nas amostras de LHHBr e LHHCl, pois foi observado por Gardênia de Sousa *et al.* [39] que a LHHCl quando submetida à pressão hidrostática apresenta transição de fase reversível entre 2,7 e 3,1 GPa. Entretanto, não há na literatura nenhum estudo de caracterização estrutural através da técnica de difração de raios-X em função da pressão hidrostática para esses materiais.

Outros resultados experimentais complementares podem ser obtidos através do estudo teórico das transições de fase nos sais de L-Histidina (LHHBr e LHHCl) a fim de corroborar os resultados obtidos neste trabalho. Além disso, pode-se estudar a estabilidade térmica dessas amostras em baixas temperaturas por difração de raios-X, pois os estudos de Faria *et al.* [7] afirmaram a existência de duas transições de fase estruturais entre 140 e 110 K como também entre 80 e 60 K no cristal de LHHCl. Neste caso, a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura seria estimado. Além disso, os coeficientes piezelétricos da LHHBr podem ser estimados por tensões induzidas por campo elétrico usando difração múltipla de raios-X.

No intuito de melhorar a estabilidade térmica desses materiais, esses cristais semiorgânicos podem ser complexados com metais de transição e poderia investigar suas propriedades ópticas, térmicas, vibracionais e estruturais.

Com os trabalhos já realizados nessa linha pesquisa, fica evidente a grande potencialidade da aplicação da técnica de difração de raios-X no estudo da expansão térmica dos materiais policristalinos. Também se observa a importância das medidas de análise térmica e de espectroscopia Raman no estudo do comportamento dos materiais em função da temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] M. FLECK, A. M. PETROSYAN, *Salts of Amino Acids: Crystallization, structure and properties*, Springer International Publishing, 2014. 574 p.
- [2] F. AGULLÓ-LÓPEZ, J. M. CABRERA, F. AGULLÓ-RUEDA, *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*, Academic Press, 1994. 345 p.
- [3] G. RAVI, K. SRINIVASAN, S. ANBUKUMAR, P. RAMASAMY, Growth and characterization of sulphate mixed L-arginine phosphate and ammonium dihydrogen phosphate/potassium dihydrogen phosphate mixed crystals, **J. Cryst. Growth.** 137 (1994) 598–604.
- [4] A. PATURLE, H. GRAAFSMA, H. S. SHEU, P. COPPENS, P. BECKER, Measurement of the piezoelectric tensor of an organic crystal by the X-ray method: The nonlinear optical crystal 2-methyl 4-nitroaniline, **Phys. Rev. B.** 43 (1991) 14683–14691.
- [5] X. DONG, J. MIN-HUA, T. ZHONG-KE, A new phase matchable nonlinear optical crystal: L-arginine phosphate monohydrate (LAP), **Acta Chim. Sin.** 1 (1983) 230–233.
- [6] C. ALOSIOUS GONSAGO, H. M. ALBERT, R. UMAMAHESWARI, A. JOSEPH ARUL PRAGASAM, Spectral, optical, and thermal studies of pure and Zn(II)-doped L-histidine hydrochloride monohydrate (LHHC) crystals, **J. Therm. Anal. Calorim.** 110 (2011) 839–845.
- [7] J. L. B. FARIA, F. M. ALMEIDA, O. PILLA, F. ROSSI, J. M. SASAKI, F. E. A. MELO, J. MENDES FILHO, P. T. C. FREIRE., Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal, **J. Raman Spectrosc.** 35 (2004) 242–248.
- [8] D. L. ROHLFING, S. W. FOX, The Catalytic Activity of Thermal Acetate Polyanhydro-alpha-Amino Acids for the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate, **Arch. Biochem. Biophys.** 118 (1967) 122–126.

- [9] P. K. PONNUSWAMY, A. V. LAKSHMINARAYANAN, V. SASISEKHARAN, Studies on the Conformation of Amino Acids XIII. Conformations of Arginine Side Groups, **Biochim. Biophys. Acta.** 229 (1970) 596–602.
- [10] J. D. KOPPLE, M. E. SWENDSU, Evidence that Histidine is an Essential Amino Acid in Normal and Chronically Uremic Man, **Journal of Clinical Investigation** 55 (1975) 881–891.
- [11] D. SAJAN, L. JOSEPH, N. VIJAYAN, M. KARABACAK, Natural bond orbital analysis, electronic structure, non-linear properties and vibrational spectral analysis of L-histidinium bromide monohydrate: A density functional theory, **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.** 81 (2011) 85–98.
- [12] J. J. MADDEN, E. L. McGANDY, N. C. SEEMAN, M. M. HARDING, A. HOY, The crystal structure of the monoclinic form of L-histidine, **Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.** 28 (1972) 2382–2389.
- [13] J. J. MADDEN, E. L. McGANDY, N. C. SEEMAN, The crystal structure of the orthorhombic form of L-(+)-histidine, **Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.** 28 (1972) 2377–2382.
- [14] M. S. LEHMANN, T. F. KOETZLE, W. C. HAMILTON, Precision neutron-diffraction structure determination of protein and nucleic-acid components .4. crystal and molecular structure of amino-acid L-histidine, **Int. J. Pept. Protein Res.** 4 (1972) 229.
- [15] M. T. AVERBUCHPOUCHOT, Crystal-structure of L-histidinium phosphite and a structure reinvestigation of the monoclinic form of L-histidine, **ZEITSCHRIFT FÜR Krist.** 207 (1993) 111–120.
- [16] A. B. TRUE, K. SCHROECK, T. A. FRENCH, C. A. SCHMUTTENMAER, Terahertz Spectroscopy of Histidine Enantiomers and Polymorphs, **J. INFRARED Millim. TERAHERTZ WAVES.** 32 (2011) 691–698.
- [17] T. SRIKRISHNAN, S. N. RAO, R. PARTHASARATHY, Structure and conformation of nitrates of amino acids: crystal and molecule structures of L-histidine nitrate, L-phenylalanine nitrate and DL-methionine nitrate, **Cent. Crystallogr. Res. Roswell Park Meml. Inst.** 293 (1975) 24864.

- [18] B. RISCOB, S. K. KUSHWAHA, M. SHAKIR, K. NAGARAJAN, K. K. MAURYA, D. HARANATH, S. D. D. ROY, G. BHAGAVANNARAYANA, Crystalline perfection, optical and dielectric studies on L-histidine nitrate: A nonlinear optical material, **Phys. B Condens. Matter.** 406 (2011) 4440–4446.
- [19] A. M. PETROSYAN, R. P. SUKIASYAN, H. A. KARAPETYAN, M. Y. ANTIPIN, R. A. APREYAN, L-Arginine Oxalates, **J. Cryst. Growth.** 275 (2005) e1927–e1933.
- [20] H. A. PETROSYAN, H. A. KARAPETYAN, A.M. PETROSYAN, L-Histidine nitrates, **J. Mol. Struct.** 794 (2006) 160–167.
- [21] R. B. VON DREELE, A. C. LARSON, *General structure analysis system (GSAS)*, Los Alamos, National. Laboratory (2004) 86–748.
- [22] C. A. GONSAGO, S. PANDI, H. M. ALBERT, A. J.A. PRAGASAM, L-Histidinium Maleate Crystals for Nonlinear Frequency Conversion, **Int. J. Appl. Phys. Math.** 2 (2012) 050–057.
- [23] S. GOKUL RAJ, G. R. KUMAR, R. MOHAN, R. JAYAVEL, B. VARGHESE, L-Histidinium trichloroacetate, **Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.** 62 (2006) o1704–o1706.
- [24] H. A. PETROSYAN, H. A. KARAPETYAN, A. K. ATANESYAN, A. M. PETROSYAN, L-Histidine sulfates, **J. Mol. Struct.** 963 (2010) 168–174.
- [25] P. ANANDAN, G. PARTHIPAN, T. SARAVANAN, R. MOHAN KUMAR, G. BHAGAVANNARAYANA, R. JAYAVEL, Crystal growth, structural and optical characterization of a semi-organic single crystal for frequency conversion applications, **Phys. B Condens. Matter.** 405 (2010) 4951–4956.
- [26] R. ITTYACHAN, P. SAGAYARAJ, Growth and characterization of a new promising NLO L-histidine bromide crystal, **J. Cryst. Growth.** 249 (2003) 557–560.

- [27] K. RAJENDRAN, D. JAYARAMAN, R. JAYAVEL, P. RAMASAMY, Growth and characterization of nonlinear optical crystal: L-histidinium bromide, **J. Cryst. Growth.** 255 (2003) 361–368.
- [28] R. ITTYACHAN, P. C. THOMAS, D. P. ANAND, M. PALANICHAMY, P. SAGAYARAJ, Growth and characterization of semiorganic non-linear optical LHB single crystal, **Mater. Chem. Phys.** 93 (2005) 272–276.
- [29] A. BEN AHMED, H. FEKI, Y. ABID, H. BOUGHZALA, A. MLAYAH, Structural, vibrational and theoretical studies of L-histidine bromide, **J. Mol. Struct.** 888 (2008) 180–186.
- [30] S. P. JOEMA, S. E. PERUMAL, S. RAMALINGAM, Studies on structural, optical, mechanical and thermal properties of undoped and urea-doped L-histidine bromide (LHB) single crystals, **Recent Res. Sci. Technol.** 3 (2011) 66–68.
- [31] J. DONOHUE, L. R. LAVINE, J. S. ROLLETT, The crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate, **Acta Crystallogr.** 9 (1956) 655–662.
- [32] J. DONOHUE, A. CARON, Refinement of the crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate, **Acta Crystallogr.** 17 (1964) 1178–1180.
- [33] K. ODA, H. KOYAMA, A refinement of the crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate, **Acta Crystallogr. Sect. B.** 28 (1972) 639–642.
- [34] H. FUESS, D. HOHLWEIN, S. A. MASON, Neutron diffraction study of L-histidine hydrochloride monohydrate, **Acta Crystallogr. Sect. B.** 33 (1977) 654–659.

- [35] G. S. MELO, **Difração de Policristais e Difração Múltipla de Raios-X para o Estudo da Influência dos Íons Mn^{2+} , Mg^{2+} e Cu^{2+} nas Estruturas Cristalinas da L-Asparagina Monohidratada e do Sulfato de Níquel Hexahidratado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, Belém.
- [36] C. M. R. REMÉDIOS, W. PARAGUASSU, J. A. LIMA Jr, P. T. C. FREIRE, J. MENDES-FILHO, F. E. A. MELO, A. S. de MENEZES, A. O. dos SANTOS, L. P. CARDOSO, M. A. R. MIRANDA, Effect of Ni(II) doping on the structure of L-histidine hydrochloride monohydrate crystals, **J. Phys. Condens. Matter**. 20 (2008) 275209.
- [37] R. KRIPAL, S. PANDEY, Single crystal EPR and optical absorption study of Cr^{3+} doped L-histidine hydrochloride monohydrate, **J. Phys. Chem. Solids**. 72 (2011) 67–72.
- [38] X. J. SONG, C. M. RIENSTRA, A. E. McDERMOTT, N-H bond stretching in histidine complexes: a solid-state NMR study, **Magn. Reson. Chem**. 39 (2001) S30–S36.
- [39] G. P. de SOUSA, P. T. C. FREIRE, J. A. LIMA, J. M. FILHO, F. E. A. MELO, High-pressure Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate crystal, **Vib. Spectrosc**. 57 (2011) 102–107.
- [40] A. S. de MENEZES, A. O. dos SANTOS, J. M. A. ALMEIDA, J. M. SASAKI, L. P. CARDOSO, Piezoelectric coefficients of L-histidine hydrochloride monohydrate obtained by synchrotron X-ray Renninger scanning, **J. Phys. Condens. Matter**. 19 (2007) 106218.
- [41] P. ANANDAN, R. JAYAVEL, T. SARAVANAN, G. PARTHIPAN, C. VEDHI, R. MOHAN KUMAR, Crystal growth and characterization of L-histidine hydrochloride monohydrate semiorganic nonlinear optical single crystals, **Opt. Mater.** (Amst). 34 (2012) 1225–1230.
- [42] A. BEN AHMED, H. FEKI, Y. ABID, H. BOUGHZALA, C. MINOT, Crystal studies , vibrational spectra and non-linear optical properties of L-histidine chloride monohydrate, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 75 (2010) 293–298.

- [43] R. ROBERT, C. JUSTIN RAJ, S. KRISHNAN, R. UTHRAKUMAR, S. DINAKARAN, S. JEROME DAS, Spectral, optical and mechanical studies on L-histidine hydrochloride monohydrate (LHC) single crystals grown by unidirectional growth technique, **Phys. B Condens. Matter.** 405 (2010) 3248–3252.
- [44] P. ANANDAN, R. JAYAVEL, Crystal growth and characterization of semiorganic single crystals of L-histidine family for NLO applications, **J. Cryst. Growth.** 322 (2011) 69–73.
- [45] J. S. RANI, C. K. MAHADEVAN, M. A. AROCKIARAJ, S. RAJASEKAR, M. VIMALAN, K. J. KUMARI, Growth and characterization of semiorganic nonlinear optical LHHCl-LHB mixed crystals, **Archiv. Appl. Sci Res.** 5 (2013) 213–221.
- [46] M. E. BROWN, P. K. GALLAGHER, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*, Elsevier Science, 2011. 780 p.
- [47] I. GIOLITO, M. LONASHIRO, *Princípios básicos da Termogravimetria: Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, GIZ Editorial, 2004. 96 p.
- [48] P. J. HAINES, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, 2002. 220 p.
- [49] M. E. BROWN, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1^a Ed., Amsterdam, 1998. 722 p.
- [50] P. GABBOTT, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley, 2008. 480 p.
- [51] V. PECHARSKY, P. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 1^a ed., Springer, 2004. 713 p.

- [52] A. CLEARFIELD, J. REIBENSPIES, N. BRUVANESH, *Principles and Applications of Powder Diffraction*, 1^a ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2008. 400 p.
- [53] S. J. L. BILLINGE, ROBERT E. DINNEBIER, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, 2008. 582 p.
- [54] P. S. P. DEBYE, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen in Röntgenlight, **Phys. Z.** 17 (1916) 277.
- [55] A.W. HULL, A NEW METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS., **J. Am. Chem. Soc.** 41 (1919) 1168–1175.
- [56] J. D. HANAWALT, H. W. RIN, L. K. FREVEL, Chemical analysis by X-ray diffraction: Classification and use of X-ray diffraction patterns, **Ind. Eng. Chem. Anal.** 10 (1938) 457.
- [57] V. PECHARSKY, P. ZAVALIJ, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, 2^a ed., Springer International Publishing, 2009. 200–344 p.
- [58] H. M. RIETVELD, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallogr.** 22 (1967) 151–152.
- [59] H. M. RIETVELD, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr.** 2 (1969) 65–71.
- [60] R. A. YOUNG, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 2002. 298 p.
- [61] P. E. WERNER, S. SALOMÉ, G. MALMROS, J. O. THOMAS, Quantitative Analysis of Multicomponent Powders by Full-Profile Refinement of Guinier-Hagg X-ray Film Data, **J. Appl. Crystallogr.** 12 (1979) 107–109.
- [62] R. A. YOUNG, P. E. MACKIE, R. B. VON DREELE, Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns, **J. Appl. Crystallogr.** 10 (1977) 262–269.

- [63] C. P. KHATTAK, D. E. COX, Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$, **J. Appl. Crystallogr.** 10 (1977) 405–411.
- [64] G. S. PAWLEY, Unit-cell refinement from powder diffraction scans, **J. Appl. Crystallogr.** 14 (1981) 357–361.
- [65] J. L. FOURQUET, A. LE BAIL, H. DUROY, Ab-initio structure determination on LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction, **Mat. Res. Bull.** 23 (1988) 447–452.
- [66] Z. VITALIJ, P. PECHARSKY, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2^a ed., Springer International Publishing, 2009. 600–700 p.
- [67] O. SALA, *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*, UNESP, 1996. 223 p.
- [68] LORD RAYLEIGH, XXXVI. On the light from the sky, its polarization and colour, **Philos. Mag. Ser.** 4. 41 (1871) 274–279.
- [69] A. SMEKAL, Zur Quantentheorie der Dispersion, **Naturwissenschaften.** 11 (1923) 873–875.
- [70] C. V. RAMAN, K. S. KRISHNAN, The Optical Analogue of the Compton Effect, **Nature.** 121 (1928) 711.
- [71] D. A. LONG, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, John Wiley & Sons, 2002. 650 p.
- [72] J. M. HOLLAS, *Modern Spectroscopy*, Wiley, 2004. 480 p.
- [73] S. L. ZHANG, *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*, Wiley, 2012. 256 p.
- [74] J. J. VERBIST, M. S. LEHMANN, T. F. KOETZLE, W. C. HAMILTON, Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components.

VI. The crystal and molecular structure of the amino acid L-asparagine monohydrate, **Acta Crystallogr. Sect. B.** 28 (1972) 3006–3013.

- [75] A. S. de MENEZES, F. M. ARDITO, A. O. dos SANTOS, A. J. D. MORENO, R. J. C. LIMA, M. A. HAYASHI, L. P. CARDOSO, Characterization of the time-dependent L-asparagine monohydrate crystal phase transition, **J. Appl. Crystallogr.** 44 (2011) 954–957.

- [76] J. RAMAJOTHI, S. DHANUSKODI, Crystal growth, thermal and optical studies on a semiorganic nonlinear optical material for blue-green laser generation, **Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.** 68 (2007) 1213–1219.

- [77] E. T. J. NIBBERING, T. ELSAESSER, Ultrafast Vibrational Dynamics of Hydrogen Bonds in the Condensed Phase, **Chem. Rev.** 104 (2004) 1887–1914.

- [78] I. C. V. BENTO, P. T. C. FREIRE, F. E. A. MELO, J. MENDES FILHO, A. J. D. MORENO, M. R. JOYA, P. S. PIZANI., High temperature phase transition in monohydrated L-asparagine crystal, **Solid State Commun.** 141 (2007) 29–32.

- [79] P. F. FAÇANHA FILHO, P. T. C. FREIRE, K. C. V. LIMA, J. M. FILHO, F. E. A. MELO, P. S. PIZANI, High Temperature Raman Spectra of L-Leucine Crystals, **Brazilian J. Phys.** 38 (2007) 131-137.