



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

RONALDO SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO CRISTAL
DE MALEATO DE GLICINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO**

Imperatriz – MA
2018

RONALDO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE MALEATO DE GLICINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho.

Imperatriz – MA
2018

Silva, Ronaldo.

Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do cristal de maleato de glicina em função da temperatura e da pressão/
Ronaldo Silva. – Imperatriz, 2018.

138 f.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) -
Universidade Federal do Maranhão, 2018.

1.Espectroscopia Raman. 2. Maleato de glicina. 3. Pressão. 4.
Temperatura.

RONALDO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DO CRISTAL DE MALEATO DE GLICINA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO

Dissertação submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra.

Avaliado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

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

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará – UFC/PPGF

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela dádiva da vida e do conhecimento.

À minha família, minhas amigas e meus amigos de vida por todo apoio e incentivo nos momentos bons e ruins.

À Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) por fornecerem os recursos humanos e materiais que possibilitaram o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao professor Dr. Pedro de Freitas Façanha Filho por ter concordado em me orientar e por sempre apresentar-se disposto a discutir sobre a pesquisa e enriquecer o trabalho desenvolvido, com suas orientações e sugestões que possibilitaram o aprimoramento da pesquisa científica realizada.

Aos professores: Dr. Adenilson Oliveira dos Santos; Dra. Luzeli M. Silva; Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro; Dr. Pedro F. F. Filho; Dra. Franciana Pedrochi e Dr. Alysson Steimacher por ministrarem as disciplinas de Ciências de Materiais, Química de Materiais, Crescimento de Cristais, Metodologia da Pesquisa Científica e Preparação e Caracterização de Materiais, de forma compromissada com a aprendizagem e desenvolvimento dos alunos mestrandos quanto aos conhecimentos necessários para o bom desempenho da vida acadêmica, profissional e de pesquisa científica.

À Ellen Karolyne da Silva Pinho, Rilleands Alves Soares, Larissa Hellen Ribeiro, Carlos Alberto Serra, Diego Coelho Abreu e Marcelo Victor pela amizade no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) e pelo apoio quanto à compreensão do vasto universo de conhecimento da Espectroscopia Raman, quanto ao uso dos *softwares* de análise dos dados obtidos pelo processo de caracterização dos materiais e com relação ao auxílio na construção de gráficos, no processo de síntese de materiais e realização de medidas.

Ao Marcus Lima e Jeffersson Santos pela ajuda quanto ao uso de *softwares* utilizados no processo de análise de dados obtidos a partir da caracterização térmica e estrutural dos materiais.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) onde foi realizado o processo de síntese dos materiais e caracterização vibracional por Espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de difração de raios X (LDRX) onde a medida relativa à caracterização estrutural por difração de raios X foi realizada.

Ao Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica II (LEOF II) pela realização das medidas de Espectroscopia FTIR a temperatura ambiente.

Ao Laboratório de Análise Térmica (LAT) onde foram realizadas as análises térmicas (TG-DTA e DSC) e a medição do pH das amostras.

Agradeço a Universidade Federal do Pará (UFPA), ao programa de Pós-graduação em Física, na figura dos professores Dr. Francisco F. de Sousa e Dr. Waldeci Paraguassu Feio pela realização das medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas e altas pressões.

Agradeço também aos meus amigos de turma: Laís Costa Alves, Bernardo Rurik Gomes, Edileide Santos, Marcus Lima, Jéssica Rodrigues e Andira Costa pela companhia no processo de aprendizagem das disciplinas do mestrado e pela parceria prestada nessa jornada.

Aos meus amigos e colegas de mestrado e de UFMA: Mônica Sá, Leonardo Sobreira, Valéria Matos Lima, Rachel Avelar, Floriano Guimarães, Otávio Cândido, Tauvânio Júnior, João Neto, Raychiman Douglas, Anderson Gomes, Luana Alves, Suzanny, Alana Câmara Guimarães, Alexandre Saraiva Costa, Leonardo, Juan, Sabrina e aos demais que por ventura não citei, mas tenho grande apreço.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

Alguns sais orgânicos possuem aplicação farmacêutica e em ótica não linear. O estudo das propriedades estruturais, térmicas e vibracionais do sal maleato de glicina (cristal MG) é descrito neste trabalho. O objetivo principal foi investigar as propriedades estruturais, térmicas e vibracionais de MG por Espectroscopia Raman em função da temperatura (de 298 a 438 K e de 300 a 8 K) e em função da pressão (de 0 a 10 GPa). A síntese de MG foi pelo método da evaporação lenta de solvente, com reagentes em razão equimolar; o valor do pH foi 1,36 a 298 K. A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) à temperatura ambiente, pelo método do pó e refinamento Rietveld, indicou que MG cristaliza no sistema monoclinico (grupo espacial C2/c) e número de moléculas por célula unitária $Z = 8$. A caracterização térmica de MG por Termogravimetria (TGA), Termogravimetria derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), sugere boa estabilidade térmica até 397 K, fusão e/ou decomposição em 415 K e decomposição ou perda de substância volátil em 438 K. Medidas de DRX e Espectroscopia Raman a temperatura ambiente (298 K) e análises térmicas (TG-DTA), foram feitas para a glicina e o ácido maleico a fim de auxiliar na interpretação dos resultados relativos à MG. Medidas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente (298 K) indicaram a existência dos grupos funcionais característicos de MG. A Espectroscopia Raman a altas temperaturas (de 298 a 438 K) evidenciou mudanças na conformação molecular, acima de 408 K, baseadas em alterações nas bandas atribuídas às vibrações do CH, CH₂, NH₃⁺ e do COO⁻ e, também, revelou um possível rearranjo estrutural próximo à fusão-decomposição de MG (418 K), o que corrobora com a caracterização estrutural por DRX a altas temperaturas (de 299 a 423 K), pelo método do pó, a qual indica possíveis modificações conformacionais a partir de 408 K e início da fusão entre 418 e 423 K. A medida de espectroscopia Raman a baixas temperaturas (de 300 a 8 K) sugere boa estabilidade estrutural do cristal MG nesta faixa de temperatura. A caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman em função da pressão (de 0 a 10 GPa) indica pequenos ajustes estruturais em 0,3, 2,3 e 2,7 GPa, além de possíveis transições de fase estruturais reversíveis em 1,7, 4,8 e 6,8 GPa, evidenciadas por mudanças nos modos externos e internos, e, também, por descontinuidade no comportamento do número de onda em função da pressão, *splittings* e desaparecimento de bandas.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Maleato de glicina. Pressão. Temperatura.

ABSTRACT

Organic salts present applicability in non-linear optical devices and pharmaceutical application. This work contains a study about structural, thermal and vibrational properties of glycinium maleate crystals (named GM crystals). Therefore, the purpose of this work is to investigate the structural and vibrational properties of GM crystals for high and low-temperature Raman spectroscopy (298 up to 438 K and 300 up to 8 K) and high-pressure Raman spectroscopy (0 up to 10 GPa). Thus, GM crystals were grown by slow solvent evaporation method; the pH value was 1.36 to GM on 298 K. It was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Thermo-gravimetric (TGA), Derivative Thermogravimetry (DTG), Differential Thermal Analyses (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and high-pressure, low and high-temperature Raman Spectroscopy. From X-ray diffraction analysis, GM crystalize in monoclinic structure, space group C2/c and eight molecules per unit cell $Z = 8$. Thermal analysis (TG-DTA and DSC) indicate good structural stability up to 397 K for GM crystal. GM undergoes melting process approximately at 415 K and it suffers thermal decomposition at 438 K. TG-DTA, Raman and XRD analysis at room temperature were performed for the glycine and maleic acid to support on the comprehension of GM characterization. FTIR and Raman spectroscopy put forward the existence of functional groups exhibited for the GM, whose suggest that GM crystal suffers conformational changes beginning at 408 K. GM crystal seems undergoes phase transformation or structural rearrangement at 418 K, our conclusion is based on significant changes in bands associates with CH, CH₂, NH₃⁺ and COO⁻ vibrations on the high-temperature Raman spectra. This was supported by high-temperature XRD (299 up to 423 K). Low-temperature Raman spectroscopy no indicates phase transition for GM crystal in the temperature range of 300 and 8 K. High-pressure Raman spectroscopy appoints to some structural rearrangements on 0.3, 2.3 and 2.7 GPa, and also reversible phase transitions on 1.7, 4.8 and 6.8 GPa due to bands that disappeared, splittings of the bands and discontinuity of the wavenumbers under pressure variations.

Keywords: Raman Spectroscopy. Glycinium maleate. Pressure. Temperature.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Rede, base e estrutura cristalina. Fonte: Adaptado de Kittel (2005)[34].....3
- Figura 2** – Diagrama de Saturação-Supersaturação. Fonte: Adaptado de Mullin (2001)[33]...5
- Figura 3** – Estrutura molecular dos aminoácidos. Fonte: Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014)[42].....7
- Figura 4** – Estruturas moleculares da glicina: (a) neutra. (b) catiônica. (c) zwitteriônica. (d) aniônica. Fonte: Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014)[42].9
- Figura 5** – Estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos. Fonte: Adaptado de Grego et al (1995) [49].....9
- Figura 6** – Estrutura molecular dos isômeros do ácido butenodióico: (a) ácido fumárico. (b) ácido maleico-estrutura mais estável. (c) ácido maleico - estrutura menos estável. Fonte: Adaptado de Brown (1966) e Dopieralski et al (2010)[51, 54]..... 10
- Figura 7** – Estrutura da molécula do maleato de glicina (1:1). Fonte: Adaptado de Rajagopal et al (2001)[1]..... 11
- Figura 8** – Célula unitária monoclinica do cristal MG mostrando as ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Fonte: Adaptado de Rajagopal et al (2001)[1]..... 12
- Figura 9** – Difração de raios X e Lei de Bragg. Fonte: Adaptado de Cullity (1978)[59]..... 15
- Figura 10** – Célula unitária e parâmetros de rede. Fonte: Adaptado de Cullity (1978)[59].... 16
- Figura 11** – Modos de vibração para molécula não linear. Fonte: Adaptado de Skoog et al (2008)[69]..... 19
- Figura 12** – (a) Chandrasekhara Venkata Raman. (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan. Fonte: Adaptado de Singh (2002)[74]..... 21
- Figura 13** – (a) Espalhamento Raman e Rayleigh. (b) Diagrama de Jablonski para os espalhamentos Raman e Rayleigh e absorção infravermelha. Fonte: Adaptado de Hollas (2004)[68]..... 22
- Figura 14** – Relação entre a intensidade do espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes). Fonte: Adaptado de Colthup (1990)[67]. 24
- Figura 15** – Exemplo de curva TG e DTG para o Calcário. Fonte: Ionashiro (2014)[78]. 29
- Figura 16** – Exemplo de curva DSC. Fonte: Adaptado de Menczel (2009)[85]..... 30
- Figura 17**- Princípio de funcionamento de uma DAC. Fonte: adaptado da referência[75]. ...32

Figura 18 – Difrátômetros: (a) Modelo <i>Empyrean</i> da <i>PANalitical</i> .(b) <i>Rigaku</i> modelo <i>Miniflex II</i> (Laboratório de Difração de raios X (LDRX)-UFMA).....	36
Figura 19 – Espectrômetro triplo <i>Trivista 557</i> da <i>Princeton Instruments</i> (Laboratório de Espectroscopia Raman-(LER)- UFMA).....	37
Figura 20 – (a) Mini forno de alumínio. (b) Mini forno de alumínio e controlador de temperatura marca <i>Lakeshore</i> Modelo 335 (Laboratório de Espectroscopia Raman-(LER)-UFMA).	38
Figura 21 – Espectrômetro <i>Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000</i> (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).	39
Figura 22 – Sistema de refrigeração para a medida em espectroscopia Raman a baixas temperaturas: a) criostato Modelo 22 <i>Refrigerator CTI Cryogenics</i> ; b) bomba de vácuo (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).	39
Figura 23 – Montagem geral dos equipamentos para a medida em espectroscopia Raman à baixas temperaturas (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).	40
Figura 24 – (a) e (b) Célula de pressão <i>Diamond Anvil Cell</i> (DAC); (c) imagem da célula de pressão carregada obtida pelo microscópio <i>Olympus BH40</i> (ampliação de 20x) (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).	41
Figura 25 – Analisador térmico DTG-60 da <i>Shimadzu Instruments</i> . (Laboratório de Análise Térmica-(LAT)-UFMA).....	41
Figura 26 – Analisador térmico DSC-60 da <i>Shimadzu Instruments</i> . (Laboratório de Análise Térmica-(LAT)-UFMA).....	42
Figura 27 – Espectrômetro <i>Vertex 70v</i> da <i>Bruker</i> . (Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica II-(LEOF II)-UFMA).	43
Figura 28 – Monocristal de Maleato de Glicina (MG) visto por duas formas: (a) visão na direção do comprimento. (b) visão na direção da largura.	44
Figura 29 – Padrão de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld para: (a) aminoácido glicina. (b) ácido maleico. (c) cristal MG.	46
Figura 30 – Espectro FTIR para o cristal MG.	49
Figura 31 – Espectro Raman para a glicina, ácido maleico e para o cristal MG: (a) região espectral R1(50-250 cm^{-1}). (b) região espectral R2(250-850 cm^{-1}).....	52
Figura 32 – Espectro Raman para a glicina, ácido maleico e para o cristal MG: (a) região espectral R3(850-1850 cm^{-1}). (b) região espectral R4(2900-3500 cm^{-1}).....	53
Figura 33 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R1(50-250 cm^{-1}).	54

Figura 34 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R2(250-850 cm^{-1}).	55
Figura 35 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R3(850-1850 cm^{-1}).	56
Figura 36 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R4(2900-3450 cm^{-1}).	58
Figura 37 – Curvas TG-DTA: (a) para glicina; (b) para o ácido maleico.	61
Figura 38 – (a) Curvas TG, DTA e DTG para MG. (b) Curva DSC para MG.	62
Figura 39 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R1(50-250 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R1(50-250 cm^{-1}).	64
Figura 40 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R2(250-850 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R2(250-850 cm^{-1}).	67
Figura 41 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R3(850-1850 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R3(850-1850 cm^{-1}).	70
Figura 42 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R4(2900-3450 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R4(2900-3450 cm^{-1}).	72
Figura 43 – Padrões de difração de raios X de MG no intervalo de temperatura de 299 a 423 K.	76
Figura 44 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R1(30-250 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R1(30-250 cm^{-1}).	78
Figura 45 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R2(250-600 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R2(250-600 cm^{-1}).	80
Figura 46 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R3(600-1100 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R3(600-1100 cm^{-1}).	82
Figura 47 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R4(1140-1475 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R4(1140-1475 cm^{-1}).	84

Figura 48 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R5(1650-1800 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R5(1650-1800 cm^{-1}).....	85
Figura 49 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R6(2950-3150 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R6(2950-3150 cm^{-1}).....	87
Figura 50 – Espectros Raman para região R1(20-300 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.	90
Figura 51 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R1(20-300 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG. ...	90
Figura 52 – Espectros Raman para região R2(290-600 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.	95
Figura 53 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R2(290-600 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG. ...	96
Figura 54 – Espectros Raman para região R3(600-1150 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.	98
Figura 55 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R3(600-1150 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG. ...	99
Figura 56 – Espectros Raman para região R4(1380-1800 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.....	101
Figura 57 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R4(1380-1800 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.....	102
Figura 58 – Espectros Raman para região R5(2975-3225 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.....	104
Figura 59 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R5(2975-3225 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio presentes na célula unitária do cristal maleato glicina. Fonte: Adaptado de Rajagopal et al (2001)[1].	13
Tabela 2 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre a glicina.	47
Tabela 3 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre o ácido maleico.....	47
Tabela 4 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre MG.	48
Tabela 5 – Tentativa de atribuição das bandas evidenciadas no Espectro FTIR para o cristal MG.....	49
Tabela 6 – Tentativa de classificação dos modos normais de vibração do Maleato de glicina (MG) ativos no Raman em condições de temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm)....	60
Tabela 7 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(50-250 cm^{-1}).....	64
Tabela 8 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(250-850 cm^{-1}).....	67
Tabela 9 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(850-1850 cm^{-1}).....	71
Tabela 10 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(2900-3450 cm^{-1}).....	72
Tabela 11 – Parâmetros de rede em função da temperatura e coeficientes de dilatação térmica.	77
Tabela 12 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(30-250 cm^{-1}).....	78
Tabela 13 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(250-600 cm^{-1}).....	81
Tabela 14 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(600-1100 cm^{-1}).....	82
Tabela 15 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(1140-1475 cm^{-1}).....	84
Tabela 16 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R5(1650-1800 cm^{-1}).....	86

Tabela 17 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R6(2950-3150 cm^{-1}).	87
Tabela 18 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$ ou $\omega = \alpha P^2 + \beta P + \omega_0$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(20-300 cm^{-1}).	91
Tabela 19 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(290-600 cm^{-1}).	96
Tabela 20 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(600-1150 cm^{-1}).	99
Tabela 21 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(1380-1800 cm^{-1}).	102
Tabela 22 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R5(2975-3225 cm^{-1}).	106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	Cristais: Conceitos fundamentais, formação e fatores determinantes	3
2.2	Aminoácidos e ácidos dicarboxílicos	7
2.3	Maleato de glicina (MG).....	10
2.4	Difração de Raios X e método de Rietveld.....	14
2.5	Vibrações moleculares: conceitos e simbologia	18
2.6	Espalhamento Raman	20
2.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	26
2.8	Análises Térmicas (TG – DTA, DSC).....	28
2.9	Efeito da temperatura nas propriedades físicas e químicas dos materiais	30
2.10	Efeito da pressão nas propriedades físicas e químicas dos materiais	31
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1	Obtenção do cristal de maleato de glicina (MG)	34
3.2	Medidas de difração de Raios X pelo método do pó	35
3.2.1	<i>Medidas de difração de Raios X pelo método do pó a temperatura ambiente</i>	<i>35</i>
3.2.2	<i>Medidas de difração de Raios X pelo método do pó a altas temperaturas (maior que 298 K)</i>	<i>36</i>
3.3	Espectroscopia Raman.....	37
3.3.1	<i>Espectroscopia Raman em temperatura e pressão ambiente</i>	<i>37</i>
3.3.2	<i>Espectroscopia Raman a altas temperaturas</i>	<i>38</i>
3.3.3	<i>Espectroscopia Raman a baixas temperaturas.....</i>	<i>38</i>
3.3.4	<i>Espectroscopia Raman a altas pressões</i>	<i>40</i>
3.4	Análises Térmicas (TG-DTA, DSC)	41
3.5	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier-FTIR.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	Cristal obtido: Sal maleato de glicina – MG.....	44
4.2	Caracterização por Difração de raios X pelo método do pó à temperatura e à pressão ambiente (298 K e 1 atm)	45
4.3	Caracterização por Espectroscopia FTIR à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm).....	48

4.4	Caracterização por Espectroscopia Raman à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm).....	50
4.4.1	<i>Espectros Raman dos compostos de partida à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm)</i>	50
4.4.2	<i>Espectros Raman para o cristal MG a temperatura ambiente (298 K)</i>	54
4.5	Caracterização por Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG–DTA, DSC)	61
4.6	Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman a altas temperaturas (acima de 298 K).....	63
4.6.1	<i>Região espectral R1(50-250 cm⁻¹)</i>	63
4.6.2	<i>Região espectral R2(250-850 cm⁻¹)</i>	66
4.6.3	<i>Região espectral R3(850-1850 cm⁻¹)</i>	68
4.6.4	<i>Região espectral R4(2900-3450 cm⁻¹)</i>	71
4.7	Caracterização estrutural de MG por Difração de raios X a altas temperaturas (entre 299 e 423 K)	74
4.8	Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman a baixas temperaturas (entre 300 e 8 K).....	77
4.8.1	<i>Região espectral R1(30-250 cm⁻¹)</i>	77
4.8.2	<i>Região espectral R2(250-600 cm⁻¹)</i>	79
4.8.3	<i>Região espectral R3(600-1100 cm⁻¹)</i>	81
4.8.4	<i>Região espectral R4(1140-1475 cm⁻¹)</i>	83
4.8.5	<i>Região espectral R5(1650-1800 cm⁻¹)</i>	85
4.8.6	<i>Região espectral R6(2950-3150 cm⁻¹)</i>	86
4.9	Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman em função da pressão (entre 1 atm e 10 GPa)	88
4.9.1	<i>Região espectral R1(20-300 cm⁻¹)</i>	88
4.9.2	<i>Região espectral R2(290-600 cm⁻¹)</i>	94
4.9.3	<i>Região espectral R3(600-1150 cm⁻¹)</i>	97
4.9.4	<i>Região espectral R4(1380-1800 cm⁻¹)</i>	100
4.9.5	<i>Região espectral R5(2975-3225 cm⁻¹)</i>	103
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	109
5.1	Conclusões.....	109
5.2	Perspectivas	111

REFERÊNCIAS.....	112
APÊNDICE A- TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS....	121

1 INTRODUÇÃO

Desde 1961, quando o fenômeno relativo às propriedades óticas não lineares (*Nonlinear optical properties* - NLO) foi observado pela primeira vez, materiais conversores de frequência adquiriram alta relevância tecnológica no desenvolvimento de lasers, na comunicação ótica e no armazenamento de dados. Entre os materiais cristalinos com propriedades NLO, os orgânicos destacam-se por possuírem as seguintes características: alta eficiência na geração de segundo harmônico ótico; aplicabilidade em supercondutores, semicondutores e dispositivos fotônicos; alta diversidade estrutural e baixo custo em comparação aos inorgânicos [1-8]. Contudo, cristais orgânicos apresentam algumas desvantagens em comparação aos inorgânicos, tais como: baixa estabilidade físico-química e reduzida resistência mecânica [2].

A formação de complexos e compostos híbridos entre ácidos dicarboxílicos e aminoácidos aprimoram as características dos cristais, geralmente reduzindo a influência das desvantagens dos compostos orgânicos, ou seja, possuindo aplicabilidade em dispositivos NLO, alta resistência a danos induzidos por lasers e boa resistência mecânica [5, 9]. Nesse sentido, o estudo das propriedades vibracionais de cristais orgânicos por espectroscopia Raman em função da temperatura e da pressão, além de agregar conhecimento científico sobre as propriedades estruturais e vibracionais desses cristais em condições extremas de temperatura e pressão, é importante porque serve como indicativo de mudanças na estrutura molecular destes materiais, as quais podem trazer implicações quanto à sua aplicabilidade tecnológica.

Devido à relevância científica e tecnológica do estudo das propriedades estruturais e vibracionais de cristais orgânicos em condições extremas de temperatura e/ou pressão, alguns materiais cristalinos já foram estudados por espectroscopia Raman em função da diminuição ou aumento da temperatura, entre eles: taurina [10], metionina [11], leucina [12], valina [13], alanina [14]; trans β -caroteno [15], cocristal de glicina com ácido DL-tartárico, glicina com ftálico [16] e glicina com ácido glutárico [9, 17], etc. Outros cristais orgânicos já foram estudados por Espectroscopia Raman em função da pressão, entre eles: taurina [18]; alanina [19]; α -glicina [20]; D-treonina [21]; L-cisteína e DL-cisteína [22, 23]; adenosina e citidina [24, 25]; bem como, os cocristais de glicina com ácido tartárico e glicina com ftálico [16]; e, o cocristal de glicina com ácido glutárico [9]; o nitrato de monoglicina [26], entre outros.

Sobre a glicina, um dos compostos de partida utilizados nesse estudo, afirma-se que é o mais simples dos aminoácidos e, em condições de temperatura e pressão ambiente, ela pode existir nas formas α , β e γ . A forma α é obtida pelo método da evaporação lenta do solvente água, a forma γ é conseguida pelo processo de evaporação lenta do solvente (água e ácido acético) e a β é obtida pelo método do *spray drying*. Além disso, em ambiente úmido, a forma α converte-se para a γ e a β para α ou γ . A γ -glicina é a mais estável em temperatura ambiente, apesar de não poder ser obtida pelo processo de evaporação lenta do solvente água [27, 28]. A γ -glicina, por ser a única forma não centrossimétrica da glicina a temperatura ambiente, possui aplicações em dispositivos com propriedades óticas não lineares e, também, é piezoelétrica e pode induzir a polarização da radiação laser [27, 28]. Relativo aos polimorfos da glicina sob altas pressões, afirma-se que: em 0,76 GPa, a fase β transita para β' ; em 1,9 GPa a fase γ transita para ε [4, 28] e em 2.74 GPa a ε inicia sua transição para forma δ no processo descompressão [4, 28, 29]. Já a fase α , quando sofre um incremento de pressão a partir da pressão ambiente (aproximadamente $1,01325 \times 10^{-4}$ GPa), apresenta-se estável estruturalmente até 23 GPa, apesar de um rearranjo estrutural em cerca de 3 GPa devido ao efeito da pressão sobre a ligação de hidrogênio ($\text{NH}\cdots\text{O}$) [20, 30].

Alguns sais formados com glicina e ácidos dicarboxílicos ou moléculas inorgânicas constituem materiais de aplicabilidade farmacêutica, ótica, ferroelétrica e piezoelétrica [27]. Entre estes sais pode-se citar o sal formado por glicina e ácido maleico denominado de maleato de glicina (cristal MG). A literatura científica referente ao maleato de glicina apresenta informações sobre as propriedades estruturais estudadas por difração de raios X à temperatura ambiente (298 K), bem como, resultados de análises térmicas (Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)) e de caracterização espectroscópica por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman (à temperatura ambiente) [1, 6, 8, 31]. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades vibracionais e estruturais por Espectroscopia Raman, em função da temperatura (de 298 a 438 K e de 300 a 8 K) e em função da pressão (de 1 atm a 10 GPa), assim como, o estudo das propriedades estruturais por difração de raios X em função da temperatura (de 299 K a 423 K) para o sal orgânico maleato de glicina (denominado cristal MG), uma vez que estes resultados ainda não foram reportados na literatura científica analisada [1, 6, 8, 31].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item será feita uma revisão teórica com o intuito de auxiliar na compreensão dos procedimentos técnicos e experimentais, bem como, possibilitar uma descrição dos conceitos e ideias essenciais para o entendimento dos resultados apresentados e discutidos em itens posteriores.

2.1 Cristais: Conceitos fundamentais, formação e fatores determinantes

Sólidos cristalinos possuem uma rede rígida de átomos, moléculas ou íons; organizados de forma específica para cada substância. Um cristal exibe uma estrutura interna regular denominada de estrutura cristalina, a qual se origina da associação dos pontos que compõem a rede cristalina com as bases cristalinas distribuídas sobre estes pontos [32-34]. A Figura 1 exibe uma ilustração da estrutura cristalina.

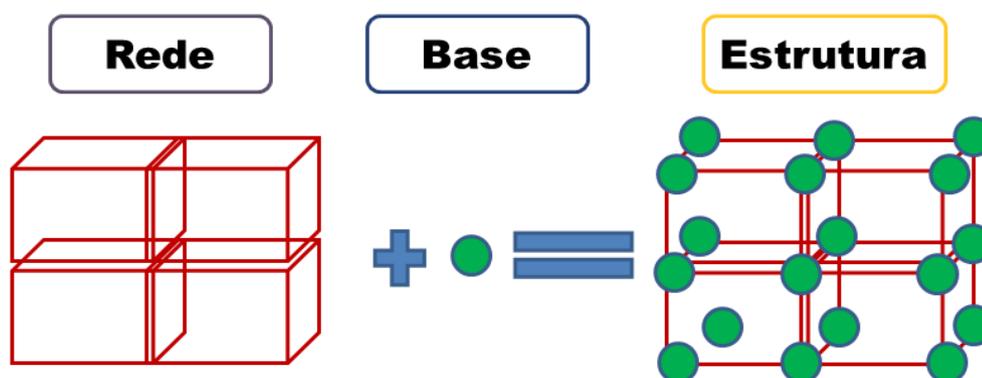


Figura 1 – Rede, base e estrutura cristalina. **Fonte:** Adaptado de Kittel (2005) [34].

A definição de cristal engloba um vasto conjunto de formas de organização molecular em uma estrutura cristalina. De acordo com a natureza das moléculas envolvidas; com o tipo de interação química existente entre elas e com o aspecto geométrico da organização das mesmas na estrutura do cristal, podem-se conceituar o que são cocristais, sais e polimorfos [35, 36].

Cocristais, como sugerido pelo nome, são materiais cristalinos estruturalmente homogêneos que contém dois ou mais constituintes eletricamente neutros, os quais estão presentes em proporções estequiométricas definidas e contidos em uma mesma rede cristalina [35-37]. Às vezes, o termo cocrystal é atribuído somente quando se lida com reagentes sólidos a temperatura ambiente, o que exclui hidratos e compostos solvatos [35, 36].

Um sal orgânico pode ser formado pela reação entre um aminoácido e um ácido dicarboxílico e, constitui um sólido cristalino que é composto por pelo menos dois íons [36]. Em soluções aquosas, os sais orgânicos formam-se quando o ácido doa um próton (H^+) para a molécula de aminoácido que apresenta comportamento análogo a um cátion metálico [37]. Neste caso, o aminoácido funciona como uma base (cátion) que neutraliza o ácido (ânion) durante a reação; este processo, em geral, culmina em uma mudança de interação determinada pela permuta das ligações de hidrogênio de $O-H\cdots N$ (presente em cocristais, por exemplo) para $O^-\cdots H-N^+$ (exibida em sais de aminoácidos com ácidos dicarboxílicos, por exemplo) [35-37].

O conceito de polimorfo é relativo a muitas formas cristalinas de uma mesma substância, ele ainda engloba produtos cristalinos de hidratação ou solvatação conhecidos também como pseudopolimorfos e formas amorfas das substâncias, as quais podem ser consideradas como casos de polimorfismo [37].

Neste contexto, é preciso discutir como o cristal, quer dizer, a estrutura cristalina é formada. O processo de desenvolvimento dos cristais é subdividido em duas etapas principais: a nucleação e o crescimento. Além disso, será enfatizada a formação de cristais em solução.

A nucleação é a etapa em que centros de nucleação são formados. Inicialmente, partículas agregam-se de forma aleatória formando embriões que se dissolvem novamente devido a sua instabilidade [33]. Quando determinado tamanho é atingido (considerando agregados esféricos de partículas pode-se considerar quando o raio crítico (r_c) é alcançado) ocorre a formação de núcleos estáveis que se agregam formando *clusters* (agrupamento de núcleos) e iniciam a fase de crescimento de cristais.

A nucleação pode ser de dois tipos básicos: a primária, em que o cristal é produzido pela aglomeração de partículas em solução e, a secundária, em que um cristal pré-existente na solução (semente) auxilia o processo de aglomeração das partículas e, conseqüentemente, o crescimento de cristais. A nucleação primária é denominada homogênea se a formação dos *clusters* ocorre sem a presença de uma partícula estranha (impureza na solução) ou heterogênea caso a nucleação seja induzida pela presença de impurezas [33, 38, 39]. A nucleação secundária pode acontecer por contato, cisalhamento, fratura, atrito e agulha (quando superfícies com ângulos agudos servem como região indutora de nucleação) [38, 39].

Um fator determinante para o processo de nucleação é a energia livre de Gibbs (ΔG) que apresenta, neste caso, um termo definido como a energia livre superficial (ΔG_s) o qual é somado a outro relativo à energia livre volumétrica (ΔG_v), sendo que o primeiro é positivo e o

segundo negativo [33][38][39]. Considerando a formação de núcleos esféricos com raio (r), a energia livre de Gibbs pode ser expressa de acordo com a Equação 1 [33].

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_V, \quad (1)$$

nesta equação γ é a tensão interfacial entre a superfície sólida do cristal e a solução circundante [33][39]. Quando o raio crítico (r_c) é alcançado, processo que ocorre no instante em que o valor de ΔG é máximo e sua taxa de variação em relação ao raio é nula, um núcleo estável é formado e um incremento do tamanho dos *clusters* é iniciado, desencadeando o crescimento de cristais. A taxa de nucleação (J), definida como o número de núcleos formados por unidade de tempo e volume, pode ser expressa pela Equação 2, análoga a que determina a velocidade de reação de Arrhenius típica de processos termicamente ativados.

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right), \quad (2)$$

em que: k é a constante de Boltzmann equivalente a $1,38 \times 10^{-23}$ J/K; v é o volume molecular; T equivale à temperatura e S é o grau de saturação. O valor de S é dado pela razão entre a concentração da solução (c) e a concentração da solução em equilíbrio (c^*). Logo, fatores como a temperatura (T), grau de saturação (S) e tensão interfacial (γ) interferem na taxa de nucleação (J). Deste modo, a Figura 2 mostra três regiões relacionadas com o grau de saturação e a espontaneidade ou não do processo de cristalização.

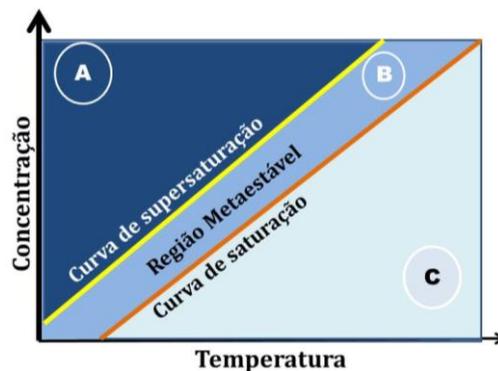


Figura 2 – Diagrama de Saturação-Supersaturação. **Fonte:** Adaptado de Mullin (2001)[33].

Na Figura 2, a região (A) é denominada zona supersaturada (também chamada de zona instável ou lábil), nela a cristalização espontânea é provável, mas, não inevitável. A região (B)

é a zona metaestável localizada entre as curvas de supersaturação e de saturação e onde o crescimento de cristais é improvável, todavia, caso uma semente seja posta em uma solução metaestável, um processo de nucleação secundária pode ocorrer. A região (C) é a zona estável ou insaturada onde o processo de cristalização não ocorre.

Além disso, pode-se afirmar que a posição da curva de supersaturação é influenciada por alguns parâmetros, entre eles: a taxa de supersaturação (relacionada com a rapidez do aumento da concentração do soluto em solução); a intensidade da agitação da solução e a temperatura desta. Outros fatores, tais como o pH da solução, também influem no processo de cristalização. Dessa forma, um ácido é definido, por Lewis, como uma substância doadora de prótons, enquanto que uma base é um receptor de prótons. Em solução, o ácido origina uma base conjugada e a base a um ácido conjugado. Assim, um ácido em solução aquosa tende a doar prótons para as moléculas de água próximas e, quando este processo ocorre, formam-se íons hidrônios (H_3O^+), sendo que a concentração destes íons $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é relacionada à acidez da solução [40]. O pH ou potencial hidrogeniônico é expresso em termos do negativo do logaritmo (de base 10) da concentração dos íons hidrônios. Além disso, a força de um ácido é indicada pela constante de acidez K_a e o negativo do logaritmo de base 10 desta constante equivale ao $\text{p}K_a$.

Para aminoácidos, quando o valor do pH da solução está abaixo do $\text{p}K_a$ do grupo amina ($\text{p}K_a(\text{NH}_3^+)$) implica que este grupo será protonado (ficando positivamente carregado). Caso o pH seja maior que o $\text{p}K_a$ do grupo carboxílico ($\text{p}K_a(\text{COOH})$) este grupo é desprotonado (torna-se negativamente carregado) e se o valor do pH encontrar-se entre os valores do $\text{p}K_a$ do grupo amina e carboxila os dois fenômenos ocorrem simultaneamente [41, 42]. Para o aminoácido glicina, por exemplo, o valor do $\text{p}K_a(\text{NH}_3^+)$ é 9,6 e do $\text{p}K_a(\text{COOH})$ equivale a 2,34 e seu ponto isoelétrico (pI) equivale a 5,97. Deste modo, se o pH da solução for acima de 2,34 a glicina terá a forma aniônica com grupo (COO^-); caso o pH esteja abaixo de 9,6 o grupo amina será protonado e no intervalo entre 2,34 e 9,6 a glicina assumirá a forma preponderantemente zwitteriônica [41, 42].

Outro fator que atua de forma significativa na formação da estrutura cristalina são as ligações químicas primárias e secundárias que possibilitam as interações intra e intermoleculares e, por conseguinte, influem na organização das moléculas que compõe as bases cristalinas, bem como, no arranjo destas na rede cristalina. As ligações químicas primárias (ligação iônica, covalente e metálica) apresentam maior força de interação e são predominantemente intramoleculares. As ligações químicas secundárias possuem magnitude

de força de interação relativamente menor e são essencialmente intermoleculares. As forças intramoleculares são responsáveis pela estabilidade de moléculas individuais e as forças intermoleculares são as principais responsáveis pelas propriedades físicas dos materiais, entre elas o ponto de fusão e de ebulição [43]. As forças dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido são exemplos de interações intermoleculares denominadas como forças de Van der Waals, a qual é um fenômeno essencialmente quântico [43].

Outra interação intermolecular reconhecida como uma interação dipolo-dipolo de força elevada é a ligação de hidrogênio. Esta interação ocorre entre um átomo de hidrogênio presente em uma ligação polar como O—H, F—H ou N—H e um átomo de eletronegatividade elevada presente ou na mesma molécula (ligação de hidrogênio intramolecular) ou em molécula adjacente (ligação de hidrogênio intermolecular). A representação básica desta interação é expressa por D—H···A, na qual a linha contínua simboliza uma ligação covalente e a linha pontilhada uma ligação de hidrogênio, sendo que D e A representam os átomos doadores e aceptores que são ambos bastante eletronegativos [43].

2.2 Aminoácidos e ácidos dicarboxílicos

De acordo com o conceito químico de aminoácido, o mesmo classifica-se como uma família de compostos orgânicos cuja molécula possui um átomo de carbono denominado carbono alfa ($C\alpha$) o qual é ligado, por meio de ligações covalentes, a um grupo funcional amina (NH_2), a uma carboxila —COOH (hidroxila e carbonila), a um átomo de hidrogênio (H) e a um radical (R), sendo este último, uma cadeia lateral aromática ou alifática de átomos que diferencia cada tipo de aminoácido [42]. A Figura 3 exibe a estrutura molecular característica dos aminoácidos.

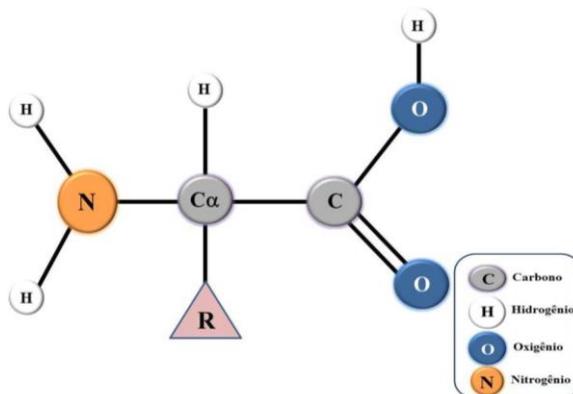


Figura 3 – Estrutura molecular dos aminoácidos. **Fonte:** Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014) [42].

Sendo assim, o número de aminoácidos não é limitado, uma vez que uma infinidade de radicais (R) podem ligar-se ao carbono alfa ($C\alpha$). Adjacente a isso, um conceito interessante no estudo dos aminoácidos é a quiralidade. Um aminoácido é quiral quando o carbono $C\alpha$ é ligado a quatro grupos diferentes de átomos, neste caso, o aminoácido apresenta dois enantiômeros (levogiro L e dextrogiro D) os quais são imagens especulares um do outro. Aminoácidos quirais são opticamente ativos, sendo que a forma levogira L polariza a luz em sentido anti-horário e a dextrogiro D em sentido horário [42, 44].

A possibilidade de existência de um vasto conjunto de aminoácidos é matematicamente válida devido à natureza diversa do radical (R). Atualmente se reconhece que possam existir mais de 500 aminoácidos na natureza, sendo que 20 deles apresentam importância significativa para a atividade biológica, tendo em vista que os mesmos são as unidades básicas dos peptídeos e proteínas (polipeptídios) [13, 42].

Dos 20 aminoácidos constituintes das proteínas, os que não são produzidos pelo organismo são denominados aminoácidos essenciais e os demais são nomeados de naturais ou não essenciais. Deste conjunto de aminoácidos, 12 são polares (serina, treonina, arginina, histidina, e lisina, por exemplo) e oito são apolares (entre eles prolina, alanina, valina e leucina) [42]. Algumas biomoléculas apresentam homoquiralidade, isto é, seus aminoácidos constituintes são todos levogiros (exceto a glicina) [13, 42]. Além disso, cinco deles (L-alanina, L-valina, L-leucina, L-isoleucina e glicina) são alifáticos e não possuem heteroátomos em seu radical (R), os quais são átomos diferentes de carbono e hidrogênio [12, 13].

Dos aminoácidos constituintes de proteínas, a glicina ($C_2H_5NO_2$) é o mais simples deles e classifica-se como natural, polar, alifática e não quiral [12, 13, 42]. O radical (R) da glicina é composto apenas por um átomo de hidrogênio. Além disso, ela é um aminoácido anfótero, isto significa que a mesma pode apresentar-se na forma neutra, catiônica, aniônica ou zwitteriônica (isoelétrica) [4]. As possíveis estruturas moleculares da glicina são exibidas na Figura 4.

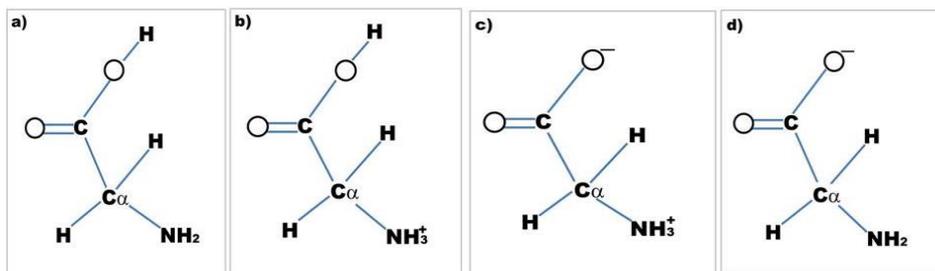


Figura 4 – Estruturas moleculares da glicina: (a) neutra. (b) catiônica. (c) zwitteriônica. (d) aniônica. **Fonte:** Adaptado de Fleck e Petrosyan (2014) [42].

Além de possuir as formas neutras e eletricamente carregadas devido a processos de protonação e desprotonação sofridos pela amina e pela carboxila como mostrado na Figura 4; a glicina possui seis polimorfos, três a temperatura e pressão ambiente (formas α , β e γ) e três a pressões elevadas (β' , ϵ e δ) [4, 20, 28, 45-47]. As formas α e β são centrossimétricas e a forma γ é não centrossimétrica e, também, é a mais estável em temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm) [4] possuindo aplicabilidade em dispositivos com propriedades óticas não lineares (NLO) e aplicações em piezoeletricidade [45]. A forma γ apresenta boa estabilidade térmica até 473 K [47]; enquanto que a α -glicina inicia seu processo de fusão e decomposição simultânea entre 245 e 280 °C (518 a 553 K) [48].

Com relação aos ácidos dicarboxílicos, estes são compostos orgânicos que contêm duas carboxilas (COOH) associadas a um radical (R) que pode ser alifático ou aromático [49]. A Figura 5 exhibe a estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos.

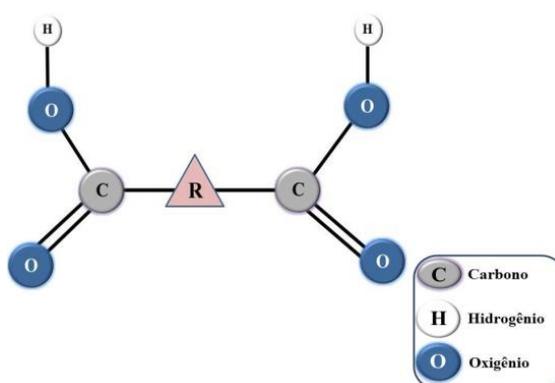


Figura 5 – Estrutura molecular dos ácidos dicarboxílicos. **Fonte:** Adaptado de Grego et al (1995) [49].

Como é possível observar na Figura 5, tais ácidos possuem duas carboxilas em suas extremidades o que os tornam solúveis em água, diferente dos ácidos monocarboxílicos que os dão origem quando oxidados [49]. Entre os ácidos dicarboxílicos pode-se citar o ácido maleico.

O ácido maleico ou ácido cis-butenodióico ($C_4H_4O_4$) apresenta grupo espacial $P2_1/C$ e pertence ao sistema cristalino monoclinico quando crescido pelo método da evaporação lenta do solvente à temperatura e pressão ambiente [50]. Este ácido possui largas ligações do tipo π e fortes ligações de hidrogênio intramoleculares, sendo que, por meio de interações do tipo π - π e ligações de hidrogênio intermoleculares, ele forma complexos ou sais com muitas moléculas orgânicas tais como a glicina [8, 50]. Esse ácido apresenta estabilidade estrutural significativa até aproximadamente 425 K a qual é sua temperatura de fusão [50].

O ácido maleico é o isômero cis ou uma das conformações do ácido butenodióico, a forma trans é denominada ácido fumárico ou ácido trans-butenodióico [51-53]. Além disso, ele provavelmente possui duas formas moleculares as quais estão presentes na razão 1: 24 em sua estrutura cristalina, sendo que a forma mais abundante apresenta maior estabilidade em sua estrutura molecular [54]. A Figura 6 mostra a estrutura molecular do ácido fumárico e das duas formas do ácido maleico.

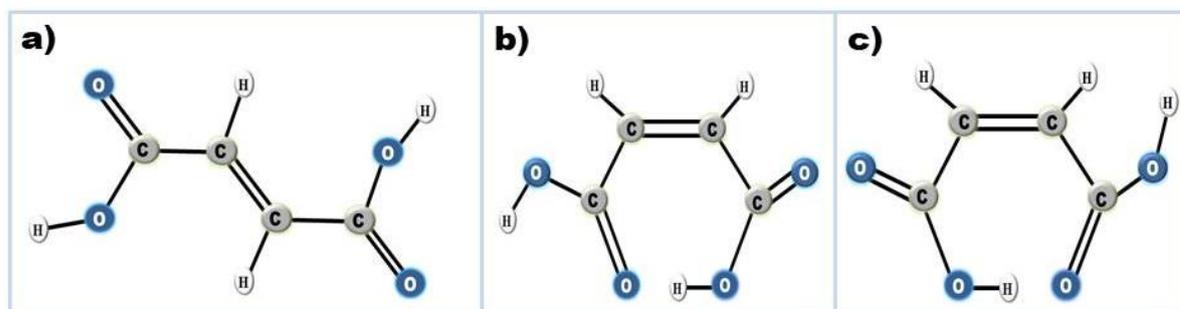


Figura 6 – Estrutura molecular dos isômeros do ácido butenodióico: (a) ácido fumárico. (b) ácido maleico-estrutura mais estável. (c) ácido maleico - estrutura menos estável. **Fonte:** Adaptado de Brown (1966) e Dopieralski et al (2010) [51, 54].

O subitem seguinte apresenta uma descrição sobre as propriedades físicas, químicas e estruturais, bem como, sobre a aplicabilidade tecnológica do sal maleato de glicina, o qual é constituído pelos compostos de partida glicina e ácido maleico [1, 4, 8].

2.3 Maleato de glicina (MG)

Entre os complexos formados pela glicina e o ácido maleico pode-se citar o cocristal maleato de bis – glicina (com glicina e ácido maleico na razão molar 2:1) [2, 3, 5, 7, 55] e o sal maleato de glicina- MG (constituído por glicina e ácido maleico em razão equimolar) [1, 4, 6, 56].

Estudos óticos feitos sobre cristais de maleato de glicina revelam que o mesmo possui boa transparência ótica (aproximadamente 81 % da radiação é transmitida através do cristal quando o mesmo é incidido com um feixe monocromático de comprimento de onda de 300 nm) e, também, apresenta aplicabilidade em optoeletrônica [4]. Ademais, este sal pode ser obtido pelo método da evaporação lenta de solvente em um período de tempo de cerca de duas semanas [1,4]. Além disso, a interação química que possibilita a formação do complexo maleato de glicina [56] é exposta na Equação 3:



Podem-se visualizar as moléculas que formam o complexo maleato de glicina na Figura 7. Os átomos de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N) são enumerados com o intuito de distingui-los. Os átomos de hidrogênio (H) também são numerados, todavia, como átomos de carbono e nitrogênio (tetravalentes e trivalentes respectivamente) podem ligar-se a mais que um átomo de hidrogênio, os mesmos recebem numeração única quando ligados por ligações primárias a um mesmo átomo (ligação covalente, por exemplo), sendo que, associado ao número, letras maiúsculas em ordem alfabética são usadas para diferenciá-los.

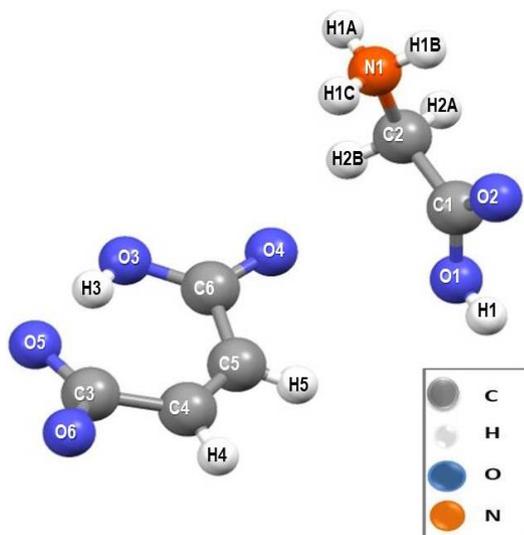


Figura 7 – Estrutura da molécula do maleato de glicina (1:1). **Fonte:** Adaptado de Rajagopal et al (2001) [1].

Do ponto de vista das interações moleculares, os íons glicina e maleato, contidos no sal MG, distribuem-se em colunas alternadas na direção apontada pelo parâmetro de rede *c* da célula unitária do cristal de MG exibida na Figura 8. Além do mais, o cristal de maleato de

glicina possui os seguintes dados estruturais: célula unitária pertencente ao sistema cristalino monoclinico; grupo espacial C2/c; número de moléculas por célula unitária $Z = 8$; fórmula molecular $C_6H_9NO_6$; massa molar 191,14 g/mol; parâmetro de rede $a = 17,689 \text{ \AA}$, $b = 5,661 \text{ \AA}$ e $c = 17,328 \text{ \AA}$, $\beta = 112,30^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; volume de célula unitária $V = 1605,41 \text{ \AA}^3$; densidade calculada $1,58154 \text{ g/cm}^3$ e densidade medida $1,58 \text{ g/cm}^3$ [1,4,8].

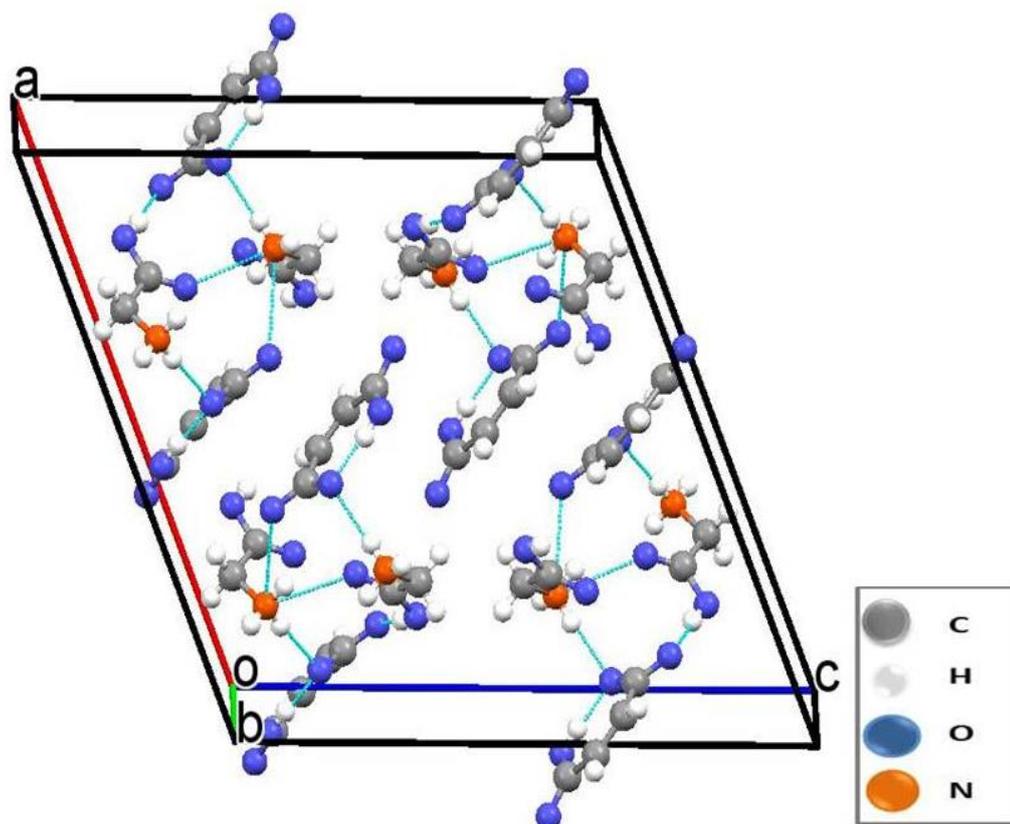


Figura 8 – Célula unitária monoclinica do cristal MG mostrando as ligações de hidrogênio intra e intermolecular. **Fonte:** Adaptado de Rajagopal et al (2001) [1].

Na Figura 8 o eixo em vermelho (Oa) corresponde ao parâmetro de rede a, o em verde (Ob) ao b e o eixo em azul (Oc) ao parâmetro de rede c. Nessa figura, as ligações de hidrogênio são simbolizadas por linhas pontilhadas azuis. Além disso, a glicina existe em sua forma catiônica e possui grupo amina carregado positivamente (protonado) e grupo carboxílico neutro. O ácido maleico, por sua vez, encontra-se em um estado monoionizado, sendo que no íon semimaleato existe uma ligação de hidrogênio intramolecular assimétrica (O–H...O) [1].

Neste contexto, considerando que D simboliza o átomo doador (ligado ao hidrogênio por ligação covalente e com elevada densidade eletrônica) e A é o átomo aceptor (o qual

interage eletrostaticamente com o hidrogênio diminuindo sua densidade eletrônica devido à interação) [57]. Além disso, reconhecendo que as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio e as linhas contínuas ligações covalentes; a Tabela 1 mostra as ligações presentes entre as moléculas contidas na célula unitária do sal de maleato de glicina.

Tabela 1 – Comprimentos e ângulos das ligações de hidrogênio presentes na célula unitária do cristal maleato glicina. **Fonte:** Adaptado de Rajagopal et al (2001)[1].

Ordem de Arranjo dos elementos D – H...A	Comprimento da ligação D – H (Å)	Comprimento da ligação H...A (Å)	Distância entre D e A (Å)	Ângulo entre D – H e H...A (°)
O1 – H1...O6 ⁱ	0,82	1,77	2,5861	171
O3 – H3...O5	0,82	1,63	2,4465	176
N1 – H1A...O4 ⁱⁱ	0,89	1,92	2,8051	171
N1 – H1B...O5 ⁱⁱⁱ	0,89	2,01	2,8960	173
N1 – H1C...O2 ^{iv}	0,89	2,15	2,8791	139
N1 – H1C...O6 ^v	0,89	2,30	2,951	130
C2 – H2A...O1 ^{vi}	0,97	2,58	3,320	133

A Tabela 1 apresenta os comprimentos das ligações de hidrogênio, as distâncias entre átomos doadores (D) e aceptores (A) e o ângulo delimitado entre as ligações. Por exemplo, O1 – H1...O6ⁱ indica uma ligação de hidrogênio com átomo de oxigênio O1 como doador e O6 comoceptor, o sobrescrito i acima de O6 corresponde ao código de simetria que possibilita a identificação deste átomo na célula unitária, além disso, o hidrogênio participante desta ligação é o H1 identificado na molécula de MG exibida na Figura 7.

Concernente aos operadores de simetria apresentados na Tabela 1 que identificam as ligações perante os átomos de oxigênio quanto às suas coordenadas dentro da célula unitária, pode-se descrevê-los como: (i) 1-x, 1+y, (3/2)-z; (ii) (3/2)-x, (1/2)-y, 2 – z; (iii) (1/2)+x, (1/2)+y, z; (iv) (3/2)-x, y-(1/2), (3/2)-z; (v) 1-x, y, (3/2)-z; (vi) (3/2)-x; (3/2)-y, 2-z.

As camadas alternadas dos íons glicina e maleato que se estendem ao longo do eixo c mantêm-se coesas por ligações de Van der Waals; uma ligação de hidrogênio (C2 – H2A...O1^{vi}) entre os extremos dos íons glicina também é reportada [1]. Esta ligação é similar à existente no oxalato de glicina (N1 – H5...O2ⁱⁱⁱ) [58]. A existência de largas ligações do tipo π na molécula pseudocíclica do ânion maleato interferem na força da ligação de hidrogênio intramolecular [57]. A presença de uma ligação dupla entre o carbono C3 e o oxigênio O5 aumenta a densidade eletrônica na proximidade deste último e, devido ao fato deste oxigênio ser oceptor da ligação de hidrogênio (O3 – H3...O5), uma maior densidade eletrônica em

sua proximidade implica uma maior força de interação eletrostática com o hidrogênio H₃ e, conseqüentemente, uma forte ligação de hidrogênio intramolecular [8, 57].

2.4 Difração de Raios X e método de Rietveld

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) descobriu a existência dos raios X. Ele percebeu que estes raios incidiam em uma chapa fotográfica de forma similar à radiação luminosa, todavia, era capaz de perpassar camadas espessas de madeira, do corpo humano e, até mesmo, de metais, diferentemente de outras radiações como a infravermelha e a luminosa [59].

A partir de então, os raios X foram utilizados como um meio de se obter um modelo de descrição da estrutura interna de objetos e até do corpo humano, por meio da radiografia, por exemplo. Contudo, não havia um critério de utilização de tais raios devido ao desconhecimento de sua natureza. Somente em 1912 reconheceu-se que os raios X eram ondas eletromagnéticas. A partir disso, a análise do processo de difração desta radiação por cristais começou a ser feita como forma de se estudar a estrutura interna da matéria [59].

A lei de Bragg para interferência construtiva foi desenvolvida em 1913, com o intuito de analisar o comportamento dos raios X quando estes perpassam a estrutura cristalina dos materiais. Ela recebe este nome em homenagem ao físico inglês William Lawrence Bragg (1890-1971) e ao seu pai, o físico, químico e matemático inglês William Henry Bragg (1862-1942), pelo estudo da difração e reflexão de raios X em sólidos cristalinos e o desenvolvimento da lei física que rege este processo.

Para compreensão desta lei, é necessário entender que a difração é um fenômeno relativo à reorientação das frentes de onda quando passam por um orifício ou contorno de objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda (no intervalo de 0,5 a 2,5 Å para os raios X) [60].

Além disso, o processo de interferência, que se relaciona ao fenômeno da difração, é consequência do princípio da superposição de ondas e classifica-se em: interferência destrutiva, quando ondas superpõem-se em oposição ou fora de fase (crista com vale, por exemplo) e resulta em momentânea redução da amplitude das mesmas e interferência construtiva, quando ondas sobrepõem-se em fase (crista com crista ou vale com vale, por exemplo) resultando em incremento momentâneo da amplitude da onda [60, 61].

Deste modo, a fim de que ocorra interferência construtiva entre um raio refletido por um átomo em um determinado plano e outro raio refletido em um plano adjacente, a uma

distância (d), é preciso que a diferença de caminho entre esses raios seja um múltiplo inteiro do comprimento da onda eletromagnética refletida (λ). Isto, com intuito de que ocorra o encontro de crista com crista ou vale com vale da onda incidente. Tal comportamento é descrito pela Lei de Bragg, a qual se baseia no modelo de difração de raios X exposto na Figura 9.

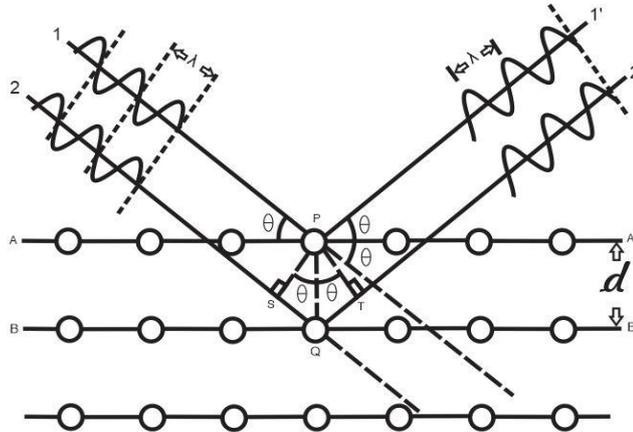


Figura 9 – Difração de raios X e Lei de Bragg. **Fonte:** Adaptado de Cullity (1978)[59].

Pela análise desta figura, nota-se que a soma dos segmentos de reta SQ e QT equivalem ao dobro da distância interplanar d vezes o seno do ângulo de incidência interplanar θ , a qual, por sua vez, é igual a um dado número inteiro m , denominado de ordem de difração, vezes o comprimento da onda incidente λ , o que é expresso na Equação 4. Além disso, esta equação descreve a condição para que ocorra uma configuração que possibilite a interferência construtiva descrita anteriormente.

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl} \text{sen}\theta = m\lambda, \quad (4)$$

na equação acima, o subscrito hkl representa os índices de Miller. Adjacente a isto, o estudo da estrutura cristalina dos materiais por difração de raios X possibilitou a elaboração do conceito referente à célula unitária, a qual é a unidade básica de organização dos cristais, quer dizer, é “o bloco constituinte” da estrutura cristalina. A Figura 10 mostra um esquema da célula unitária, onde a mesma apresenta três eixos cristalinos denominados de parâmetros de rede a , b e c ; sendo que, entre eles, são formados os ângulos α , β e γ .

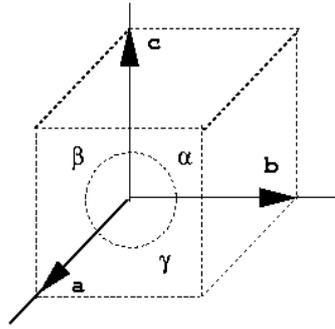


Figura 10 – Célula unitária e parâmetros de rede. **Fonte:** Adaptado de Cullity (1978) [59].

De acordo com a configuração dos parâmetros de rede e dos ângulos entre os eixos cristalinos podem-se obter sete sistemas cristalinos (triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, romboédrico e cúbico) os quais englobam 14 redes de *Bravais*. O sistema cristalino monoclinico, por exemplo, possui $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ [59].

Um método que pode ser utilizado para analisar qual tipo de célula unitária um sólido cristalino possui, quer dizer, descobrir qual seu sistema cristalino, foi desenvolvido pelo cristalógrafo holandês Hugo M. Rietveld (1932-2016) em 1969 [62] [63]. Este método possibilita o estudo de grandezas relacionadas às propriedades físicas e químicas de materiais, tais como: volume da célula unitária, parâmetros de rede, coordenadas atômicas, entre outros [59] [62-65].

O método de Rietveld para refinamento estrutural baseia-se no ajuste do perfil do difratograma calculado, com relação ao difratograma experimental a partir de dados fornecidos concernentes a estrutura cristalina. Em essência, o método envolve um ajuste ou refinamento de parâmetros referentes à forma dos picos, à dimensão da célula unitária e a estrutura cristalina; isto, a partir de equações e parâmetros estatísticos que otimizam os perfis dos difratogramas calculado e experimental [62] [63] [65].

Este método de refinamento estrutural, baseia-se na minimização do quadrado do resíduo obtido pela diferença entre as intensidades observadas e calculadas tomadas ponto a ponto de medição de intensidade, isto, a partir do método dos mínimos quadrados expresso na Equação 5:

$$S_y = \sum_{i=1}^N \frac{(Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}})^2}{Y_{i_{obs}}}, \quad (5)$$

na qual: S_y é a quantidade que deve ser minimizada; i é o passo analisado; $Y_{i_{obs}}$ é a intensidade observada no i -ésimo passo; $Y_{i_{calc}}$ equivale a intensidade calculada para o i -ésimo

passo e N é o número de pontos de dados obtidos no processo de construção do difratograma experimental [62, 65, 66].

Uma expressão numérica da qualidade do ajuste entre o perfil de difração calculado e o observado é dada pelas funções de perfil. Basicamente existem três funções de perfil fundamentais: o R perfil – R_p (*profile R-factor*); o R perfil ponderado – R_{wp} (*weighted profile R-factor*) e o R esperado – R_{esp} (*expected R-factor*) expressos, respectivamente, pelas Equações 6, 7 e 8 obtidas da referência [66].

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}}|}{\sum_i Y_{i_{obs}}}, \quad (6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{i_{obs}} - Y_{i_{calc}})^2}{\sum_i w_i (Y_{i_{obs}})^2}}, \quad (7)$$

$$R_{esp} = \sqrt{\left[\frac{N - P}{\sum_i^N w_i (Y_{i_{obs}})^2} \right]}, \quad (8)$$

nestas equações: N é o número de pontos de dados experimentais e P é o número de parâmetros ajustados [65, 66]. Além disso, o termo w_i é o peso estatístico dado pela Equação 9. O valor de w_i é obtido em função do desvio ou incerteza padrão $\sigma^2[Y_{i_{obs}}]$ fornecido pelo quadrado da média da dispersão da intensidade observada como mostrado na Equação 10.

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[Y_{i_{obs}}]}, \quad (9)$$

$$\sigma^2[Y_{i_{obs}}] = \langle (Y_{i_{obs}} - \langle Y_{i_{obs}} \rangle)^2 \rangle. \quad (10)$$

Os valores de R_{wp} e R_p indicam um refinamento estrutural estatisticamente satisfatório quando estão abaixo de 10%, todavia, valores até 20% são razoáveis [65, 66]. O fator R_{wp} obtido no último ciclo do refinamento estrutural deve aproximar-se ao máximo do R_{esp} , o qual é o valor esperado idealmente para o R_{wp} [62, 65, 66].

A razão entre o R_{wp} e o R_{esp} , dada na Equação 11, é denominada de precisão do ajuste (*Goodness of fit*) representado por S, o qual é a raiz quadrada do χ^2 . Como o valor de R_{esp} equivale ao estatisticamente ideal para R_{wp} , isto implica que S indicará um refinamento

estrutural ideal quando R_{wp} for equivalente a R_{esp} e, conseqüentemente, S igual a 1 [62, 65, 66].

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}}, \quad (11)$$

o valor de S deve ser mais próximo de 1, contudo, valores até 5 são estatisticamente aceitáveis [65]. Adjacente a isso, como os fatores R_p , R_{wp} , R_{esp} e S são de natureza estritamente estatística, é necessário enfatizar que um refinamento estrutural estatisticamente aceitável (R_p e R_{wp} menor que 10% e S menor que 5) não necessariamente indicará de forma precisa os dados referentes as propriedades estruturais dos materiais. É preciso que as leis e princípios físicos e químicos sejam obedecidos, afim de que não existam valores ilógicos referentes a ligações químicas e parâmetros térmicos, por exemplo [65, 66].

2.5 Vibrações moleculares: conceitos e simbologia

As moléculas e átomos estão em constante vibração devido à energia cinética que possuem. Pode-se utilizar um modelo clássico de análise em que moléculas e átomos são objetos massivos ligados por forças intramoleculares e intermoleculares. Estas forças apresentam comportamento similar às forças elásticas existentes entre blocos ligados por uma mola. Nesta perspectiva, as moléculas podem sofrer pequenas vibrações ao redor de uma posição de equilíbrio em períodos de tempo específicos, isto, devido à atuação das ligações químicas primárias e secundárias, tais como, as ligações de hidrogênio [67, 68].

Cada partícula massiva (átomo ou molécula) possui liberdade de movimento rotacional e translacional perante as três direções espaciais (x , y e z). Portanto, se existem N átomos em uma molécula, a mesma terá $3N$ graus de liberdade, ou seja, cada átomo da molécula pode se movimentar nas três direções. Todavia, relacionado ao centro de gravidade, existem seis restrições de movimento referentes à sua translação e rotação.

Dessa forma, uma molécula não linear terá $3N-6$ graus de liberdade e uma linear terá $3N-5$, já que a rotação de uma molécula linear ao redor do seu eixo não produz nenhuma mudança na configuração da molécula, isto é, não há deslocamentos sobre o eixo internuclear. Além disso, o número de graus de liberdade equivale à quantidade de modos normais de vibração independentes. Em cada modo normal de vibração todos os átomos vibram com a mesma frequência e todos passam por sua posição de equilíbrio simultaneamente. A

amplitude relativa da vibração de cada átomo individual pode ser diferente em magnitude e direção, mas o centro de gravidade da molécula não se move e a molécula não sofre rotação [67]. O aspecto geométrico da vibração de átomos e moléculas pode ser visto na Figura 11.

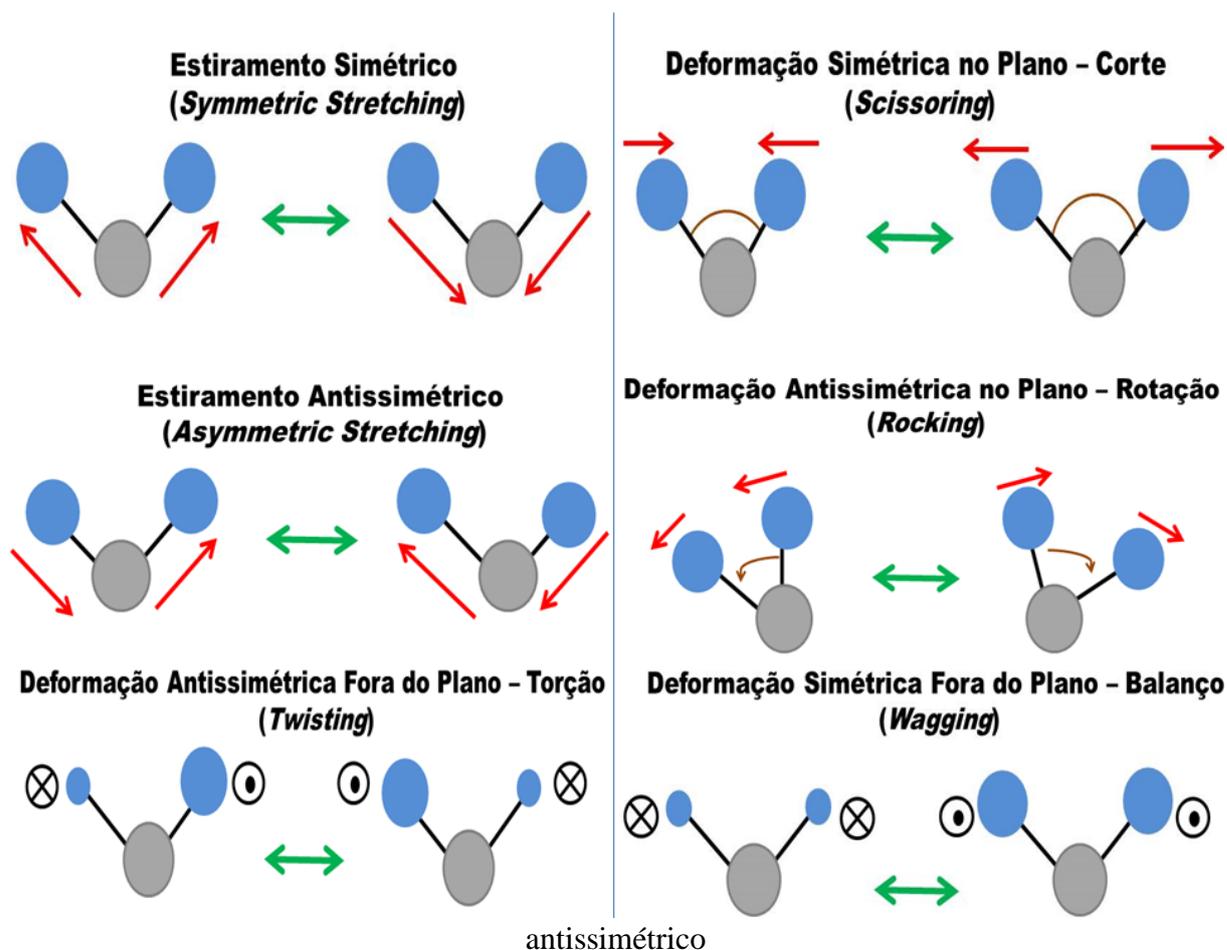


Figura 11 – Modos de vibração para molécula não linear. **Fonte:** Adaptado de Skoog et al (2008) [69].

Sobre a Figura 11, é possível dizer que: as setas vermelhas indicam a direção do deslocamento atômico no movimento de vibração; os círculos azuis e cinzas simbolizam os átomos que compõe a molécula; as setas curvas laranja indicam o sentido de variação dos ângulos nas deformações no plano; as setas duplas de cor verde indicam que as formas de vibração ocorrem alternadamente no tempo; a circunferência com um X dentro denota átomo com movimento orientado para dentro do plano da página e, a circunferência com um ponto em seu interior, representa movimento atômico direcionado para fora do plano.

Adjacente a isso, a simbologia que será utilizada para indicar a tentativa de atribuição das bandas relativas aos modos de vibração ativos nos Espectros Raman ou FTIR, indica que: δ denota deformação ou dobramento (*Deformation – Bending*); γ expressa vibração fora do

plano (*Out of plane*); ν refere-se a estiramento (*Stretching*); ω indica balanço (*wagging*); τ denota torção; t representa *twisting*; s significa corte ou tesoura (*Scissoring*); r indica *rocking*; o subscrito s representa vibração simétrica (*symmetric*) e o subscrito as simboliza vibração antissimétrica (*asymmetric*). ν_s , por exemplo, relaciona-se a estiramento simétrico (*symmetric Stretching*) e ν_{as} é relativo a estiramento antissimétrico (*asymmetric Stretching*). Essa simbologia para os modos de vibração é baseada na referência [12, 70].

2.6 Espalhamento Raman

Além do conhecimento das propriedades estruturais dos materiais por meio da difração de raios X, o estudo das vibrações moleculares, propriedades vibracionais, pode revelar informações importantes sobre o comportamento das ligações químicas primárias e secundárias e, até mesmo, servir para confirmar resultados obtidos por meio de caracterizações estruturais por difração de raios X, tais como a ocorrência de transição de fase [66, 71].

Uma forma de estudar as propriedades vibracionais dos materiais é por meio da Espectroscopia Raman. O estudo das vibrações moleculares por Espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico de uma radiação monocromática, geralmente compreendida na região da luz visível do espectro eletromagnético. Este fenômeno de espalhamento inelástico da radiação luminosa é denominado de efeito Raman [67].

Alguns fenômenos de espalhamento de radiação eletromagnética eram conhecidos antes da descrição do processo de espalhamento Raman, entre eles: o efeito Tyndall e o espalhamento Rayleigh. Todavia, nenhuma mudança na frequência da radiação espalhada é observada nestes fenômenos, isto é, eles são processos de espalhamento elástico da radiação [67].

Por outro lado, o processo de espalhamento inelástico da luz foi teoricamente previsto, em 1923, pelo físico teórico austríaco Adolf G.S. Smekal (1895-1959) e confirmado experimentalmente, em 1928, pelos físicos indianos Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) e seu aluno Kariamanickam Srinivasa Krishnan (1898-1961) [67, 68, 72, 73]. A Figura 12 mostra a imagem destes físicos responsáveis pela descoberta experimental do efeito Raman.



Figura 12 – (a) Chandrasekhara Venkata Raman. (b) Kariamanickam Srinivasa Krishnan. **Fonte:** Adaptado de Singh (2002) [74].

Raman e Krishnan utilizaram um espectroscópio de bolso como instrumento de detecção, em que a fonte de excitação era a radiação policromática proveniente do Sol e o detector era o olho humano [73]. Entretanto, devido a baixa intensidade da luz espalhada, o processo de obtenção dos espectros Raman era bastante demorado (cerca de alguns dias), dessa forma, o físico brasileiro Sérgio Pereira da Silva Porto (1926-1979) foi um dos responsáveis pelo uso de radiação monocromática (radiação *maser*) para o estudo das vibrações moleculares por Espectroscopia Raman [75, 76].

A utilização deste tipo de radiação reduziu significativamente o tempo de obtenção dos espectros Raman. Os resultados referentes ao uso da radiação *maser* em Espectroscopia Raman foram divulgados por Sergio Porto, em 1962, no artigo intitulado *Ruby Optical Maser as a Raman Source* [76]. Contudo, somente em 1963 o *laser* contínuo de Hélio-Neônio (comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm) foi empregado como fonte de excitação [68, 72, 75, 76].

Neste contexto, a interpretação do fenômeno de espalhamento Raman pode ser realizada de duas maneiras: pela teoria ondulatória clássica ou pela teoria da quantização da energia. Na interpretação quântica, a radiação eletromagnética (entre elas a luz visível) é constituída de pequenos pacotes de energia denominados fótons. Dessa forma, o efeito Raman pode ser entendido como uma colisão inelástica entre o fóton incidente (de energia $h\nu_i$) e uma molécula, que resulta em uma mudança da energia de vibração e rotação da molécula por um valor ΔE_m e em um fóton espalhado de energia ($h\nu_e$). A Equação 12 e a 13 mostra a relação entre as energias e frequências dos fótons incidentes e espalhados com relação à variação da energia e a frequência de vibração da molécula.

$$h\nu_i - h\nu_e = \Delta E_m = h\nu_m, \quad (12)$$

$$\nu_e = \nu_i - \nu_m \text{ se } \Delta\nu = +1, \quad (13)$$

nestas equações: h é denominado de constante de Planck e vale $6,63 \times 10^{-34}$ J.s.; ν_i , ν_e e ν_m representam respectivamente a frequência da radiação incidente, da radiação espalhada e da vibração molecular.

Quando $\nu_e < \nu_i$, parte da energia do fóton incidente é cedida para a molécula ($\Delta E_m > 0$) o que configura espalhamento Raman – Stokes. Neste caso, a molécula inicialmente vibra no estado fundamental de energia e , após a incidência da radiação, passa a vibrar em um estado de energia maior que a anterior.

Caso $\nu_e > \nu_i$, parte da energia da vibração molecular é cedida para o fóton espalhado e, conseqüentemente, a energia de vibração da molécula diminui enquanto que a energia do fóton espalhado torna-se maior que a do incidente ($\Delta E_m < 0$). Isto ocorre quando a molécula encontra-se em um estado vibracional excitado previamente à incidência do fóton e este processo é denominado de Espalhamento Raman anti-Stokes.

Se $\nu_e = \nu_i$, a energia do fóton incidente equivale à energia do fóton espalhado, logo, a variação de energia da vibração molecular é nula ($\Delta E_m = 0$) e o fóton é espalhado elasticamente. Este processo é conhecido como espalhamento Rayleigh. Uma ilustração dos processos de espalhamento Raman (Stokes e anti-Stokes) e do espalhamento Rayleigh, assim como o diagrama de Jablonski relativo às transições de níveis de energia evidenciadas nestes processos é exibida na Figura 13.

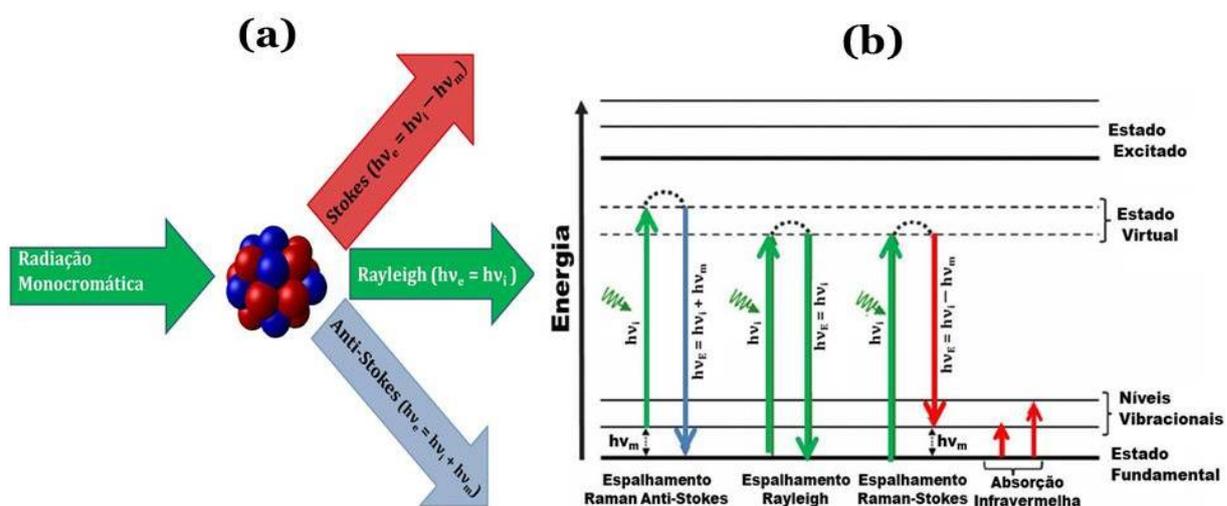


Figura 13 – (a) Espalhamento Raman e Rayleigh. (b) Diagrama de Jablonski para os espalhamentos Raman e Rayleigh e absorção infravermelha. **Fonte:** Adaptado de Hollas (2004)[68].

Na Figura 13b as setas verdes direcionadas para cima indicam a energia do fóton incidente que produziu a transição de energia da molécula para um estado virtual. O estado

virtual de energia corresponde a um nível energético compreendido entre os níveis vibracionais (em que a molécula vibra devido à energia de vibração que possui) e o estado excitado (nível energético referente à transição eletrônica). No estado virtual, a energia não é conservada, isto é, a molécula rapidamente perde energia emitindo um fóton espalhado e transita para um nível de energia menor [68, 72].

No espalhamento Raman anti-Stokes, a seta azul direcionada para baixo indica que após a molécula transitar de um estado de energia vibracional maior que a energia do estado fundamental para um estado virtual devido à incidência do fóton, ela perde energia para o fóton espalhado e decai para o estado fundamental. Com relação ao espalhamento Raman Stokes, a seta vermelha apontada para baixo simboliza que depois da molécula transitar do estado fundamental de energia para o estado virtual, ela rapidamente decai para o nível vibracional de energia gerando um fóton espalhado com energia menor que o incidente.

No caso do espalhamento Rayleigh, as setas verdes sugerem que a energia do fóton incidente equivale à do fóton espalhado e a molécula permanecerá no estado de energia anterior à incidência do fóton [68]. Relativo à absorção infravermelha, as setas vermelhas demonstram que a molécula sofrerá um incremento de sua energia de vibração somente quando a energia do fóton incidente for equivalente à energia de vibração molecular, quer dizer, quando a frequência do fóton incidente (ν_i) for equivalente a frequência de vibração molecular (ν_m) [67, 68].

Além do mais, boa parte das moléculas, desencadearão o espalhamento Rayleigh da radiação eletromagnética. Devido à maior quantidade de moléculas existentes no estado fundamental de energia, à temperatura ambiente, implica dizer que a população de moléculas que induzirão o espalhamento Raman Stokes é geralmente maior em comparação àquela que produz espalhamento Raman anti-Stokes. Deste modo, a intensidade da radiação proveniente do espalhamento Rayleigh é maior que a oriunda do espalhamento Raman Stokes a qual, por sua vez, é superior a intensidade da radiação proveniente do espalhamento Raman anti-Stokes. Isto é demonstrado na Figura 14.

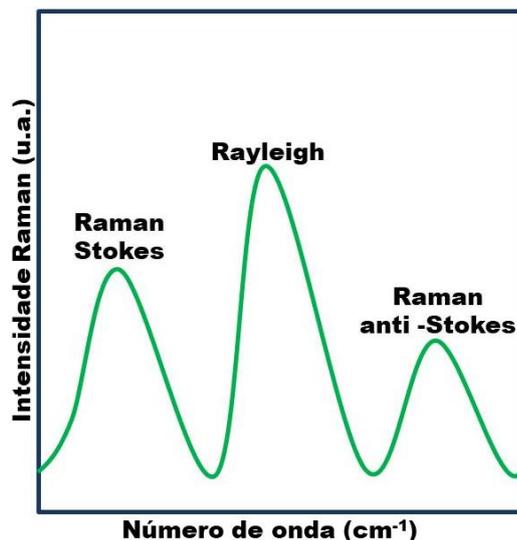


Figura 14 – Relação entre a intensidade do espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes). **Fonte:** Adaptado de Colthup (1990)^[67].

Além da explicação sobre a perspectiva da interpretação quântica, o efeito Raman pode ser explicado parcialmente sob a ótica da Teoria Eletromagnética Clássica. Nesta teoria, a natureza da radiação é considerada como ondulatória, ou seja, ela é uma onda eletromagnética e não pacotes discretos de energia denominados de fótons que se propagam pelo espaço e interagem com corpos massivos possuidores de carga elétrica.

Neste contexto, se uma molécula é posta sob a influência de um campo elétrico, seus prótons sofrerão uma força elétrica no mesmo sentido do campo e os elétrons sofrerão uma força em sentido contrário a ele. Devido ao deslocamento relativo dos elétrons perante aos prótons, a molécula será polarizada e um momento de dipolo elétrico (μ) será induzido como consequência da ação do campo elétrico externo (\mathbf{E}). A razão entre o momento de dipolo μ e o campo elétrico E é a polarizabilidade (α) expressa na Equação 14:

$$\mu = \alpha E. \tag{14}$$

A polarizabilidade relaciona-se à deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico externo (\mathbf{E}). Adjacente a isso, vibrações moleculares somente serão perceptíveis, isto é, exibirão bandas nos espectros Raman, quando obedecerem a seguinte regra de seleção: Vibrações moleculares serão ativas no Raman quando ocasionarem variação na polarizabilidade da molécula ^[67,68,72].

É preciso enfatizar que a intensidade do campo elétrico externo na vizinhança da molécula varia periodicamente no tempo segundo a Equação 15. Consequentemente, a

magnitude do momento de dipolo também varia no tempo como expresso pela Equação 16. De forma similar, determinadas vibrações e rotações moleculares fazem com que a polarizabilidade α não seja constante, o que, para pequenos deslocamentos, pode ser representado por uma expansão em série de Taylor conforme a Equação 17.

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (15)$$

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (16)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q \dots, \quad (17)$$

em que: E_0 equivale à amplitude do campo elétrico externo; ν representa a frequência de oscilação do campo elétrico ($2\pi\nu$ é a frequência angular); t simboliza a variável tempo; α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e Q é a coordenada normal equivalente a $r - r_0$ para moléculas diatômicas (sendo que, neste caso, r equivale ao deslocamento produzido durante a vibração).

Por outro lado, a coordenada normal Q também varia periodicamente, como expresso na Equação 18. Desta forma, a polarizabilidade α pode ser obtida de acordo com a Equação 19.

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (18)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (19)$$

nas equações acima: ν_v representa a frequência da oscilação da coordenada normal Q .

Substituindo o valor da polarizabilidade α fornecido na Equação 19 no valor do momento de dipolo elétrico μ obtido na Equação 16, é possível expressá-lo pela Equação 20. Complementar a isto, aplicando a identidade trigonométrica do produto de dois cossenos, dada na Equação 21, pode-se obter uma expressão geral para o momento de dipolo μ de acordo com a Equação 22.

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_v t), \quad (20)$$

$$\cos a \cos b = \frac{[\cos(a+b) + \cos(a-b)]}{2}, \quad (21)$$

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \{\cos[2\pi(\nu + \nu_\nu)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_\nu)t]\}, \quad (22)$$

nessas equações: a é o termo na identidade trigonométrica equivalente a $2\pi\nu t$ e b é o termo que representa $2\pi\nu_\nu t$. Desta maneira, os ângulos de fase presentes nas funções cosseno que possuem ν , $\nu + \nu_\nu$ e $\nu - \nu_\nu$ indicam, respectivamente, os termos correspondentes aos processos de espalhamento Rayleigh, Raman anti-Stokes e Raman Stokes. Isto revela uma analogia entre a explicação do efeito Raman pela interpretação quântica e pela Teoria Eletromagnética clássica, apesar da natureza diferente atribuída a radiação eletromagnética nestas teorias [67, 68].

Agregado a isso, a intensidade da radiação espalhada pelo processo de espalhamento Rayleigh é proporcional a α_0^2 enquanto que, pelo espalhamento Raman, é proporcional ao quadrado da taxa de variação da polarizabilidade α com relação à coordenada normal Q [67, 68]. Como mencionado anteriormente, se $\partial\alpha/\partial Q = 0$, o efeito Raman não ocorrerá, a equação 22 evidencia isso, pois, nesta situação, o termo entre chaves será anulado no produto com $\partial\alpha/\partial Q$ e, conseqüentemente, não será perceptível o espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O estudo das propriedades vibracionais dos materiais pode ser feito por diversas técnicas, entre elas a Espectroscopia no Infravermelho (Espectroscopia IV) e a Espectroscopia Raman explicada anteriormente. Para que um fóton de radiação infravermelha seja absorvido pela molécula e incremente sua energia vibracional é necessário que ele possua frequência igual à de vibração molecular como explicado no item 2.6.

Em Espectroscopia no Infravermelho é válida a seguinte regra de seleção: para que ocorra absorção de radiação infravermelha a vibração molecular deve ocasionar variação no momento de dipolo da molécula. Além disso, a intensidade das bandas associadas à absorção de radiação infravermelha é proporcional ao quadrado da taxa de variação do momento de dipolo μ com relação à coordenada normal Q – $(\partial\mu/\partial Q)^2$. Portanto, só serão ativas em Espectroscopia IV vibrações de moléculas que não possuem centro de simetria (moléculas

não centrossimétricas) em que ocorram deslocamentos dos centros de carga positiva e negativa, os quais possibilitem a variação do momento de dipolo [68].

Devido ao uso de interferômetros na realização de medidas em Espectroscopia no Infravermelho, o padrão de interferência obtido denominado de interferograma não traz uma informação espectroscópica de interpretação direta, portanto, as intensidades obtidas são convertidas, por meio da aplicação da transformada de Fourier, a qual possibilita a obtenção de espectrogramas denominados espectros FTIR. Estes espectros trazem informações úteis sobre as propriedades vibracionais das moléculas, as quais são obtidas por meio da Espectroscopia IV. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR) é a técnica de caracterização vibracional que se baseia na absorção de radiação infravermelha [67, 68, 77].

Agregado a isto, os espectros FTIR podem ser obtidos a partir da medição de duas grandezas: a transmitância (T) e a absorbância (A). A transmitância é um indicativo da fração da intensidade da radiação incidente sobre a amostra que foi transmitida por ela. Por outro lado, a absorbância expressa à capacidade que uma amostra, com determinada concentração e espessura, possui de absorver os feixes de radiação infravermelha por determinado número de moléculas [67, 68]. As Equações de 23 a 25 expressam as fórmulas utilizadas no cálculo da transmitância e da absorbância:

$$T = \frac{I_t}{I_i} = 10^{-abc}, \quad (23)$$

$$\%T = 100T, \quad (24)$$

$$A = -\log T = abc, \quad (25)$$

em que: T denota transmitância; I_t e I_i simbolizam respectivamente intensidade da radiação infravermelha transmitida pela amostra e incidente sobre ela; $\%T$ representa a transmitância percentual; A equivale a absorbância; a indica absortividade molar (constante específica para cada substância em um determinado comprimento de onda da radiação incidente e que depende dos valores de b e c); b significa a espessura da amostra e c refere-se a concentração da substância absorvente no meio [67].

A Espectroscopia FTIR e a Raman são complementares devido as diferentes regras de seleção que determinam a detecção da vibração molecular nestas técnicas. Todavia, as

medidas em Espectroscopia Raman não necessitam de um preparo específico para a amostra, diferente das medidas em Espectroscopia FTIR que requerem, por exemplo, processos de prensagem de uma mistura da amostra com um percentual de material transmissor de radiação infravermelha, tais como o brometo de potássio (KBr) [67, 68].

2.8 Análises Térmicas (TG – DTA, DSC)

O calor transferido ou retirado de um corpo, bem como a conseqüente variação de temperatura sofrida por ele, influi na forma e na intensidade das vibrações moleculares, e, também, modifica a intensidade das forças de ligações químicas primárias e secundárias. Isto pode ocasionar mudanças no estado de agregação da matéria (fusão, solidificação, sublimação), bem como, pode conduzir a mudanças na conformação molecular na célula unitária ou até mesmo a transições de fase, transformações de fase ou degradação (decomposição) do material [71, 78-81].

Portanto, a caracterização das propriedades térmicas dos materiais pode servir para complementar, confirmar ou refutar as informações obtidas a partir das caracterizações das propriedades estruturais e vibracionais. Deste modo, a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), define análise térmica como: Um grupo de técnicas em que as propriedades físicas de uma amostra de determinada substância é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto que a atmosfera e a variação da temperatura são sistematicamente controladas [78, 81].

Entre as técnicas de análise térmica podem-se citar: Termogravimetria (*Thermogravimetric Analysis* – TGA) e Termogravimetria Derivada (*Derivative Thermogravimetry* – DTG); Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* – DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) [78, 81].

A Análise Termogravimétrica (TG) permite a obtenção de curvas de variação de massa ou curvas TG que são obtidas a partir da pesagem contínua de determinada amostra em uma termobalança. A amostra é submetida a uma variação de temperatura em razão ou taxa de aquecimento constante. As curvas TG permitem obter informações sobre a composição e estabilidade térmica da amostra, de seus compostos intermediários e do seu resíduo [78, 82, 83]. Na curva TG os desníveis em relação à linha de base correspondem a eventos térmicos associados com perda ou ganho de massa (por decomposição ou oxidação, por exemplo).

Em Termogravimetria Derivada são obtidas curvas DTG, que provém da derivada da massa em relação ao tempo, isto, faz com que os eventos térmicos observados como “degraus” nas curvas TG sejam visualizados como picos nas curvas DTG. Dessa maneira, as curvas DTG revelam de forma mais perceptível os eventos relacionados à variação da massa, além disso, as áreas dos picos nestas curvas são diretamente proporcionais ao ganho ou perda de massa [78]. A Figura 15 mostra as curvas TG e DTG para uma amostra de Calcário aquecida em uma razão de 20 °C/min. É possível observar três eventos térmicos de perda de massa (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3) evidenciados como degraus na curva TG e como picos na curva DTG.

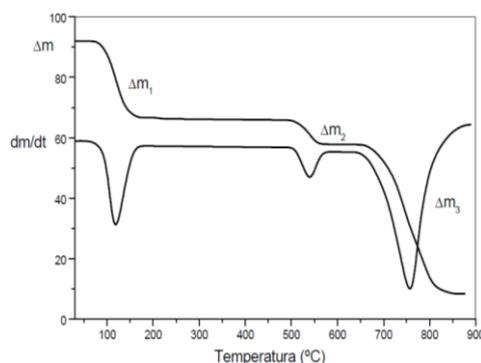


Figura 15 – Exemplo de curva TG e DTG para o Calcário. **Fonte:** Ionashiro (2014) [78].

Alguns fatores influenciam na posição dos eventos térmicos (Temperatura em que ocorrem) e na distinção dos mesmos (percepção de eventos de forma separada) nas curvas TG, entre eles: a razão de aquecimento (razões menores geralmente diminuem as temperaturas aparentes dos eventos de decomposição); a atmosfera do forno (o gás pode interagir ou não com a amostra); o fluxo de gás (interfere na velocidade das reações de decomposição e na medição da variação da massa) e a massa da amostra (quantidade maiores de massa pode aumentar a temperatura inicial e final da decomposição térmica) [78].

A análise Térmica Diferencial (DTA) baseia-se na medição da temperatura da amostra e de um material inerte de referência e, posteriormente, o cálculo da diferença de temperatura entre elas. Esta análise é classificada como diferencial tendo em vista que a taxa de variação da diferença de temperatura em função do tempo ou da temperatura é registrada em uma razão de aquecimento constante.

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica que possibilita a medição da diferença de energia fornecida à amostra e ao material de referência em função da temperatura. Ela classifica-se em dois tipos: Calorimetria Exploratória Diferencial com fluxo

de calor (onde a diferença de temperatura registrada, após a calibração, é medida diretamente da diferença na taxa de fluxo de calor) e a com compensação de potência (em que a amostra e o material de referência são mantidos a mesma temperatura com o uso de aquecedores individuais e mede-se a diferença na potência de entrada de cada aquecedor).

Tanto o DTA quanto o DSC permitem observar determinados efeitos do calor sobre as propriedades físicas e químicas dos materiais. De forma geral, efeitos endotérmicos são produzidos por reações de decomposição, sublimação, redução em atmosfera gasosa, desidratação, transições de fase e fusão da amostra. Por outro lado, efeitos exotérmicos são produzidos por processos de cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição, por exemplo [78, 81, 83, 84]. A Figura 16 exhibe alguns dos eventos térmicos evidenciados nestas curvas.

Além disso, eventos térmicos que são ocasionados pela variação da entalpia são nomeados como transições de primeira ordem e apresentam-se na curva DSC como picos. Em contrapartida, eventos relacionados com mudanças de inclinação da linha de base, tais como a transição vítrea, são denominados de transições de fase de segunda ordem e produzem variação da entropia [78, 81, 83, 85].

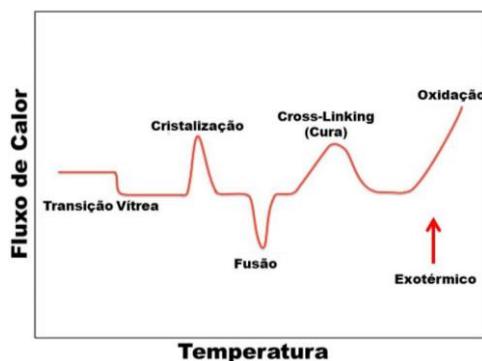


Figura 16 – Exemplo de curva DSC. **Fonte:** Adaptado de Menczel (2009) [85].

2.9 Efeito da temperatura nas propriedades físicas e químicas dos materiais

A temperatura está relacionada com a medida indireta da energia cinética média de um sistema, ela é associada com a vibração das partículas que compõe um corpo. O calor, por sua vez, é a energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura [61].

Como explicado no item 2.8, a variação da temperatura pode ocasionar mudanças no estado de agregação da matéria (solidificação, fusão, vaporização, evaporação, sublimação, entre outros processos físicos). Mudanças na temperatura podem interferir na intensidade das

forças de interação intermoleculares e intramoleculares conduzindo às transições ou transformações de fase e, até mesmo à decomposição ou amorfização do material [71, 78-81].

A densidade volumétrica de um material tende a aumentar quando o mesmo é submetido a uma diminuição da temperatura. A redução da temperatura gera uma contração da célula unitária e muda a rede de ligações de hidrogênio que conduz a mudanças na simetria do cristal devido às rotações ou torções moleculares [13].

Estruturas cristalinas que apresentam células unitárias altamente simétricas, tais como a célula unitária cúbica, tendem a sofrer compressões isotrópicas quando submetidas a baixas temperaturas ou altas pressões e geralmente formam polímorfos similares, com maior número de átomos por célula unitária e maior densidade volumétrica [9, 16, 17].

2.10 Efeito da pressão nas propriedades físicas e químicas dos materiais

A pressão é uma grandeza física relacionada com a atuação da força sobre a superfície de um corpo. Em termos matemáticos, esta grandeza é obtida pela razão entre a força aplicada e a área de aplicação [61]. A unidade de medida de pressão no Sistema Internacional de Unidades (SI) é o Pascal (Pa) sendo que 1 Pa equivale a 1N/m^2 . O nome desta unidade de medida é uma homenagem ao filósofo, físico e matemático francês Blaise Pascal (1623-1662) que desenvolveu o princípio de Pascal. Este princípio descreve que uma variação de pressão aplicada em um meio fluido é transmitida integralmente a todos os pontos dele e a parede do recipiente que o contém [61].

Com o surgimento das células de bigornas de diamantes (*Diamond Anvil Cell – DAC*) o estudo de propriedades estruturais (por difração de raios X, por exemplo) e vibracionais (por Espectroscopia Raman, por exemplo) pode ser realizado em função da pressão [75].

O princípio de funcionamento de uma DAC para caracterização vibracional por espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas (da ordem de grandeza do Gigapascal – GPa), exibido na Figura 17, consiste em uma célula de pressão em que a amostra é inserida em uma gaxeta metálica entre dois extremos de diamante, os quais possuem faces planas e são utilizados como meios transmissores de pressão e de radiação monocromática devido a sua alta resistência mecânica a compressão e a sua elevada transparência e transmissão ótica [86, 87]. A radiação monocromática é denominada, neste caso, de radiação *laser* (*light amplification by stimulated emission of radiation*).

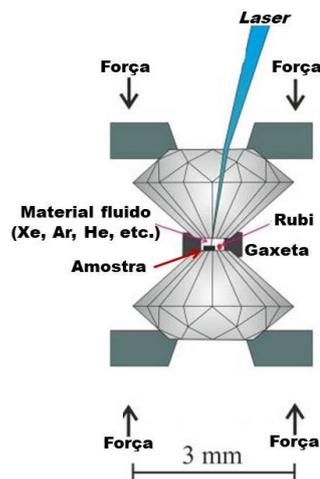


Figura 17- Princípio de funcionamento de uma DAC. **Fonte:** adaptado da referência [75].

A radiação monocromática *laser* é utilizada para tornar mais rápido e efetivo o processo de espalhamento Raman descrito no item 2.6. O material fluido é utilizado como meio transmissor de pressão de acordo com o princípio de Pascal. Este material não deve interagir quimicamente com a amostra (dissolvê-la ou produzir uma transformação química). Entre os fluidos utilizados encontram-se: os gases inertes Neônio (Ne), Argônio (Ar) e Hélio (He); o óleo mineral; a mistura metanol e etanol (4:1); o óleo de silicone e pentano-isopentano [26, 75, 86, 88].

Para a obtenção dos espectros Raman em determinada pressão é preciso medir o valor da pressão (P) que atua sobre o meio fluido. Em espectroscopia Raman, o sensor que possibilita a obtenção indireta do valor da pressão aplicada é o rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_3^+$). De modo mais específico, a variação linear, em função da pressão, dos números de onda do dubleto referente à luminescência do rubi, possibilita uma medida indireta do valor da pressão aplicada. A Equação 26 expressa essa relação entre a variação de pressão e a de energia, relacionada à luminescência do rubi a qual é evidenciada pelo deslocamento do número de onda (ω) relativo ao dubleto de luminescência.

$$P(\omega) = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535}, \quad (26)$$

nesta equação: $P(\omega)$ representa a pressão em função do número de onda (ω); ω_{Ri} simboliza o número de onda referente as linhas R1 ou R2 do Rubi em cm^{-1} e ω_{Ri}^0 equivale ao valor de ω_{Ri} à pressão ambiente (1 atm).

O estudo das propriedades estruturais e vibracionais em função da pressão por Espectroscopia Raman, por exemplo, é bastante relevante do ponto de vista tecnológico e científico. Alguns materiais inorgânicos, tais como o lítio, o BaFe_2S_3 e as perovskitas sofrem mudanças em propriedades relacionadas à condutividade elétrica (semicondutividade, supercondutividade, ferroeletricidade) e a cristalinidade dos mesmos, quando submetidos a variação de pressão [26].

O incremento da pressão também pode modificar propriedades relativas à estrutura dos materiais (massa específica, volume de célula unitária, número de moléculas por célula unitária, sistema cristalino, entre outras) [9, 16, 26]. Além disso, a aplicação de altas pressões sobre os materiais influi na intensidade e no arranjo das ligações de hidrogênio em cristais orgânicos e semiorgânicos. Isto realça a importância do estudo da influência do incremento da pressão sobre estas ligações, bem como, as implicações desta sobre a estabilidade estrutural dos materiais [9, 26, 75].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este item apresenta uma descrição dos procedimentos experimentais utilizados para a síntese e caracterização dos cristais estudados. Os processos empregados para caracterização das propriedades estruturais, vibracionais e térmicas dos cristais obtidos podem ser compreendidos com a utilização dos conceitos apresentados na fundamentação teórica exposta no item 2.

A síntese do cristal MG ocorreu no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER) e o processo de crescimento de cristais foi realizado na sala de crescimento de cristais do Laboratório de difração de raios X (LDRX) e no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER). A medida relativa à caracterização estrutural por difração de raios X à temperatura ambiente foi realizada no Laboratório de difração de raios X (LDRX). As medidas em Espectroscopia FTIR foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica II (LEOF II). As análises térmicas (TG-DTA e DSC) foram desenvolvidas no Laboratório de Análise Térmica (LAT). As medidas de Espectroscopia Raman a temperatura ambiente (298 K) e a altas temperaturas (temperaturas maiores que 298 K) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER). Os laboratórios mencionados acima se localizam nas dependências da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Imperatriz II/ Unidade Avançada (Bairro Bom Jesus).

As medidas de Espectroscopia Raman em função da pressão (da ordem de grandeza do GigaPascal –GPa) e a baixas temperaturas (temperatura inferior a 300 K), foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (UFPA) – Campus Belém.

3.1 Obtenção do cristal de maleato de glicina (MG)

O cristal de MG foi obtido pelo método da evaporação lenta de solvente [8]. Foram utilizados como compostos de partida a glicina e o ácido maleico (ambos da Sigma Aldrich com grau de pureza de 99%). Utilizou-se 2 e 3,114 gramas de glicina e ácido maleico respectivamente. As 5,114 gramas foram solubilizadas em 20 mL de água deionizada por aproximadamente quatro horas, sob uma temperatura de 313 K (40 °C) e agitação de 400 rpm utilizando um aquecedor-agitador magnético digital (marca AREC- *Velp Scientifica*). Após o

período de solubilização ocorreu a filtragem da solução e a medição do pH utilizando o pHmetro HI 2221 (*pH/ORP Meter*) da *Hanna Instruments*. Em seguida, a solução foi colocada em um béquer de vidro e coberta com filme de polietileno com 5 furos de aproximadamente 1 mm de diâmetro cada. Após isto, colocou-se a solução na estufa (marca *Ethiktechnology*) a 308 K (35 °C), no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER), e depois de 38 dias obteve-se um monocristal.

3.2 Medidas de difração de Raios X pelo método do pó

Com intuito de confirmar a obtenção do cristal MG e dos compostos de partida (reagentes glicina e ácido maleico), conforme os dados reportados na literatura científica sobre a estrutura destes materiais foram realizadas medidas de difração de raios X pelo método do pó a temperatura ambiente. Além disso, com a finalidade de compreender as possíveis modificações estruturais no cristal MG a altas temperaturas, foi realizada medida de difração de raios X em função da temperatura pelo método do pó. Os subitens seguintes descrevem os procedimentos experimentais empregados nestas medidas.

3.2.1 Medidas de difração de Raios X pelo método do pó a temperatura ambiente

Às medidas de Difração de Raios X para o maleato de glicina (MG) em temperatura ambiente (298 K) foram realizadas no difratômetro *PANanalytical* Modelo *Empyrean* (40 kV e 30mA) mostrado na Figura 18a. O equipamento foi configurado na geometria Bragg-Brentano com passo angular de 0,02° a cada 2 segundos; valor de 2 θ no intervalo de 5° a 50° e radiação CuK α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). As medidas de difração de raios X pelo método do pó para os compostos de partida (glicina e ácido maleico) foram realizadas no difratômetro *Rigaku* Modelo *Miniflex II* (Figura 18b) com passo angular, geometria, e comprimento de onda da radiação similar ao utilizado para o cristal MG, contudo, com valor de 2 θ de 5 a 45°. Além disso, as medidas foram realizadas com os cristais em pó (pulverizados), e colocados em porta amostra de vidro.

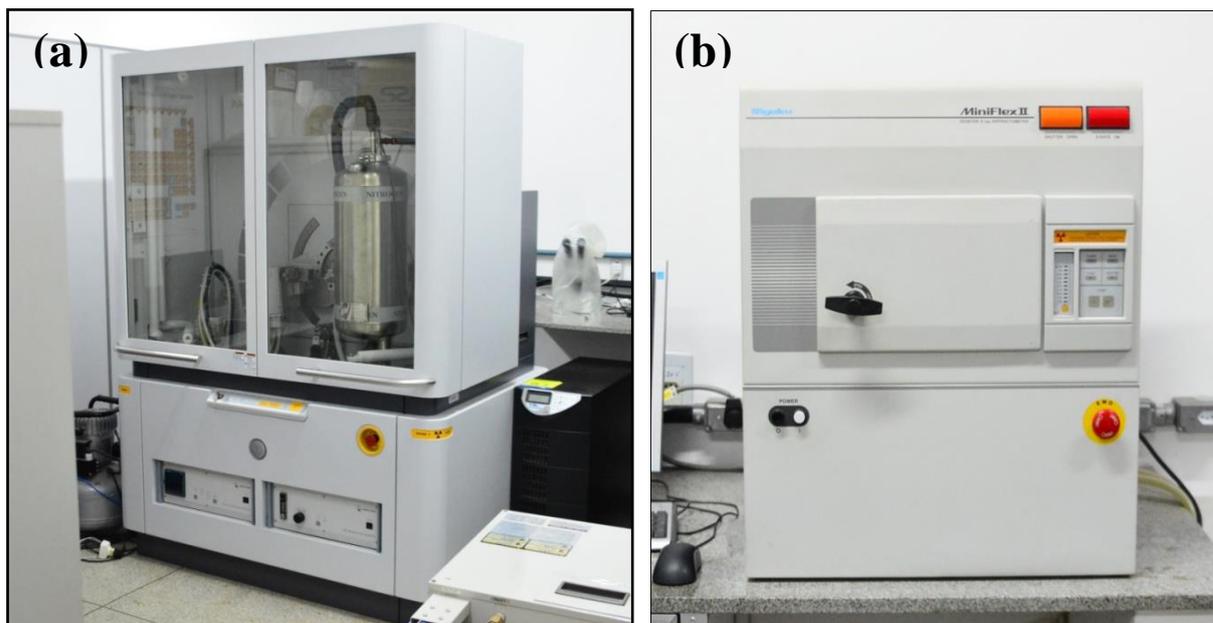


Figura 18 – Difrátômetros: (a) Modelo *Empyrean* da *PANalytical*. (b) *Rigaku* modelo *Miniflex II* (Laboratório de Difração de raios X (LDRX)-UFMA).

Os dados experimentais obtidos foram comparados aos provenientes do arquivo de informações cristalográficas - CIF (*crystallographic information file*) encontrado na base de dados cristalográficos - COD (*Crystallography Open Database*) e no banco de dados cristalográficos - CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*). O processo de refinamento estrutural foi realizado pelo método de Rietveld com o uso do *software General Structure Analysis System (GSAS)* [89].

3.2.2 Medidas de difração de Raios X pelo método do pó a altas temperaturas (maior que 298 K)

A medida de difração de raios X pelo método do pó, em função do incremento da temperatura (temperatura acima de 298 K), foi realizada no mesmo difratômetro usado para medida de difração de raios X pelo método do pó a temperatura ambiente para o cristal MG; com passo angular, tempo, geometria de difração e tipo de radiação análoga à utilizada na medida a temperatura ambiente, todavia com valor de 2θ entre 5 e 40° . A medida em função da temperatura utilizou a câmara de temperatura *Anton-Paar*, modelo TTK 450 com processo de aquecimento resistivo. O material foi colocado num porta amostra de cobre cromado com dimensões de 14 x 10 mm sobre atmosfera de ar.

3.3 Espectroscopia Raman

Os subitens seguintes descrevem os equipamentos e procedimentos empregados na medida em Espectroscopia Raman a temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm) para MG e para os compostos de partida (glicina e ácido maleico), bem como, para medidas realizadas para o cristal MG a altas pressões (da ordem de grandeza do Gigapascal-GPa), a alta temperatura (acima de 298 K) e baixas temperaturas (temperatura inferior a 300 K).

3.3.1 Espectroscopia Raman em temperatura e pressão ambiente

O estudo das vibrações moleculares desenvolvido por meio do espalhamento Raman à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm) para MG e para os compostos de partida foi realizado com o uso de um espectrômetro triplo Trivista 557 da *Princeton Instruments*, exibido na Figura 19. Este espectrômetro possui um dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device - CCD*) resfriado termoelectricamente por efeito *Peltier*. O espectrômetro conta com laser de íons hélio-neônio operando na linha de 632,8 nm (comprimento de onda da radiação monocromática na região espectral do vermelho) e com potência de 75 mW, o qual incidi sobre o monocristal ou no cristal pulverizado, ajustado num porta amostra cilíndrico de vidro de forma a conseguir uma melhor focalização do feixe.



Figura 19 – Espectrômetro triplo Trivista 557 da *Princeton Instruments* (Laboratório de Espectroscopia Raman- (LER)- UFMA).

Além disso, a geometria de espalhamento foi em 90° e o ajuste das fendas (*slits*) possibilitou uma resolução espectral de 2 cm⁻¹.

3.3.2 Espectroscopia Raman a altas temperaturas

As medidas realizadas para obtenção dos espectros Raman do cristal MG a altas temperaturas (de 298 a 438 K) foram feitas com o uso do espectrômetro citado anteriormente, ao qual foi associado um controlador de temperatura da *Lakeshore* modelo 335 e um forno de alumínio que sofre aquecimento por resistência cerâmica e possui sensor de temperatura (termo resistor Pt-100) baseado no efeito da termoresistência. A Figura 20 exibe a imagem do mini forno e do controlador de temperatura.

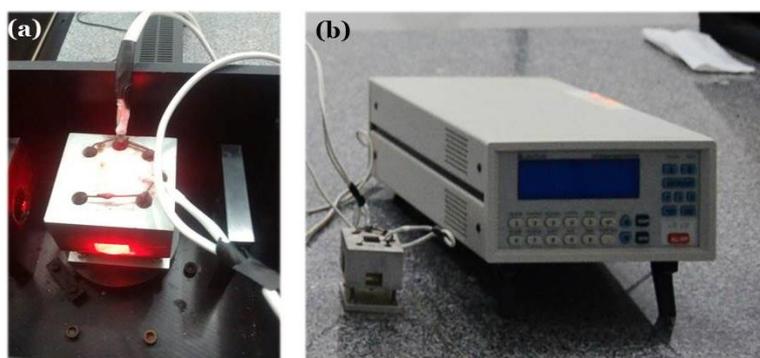


Figura 20 – (a) Mini forno de alumínio. (b) Mini forno de alumínio e controlador de temperatura marca *Lakeshore* Modelo 335 (Laboratório de Espectroscopia Raman-(LER)-UFMA).

3.3.3 Espectroscopia Raman a baixas temperaturas

A medida de espectroscopia Raman a baixa temperatura ocorreu no intervalo de 300 a 8 K. O cristal MG foi utilizado em pó, em um sistema de refrigeração que foi agregado ao espectrômetro *Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000* (Figura 21). O sistema micro-Raman utilizou o microscópio *Olympus BH40* de lente objetiva com ampliação de 20x, distância focal de 26,5 mm e abertura numérica de 0,25. O ajuste das fendas possibilitou uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . Foi utilizado como fonte de excitação um *laser* de Argônio/Criptônio resfriado a água por ressonador rápido, modelo *Innova 70C Spectrum* da *Coherent*, operando na linha de 514 nm, coletado na geometria de retroespalhamento (*backscattering*). A potência do laser utilizado na medida foi de 60 mW e foram realizadas 4 acumulações de 45 segundos. Posteriormente, em 115 K, a potência foi reduzida para 20 mW e o número de acumulações aumentado para 6.



Figura 21 – Espectrômetro *Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000* (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

O sistema de refrigeração possui um criostato modelo 22 *Refrigerator CTI Cryogenics* (Figura 22a), uma bomba de vácuo (Figura 22b), um compressor de hélio e um controlador de temperatura, o qual é similar ao utilizado para as medidas de espectroscopia Raman a altas temperaturas.

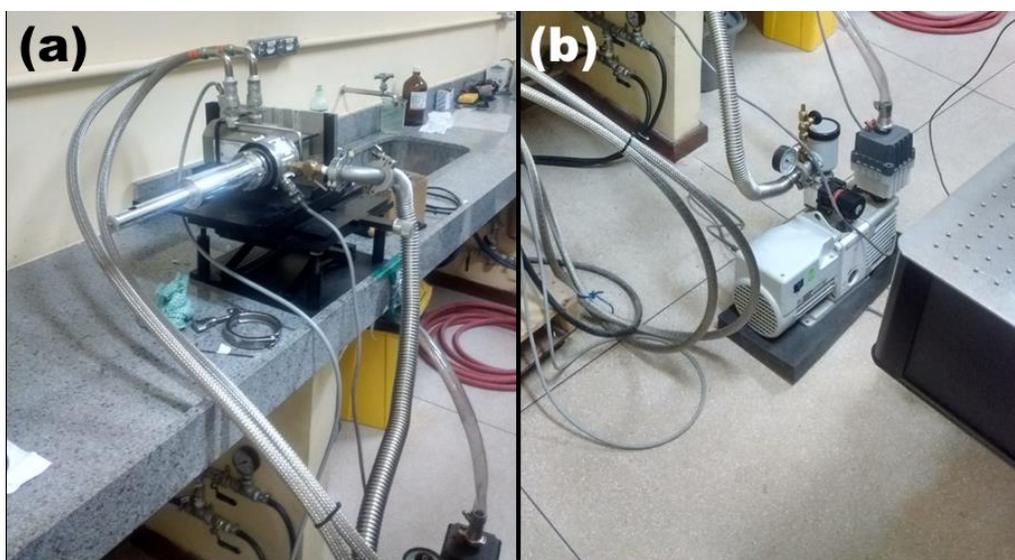


Figura 22 – Sistema de refrigeração para a medida em espectroscopia Raman a baixas temperaturas: a) criostato Modelo 22 *Refrigerator CTI Cryogenics*; b) bomba de vácuo (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

A Figura 23 exibe a montagem geral do espectrômetro e do sistema de refrigeração em funcionamento.

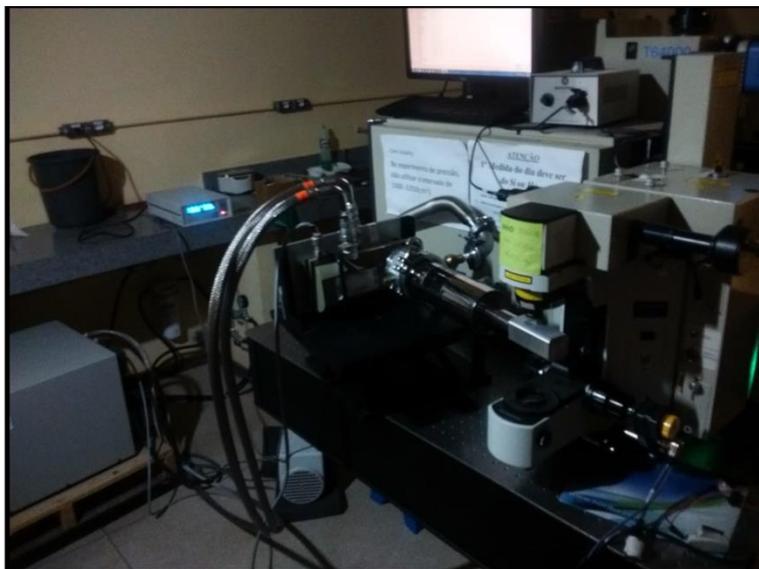


Figura 23 – Montagem geral dos equipamentos para a medida em espectroscopia Raman à baixas temperaturas (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

3.3.4 Espectroscopia Raman a altas pressões

A medida de espectroscopia Raman a altas pressões ocorreu no intervalo de 1 atm a 10 GPa. Foi utilizado um fragmento de maleato de glicina em forma de monocristal. O espectrômetro usado foi o *Horiba Jobin Yvon Triplemate 64000*, o mesmo da medida em espectroscopia Raman a baixas temperaturas. O sistema micro-Raman utilizou o microscópio Olympus BH40 de lente objetiva com ampliação de 20x, distância focal de 26,5 mm e abertura numérica de 0,25. O ajuste das fendas possibilitou uma resolução espectral de 2 cm^{-1} . Foi utilizado como fonte de excitação um laser de Argônio/Criptônio resfriado a água por ressonador rápido, modelo *Innova 70C Spectrum da Coherent*, operando na linha de 514,5 nm, coletado na geometria de retroespalhamento (*backscattering*). A potência do laser utilizado na medida foi de 36 mW e foram realizadas 6 acumulações de 90 segundos.

Foi utilizada uma célula de pressão com bigornas de diamante - *Diamond Anvil Cell (DAC)*(Figura 24a e 24b) previamente furada por eletro-erosão. Posteriormente, ocorreu o carregamento da célula (Figura 24c) em que foi inserido o fragmento monocristalino de MG (relevo com bordas em amarelo e aspecto regular), os rubis (círculos avermelhados) e o fluido hidrostático (óleo mineral da marca Nujol).

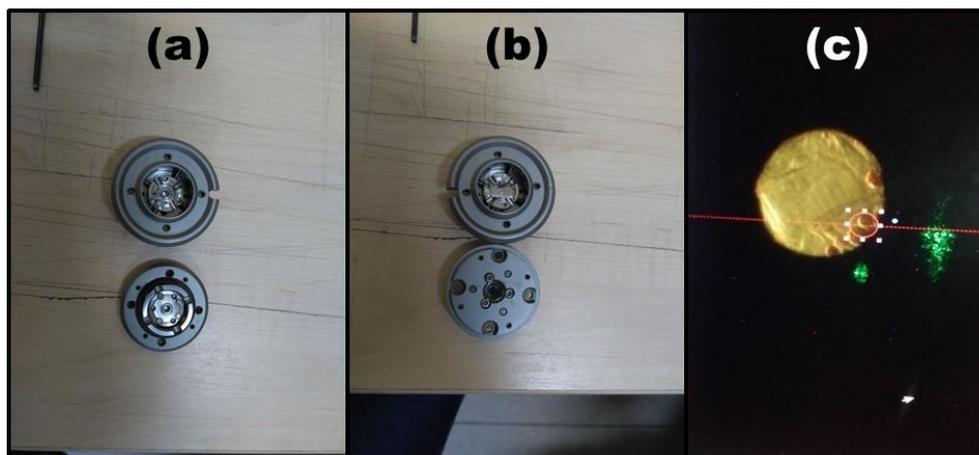


Figura 24 – (a) e (b) Célula de pressão *Diamond Anvil Cell* (DAC); (c) imagem da célula de pressão carregada obtida pelo microscópio *Olympus BH40* (ampliação de 20x) (Laboratório de Espectroscopia Vibracional - UFPA).

O princípio de funcionamento da célula e o processo de medição da pressão foram explicados no item 2.10. O processo de ajuste da pressão ocorreu manualmente por chaveamento sequenciais em dois dos quatro furos visualizados na Figura 24a.

3.4 Análises Térmicas (TG-DTA, DSC)

As análises térmicas TG-DTA foram realizadas com intuito de se investigar as propriedades térmicas dos reagentes constituintes e dos cristais analisados, utilizando o analisador térmico modelo DTG-60 da *Shimadzu Instruments*, mostrado na Figura 25, com balança tipo “*top plan*” de guia diferencial paralela e com dois termopares (um para a amostra e outro para referência) com o intuito de tornar mais precisa a medição dos eventos térmicos.



Figura 25 – Analisador térmico DTG-60 da *Shimadzu Instruments*. (Laboratório de Análise Térmica-(LAT)-UFMA).

Para as medidas TG-DTA feitas para os compostos de partida (reagentes glicina e ácido maleico), os parâmetros instrumentais foram: cadinho de alumínio (Al); atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás de 100 mL por minuto; razão de aquecimento de 5 K/min. Além disso, a massa de cada reagente analisado foi: 4,339 mg para glicina e 3,3 mg para ácido maleico. Entretanto, a razão de aquecimento foi de 10 K/min para o ácido maleico. Para as medidas TG-DTA, a massa utilizada do cristal MG pulverizado foi de 3,711 mg; o cadinho era de alumínio (Al); a atmosfera utilizada era constituída de gás inerte nitrogênio; o fluxo de gás foi de 100 mL por minuto; a razão de aquecimento foi de 5 K/min e o intervalo de temperatura analisado era de 293 K a 1173 K.

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada, para o cristal multicomponente MG, no Calorímetro Diferencial de Varredura DSC – 60 da *Shimadzu Instruments* exibido na Figura 26. Este equipamento apresenta princípio de funcionamento por fluxo de calor.



Figura 26 – Analisador térmico DSC-60 da *Shimadzu Instruments*. (Laboratório de Análise Térmica-(LAT)-UFMA).

A análise térmica DSC foi realizada com parâmetros instrumentais (cadinho, fluxo de gás, atmosfera e razão de aquecimento) equivalentes aos utilizados nas análises TG-DTA. Contudo, para o cristal MG utilizou-se uma massa de 2,5 mg, cadinho de alumínio fechado com furo e uma faixa de temperatura de 298 K a 398 K.

3.5 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier-FTIR

Para realização da medida em Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*) utilizou-se o espectrômetro Vertex 70v da *Bruker*, apresentado na Figura 27. A amostra de MG foi pulverizada e prensada (com aplicação de oito toneladas durante 30 segundos sobre a amostra) na relação de 1% do material cristalino pulverizado (2 mg de MG) e 99% de Brometo de Potássio - KBr (198 mg). A obtenção dos espectros ocorreu em 15 ciclos (*scans*). A resolução espectral do equipamento era de 4 cm^{-1} e o intervalo espectral analisado foi de 400 a 4000 cm^{-1} , na região do infravermelho médio (*Mid-Infrared*).



Figura 27 – Espectrômetro Vertex 70v da *Bruker*. (Laboratório de Espectroscopia Ótica e Fototérmica II-(LEOF II)-UFMA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O item 3 descreveu os procedimentos, métodos e equipamentos utilizados na síntese e caracterização (estrutural, térmica e vibracional) dos compostos de partida e do cristal multicomponente (cristal MG) em estudo. Este item aborda a apresentação dos resultados obtidos por tais processos de síntese e caracterização discutindo sobre os resultados obtidos segundo os conceitos elementares apresentados na fundamentação teórica exposta no item 2 e de acordo com as informações presentes na literatura científica analisada.

4.1 Cristal obtido: Sal maleato de glicina – MG

O procedimento experimental empregado para obtenção do cristal MG foi exposto no subitem 3.1, conforme explicado no subitem 2.3, o cristal de maleato de glicina, mostrado na Figura 28, é obtido pela interação entre a glicina e o ácido maleico, que foi exposta na Equação 3 (subitem 2.3), a qual conduz a formação deste sal orgânico.

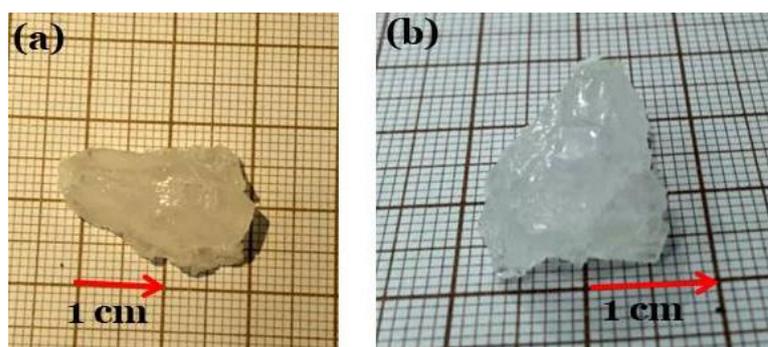


Figura 28 – Monocristal de Maleato de Glicina (MG) visto por duas formas: (a) visão na direção do comprimento. (b) visão na direção da largura.

O valor do pH medido logo após a solubilização da solução de ácido maleico e glicina foi 1,36. Conforme explicado na fundamentação teórica (item 2), para o aminoácido glicina o valor do $pK_a(NH_3^+)$ é 9,6 e do $pK_a(COOH)$ equivale a 2,34 e como o pH medido é menor que o $pK_a(NH_3^+)$ e que o $pK_a(COOH)$, isto implica que a glicina encontra-se na forma catiônica [41, 42]. Deste modo, para a formação do sal orgânico MG, a glicina encontra-se provavelmente na forma catiônica e o ácido maleico na aniônica, como reportado na referência [1].

4.2 Caracterização por Difração de raios X pelo método do pó à temperatura e à pressão ambiente (298 K e 1 atm)

Para que as propriedades vibracionais e térmicas dos cristais possam ser estudadas, é necessário confirmar a obtenção destes. Esta confirmação pode ser obtida pelo processo de caracterização estrutural realizado a partir de análises de medidas de difração de Raios X e da utilização do método de refinamento Rietveld para confirmação da estrutura. Desta forma, utilizando os procedimentos experimentais descritos no item 3.2, confirmou-se a formação do cristal MG e a existência dos compostos de partida (glicina e ácido maleico) com grau de pureza e qualidade estrutural necessária para a formação do cristal MG. Os compostos de partida e o cristal multicomponente (cristal MG) possuem célula unitária pertencente ao sistema cristalino monoclinico, como descrito a seguir.

Por meio da análise de difração de raios X, a temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm), e, utilizando o método estatístico desenvolvido por Rietveld, com intuito de comparar o difratograma experimental com o fornecido na literatura, pode-se confirmar a existência dos compostos de partida (reagentes glicina e ácido maleico) e do cristal MG com características similares ao reportado na literatura referente a estes materiais [1, 90-93].

Relativo à caracterização estrutural do aminoácido glicina, do ácido maleico e do cristal MG por difração de raios, uma comparação visual entre o difratograma experimental e o calculado está na Figura 29. Os valores do R perfil ponderado – R_{wp} (*weighted profile R-factor*), do R_{perfil} - R_p (*profile R-factor*) e do *goodness-of-fit* (S) (38), bem como uma comparação visual entre as intensidades observadas ($I_{obs.}$) e calculadas ($I_{calc.}$) podem ser visualizados nesta figura. A Tabela 2, 3 e 4 apresentam a comparação entre as informações relativas às propriedades estruturais que foram obtidas por meio da técnica de difração de raios X e do método de refinamento Rietveld, utilizados durante esta pesquisa, com os dados estruturais reportados na literatura científica sobre a glicina, o ácido maleico e o maleato de glicina (cristal MG), respectivamente [1, 90-93].

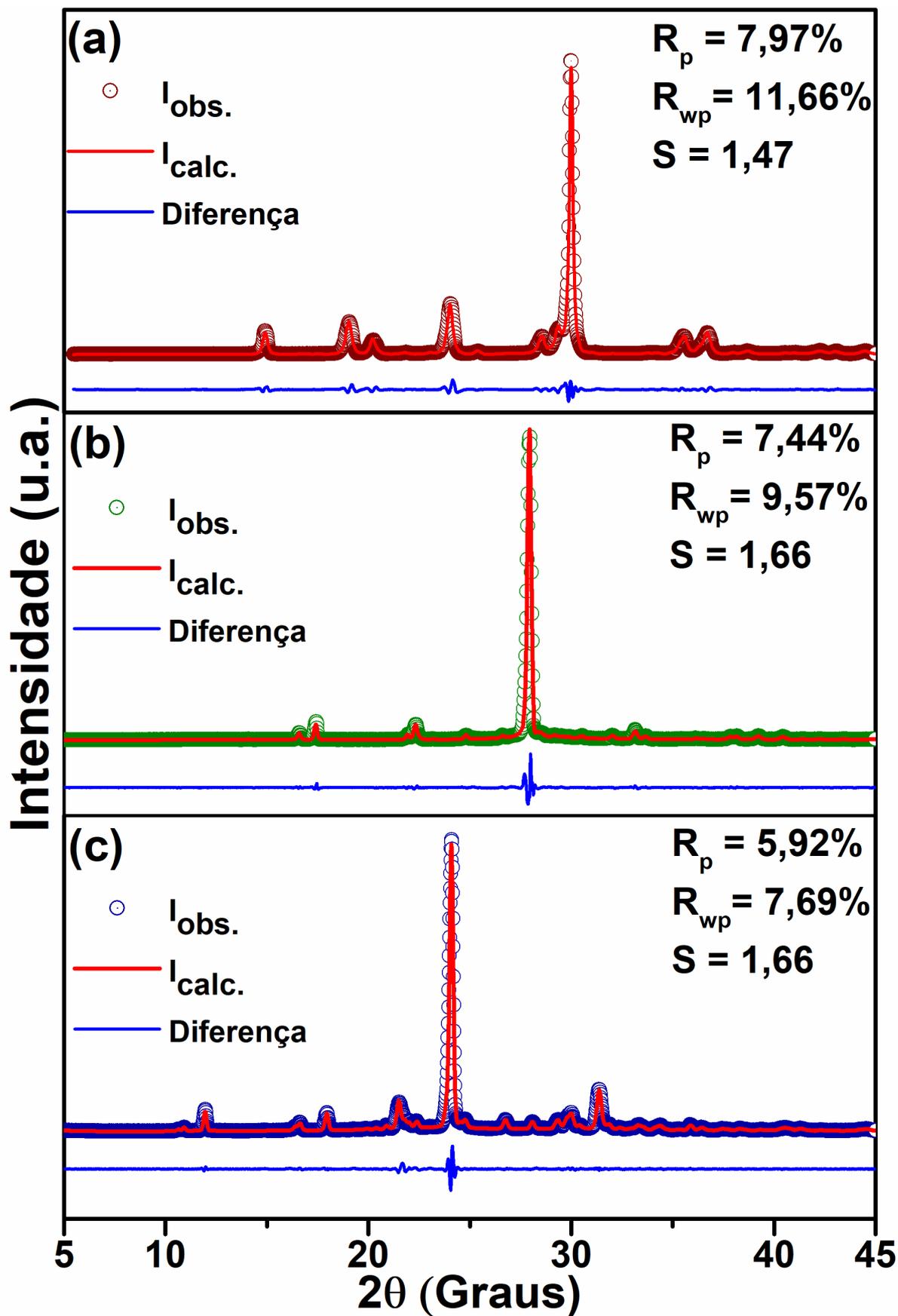


Figura 29 – Padrão de difração de raios X refinados pelo método de Rietveld para: (a) aminoácido glicina. (b) ácido maleico. (c) cristal MG.

Tabela 2 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre a glicina.

Parâmetro	Resultado Experimental	Resultado reportado na referência[92]	Diferença (%)
a(Å)	5,065	5,102	0,725
b(Å)	11,857	11,971	0,952
c(Å)	5,429	5,457	0,513
V(Å ³)	303,412	303,328	0,027
β (graus)	111,473	111,705	0,207
Grupo Espacial	P2 ₁ /n (C ^s _{2h})		
Direção de ordenamento	b		
Número de moléculas por célula unitária (Z)	4		

Simbologia utilizada para os parâmetros reportados: a, b e c, são os parâmetros de rede; V é o volume da célula unitária e β é um dos ângulos entre os eixos da célula unitária.

Tabela 3 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre o ácido maleico.

Parâmetro	Resultado Experimental	Resultado reportado na referência[93]	Diferença (%)
a(Å)	7,517	7,473	0,585
b(Å)	10,168	10,098	0,688
c(Å)	7,673	7,627	0,599
V(Å ³)	488,301	478,92	1,921
β (graus)	123,632	123,59	0,034
Grupo Espacial	P2 ₁ /c		
Direção de ordenamento	b		
Número de moléculas por célula unitária (Z)	4		

Simbologia utilizada para os parâmetros reportados: a, b e c, são os parâmetros de rede; V é o volume da célula unitária e β é um dos ângulos entre os eixos da célula unitária.

Segundo os dados estruturais sobre a glicina obtidos na literatura analisada, o composto de partida (reagente glicina) encontra-se em forma zwitteriônica (Figura 4c, item 2.2); seu sistema cristalino é o monoclinico e a forma polimórfica é α-glicina [91, 92].

O cristal de ácido maleico (cis-butenodióico) possui célula unitária pertencente ao sistema cristalino monoclinico e apresenta moléculas eletricamente neutras em sua estrutura [90, 93].

Tabela 4 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária e outros dados sobre MG.

Parâmetro	Resultado Experimental	Resultado reportado na referência [1]	Diferença (%)
a(Å)	17,875	17,689	1,041
b(Å)	5,675	5,661	0,247
c(Å)	17,424	17,328	0,551
V(Å³)	1629,469	1605,410	1,477
β (graus)	112,779	112,300	0,425
Grupo Espacial	C2/c		
Direção de ordenamento	C		
Número de moléculas por célula unitária (Z)	8		

Simbologia utilizada para os parâmetros reportados: a, b e c, são os parâmetros de rede; V é o volume da célula unitária e β é um dos ângulos entre os eixos da célula unitária.

De acordo com a Tabela 4, o cristal MG apresenta parâmetros de rede a, b e c com comprimentos diferentes. Os ângulos α , β e γ medem 90° , $112,779^\circ$ e 90° respectivamente; isto indica que a célula unitária pertence ao sistema cristalino monoclinico e o grupo espacial é o C2/c. Além disso, o grupo de Laue é o 2/m que é característico do sistema cristalino monoclinico e denota eixo C2 perpendicular a um plano especular [1, 94].

4.3 Caracterização por Espectroscopia FTIR à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm)

A caracterização das propriedades vibracionais de MG por Espectroscopia FTIR foi realizada segundo os procedimentos experimentais expostos no item 3.5. O espectro FTIR para o cristal MG é apresentado na Figura 30. O intervalo espectral analisado foi de 400 a 4000 cm^{-1} . As bandas evidenciadas são atribuídas à vibração dos grupos funcionais presentes na molécula, sendo que aquelas mais intensas ou com atribuição de modo de vibração existente foram simbolizadas por letras maiúsculas. A Tabela 5 apresenta uma tentativa de atribuição das bandas visualizadas no espectro FTIR para MG, baseada em diversas fontes de pesquisa, expostas na terceira coluna da referida tabela.

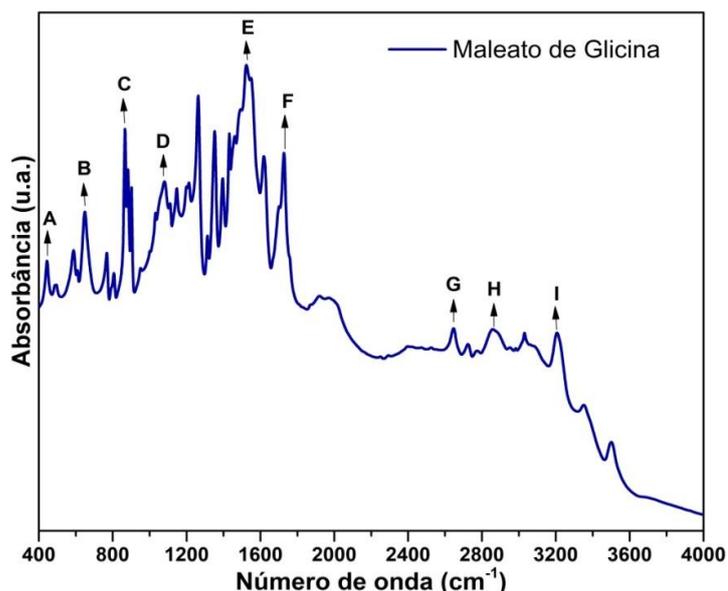


Figura 30 – Espectro FTIR para o cristal MG.

Pode-se dizer que a existência de bandas atribuídas à vibração do NH_3^+ e COO^- (bandas A, D, E e I, por exemplo), assim como, a ausência de bandas atribuídas à vibração do COOH concordam com a hipótese de que no cristal MG, a glicina possivelmente encontra-se na forma catiônica e o ácido maleico na aniônica como sugerido pela literatura [1].

Tabela 5 – Tentativa de atribuição das bandas evidenciadas no Espectro FTIR para o cristal MG.

Número de onda experimental (cm^{-1})	Atribuição	Referência
446 (A)	$\delta(\text{NH}_3^+)$	[8]
494	$r(\text{COO}^-)$	[6, 8]
588	$\omega(\text{COO}^-)$	[8]
766	$r(\text{CH}_2)$	[6]
868 (C)	$\nu(\text{C-C})$	[6, 8, 95]
1074 (D)	$r(\text{NH}_3^+)$	[8]
1351	$\omega(\text{CH}_2)$	[8]
1529 (E)	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$	[8]
1620	$\delta(\text{COO}^-)$	[6]
1727 (F)	$\nu(\text{C=O})$	[8]
1984	Overtone (sobretone)	[8]
2646 (G)	Banda de combinação	[8]
2864 (H)	$\nu_s(\text{CH})$	[8]
3213 (I)	$\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$	[8, 95]

Nomenclatura utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (bending), τ = torção, r = rocking, ω = wagging, ν = estiramento (stretching), ν_s = estiramento simétrico (symmetric Stretching); ν_{as} = estiramentos antissimétrico (asymmetric Stretching).

4.4 Caracterização por Espectroscopia Raman à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm)

As medidas de Espectroscopia Raman à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm) para os compostos de partida (glicina e ácido maleico) e para o cristal MG foram realizadas de acordo com os procedimentos experimentais descritos no subitem 3.3.1.

Os dados relativos à posição das bandas do espectro Raman experimental e a tentativa de atribuição dos modos de vibração simbolizados por essas bandas, foram feitos com uso da comparação dos espectros Raman para o cristal MG com os relatados na literatura científica referente a este material ou a outros de constituição e estrutura molecular semelhante. A região entre 1850 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} não foi exibida, pois não apresentou bandas perceptíveis e geralmente é reconhecida como uma região de ocorrência dos sobretons (*Overtones*) e combinações, os quais, quando evidenciados, apresentam-se muitas vezes como bandas de fraca intensidade [15, 67, 68, 96-98].

A região espectral até 1300 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital (*fingerprint region*) e apresenta bandas relacionadas aos modos normais de vibração que são relativos ao esqueleto da molécula (uma região particular da molécula, geralmente sua cadeia principal com suas ramificações ou anéis e que pode sofrer estiramentos ou deformações em sua estrutura). Em contrapartida, a região compreendida entre o intervalo de número de onda de 1500 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} é conhecida como região dos grupos funcionais (*functional group region*), uma vez que as bandas presentes nesta região referem-se às vibrações características dos grupos funcionais (amina, hidroxila, carboxila, carbonila, entre outros) [68].

4.4.1 Espectros Raman dos compostos de partida à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm)

Com o intuito de identificar as moléculas constituintes do cristal de MG, é preciso comparar os espectros Raman dos cristais formados pelos reagentes que participam das ligações intermoleculares do sal MG com os espectros Raman do cristal multicomponente (formado a partir de ligações químicas entre as moléculas dos compostos de partida), uma vez que isto possibilita uma atribuição mais coerente para as bandas relacionadas com os modos internos de vibração. Todas as medidas em Espectroscopia Raman para o cristal MG e para os

compostos de partida (reagentes glicina e ácido maleico) foram realizadas com quatro acumulações de 120 segundos.

O símbolo # (em verde), acima do valor do número de onda que identifica determinado centro de banda, indica que, possivelmente, o modo de vibração representado pela banda especificada é referente à vibração do esqueleto da molécula ou de um grupo funcional presente no ácido dicarboxílico (ácido maleico). O símbolo & (em vermelho), de modo análogo, sugere que o número de onda relativo à determinada banda, provavelmente representa um modo de vibração inerente ao esqueleto ou a um grupo funcional do aminoácido glicina. Além disso, os espectros Raman para o aminoácido glicina, para o ácido maleico e para MG estão, respectivamente, nas cores vermelho, verde e azul nas Figuras 33 e 34.

A utilização dos símbolos # e & deve-se ao fato de que determinadas bandas, relativas aos modos de vibração internos das moléculas do ácido dicarboxílico e do aminoácido, aparecem, no espectro Raman do cristal MG, formado por estes constituintes, em número de onda igual ou próximo ao que ocorre nos compostos isolados. Logo, a atribuição dos modos de vibração associados a estas bandas são similares tanto para os reagentes (compostos de partida) quanto para os cristais multicomponentes. Agregado a isso, pode-se dizer que a região espectral dos modos internos (*internal modes*), geralmente acima de 250 cm^{-1} , indica a existência de vibrações de alta energia que são relacionadas, à vibração do esqueleto e dos grupos funcionais presentes na constituição interna das moléculas [26, 75, 88, 99].

A região espectral que simboliza a identidade vibracional de cada material, geralmente aparece em número de onda abaixo de 250 cm^{-1} (vibrações de baixa frequência e energia). As bandas, contidas nesta região espectral, são atribuídas às vibrações que envolvem ligações intermoleculares, as quais, para compostos orgânicos como os aminoácidos, são essencialmente ligações de hidrogênio [71]. Deste modo, a região espectral até 250 cm^{-1} é denominada de região dos modos de rede (*lattice modes*) ou modos externos (*external modes*) [71]. As bandas presentes na região espectral dos modos de rede são fontes de informação sobre as interações intermoleculares, as quais influem na organização das moléculas na estrutura cristalina e nas propriedades físicas e químicas dos materiais. Mudanças nas bandas evidenciadas na região dos modos de rede ou modos externos (variação de intensidade, surgimento, desaparecimento, ou deslocamento de bandas) são indicativos de modificações nas interações intermoleculares e, conseqüentemente, na organização das moléculas na estrutura cristalina e nas propriedades estruturais dos materiais [80, 88].

Desta forma, a Figura 31 mostra os espectros Raman para o cristal MG e para os compostos de partida que o constitui (glicina e ácido maleico), no intervalo espectral entre 50 cm^{-1} e 850 cm^{-1} . As regiões espectrais presentes neste intervalo são: R1 compreendida de 50 cm^{-1} a 250 cm^{-1} (Figura 31a) e R2 localizada entre 250 cm^{-1} e 850 cm^{-1} (Figura 31b). R1 e R2 são representadas por R1(50-250 cm^{-1}) e R2(250-850 cm^{-1}).

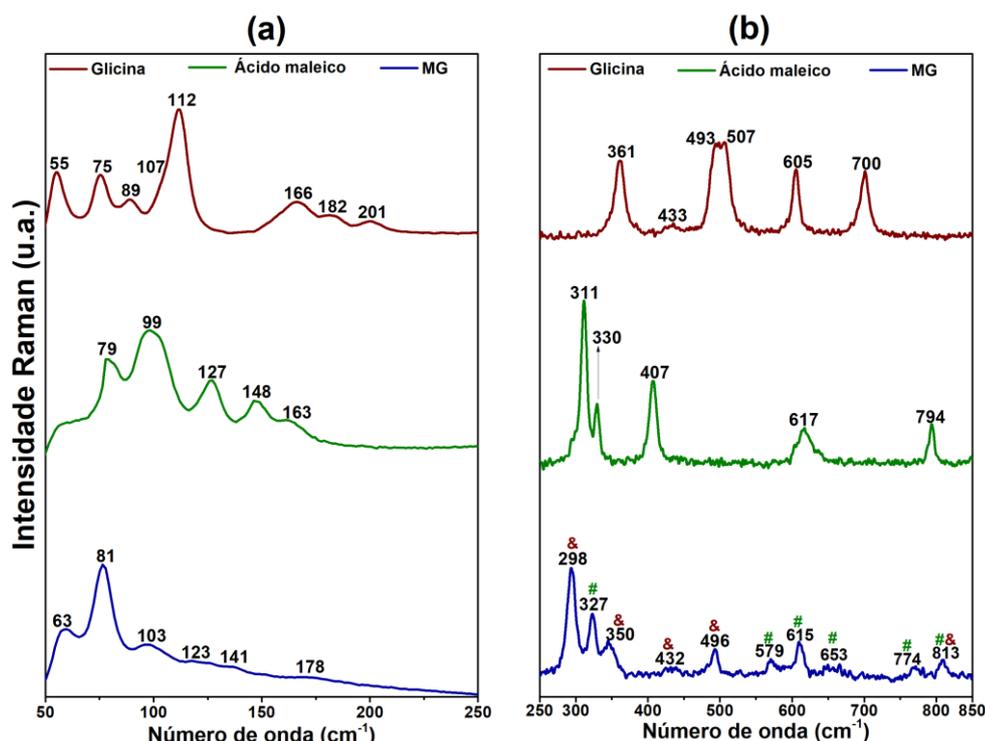


Figura 31 – Espectro Raman para a glicina, ácido maleico e para o cristal MG: (a) região espectral R1(50-250 cm^{-1}). (b) região espectral R2(250-850 cm^{-1}).

A Figura 31a mostra o espectro Raman para os reagentes (glicina e ácido maleico) e para o cristal MG na região espectral R1(50-250 cm^{-1}), relativa aos modos de rede. A configuração diferente das bandas evidenciadas nestes espectros é indicativa de que houve a formação do cristal MG, tendo em vista que as bandas nesta região fornecem indícios sobre as interações intermoleculares e, por conseguinte, sobre as propriedades estruturais dos materiais [80].

Os espectros Raman para os compostos de partida e para MG, no intervalo espectral de 850 a 3500 cm^{-1} , pertencente à região dos modos internos, é exibido na Figura 32. Este intervalo é subdividido em duas regiões espectrais: região espectral R3 entre 850 cm^{-1} a 1850 cm^{-1} (Figura 32a) e a R4 entre 2900 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} (Figura 32b). R3 e R4 são representadas por R3(850-1850 cm^{-1}) e R4(2900-3500 cm^{-1}).

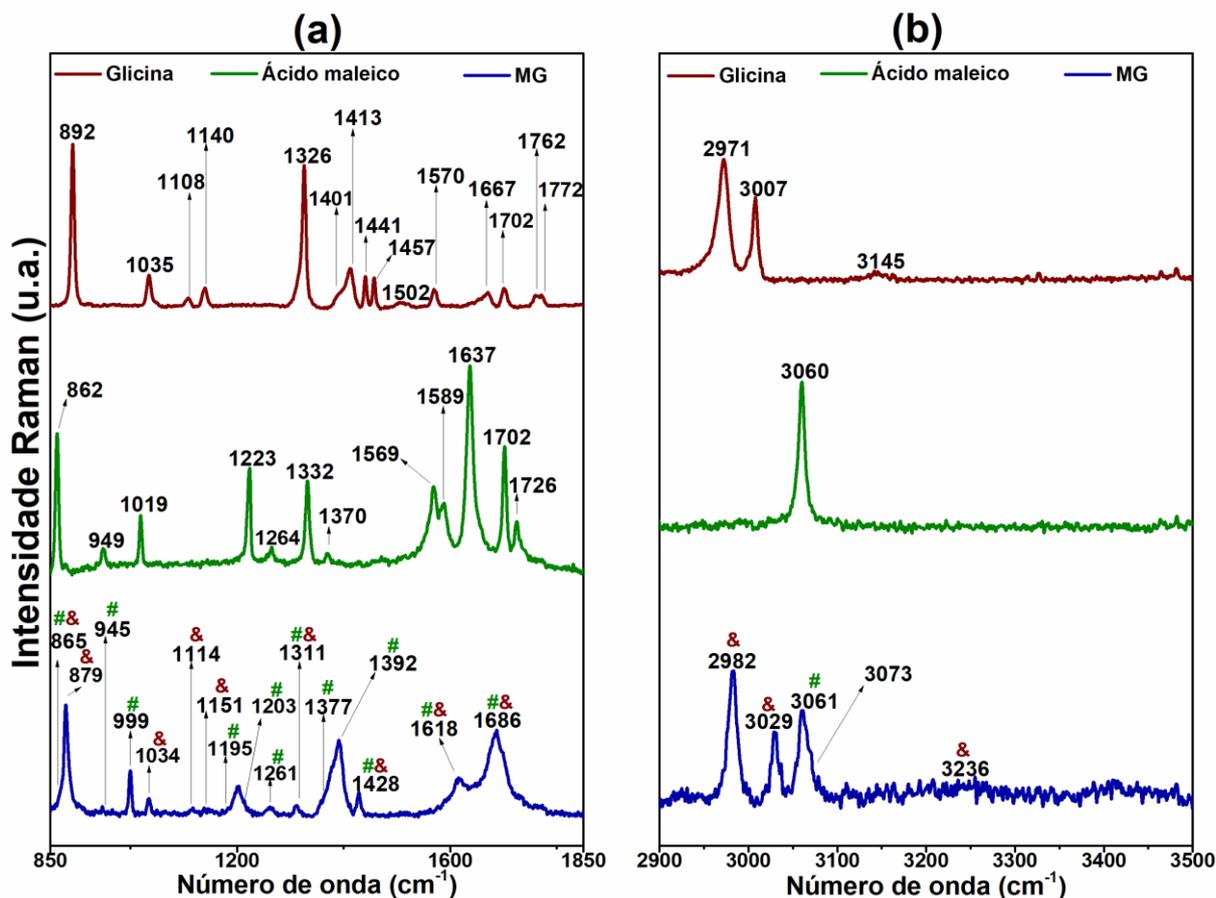


Figura 32 – Espectro Raman para a glicina, ácido maleico e para o cristal MG: (a) região espectral R3(850-1850 cm^{-1}). (b) região espectral R4(2900-3500 cm^{-1}).

A obtenção dos espectros Raman dos compostos de partida e a comparação dos mesmos com os espectros para o cristal MG possibilitam uma melhor tentativa de atribuição dos modos de vibração relativos às bandas presentes nos espectros Raman para os cristais estudados, já que, pode-se ter uma noção, principalmente para os modos internos, se determinado modo de vibração refere-se à vibração de um grupo funcional presente no ácido dicarboxílico ou no aminoácido, por exemplo.

O subitem seguinte apresenta uma tentativa de atribuição dos modos de vibração relacionados à MG, os quais foram observados a partir dos espectros Raman obtidos em condição de temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm). A atribuição foi realizada, baseado na literatura referente ao material em estudo (maleato de glicina), assim como, concernente aos compostos de partida (aminoácido glicina e ácido maleico) e a materiais de composição similar. Além disso, teve-se como base para a tentativa de atribuição, a comparação entre os espectros Raman do cristal multicomponente (MG) e de seus compostos de partida (glicina e ácido maleico) realizada neste subitem.

4.4.2 Espectros Raman para o cristal MG a temperatura ambiente (298 K)

Com relação à obtenção dos espectros Raman a temperatura e pressão ambiente referente ao cristal de maleato de glicina (MG), os mesmos foram obtidos em quatro acumulações de 120 segundos para cada região espectral. Não foi encontrada, na literatura científica analisada, a tentativa de atribuição das bandas referentes aos modos de vibração do ácido maleico somente para o aminoácido glicina [20, 100, 101]. Foram analisadas quatro regiões espectrais: a região 1, entre 50 e 250 cm^{-1} , denominada de R1(50-250 cm^{-1}); a região 2, entre 250 e 850 cm^{-1} , representada por R2(250-850 cm^{-1}); a região espectral 3, de 850 a 1850 cm^{-1} , nomeada de R3 (850-1850 cm^{-1}) e a região 4, entre 2900 e 3450 cm^{-1} , denominada de R4(2900-3450 cm^{-1}).

A região espectral R1(50-250 cm^{-1}), mostrada na Figura 33, compreende o intervalo de número de onda característico das bandas relacionadas aos modos de rede ou modos externos. Não há uma descrição sobre a atribuição destes modos de vibração na literatura científica obtida referente ao cristal MG [6, 8].

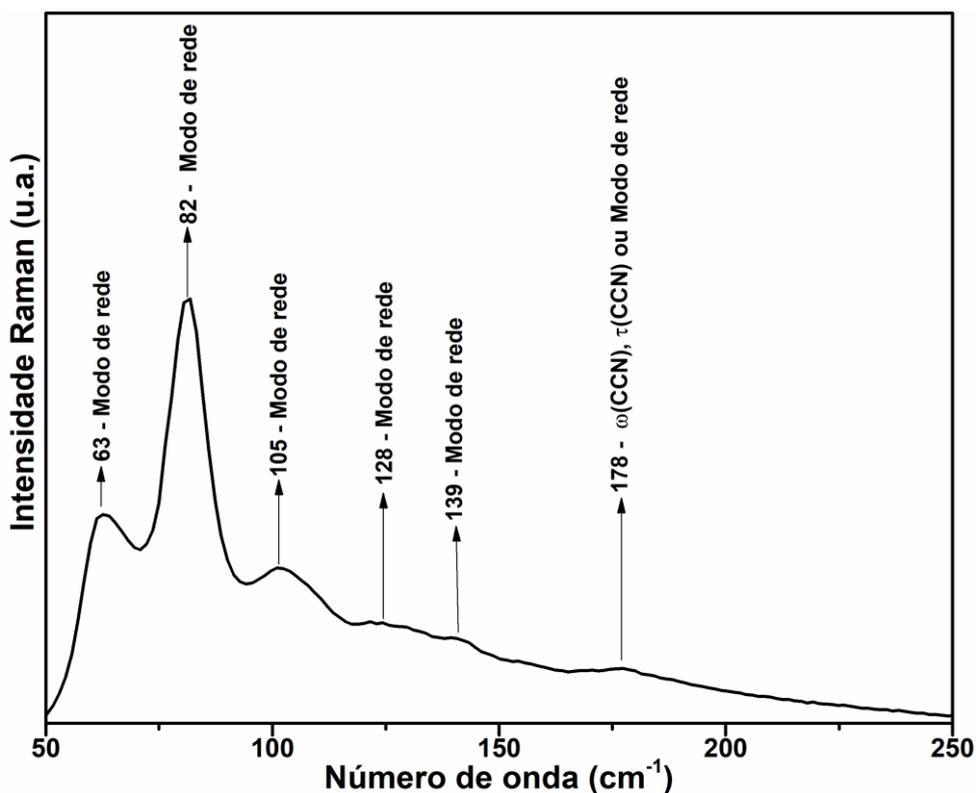


Figura 33 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R1(50-250 cm^{-1}).

A região R2(250-850 cm^{-1}), exposta na Figura 34, está inserida no intervalo de número de onda dos modos internos e contém bandas cujos modos de vibração são atribuídos à vibração do esqueleto da molécula e dos grupos funcionais [26, 68, 71, 75].

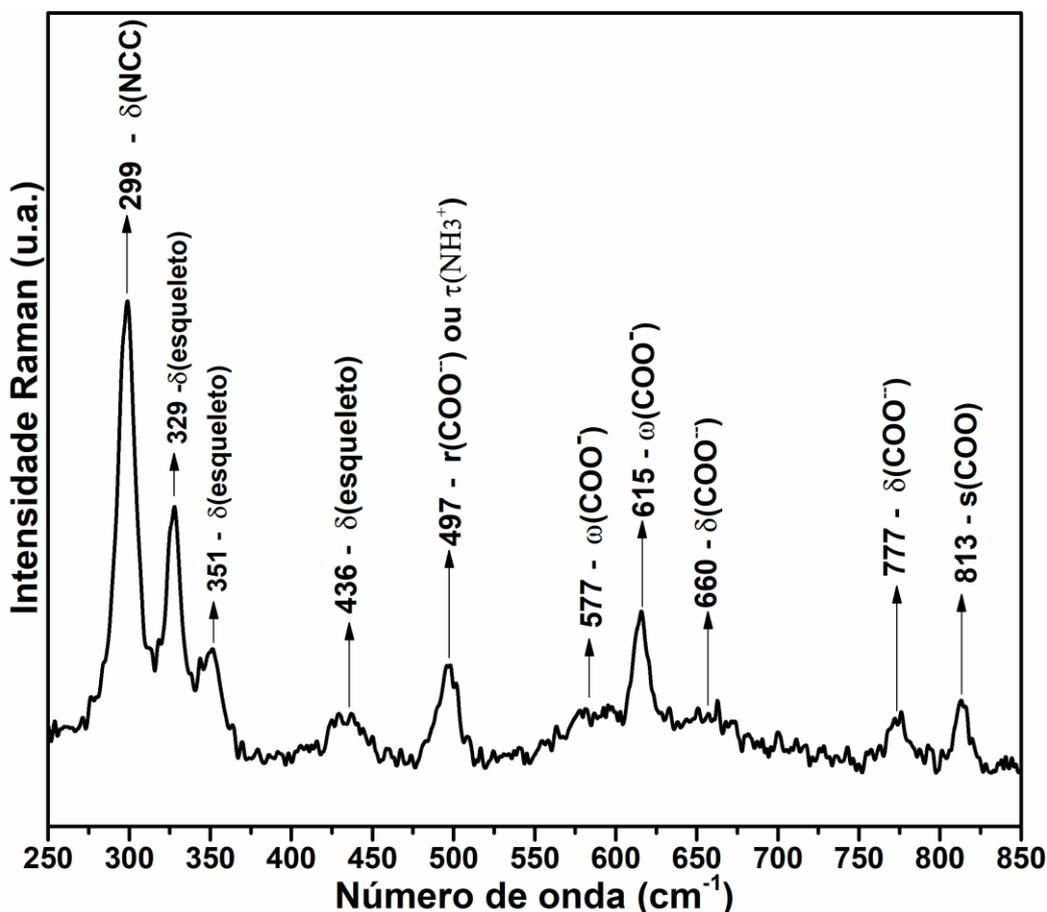


Figura 34 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R2(250-850 cm^{-1}).

O espectro Raman acima é relativo à região espectral R2(250-850 cm^{-1}). Geralmente, o intervalo entre 170 a 640 cm^{-1} exibe vibrações relativas ao *rocking* e ao *bending* do COOH ($r(\text{COOH})$ e $\delta(\text{COOH})$) e à torção do NH_3^+ ($\tau(\text{NH}_3^+)$) [26]. As bandas em 299 e 329 cm^{-1} são atribuídas ao *bending* do NCC ($\delta(\text{NCC})$) e do esqueleto da molécula ($\delta(\text{esqueleto})$) similar ao reportado para os cristais de maleato de sarcosina [102], L-valina [13], L-leucina [12], ácido adípico e ácido sebácico [98]. As vibrações indicadas em 351 e 436 cm^{-1} são atribuídas ao *bending* do esqueleto da molécula ($\delta(\text{esqueleto})$) análogo ao descrito para L-leucina [12]. A banda em 497 cm^{-1} é atribuída possivelmente ao *rocking* do COO^- ou torção do NH_3^+ ($\tau(\text{NH}_3^+)$), já que de forma análoga à α -glicina apresenta *rocking* do COO^- em 495 cm^{-1} [101] e o maleato de glicina pode exibir esta mesma vibração em 497 cm^{-1} [103] ou torção do NH_3^+ em 496 cm^{-1} [8]. O *wagging* do COO^- em 577 cm^{-1} é reportado, também, para o maleato de

glicina em 581 cm^{-1} [6] e em 591 cm^{-1} [8]; já o *wagging* do COO^- , em 615 cm^{-1} , é evidenciado para a γ -glicina em 613 cm^{-1} [100], esta banda aparece em 617 cm^{-1} no espectro Raman para o ácido maleico exposto na Figura 31b (subitem 4.4.1). Já a banda em 660 cm^{-1} e 777 cm^{-1} referem-se a COO^- vibrando no plano como descrito para o cristal de L-leucina [12] e maleato de L-alanina [95]. O modo de vibração evidenciado pela banda em 813 cm^{-1} é atribuído ao $s(\text{COO})$, semelhante à atribuição feita para banda presente no número de onda 810 cm^{-1} reportada para L-tirosina hidrocloreídrica [104].

O espectro Raman para a região espectral R3 ($850\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) é mostrado na Figura 35. Esta região localiza-se no intervalo de número de onda dos modos internos.

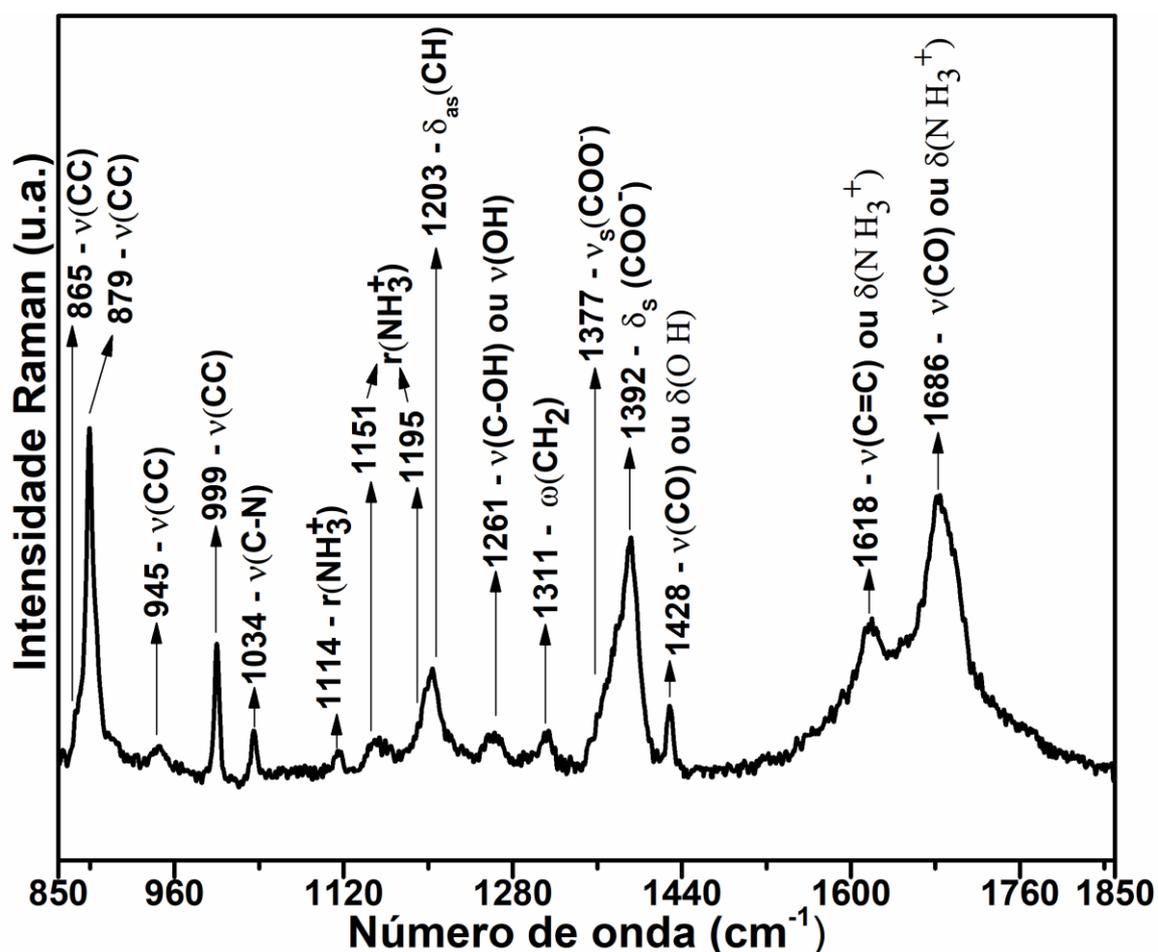


Figura 35 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R3($850\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$).

As bandas compreendidas entre 890 e 1100 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento (*Stretching*) das ligações C-C ($\nu(\text{CC})$) de acordo com atribuições feitas para as bandas presentes nos espectros Raman da L-valina e da L-leucina [12,13]. A banda em 865 cm^{-1} foi atribuída como estiramento (*Stretching*) de CC ($\nu(\text{CC})$) conforme reportado a uma banda em

862 cm^{-1} para o maleato de L-arginina dihidratado, a banda em 879 cm^{-1} é mencionada nas atribuições feitas para o maleato de glicina em 877 cm^{-1} como sendo estiramento de CC ($\nu(\text{CC})$) [6]. Em 1034 cm^{-1} relata-se o estiramento (*Stretching*) das ligações C-N ($\nu(\text{CN})$) para a α -glicina e em 1033 cm^{-1} para a L-leucina e a L-valina [12, 13].

As bandas em 1114 e 1151 cm^{-1} são atribuídas ao *rocking* do NH_3^+ ($r(\text{NH}_3^+)$), sendo que em 1107 e 1148 cm^{-1} essas mesmas atribuições são feitas para α -glicina e L-valina, respectivamente [13, 20]. Além disto, a Figura 32a exibe bandas, no espectro Raman da glicina, em número de onda aproximado (1108 e 1140 cm^{-1}) o que corrobora com a atribuição feita, uma vez que somente a glicina catiônica apresenta NH_3^+ . A banda em 1195 cm^{-1} é reportada em 1194 cm^{-1} como sendo *rocking* do NH_3^+ ($r(\text{NH}_3^+)$) para L-valina [13]. Em 1203 cm^{-1} reporta-se o *bending* do CH ($\delta_{\text{as}}(\text{CH})$), de modo análogo, em 1206 cm^{-1} atribuição equivalente é feita para o maleato de sarcosina [102]. A banda em 1214 cm^{-1} foi associada ao estiramento do C-OH ($\nu(\text{C-OH})$) como observado em 1214 cm^{-1} para o maleato de L-histidina [105]. A banda em 1261 cm^{-1} é associada ao estiramento do C-OH ($\nu(\text{C-OH})$) ou do OH ($\nu(\text{OH})$), de forma semelhante, para o dioxalato de L-arginina, em 1262 cm^{-1} reporta-se mesmo modo de vibração [106], uma banda em 1264 cm^{-1} é perceptível no espectro Raman para o ácido maleico exibido na Figura 32a. A banda em 1311 cm^{-1} é relacionada ao *wagging* do CH_2 ($\omega(\text{CH}_2)$) sendo que, em 1310 cm^{-1} , também é atribuído esse modo de vibração no espectro Raman da α -glicina [101].

A banda presente em 1377 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do COO^- ($\nu_s(\text{COO}^-)$), para o maleato de L-histidina reporta-se este modo de vibração para banda em 1380 cm^{-1} (97) sendo que na Figura 32a esta banda é observada em 1370 cm^{-1} no espectro Raman para o ácido maleico. Em 1392 cm^{-1} a banda é atribuída à deformação simétrica do COO^- ($\delta_s(\text{COO}^-)$), similar à banda em 1394 cm^{-1} relatada para o maleato de L-arginina dihidratado [107]. Em 1428 cm^{-1} a banda é atribuída ao estiramento da carbonila ($\nu(\text{CO})$) ou ao *bending* da hidroxila ($\delta(\text{OH})$), atribuição análoga ocorre para o mesmo número de onda no espectro Raman do ácido adípico, que assim como o ácido maleico é um ácido dicarboxílico [50, 98, 108].

Relativo à banda em 1618 cm^{-1} , ela foi atribuída ao *bending* do cátion NH_3^+ ($\delta(\text{NH}_3^+)$) presente na glicina em sua forma catiônica ou ao estiramento C = C ($\nu(\text{C} = \text{C})$) presente na estrutura molecular do ácido maleico, a mesma atribuição é apresentada para a banda localizada em 1613 cm^{-1} no maleato de sarcosina [102]. A banda em 1686 cm^{-1} foi atribuída ao *bending* antissimétrico do NH_3^+ ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$) ou estiramento do CO ($\nu(\text{CO})$), sendo que no

espectro Raman da α -glicina ela aparece em 1680 cm^{-1} e no espectro Raman do maleato de glicina apresenta-se em 1684 cm^{-1} [4, 6, 101]. Pode-se enfatizar que devido à presença de bandas, tanto no espectro Raman para a glicina, quanto para o ácido maleico, na região espectral entre 1600 e 1850 cm^{-1} , visualizada na Figura 32a, é justificável a atribuição de bandas para vibrações do NH_3^+ , $\text{C}=\text{C}$ e do CO , nesta mesma região para o cristal MG.

A região espectral R4($2900\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$) é mostrada na Figura 36. Esta região apresenta bandas que foram atribuídas basicamente ao estiramento do NH_3^+ e do CH .

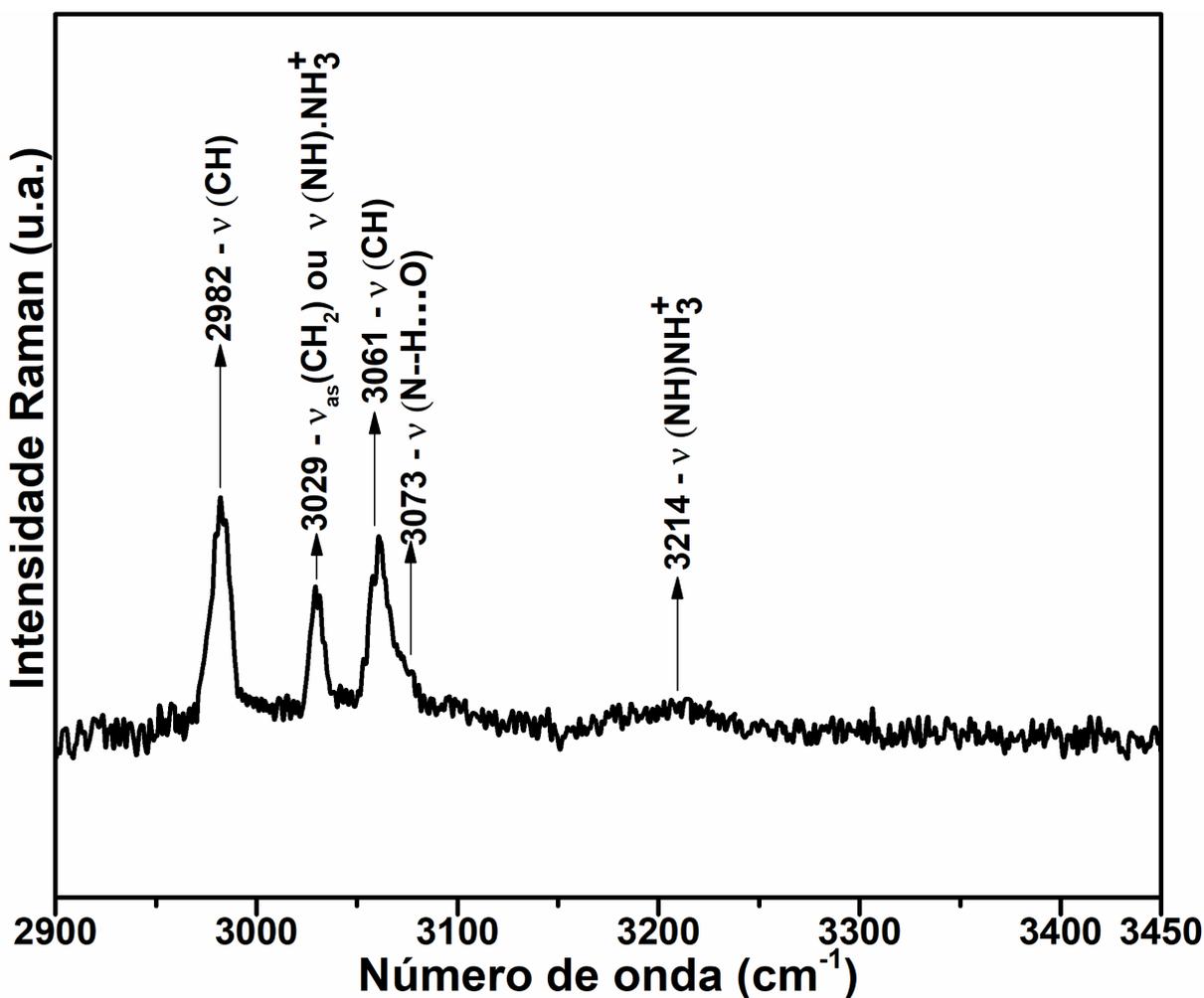


Figura 36 – Espectro Raman para MG à temperatura e pressão ambiente: região espectral R4($2900\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$).

As bandas em 2982 , 3029 e 3214 cm^{-1} apresentam atribuição de modos de vibração característicos dos grupos funcionais presentes na glicina, a posição e o formato destas bandas são similares aos observados, nos espectros Raman para glicina, mostrado na Figura 32b. A banda em 3061 cm^{-1} exibida na região R4($2900\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$), na Figura 36 é relativa ao modo de vibração de um grupo funcional presente no ácido maleico, pois, na Figura 32b o espectro

Raman para este ácido exibe uma banda em 3060 cm^{-1} , similar à que foi observada no espectro Raman do cristal MG.

Desta forma, pode-se atribuir a banda presente em 2982 cm^{-1} ao estiramento do CH ($\nu(\text{CH})$) [6, 70, 97, 108]. A banda centralizada em 3029 cm^{-1} é relativa ao estiramento antissimétrico do CH_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) ou ao estiramento do NH ($\nu(\text{NH})\text{NH}_3^+$) [6, 20, 97]. A banda centrada em 3061 cm^{-1} é associada ao estiramento do CH do ácido maleico assim como é reportado para o maleato de L-histidina [105]. O ombro em 3073 cm^{-1} é possivelmente atribuído ao estiramento da ligação $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ ($\nu(\text{N} - \text{H} \cdots \text{O})$) similar à atribuição feita para o maleato de sarcosina e para γ -glicina [100, 102]. Além disso, essa banda não é evidente nos espectros Raman dos compostos de partida (Figura 32b, subitem 4.4.1), logo, provavelmente, relaciona-se a uma vibração de grupos funcionais associados com a interação intermolecular existente entre a glicina e o ácido maleico, os quais constituem o cristal maleato de glicina (cristal MG). A banda bastante alargada e de baixa intensidade em 3214 cm^{-1} provavelmente é atribuída às vibrações do NH presentes no cátion NH_3^+ como descrito para o dioxalato de L-arginina e para o maleato de L-arginina dihidratado [106, 107].

A Tabela 6 apresenta um quadro geral da tentativa de atribuição dos modos de vibração observados no espectro Raman para o cristal MG à temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm).

A atribuição dos modos de vibração evidenciados por espectroscopia Raman a temperatura e pressão ambiente para o cristal MG, a qual está sintetizada na Tabela 6, está de acordo com a atribuição dos modos de vibração evidenciados por espectroscopia FTIR que foram apresentados na Tabela 5 (item 4.3), apesar de, possivelmente, existirem algumas divergências que podem ser explicadas devido à regra de seleção dos modos de vibração existentes em espectroscopia Raman e FTIR [67, 68]. Por exemplo, a banda em 588 cm^{-1} , presente no espectro FTIR, foi atribuída ao *wagging* do COO^- ($\omega(\text{COO}^-)$) assim como a banda em 577 cm^{-1} no espectro Raman; a banda em 3213 cm^{-1} (banda I) no espectro FTIR foi atribuída ao estiramento antissimétrico do NH_3^+ ($\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$) e aquela em 3214 cm^{-1} , no espectro Raman, também foi associada ao estiramento do NH_3^+ ($\nu(\text{NH})\text{NH}_3^+$).

Tabela 6 – Tentativa de classificação dos modos normais de vibração do Maleato de glicina (MG) ativos no Raman em condições de temperatura e pressão ambiente (298 K e 1 atm).

Número de onda(cm^{-1})	Atribuição	Referências
63	Modo de rede	-
82	Modo de rede	-
105	Modo de rede	-
128	Modo de rede	-
139	Modo de rede	-
178	Modo de rede ou $\omega(\text{CCN})$ ou $\tau(\text{CCN})$	[100]
299	$\delta(\text{NCC})$	[102]
329	$\delta(\text{esqueleto})$	[98]
351	$\delta(\text{esqueleto})$	[12]
436	$\delta(\text{esqueleto})$	[12]
497	$r(\text{COO}^-)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)$	[6, 8, 101]
577	$\omega(\text{COO}^-)$	[6, 8, 100]
615	$\omega(\text{COO}^-)$	[6, 8, 100]
660	$\delta(\text{COO}^-)$	[95]
777	$\delta(\text{COO}^-)$	[12]
813	$s(\text{CO}_2)$	[104]
865	$v(\text{C-C})$	[107]
879	$v(\text{C-C})$	[4, 12, 13]
945	$v(\text{C-C})$	[12, 13]
999	$v(\text{C-C})$	[12, 13]
1034	$v(\text{C-N})$	[12, 13, 101]
1114	$r(\text{NH}_3^+)$	[20]
1151	$r(\text{NH}_3^+)$	[13]
1195	$r(\text{NH}_3^+)$	[13]
1203	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$	[102]
1261	$v(\text{C-OH})$ ou $v(\text{OH})$	[106]
1311	$\omega(\text{CH}_2)$	[20, 101, 102, 105]
1377	$v_s(\text{COO}^-)$	[105]
1392	$\delta_s(\text{COO}^-)$	[107]
1428	$v(\text{CO})$ ou $\delta(\text{OH})$	[50, 98, 108]
1618	$\delta(\text{NH}_3^+)$ ou $v(\text{C=C})$	[102]
1686	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ ou $v(\text{C=O})$	[4, 6, 101]
2982	$v(\text{CH})$	[6, 70, 97, 108]
3029	$v_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $v(\text{NH})$	[6, 20, 97]
3061	$v(\text{CH})$	[105]
3073	$v(\text{N-H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$	[100, 102]
3214	$v(\text{NH}) \text{NH}_3^+$	[106, 107]

Nomenclatura utilizada para classificação dos modos de vibração: δ = deformação (*bending*), τ = torção, r = *rocking*, ω = *wagging*, v = estiramento (*stretching*), v_s = estiramento simétrico (*symmetric Stretching*); v_{as} = estiramentos antissimétrico (*asymmetric Stretching*); γ = vibração fora do plano (*Out of plane*); t = *twisting*; s = corte (*Scissoring*).

4.5 Caracterização por Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG-DTA, DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termogravimétrica e a Análise Térmica Diferencial (TG-DTA) foram realizadas com o intuito de analisar a existência de possíveis transições de fase; entender o processo de perda de massa dos cristais em estudo e descobrir a temperatura que estes sofrem fusão e, eventualmente, tornam-se amorfos. Dessa forma, pode-se delimitar a faixa de temperatura em que a medida de Espectroscopia Raman em função da temperatura deve ser realizada, assim como, obter um norte sobre as mudanças que podem ocorrer nos espectros Raman devido, por exemplo, aos processos de decomposição, transição de fase e/ou transformação de fase com a elevação da temperatura.

Deste modo, as curvas TG-DTA para os compostos de partida glicina e ácido maleico, obtidas a partir dos procedimentos experimentais expostos no item 3.4, estão presentes na Figura 37 (a, e b, respectivamente).

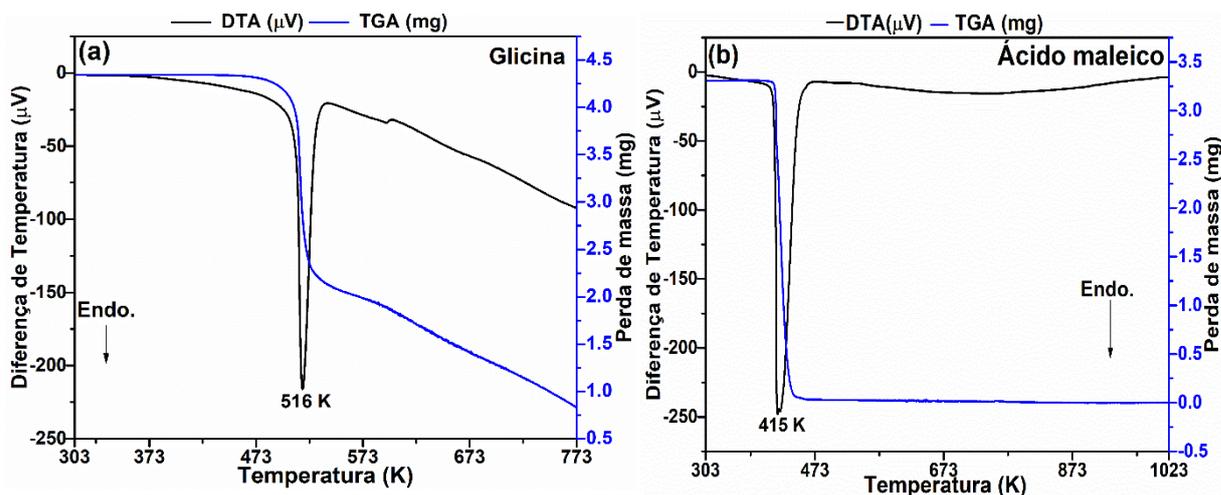


Figura 37 – Curvas TG-DTA: (a) para glicina; (b) para o ácido maleico.

A Figura 37a mostra que a glicina sofre processo de fusão simultaneamente com decomposição próximo a 516 K. Resultado análogo é reportado para a α -glicina na referência [48]. A temperatura do início do evento de decomposição (T_{onset}) da glicina foi 512,33 K, a temperatura central do evento (Temperatura de pico – T_{peak}) foi 516,62 K e a temperatura final do evento de decomposição (T_{endset}) foi de 527,68 K; além disto, o calor absorvido durante essa reação de decomposição foi de 6,48 kJ/g. Por sua vez, a Figura 37b sugere que o ácido maleico funde e/ou se decompõe de forma simultânea em torno de 415 K, semelhante

ao descrito na literatura científica sobre este ácido [50]. As temperaturas T_{onset} , T_{peak} e T_{endset} , para o evento térmico de fusão e/ou decomposição, evidenciado na curva DTA do ácido maleico, são 410,44 K; 415,27 K e 445,91 K; respectivamente, sendo que o calor absorvido durante essa reação de fusão e/ou decomposição do ácido maleico foi de 9,84 kJ/g.

As curvas TG-DTA, DTG e DSC para o cristal MG, presentes na Figura 38, foram obtidas por meio dos procedimentos experimentais descritos no item 3.4.

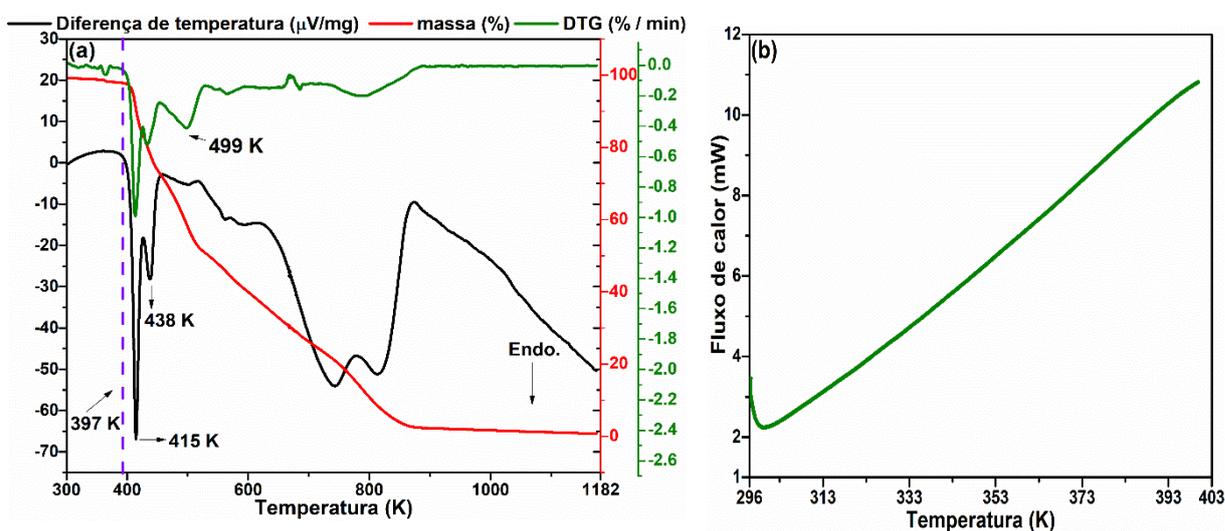


Figura 38 – (a) Curvas TG, DTA e DTG para MG. (b) Curva DSC para MG.

Na Figura 38a, a curva TG (em vermelho) mostra que o cristal MG possui boa estabilidade térmica até 397 K (perda de massa inexpressiva, aproximadamente 1,5%). A curva DTG (em verde) indica três eventos térmicos de perda de massa antes de 500 K: o primeiro em 415 K atribuído à fusão e decomposição do material; o segundo em 438 K referente à decomposição da amostra após a fusão e o terceiro em 499 K que pode ser devido à liberação/decomposição da glicina [8, 109]. A curva DTA (em preto) exibe em 415 K e 439 K picos endotérmicos associados, respectivamente, à fusão e a decomposição do material. O primeiro evento associado à fusão e/ou decomposição do material possui $T_{\text{onset}} = 407,48$ K, $T_{\text{peak}} = 414,61$ K, $T_{\text{endset}} = 421,68$ K e calor de reação de 1,48 kJ/g. O segundo evento de decomposição apresenta $T_{\text{onset}} = 428,30$ K, $T_{\text{peak}} = 438,07$ K, $T_{\text{endset}} = 447,06$ K e calor de reação associado a esta decomposição de 592,83 J/g. Resultados similares são reportados na referência [4, 6, 109]. A partir da curva DTA, pode-se inferir que o cristal MG apresenta estabilidade térmica até uma temperatura similar ao ácido maleico ($\cong 415$ K) e menor que a temperatura evidenciada para glicina. A curva DSC (Figura 38b) não revelou evento térmico significativo antes da temperatura de fusão/decomposição.

4.6 Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman a altas temperaturas (acima de 298 K)

Os espectros Raman para MG, em função do incremento da temperatura (298 a 438 K), foram obtidos utilizando os equipamentos e procedimentos experimentais apresentados no subitem 3.3.2. Foram feitas quatro acumulações de 120 segundos para cada região espectral. Foram estudadas quatro regiões espectrais: a região entre 50 e 250 cm^{-1} nomeada de R1(50-250 cm^{-1}); a região espectral entre 250 e 850 cm^{-1} designada de R2(250-850 cm^{-1}); a região entre 850 e 1850 cm^{-1} denominada de R3(850-1850 cm^{-1}) e a região espectral de 2900 a 3450 cm^{-1} nomeada de R4(2900-3450 cm^{-1}).

4.6.1 Região espectral R1(50-250 cm^{-1})

A região espectral R1(50-250 cm^{-1}) insere-se no intervalo de número de onda associado aos modos de rede ou modos externos de vibração, os quais são relacionados à vibração da rede cristalina e, conseqüentemente, fornecem um indicativo sobre as forças de interação intermoleculares (geralmente ligação de hidrogênio e de Van der Waals, no caso de cristais orgânicos) [71]. A Figura 39a exibe a evolução dos espectros Raman em função do aumento da temperatura para R1(50-250 cm^{-1}) e a Figura 39b mostra o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com o aumento da temperatura. A Tabela 7 exibe os coeficientes de ajustes lineares, os quais expressam quantitativamente a taxa de variação do número de onda em relação à temperatura, para as bandas relativas aos modos de vibração observados na região espectral R1(50-250 cm^{-1}). A simbologia utilizada para as variáveis desta e das outras tabelas de coeficientes de ajustes lineares, para os modos de vibração evidenciados nos espectros Raman do cristal MG em função do incremento da temperatura, expressa que: ω é o número de onda associado ao centro da banda (nas tabelas em que são exibidos os coeficientes lineares, ω será o número de onda associado à banda no espectro Raman em que ela aparece pela primeira vez em determinada temperatura), contudo, de modo geral, ω é expresso pela equação $\omega = \omega_0 + \alpha T$, na qual: ω_0 é o valor do número de onda relacionado ao ponto de intersecção da curva de ajuste (reta para ajuste linear) com relação ao eixo das ordenadas (eixo dos números de onda), quando a temperatura (T) equivale a 0 K; α é o coeficiente de ajuste linear (coeficiente angular da reta, associado com a taxa de variação do número de onda com relação a temperatura) e T é a temperatura de obtenção dos espectros Raman em Kelvin (K).

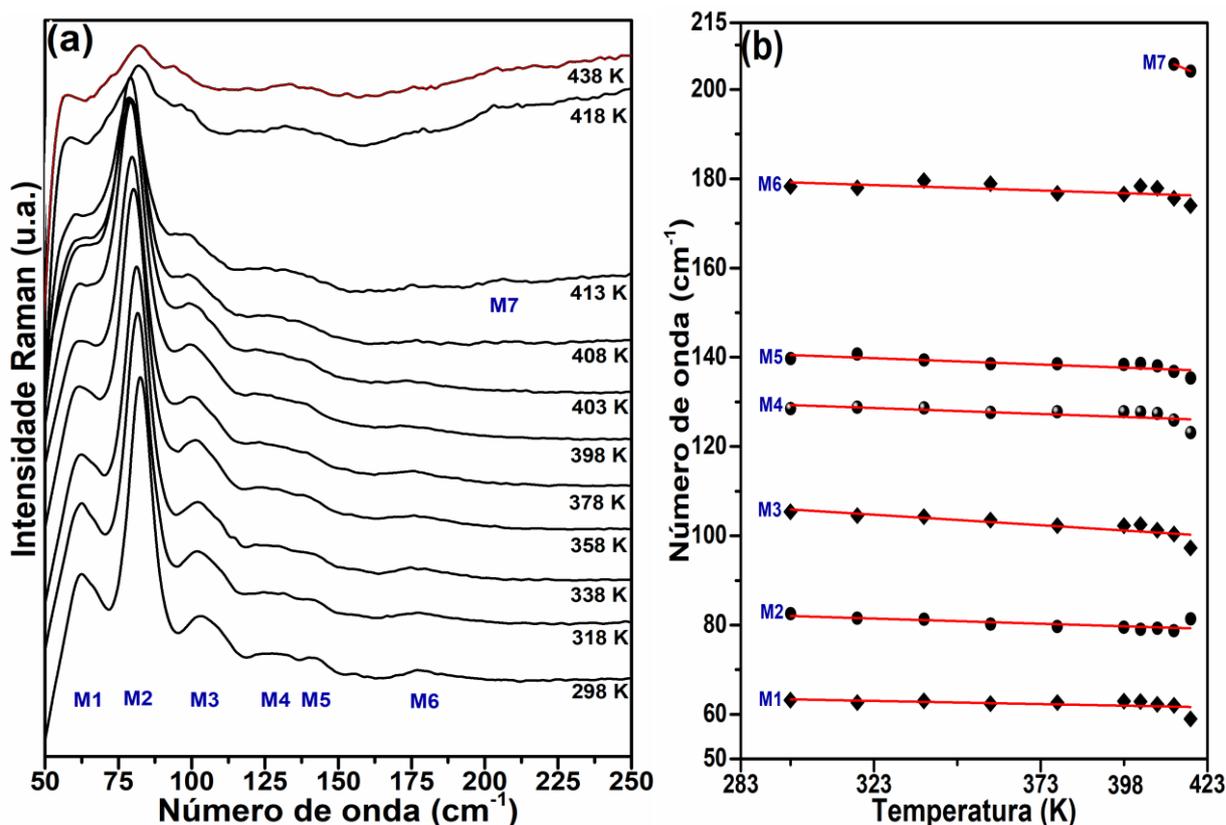


Figura 39 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R1(50-250 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R1(50-250 cm^{-1}).

Tabela 7 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(50-250 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M1	Modo de rede	63	63,725	-0,014	298-418
M2	Modo de rede	82	82,610	-0,023	298-418
M3	Modo de rede	105	107,087	-0,047	298-418
M4	Modo de rede	128	129,965	-0,027	298-418
M5	Modo de rede	139	141,210	-0,028	298-418
M6	Modo de Rede ou $\omega(\text{CCN}), \tau(\text{CCN})\overline{100}$	178	179,786	-0,024	298-418
M7	Modo de Rede	205	249,761	-0,315	413-418

Percebe-se, na Figura 39 (a e b), que as bandas M1 a M7 evidenciadas na região espectral R1(50-250 cm^{-1}), de modo geral, sofrem um processo de alargamento, redução de intensidade e desvio para menores números de onda. Isso pode ser visualmente observado na Figura 39a e, também, na Figura 39b, pelo comportamento linear decrescente da evolução dos números de onda referentes às bandas com a elevação da temperatura. A Tabela 7 indica

valores negativos de α para as bandas M1 a M7 o que fortalece a ideia de desvio das bandas para menores números de onda com a elevação da temperatura; este processo ocorre geralmente quando um material é aquecido, onde nota-se um decréscimo na intensidade e um alargamento das bandas observadas nos espectros Raman. Além disso, há uma tendência geral de ocorrência de *downshift* (desvio das bandas para menores números de onda), o que é relacionado ao aumento do comprimento das ligações químicas (distâncias interatômicas) e, conseqüentemente, ao enfraquecimento destas ligações e o aumento da desordem na estrutura do material (tendência a amorfização) [15, 71, 110]. Além do mais, com a elevação da temperatura, o número de moléculas que geram espalhamento Raman-Stokes diminui e isto implica em redução da intensidade obtida para as bandas a partir do espalhamento Stokes [13, 17, 31, 110].

É notório o surgimento da banda M7 em 205 cm^{-1} a partir de 413 K. O surgimento de uma banda na região dos modos de rede, como discutido no subitem 4.4.1, é indicativo de mudança na configuração das ligações intermoleculares existentes na rede cristalina do material [80, 88].

Contudo, a banda M7 é sutil em termos de intensidade e largura, e, portanto, é preciso cautela ao afirmar a ocorrência de transição de fase estrutural apenas com a análise da evolução dos espectros Raman para a região R1($50\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) em função da temperatura. Pode-se realçar a existência de uma banda com aspecto similar a M7, em 201 cm^{-1} , no espectro Raman da α -glicina (Figura 31a, subitem 4.4.1); isto pode indicar um rearranjo da molécula de glicina no cristal MG ou a existência de ambas as fases na iminência do processo de fusão do cristal MG. Tal hipótese é reforçada pelos resultados das análises térmicas TG-DTA do item 4.5. As curvas TG-DTA para glicina (Figura 37a, item 4.5) indicam início de processo de decomposição deste aminoácido por volta de 512 K ($T_{\text{onset}} = 512,33\text{ K}$), e as curvas TG-DTA para MG (Figura 38a, item 4.5), sugerem a ocorrência de processo de fusão e/ou decomposição de MG em torno de 415 K e decomposição do material em 439 K, possivelmente seguida da sublimação da glicina em 499 K, segundo a literatura científica sobre MG [8, 109]. Dessa forma, pode-se sugerir a hipótese de que a molécula de glicina está sofrendo um rearranjo na rede cristalina de MG na iminência do processo de fusão deste material, resultando em posterior sublimação das moléculas de glicina em aproximadamente 499 K. Além disso, não é possível afirmar a ocorrência de transição de fase estrutural para o cristal MG, apenas mudanças sutis na rede cristalina na iminência do processo de fusão.

Como mostrado adiante, modificações nos espectros associados aos modos internos para MG também ocorrem, principalmente, a partir da temperatura de 413 K e indicam o surgimento de bandas devido, sobretudo, à glicina. Será mostrado posteriormente, que uma banda referente, possivelmente, ao ácido maleico no cristal MG permanece até a temperatura de 418 K sem perda de intensidade significativa. Este último comportamento indica que o ácido maleico aparentemente continua na estrutura do MG, no experimento de espalhamento Raman, até esta temperatura.

Para a temperatura de 438 K (espectro Raman em vermelho na Figura 39 (a)), o perfil do espectro permanece análogo àquele em 418 K, apresentando-se mais alargado e com menor intensidade. A medida em espectroscopia Raman no retorno à temperatura ambiente (298 K) não foi exibida, pois, o processo de decomposição da amostra não permitiu a confirmação de incidência do laser sobre a mesma e a ausência de bandas no espectro pode estar relacionada à incidência da luz sobre o porta amostra de vidro que indicaria a obtenção de um espectro Raman típico de materiais amorfos, mas, possivelmente sem relação com a amostra de MG. Ao longo dos itens posteriores serão gradativamente acrescentadas as devidas discussões, de modo a complementar e corroborar com as hipóteses expostas acima.

4.6.2 *Região espectral R2(250-850 cm⁻¹)*

A região R2(250-850 cm⁻¹) contém bandas cujos modos de vibração são relacionados ao esqueleto da molécula e aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos de vibração [26, 68, 75, 88]. A Figura 40a mostra o Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R2(250-850 cm⁻¹) e a Figura 40b o comportamento dos números de onda em função da temperatura para as bandas evidenciadas nessa região espectral. A Tabela 8 exibe os coeficientes de ajustes lineares (α), o intervalo de temperatura de visualização das bandas, bem como, a tentativa de atribuição dos modos de vibração relativos às bandas evidenciadas na região espectral R2(250-850 cm⁻¹).

A partir da Tabela 8 e da Figura 40b nota-se que, entre as bandas M8 a M17, a maioria sofre *downshift*, somente as bandas M12 atribuída ao *rocking* do COO⁻ ($r(\text{COO}^-)$) ou a torção do NH₃⁺ ($\tau(\text{NH}_3^+)$) [6, 8, 101] e a banda M16 relativa ao *bending* do COO⁻ ($\delta(\text{COO}^-)$) [12] aparentam sofrer desvios para maiores números de onda (*upshift*).

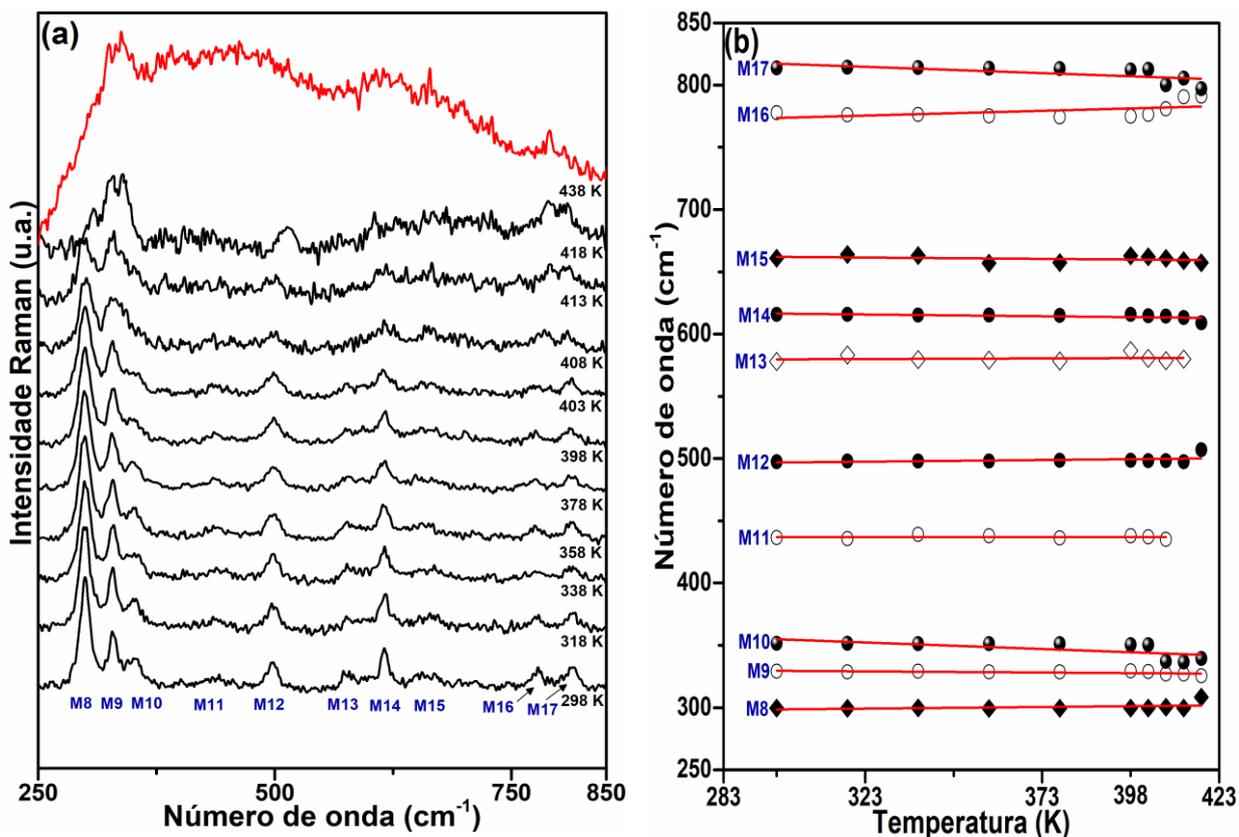


Figura 40 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R2(250-850 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R2(250-850 cm^{-1}).

Tabela 8 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(250-850 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M8	$\delta(\text{NCC})$ [102]	299	297,891	0,026	298-418
M9	$\delta(\text{esqueleto})$ [98]	329	330,036	-0,018	298-418
M10	$\delta(\text{esqueleto})$ [12]	351	357,568	-0,105	298-418
M11	$\delta(\text{esqueleto})$ [12]	436	437,106	-0,001	298-408
M12	$r(\text{COO}^-)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)$ [6, 8, 101]	497	496,171	0,027	298-418
M13	$\omega(\text{COO}^-)$ [6, 8, 100]	577	579,460	-0,010	298-413
M14	$\omega(\text{COO}^-)$ [6, 8, 100]	615	617,168	-0,028	298-418
M15	$\delta(\text{COO}^-)$ [95]	660	662,536	-0,021	298-418
M16	$\delta(\text{COO}^-)$ [12]	777	771,665	0,077	298-418
M17	$s(\text{CO}_2)$ [104]	813	819,721	-0,102	298-418

É perceptível na Figura 40 (a e b), um processo de alargamento e fusão das bandas M8 a M10, assim como de M16 e M17 entre as temperaturas de 408 e 413 K. No entanto, quando 418 K é atingido as três bandas tornam-se distinguíveis e também é observado uma inversão

de intensidade entre as mesmas. O fenômeno de perda de intensidade, alargamento, desvio para menores números de onda e fusão de bandas, é comum quando obtêm-se espectros Raman em função da elevação da temperatura devido ao processo de fusão e amorfização dos materiais [13, 110]. As bandas M11 e M13, referentes respectivamente ao *bending* do esqueleto (δ (esqueleto)) [12] e ao *wagging* do COO^- ($\omega(\text{COO}^-)$) [6, 8, 100], desaparecem respectivamente em 408 K e 413 K. O desaparecimento destas bandas pode estar associado à redução da intensidade das bandas com a elevação da temperatura, fenômeno citado em um artigo referente à medida em espectroscopia Raman para L-valina [13], ou também pode ser relacionado às mudanças na conformação molecular, já que os modos de vibração relativos aos grupos funcionais NH_3^+ e COO^- são, geralmente, bastante sensíveis a mudanças conformacionais [11, 17, 20].

Na Figura 40a pode-se observar que o espectro Raman em vermelho (referente à temperatura de 438 K) indica a ocorrência de amorfização do cristal MG devido à ausência de bandas no espectro Raman nesta temperatura.

4.6.3 *Região espectral R3(850-1850 cm^{-1})*

A região espectral R3(850-1850 cm^{-1}) apresenta bandas em que os modos de vibração são relativos aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos [26, 68, 75, 88]. A evolução do espectro Raman em função da temperatura para esta região é exposta na Figura 41a, enquanto que o comportamento dos números de onda associados às bandas observadas com o processo de incremento da temperatura é visualizado na Figura 41b. A Tabela 9 apresenta a atribuição dos modos Raman, além dos valores do coeficiente α e a faixa de temperatura em que as bandas dessa região foram observadas.

A partir da Figura 41(a e b), nota-se que as bandas M18, M19, M23, M24 e M29 desapareceram acima da temperatura de 413 K, enquanto que a banda M20 desaparece ou sofre um *downshift* acentuado dando origem à banda M20.1. Essas bandas foram atribuídas, de acordo com a Tabela 9, a modos de vibração associados ao estiramento de grupos como o C-C e o COO^- e ao *rocking* do NH_3^+ . Em um estudo por Espectroscopia Raman em função da temperatura, para a L-alanina é reportado à importância dos modos de vibração associados ao NH_3^+ e COO^- , devido ao fato destes grupos funcionais serem os responsáveis pela interação intermolecular e, conseqüentemente, os modos de vibração inerentes a eles fornecerem informações sobre mudanças na conformação molecular [99].

As bandas M32 a M36, como indicado pela Figura 32a no subitem 4.4.1, estão localizadas no espectro Raman do maleato de glicina (cristal MG) na região espectral de 1500 a 1800 cm^{-1} e podem ser provenientes de vibração de grupos funcionais presentes na molécula de glicina e/ou na molécula de ácido maleico (NH_3^+ , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), o que ocasionaria a sobreposição de bandas relativas a modos internos de vibração destas moléculas. Isto está de acordo com a tentativa de atribuição dos modos de vibração, para estas bandas, exposta na Tabela 9.

As bandas M34 a M36 sofrem um processo de diminuição de suas larguras e aumento da intensidade, um comportamento característico, por exemplo, de medidas em espectroscopia Raman em função da diminuição da temperatura, e indica uma melhoria da simetria molecular gerada pelo maior ordenamento da estrutura das moléculas com a redução da temperatura. Tal comportamento indica a ocorrência de uma anomalia, que para estas bandas tem ligação direta com a unidade NH_3^+ envolvidas nas ligações de hidrogênio. É válido de nota que, especialmente estas bandas, sirvam como uma representação intrínseca da complexação. O que seria diferente no caso de um espectro da mistura física dos dois compostos, já que neste caso, todas as bandas, referentes aos dois compostos, apareceriam de modo distinguível no espectro. Além disso, o aumento de intensidade das bandas no espectro Raman, ocorre de modo similar em um estudo feito para o trans β -caroteno pelo processo de acoplamento elétron-fônon e pelo deslocamento dos elétrons π que conduz a sincronia e acoplamento das vibrações carbono – carbono [15].

Em 408 K, percebe-se na Figura 41 (a e b), o surgimento das bandas M32, M33 e M36, as quais, de acordo com a Tabela 9, são relacionadas à deformação simétrica e antissimétrica do NH_3^+ e ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$. Estes grupos funcionais estão presentes na molécula de glicina, logo, o surgimento e desaparecimento de bandas referentes a modos de vibração do NH_3^+ são indicativos de mudanças conformacionais associadas à molécula de glicina. Essa ideia, agregada ao fato de que as bandas M26, M27, M31 e M34 a M36 sofrem aumento da intensidade e diminuição da largura, corroboram com a hipótese de que as mudanças conformacionais são mais significativas para as moléculas de glicina e são associadas ao aumento da atividade Raman, inerente a modos de vibração de grupos funcionais, tais como, o NH_3^+ . Isto está de acordo com o que foi exposto no subitem 4.6.1 que associava o surgimento da banda M7 em 205 cm^{-1} em 413 K (Figura 39 (a e b)) com algum rearranjo conformacional, vinculado à molécula de glicina, ou a existência de ambas as fases (Alguma conformação da glicina e MG) na iminência da fusão. A hipótese de alguma

conformação da glicina é pautada no fato de que alguns polimorfos da glicina (α , β e γ , por exemplo) apresentam bandas próximas a 200 cm^{-1} [111], isto não permite afirmar qual conformação da glicina ocorreria a partir de 413 K. É interessante salientar que mudanças significativas em bandas presentes na região dos modos internos sugerem modificações na conformação molecular.

A Tabela 9 indica que a maioria das bandas sofreram *downshift* devido ao valor de α negativo, contudo, as bandas M25 a M28, M30, M31, M34 e M36 sofreram *upshift* evidenciado pelo valor de α positivo.

O aspecto regular das bandas presentes na região espectral R3($850\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) para o cristal MG (Figura 41a), ou seja, as bandas com largura, número de onda e intensidade semelhante até à temperatura de 398 K, concorda com os resultados das análises térmicas TG-DTA (Figura 38a, item 4.5) que sugere boa estabilidade térmica até 397 K para o cristal MG. Além disso, pode-se verificar que o espectro Raman em 438 K (espectro em vermelho) sugere que ocorreu uma amorfização do material.

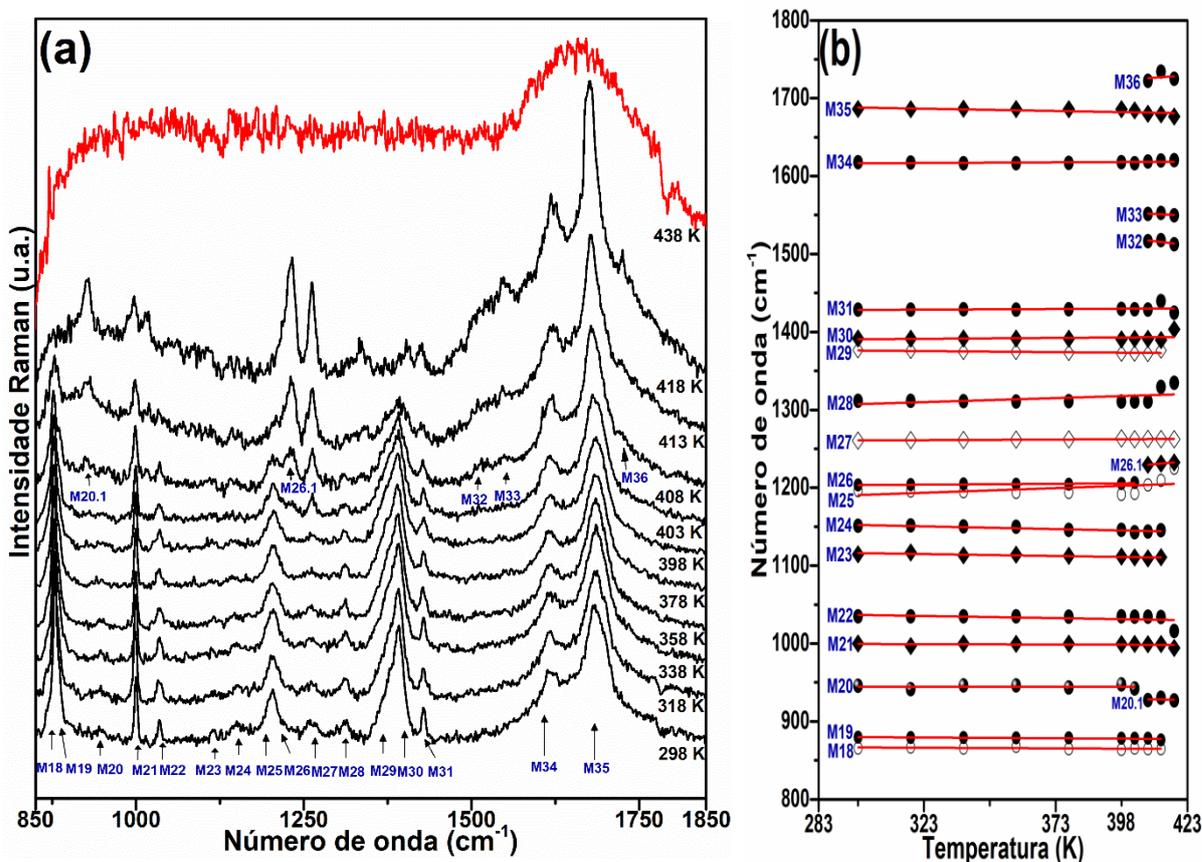


Figura 41 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R3($850\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R3($850\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$).

Tabela 9 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(850-1850 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M18	$\nu(\text{C-C})$ [107]	865	867,062	-0,016	298-413
M19	$\nu(\text{C-C})$ [4, 12, 13]	879	880,386	-0,019	298-413
M20	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	945	944,643	-0,001	298-403
M20.1	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	927	932,865	-0,033	408-418
M21	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	999	999,673	-0,009	298-418
M22	$\nu(\text{CN})$ [12, 13, 101]	1034	1038,184	-0,055	298-418
M23	$r(\text{NH}_3^+)$ [20]	1114	1117,346	-0,050	298-413
M24	$r(\text{NH}_3^+)$ [13]	1151	1153,957	-0,071	298-413
M25	$r(\text{NH}_3^+)$ [13]	1195	1187,654	0,119	298-418
M26	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ [102]	1203	1202,847	0,022	298-403
M26.1	$\nu(\text{C-OH})$ ou $\delta(\text{CH})$ [102, 105]	1229	1189,080	0,299	408-418
M27	$\nu(\text{C-OH})$ ou $\nu(\text{OH})$ [106]	1261	1260,286	0,016	298-418
M28	$\omega(\text{CH}_2)$ [20, 101, 102, 105]	1311	1304,666	0,104	298-418
M29	$\nu_s(\text{COO}^-)$ [105]	1377	1376,744	-0,027	298-413
M30	$\delta_s(\text{COO}^-)$ [107]	1392	1389,962	0,024	298-418
M31	$\nu(\text{CO})$ ou $\delta(\text{OH})$ [50, 98, 108]	1428	1427,818	0,016	298-418
M32	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$ [53, 97, 106]	1516	1571,610	-0,401	408-418
M33	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ [97, 105]	1551	1572,735	-0,156	408-418
M34	$\delta(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C=C})$ [102]	1618	1616,008	0,017	298-418
M35	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C=O})$ [4, 6, 101]	1686	1689,508	-0,059	298-418
M36	$\nu(\text{C=O})$ [98, 102, 105, 112]	1722	1694,486	0,232	408-418

4.6.4 Região espectral R4(2900-3450 cm^{-1})

A região espectral R4(2900-3450 cm^{-1}) insere-se no intervalo espectral referente aos modos internos de vibração, em que se encontram os modos de vibração relativos aos grupos funcionais que compõe a estrutura interna da molécula [99]. Esta região apresenta bandas relativas, principalmente, aos modos de vibração relacionados ao estiramento dos grupos OH, CH, CH_2 , NH_3^+ e NH [11, 70, 98, 102]. A evolução do espectro Raman em função da temperatura para esta região é exibida na Figura 42a, o comportamento dos números de onda referentes às bandas observadas com o processo de incremento da temperatura é visualizado

na Figura 42b. A Tabela 10 apresenta o valor do coeficiente α , a atribuição dos modos Raman e a faixa de temperatura em que as bandas da região R4(2900-3450 cm^{-1}) foram observadas.

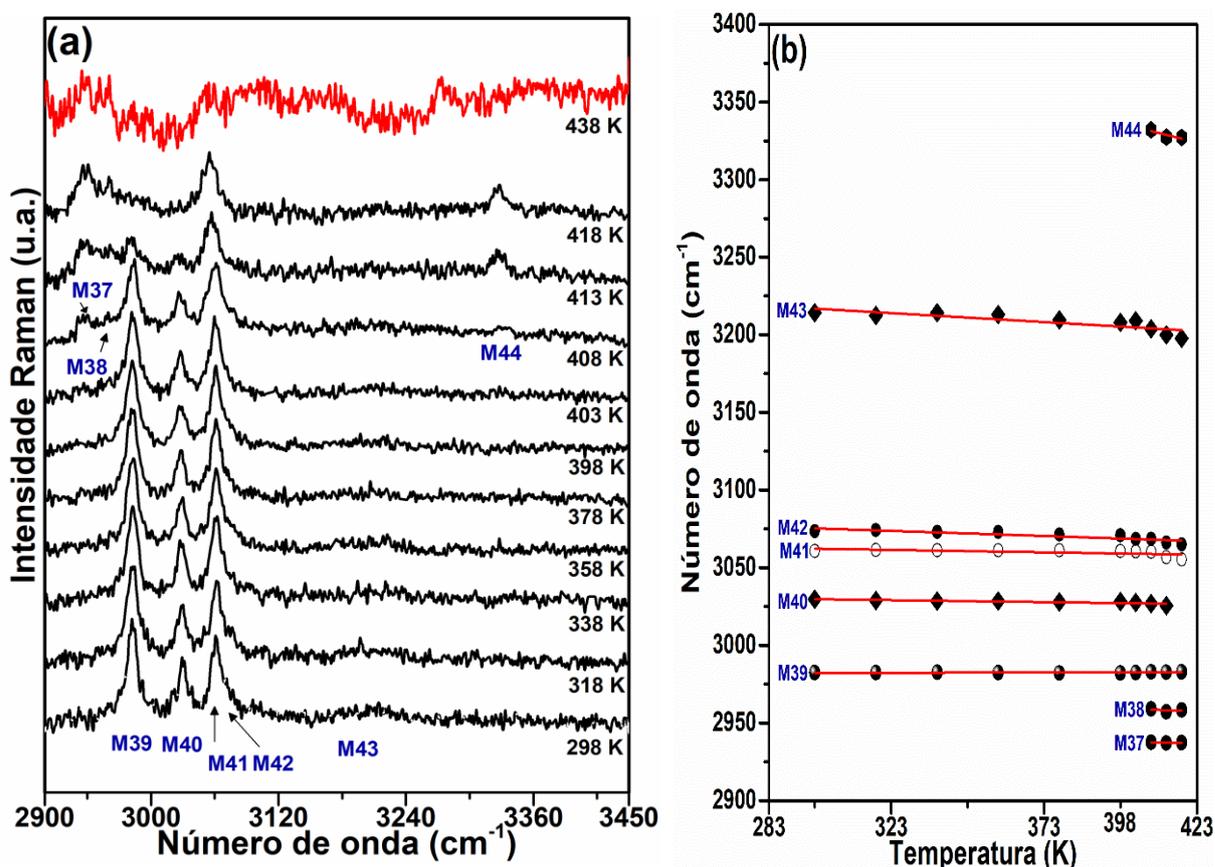


Figura 42 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R4(2900-3450 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R4(2900-3450 cm^{-1}).

Tabela 10 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(2900-3450 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M37	$\nu(\text{CH})$ [12, 13]	2937	2939,257	-0,014	408-418
M38	$\nu(\text{CH})$ [13, 105, 112, 113]	2959	2966,699	-0,061	408-418
M39	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	2982	2982,243	0,002	298-418
M40	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3029	3030,399	-0,025	298-413
M41	$\nu(\text{CH})$ [105]	3061	3063,007	-0,031	298-418
M42	$\nu(\text{N} - \text{H} \cdots \text{O})$ [100, 102]	3073	3077,027	-0,066	298-418
M43	$\nu(\text{NH}) \text{NH}_3^+$ [106, 107]	3214	3219,800	-0,116	298-418
M44	Vibrações do NH [106]	3332	3397,219	-0,489	408-418

Pela análise da Figura 42a, percebe-se que o espectro Raman para região R4(2900-3450 cm^{-1}) apresenta as bandas M37 a M44. Destas bandas, de acordo com a Figura 32b (subitem 4.4.1), somente a banda M41 em 3062 cm^{-1} aparece tanto no espectro Raman do ácido maleico quanto no espectro do maleato de glicina (cristal MG), as demais bandas dessa região estão presentes no espectro Raman relativo à molécula de glicina, com exceção do ombro M42 que, aparentemente, não aparece no espectro Raman dos compostos de partida. Além da banda M41, em 3061 cm^{-1} , aparecer com número de onda, intensidade, largura e formato similar no espectro Raman do ácido maleico (Figura 32b, subitem 4.4.1), um artigo publicado referente à medida Raman realizada para o maleato de L-histidina, também apresenta uma banda semelhante, em 3061 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao estiramento do CH ($\nu(\text{CH})$ [105]) do ânion maleato [105]. A permanência da banda M41 até à temperatura de 418 K sugere que o ácido maleico ainda não sofreu mudanças devido à decomposição ou até mesmo fusão do cristal MG até que se atinja tal temperatura. A permanência desta banda assegura as conformações moleculares sugeridas nos subitens 4.6.1 a 4.6.3 antes da fusão-decomposição do material. A fusão ou decomposição do material, provavelmente, seria acompanhada de diminuição de intensidade de todas as bandas do espectro. O que não é observado antes de 418 K.

Observando a Figura 42 (a e b) e a Tabela 10, nota-se a perda de intensidade progressiva da banda M40 até 408 K e seu aparente desaparecimento, em 413 K, e o surgimento das bandas M37, M38 e M44, em 408 K, as quais aumentam de intensidade até 418 K. Essas bandas são relacionadas, conforme mencionado anteriormente neste subitem, a modos de vibração que, possivelmente, referem-se à vibração de grupos funcionais da molécula de glicina em sua forma catiônica, tais como, CH, CH₂, NH e NH₃⁺ (Figura 4b, item 2.2). O surgimento e desaparecimento de bandas associadas ao estiramento do CH e do CH₂ (M37 a M40), assim como, o aparecimento de bandas relativas às vibrações do NH (M44), são possíveis indícios de mudanças na conformação molecular, tendo em vista que alterações nas bandas associadas a vibrações do CH, CH₂ e NH são indicativos de mudanças conformacionais [11, 17, 20]. Logo, partindo da ideia que estes modos internos de vibração foram atribuídos a grupos atômicos da molécula de glicina, isso reforça a hipótese de que as mudanças conformacionais ocorrem principalmente atreladas à molécula de glicina, concordando com o que foi discutido para as outras regiões espectrais (subitens 6.4.1 a 6.4.3).

A partir da análise da Tabela 10, nota-se que a banda M42, relativa ao estiramento da ligação NH●●●O ($\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$) [100, 102], sofre *downshift* ($\alpha = -0,066 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) e,

portanto, provavelmente está ocorrendo o aumento do comprimento dessa ligação (aumento das distâncias interatômicas) e, conseqüentemente, o enfraquecimento da mesma, o que pode significar que o processo de aquecimento está ocasionando a dilatação do material e aumentando a desordem na estrutura cristalina [15, 71, 110].

Por meio da discussão do comportamento espectroscópico de MG, é provável que, devido às mudanças conformacionais ocorrerem tão próximas ao primeiro evento de fusão-decomposição, não tenha sido possível distinguir separadamente esta transição nas medidas de análise térmica. No entanto, há um trabalho sobre um estudo comparativo entre o Dihidrogenofosfato de potássio (KDP) e o KDP dopado com 1% de níquel (KDP:Ni) [79, 114], por espectroscopia Raman em função do aumento da temperatura, onde uma serie de transições evidenciadas por espectroscopia Raman, ocorrem em ambos os cristais. As transições acontecem a cerca de 30 K abaixo da temperatura de fusão-decomposição dos materiais, no entanto, nenhum evento foi observado pelas medidas de análise térmica. A partir deste resultado, é possível que as modificações observadas por espectroscopia Raman não sejam “percebidas” pela análise térmica. No entanto, ressalta-se que, no caso do cristal de MG, a ocorrência das conformações acontecem muito próximo à fusão-decomposição. Devido a isso, utilizamos uma taxa de aquecimento de 5K/min. e mesmo assim o evento não foi observado.

4.7 Caracterização estrutural de MG por Difração de raios X a altas temperaturas (entre 299 e 423 K)

Com o intuito de averiguar a ocorrência das modificações na conformação molecular do cristal MG, que aconteceram acima de 398 K, e foram mais perceptíveis a partir de 408 K, na caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman em função da temperatura (item 4.6), este item aborda a caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) em função do aumento da temperatura (de 299 a 423 K), de acordo com os procedimentos experimentais descritos no subitem 3.2.2. A Figura 43 exhibe o padrão de difração de raios X de MG no intervalo de temperatura de 299 a 423 K.

Observa-se que os picos apresentam perfis similares de intensidade e largura até aproximadamente 403 K e sofrem sutis deslocamentos para ângulos menores, os quais indicam que houve aumento da distância interplanar. Isto sugere um acréscimo no comprimento das ligações químicas intermoleculares (ligações de hidrogênio) e, conseqüentemente, o enfraquecimento dessas ligações e a dilatação do material. Em um

estudo de difração de raios X a altas temperaturas (de 298 a 973 K), para o óxido de zinco, reporta-se que os parâmetros de rede são dependentes da temperatura e um incremento de temperatura, geralmente, conduz ao aumento dos parâmetros de rede [115]. Este fenômeno de dilatação térmica e enfraquecimento das ligações estão de acordo com os resultados de espectroscopia Raman em função do incremento da temperatura (de 298 a 438 K), discutido no item 4.6, o qual sugere a ocorrência de *downshift* para a maioria das bandas, principalmente para as bandas M1 a M7 na região dos modos de rede (subitem 4.6.1). Contudo, os valores do coeficiente α foram de -0,014 até -0,315 cm^{-1}/K , o que indica uma dilatação sutil na rede cristalina e está de acordo com o resultado de DRX em função do incremento da temperatura para MG. A Tabela 11 mostra os valores dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o incremento da temperatura, assim como, o coeficiente de dilatação térmica (α) para cada direção ($\alpha_{[100]}$ para a, $\alpha_{[010]}$ para b, $\alpha_{[001]}$ para c e α_V para o volume) e o desvio padrão (σ) destes valores, os quais indicam a ocorrência de uma dilatação térmica anisotrópica, já que o coeficiente de dilatação possui valor diferente para cada direção. Os parâmetros estatísticos dos difratogramas analisados estiveram dentro dos valores aceitáveis (descrito no item 2.4).

Os picos assinalados com * e #, com ângulo de difração (2θ) de aproximadamente $24,04^\circ$ e $26,88^\circ$ respectivamente, representam os planos cristalográficos $(31\bar{3})$ e $(31\bar{4})$. A partir de 408 K o pico assinalado por # aumenta sua intensidade em comparação ao pico destacado com * e, como os picos de intensidade estão relacionados a um conjunto de planos cristalográficos em que a condição de difração de Bragg é satisfeita [32], essa inversão de intensidade relativa dos picos * e # referentes aos planos $(31\bar{3})$ e $(31\bar{4})$ pode indicar a ocorrência de ajustes na conformação das moléculas do cristal MG, isto, afim de que o plano $(31\bar{4})$ passe a influir mais em termos de intensidade de radiação difratada, sendo que, em 413 K, o pico # apresenta intensidade relativa semelhante ao * e, acima de 413 K, passa a exibir intensidade maior. Este indicativo de mudanças na conformação molecular acima de 408 K está de acordo com os resultados de espectroscopia Raman em função do incremento da temperatura (item 4.6), o qual relaciona mudanças no espectro Raman, tais como, diminuição ou aumento de intensidade, surgimento e desaparecimento de bandas, acima de 408 K, a mudanças conformacionais, já que as bandas nas quais as modificações foram mais perceptíveis, relacionam-se a modos de vibração dos grupos NH_3^+ e COO^- e isso é um indicativo de mudanças na conformação das moléculas [99].

Acima de 418 K, inicia-se um processo de perda de intensidade dos picos, mudança na curvatura da linha de base e desaparecimento de picos, isto evidencia que, entre 418 e 423 K, o processo de fusão e/ou decomposição do cristal MG é iniciado e ocasiona a amorfização do material, o que corrobora com os resultados de análise térmica TG-DTA (item 4.5) que indica a fusão e/ou decomposição do cristal MG em 415 K (T_{peak}). Fenômeno semelhante é reportado num estudo de caracterização estrutural por difração de raios X em função do incremento da temperatura para diuranato de amônio; nesse estudo, reporta-se o desaparecimento de picos, a queda de intensidade e alargamento dos picos, assim como, a mudança na curvatura da linha de base dos difratogramas entre 150 e 500 °C (423 e 773 K) e associa este processo à amorfização do material [116]. O pico em 42,88°, provavelmente, pertence ao porta - amostra metálico.

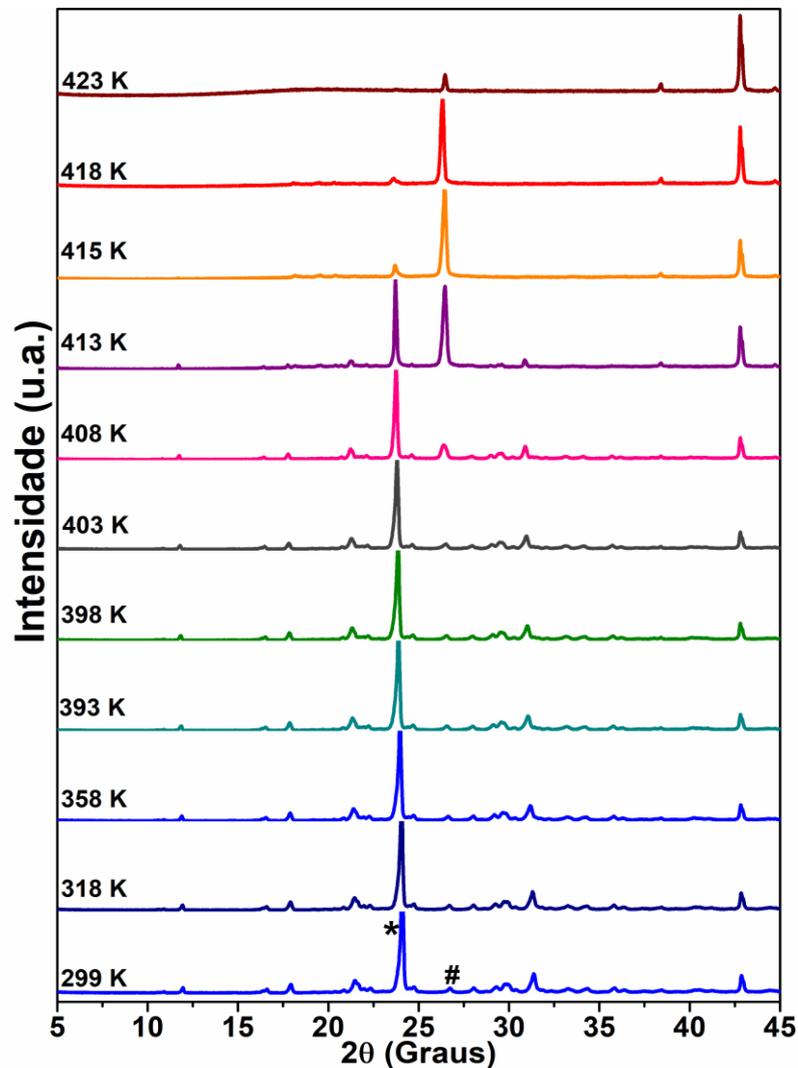


Figura 43 – Padrões de difração de raios X de MG no intervalo de temperatura de 299 a 423 K.

Tabela 11 – Parâmetros de rede em função da temperatura e coeficientes de dilatação térmica.

Temperatura (K)	Parâmetro de rede			Volume da célula (V(Å ³))
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
298	17,881	5,654	17,550	1621,694
318	17,707	5,661	17,336	1607,133
358	17,924	5,670	17,411	1629,632
393	18,036	5,697	17,488	1652,873
398	18,173	5,735	17,617	1688,284
403	18,061	5,701	17,510	1657,952
$(\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT})$	$\alpha_{[100]} = 1,707 \times 10^{-4}/K$ ($\sigma = 0,556 \times 10^{-4}/K$)	$\alpha_{[010]} = 1,056 \times 10^{-4}/K$ ($\sigma = 0,298 \times 10^{-4}/K$)	$\alpha_{[001]} = 0,49 \times 10^{-4}/K$ ($\sigma = 0,490 \times 10^{-4}/K$)	$\alpha_V = 3,720 \times 10^{-4}/K$ ($\sigma = 0,102 \times 10^{-4}/K$)

4.8 Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman a baixas temperaturas (entre 300 e 8 K)

Segundo os procedimentos experimentais descritos no subitem 3.3.3, a medida em espectroscopia Raman em função da redução da temperatura (de 300 a 8 K) foi realizada com 4 acumulações de 45 segundos para cada região espectral. Foram analisadas seis regiões espectrais: a primeira região espectral entre 30 e 250 cm⁻¹ designada como R1(30-250 cm⁻¹); a segunda região de 250 a 600 cm⁻¹, chamada de R2(250-600 cm⁻¹); a terceira região espectral no intervalo de 600 a 1100 cm⁻¹ denominada R3(600-1100 cm⁻¹); a quarta região entre 1140 a 1475 cm⁻¹ intitulada de R4(1140-1475 cm⁻¹); a quinta região de 1650 a 1800 cm⁻¹ nomeada de R5(1650-1800 cm⁻¹) e a sexta região espectral entre 2950 e 3150 cm⁻¹ chamada R6(2950-3150 cm⁻¹).

4.8.1 Região espectral R1(30-250 cm⁻¹)

A região espectral R1(30-250 cm⁻¹) localiza-se no intervalo de número de onda relativo aos modos de rede ou modos externos de vibração [71]. A Figura 44a mostra a evolução dos espectros Raman em função do aumento da temperatura para R1(30-250 cm⁻¹) e a Figura 44b exhibe o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com a diminuição da temperatura. A Tabela 12 apresenta o valor do coeficiente α , a atribuição dos modos Raman e a faixa de temperatura em que as bandas da região R1(30-250 cm⁻¹) foram observadas, o princípio de cálculo e as variáveis do ajuste

linear são as mesmas utilizadas para a medida em espectroscopia Raman a altas temperaturas (item 4.6).

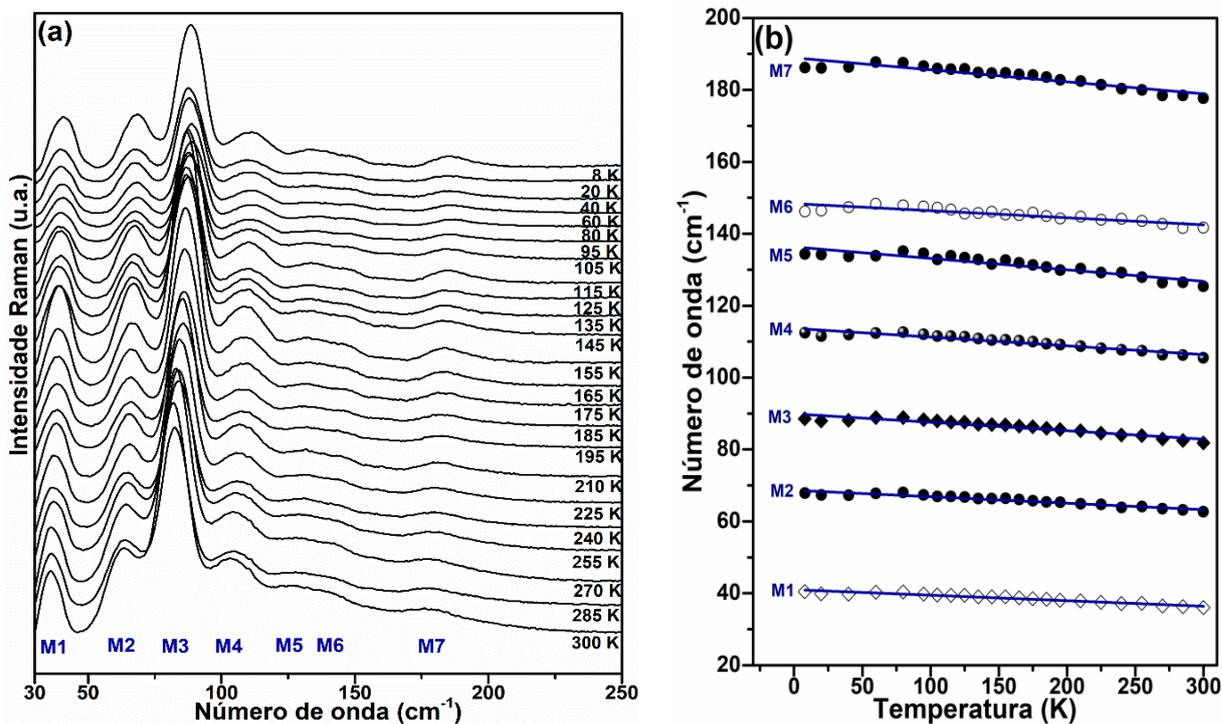


Figura 44 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R1(30-250 cm⁻¹). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R1(30-250 cm⁻¹).

Tabela 12 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(30-250 cm⁻¹).

Banda	Atribuição	ω (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹ /K)	Faixa de Temperatura (K)
M1	Modo de rede	36	40.99761	-0,015	300-8
M2	Modo de rede	63	68.65605	-0,018	300-8
M3	Modo de rede	82	89.90742	-0,024	300-8
M4	Modo de rede	105	113.69535	-0,024	300-8
M5	Modo de rede	125	136.33045	-0,032	300-8
M6	Modo de rede	141	148.38621	-0,020	300-8
M7	Modo de Rede ou $\omega(\text{CCN}), \tau(\text{CCN})$ [100]	178	188.932	-0,033	300-8

A partir da análise da Figura 44 (a e b), percebe-se que não há desaparecimento ou surgimento de bandas na região dos modos de rede (R1(30-250 cm⁻¹)) entre 300 e 8 K. As bandas M1 a M7 sofrem apenas *upshift* e um aumento de intensidade. Geralmente, em medidas de espectroscopia Raman em função da redução da temperatura observa-se um

incremento de intensidade das bandas acompanhado de estreitamento das mesmas, isto pode estar associado a uma melhora de simetria causada por mudanças conformacionais [11, 15], ou relacionado ao aumento da atividade Raman devido a um maior número de moléculas em um estado fundamental de energia, gerado pelo processo de resfriamento, que aumenta a ocorrência de espalhamento Raman-Stokes e diminui a incidência das *hot bands* (produzidas por espalhamento Raman anti-Stokes) [31, 67].

Devido a não ocorrência de mudanças significativas com as bandas presentes na região R1(30-250 cm^{-1}), tais como, o desaparecimento ou surgimento de bandas na região dos modos de rede (Figura 44 (a e b)), pode-se dizer que o cristal MG não sofre transição de fase estrutural com o processo de redução da temperatura de 300 para 8 K, mas, um fortalecimento das ligações de hidrogênio é verificado, pois, todas as bandas dessa região sofreram *upshift*.

O composto de partida α -glicina, também não sofre transição de fase estrutural no intervalo de temperatura entre 5 e 500 K [117]. É possível citar alguns cristais orgânicos que possuem a glicina como um dos compostos de partida e, também, não sofrem transição de fase sob a condição de resfriamento, entre eles: os cocristais de glicina com ácido ftálico e glicina com ácido DL- Tartárico, os quais apresentam boa estabilidade estrutural entre 300 e 100 K [16]. A estabilidade estrutural desses cocristais foi explicada pela baixa flexibilidade conformacional desses ácidos dicarboxílicos em condições de redução de temperatura. O ácido DL-tartárico apresenta maior rigidez sob resfriamento devido à estabilização do esqueleto de sua molécula, a qual é ocasionada pelas ligações de hidrogênio produzidas pelos grupos hidroxilas, enquanto que o ácido ftálico apresenta rigidez acentuada por causa das múltiplas interações existentes entre seus anéis aromáticos e as moléculas de glicina [16].

A hipótese que associa a maior rigidez às mudanças conformacionais, em condições de resfriamento, causada pela rede de ligações de hidrogênio através dos grupos hidroxilas e pela existência de anéis que interagem com a molécula de glicina, possivelmente, pode ser utilizada para explicar a ausência de transição de fase estrutural para o cristal MG, uma vez que o mesmo apresenta, como um de seus compostos de partida, o ácido maleico que é um ácido dicarboxílico com estrutura molecular pseudocíclica [1, 57, 90, 93].

4.8.2 Região espectral R2(250-600 cm^{-1})

A região R2(250-600 cm^{-1}) apresenta bandas que possuem modos de vibração relacionados ao esqueleto das moléculas e aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos de vibração [26, 68, 75, 88]. A Figura 45a mostra o Espectro Raman do cristal MG

em função da temperatura para região R2(250-600 cm^{-1}) e a Figura 45b exibe o comportamento dos números de onda em função da temperatura para as bandas evidenciadas nessa região espectral. A Tabela 13 expõe os coeficientes de ajustes lineares (α), o intervalo de temperatura de existência das bandas, assim como, a tentativa de atribuição dos modos de vibração relativos às bandas evidenciadas na região espectral R2(250-600 cm^{-1}).

A Figura 45 (a e b) mostra que as bandas M8 a M13 permanecem com perfil semelhante de largura, intensidade e número de onda na faixa de 300 a 8 K. Não foi percebido inversão de intensidade das bandas, a variação de intensidade seguiu um perfil uniforme para todas as bandas observadas nessa região. A Figura 45b revela um aspecto quase linearmente constante para evolução do número de onda associado às bandas M8 a M13 com a diminuição da temperatura. A Tabela 13 mostra que todas as bandas apresentam coeficiente α da ordem de 0,01 cm^{-1}/K , o que revela a estabilidade das ligações químicas e consequentemente reforça a hipótese de que o cristal MG apresenta boa estabilidade estrutural entre 300 e 8 K.

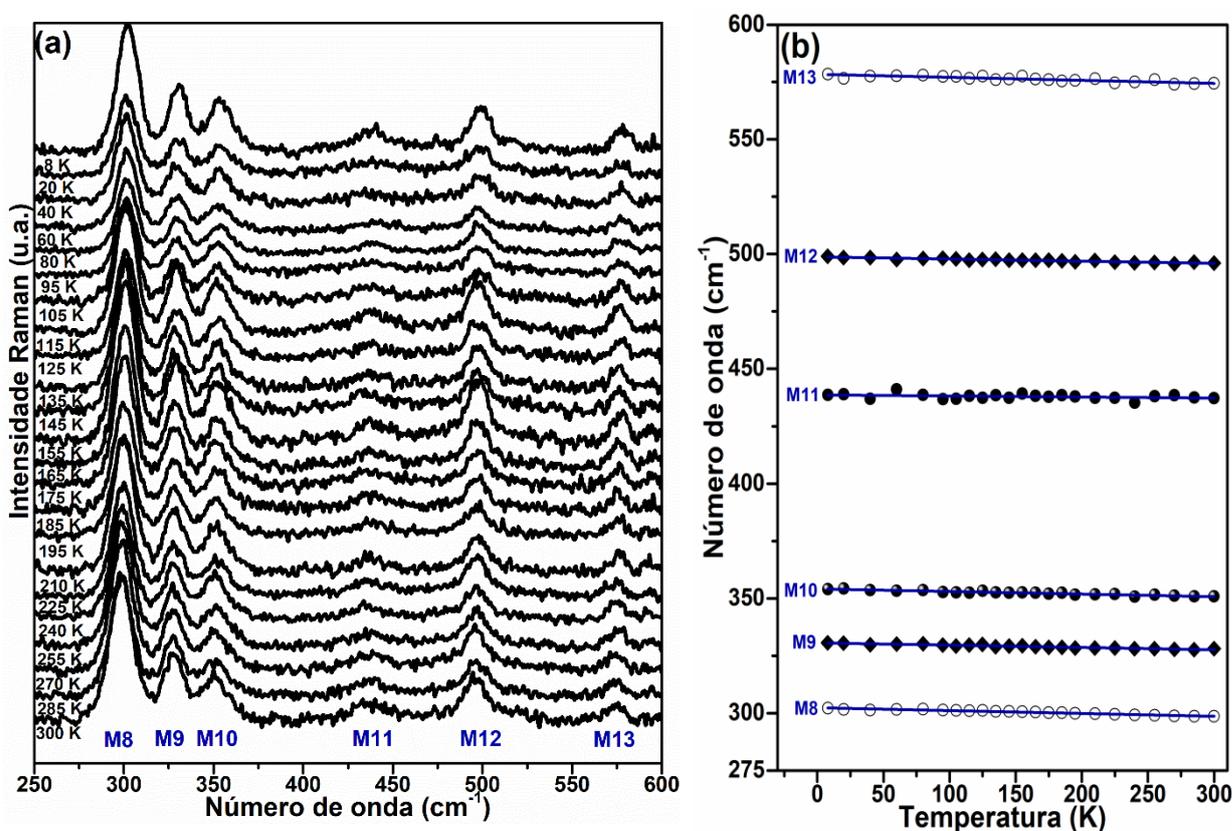


Figura 45 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R2(250-600 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R2(250-600 cm^{-1}).

Tabela 13 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(250-600 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M8	$\delta(\text{NCC})[102]$	299	302,350	-0,013	300-8
M9	$\delta(\text{esqueleto})[98]$	328	330,603	-0,010	300-8
M10	$\delta(\text{esqueleto})[12]$	351	354,143	-0,011	300-8
M11	$\delta(\text{esqueleto})[12]$	437	438,647	-0,005	300-8
M12	$r(\text{COO}^-)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)$ [6, 8, 101]	496	498,816	-0,010	300-8
M13	$\omega(\text{COO}^-)[6, 8, 100]$	574	578,340	-0,013	300-8

4.8.3 Região espectral R3(600-1100 cm^{-1})

A região espectral R3(600-1100 cm^{-1}) exibe bandas em que os modos de vibração referem-se aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos [26, 68, 75, 88]. A evolução do espectro Raman em função da temperatura para esta região é exposta na Figura 46a, enquanto que o comportamento dos números de onda associados às bandas observadas com o processo de diminuição da temperatura é visualizado na Figura 46b. A Tabela 14 apresenta a atribuição dos modos Raman, o valor do coeficiente α e a faixa de temperatura em que as bandas dessa região foram observadas. Percebe-se, ao observar a Figura 46 (a e b), que as bandas M14 a M22 permanecem com perfil de largura, número de onda e intensidade com variações bastante sutis entre 300 e 8 K. Em um estudo referente à caracterização vibracional da L-alanina por espectroscopia Raman a baixa temperatura (de 300 a 120 K), relatou-se que nenhuma transição de fase estrutural ocorreu, contudo, deformações cristalinas e efeitos anarmônicos entre as moléculas, associados a vibrações do NH_3^+ foram reportados e afirmou-se, também, que mudanças nas bandas associadas a modos de vibração do COO^- e NH_3^+ podem fornecer indicativos sobre a intensidade das forças intermoleculares e sobre alterações conformacionais [99].

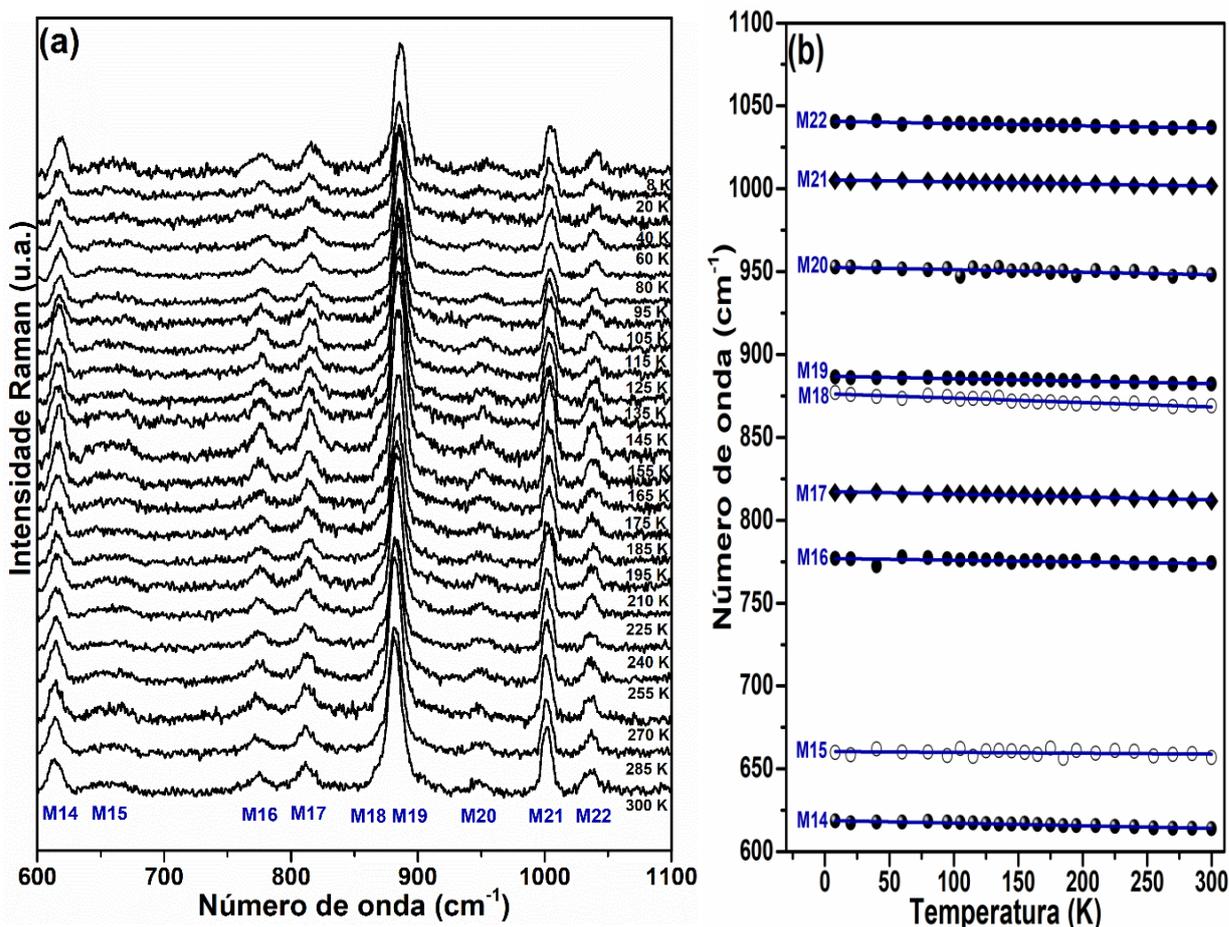


Figura 46 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R3(600-1100 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R3(600-1100 cm^{-1}).

Tabela 14 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(600-1100 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M14	$\omega(\text{COO}^-)$ [6, 8, 100]	615	618,895	-0,016	300-8
M15	$\delta(\text{COO}^-)$ [95]	657	660,492	-0,005	300-8
M16	$\delta(\text{COO}^-)$ [12]	774	776,969	-0,011	300-8
M17	$s(\text{CO}_2)$ [104]	812	817,444	-0,017	300-8
M18	$\nu(\text{C-C})$ [107]	868	876,317	-0,027	300-8
M19	$\nu(\text{C-C})$ [4, 12, 13]	882	886,925	-0,015	300-8
M20	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	948	952,658	-0,015	300-8
M21	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	1002	1005,384	-0,013	300-8
M22	$\nu(\text{CN})$ [12, 13, 101]	1037	1040,703	-0,014	300-8

A Tabela 14 mostra que o valor do coeficiente α para as bandas M14 a M16 atribuídas a modos de vibração de *wagging* ou deformação do COO^- apresenta magnitude muito baixa, da ordem de 0,01 cm^{-1}/K , o que indica pouca variação do número de onda (posição da banda)

em função da temperatura e possibilita inferir que o cristal MG apresenta boa estabilidade estrutural entre 300 e 8 K.

4.8.4 *Região espectral R4(1140-1475 cm⁻¹)*

A região espectral R4(1140-1475 cm⁻¹) contém bandas cujos modos de vibração são referentes aos grupos funcionais dentro da região dos modos internos [26, 68, 75, 88]. A evolução do espectro Raman em função da diminuição da temperatura é exposta na Figura 47a, enquanto que o comportamento dos números de onda associados às bandas observadas com o processo de redução da temperatura é visualizado na Figura 47b. A Tabela 15 apresenta a atribuição dos modos Raman, a faixa de temperatura e o valor do coeficiente α relativo às bandas dessa região. A Figura 47 (a e b) e a Tabela 15 sugerem que as bandas permanecem com perfil de largura e número de onda similar entre 300 e 8 K. Os valores do coeficiente de ajuste α apresentam magnitude baixa, a banda M24, por exemplo, possui $\alpha = 0,007 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ e foi atribuída ao *rocking* do NH_3^+ ($r(\text{NH}_3^+)$) [13], isto revela baixa variação do número de onda e alta estabilidade deste grupo com a redução da temperatura. O surgimento da banda M27 atribuída à deformação (*bending*) do CH ($\delta(\text{CH})$) [99, 105], pode estar associado a pequenas mudanças conformacionais intramoleculares, análogo ao que é reportado para L-cisteína em que resultados de espectroscopia Raman em função da pressão (entre 1 atm e 6,5 GPa), associam modificações nas bandas referentes a modos de vibração do CH e do SH a mudanças na conformação interna das moléculas [23].

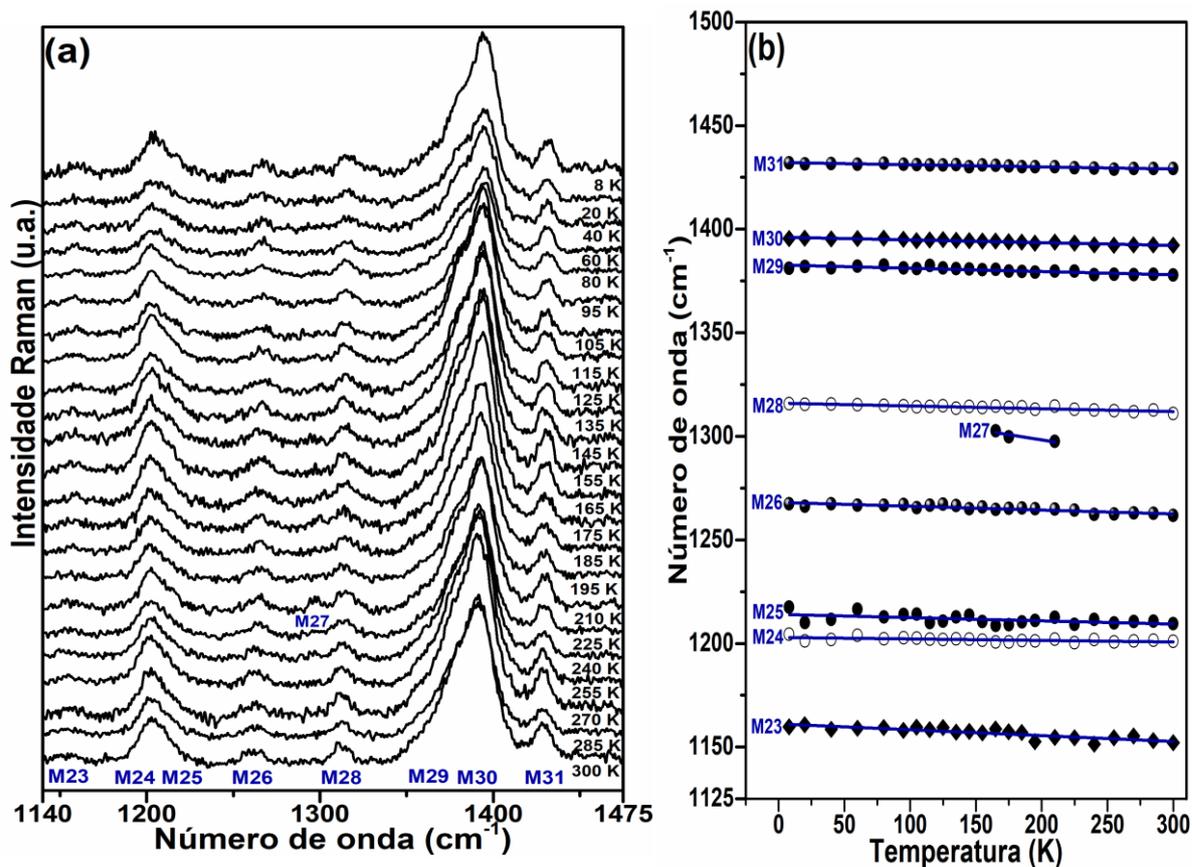


Figura 47 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R4(1140-1475 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R4(1140-1475 cm^{-1}).

Tabela 15 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(1140-1475 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M23	$r(\text{NH}_3^+)$ [13]	1152	1161,184	-0,028	300-8
M24	$r(\text{NH}_3^+)$ [13]	1201	1202,919	-0,007	300-8
M25	$\delta_{\text{as}}(\text{CH})$ [102]	1209	1214,043	-0,016	300-8
M26	$\nu(\text{C-OH})$ ou $\nu(\text{OH})$ [106]	1262	1268,126	-0,019	300-8
M27	$\delta(\text{CH})$ [99, 105]	1297	1318,532	-0,101	210-165
M28	$\omega(\text{CH}_2)$ [20, 101, 102, 105]	1311	1316,019	-0,014	300-8
M29	$\nu_s(\text{COO}^-)$ [105]	1377	1382,724	-0,016	300-8
M30	$\delta_s(\text{COO}^-)$ [107]	1392	1396,150	-0,013	300-8
M31	$\nu(\text{CO})$ ou $\delta(\text{OH})$ [50, 98, 108]	1429	1432,156	-0,010	300-8

Verifica-se, na Figura 47a que algumas bandas parecem mais alargadas, tais como a M25 e a M28, isto pode ser devido a efeitos anarmônicos, em que a energia de vibração e a

largura das bandas referentes aos modos normais de vibração tornam-se dependentes da temperatura e isto apresenta um importante papel na dinâmica da rede cristalina [10].

4.8.5 Região espectral R5(1650-1800 cm^{-1})

A região espectral R5(1650-1800 cm^{-1}) apresenta bandas em que os modos de vibração foram atribuídos ao estiramento do C=O ($\nu(\text{C}=\text{O})$) ou deformação do NH_3^+ ($\delta(\text{NH}_3^+)$). A Figura 48a mostra o espectro Raman do cristal MG em função da redução da temperatura para região R5(1650-1800 cm^{-1}) e a Figura 48b exibe o comportamento dos números de onda em função da temperatura para as bandas observadas nessa região espectral. A Tabela 16 expõe os coeficientes de ajustes lineares (α), o intervalo de temperatura de existência das bandas, assim como, a tentativa de atribuição dos modos de vibração relativos às bandas evidenciadas na região espectral R5(1650-1800 cm^{-1}).

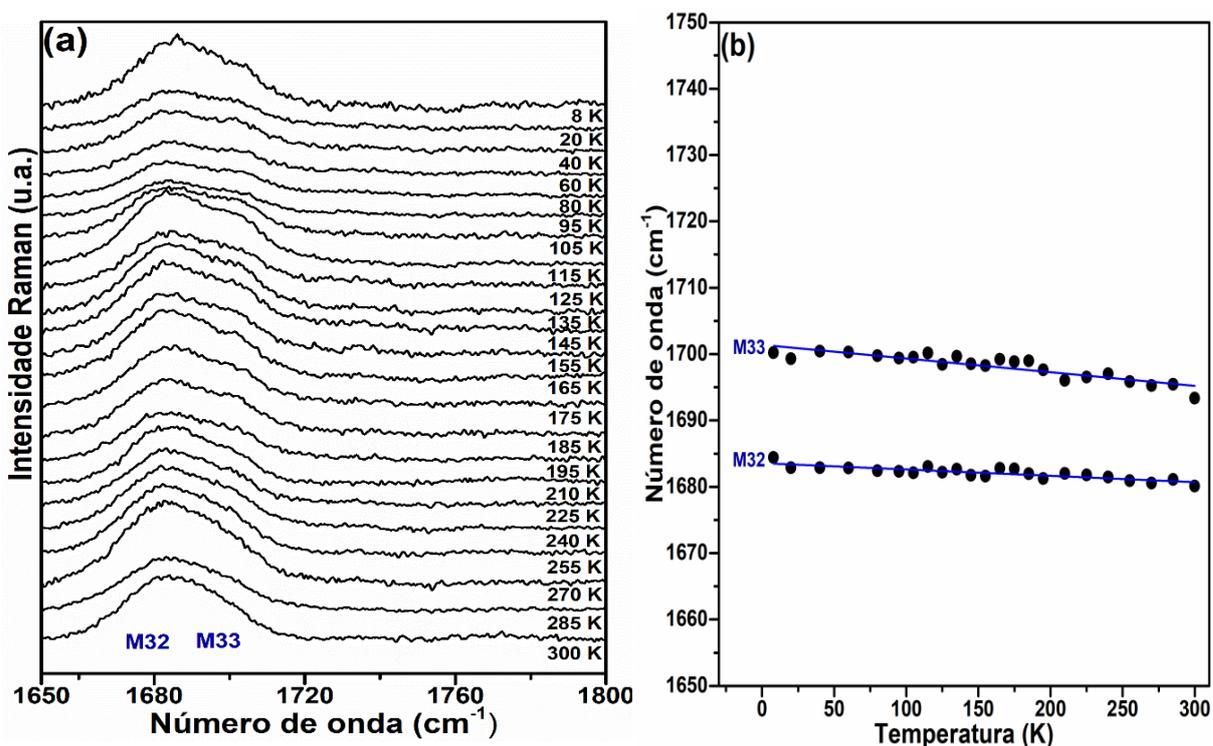


Figura 48 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R5(1650-1800 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R5(1650-1800 cm^{-1}).

Tabela 16 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R5(1650-1800 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M32	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C}=\text{O})$ [101, 105, 108]	1680	1683,562	-0,010	300-8
M33	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [98, 108, 112]	1693	1701,396	-0,021	300-8

A Figura 48 (a e b) e a Tabela 16 mostram que as bandas M32 e M33 sofrem *upshift* sendo que, a banda M33, apresenta um desvio para maiores número de onda mais evidente. Isto reforça novamente a hipótese que o cristal MG apresenta boa estabilidade estrutural com o processo de redução da temperatura de 300 para 8 K e que, o mesmo não sofre mudanças conformacionais significativas, uma vez que, o valor do coeficiente α para as bandas M32 e M33, atribuídas a modos de vibração do NH_3^+ e do $\text{C}=\text{O}$, apresenta magnitude inferior a 0,03 cm^{-1}/K e mudanças expressivas nas bandas cujos modos de vibração referem-se a esses grupos funcionais poderiam indicar uma maior capacidade de conformação molecular [11].

4.8.6 Região espectral R6(2950-3150 cm^{-1})

A região espectral R6(2950-3150 cm^{-1}) apresenta bandas relativas, principalmente, aos modos de vibração referentes ao estiramento dos grupos OH, CH, CH_2 , NH_3^+ e NH [11, 70, 98, 102]. A evolução do espectro Raman em função da diminuição da temperatura é exibida na Figura 49a. O comportamento dos números de onda relativos às bandas observadas com o processo de redução da temperatura é observado na Figura 49b. A Tabela 17 exhibe o valor do coeficiente α , a atribuição dos modos Raman e a faixa de temperatura em que as bandas da região R6(2950-3150 cm^{-1}) foram visualizadas.

A Figura 49 (a e b) e a Tabela 17 mostram que não há desaparecimento ou surgimento de bandas nessa região espectral; ocorrem sutis variações de intensidade, *upshift* das bandas M34 a M37, contudo, com baixo valor para o coeficiente α (inferior a 0,020 cm^{-1}/K) e isto reforça a hipótese de uma alta estabilidade estrutural do cristal MG no intervalo de temperatura de 300 a 8 K. O ombro M37 concernente ao estiramento da ligação N – H ●●● O ($\nu(\text{N} - \text{H} \bullet\bullet\bullet \text{O})$) [100, 102] apresenta coeficiente $\alpha = 0,006 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, esse valor muito reduzido sugere uma alta estabilidade estrutural do cristal MG no intervalo de temperatura analisado, tendo em vista que este modo é relacionado a uma ligação de hidrogênio. Além

disso, o aumento da largura das bandas M34 a M37 pode estar associado a efeitos anarmônicos ou desorganização da estrutura cristalina.

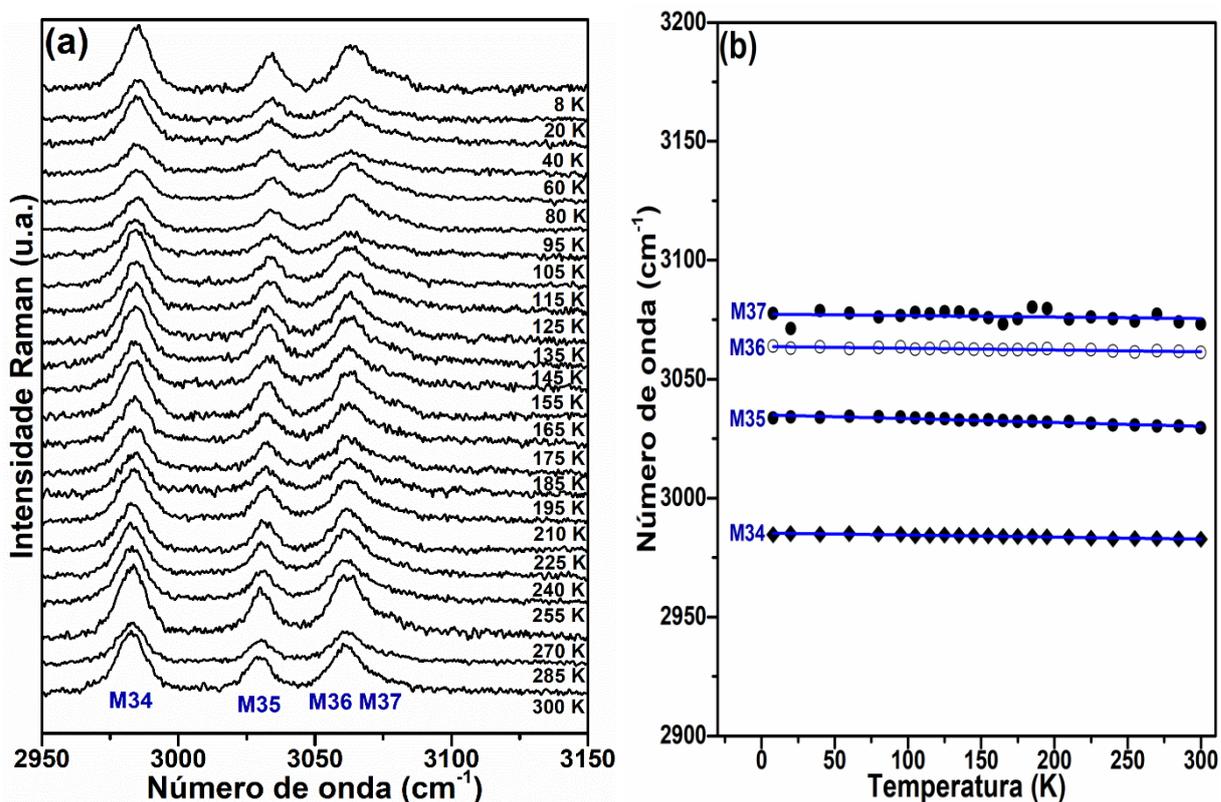


Figura 49 – (a) Espectro Raman do cristal MG em função da temperatura para região R6(2950-3150 cm^{-1}). (b) Comportamento do número de onda em função da temperatura para os modos de vibração do cristal MG na região R6(2950-3150 cm^{-1}).

Tabela 17 – Coeficientes de ajustes lineares ($\omega = \omega_0 + \alpha T$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R6(2950-3150 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α (cm^{-1}/K)	Faixa de Temperatura (K)
M34	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	2982	2985,320	-0,009	300-8
M35	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3029	3035,006	-0,016	300-8
M36	$\nu(\text{CH})$ [105]	3061	3063,713	-0,007	300-8
M37	$\nu(\text{N}-\text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3073	3077,343	-0,006	300-8

Em suma, para esta faixa de temperatura o cristal de MG apresentou estabilidade térmica, evidenciada por todas as regiões espectrais (subitens 4.8.1 a 4.8.6); diferente do regime de altas temperaturas, onde uma conformação das moléculas de glicina foi observada, próximo à fusão/decomposição.

4.9 Caracterização vibracional de MG por Espectroscopia Raman em função da pressão (entre 1 atm e 10 GPa)

O efeito da pressão sobre compostos cristalinos orgânicos deve ser estudado, já que a pressão pode alterar o arranjo geométrico na rede cristalina e a força das ligações intermoleculares e intramoleculares e, assim, modificar a estrutura cristalina do material interferindo em suas propriedades físicas e ocasionando, por exemplo, aumento de densidade, diminuição do volume, maior número de moléculas por célula unitária e interferência na atividade de geração de segundo harmônico [9, 16, 26]. A pressão também pode afetar a aplicabilidade tecnológica dos materiais, entre elas, o encapsulamento de fármacos, o qual pode gerar pressão suficiente para modificar o polimorfo deste, e, possivelmente, interferir no seu princípio ativo [9, 16, 26, 30]. Devido a isto, este item aborda os resultados referentes à caracterização estrutural e vibracional do cristal MG, por espectroscopia Raman em função da pressão, no intervalo de pressão de 1 atm a 10 GPa. Os procedimentos utilizados na realização das medidas de espectroscopia Raman em função da pressão foram descritos no subitem 3.3.4. Foram feitas seis acumulações de 90 segundos para cada região espectral. As regiões espectrais analisadas foram: a região entre 20 e 300 cm^{-1} nomeada de R1(20-300 cm^{-1}); a região de 290 a 600 cm^{-1} intitulada de R2(290-600 cm^{-1}); o intervalo de 600 a 1150 cm^{-1} , designado como R3(600-1150 cm^{-1}); a região entre 1380 a 1800 cm^{-1} denominada de R4(1380-1800 cm^{-1}) e a região espectral de 2975 a 3225 cm^{-1} que foi chamada de R5(2975-3225 cm^{-1}).

4.9.1 Região espectral R1(20-300 cm^{-1})

A região espectral R1(20-300 cm^{-1}) contém bandas que foram atribuídas a modos de vibração referentes à rede cristalina, denominados de modos de rede ou modos externos (até aproximadamente 250 cm^{-1}) e também, provavelmente relativos ao *wagging* ou torção do grupo CCN ($\omega(\text{CCN})$ ou $\tau(\text{CCN})$) [71, 100]. A Figura 50a exibe a evolução dos espectros Raman no processo de compressão hidrostática para R1(20-300 cm^{-1}) e a Figura 50b apresenta a evolução dos espectros Raman para MG com o processo de descompressão hidrostática. A Figura 51 mostra o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com o aumento da pressão.

A simbologia utilizada, para as Figuras 50(a e b) e Figura 51, assim como, para as outras figuras relativas à evolução e ao comportamento dos espectros Raman para MG, com o

processo de compressão ou descompressão hidrostática, indica que: quando a banda for nomeada com a letra M, seguida de um número, significa que a mesma aparece no espectro Raman de MG a pressão ambiente (1 atm), por exemplo a banda M5 (Figura 50a); caso a banda existente em determinada faixa de pressão sofra um desvio abrupto de número de onda (perda de linearidade na evolução do número de onda com o incremento da pressão), a banda ganha um segundo número precedido de um ponto, por exemplo, as bandas M5.1, M5.2 e 8.1; se as bandas não existiam no espectro Raman a pressão ambiente, elas foram nomeadas apenas por um número (a banda 8 da Figura 50(a e b), por exemplo); de modo geral, as bandas foram enumeradas em ordem crescente de número de onda.

A Tabela 18 expõe os coeficientes de ajustes lineares que expressam quantitativamente a taxa de variação do número de onda em relação à pressão para as bandas relativas aos modos de vibração observados na região espectral R1(20-300 cm^{-1}). A simbologia utilizada para as variáveis desta e das outras tabelas de coeficientes de ajustes lineares, para os modos de vibração evidenciados nos espectros Raman do cristal MG em função da pressão, sugere que: ω é o número de onda associado ao centro da banda (nas tabelas em que são exibidos os coeficientes lineares, ω será o número de onda referente à banda no espectro Raman em que a mesma aparece, em determinada pressão), todavia, de modo geral, ω foi expresso pela equação $\omega = \omega_0 + \alpha P$, na qual: ω_0 é o valor do número de onda relacionado ao ponto de intersecção da curva de ajuste (reta para ajuste linear) com relação ao eixo das ordenadas (eixo dos números de onda), quando a Pressão (P) equivale a 0 GPa; α é o coeficiente de ajuste linear (coeficiente angular da reta, associado com a taxa de variação do número de onda com relação a pressão) e P é a pressão de obtenção dos espectros Raman em GigaPascal (GPa).

Para bandas cujo comportamento do número de onda, em função do incremento da pressão, apresentar uma curva de ajuste obtida por meio de uma função de segundo grau ($\omega = \alpha P^2 + \beta P + \omega_0$), as tabelas de coeficientes de ajuste exibem os valores de α e β .

A partir da Figura 50a, nota-se que a mudança nos espectros Raman para região R1(20-300 cm^{-1}) começam a ocorrer com o *splitting* da banda M4 originando a banda 4 em 0,3 GPa. As bandas 1, 8 e 9 surgem em 1,7 GPa e, observando a Figura 51, pode-se sugerir que essas bandas são provenientes do *splitting* (divisão) das bandas M2, M6 e M7, respectivamente. Assim, é possível afirmar que as mudanças ocorridas na rede cristalina, em 0,3 GPa, são sutis, enquanto que, em 1,7 GPa, as alterações são mais evidentes e indicam, provavelmente, um rearranjo estrutural característico de uma transição de fase em 1,7 GPa.

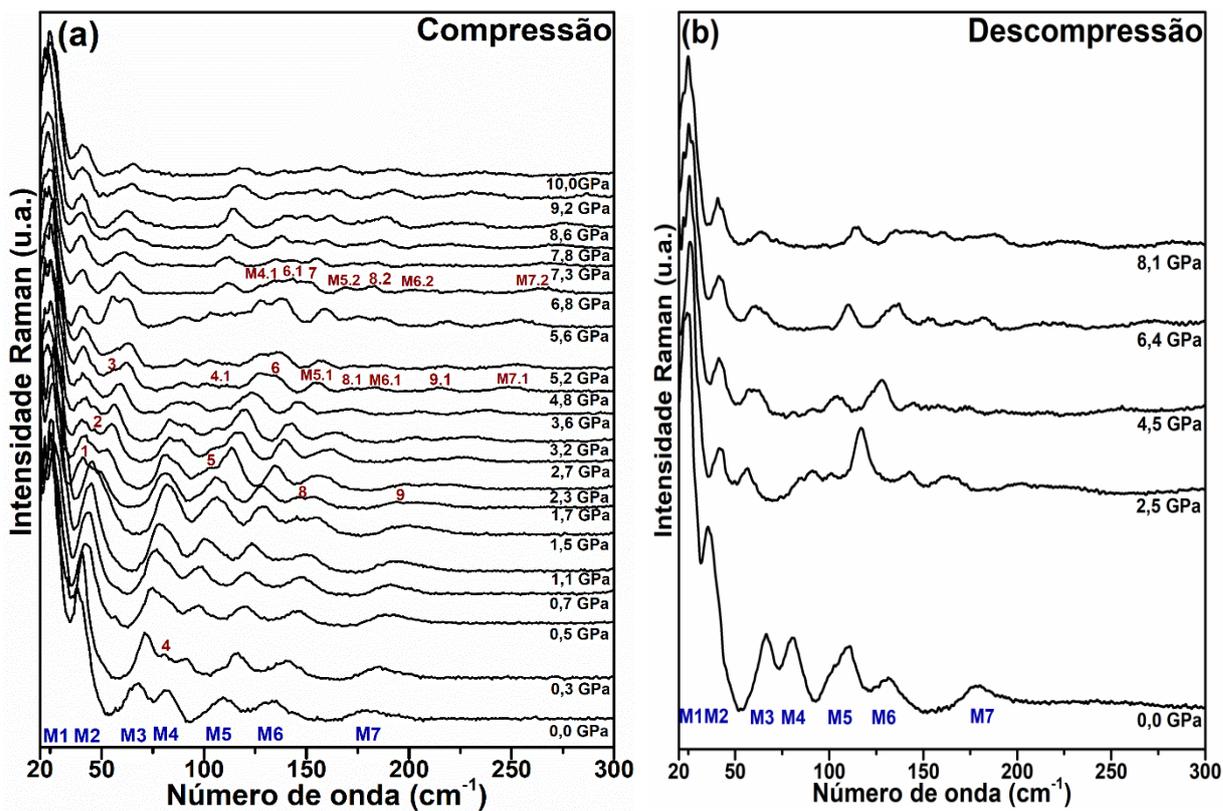


Figura 50 – Espectros Raman para região R1(20-300 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.

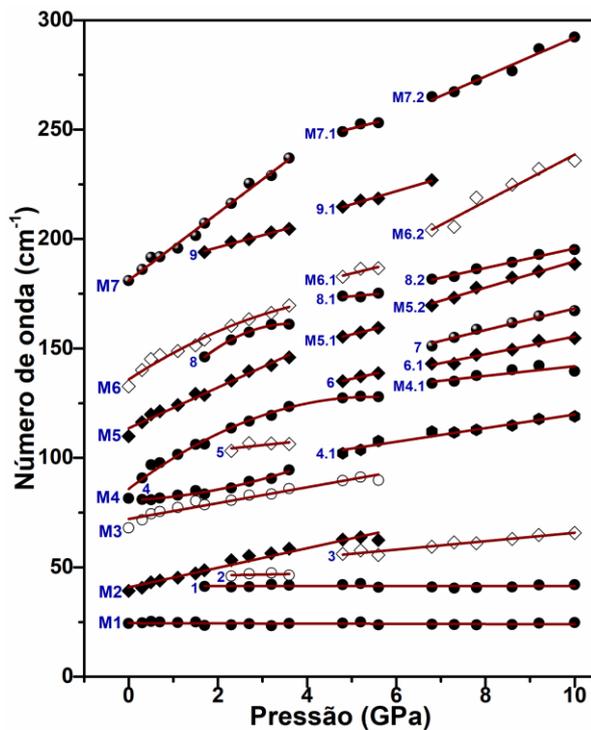


Figura 51 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R1(20-300 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.

Tabela 18 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$ ou $\omega = \alpha P^2 + \beta P + \omega_0$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R1(20-300 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Faixa de Pressão (GPa)
M1	Modo de rede	24	24,489	-0,051	0,0-10,0
1	Modo de Rede	41	41,479	-0,009	1,7-10,0
M2	Modo de rede	39	40,827	4,471	0,0-5,6
2	Modo de rede	46	45,532	0,385	2,3-3,6
3	Modo de rede	56	46,540	1,923	4,8-10,0
M3	Modo de rede	68	72,056	3,628	0,0-5,6
M4	Modo de rede	82	85,798	$\alpha = -1,412$ $\beta = 15,414$	0,0-5,6
M4.1	Modo de rede	135	119,683	2,219	6,8-10,0
4	Modo de rede	81	80,589	$\alpha = 0,766$ $\beta = 0,936$	0,3-3,6
4.1	Modo de rede	102	88,680	3,112	4,8-10,0
5	Modo de rede	103	99,506	2,102	2,3-3,6
6	Modo de rede	135	113,566	4,507	4,8-5,6
6.1	Modo de rede	143	114,879	4,054	6,8-10,0
7	Modo de rede	151	118,936	4,929	6,8-10,0
M5	Modo de rede	109	113,514	9,316	0,0-3,6
M5.1	Modo de rede	155	131,232	5,026	4,8-5,6
M5.2	Modo de rede	169	129,701	6,008	6,8-10,0
8	Modo de rede	146	107,938	$\alpha = -4,002$ $\beta = 29,223$	1,7-3,6
8.1	Modo de rede	174	165,120	1,744	4,8-5,6
8.2	Modo de rede	181	151,094	4,456	6,8-10,0
M6	Modo de rede	133	135,808	$\alpha = -1,121$ $\beta = 13,230$	0,0-3,6
M6.1	Modo de rede	182	159,364	4,977	4,8-5,6
M6.2	Modo de rede	204	131,54104	10,699	6,8-10,0
9	Modo de rede	194	185,180	5,505	1,7-3,6
9.1	Modo de rede	214	185,867	5,991	4,8-6,8
M7	$\omega(\text{CCN}), \tau(\text{CCN})[100]$	181	181,066	15,382	0,0-3,6
M7.1	$\omega(\text{CCN}), \tau(\text{CCN})[100]$	249	224,982	5,100	4,8-5,6
M7.2	$\omega(\text{CCN}), \tau(\text{CCN})[100]$	265	203,020	8,904	6,8-10,0

As bandas 2 e 5 surgem entre 2,3 e 2,7 GPa e desaparecem em 3,6 GPa, podendo ser provenientes do *splitting* das bandas 1 e M4. Em 4,8 GPa observa-se na Figura 50a, o surgimento das bandas 3 e 6 as quais possivelmente são originadas do *splitting* das bandas M2

e M4. Em 4,8 GPa, averigua-se, além do surgimento destas bandas, um *upshift* significativo das bandas 4, M5, M6, 8, 9 e M7, isto pode ser comprovado pela descontinuidade observada na Figura 51 que resulta no surgimento das bandas 4.1, M5.1, M6.1, 8.1, 9.1 e M7.1. Este *upshift* acentuado (descontinuidade do comportamento linear do número de onda com a elevação da pressão) junto com o *splitting* de bandas, que ocasiona o surgimento de novas bandas em 4,8 GPa, são indícios de mudanças na rede cristalina e, portanto, de ocorrência de uma transição de fase estrutural induzida pela pressão em 4,8 GPa. Fenômeno similar é reportado em um trabalho de caracterização vibracional e estrutural para taurina por espectroscopia Raman em função do aumento da pressão, de 1 atm a 5,6 GPa, no qual afirma-se que o surgimento de uma nova banda e uma descontinuidade no comportamento do número de onda em função da pressão são indicativos de transição de fase induzida pela pressão entre 0,52 e 0,78 GPa, uma vez que, quando aplica-se um incremento de pressão em cristais, os espectros Raman podem sofrer três mudanças principais: 1 - as bandas geralmente sofrem desvios de número de onda para valores mais altos (*upshift*); 2 - a forma das bandas se alteram (variação de largura e intensidade das bandas); 3 - quando transições de fase são induzidas, modos de vibração que eram inativos no espectro Raman tornam-se ativos, devido a mudança de simetria do cristal, que ocasiona mudanças nas regras de seleção, fazendo com que modos de vibração proibidos nos espectros Raman tornem-se ativos e que ocorram aumento na degenerescência dos modos de vibração [18].

Em 5,6 GPa, ocorre uma elevação na intensidade das bandas observadas em 5,2 GPa, contudo, em 6,8 GPa, aparentemente, ocorre uma redução na intensidade das bandas. Em 6,8 GPa, verifica-se também, o surgimento da banda 7 e o desaparecimento das bandas M2, M3 e 9.1, assim como, uma descontinuidade no número de onda relativo as bandas M4, M5.1, M6.1, M7.1, 6 e 8.1 que deslocam-se dando origem às bandas M4.1, M5.2, M6.2, M7.2, 6.1 e 8.2.

O desaparecimento e surgimento de bandas nos modos de rede podem estar associados a mudanças estruturais, tendo em vista que são indicativos de mudanças no arranjo espacial e na intensidade das forças intermoleculares (Ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, para cristais orgânicos) [80, 88]. A descontinuidade no número de onda referente às bandas com o incremento da pressão, associado com o surgimento de novas bandas, são indicativos de transição de fase induzida pela pressão, similar ao reportado para taurina [18].

É preciso salientar que as modificações nos espectros Raman (tais como a perda de intensidade das bandas e o desaparecimento das mesmas), acima de 5 GPa, podem ser

ocasionadas por influência da perda de hidrostaticidade do fluido hidrostático (óleo mineral), o qual sofre transição vítrea entre 5 a 7 GPa, perdendo a linearidade de sua variação de volume [118]. O óleo mineral apresenta compressibilidade alta até 5GPa (Compressão isotrópica), baixa entre 5 e 7 GPa (Compressão inelástica) e similar a compressibilidade inicial acima de 7 GPa (Compressão isotrópica) [118, 119]. Um artigo sobre a caracterização vibracional e estrutural da D-treonina por espectroscopia Raman em função do aumento da pressão, de 1 atm a 8,5 GPa, relata o desaparecimento de uma banda em 100 cm^{-1} por volta de 5,5 GPa, assim como a perda de intensidade das bandas, as quais podem ser consequência de uma transição de fase e/ou da perda de hidrostaticidade do óleo mineral Nujol que ocorre acima de 5 GPa [21]. Este efeito da hidrostaticidade do Nujol faz com que as alterações de intensidade observadas em 5,6 e 6,8 GPa, bem como, o surgimento, o desaparecimento e o *upshift* acentuado das bandas evidenciadas em 6,8 GPa, possam ser provenientes de uma transição de fase estrutural em 6,8 GPa, para o cristal MG, ou consequência da perda de hidrostaticidade do óleo mineral Nujol.

Com relação aos espectros Raman referentes à região R1($20\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) com o processo de descompressão (Figura 50b), o perfil de largura, intensidade e número de onda das bandas observadas em 8,1, 6,4 e 0 GPa são similares ao observado nos espectros Raman para esta região espectral com o processo de compressão (Figura 50a) em 8,6, 6,8 e 0 GPa. Isto indica que aparentemente não é possível afirmar a ocorrência de histerese e as transições de fase estruturais induzidas pela pressão foram reversíveis com o processo de descompressão.

A Tabela 18 descreve de forma quantitativa as modificações observadas nos espectros Raman do cristal MG, na Figura 50a e na Figura 51, as quais foram discutidas acima. É válido realçar o valor positivo do coeficiente α e a alta magnitude do mesmo (α até $15\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), o que indica que a ocorrência de *upshift*, e, conseqüentemente, o fortalecimento das ligações químicas intermoleculares, é mais evidente quando se aplica um incremento de pressão do que quando é reduzida a temperatura a qual o cristal MG foi submetido (item 4.8).

A análise da evolução dos espectros Raman e do comportamento do número de onda em função do incremento da pressão para a região R1($20\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) (Figura 50a e Figura 51), sugere a ocorrência de mudanças sutis relacionadas a pequenos ajustes estruturais na rede cristalina em 0,3, 2,3 e 2,7 GPa, além de possíveis transições de fase estruturais induzidas por pressão em 1,7, 4,8 e 6,8 GPa.

Outra hipótese, além da possibilidade de transição de fase estrutural em 4,8 e 6,8 GPa, é uma provável ocorrência de uma transição de fase progressiva entre 4,8 e 6,8 GPa, o que

justificaria a presença das bandas M1 a M7 e o surgimento de outras bandas como a 3 e a 6 entre 4,8 e 6,8 GPa. Isto implicaria em coexistência de duas fases durante o processo de compressão do cristal de MG neste intervalo de pressão.

A hipótese de ocorrência de transição de fase em 4,8 e 6,8 GPa ou a ideia de uma mudança progressiva que culminaria na existência de duas fases neste intervalo de pressão, as quais foram obtidas pela interpretação dos resultados de caracterização vibracional por Espectroscopia Raman em função da pressão, podem ser confirmadas ou refutadas por meio da realização de caracterização estrutural por difração de raios X em função da pressão.

4.9.2 Região espectral R2(290-600 cm^{-1})

A região espectral R2(290-600 cm^{-1}) insere-se no intervalo de número de onda da região da impressão digital (*fingerprint region*) [68], portanto, os modos de vibração atribuídos às bandas foram em sua maioria referentes à deformação do esqueleto das moléculas que compõe o cristal MG e os demais modos de vibração foram atribuídos a grupos funcionais como o COO^- e o NH_3^+ . Em um estudo das propriedades estruturais e vibracionais para L- alanina, por espectroscopia Raman em função da temperatura (de 300 a 120 K), é reportado que as interações elétricas de longo alcance entre os grupos funcionais COO^- e o NH_3^+ têm grande efeito sobre os modos externos ou modos de rede (que são indicativos de mudança no arranjo geométrico e na intensidade das ligações intermoleculares, tais como, a ligação de hidrogênio) e, também, influenciam os modos internos de vibração atribuídos a estes grupos funcionais [99]. Dessa forma, a análise do comportamento das bandas evidenciadas na região R2(290-600 cm^{-1}) com o incremento da pressão é importante como tentativa de explicar as mudanças conformacionais inerentes ao esqueleto das moléculas dos compostos de partida (glicina e ácido maleico) que constituem o cristal de maleato de glicina (MG). A Figura 52a e a Figura 52b exibem a evolução dos espectros Raman no processo de compressão e descompressão hidrostática, respectivamente, para R2(290-600 cm^{-1}), enquanto que, a Figura 53 apresenta o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com o processo de compressão de MG. A Tabela 19 contém os coeficientes de ajustes lineares que indicam quantitativamente a taxa de variação do número de onda em relação à pressão para as bandas visualizadas na região espectral R2(290-600 cm^{-1}).

Observa-se, na Figura 52a e na Figura 53, que as bandas M8 a M12 permanecem no espectro Raman no intervalo de pressão de 1 atm (aproximadamente 0 GPa) até 10 GPa,

sofrendo apenas *upshift* e incremento de intensidade, todavia, nota-se uma queda de intensidade entre 5,6 e 7,8 GPa, sendo que acima de 7,8 GPa a intensidade volta a aumentar, isto pode ser uma consequência da compressão inelástica do Nujol entre aproximadamente 5 e 7 GPa, uma vez que a compressão abaixo de 5 GPa e acima de 7 GPa é isotrópica com compressibilidade semelhante [118]. Sendo que para D-treonina, também é reportado essa perda de intensidade acima de 5 GPa [21].

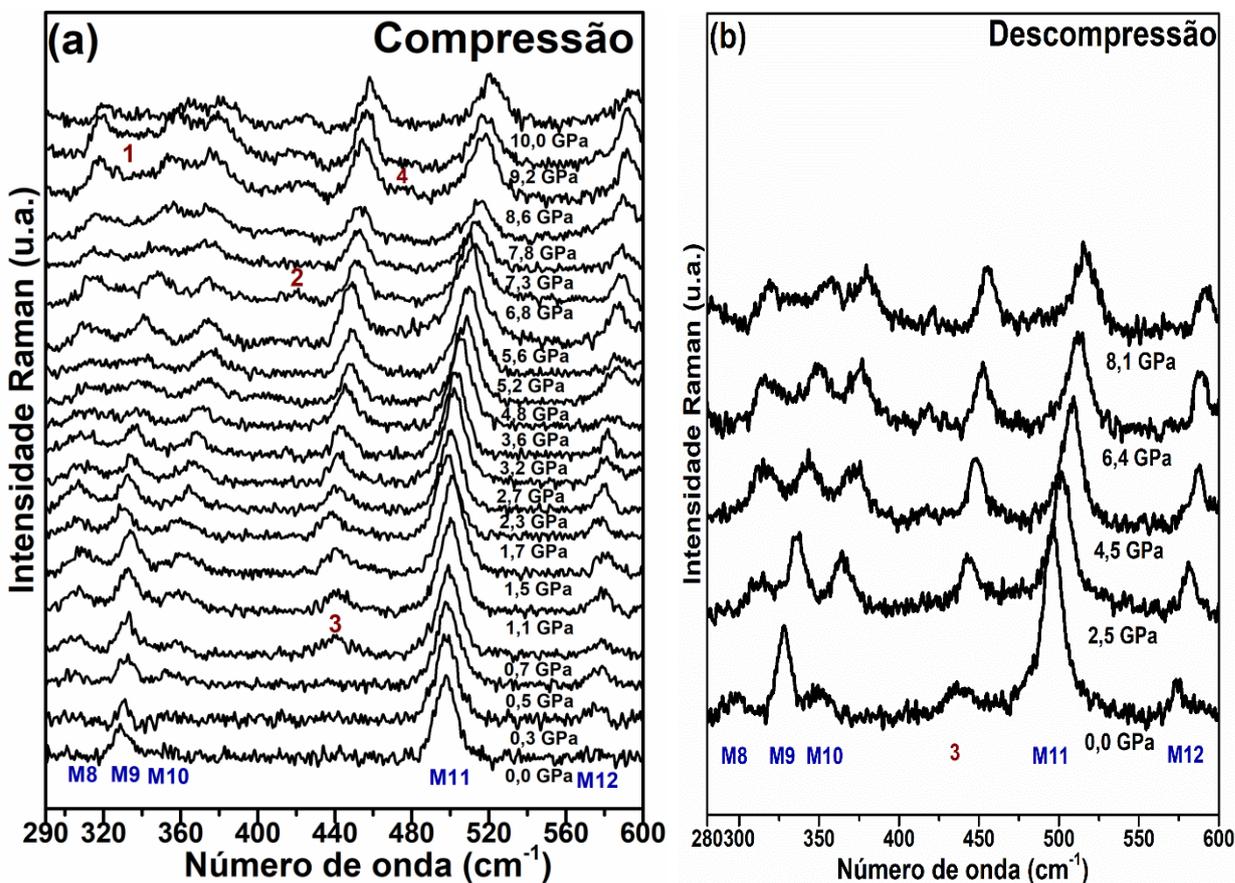


Figura 52 – Espectros Raman para região R2(290-600 cm⁻¹) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.

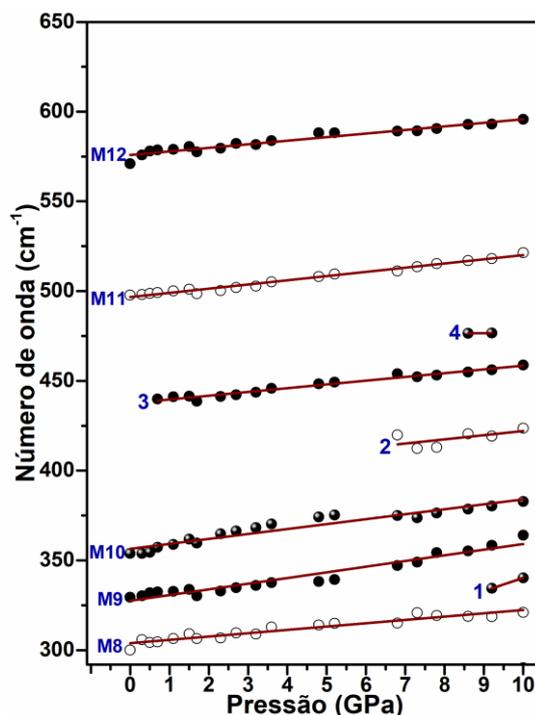


Figura 53 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R2(290-600 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.

Tabela 19 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R2(290-600 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Faixa de Pressão (GPa)
M8	$\delta(\text{NCC})$ [102]	299	303,890	1,848	0,0-10,0
1	$\delta(\text{esqueleto})$ [11]	334	267,184	7,305	9,2-10,0
M9	$\delta(\text{esqueleto})$ [98]	329	327,508	3,164	0,0-10,0
M10	$\delta(\text{esqueleto})$ [12]	353	356,442	2,755	0,0-10,0
2	$\delta(\text{esqueleto})$ [98, 112]	420	398,884	2,317	6,8-10,0
3	$\delta(\text{esqueleto})$ [98, 112]	440	437,539	2,094	0,7-10,0
4	$\tau(\text{NH}_3^+)$ [13]	476	474,845	0,187	8,6-9,2
M11	$r(\text{COO}^-)$ ou $\tau(\text{NH}_3^+)$ [6, 8, 101]	497	496,676	2,340	0,0-10,0
M12	$\omega(\text{COO}^-)$ [6, 8, 100]	571	575,816	1,992	0,0-10,0

O *upshift* de bandas associadas à deformação do esqueleto ($\delta(\text{esqueleto})$), como a M9 e M10, e ao *rocking* ou *wagging* do COO^- e à torção do NH_3^+ (M12 e M11) são indícios de fortalecimento das ligações químicas primárias e secundárias causado, provavelmente, pelo processo de compressão hidrostática que diminui as distâncias interatômicas, e, conseqüentemente, aumenta a magnitude das forças de interação intermolecular e

intramolecular [88]. Observa-se ainda, na Figura 52a e Figura 53, o surgimento da banda 3 em 0,7 GPa atribuída à deformação do esqueleto ($\delta(\text{esqueleto})$) [98, 112]. Esta banda especialmente, surge e ganha intensidade ao longo do experimento. O surgimento das bandas 1, 2 e 4 em 9,2, 6,8 e 8,6 GPa, podem indicar pequeníssimas mudanças, pois, suas baixas intensidades não as requisitam como indicadoras de maiores mudanças (com exceção da banda 2).

Em um estudo das propriedades estruturais e vibracionais do cocrystal de glicina com ácido glutárico, por espectroscopia Raman em função da redução da temperatura (de 300 a 5 K), relata-se que o aparecimento de novas bandas na região dos modos internos são associadas a um redução de simetria, o que foi confirmado pela medida de difração de raios X a baixa temperatura (de 300 a 100 K), que indicou uma transição de fase do sistema cristalino monoclinico para o triclinico entre 225 e 200 K. Isto condiz com o surgimento de novas bandas no espectro Raman deste cocrystal, em 220 K, e reforça a ideia de diminuição da simetria do sistema, já que, o sistema cristalino triclinico, possui menor simetria que o monoclinico [17]. Além disso, afirma-se que mudanças referentes aos modos de vibração relacionados à torção do NH_3^+ ($\tau(\text{NH}_3^+)$) ou do COO^- são fortes indicações de alterações na conformação molecular [11, 17]. O aumento de bandas não somente nesta, mas, em outras regiões pode estar associado a um decréscimo de simetria do cristal de MG.

A Figura 52b sugere que, com o processo de descompressão do cristal MG, o espectro Raman concernente à região R2(290-600 cm^{-1}) em 0,0 GPa, ainda apresenta a banda 3, o que pode ser um indicio de histerese, a qual aparentemente não foi observada para região R1(20-300 cm^{-1}), isto pode indicar que o cristal MG sofreu uma transição de fase estrutural reversível induzida pela pressão, contudo, algumas sutis modificações na conformação interna das moléculas ainda permanecem com o processo de retorno a pressão ambiente (1 atm) na medida de descompressão, uma vez que a banda 3 insere-se na região dos modos internos de vibração.

4.9.3 Região espectral R3(600-1150 cm^{-1})

A região espectral R3(600-1150 cm^{-1}) exhibe bandas inseridas na região dos modos internos de vibração. A Figura 54a e a Figura 54b mostram a evolução dos espectros Raman no processo de compressão e descompressão hidrostática, respectivamente, para R3(600-1150 cm^{-1}). A Figura 55 exhibe o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com o processo de compressão e a Tabela 20 expõe a atribuição dos

modos de vibração e o valor do coeficiente α para as bandas visualizadas nessa região com o processo de incremento da pressão.

A partir da Figura 54a e da Figura 55 observa-se que a banda M23 atribuída ao *rocking* do NH_3^+ ($\nu(\text{NH}_3^+)$) [20, 97], aparentemente, desaparece em 0,3 GPa, sendo que para região espectral R1(20-300 cm^{-1}) reporta-se o surgimento da banda 5 em 0,3 GPa, isto pode indicar um sutil rearranjo na rede cristalina associada a uma mudança conformacional inerente ao grupo NH_3^+ . A banda 2 (que surge como um ombro na banda M18) e 3, atribuídas ao estiramento de C-C ($\nu(\text{C-C})$) (Tabela 20), aparecem por volta de 1,5 e 1,7 GPa, isto pode ser um indicativo de modificações conformacionais que precedem a transição de fase em 1,7 GPa relatada no subitem 4.9.1. Em 6,8 GPa ocorre o desaparecimento das bandas M17 e 2 associadas ao modo de vibração de estiramento de C-C (Tabela 20), o desaparecimento destas bandas corrobora com a possibilidade de transição de fase estrutural relatada para as regiões R1(20-300 cm^{-1}) e R2(290-600 cm^{-1}) nos subitens 4.9.1 e 4.9.2. Em aproximadamente 2,7 GPa surge a banda 1 associada à deformação do COO^- ($\delta(\text{COO}^-)$) [98, 112] que pode estar associada à mudanças conformacionais. As demais bandas permanecem no espectro Raman de 0 a 10 GPa, sofrendo *upshift*.

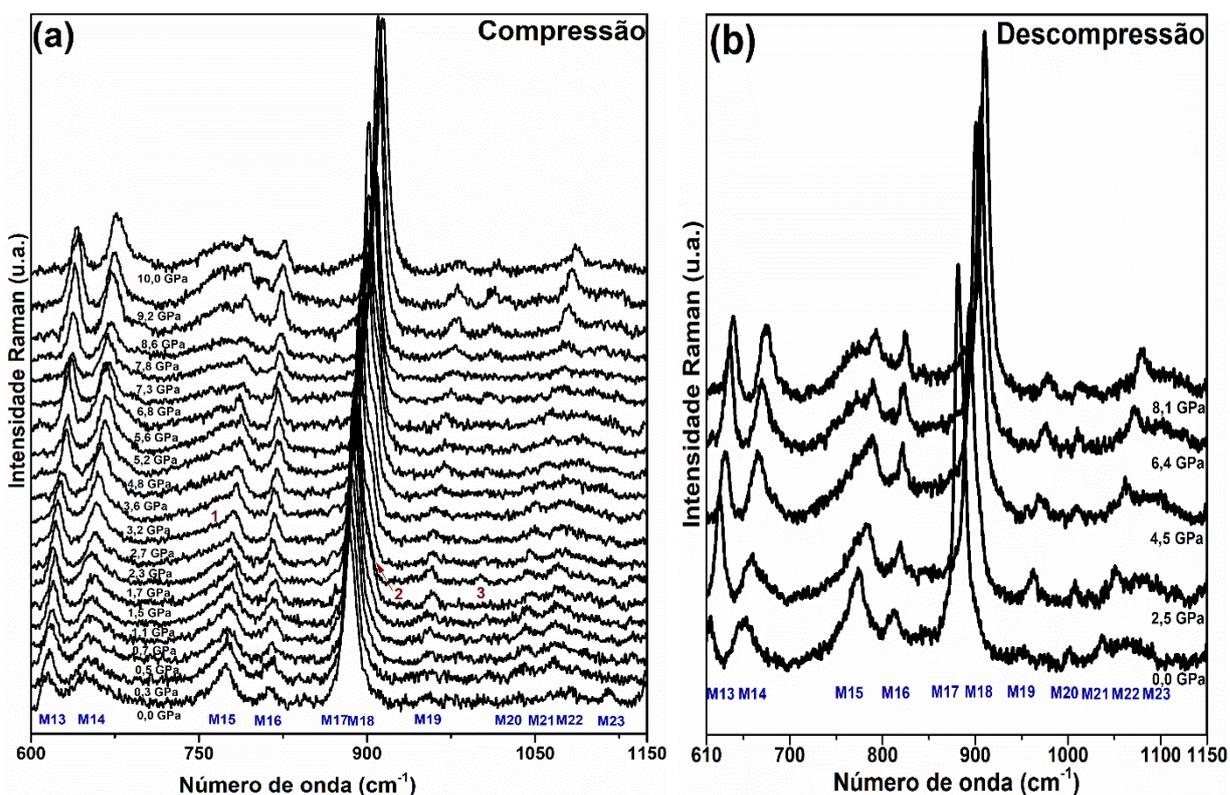


Figura 54 – Espectros Raman para região R3(600-1150 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) decompressão hidrostática.

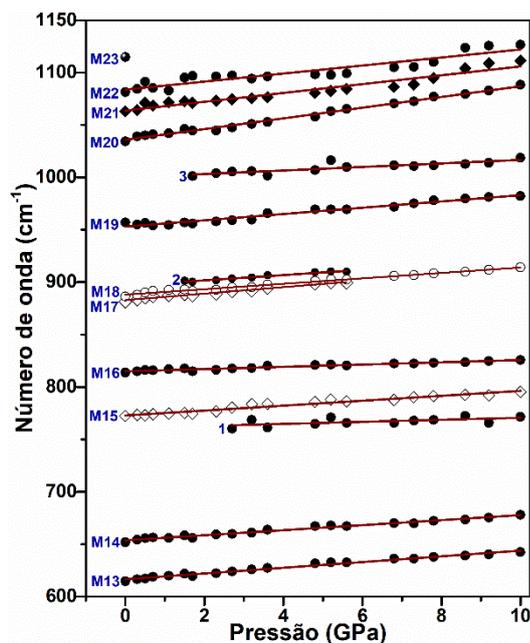


Figura 55 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R3(600-1150 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.

Tabela 20 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R3(600-1150 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Faixa de Pressão (GPa)
M13	$\omega(\text{COO}^-)$ [6, 8, 100]	615	616,458	2,731	0,0-10,0
M14	$\delta(\text{COO}^-)$ [95]	652	653,636	2,405	0,0-10,0
1	$\delta(\text{COO}^-)$ [98, 112]	760	760,864	0,971	2,7-10,0
M15	$\delta(\text{COO}^-)$ [95]	772	772,756	2,346	0,0-10,0
M16	$s(\text{CO}_2)$ [104]	813	814,885	1,080	0,0-10,0
M17	$\nu(\text{C-C})$ [4, 12, 13]	881	882,891	3,099	0,0-5,6
M18	$\nu(\text{C-C})$ [4, 12, 13]	886	888,124	2,589	0,0-10,0
2	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	901	896,750	2,505	1,5-5,6
M19	$\nu(\text{C-C})$ [4, 12, 13]	957	953,011	3,003	0,0-10,0
3	$\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	1001	999,801	1,692	1,7-10,0
M20	$\nu(\text{CN})$ ou $\nu(\text{C-C})$ [12, 13, 101]	1034	1035,874	5,111	0,0-10,0
M21	$\nu(\text{CN})$ ou $\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	1063	1063,746	4,215	0,0-10,0
M22	$\nu(\text{CN})$ ou $\nu(\text{C-C})$ [12, 13]	1081	1083,800	3,829	0,0-10,0
M23	$r(\text{NH}_3^+)$ [20, 97]	1114	-	-	0,0

É interessante observar que a maioria das bandas sofrem incremento de intensidade entre 0 e 5,6 GPa seguido de uma leve diminuição da intensidade entre 6,8 e 7,8 GPa, e novo incremento de intensidade a partir de 7,8 GPa, fenômeno possivelmente relacionado com a influência da perda de hidrostaticidade do óleo mineral Nujol, similar ao reportado anteriormente [21, 118, 119]; contudo, as bandas M13 e M14, atribuídas ao *wagging* e a deformação do COO⁻ (Tabela 20) parecem apresentar uma alternância de relação inversa associada à variação de intensidade com o incremento da pressão. Enquanto a intensidade da banda M13 diminui, entre 0 e 4,8 GPa, a intensidade da banda M14 aumenta. Considerando que a intensidade das bandas observadas nos espectros Raman depende da variação da polarizabilidade e do número de elementos de determinado grupo atômico que estão vibrando em determinado modo de vibração [67, 68] e reconhecendo que a polarizabilidade é relacionada à deformação da nuvem eletrônica, pode-se levantar algumas hipóteses sobre a inversão de intensidade observada para as bandas M13 e M14, entre elas: 1) mudanças na conformação molecular podem estar aumentando a atividade Raman de um modo em detrimento do outro, análogo ao reportado para L-alanina e L-metionina [11, 19]; 2) o grupo COO⁻ participa de uma ligação de hidrogênio intramolecular, no interior da molécula de ácido maleico e, além disso, ele possui ligações π em sua proximidade, o que pode aumentar a densidade eletrônica ao seu redor, considerando o efeito da pressão na conformação do ácido maleico, associado com a possibilidade de existência do fenômeno de ressonância eletrônica, a qual é relacionada à existência de moléculas pseudocíclicas com ligações π em sua estrutura [57], pode ser que mudanças na densidade eletrônica devido a ressonância, associada com alterações na conformação molecular induzida pela pressão, podem estar influenciando na intensidade relativa dos modos de vibração atribuídos as bandas M13 e M14.

A Figura 54b revela que as bandas M13 a M23, existentes no espectro Raman a 0 GPa antes do incremento da pressão, parecem retornar ao espectro Raman em 0 GPa, após o processo de descompressão, portanto, não é possível afirmar com veemência a ocorrência do fenômeno de histerese, mas, pode-se visualizar que as transições de fase induzidas pela pressão foram reversíveis com o processo de descompressão, isso concorda com a discussão feita para as regiões anteriores (subitens 4.9.1 e 4.9.2).

4.9.4 Região espectral R4(1380-1800 cm⁻¹)

A região espectral R4(1380-1800 cm⁻¹) contém bandas cujos modos de vibração são relativos aos grupos funcionais, dentro da região dos modos internos de vibração. A Figura

56a e a Figura 56b apresentam a evolução dos espectros Raman durante o processo de compressão e descompressão hidrostática respectivamente, para R4(1380-1800 cm^{-1}). A Figura 57 descreve o comportamento do número de onda relativo às bandas presentes nesta região espectral com o processo de compressão. A Tabela 21 apresenta o intervalo de pressão de existência das bandas, os valores do coeficiente α e outras informações sobre essa região.

Nota-se na Figura 56a e Figura 57 o desaparecimento da banda M28 em 0,5 GPa, cuja tentativa de atribuição indica deformação antissimétrica do NH_3^+ ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$) ou estiramento do C=C ($\nu(\text{C}=\text{C})$) [97, 100, 105], isto pode estar relacionado a mudanças conformacionais, uma vez que, mudanças referentes às bandas em que são atribuídos modos de vibração do NH_3^+ são indicativas de modificações na conformação molecular [99]. A banda 1 surge como um ombro em 1,5 GPa, sendo provavelmente um *splitting* da banda M25 e, também, atribuída à deformação do CH_2 ($\delta(\text{CH}_2)$) [100, 105, 112].

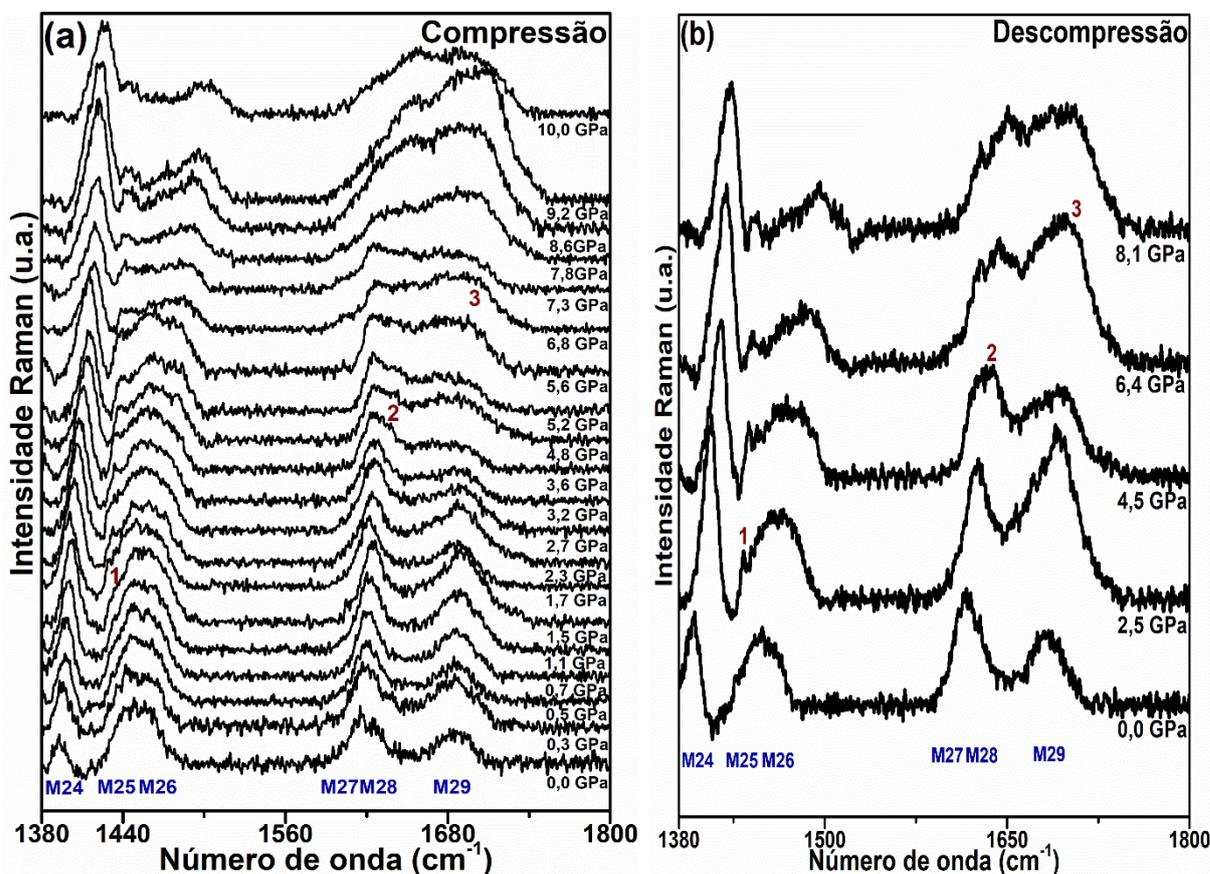


Figura 56 – Espectros Raman para região R4(1380-1800 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.

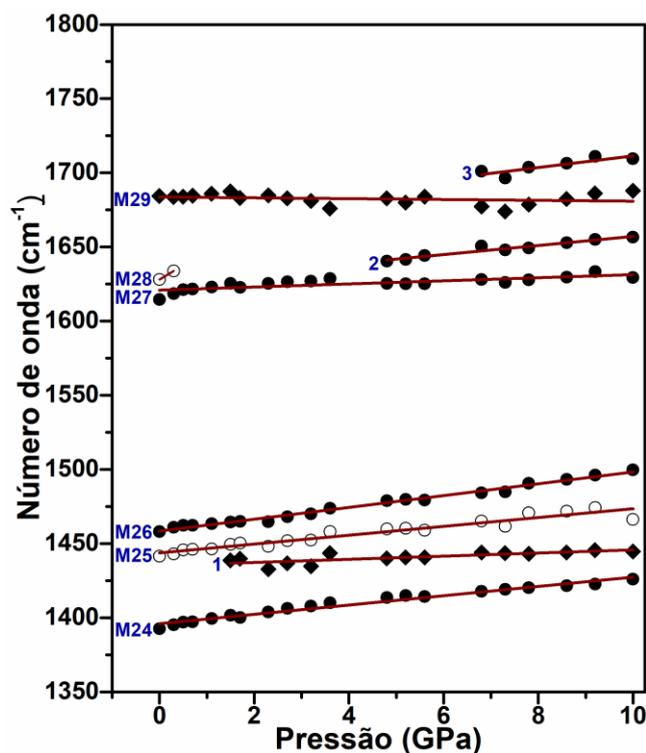


Figura 57 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R4(1380-1800 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.

Tabela 21 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R4(1380-1800 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Faixa de Pressão (GPa)
M24	$\delta_s(\text{COO}^-)$ [107]	1392	1395,994	3,136	0,0-10,0
1	$\delta(\text{CH}_2)$ [100, 105, 112]	1438	1435,117	1,063	1,5-10,0
M25	$\delta(\text{CH}_2)$ [105, 112]	1441	1443,683	2,980	0,0-10,0
M26	$\delta(\text{CH}_2)$ [97, 112]	1458	1458,418	3,981	0,0-10,0
M27	$\delta(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C}=\text{C})$ [102]	1615	1620,920	1,045	0,0-10,0
M28	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C}=\text{C})$ [97, 100, 105]	1628	1628,070	19,377	0,0-0,3
2	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ [13, 100]	1640	1626,548	3,058	4,8-10,0
M29	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$ ou $\nu(\text{C}=\text{O})$ [4, 6, 101]	1684	1683,710	-0,283	0,0-10,0
3	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [105]	1701	1672,280	3,909	6,8-10,0

A banda 2 surge como um ombro na banda M27, em 4,8 GPa, a mesma pode ser devido a um *splitting*, o qual geralmente pode estar relacionado a: acoplamento de vibrações moleculares adjacentes; transição de fase estrutural (relatada para L-asparagina

monohidratada, em um estudo por Espectroscopia Raman em função da pressão) ou pelo incremento da magnitude das forças de interação intermolecular devido ao decréscimo no volume da célula unitária (reportado nos resultados de caracterização por Espectroscopia Raman em função da pressão e em função da diminuição da temperatura para os cristais de taurina) [10, 13, 18]. Como, para as demais regiões espectrais (subitens 4.9.1 a 4.9.3), relata-se a ocorrência de *splittings*; descontinuidade no comportamento do número de onda relativo às bandas com o processo de descompressão, surgimento e desaparecimento de novas bandas, em 4,8 GPa, e isto foi associado à transição de fase estrutural; pode-se argumentar que o surgimento da banda 2 em 4,8 GPa reforça a hipótese de transição de fase neste valor de pressão. Por motivo semelhante, o surgimento da banda 3 como um ombro da banda M29 em 6,8 GPa, também reitera a ideia de transição de fase estrutural em 6,8 GPa, a qual foi apresentada nos subitens anteriores.

As demais bandas dessa região, permanecem no espectro Raman entre 0 e 10 GPa sofrendo *upshift*, com valores positivos para o coeficiente α (Tabela 21), entretanto, observa-se uma sutil perda de intensidade entre 6,8 e 7,8 GPa, a qual novamente pode estar associada a perda de hidrostaticidade do óleo mineral Nujol [21, 118, 119]. Além disso, é perceptível o alargamento acentuado das bandas acima de 5 GPa, sendo que, em um trabalho de caracterização estrutural e vibracional da α -glicina por espectroscopia Raman em função da pressão (até aproximadamente 23 GPa), é sugerido que descontinuidades no comportamento do número de onda em função da pressão, alargamento e diminuição da intensidade das bandas (enfraquecimento dos modos observados), podem estar relacionados a mudanças estruturais, contudo, é possível que estejam vinculados a deformações ou estresses causados por meio não hidrostático [20].

A Figura 56b indica que, com o processo de descompressão, as transições de fase induzidas pela pressão são reversíveis, já que as bandas M24 a M29 reaparecem em 0 GPa, com perfil similar de largura, número de onda e intensidade, o qual foi observado à pressão ambiente antes da compressão hidrostática.

4.9.5 Região espectral R5(2975-3225 cm^{-1})

A região espectral R5(2975-3225 cm^{-1}) apresenta bandas relativas, principalmente, aos modos de vibração relacionados ao estiramento dos grupos OH, CH, CH₂, NH₃⁺ e NH [11, 70, 98, 102]. A Figura 58 (a e b) mostram a evolução dos espectros Raman no processo de compressão e descompressão hidrostática para região R5(2975-3225 cm^{-1}). A Figura 59

apresenta o comportamento do número de onda associado às bandas presentes nesta região espectral com o processo de compressão de MG. A Tabela 22, contém os coeficientes de ajustes lineares e outras informações relativas às bandas visualizadas nessa região espectral.

A partir da Figura 58a e Figura 59, percebe-se que as bandas M30, M31, M32 e M33 sofrem descontinuidades significativas no comportamento dos números de onda referentes às bandas com o processo de incremento da pressão. Em 2,3 GPa, estas bandas deslocam-se para M30.1 a M33.1; em 4,8 GPa ocorre novo desvio abrupto de número de onda para M30.2 a M33.2; em 6,8 GPa, novamente percebe-se uma descontinuidade no comportamento do número de onda em função do incremento da pressão para M30.3 a M33.3. Em 8,6 GPa, é perceptível uma nova descontinuidade nos números de onda que indica um desvio para M30.4, M32.4e M33.4. Essas descontinuidades foram abruptas ou sutis como evidenciado nos diferentes valores de coeficientes de ajuste α na Tabela 22.

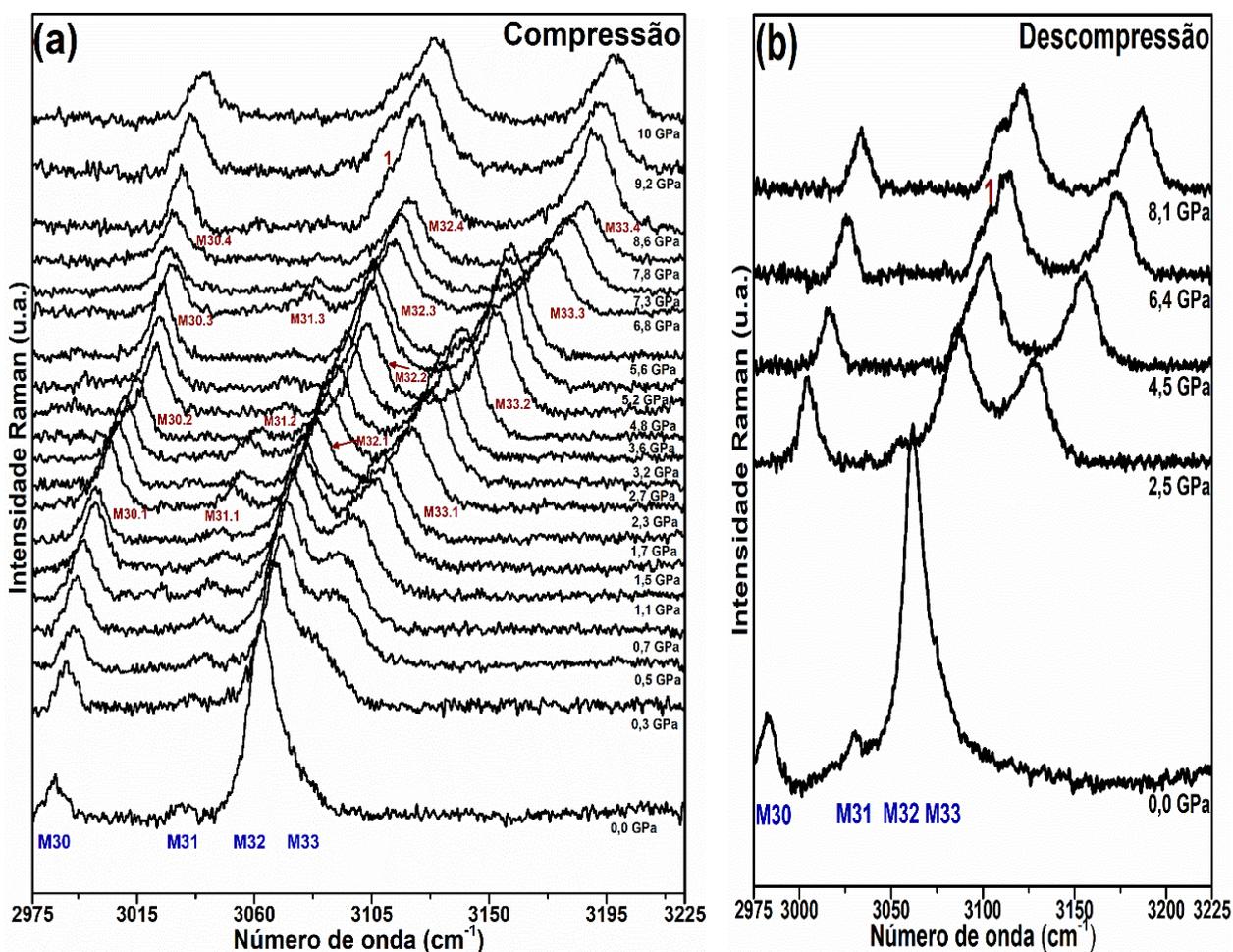


Figura 58 – Espectros Raman para região R5(2975-3225 cm^{-1}) relativos ao cristal MG sob: (a) compressão hidrostática. (b) descompressão hidrostática.

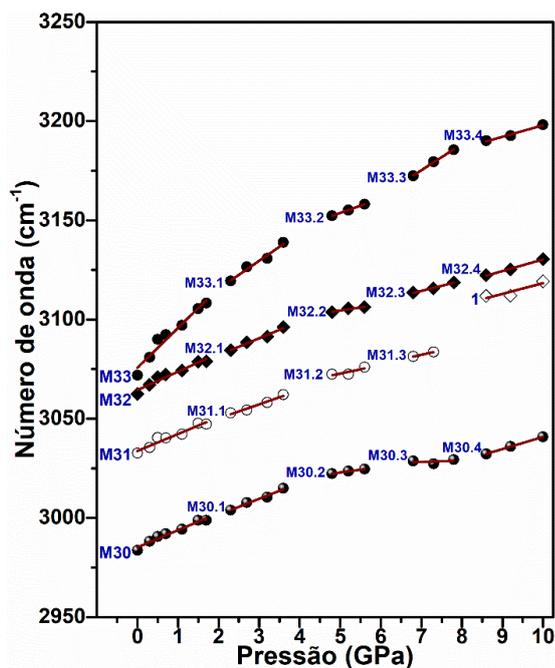


Figura 59 – Comportamento dos números de onda referente às bandas para R5(2975-3225 cm^{-1}) em função da pressão com o processo de compressão hidrostática do monocristal de MG.

Essas descontinuidades no comportamento do número de onda referentes às bandas com o processo de incremento da pressão, podem estar relacionadas a: mudanças na conformação molecular, em 2,3 GPa, que possivelmente é associada a transição de fase estrutural ocorrida entre 2,3 e 2,7 GPa (como exposto no subitem 4.9.1); transição de fase estrutural em 4,8 e 6,8 GPa, em que, para outras regiões espectrais, observou-se modificação nas bandas da região dos modos externos e internos (descrito nos subitens 4.9.1 a 4.9.4) e, alguma mudança conformacional ou possível consequência da perda de hidrostaticidade do óleo mineral Nujol em 8,6 GPa [20, 21, 118, 119].

Estudos das propriedades estruturais e vibracionais da adenosina e da citidina por espectroscopia Raman e FTIR em função da pressão (de 1 atm a 10 GPa) reportam que: mudanças abruptas (descontinuidades) no comportamento do número de onda referente às bandas dos modos externos ou internos, em função do incremento da pressão, estão associadas com modificações na conformação molecular e transição de fase estrutural [20, 24, 25]. Também é perceptível uma queda abrupta de intensidade das bandas entre 6,8 e 7,8 GPa, as quais retornam a sofrer incremento de intensidade a partir de 7,8 GPa (Figura 58a), isso pode ser resultado da perda de hidrostaticidade do Nujol [20, 21, 118, 119]. A ocorrência do desaparecimento da banda M31, em 7,8 GPa, reitera a hipótese de transição de fase estrutural, discutida nos subitens anteriores (4.9.1 a 4.9.4), todavia, foram observadas modificações em bandas cuja tentativa de atribuição indicou modos de vibração do grupo NH_3^+ , o qual pertence

à molécula de glicina, além disso, a banda M31 provavelmente refere-se a um modo de vibração interno da molécula de glicina (Figura 32b, subitem 4.4.1) o que pode ser indicativo de modificações na conformação molecular deste aminoácido.

Tabela 22 – Coeficientes de ajuste ($\omega = \omega_0 + \alpha P$) para os modos Raman do cristal MG para região espectral R5(2975-3225 cm^{-1}).

Banda	Atribuição	ω (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Faixa de Pressão (GPa)
M30	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	2983	2985,161	8,664	0,0-1,7
M30.1	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	3004	2985440	8,059	2,3-3,6
M30.2	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	3022	3008,842	2,812	4,8-5,6
M30.3	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	3029	3023,425	0,685	6,8-7,8
M30.4	$\nu(\text{CH})$ [6, 70, 97, 108]	3032	2979,659	6,117	8,6-10,0
M31	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3032	3033,736	8,552	0,0-1,7
M31.1	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3053	3035,801	7,141	2,3-3,6
M31.2	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3072	3051,230	4,303	4,8-5,6
M31.3	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ou $\nu(\text{NH})$ [6, 20, 97]	3081	3050,098	4,590	6,8-7,3
1	$\nu(\text{CH})$ ou $\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [17, 100, 105, 112]	3112	3064,208	5,412	8,6-10,0
M32	$\nu(\text{CH})$ [105]	3062	3064,429	9,278	0,0-1,7
M32.1	$\nu(\text{CH})$ [105]	3085	3065,014	8,507	2,3-3,6
M32.2	$\nu(\text{CH})$ [105]	3104	3088,891	3,126	4,8-5,6
M32.3	$\nu(\text{CH})$ [105]	3113	3078,340	5,152	6,8-7,8
M32.4	$\nu(\text{CH})$ [105]	3122	3071,922	5,834	8,6-10,0
M33	$\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3072	3075,647	20,067	0,0-1,7
M33.1	$\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3119	3087,172	14,131	2,3-3,6
M33.2	$\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3152	3117,389	7,264	4,8-5,6
M33.3	$\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3172	3082,927	13,186	6,8-7,8
M33.4	$\nu(\text{N} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O})$ [100, 102]	3190	3139,806	5,809	8,6-10,0

Em 8,6 GPa, observa-se a formação da banda 1, que aparece como um ombro na banda M32.4 a qual é associada a um modo interno do ácido maleico (subitem 4.4.2). A banda M33 foi atribuída ao estiramento da ligação N — H ●●● O semelhante à atribuição feita para a banda em 3068 cm^{-1} para o maleato de sarcosina [102]. Percebe-se que esta banda é mais “mole”, quer dizer, o *upshift* dela é mais acentuado ($\alpha = 20,067\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) que o sofrido pela banda M32 ($\alpha = 9,278\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$), por exemplo. Além disto, no subitem 4.6.4, esta banda sofre um *downshift* significativo ($\alpha = -0,066\text{ cm}^{-1}/\text{K}$) com a elevação da temperatura, enquanto que, no subitem 4.8.6 essa banda passa por um *upshift* de baixa magnitude ($\alpha = 0,006\text{ cm}^{-1}/\text{K}$). Como esse modo de vibração é relacionado a uma ligação de hidrogênio, isto pode significar que os efeitos da pressão sobre a estrutura cristalina de MG são mais radicais que os efeitos da redução de temperatura, gerando uma redução do volume da célula unitária, e conseqüentemente, uma diminuição das distâncias interatômicas que resulta no fortalecimento do modo de vibração associado a esta banda com o incremento da pressão, o qual não foi expressivo com o processo de redução de temperatura. Tal ideia é reforçada pela hipótese de alta estabilidade estrutural de MG com a redução da temperatura (discutida no item 4.8) e pela possível ocorrência de transições de fase induzidas pela pressão que foram discutidas neste item. É válido de nota que, as bandas M32 e M33, além de representarem diferentes modos normais, como já discutido, as mesmas pertencem às moléculas de ácido maleico e glicina, respectivamente. O que pode ajudar também a explicar a diferença na taxa de deslocamento com a pressão.

Apesar do efeito físico do incremento da pressão e da redução da temperatura serem semelhantes, isto é, geralmente ocasionarem a compressão da rede cristalina; não necessariamente implica na obtenção de polimorfos similares, como evidenciado para o cristal MG. Uma pesquisa sobre as propriedades estruturais e vibracionais do cocrystal de glicina com ácido glutárico em função da pressão e da redução da temperatura sugere que: quando o cristal, que sofre redução de temperatura ou incremento da pressão, possui alta simetria (sistema cristalino cúbico, por exemplo) a compressão é isotrópica e a redução da temperatura ou incremento da pressão, geralmente, fornece o mesmo polimorfo (o qual é mais denso que aquele existente à temperatura e pressão ambiente).

Para cristais orgânicos de baixa simetria (sistema cristalino monoclinico ou triclinico) a deformação é anisotrópica e a anisotropia da compressão por resfriamento ou aumento da pressão pode não ser a mesma, o que conduz a efeitos distintos sobre a rede cristalina e a polimorfos diferentes, mesmo que as alterações no volume sejam similares quando o cristal é

resfriado ou sofre um aumento de pressão. Para o cocrystal de glicina com ácido glutárico, à baixa pressão (0,1 GPa) obteve-se um polimorfo similar ao obtido à baixa temperatura (em 200 K), contudo, à baixa temperatura ocorreu apenas uma transição do sistema monoclinico (grupo espacial $P2_1/c$ e $Z = 4$) para o triclinico (grupo espacial $P\bar{1}$ e $Z = 4$), enquanto que a alta pressão ocorreram quatro transições de fase em 0,1, 0,3, 0,7 e 1 GPa [9, 17]. Isto concorda com o fenômeno observado para o cristal MG, ao indicar que os efeitos da elevação de pressão foram mais significativos que o da redução de temperatura.

A Figura 58b sugere que as bandas M30 a M33 reaparecem no espectro Raman da região R5(2975-3225 cm^{-1}), em 0 GPa (1 atm) com o processo de descompressão, isso implica que as transições de fase estruturais induzidas pela pressão foram reversíveis, além disso, observa-se que a banda 1, ainda aparece em 6,4 GPa, o que provavelmente indica ocorrência de histerese nessa região, durante o processo de descompressão, já que a banda 1 foi perceptível no processo de compressão hidrostática apenas em 8,6 GPa.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal a caracterização das propriedades estruturais e vibracionais do cristal de maleato de glicina (MG) por Espectroscopia Raman em função da temperatura (entre 298 a 438 K e 300 a 8K) e em função da pressão (de 0 a 10 GPa). A compreensão destas propriedades sob essas condições extremas de temperatura ou pressão possibilitou obter informações sobre as propriedades vibracionais e estruturais deste material, as quais, além de enriquecerem o conhecimento científico sobre as propriedades deste cristal orgânico, podem influenciar em sua funcionalidade e aplicabilidade tecnológica, tais como, na aplicação em dispositivos com propriedades óticas não lineares.

A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX), pelo método do pó e por refinamento Rietveld, foi importante para confirmar a obtenção dos cristais e possibilitar a continuidade dos estudos quanto às propriedades térmicas e vibracionais. Para o cristal MG, os valores de R_p , R_{wp} e S foram 5,92%, 7,69%, e 1,66, isto indica que o maleato de glicina cristaliza no sistema monoclinico com grupo espacial $C2/c$ e $Z = 8$.

A caracterização por Espectroscopia Raman e FTIR a temperatura ambiente (298 K) indicou, a partir da tentativa de atribuição dos modos de vibração referentes às bandas observadas nos espectros, a existência de grupos funcionais característicos do sal orgânico MG, tais como, o NH_3^+ e o COO^- .

Com relação à caracterização térmica por TG-DTA e DSC, a mesma indicou que o cristal MG apresenta boa estabilidade térmica até 397 K e funde e/ou decompõe-se em 415 K, sofrendo decomposição ou perda de substância volátil em 438 K e provável sublimação da glicina em 499 K (T_{pico}).

A caracterização vibracional por Espectroscopia Raman em função da temperatura (de 298 a 438 K) sugere que o cristal MG apresenta boa estabilidade térmica entre 298 e 398 K e sofre mudanças conformacionais mais perceptíveis a partir de 408 até 418 K, as quais, foram evidenciadas por mudanças sofridas pelas bandas relacionadas aos modos de vibração dos grupos CH, CH_2 , NH_3^+ e COO^- , principalmente estiramentos, deformações e torções. Além disso, o surgimento da banda em aproximadamente 204 cm^{-1} na região espectral dos modos de rede, em 413 K, é um indicio de um possível rearranjo estrutural ocorrido com o processo de fusão-decomposição do material possivelmente associado à molécula de glicina. Este resultado concorda com a hipótese de fusão do cristal MG acima de 418 K, conforme indicado pela análise térmica TG-DTA. Além disso, a caracterização por DRX em função do

incremento da temperatura (299 a 423 K) sugere possíveis mudanças conformacionais relacionadas à diminuição da intensidade relativa de um pico em $2\theta = 24,04^\circ$, o qual ocorre simultaneamente com o incremento de intensidade do pico em $26,88^\circ$ a partir de 408 K. Foi possível inferir, pela caracterização por DRX, que o processo de fusão e amorfização de MG iniciou-se entre 418 e 423 K o que também está de acordo com as medidas TG-DTA.

A caracterização vibracional por Espectroscopia Raman em função da temperatura (de 300 a 8 K) implica que o processo de redução da temperatura não afeta a estabilidade estrutural do cristal MG, pois, o mesmo não sofreu transição de fase entre 300 e 8 K. Observou-se apenas variações de intensidade possivelmente associadas a um maior ordenamento molecular ou a variações de potência do laser e atividade Raman devido ao maior índice de espalhamento Raman-Stokes. Percebeu-se também que as bandas sofreram *upshift* com a compressão devido a redução da temperatura, isto é associado a redução no comprimento e o fortalecimento das ligações químicas (primárias e secundárias), assim como, a maior estabilidade estrutural com o processo de resfriamento de MG.

A caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman em função da pressão (de 0 a 10 GPa) indicou pequenos ajustes estruturais em 0,3, 2,3 e 2,7 GPa, além de possíveis transições de fase estruturais reversíveis em 1,7, 4,8 e 6,8 GPa, evidenciadas por mudanças nos modos externos e internos e, também, por descontinuidade no comportamento do número de onda em função da pressão, *splittings* e desaparecimento de bandas. Adjacente a isso, percebeu-se sutis mudanças conformacionais (associadas a modificações nas bandas na região espectral dos modos internos de vibração), em outros valores de pressão, tais como, 0,7, 8,6 e 9,2 GPa, os quais podem estar associados a alterações na conformação das moléculas na célula unitária antes da ocorrência de transições de fase estruturais.

Foi observado que o efeito da pressão sobre a estrutura cristalina de MG foi mais expressivo que o efeito da temperatura, o que pode ser notado pela elevada diferença no valor do coeficiente α . As transições de fase visualizadas com o incremento da pressão não foram perceptíveis com a redução da temperatura, isso possivelmente está vinculado à menor simetria do sistema cristalino monoclinico que ocasiona efeitos diferenciados com o processo de compressão gerado pela aplicação de pressão ou redução de temperatura, o que pode estar associado à anisotropia do sistema.

5.2 Perspectivas

O estudo das propriedades estruturais por difração de raios X em função da pressão é almejado como forma de complementar, refutar ou confirmar o processo de caracterização estrutural e vibracional por espectroscopia Raman em função da pressão para o cristal MG. Outras caracterizações das propriedades físicas e químicas deste cristal podem ser realizadas. Adjacente a isso, com a finalidade de divulgação científica dos resultados obtidos, artigos científicos poderão ser publicados em revistas indexadas e pretende-se divulgar os resultados obtidos na pesquisa realizada em eventos e congressos regionais, nacionais ou internacionais.

REFERÊNCIAS

- [1] Rajagopal, K., Krishinakumar, R.V., Mostad, A., Natarajan, S. **Glycinium Maleate**. Acta Crystallographica Section E. 2001, 57, 751-3.
- [2] Priyadharshini, V.J., Meenakshi, G. **Investigation on thermal, functional, dielectric studies of semiorganic bis glycine maleate crystals**. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016, 8, 341-52.
- [3] Petrosyan, A.M., Ghazaryan, V.V., Fleck, M. **On the existence of “bis-glycine maleate”**. Journal of Crystal Growth. 2012, 359, 129-31.
- [4] Singh, N., Singh, B.K., Gupta, M.K., Kumar, B. **Optical and dielectric studies of solution grown glycinium maleate single crystal**. Optics Communications. 2012, 285, 659-64.
- [5] Priyadharshini, V.J., Meenakshi, G. **Studies on the Structural, and Hardness in Bis Glycine Maleate Crystal**. International Journal of Science and Research. 2013, 2, 93-5.
- [6] Ranjith, C., Inbaseelan, D., Saravanan, S. **Study on Growth, Optical and Dielectric Properties of Zinc Doped Glycinium Maleate Single Crystal**. International Journal of ChemTech Research. 2015, 7, 1616-22.
- [7] Balasubramanian, D., Murugakoothan, P., Jayavel, R. **Synthesis, growth and characterization of organic nonlinear optical bis-glycine maleate (BGM) single crystals**. Journal of Crystal Growth. 2010, 312, 1855-9.
- [8] Ruby, A., Raj, S.A.C. **Synthesis, Growth, Spectroscopic, Optical and Thermal studies of Glycinium Maleate single crystals**. Advances in Applied Science Research. 2012, 3, 1677-85.
- [9] Zakharov, B.A., Losev, E.A., Boldyreva, E.V. **Polymorphism of “glycine–glutaric acid” co-crystals: the same phase at low temperatures and high pressures**. CrystEngComm. 2013, 15, 1693.
- [10] Lima, R.J.C., Freire, P.T.C., Sasaki, J.M., Melo, F.E.A., Filho, J.M., Moreira, R.L. **Temperature-dependent Raman study of taurine single crystal**. Journal of Raman Spectroscopy. 2001, 32, 751–6.
- [11] Lima, J.A., Freire, P.T.C., Melo, F.E.A., Filho, J.M., Fischer, J., Havenith, R.W.A., et al. **Using Raman spectroscopy to understand the origin of the phase transition observed in the crystalline sulfur based amino acid l-methionine**. Vibrational Spectroscopy. 2013, 65, 132-41.
- [12] Façanha Filho, P.F., Freire, P.T.C., Lima, K.C.V., Mendes Filho, J., Melo, F.E.A., Pizani, P.S. **High temperature Raman spectra of L-leucine crystals**. Brazilian Journal of Physics. 2008, 38, 131-7.
- [13] Lima, J.A., Freire, P.T.C., Lima, R.J.C., Moreno, A.J.D., Mendes Filho, J., Melo, F.E.A. **Raman scattering of L-valine crystals**. Journal of Raman Spectroscopy. 2005, 36, 1076-81.

- [14] Forss, S. **A Raman Spectroscopic Temperature Study of NH₃⁺ Torsional Motion as Related to Hydrogen Bonding in the L-Alanine Crystal.** Journal of Raman Spectroscopy. 1982, 12.
- [15] Liu, T., Xu, S., Li, Z., Wang, M., Sun, C. **Temperature induced changes in resonance Raman spectra intensity of all-trans- β -carotene: changes in the fundamental, combination and overtone modes.** Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 2014, 131, 153-7.
- [16] Losev, E.A., Zakharov, B.A., Boldyreva, E.V. **Polymorphic transformations in glycine co-crystals at low temperature and high pressure: two new examples as a follow-up to a glycine – glutaric acid study.** CrystEngComm. 2016, 18.
- [17] Zakharov, B.A., Losev, E.A., Kolesov, B.A., Drebushchak, V.A., Boldyreva, E.V. **Low-temperature phase transition in glycine-glutaric acid co-crystals studied by single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry.** Acta crystallographica. Section B, Structural science. 2012, 68, 287-96.
- [18] Lima, R.J.C., Teixeira, A.M.R., Freire, P.T.C., Sasaki, J.M., Ayala, A.P., Melo, F.E.A., et al. **High-pressure Raman study of taurine crystal.** Journal of Raman Spectroscopy. 32, 27-32.
- [19] Teixeira, A.M.R., Freire, P.T.C., Moreno, A.J.D., Sasaki, J.M., Ayala, A.P., Filho, J.M., et al. **High-pressure Raman study of L-alanine crystal.** Solid State Communications. 2000, 116, 405-9.
- [20] Murli, C., Sharma, S.M., Karmakar, S., Sikka, S.K. **α -Glycine under high pressures: a Raman scattering study.** Physica B: Condensed Matter. 2003, 339, 23-30.
- [21] Holanda, R.O., Freire, P.T.C., Silva, J.A.F., Melo, F.E.A., Filho, J.M., Lima, J.A. **High pressure Raman spectra of d-threonine crystal.** Vibrational Spectroscopy. 2013, 67, 1-5.
- [22] Minkov, V.S., Tumanov, N.A., Cabrera, R.Q., Boldyreva, E.V. **Low temperature/high pressure polymorphism in DL-cysteine.** CrystEngComm. 2010, 12, 2551–60.
- [23] Minkov, V.S., Krylov, A.S., Boldyreva, E.V., Goryainov, S.V., Bizyaev, S.N., Vtyurin, A.N. **Pressure-Induced Phase Transitions in Crystalline L- and DL-Cysteine.** The Journal of the Physical Chemistry B. 2008, 112, 8851-4.
- [24] Martin, K.C., Pinnick, D.A., Lee, S.A., Anderson, A., Smith, W., Griffey, R.H., et al. **Raman and infrared studies of nucleosides at high pressures: I. Adenosine.** Journal of biomolecular structure & dynamics. 1999, 16, 1159-67.
- [25] Li, J., Lee, S.A., Pinnick, D.A., Anderson, A., Smith, W., Griffey, R.H., et al. **Raman and infrared studies of nucleosides at high pressures: II. Cytidine.** Journal of biomolecular structure & dynamics. 2002, 19, 1111-20.
- [26] Carvalho, J.O., Moura, G.M., Dos Santos, A.O., Lima, R.J., Freire, P.T., Facanha Filho, P.F. **High pressure Raman spectra of monoglycine nitrate single crystal.** Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 2016, 161, 109-14.

- [27] Losev, E.A., Mikhailenko, M.A., Achkasov, A.F., Boldyreva, E.V. **The effect of carboxylic acids on glycine polymorphism, salt and co-crystal formation. A comparison of different crystallisation techniques.** *New Journal of Chemistry*. 2013, 37, 1973.
- [28] Dawson, A., Allan, D.R., Belmonte, S.A., Clark, S.J., David, W.I.F., McGregor, P.A., et al. **Effect of High Pressure on the Crystal Structures of Polymorphs of Glycine.** *Crystal Growth & Design*. 2005, 5, 1415-27.
- [29] Boldyreva, E.V. **Combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of phase transitions in crystalline amino acids at low temperatures and high pressures: selected examples.** *Phase Transitions*. 2009, 82, 303-21.
- [30] Boldyreva. **Multicomponent organic crystals at high pressure.** *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2014, 229.
- [31] Fujimori, H., Kakihana, M., Ioku, K., Goto, S., Yoshimura, M. **Advantage of anti-Stokes Raman scattering for high-temperature measurements.** *Applied Physics Letters*. 2001, 79, 937-9.
- [32] Callister Jr., W.D., Rethwisch, D.G. **Materials Science and Engineering: an Introduction** 8ed, John Wiley & Sons, 2012.
- [33] Mullin, J.W. **Crystallization**. 4 ed, Butterworth Heinemann, 2001.
- [34] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [35] Aakeröy, C.B., Fasulo, M.E., Desper, J. **Cocrystal or Salt: Does It Really Matter?** *Molecular Pharmaceutics*. 2007, 4, 317-22.
- [36] Grothe, E., Meeke, H., Vlieg, E., ter Horst, J.H., de Gelder, R. **Solvates, Salts, and Cocrystals: A Proposal for a Feasible Classification System.** *Crystal Growth & Design*. 2016, 16, 3237-43.
- [37] Aitipamula, S., Banerjee, R., Bansal, A.K., Biradha, K., Cheney, M.L., Choudhury, A.R., et al. **Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name?** *Crystal Growth & Design*. 2012, 12, 2147-52.
- [38] Jones, A.G. **Crystallization Process Systems**. 1 ed. Woburn, Butterworth - Heinemann, 2002.
- [39] Mersmann, A. **Crystallization Technology Handbook** 2ed. New York, Marcel Dekker, 2001.
- [40] Atkins, P.W., Overton, T.L., Rourke, J.P., Weller, M.T., Armstrong, F.A. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**. 5 ed. New York, W. H. Freeman and Company, 2010.
- [41] Perrin, D.D., Dempsey, B., Serjeant, E.P. **pKa Prediction for Organic acids and bases**. 1 ed. Netherlands, Springer Netherlands, 1981.

- [42] Fleck, M., Petrosyan, A.M. **Salts of Amino Acids: Crystallization, Structure and Properties**. New York, Springer, 2014.
- [43] Chang, R., Goldsby, K.A. **Chemistry**. 11 ed. New York, The MacGraw-Hill Companies, 2012.
- [44] Viedma, C. **Enantiomeric crystallization from DL-aspartic and DL-glutamic acids: Implications for biomolecular chirality in the origin of life**. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 2001, 31, 501-9.
- [45] Ambujam, K., Selvakumar, S., Prem Anand, D., Mohamed, G., Sagayaraj, P. **Crystal growth, optical, mechanical and electrical properties of organic NLO material γ -glycine**. *Crystal Research and Technology*. 2006, 41, 671-7.
- [46] Boldyreva, E.V., Ivashevskaya, S.N., Sowa, H., Ahsbahs, H., Weber, H.P. **Effect of High Pressure on Crystalline Glycine: A New High-Pressure Polymorph**. *Doklady Physical Chemistry*. 2004, 396, 358–61.
- [47] Balakrishnan, T., Babu, R.R., Ramamurthi, K. **Growth, structural, optical and thermal properties of gamma-glycine crystal**. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2008, 69, 1114-8.
- [48] Damodaran, P., Mahadevan, M., Anandan, P., Shanmugha Sundaram, P., Rajasekaran, R. **Growth, structural, thermal and dielectric studies of α -glycine single crystals grown under the influence of potassium iodide for nonlinear optical applications**. *Advanced Materials Proceedings*. 2017, 2, 80-5.
- [49] Grego, A.V., Mingrone, G. **Dicarboxylic acids, an alternate fuel substrate in parenteral nutrition: an update**. *Clinical Nutrition*. 1995, 14, 143-8.
- [50] Lakshmi priya, M., Ezhil Vizhi, R., Rajan Babu, D. **Growth and characterization of maleic acid single crystal**. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2015, 126, 4259-62.
- [51] Brown, C.J. **The Crystal Structure of Fumaric Acid**. *Acta Crystallographica* 1966, 21, 1-5.
- [52] Bednowitz, A.L., Post, B. **Direct Determination of the Crystal Structure of β -Fumaric Acid**. *Acta Crystallographica*. 1966, 21, 566-71.
- [53] Marchewka, M.K., Debrus, S., Ratajczak, H. **Vibrational Spectra and Second Harmonic Generation in Molecular Complexes of L-Lysine with L-Tartaric, D,L-Malic, Acetic, Arsenous, and Fumaric Acids**. *Crystal Growth & Design*. 2003, 3, 587-92.
- [54] Dopieralski, P.D., Latajka, Z., Olovsson, I. **Proton Transfer Dynamics in Crystalline Maleic Acid from Molecular Dynamics Calculations**. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2010, 6, 1455–61.

- [55] Seo, B., Kim, T., Kim, S., Ryu, J.H., Ryu, J., Yoon, J., et al. **Interfacial Structure Analysis for the Morphology Prediction of Adipic Acid Crystals from Aqueous Solution.** *Crystal Growth & Design*. 2017, 17, 1088-95.
- [56] Ruby, A., Raj, S.A.C. **Synthesis, Growth, Spectroscopic, Optical and Thermal studies of Glycinium Maleate single crystals.** *Advances in Applied Science Research*. 2012, 3, 1677-85.
- [57] Guevara-Vela, J.M., Romero-Montalvo, E., del Río-Lima, A., Martín Pendás, Á., Hernández-Rodríguez, M., Rocha Rinza, T. **Hydrogen-Bond Weakening through π Systems: Resonance-Impaired Hydrogen Bonds (RIHB).** *Chemistry - A European Journal*. 2017, 23, 16605-11.
- [58] Nandhini, M.S., Krishnakumar, R.V., Natarajan, S. **Glycinium Oxalate.** *Acta Crystallographica Section C*. 2001, 57, 115-6.
- [59] Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction.** 2 ed. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.
- [60] Nussenzveig, H.M. **Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade, Física Quântica.** 1 ed. São Paulo Blucher, 1998.
- [61] Halliday, D., Walker, J., Resnick, R. **Fundamentals of Physics.** 8ed. New York, Wiley & Sons, 2006.
- [62] Scott, H.G. **The Estimation of Standard Deviations in Powder Diffraction Rietveld Refinements.** *Journal of Applied Crystallography*. 1983, 16, 159-63.
- [63] Jansen, E., Schofer, W., Will, G. **R Values in Analysis of Powder Diffraction Data using Rietveld Refinement.** *Journal of Applied Crystallography*. 1993, 27, 492-6.
- [64] O'Connor, B.H., Raven, M.D. **Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures.** *Powder Diffraction*. 2013, 3, 2-6.
- [65] Toby, B.H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*. 2012, 21, 67-70.
- [66] McCusker, L.B., Dreele, R.B.V., Cox, D.E., Louer, D., Scardi, P. **Rietveld Refinement Guidelines.** *Journal of Applied Crystallography*. 1999, 32, 36-50.
- [67] Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. **Introduction to Infrared and Raman spectroscopy.** 3 ed. London, Academic press limited, 1990.
- [68] Hollas, J.M. **Modern Spectroscopy.** 4 ed. West Sussex, John Wiley & Sons, 2004.
- [69] Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. **Principios de análisis instrumental.** 6 ed. Santa Fe, Cengage Learning Editores, 2008.
- [70] Suzuki, M., Shimanouchi, T. **Infrared and Raman Spectra of Succinic Acid Crystal.** *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1968, 28, 394-410.

- [71] Cavaignac, A.L.O., Lima, R.J.C., Façanha Filho, P.F., Moreno, A.J.D., Freire, P.T.C. **High-temperature Raman study of L-alanine, L-threonine and taurine crystals related to thermal decomposition.** *Physica B: Condensed Matter*. 2016, 484, 22-6.
- [72] Long, D.A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.** 1 ed. West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [73] Raman, C.V., Krishnan, K.S. **A New type of Secondary Radiation.** *Nature*. 1928, 121, 1.
- [74] Singh, R. C. V. **Raman and the Discovery of the Raman Effect.** *Physics in Perspective*. 2002, 4, 399–420.
- [75] Victor, F.M.S. **Estudo de altas pressões do cristal DL-ácido glutâmico monohidratado.** Imperatriz, U.-C. Ed., Imperatriz, 2017, p. 77.
- [76] Porto, S.P.S., Wood, D.L. **Ruby Optical Maser as a Raman Source.** *Journal of the optical society of America*. 1962, 52, 2.
- [77] Rodrigues, A.D.G., Galzerani, J.C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 2012, 34, 9.
- [78] Ionashiro, M. **Giolito-Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial.** São Paulo, Giz Editorial, 2014.
- [79] Pereira, D.P., de Oliveira, P.C., Remédios, C.M.R., Moreira, S.G.C., de Sousa, F.F., Mendes Filho, J., et al. **High-temperature Raman spectra of KDP:Ni crystal.** *Solid State Communications*. 2012, 152, 1023-6.
- [80] Sousa, J.C.F., Lima, R.J.C., Façanha Filho, P.F., Dos Santos, A.O., Freire, P.T.C. **High-temperature study of β -alanine crystals.** *Vibrational Spectroscopy*. 2017, 89, 69-74.
- [81] Haines, P.J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems.** 1 ed, Springer-science+business media, 1995.
- [82] Riscob, B., Shakir, M., Sundar, J.K., Natarajan, S., Wahab, M.A., Bhagavannarayana, G. **Synthesis, growth, crystal structure and characterization of a new organic material: glycine glutaric acid.** *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*. 2011, 78, 543-8.
- [83] Brown, M.E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.** Amsterdam, Elsevier Science, 1998.
- [84] klančnik, G., Medved1, J. **Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation.** *Materials and Geoenvironment*. 2010, 57, 127–42.

- [85] Menczel, J.D., Prime, R.B. **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2009.
- [86] Piermarini, G.J., Block, S., Barnett, J.D., Forman, R.A. **Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar**. Journal of Applied Physics. 1975, 46, 2774-80.
- [87] Dunstan, D.J., Spain, I.L. **Technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction**. Journal of Physics E: Scientific Instruments. 1989, 22, 913-23.
- [88] Soares, R.A., Lima, R.J.C., Façanha Filho, P.F., Freire, P.T.C., Lima, J.A., da Silva Filho, J.G. **High-pressure Raman study of mono- l -alaninium nitrate crystals**. Physica B: Condensed Matter. 2017, 521, 317-22.
- [89] Larson, A.C., Dreele, R.B.V. **GSAS-General Structure Analysis System**. Los Alamos National Laboratory, 2004.
- [90] Shahat, M. **The Crystal and Molecular Structure of Maleic Acid**. Acta Crystallographica. 1952, 5, 763-8.
- [91] Albrecht, G., Corey, R.B. **The Crystal Structure of Glycine**. Journal of the American Chemical Society. 1939, 61, 1087-103.
- [92] Marsh, R.E. **A Refinement of the Crystal Structure of Glycine**. Acta Crystallographica. 1958, 11, 654-63.
- [93] James, M.N.G., Williams, G.J.B. **A Refinement of the Crystal Structure of Maleic Acid**. Acta Crystallographica Section B. 1974, 30, 1249-57.
- [94] Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, G., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., et al. **Fundamentals of Crystallography**. 2 ed, Oxford University Press, 2002.
- [95] Natarajan, S., Britto, S.A.M., Ramachandran, E. **Growth, Thermal, Spectroscopic, and Optical Studies of L-Alaninium Maleate, a New Organic Nonlinear Optical Material**. Crystal Growth & Design. 2006, 6, 137-40.
- [96] Li, S., Li, Z., Wang, S., Gao, S., Sun, C., Li, Z. **The electron–phonon coupling of fundamental, overtone, and combination modes and its effects on the resonance Raman spectra**. Materials Research Bulletin. 2015, 72, 1-6.
- [97] Ghazaryan, V.V., Fleck, M., Petrosyan, A.M. **Glycine glycinium picrate--reinvestigation of the structure and vibrational spectra**. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. 2011, 78, 128-32.
- [98] Ananthanarayanan, V. **Raman spectra of single crystals of adipic and sebacic acids and a study of the hydrogen bond vibrations in carboxylic acid dimers**. Spectrochimica Acta 1964, 20, 197 - 210.

- [99] Wang, C.H., Storms, R.D. **Temperature-Dependent Raman Study and Molecular Motion in l-Alanine Single Crystal**. The Journal of Chemical Physics. 1971, 55, 3291-9.
- [100] Barana, J., Ratajczak, H. **Polarised IR and Raman spectra of the γ -glycine single crystal**. Spectrochimica Acta Part A. 2005, 61, 1611–26.
- [101] Machida, K., Kagayama, A., Saito, Y., Kuroda, Y., Uno, T. **Vibrational spectra and intermolecular potential of the α -form crystal of glycine**. Spectrochimica Acta. 1977, 33, 569-74.
- [102] Ilczyszyn, M., Godzisz, D., Ilczyszyn, M.M. **Sarcosine–maleic acid (1:1) crystal: structure, ^{13}C NMR and vibrational properties, protonation character**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2003, 59, 1815-28.
- [103] Ranjith, C., Inbaseelan, D., Saravanan, S. **Study on Growth, Optical and Dielectric Properties of Zinc Doped Glycinium Maleate Single Crystal**. International Journal of ChemTech Research. 2015, 7, 1616-22.
- [104] dos Santos, C.A.A.S.S., Carvalho, J.O., da Silva Filho, J.G., Rodrigues, J.L., Lima, R.J.C., Pinheiro, G.S., et al. **High-pressure Raman spectra and DFT calculations of l-tyrosine hydrochloride crystal**. Physica B: Condensed Matter. 2018, 531, 35-44.
- [105] Fleck, M., Ghazaryan, V.V., Bezhanova, L.S., Atanesyan, A.K., Petrosyan, A.M. **New crystals of L-histidine maleates**. Journal of Molecular Structure. 2013, 1035, 407-15.
- [106] Antipin, M.Y., Lyssenko, K.A., Suponitsky, K.Y., Karapetyan, H.A., Petrosyan, A.M. **Infrared and Raman spectra, structure and electron density distribution of l-arginine dioxalate**. Journal of Molecular Structure. 2006, 792-793, 194-200.
- [107] Sun, Z.H., Yu, W.T., Cheng, X.F., Wang, X.Q., Zhang, G.H., Yu, G., et al. **Synthesis, crystal structure and vibrational spectroscopy of a nonlinear optical crystal: l-arginine maleate dihydrate**. Optical Materials. 2008, 30, 1001-6.
- [108] Suzuki, M., Shimanouchi, T. **Infrared and Raman Spectra of Adipic Acid Crystal**. Journal of Molecular Spectroscopy. 1969, 29, 415-25.
- [109] Meera, M.R., Beaula, T.J., Rayar, S.L., Jothy, V.B. **Growth, Spectral, Thermal and Dielectric Properties of Triglycine Phosphate Non Linear Optical Crystal**. Symbiosis. 2016.
- [110] Wan, S., Teng, B., Zhang, X., You, J., Zhou, W., Zhang, Q., et al. **Investigation of a BiB₃O₆ crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy**. CrystEngComm. 2010, 12, 211-5.
- [111] Surovtsev, N.V., Adichtchev, S.V., Malinovsky, V.K., Ogienko, A.G., Drebushchak, V.A., Manakov, A.Y., et al. **Glycine phases formed from frozen aqueous solutions: revisited**. J Chem Phys. 2012, 137, 065103.
- [112] Ananthanarayanan, V. **Raman spectra of single crystals of dicarboxylic acids**. Indian Institute of Science. 1960, 1.

- [113] Mallik, T., Kar, T. **Synthesis, growth and characterization of a new nonlinear optical crystal: l-arginine maleate dihydrate.** Crystal Research and Technology. 2005, 40, 778-81.
- [114] Subramony, J.A., Marquardt, B.J., Macklin, J.W., Kahr, B. **Reevaluation of Raman Spectra for KH₂PO₄ High-Temperature Phases.** Chem. Mater. 1999, 11, 1312-6.
- [115] Preetam Singh, Ashvani Kumar, Ajay Kaushal, Davinder Kaur, Ashish Pandey, R.N.Goyal. **In situ high temperature XRD studies of ZnO nanopowder prepared via cost effective ultrasonic mist chemical vapour deposition.** Bulletin of Materials Science. 2008, 31, 573-7.
- [116] Eloirdi, R., Ho Mer Lin, D., Mayer, K., Caciuffo, R., Fanghänel, T. **Investigation of ammonium diuranate calcination with high-temperature X-ray diffraction.** Journal of Materials Science. 2014, 49, 8436-43.
- [117] Boldyreva, E.V., Drebuschak, V.A., Drebuschak, T.N., Paukov, I.E., Kovalevskaya, Y.A., Shutova, E.S. **Polymorphism of glycine Thermodynamic aspects. Part II. Polymorphic transitions.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003, 73, 419–28.
- [118] Otto, J.W., Vassiliou, J.K., Frommeyer, G. **Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil.** Physical Review B. 1998, 57, 3253-63.
- [119] Angel, R.J., Bujak, M., Zhao, J., Gatta, G.D., Jacobsen, S.D. **Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies.** Journal of Applied Crystallography. 2007, 40, 26-32.

APÊNDICE A- TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

BEZERRA, R.D.S.; SILVA, R.; PINHO, E. K. S.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; GUIMARÃES, A.C.; SOARES, A.A.; LIMA, K.T.S.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo das propriedades vibracionais do cocrystal de glicina com ácido glutárico e do sal orgânico maleato de glicina por Espectroscopia Raman em função da Temperatura.** Em: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECCiMat)*, 04 a 08 de novembro de 2018.

SILVA, R.; PINHO, E. K. S.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo comparativo vibracional e térmico de cristais de ácidos succínico e adípico.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, 27 a 30 de novembro de 2017.

PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; RIBEIRO, L. H. L.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo vibracional por espectroscopia Raman do cristal oxalato de L-histidina.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, 27 a 30 de novembro de 2017.

RIBEIRO, L. H. L.; PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Crescimento e caracterização do cristal de di-leucina HCl.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, 27 a 30 de novembro de 2017.

RIBEIRO, L. H. L.; PINHO, E. K. S.; SILVA, R.; SANTOS, C. A. A. S.; SOARES, R. A.; ABREU, D. C.; FAÇANHA FILHO, P. F. **Estudo vibracional por espectroscopia Raman dos cristais de L-leucina e nitrato de L-leucina.** Em: *III Encontro Regional da SBQ & I Escola de Verão Paraense em Química*, 27 a 30 de novembro de 2017.