



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE FÍSICA/CCET

Rhuan Sousa Fonseca

Estudo do Comportamento Térmico do Complexo
Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II) por Técnicas de Análises Térmicas e Difração de
Raios X em Função da Temperatura.

São Luís - MA

2023

Rhuan Sousa Fonseca

Estudo do Comportamento Térmico do Complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II) por Técnicas de Análises Térmicas e Difração de Raios X em Função da Temperatura.



Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes.

São Luís - MA

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
Núcleo Integrado de Bibliotecas /UFMA

Fonseca, Rhuan Sousa.

Estudo do Comportamento Térmico do Complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II) por Técnicas de Análises Térmicas e Difração de Raios X em Função da Temperatura. / Rhuan Sousa Fonseca. – 2023.

Orientador: Alan Silva de Menezes.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Física.

Texto a ser informado pela biblioteca

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Rhuan Sousa Fonseca

Estudo do Comportamento Térmico do Complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II) por Técnicas de Análises Térmicas e Difração de Raios X em Função da Temperatura..

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharelado em Física.

Aprovado em: 10/01/2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - Campus São Luís

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura
Universidade Federal do Maranhão - Campus São Luís

Dra. Jessica Andreza Oliveira Rodrigues
Universidade Federal do Maranhão - PPGCM - Campus Imperatriz

São Luís

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Maria Lucia, pelo apoio financeiro e emocional no início da minha vida acadêmica e a cada pessoa que de alguma forma contribuiu para o meu crescimento.

*“Life’s a game made for everyone. And
love is the preize”.*

Aloe Blacc

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por ter chegado tão longe e não ter desistido!

Agradeço à minha mãe, Maria Lucia, por todo o encorajamento, apoio moral e financeiro, por se sacrificar pelo meu ensino e dos meus irmãos, por nunca ter desistido de seus filhos.

Agradeço ao meu ex-padrasto, Werbeth, pelo apoio financeiro, pelas orientações, pelas dicas sobre qual caminho seguir e por demonstrar na prática que a educação leva a lugares incríveis e, acima de tudo, proporciona estabilidade.

Agradeço aos meus irmãos, Nayarlison, Warllison e Carla Lais, pela confiança, parceria, motivação e carinho.

Agradeço aos meus amigos Rayson, Sodre, Thiago, Carlos Eduardo, Alef, assim como outros, pelo apoio na vida acadêmica, pela ajuda em cada disciplina, pelas dificuldades e humilhações que enfrentamos juntos, pelas noites em claro estudando loucamente.

Agradeço profundamente ao Prof. Alan da Silva Menezes pela oportunidade de ter participado do laboratório de síntese e caracterização de cristais, por conhecer uma maravilhosa equipe de trabalho composta por Ellen, Deusilene, Luana e Antônio que me ajudaram muito como pesquisador e por cada momento divertido naquela sala de trabalho.

Agradeço muito ao técnico de laboratório Walajones pela ajuda no tratamento dos dados do meu material e Karoline Cristina pelas ajudas em algumas correções no presente trabalho.

Por fim, agradeço à UFMA pela oportunidade que me deu de mudar de vida!

RESUMO

Existe na literatura, mais precisamente no banco de dados *Cambridge Structural Database* (CSD) um total de sete depósitos de fichas cristalográficas (CIFs) para complexos de glicina com níquel, sendo seis para a fase dihidratada do complexo de glicina com níquel e um CIF para a fase anidra. A estrutura cristalina da fase dihidratada foi determinada em três trabalhos e identificada como sendo monoclínica. Contudo, dois destes trabalhos identificaram o grupo espacial $P2_1/c$ e um o grupo espacial $P2_1/n$. Já a fase anidra possui estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pna2_1$. Neste trabalho foi realizado um estudo do comportamento térmico do complexo $\text{Bis}(\text{Glicinato} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{II})$, usando técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios X (DRX) em função da temperatura, no intervalo de temperatura de -261 até 302 °C. A medida de TGA identificou duas perdas de massa, sendo a primeira devido à perda das moléculas de água e a segunda devido à decomposição da glicina. A medida de DSC identificou dois picos endotérmicos durante as perdas de massa e dois picos exotérmicos, sendo o primeiro pico exotérmico devido a formação de NiO. As medidas de DRX em baixa temperatura, não identificaram transições de fase. Na região acima da temperatura ambiente, as medidas de DRX foram realizadas com e sem vácuo. Para as medidas realizadas sem vácuo, foi observado que, com a perda das moléculas de água, o cristal amorfiza e parte cristaliza na fase anidra. Próximo de 277 °C, a fase amorfa cristaliza na fase anidra e há a formação de NiO. Já para as medidas realizadas em vácuo, a transformação da fase dihidratada para a fase anidra ocorre a partir de 87 °C, com a amorfização da amostra. A partir de 217 °C começa a ocorrer a cristalização da fase anidra amorfa na fase anidra ortorrômbica. A partir de 262 °C, há apenas a presença de Ni metálico. O refinamento Rietveld foi realizado e foi possível obter o comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura. Para baixas temperaturas, os parâmetros de rede do complexo aumentam com o aumento da temperatura, mas apresentam um comportamento não linear. Já o parâmetro β diminui com o aumento da temperatura. Para altas temperaturas os parâmetros de rede apresentam um comportamento similar aos de baixa temperatura, mas os seus comportamentos são lineares.

Palavras-chave: Transição de fase, Complexos, Glicinato de Níquel, DRX, TGA, DSC.

ABSTRACT

This study explores the thermal behavior of the complex $\text{Bis}(\text{Glycinate} \cdot \text{H}_2\text{O})\text{Ni}(\text{II})$ through Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and X-ray Diffraction (XRD) in the temperature range of -261 to 302 °C. The Cambridge Structural Database (CSD) contains six CIF file deposits for glycine-nickel complexes, with five representing the dihydrated phase and one for the anhydrous phase. While the crystal structure of the dihydrated phase has been studied in three works, identifying it as monoclinic, discrepancies exist in the assigned space groups (P21/c and P21/n). The anhydrous phase displays an orthorhombic structure with the Pna21 space group. Prior studies focused solely on elucidating the crystal structure. TGA revealed two mass losses attributed to water molecule loss and glycine decomposition. DSC identified endothermic and exothermic peaks, with the first exothermic peak corresponding to NiO formation. XRD below room temperature did not detect phase transitions, while measurements above room temperature were conducted with and without vacuum. Without vacuum, water loss resulted in partial amorphization and crystallization into the anhydrous phase. Around 277 °C, the amorphous phase crystallized into the orthorhombic anhydrous phase, accompanied by NiO formation. Vacuum measurements indicated the transformation from dihydrated to anhydrous phases starting at 87 °C, leading to amorphization. From 217 °C, crystallization of the amorphous anhydrous phase into the orthorhombic anhydrous phase occurred, with only metallic Ni present at 262 °C. Rietveld refinement provided insights into the temperature-dependent behavior of lattice parameters, revealing nonlinear increases at low temperatures and linear behavior at high temperatures.

Keywords: Complexes, Nickel Glicinato, XRD, TGA, DSC.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação geral da estrutura de um aminoácido.	2
1.2	Representação da forma zwitteriônica de um aminoácido.	2
1.3	Representação da ligação peptídica entre dois aminoácidos.	3
1.4	Forma estereoquímica da valina na forma L e D.	3
1.5	Representação estrutural da Glicina	4
1.6	Representação de um composto de coordenação formado entre o alumínio e a água, onde o íon metálico (alumínio) central desempenha o papel de um ácido de Lewis, e a água, nesta reação, atua como doadora de elétrons.	5
1.7	Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/c$ ao longo do eixo b	7
1.8	Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo b	7
1.9	Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo b	8
2.1	Tubo de raios X.	10
2.2	Ilustração geométrica da lei de Braggs	11
2.3	Estrutura cristalina formada com base de átomos ligados a cada ponto da rede. .	14
2.4	Célula unitária com os eixos coordenadas x , y e z , os comprimentos axiais são a , b e c , e os ângulos entre os eixos são α , β e γ	15
2.5	Representação das 14 Redes Bravais.	16
2.6	Tipos de análises térmicas	17
3.1	Difratômetro D8 Discover - Bruker	20
3.2	Analizador Térmico Simultâneo, modelo STA 449 Júpiter	21
4.1	Cristal obtida através da síntese de L-glicina ($C_2H_5NO_2$) com Níquel.	22
4.2	DRX em temperatura ambiente do material.	23
4.3	Gráficos sobrepostos de TGA (linha vermelha) e DSC (linha preta).	24
4.4	DRX do material em função da temperatura sem vácuo.	25

4.5	DRX do material em função da temperatura sem vácuo mostrando os picos de NaCl e NiO.	26
4.6	DRX do material em função da variação da temperatura, sem vácuo, mostrando as intensidades dos picos das fases hidratada e anidra, assim como os picos de NaCl e NiO.	27
4.7	DRX em alta temperatura com vácuo do material.	28
4.8	DRX do material em função da temperatura com vácuo mostrando os picos de NaCl e NiO.	29
4.9	DRX do material em função da variação da temperatura, com vácuo, mostrando as intensidades dos picos das fases hidratada e anidra, assim como os picos de NaCl e NiO.	30
4.10	DRX em alta temperatura sem vácuo do material.	31
4.11	Parâmetro de rede a, b, c, β e volume em relação à variação de temperatura sem vácuo da fase monoclinica do material.	32
4.12	Parâmetro de rede a, b, c, β e volume em relação à variação de temperatura com vácuo da fase monoclinica do material.	33
4.13	Parâmetro de rede a, b, c, β e volume em relação à variação com baixa temperatura da fase monoclinica do material.	34

LISTA DE TABELAS

1.1	Aminoácidos essenciais	1
1.2	Aminoácidos não essenciais	2
2.1	Tipos de redes cristalinas	16

1	Introdução	1
1.1	Aminoácidos	1
1.2	Glicina	4
1.3	Composto de coordenação	5
1.4	Complexos de Aminoácidos com Metais de Transição	5
1.5	Complexos de Glicina com Níquel	6
2	Fundamentação teórica	9
2.1	Difração de Raios X - (DRX)	9
2.1.1	Lei de Bragg	10
2.2	Refinamento Rietveld	11
2.3	Estrutura cristalina	14
2.3.1	Vetores de translação e redes cristalinas	14
2.3.2	Célula da rede primitiva	15
2.3.3	Tipos de redes tridimensionais	15
2.4	Análises térmicas	17
2.4.1	Análises por Termogravimetria (TGA)	17
2.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	18
3	Metodologia	19
3.1	Síntese dos cristais do complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II)	19
3.2	Difração de Raios X	19
3.3	Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	20
4	Resultados e Discussões	22
4.1	Caracterização dos Cristais de Bis(Glicinato. H_2O)Ni(II)	22
4.2	Análise térmica por TGA e DSC	23
4.3	Difração de Raios x em função da temperatura	25
4.3.1	Difração de Raios x em altas temperaturas sem vácuo	25
4.3.2	Difração de Raios x em altas temperaturas com vácuo	27
4.3.3	Difração de Raios X em baixa temperaturas	30
4.3.4	Parâmetros de rede em função da temperatura	31

5 Conclusões**35****REFERÊNCIAS****37**

Capítulo 1

Introdução

Em busca de novas descobertas, cientistas têm explorado novas áreas de conhecimento, exemplificadas pelos mais recentes avanços na física, especialmente em interações com sistemas biológicos. Um destaque significativo é a síntese e caracterização de estruturas que envolvem aminoácidos. A difração de raios X tem desempenhando um papel fundamental na determinação da estrutura cristalina de compostos, como cristais formados a partir de aminoácidos. Esse método é particularmente valioso em pesquisas biomoleculares, proporcionando *insights* essenciais para compreender a estrutura tridimensional de proteínas e enzimas.

1.1 Aminoácidos

Aminoácidos são compostos básicos classificados em 2 grupos: aminoácidos essenciais (tabela 1.1), são aqueles não sintetizados em nosso organismo, e devem ser obtidos através da ingestão de alimentos como peixes, aves, leite, queijo e ovos, além de leguminosas e cereais e os não essenciais (tabela 1.2), são aqueles que o nosso organismo é capaz de produzir^[1]. Os aminoácidos são primordiais aos organismos biológicos, pois são as unidades fundamentais de todas as proteínas^[2].

Tabela 1.1: Aminoácidos essenciais

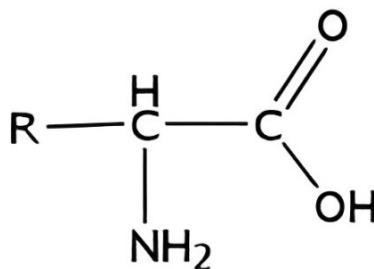
- Aminoácido -	- Aminoácido -
Isoleucina	Fenilalanina
Leucina	Treonina
Lisina	Triptofano
Metionina	Valina
Arginina	Histidina

Tabela 1.2: Aminoácidos não essenciais

- Aminoácido -	- Aminoácido -
Glicina	Ácido glutâmico
Alamina	Cisteína
Serina	Asparagina
Tirosina	Glutamina
Ácido aspático	Prolina

Na representação geral do aminoácido temos um carbono alfa (C_α), ligado a ele, um grupo amina (NH_2) (exceto a prolina), um grupo carboxílico ($COOH$), um hidrogênio e uma cadeia lateral que pode ser chamado de radical R, responsável por diferenciar os aminoácidos^[1], como pode ser visto na Figura 1.1.

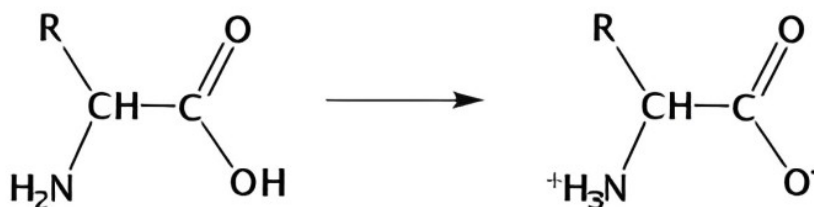
Figura 1.1: Representação geral da estrutura de um aminoácido.



Fonte: Retirado do livro "Química bioinorgânica e ambiental"^[2].

Em valores de pH próximo ao seu ponto isoelétrico, os aminoácidos são encontrados na forma dipolar (zwitteriônica), onde o hidrogênio do grupo carboxila é captado pelo nitrogênio do grupo amina, como mostrado na Figura 1.2 abaixo.

Figura 1.2: Representação da forma zwitteriônica de um aminoácido.

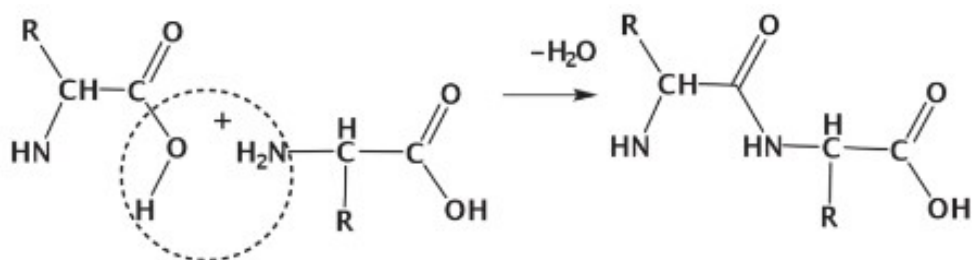


Fonte: Retirado do livro "Química bioinorgânica e ambiental"^[2].

Os aminoácidos também podem se ligar formando ligações peptídicas, com a saída de uma molécula de água, como pode ser visto na Figura 1.3. A ligação de inúmeros aminoácidos

por ligações peptídicas formam as proteínas.

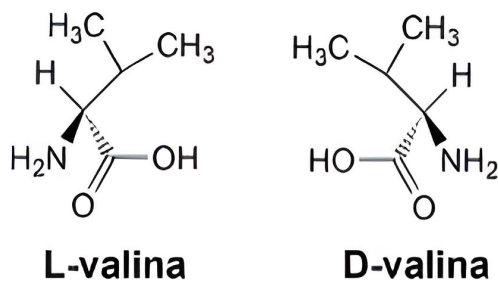
Figura 1.3: Representação da ligação peptídica entre dois aminoácidos.



Fonte: Retirado do livro "Química bioinorgânica e ambiental"^[2].

Os aminoácidos apresentam para a mesma composição duas formas similares distintas espacialmente, sendo uma o reflexo da outra. A sua classificação (L ou D) está relacionado com o desvio do plano da luz polarizada. O prefixo L indica desvios à esquerda, lembrando que aminoácido da forma L é o mais abundante que temos na natureza formando proteínas. Já o prefixo D indica desvio para à direita e os aminoácidos na forma D aparecem em biossíntese de bactérias^[3].

Figura 1.4: Forma estereoquímica da valina na forma L e D.



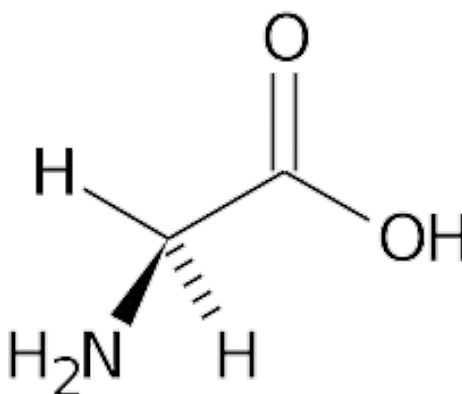
Fonte: Retirado da tese de Doutorado de Rocicler Oliveira Holanda^[3].

1.2 Glicina

O químico francês H. Braconnot foi o primeiro a isolar a glicina a partir de hidrolisados ácidos de proteínas em 1820^[4]. A glicina é comumente produzida no organismo por meio da síntese de moléculas como colina, serina, hidroxiprolina e treonina, em um processo metabólico interorgânico. Os órgãos fundamentais nesse processo são o fígado e os rins^[5].

É um aminoácido não-essencial, sendo o menor dos aminoácidos e possuindo um grupo carboxila (COOH), um grupo amina (NH₂) e um Hidrogênio na cadeia lateral (ver Figura 1.5), onde essa característica, causada pela sua estrutura pequena, permite que ela desempenhe um papel fundamental em certas proteínas^[6], como na estrutura extracelular do colagênio e da elastina, na regulação metabólica, reações antioxidantes, e funções neurológicas, atuando como neurotransmissor que influencia a ingestão de alimentos, comportamento e homeostasia. Apesar de os mecanismos exatos ainda não serem completamente compreendidos, considera-se que a glicina pode apresentar abordagens terapêuticas no contexto anti-inflamatório, na regulação da função imune e na síntese de citocinas, possivelmente por meio da modulação dos níveis de cálcio intracelular^[7]. A glicina desempenha um papel indireto crucial na absorção e digestão de lipídios, ao facilitar a conjugação de ácidos biliares em humanos e porcos. Além disso, diversas vias utilizam a glicina para gerar RNA, DNA, creatina, serina e heme.^[4]

Figura 1.5: Representação estrutural da Glicina



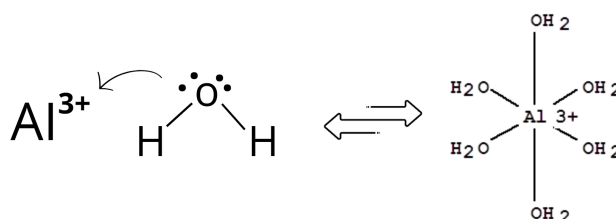
Fonte: retirada do site [sofrodynamiaysalud](#)^[8].

1.3 Composto de coordenação

Compostos de coordenação representam complexos químicos formados pela interação entre íons metálicos centrais e moléculas ou íons denominados ligantes. Esses ligantes são entidades que possuem átomos doadores de pares de elétrons, os quais estabelecem ligação com o íon metálico central através desses pares de elétrons, caracterizando a ligação de coordenação.

A formação desses compostos é regida pelos princípios da teoria da ligação de coordenação, uma extensão da teoria ácido-base de Lewis. Conforme esta teoria, o íon metálico central desempenha o papel de um ácido de Lewis, aceitando pares de elétrons, ao passo que os ligantes atuam como bases de Lewis, doando pares de elétrons. A ligação de coordenação se efetiva quando o íon metálico central recebe pares de elétrons dos ligantes, preenchendo assim seus orbitais vazios^[9].

Figura 1.6: Representação de um composto de coordenação formado entre o alumínio e a água, onde o íon metálico (alumínio) central desempenha o papel de um ácido de Lewis, e a água, nesta reação, atua como doadora de elétrons.



Fonte: Retirado do "Silva, K. C. M. D. (2022).^[9],"

1.4 Complexos de Aminoácidos com Metais de Transição

A formação de complexos entre um aminoácido e um metal geralmente ocorre devido à presença de grupos funcionais no aminoácido que podem atuar como ligantes para o metal. Os aminoácidos têm grupos funcionais que incluem o grupo amina (NH_2), o grupo carboxila (COOH) e o grupo lateral (R) que varia conforme o tipo específico de aminoácido.

Apesar da abrangência do conceito de compostos complexos, geralmente se entende como uma reação de formação de complexos aquela em que uma ou várias moléculas do solvente são substituídas por outras espécies químicas. Essas espécies químicas, unidas ao íon central, são denominadas ligantes (L), e o número máximo de átomos doadores dos ligantes (n) é referido como número de coordenação do íon central. A formação do complexo ocorre como resultado

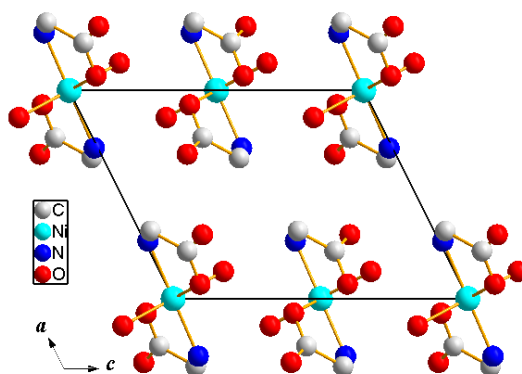
de uma interação ácido-base de Lewis, em que o átomo central, com um orbital vago, atrai um par de elétrons de um átomo doador do ligante. Para isso, o íon central deve possuir orbitais simetricamente adequados, estericamente disponíveis e de baixa energia. O ligante, por sua vez, deve conter átomos (como N, O, S, etc.) com pares eletrônicos não compartilhados^[10]. A seguir apresentaremos alguns trabalhos que mostram a diversidade de complexos e as possibilidades que temos com a Glicina e os metais de transição na formação de novos compostos.

1.5 Complexos de Glicina com Níquel

Em uma busca realizada no banco de dados *Cambridge Structural Database* (CSD), encontramos sete registros de depósitos de arquivos CIF's, sendo um CIF de uma estrutura de um complexo de glicina com Níquel sem moléculas de água na sua estrutura cristalina. Os outros seis depósitos de arquivos CIF são para um cristal de um complexo de glicina com Níquel dihidratado.

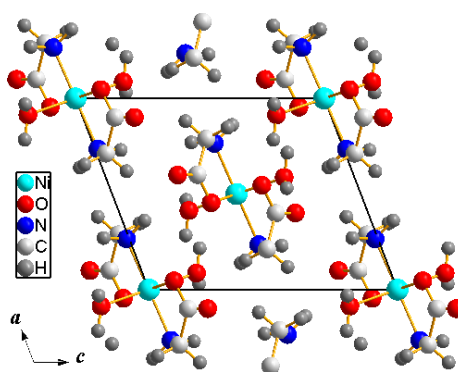
A fase dihidratada do complexo de glicina com níquel recebeu o seguinte nome Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II). O primeiro trabalho sobre a estrutura cristalina deste cristal foi publicado em 1945 por Stosick^[11]. Neste trabalho, a estrutura do cristal foi identificada como sendo monoclinica, com grupo espacial $P2_1/c$, com duas moléculas por célula unitária e com os seguintes parâmetros de rede $a = 7,60(2) \text{ \AA}$, $b = 6,60(2) \text{ \AA}$, $c = 9,63(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116,58(1)^\circ$ e $V = 432,0(1) \text{ \AA}^3$. Em 1968, Freeman e Guss redeterminaram a estrutura cristalina deste cristal encontrando o mesmo sistema cristalino, mesmo grupo espacial e parâmetros de rede similares ao trabalho de 1945^[12]. A Figura 1.7 mostra a célula unitária do grupo espacial $P2_1/c$ ao longo do eixo b . Em 1982, Castellano et al fizeram uma nova redeterminação da estrutura cristalina deste cristal^[13]. Neste trabalho, os autores também identificaram o sistema monoclinico, mas com grupo espacial $P2_1/n$ e com os seguintes parâmetros de rede $a = 7,616(1) \text{ \AA}$, $b = 6,601(1) \text{ \AA}$, $c = 9,247(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110,95(1)^\circ$ e $V = 434,1(1) \text{ \AA}^3$. Em 2016, Mroz et al^[14] publicaram um trabalho sobre validação teórica dos parâmetros de deslocamento anisotrópico, onde foi utilizado a estrutura de grupo espacial $P2_1/c$ como exemplo no trabalho. A Figura 1.7 mostra a célula unitária do grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo b .

Figura 1.7: Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/c$ ao longo do eixo b



Fonte: CSD

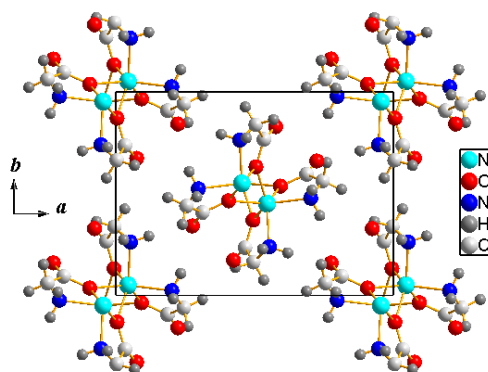
Figura 1.8: Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo b .



Fonte: CSD

Como mencionado anteriormente, o banco de dados CSD possui um arquivo CIF (código IQCEN) do complexo catena-(bis(m2-Glicinato)-Nickel(II)), que corresponde a estrutura anidra do complexo dihidratado mencionado acima. Contudo, não é possível obter o trabalho original que produziu esse CIF. A fase anidra do complexo de glicina com níquel cristaliza na estrutura ortorrômbica, com quatro moléculas por célula unitária, grupo espacial $Pna2_1$ e com os seguintes parâmetros de rede $a = 12,834(2) \text{ \AA}$, $b = 9,400(1) \text{ \AA}$, $c = 5,661(1) \text{ \AA}$ e $V = 982,9(1) \text{ \AA}^3$. A Figura 1.9 mostra a célula unitária ao longo do eixo c .

Figura 1.9: Célula unitária do cristal Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II) do grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo b .



Fonte: CSD

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento térmico do cristal do complexo Diaqua-bis(Glicinato-N,O)-Níquel(II), utilizando medidas de TGA, DSC e DRX em função da temperatura no intervalo de -261 até 302 °C.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Neste capítulo, apresentamos a revisão das técnicas de análises térmicas (TGA e DSC) e DRX, empregadas para desenvolvimento da pesquisa.

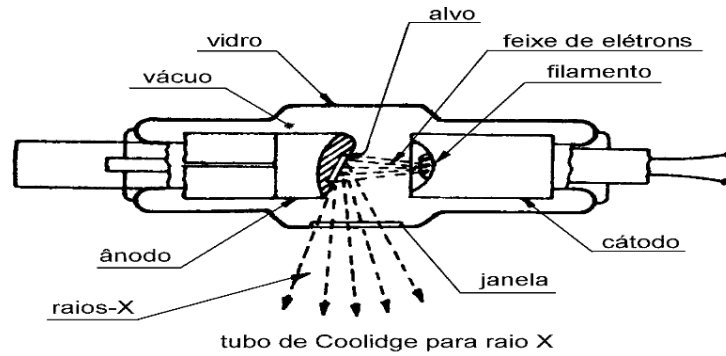
2.1 Difração de Raios X - (DRX)

A possibilidade de utilizar cristais como redes de difração naturais para raios X foi sugerida por Von Laue em 1912, e as experiências subsequentes provaram imediatamente que a ideia estava correta. Von Laue conseguiu mostrar que os efeitos observados poderiam ser interpretados como devidos à difração de ondas eletromagnéticas em uma rede tridimensional. Assim, a descoberta de Von Laue forneceu provas convincentes tanto da natureza ondulatória dos raios X quanto da estrutura periódica dos cristais. Consequentemente, foram lançadas as bases para dois importantes campos de pesquisa científica: o estudo dos raios X e o estudo da estrutura cristalina. A técnica experimental aprimorada devida à Lei de Bragg contribuiu grandemente para o rápido desenvolvimento de ambos os campos, e seus primeiros trabalhos demonstraram claramente as consequências de longo alcance da descoberta fundamental de Von Laue^[15].

O método mais usado para produzir raios X é o "tubo de raios X", onde uma diferença de potencial faz com que os elétrons que saem do cátodo aquecido ganhem velocidade em direção ao ânodo na outra extremidade, assim como mostrado na Figura 2.1, e ao chegar no outro lado os elétrons irão sofrer uma desaceleração fazendo assim com que exista a perda de uma parte da energia cinética em forma de radiação, gerando um espectro contínuo. Em nível atômico, quando o elétron atinge o ânodo, o elétron de uma das suas camadas mais internas do átomo do material é liberado na forma de foto-elétron, surgindo assim um espaço naquela camada. Para

que essa lacuna seja preenchida, um elétron de uma camada mais externa libera uma energia em forma de fóton de raios X para poder ir preencher o espaço deixado, gerando uma espectro característico^[16].

Figura 2.1: Tubo de raios X.



Fonte: Bleicher e Sasaki(2000)^[16]

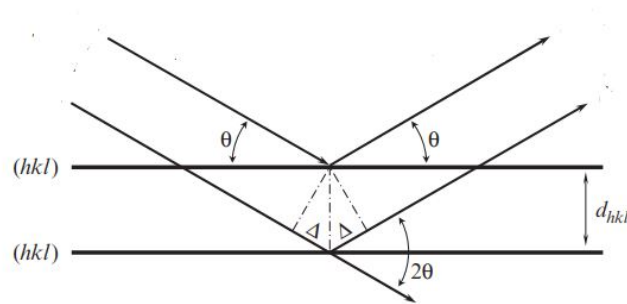
2.1.1 Lei de Bragg

A difração por raios X é um espalhamento, sendo um processo possível de ser analisado, onde incidindo-se um feixe de raios X em um material e colocando-se atrás uma chapa fotográfica ou um detector, percebemos o surgimento de um padrão de difração que pode ser analisado com o uso da Lei de Bragg^[16].

A lei de Bragg (equação 2.1) estabelece a relação entre o ângulo de incidência, o comprimento de onda da radiação e o espaçamento interplanar dos planos cristalinos. Na figura 2.2, temos que a distância interplanar determina a diferença da trajetória antes e depois do par de ondas serem espalhadas pelos planos paralelos $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$, onde d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X. A diferença de caminho total é 2Δ , e a interferência construtiva é observado quando $2\Delta = n\lambda$, onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da frente de onda incidente, assim obtemos a lei de Bragg^[17].

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

Figura 2.2: Ilustração geométrica da lei de Braggs



Fonte: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials^[17]

2.2 Refinamento Rietveld

O Método de Rietveld tem como principal objetivo o refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração em policristais. O método é feito até alcançar o melhor ajuste entre o padrão de difração experimental e o calculado, levando em conta todo o padrão de difração observado e considerando características como fatores instrumentais do difratômetro, parâmetros de rede, largura dos picos, coordenadas atômicas, parâmetros térmicos, entre outros, que podem ser modelados conforme o esperado e ainda tendo como um fator importantíssimo o retorno durante o refinamento, possibilitando o melhoramento do ajuste^[18]. O refinamento Rietveld utiliza o método dos mínimos quadrados para obter o melhor ajuste, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação 2.2.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

Onde,

y_i = intensidade observada no i-ésimo ponto,

y_{ci} = intensidade calculada para o i-ésimo ponto e

$W_i = \frac{1}{y_i}$ é o peso da intensidade no i-ésimo ponto.

O padrão de difração em pó de um material cristalino pode ser concebido como uma reunião de perfis ¹ individuais de reflexão. Cada perfil possui uma altura de pico, uma posição de pico, uma largura, caudas que diminuem gradualmente com a distância da posição de pico e

¹O "perfil" no refinamento de Rietveld é como a descrição detalhada da forma e intensidade de cada reflexão no padrão de difração de pó.

uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde K representa os índices de Miller (h k l). A intensidade (I_k) é diretamente proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_k|^{2[19]}$. Temos assim que a intensidade calculada para o i-ésimo ponto (y_{ci}) é dado por:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde,

S = Fator de escala.

k = Representa os índices de Miller, h, k, l, para uma reflexão de Bragg.

L_k = Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade.

ϕ = Função do perfil de reflexão.

P_k = Função de orientação preferencial.

A = Fator de absorção.

F_k = Fator de estrutura para a reflexão de Bragg.

y_{bi} = Intensidade de fundo na i-ésima etapa.

O fator de estrutura é dado por:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \text{Exp}[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \text{EXP}[-M_j], \quad (2.4)$$

onde,

h, k e l = Índices de Miller.

x_j , y_j e z_j = Parâmetros de posição do j-ésimo átomo na célula unitária.

f_j = Fator de espalhamento atômico.

N_j = Multiplicidade do sítio.

M_j = Deslocamento térmico médio quadrático do j-ésimo átomo, dado pela equação 2.5.

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (2.5)$$

Para o refinamento ser dito satisfatório, levamos em consideração os fatores chamados de R, que são, respectivamente, fator "Perfil", Fator "perfil-Ponderado" e fator "perfil-Esperado".

$$R_p = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum y_{iobs}} \quad (2.6)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum w_i y_{iobs}^2}} \quad (2.7)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{iobs}^2}} \quad (2.8)$$

O fator mais significativo entre os R_s é o R_{wp} , pois ele envolve o resíduo que está sendo minimizado e também é o que melhor reflete o progresso do refinamento. Outro critério numérico valioso é a qualidade do ajuste, representada pelo parâmetro S (equação 2.9). Um valor S de 1,3 ou menor é geralmente considerado altamente satisfatório. No entanto, se o valor de S atingir 1,7, por exemplo, isso pode ser um sinal de alerta, indicando a necessidade de uma investigação mais aprofundada para compreender as razões por trás desse desvio e questionar a adequação do modelo utilizado. Por outro lado, um valor baixo de S pode simplesmente indicar que os erros estatísticos de contagem estão significativamente superando os erros do modelo^[19]. S deve ser o mais próximo possível de 1,0 para ser considerado um ajuste bom.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum w_i y_{iobs}^2}}}{\sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{iobs}^2}}} \quad (2.9)$$

2.3 Estrutura cristalina

Um cristal é formado pela repetição de uma mesma estrutura elementar, descrita em termos de uma rede na qual um grupo de átomos está ligado a cada ponto da mesma, denominado **base**. Esse conjunto se replica no espaço, dando origem a uma estrutura cristalina^[20].

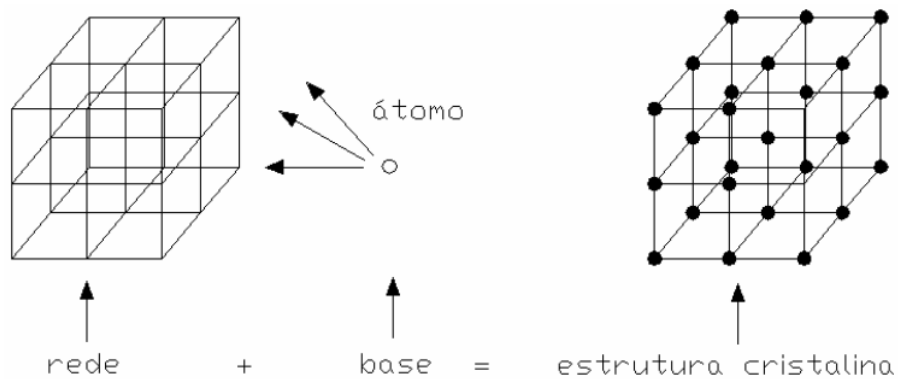
2.3.1 Vetores de translação e redes cristalinas

Um cristal ideal é formado pelo arranjo de átomos em uma rede definida por três vetores fundamentais: **a**, **b** e **c**. Esses vetores são independentes do referencial, seja ele em **r** ou **r'**, conforme demonstrado a seguir.

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + v\mathbf{a} + \nu\mathbf{b} + \omega\mathbf{c} \quad (2.10)$$

Onde v , ν e ω são inteiros arbitrários, e esse conjunto **r'** define o que chamamos de rede. A estrutura cristalina é formada somente quando houver uma base de átomos ligados a cada ponto dessa rede, onde, a base de uma rede cristalina refere-se a um conjunto de átomos, íons ou moléculas localizado em cada ponto da rede tridimensional que descreve a repetição espacial da estrutura do cristal. Essa base é repetida em todo o cristal para formar a estrutura tridimensional completa^[20]

Figura 2.3: Estrutura cristalina formada com base de átomos ligados a cada ponto da rede.

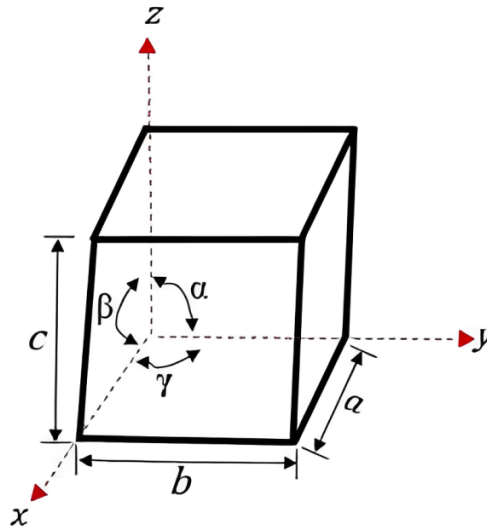


Fonte: Retirado da apresentação "ciccardo2023cristalografia"^[21].

2.3.2 Célula da rede primitiva

Uma célula primitiva é um tipo de célula unitária que possui volume mínimo^[22], definida pelos eixos **a**, **b** e **c**. É possível ter diferentes tipos de redes de acordo com o eixo escolhido, e independente da escolha, o número da base primitiva será o mesmo^[20].

Figura 2.4: Célula unitária com os eixos coordenadas x , y e z , os comprimentos axiais são a , b e c , e os ângulos entre os eixos são α , β e γ .



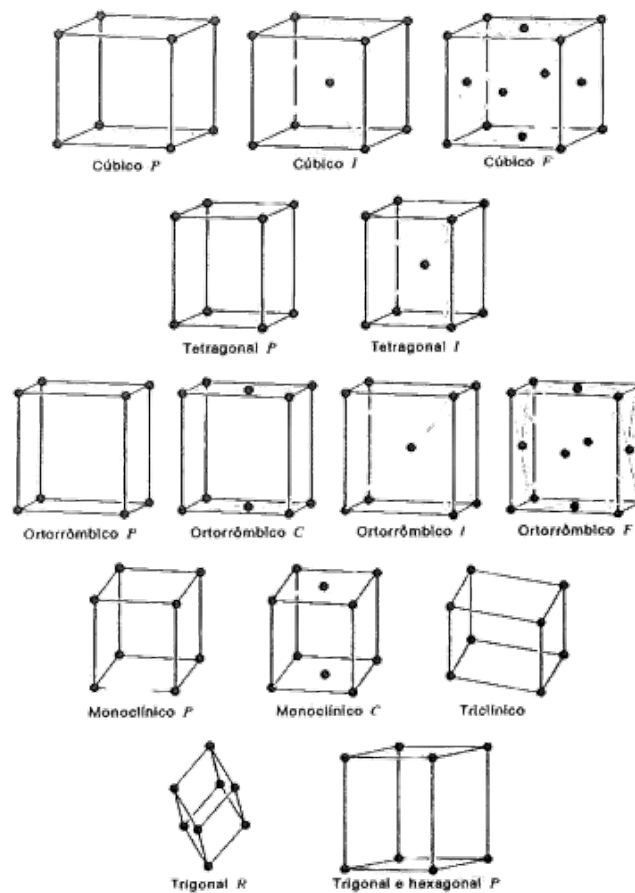
Fonte: Retirado da dissertação "CRUZ, N. D. S. (2017)"^[22].

2.3.3 Tipos de redes tridimensionais

Em um cenário tridimensional, os grupos de simetria pontuais exibem uma notável diversidade, compreendendo 14 tipos distintos de redes denominadas **Rede Bravais**, como ilustrado na Figura 2.5. Essas redes, uma das quais é de caráter geral, se enquadram em sete sistemas cristalinos, alinhados de conforme os convencionais sete tipos de célula unitária: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

Temos três tipos distintos de rede: a rede cúbica de corpo centrado (bcc), a rede cúbica de face centrada (fcc) e a rede cúbica simples (sc). Essas configurações cristalinas não apenas fornecem insights cruciais sobre a simetria em cristais, mas também desempenham um papel fundamental na compreensão das propriedades físicas e químicas essenciais que regem a natureza dos materiais. Ao explorar esses sistemas e redes, avançamos não apenas em direção à compreensão mais profunda da estrutura cristalina, mas também na ampliação do nosso conhecimento sobre as complexidades e nuances do vasto mundo dos materiais^[20].

Figura 2.5: Representação das 14 Redes Bravais.



Fonte: Retirado do livro "Introdução À Física Do Estado Sólido"^[20].

Podemos observar na Tabela 2.1 que os sistemas cúbicos destacam-se por sua notável estabilidade, resultante de seus parâmetros de rede e ângulos que conferem uma elevada simetria. Em contraste, o sistema triclínico revela uma simetria reduzida devido às disparidades nos parâmetros redes e ângulos.

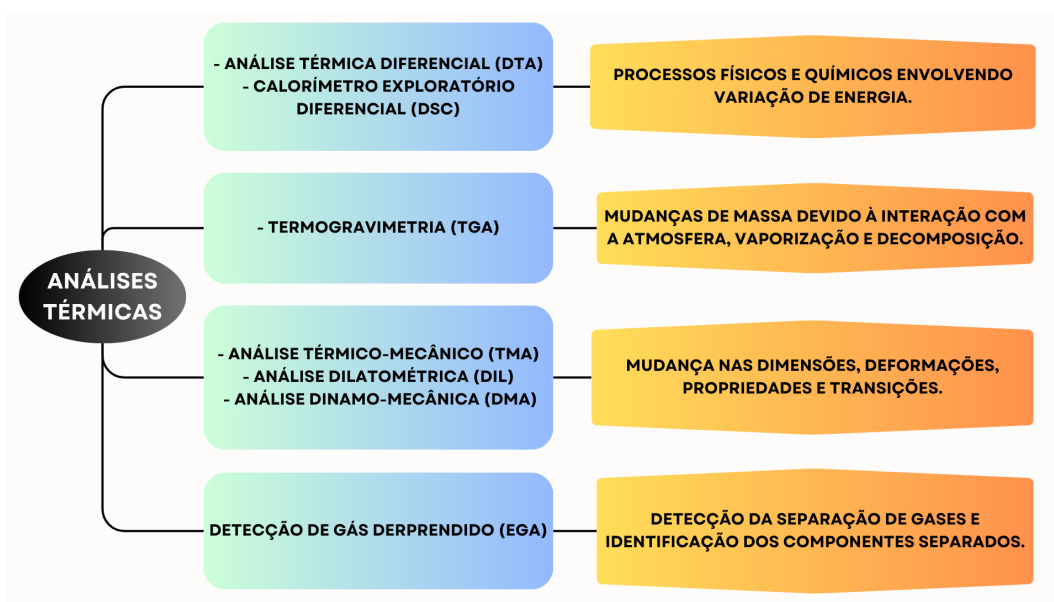
Tabela 2.1: Tipos de redes cristalinas

Sistema	N de redes	Símbolo da rede	Ângulos	Parâmetro
triclínico	1	P	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$
monoclínico	2	P, C	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$
ortorrômbico	4	P, C, I, F	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
tetragonal	2	P, I	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
cúbico	3	P/sc, I/bcc, F/fcc	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$
trigonal	1	R	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	$a = b = c$
hexagonal	1	P	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$

2.4 Análises térmicas

A análise térmica compreende um conjunto de procedimentos em que se avaliam as características químicas e físicas de uma substância ou seus produtos resultantes de reação, enquanto a amostra é exposta a variações controladas de temperatura^[23].

Figura 2.6: Tipos de análises térmicas



Fonte: Propria

2.4.1 Análises por Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que manitora a variação da massa de um determinado material de acordo com a variação de temperatura^[24]

A perda de massa pode ser classificada em três categorias distintas: componentes voláteis, como umidade absorvida, solventes residuais ou aditivos de baixa massa molecular, que tipicamente evaporam entre a temperatura ambiente a 300°C; produtos de reação, como água e formol, provenientes da cura de substâncias fenólicas e resinas amino, geralmente formando-se entre 100°C e 250°C; e a geração de produtos de degradação voláteis resultantes da quebra da cadeia molecular, que normalmente requerem temperaturas acima de 200°C, mas não ultrapassam os 800°C. Todos esses processos de perda de massa podem ser analisados por meio de TGA para obter informações sobre composição e estabilidade térmica. Além disso, a cinética desses processos pode ser determinada para modelar e prever o processo de cura, estabilidade térmica e envelhecimento resultantes de processos térmicos^[25].

2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é uma técnica na qual a diferença na taxa de fluxo de calor entre uma substância e uma referência é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura. Uma característica comum dessas técnicas é que várias temperaturas características, capacidade térmica, temperaturas de fusão e cristalização, bem como o calor de fusão, juntamente com diversos parâmetros térmicos de reações químicas, podem ser determinados a taxas constantes de aquecimento ou resfriamento. É importante observar que a sigla DSC possui dois significados: (1) uma abreviação da técnica (ou seja, Calorimetria Diferencial de Varredura) e (2) o dispositivo de medição (Calorímetro Diferencial de Varredura)^[25].

Capítulo 3

Metodologia

Nesse capítulo iremos mostrar as metodologias de síntese e caracterização dos cristais de L-glicina de Níquel realizados no laboratório de síntese e na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio), na Universidade Federal do Maranhão - UFMA

3.1 Síntese dos cristais do complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II)

Os cristais foram obtidos através de uma solução aquosa contendo L-glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) e cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na proporção molar 2:1, usando água destilada como solvente. Após a dissolução destes reagentes, NaOH foi adicionada à solução elevando o PH até 8. A solução final foi filtrada e levada para uma estufa, mantida em 30 °C, para ocorrer o processo de evaporação lenta, que depois algumas semanas resultou nos cristais usados nesse trabalho.

3.2 Difração de Raios X

As amostras em pó foram analisadas em um difratômetro D8 Discover - Bruker. O instrumento operou utilizando uma radiação de CuK_α , com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tensão de 40 kW e corrente de 40 mA, usando um detector linear LynxEye para detectar os padrões de difração resultantes da interação dos raios X com a amostra em análise. As medidas em baixas temperaturas foram realizadas utilizando-se uma câmara da Oxford CryoSystems, modelo Phenix. Já as medidas em altas temperaturas foram realizadas utilizando-se uma câmara da Anton-Paar, modelo HTH 1200N. Logo após a obtenção dos padrões foi feito o refinamento Rietveld das medidas obtidas utilizando-se o programa TOPAS V5. A Figura 3.1 mostra a foto

do difratômetro D8 DISCOVER.

Figura 3.1: Difratômetro D8 Discover - Bruker



Fonte: Universidade Federal do Maranhão

3.3 Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de TGA e DSC foram realizadas em um Analisador Térmico Simultâneo, modelo STA 449 Júpter, da marca Netzsch, da Central de Multiusuário de Energia e Ambiente (CMEA). As análises de TGA e DSC foram realizadas com aquecimento de 10°C/min e uma variação da temperatura de 30°C a 600°C.

A análise da TGA quantifica a variação de massa de uma amostra em relação à tempera-

tura ou tempo, permitindo a identificação de alterações na composição, tais como perda de água, decomposição térmica ou reações químicas. Nesse processo, a amostra foi aquecida de maneira controlada, e um sistema de medição registra a variação de massa à medida que a temperatura aumenta. Já a DSC avalia a diferença de calor absorvido (processos endotérmicos) ou liberado (processos exotérmicos) pela amostra em comparação com uma referência durante um programa controlado de temperatura. Aqui, tanto a amostra quanto uma amostra de referência inerte são aquecidas simultaneamente. Variações térmicas, como transições de fase ou reações exotérmicas/endotérmicas, são identificadas pela variação de calor em relação à amostra de referência.

Figura 3.2: Analisador Térmico Simultâneo, modelo STA 449 Júpter



Fonte:analyzing-testing^[26]

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos Cristais de Bis(Glicinato.H₂O)Ni(II)

Os cristais de Bis(Glicinato.H₂O)Ni(II) foram obtidos através de uma solução aquosa contendo glicina (C₂H₅NO₂), cloreto de níquel (NiCl₂.6H₂O) e NaOH na proporção molar 2:1:2, com PH 8, utilizando água destilada como solvente. Feito o balanceamento químico, obtemos a seguinte equação $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ para o nosso material, podemos observar a formação de NaCl. Em seguida foi levada a uma estufa com temperatura constante de 30°C para o processo de evaporação lenta. A Figura 4.1 mostra uma foto do cristal obtido, onde é possível ver que ele possui uma cor azul forte.

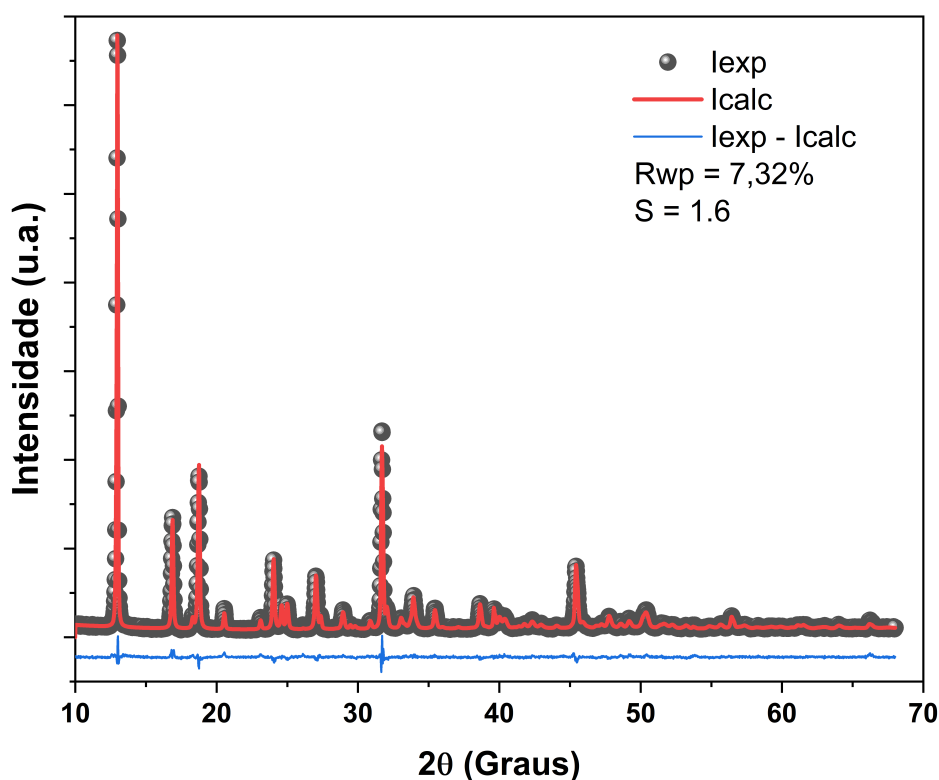
Figura 4.1: Cristal obtida através da síntese de L-glicina (C₂H₅NO₂) com Níquel.



Fonte: Universidade Federal do Maranhão

A amostra obtida foi macerada e submetida à medida de Difração de Raios X (DRX) em policristais. A medida de DRX em temperatura ambiente confirmou que a amostra cristalizaram na fase dihidratada. O refinamento Rietveld foi realizado utilizando-se o CIF do trabalho do Freeman e Guss^[12], ou seja, com grupo espacial $P2_1/c$. A Figura 4.2 mostra o gráfico do refinamento, onde os parâmetros de rede obtidos para o cristal analisado foram: $a = 7,60(2) \text{ \AA}$, $b = 6,60(2) \text{ \AA}$, $c = 9,63(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116,58(1)^\circ$ e $V = 432,0(1) \text{ \AA}^3$.

Figura 4.2: DRX em temperatura ambiente do material.

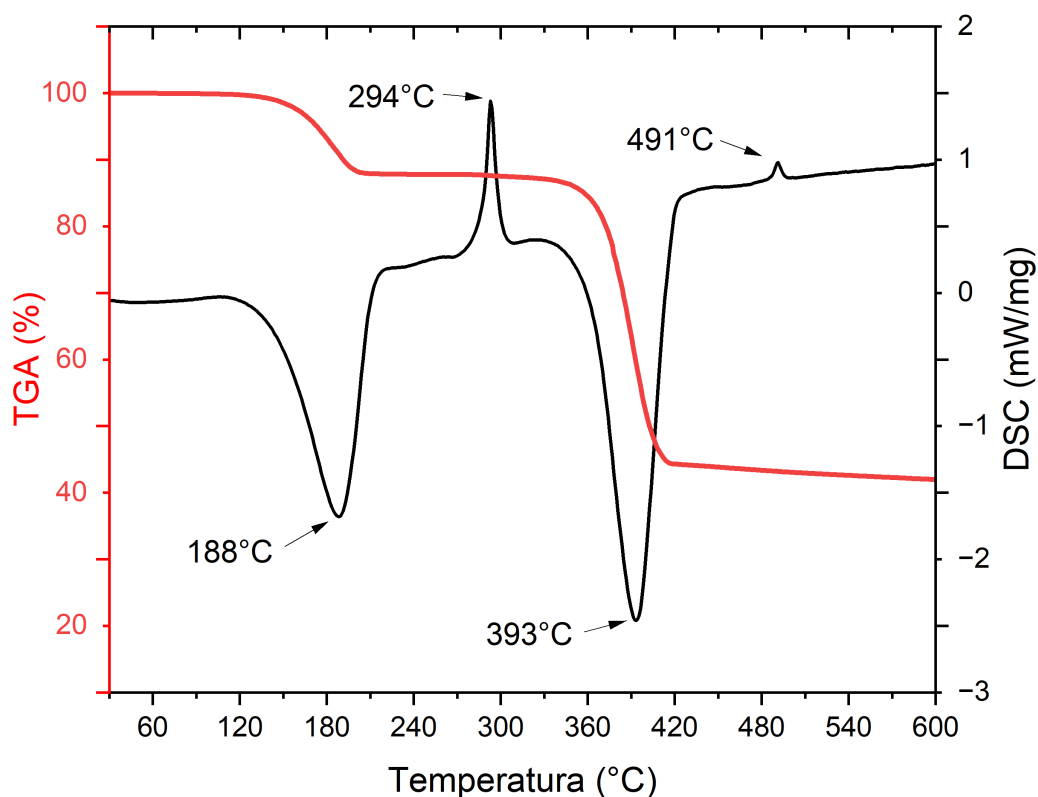


Fonte: Universidade Federal do Maranhão

4.2 Análise térmica por TGA e DSC

O material foi analisado e caracterizado por TGA e DSC, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma variação de 30°C a 600°C , os 2 gráficos foram sobrepostos como mostrado na Figura 4.3.

Figura 4.3: Gráficos sobrepostos de TGA (linha vermelha) e DSC (linha preta).



Fonte: Universidade Federal do Maranhão

Nos dados de TGA (linha vermelha), observamos dois eventos de perda de massa do material. O primeiro ocorre entre 130 °C e 190 °C e está relacionado à perda de água de coordenação. Ao calcular a razão entre a quantidade da massa molecular de duas moléculas de água para a massa molecular do nosso complexo, determinamos que a primeira perda corresponde a 11,87 % da amostra. O segundo evento de perda de massa ocorre entre 330 °C e 420 °C, resultando em uma perda do material devido à decomposição da molécula de glicina.

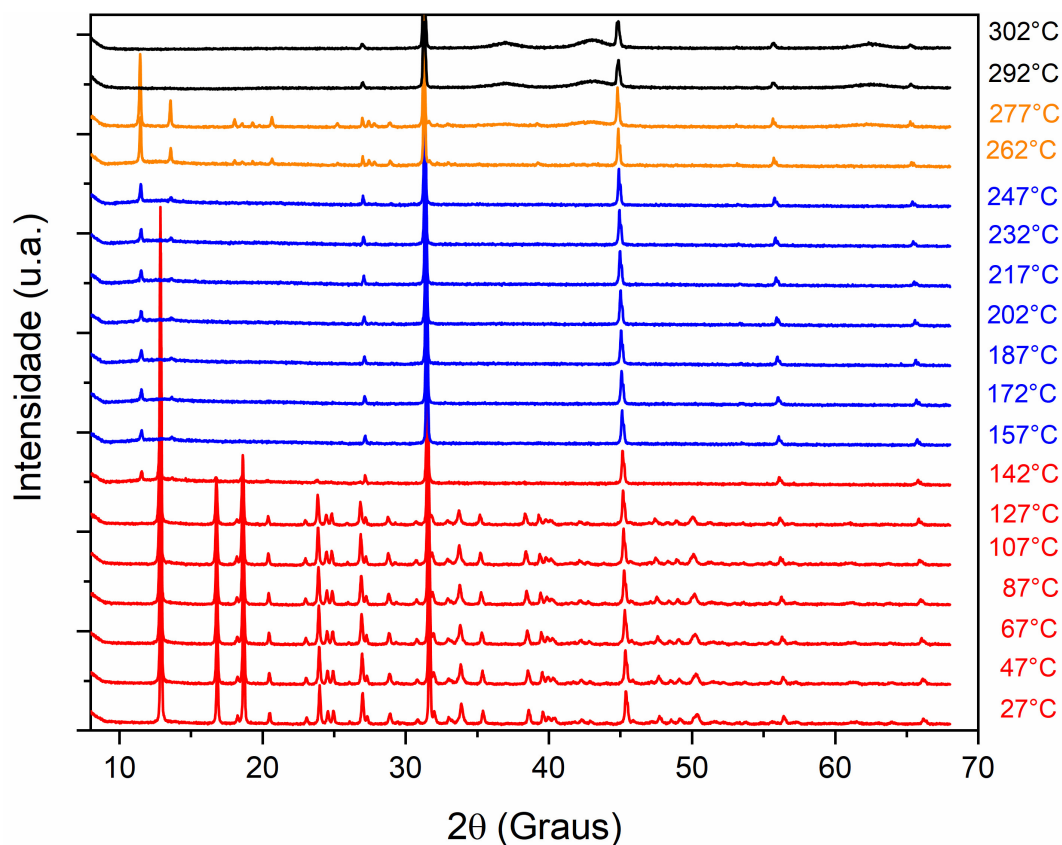
Podemos observar no gráfico do DSC (linha preta) a presença de dois picos endotérmicos localizados em 188°C e 393°C, relacionado respectivamente a perda de água e da matéria orgânica. Os picos exotérmicos identificados em 294°C e 491°C indicam a formação de novas fases. O pico em 294°C provavelmente é devido a formação de NiO.

4.3 Difração de Raios x em função da temperatura

4.3.1 Difração de Raios x em altas temperaturas sem vácuo

Na Figura 4.4, são apresentados difratogramas de raios X, nos quais podemos acompanhar o comportamento conforme a temperatura aumenta do complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II). Entre 27°C e 127°C, é possível identificar a presença de vários picos, identificamos como a fase hidratada. Aos 142°C, a maioria dos picos desaparece, um novo pico em torno de 157°C surge e também ocorre um aumento do background devido a amorfização, indicando uma transformação da fase hidratada para a fase anidra devido à perda da molécula de água. Nota-se que as intensidades do novo pico e da parte amorfa continuam constantes até a fase anidra aumentar a partir de 262°C e continua crescendo até 277°C, quando não há mais fase amorfa e ocorre a formação de óxido de níquel (NiO). Na Figura 4.5 é possível observar melhor a contribuição da fase amorfa. A 292°C, a fase anidra se decompõe, deixando apenas o óxido de níquel (NiO), podemos atribuir essa última fase com o pico exotérmico na temperatura de 294°C observado no DSC.

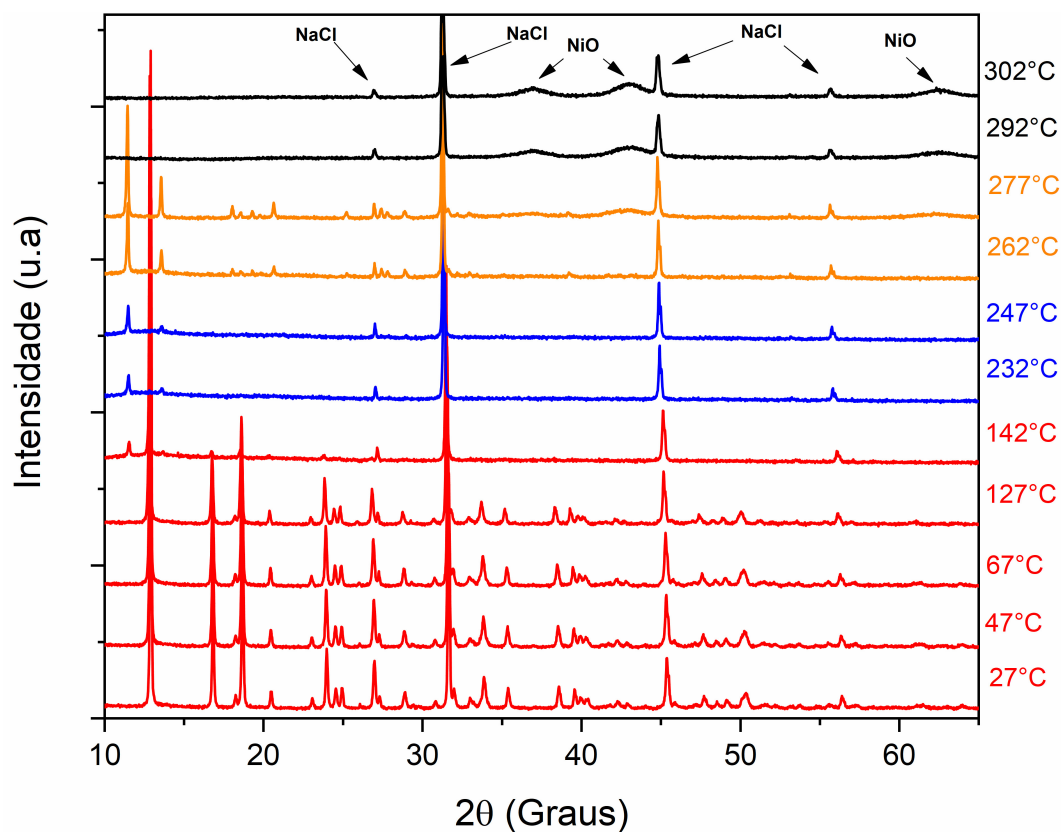
Figura 4.4: DRX do material em função da temperatura sem vácuo.



Fonte: Propria

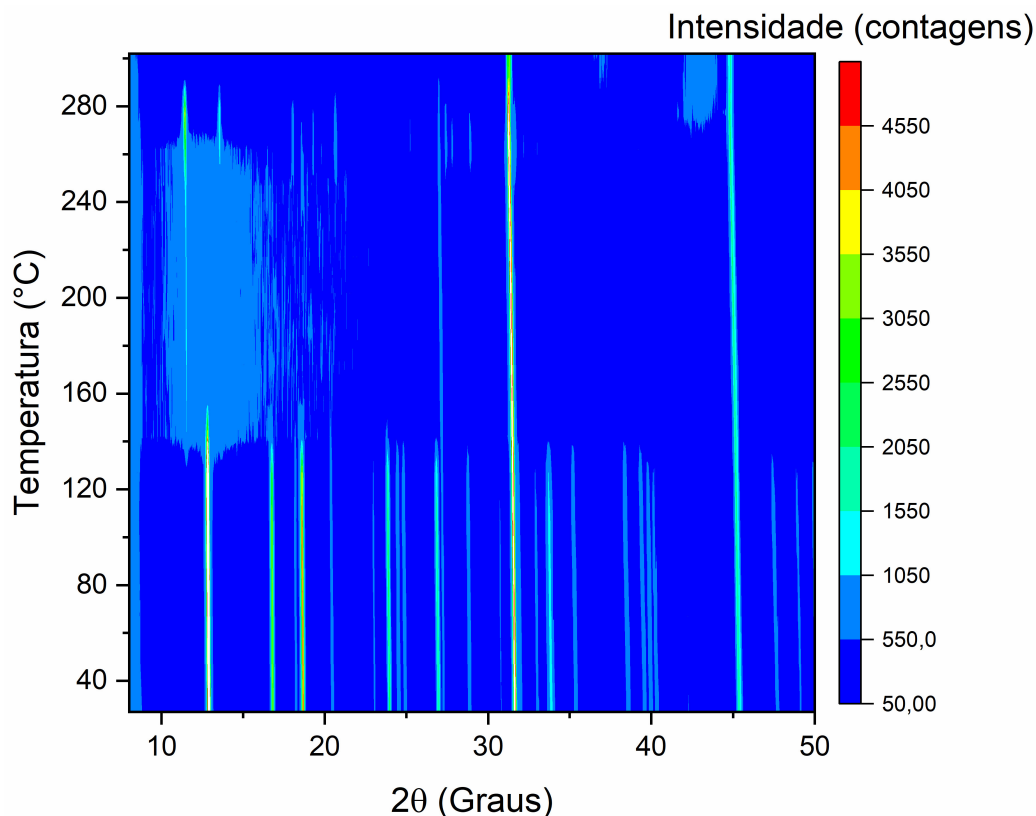
Para uma melhor visualização da transformação de fase, tiramos os dados onde apresentou uma estabilidade, que foi entre as temperaturas de 157°C a 217°C. Podemos observar a constância na intensidade de alguns picos ao longo das variações de temperatura, os quais identificamos como sendo picos de NaCl presentes em nossa amostra. Os novos picos bem evidentes nas temperaturas de 262°C a 277°C equivalem aos picos da fase anidra ortorrômbica do complexo já reportada na literatura. Vale ressaltar que não foi possível eliminar esses picos devido à solubilidade do material em água e metanol.

Figura 4.5: DRX do material em função da temperatura sem vácuo mostrando os picos de NaCl e NiO.



Fonte: Propria

Figura 4.6: DRX do material em função da variação da temperatura, sem vácuo, mostrando as intensidades dos picos das fases hidratada e anidra, assim como os picos de NaCl e NiO.

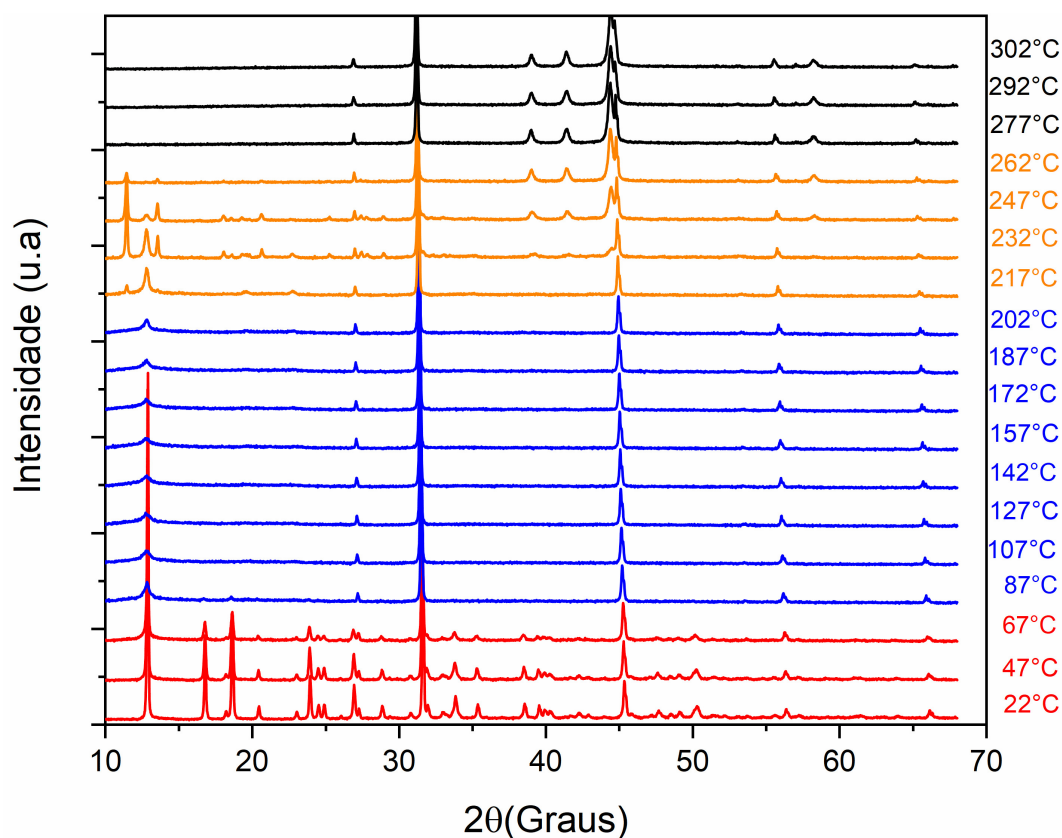


Fonte: Propria

4.3.2 Difração de Raios x em altas temperaturas com vácuo

Na figura 4.7 temos o gráfico com difratogramas de raios X para altas temperaturas com vácuo do Complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II). Observamos que entre 28°C e 67°C, ocorre a presença da fase hidratada, e ao atingir 87°C, há uma transformação de fase pela perda da molécula de água, onde vários picos somem, tornando o material amorfo. A partir de 217°C, ocorre o início da cristalização da fase anidra com o surgimento de novos picos, intensificando-se a 232°C, onde também começa a aparecer os picos do Ni metálico na fase hexagonal. Aos 262°C, os picos da fase anidra diminuem devido o processo de decomposição, restando apenas o níquel metálico e o NaCl inicial.

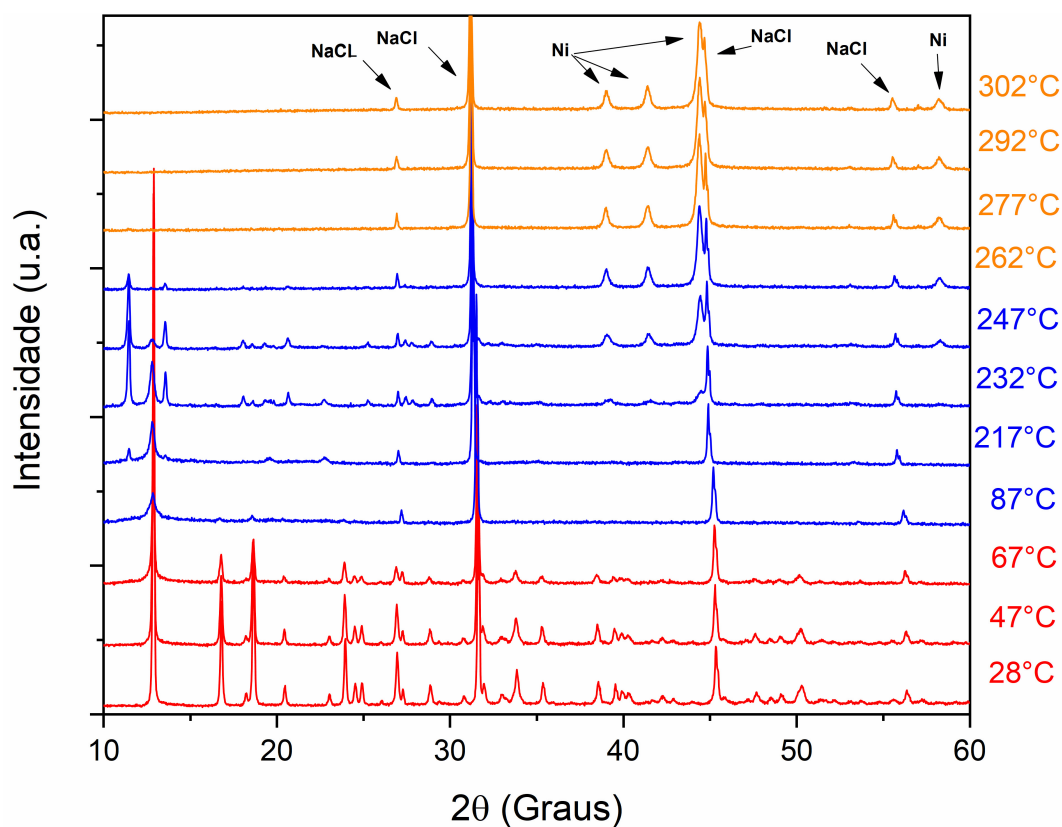
Figura 4.7: DRX em alta temperatura com vácuo do material.



Fonte: Propria

Para melhor visualizar tiramos os difratogramas que ficaram estáveis, localizados entre 87°C a 202°C, mostrado na figura 4.8. Nas atuais condições, nossa amostra exibe uma fase de hidratação menor e uma fase anidra maior em comparação com a análise do gráfico da figura 4.5 sem vácuo e aumento de temperatura.

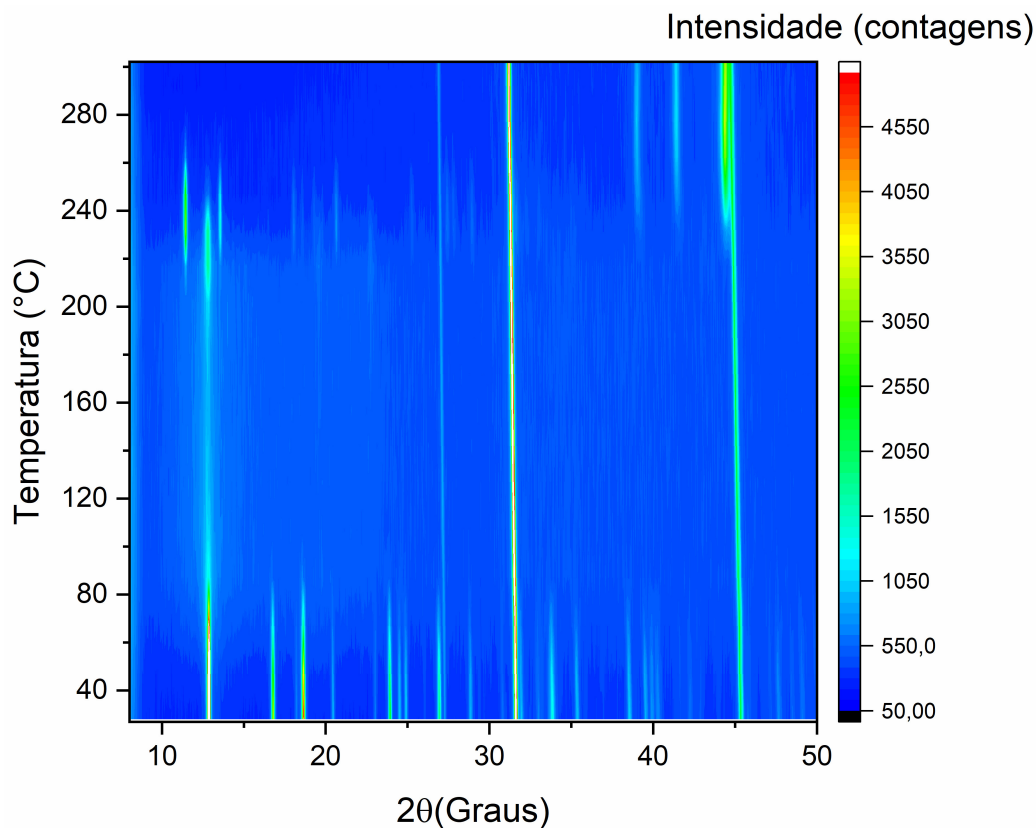
Figura 4.8: DRX do material em função da temperatura com vácuo mostrando os picos de NaCl e NiO.



Fonte: Propria

Novamente, para ver melhor as intensidade dos picos do gráfico da imagem 4.8, montamos o gráfico da imagem 4.9. Entre $2\theta = 30$ a $2\theta = 35$ e $2\theta = 45$ a $2\theta = 50$, podemos notar a intensidade dos picos de NaCl e entre a temperatura de 40°C a aproximadamente 80°C, podem ver os picos da fase hidratada, que logo após nosso material começa a amorfizar.

Figura 4.9: DRX do material em função da variação da temperatura, com vácuo, mostrando as intensidades dos picos das fases hidratada e anidra, assim como os picos de NaCl e NiO.

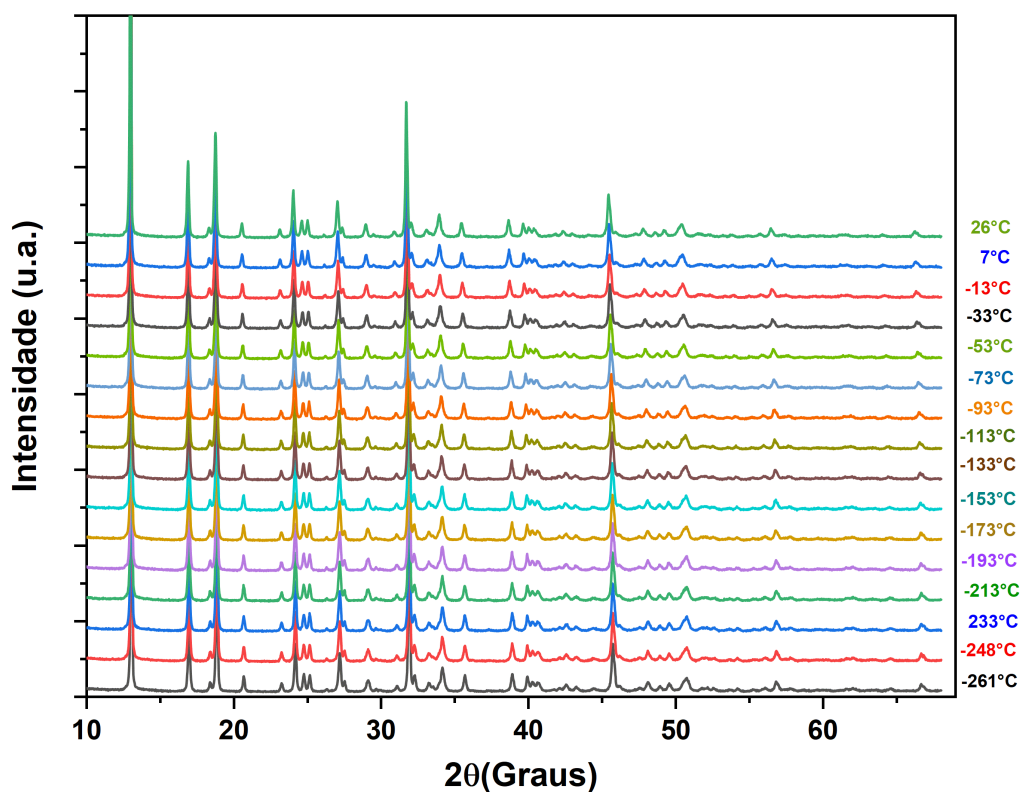


Fonte: Propria

4.3.3 Difração de Raios X em baixa temperaturas

Na Figura 4.10, são apresentados difratogramas de raios X, nos quais podemos acompanhar o comportamento conforme a temperatura varia de 12k a 302k (Medidas mostradas da escala de temperatura na imagem foram devidamente convertidas de Kelvin para Celsius), do Complexo Bis(Glicinato- H_2O)Ni(II). Podemos notar que não teve mudança significativas nos difratogramas, portanto nosso material não sofreu nenhuma mudança de fase para baixas temperaturas.

Figura 4.10: DRX em alta temperatura sem vácuo do material.

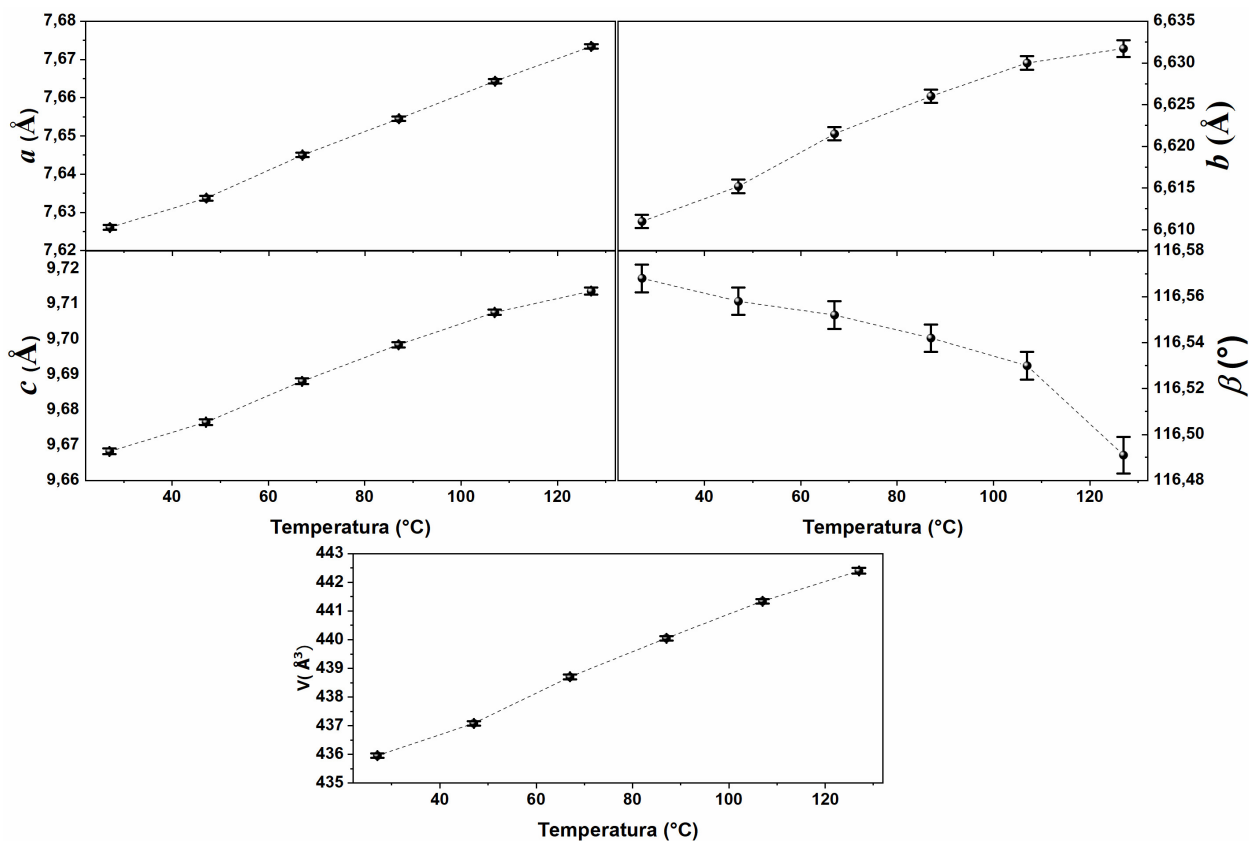


Fonte: Propria

4.3.4 Parâmetros de rede em função da temperatura

Os padrões de difração das fases monoclinica do nosso material foram refinadas pelo método de Rietveld, assim obtemos o comportamento dos parâmetros de rede em função do aumento de temperatura sem vácuo. Podemos observar que os parâmetros de rede a , b e c aumentam à medida que a temperatura aumenta. A variação deles foi $\Delta a = 0,05 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0,025 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,045 \text{ \AA}$, sendo " a " o parâmetro com maior variação. Com esse aumento, podemos notar que o volume cresce com uma variação de $\Delta v = 6,44 \text{ \AA}^3$, enquanto o valor de β diminui com uma variação de $\Delta \beta = -0,077^\circ$.

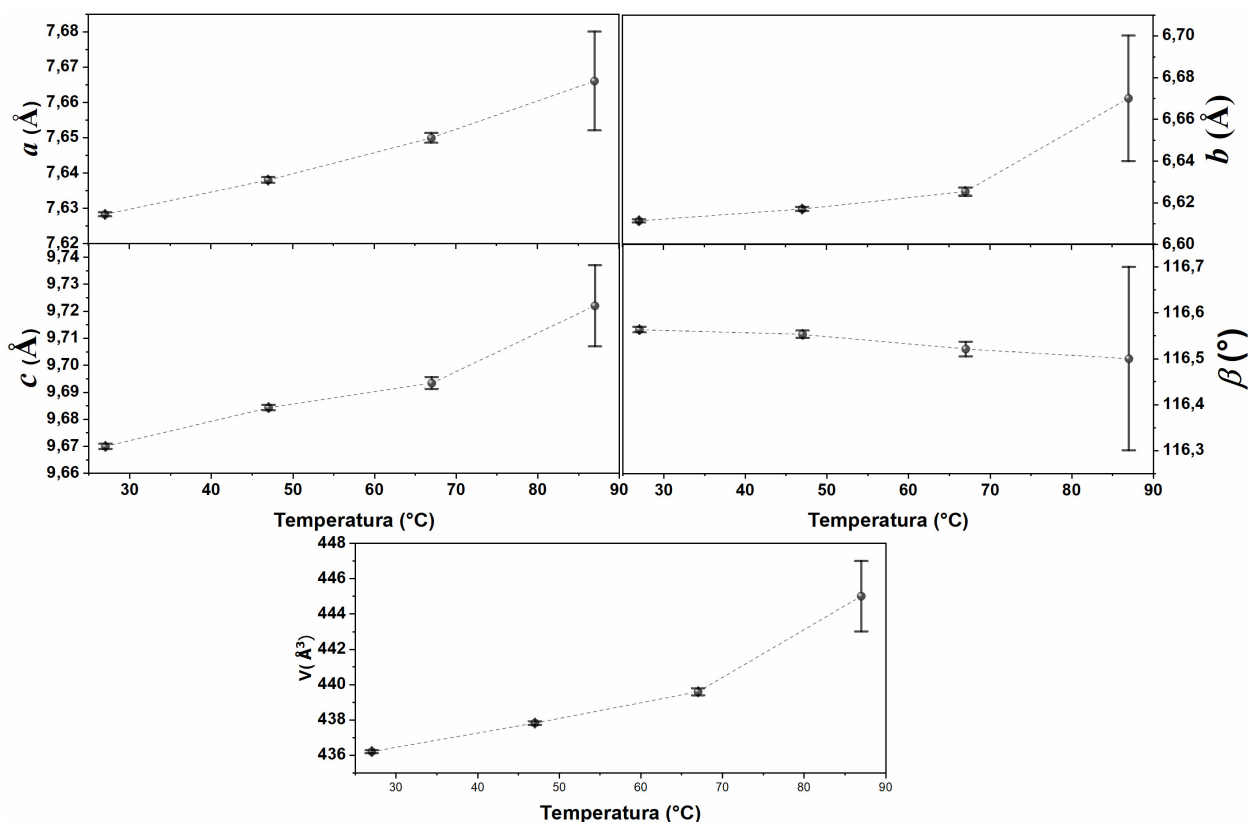
Figura 4.11: Parâmetro de rede a, b, c, β e volume em relação à variação de temperatura sem vácuo da fase monoclinica do material.



Fonte: Propria

Temos novamente os padrões de difração das fases monoclinica do nosso material que foram refinadas pelo método de Rietveld e novamente obtemos o comportamento dos parâmetros de rede em função do aumento de temperatura com vácuo. Podemos observar que os parâmetros de rede a, b e c aumentam à medida que a temperatura aumenta. A variação deles foi $\Delta a = 0,03 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0,06 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,05 \text{ \AA}$, sendo "b" o parâmetro com maior variação. Com esse aumento, podemos notar que o volume cresce com uma variação de $\Delta v = 8,8 \text{ \AA}^3$, enquanto o valor de beta diminui com uma variação de $\Delta \beta = -0,06^\circ$.

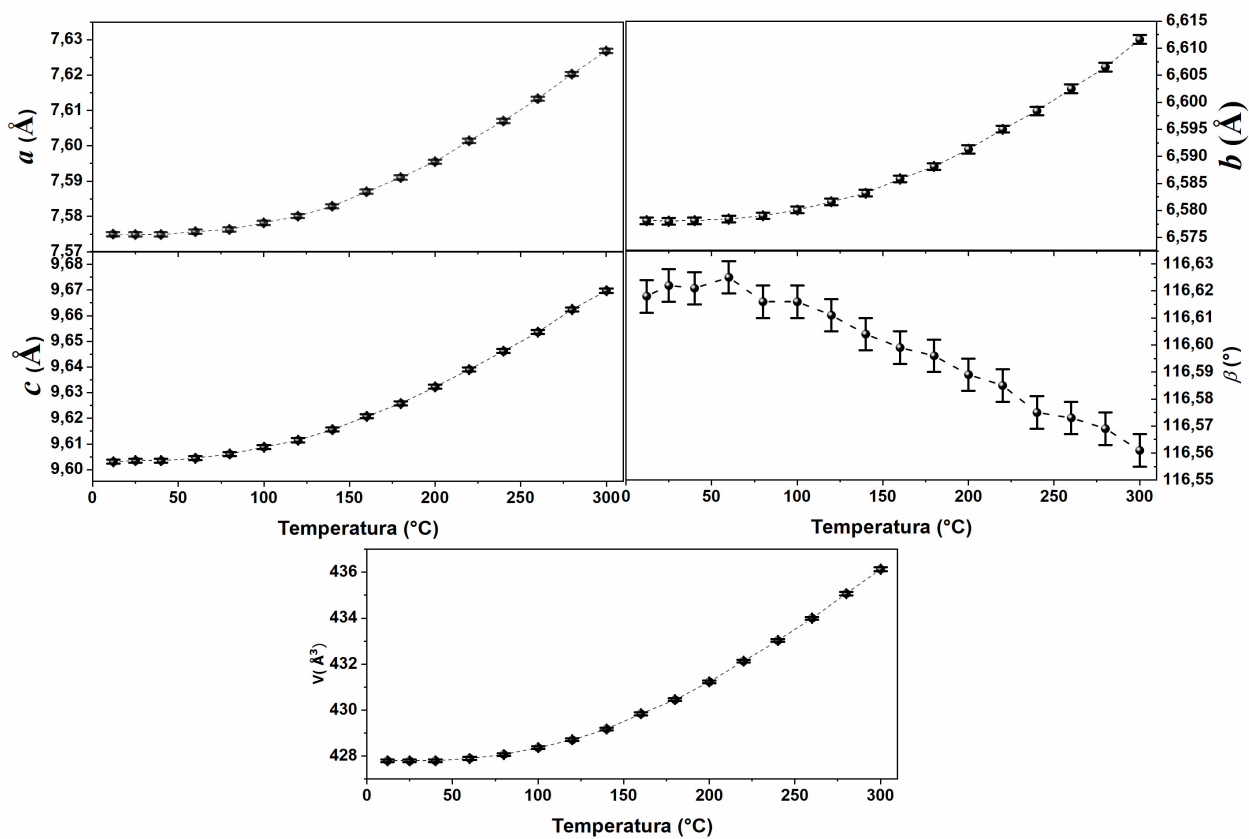
Figura 4.12: Parâmetro de rede a, b, c, β e volume em relação à variação de temperatura com vácuo da fase monoclinica do material.



Fonte: Propria

Temos por fim os padrões de difração das fases monoclinica do nosso material refinadas pelo método de Rietveld e novamente obtemos o comportamento dos parâmetros de rede em função de baixa temperatura. Podemos observar que os parâmetros de rede a, b e c aumentam à medida que a temperatura aumenta e não possuem um comportamento linear. A variação deles foi $\Delta a = 0,05 \text{ \AA}$, $\Delta b = 0,03 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0,06 \text{ \AA}$, sendo "c" o parâmetro com maior variação. Com esse aumento, podemos notar que o volume cresce com uma variação de $\Delta v = 8,33 \text{ \AA}^3$, enquanto o valor de beta diminui com uma variação de $\Delta \beta = -0,05^\circ$.

Figura 4.13: Parâmetro de rede a , b , c , β e volume em relação à variação com baixa temperatura da fase monoclinica do material.



Fonte: Propria

Capítulo 5

Conclusões

Este estudo abordou a bem-sucedida obtenção dos cristais de Bis(Glicinato.H₂O)Ni(II) na proporção 2:1:2. Utilizando a técnica de difração de raios X, refinamos o material com o CIF e o grupo espacial P21/c, obtendo parâmetros de rede semelhantes aos trabalhos de Freeman (1968) e Stosick (1945), confirmando a cristalização na estrutura monoclinica: $a = 7,60(2) \text{ \AA}$, $b = 6,60(2) \text{ \AA}$, $c = 9,63(2) \text{ \AA}$, $\beta = 116,58(1)^\circ$, e $V = 432,0(1) \text{ \AA}^3$.

A difração de raios X em altas temperaturas, sem vácuo, revelou que nosso material apresenta uma fase hidratada entre 27°C e 127°C. À temperatura de 157°C, o material inicia sua transição para uma fase amorfa, indicando a transformação da fase hidratada para a fase anidra. Entre 262°C e 302°C, a fase anidra se decompõe, resultando apenas no óxido de níquel.

Ao realizar a difração de raios X em altas temperaturas, observamos um padrão semelhante mesmo quando não há vácuo. Inicialmente, identificamos uma fase hidratada entre 22°C e 67°C. Com a perda das moléculas de água, ocorre uma transformação para a fase anidra, que se estende de 87°C a 202°C. Entre 217°C e 262°C, observamos o surgimento de picos de níquel metálico na fase hexagonal e entre 277°C e 302°C, ocorre a presença exclusiva de níquel metálico. Em ambos os gráficos de difração, são evidenciados picos de NaCl.

Na análise por TGA, identificamos duas perdas de massa: a primeira, entre 130 e 190°C, relacionada à transição da fase hidratada para a anidra; a segunda, entre 330 e 420°C, associada à formação de óxido de Níquel, conforme evidenciado nos difratogramas de raios X para altas temperaturas sem vácuo. O DSC mostrou que a transição da fase hidratada para a anidra, com a primeira perda de massa, é um processo endotérmico. Em 294°C, observamos o pico mais alto, indicando um processo exotérmico na formação de óxido de Níquel. As análises baseadas nos gráficos (TGA, DSC e DRX) convergiram para a demonstração do comportamento do material.

Os difratogramas de DRX não indicaram mudanças de fase em baixas temperaturas.

O refinamento Rietveld permitiu a compreensão do comportamento dos parâmetros de rede em função da temperatura. Para baixas temperaturas, observamos aumentos não lineares nos parâmetros de rede com o aumento da temperatura, enquanto o parâmetro β diminui. Em altas temperaturas, os parâmetros de rede apresentam comportamento semelhante aos de baixas temperaturas, mas com um comportamento linear.

REFERÊNCIAS

- [1] MAIA, J. R. Estudo do l-histidinato de níquel (ii) monohidratado sob condições extremas de temperatura e pressão por espectroscopia raman. 2014.
- [2] TOMA, H. E. *Química bioinorgânica e ambiental*. [S.l.]: Editora Blucher, 2015. v. 5.
- [3] HOLANDA, R. O. Propriedades vibracionais de l-treonina e d-treonina sob altas pressões. 2014.
- [4] RAZAK, M. A. et al. Multifarious beneficial effect of nonessential amino acid, glycine: a review. *Oxidative medicine and cellular longevity*, Hindawi, v. 2017, 2017.
- [5] MARIA et al. Title of the maria et al. paper. *Journal Name*, 2018.
- [6] HALL, J. C. Glycine. *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*, Wiley Online Library, v. 22, n. 6, p. 393–398, 1998.
- [7] SÁ, A. G. et al. Glicina e as suas aplicações na medicina dentária: uma revisão narrativa. *RevSALUS-Revista Científica Internacional da Rede Acadêmica das Ciências da Saúde da Lusofonia*, v. 2, n. 2, p. 10–15, 2020.
- [8] AUTOR. *Aminoácidos para la salud: La L-Glicina*. Ano. Acessado em: Data de Acesso. Disponível em: <<https://sofrodynamiaysalud.com/2015/01/18/aminoacidos-para-la-salud-la-l-glicina/>>.
- [9] SILVA, K. C. M. d. *Desenvolvimento de compostos de coordenação para aplicação foliar e elucidação do mecanismo de absorção*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2022.
- [10] CARVALHO, C. W. et al. *Determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados entre os aminoácidos cisteína, N-acetilcisteína e lisina com chumbo em solução aquosa*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2011.
- [11] STOSICK, A. The crystal structure of nickel glycine dihydrate. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 67, n. 3, p. 365–370, 1945.
- [12] FREEMAN, H.; GUSS, J. Refinement of the structure of diaquobisglycinatonickel (ii) $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{OH}_2)_2$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 24, n. 8, p. 1133–1135, 1968.
- [13] CASTELLANO, E.; NASCIMENTO, O.; CALVO, R. Refinement of diaquabis (glycinato-o, n) nickel (ii). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography, v. 38, n. 4, p. 1303–1305, 1982.
- [14] MROZ, D. et al. A new tool for validating theoretically derived anisotropic displacement parameters with experiment: Directionality of prolate displacement ellipsoids. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 42, p. 6396–6404, 2019.
- [15] ZACHARIASEN, W. H. Theory of x-ray diffraction in crystals. (No Title), 1945.

- [16] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-xem cristais. *Universidade Federal do Ceará*, p. 1–20, 2000.
- [17] PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. 2. ed. *Springer*, p. 143, 2009.
- [18] YOUNG, R. A. *The rietveld method*. [S.l.]: International union of crystallography, 1993. v. 5.
- [19] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1995. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography).
- [20] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 5. ed. Rio de Janeiro, Brazil: Editora LTC, 2004. ISBN 978-8521613816.
- [21] CICCARDO, A.
A Cristalografia e Sua Correlação com a Gemologia — Área de Mineração-Gemologia, UFOP, 2023. Disponível em: <<http://www.geoturismobrasil.com/Material%20didatico/02%20-%20Cristalografia%20e%20gemologia.pdf>>.
- [22] CRUZ, N. d. S. et al. Síntese e caracterização do cristal de b-alaninato de níquel (ii). Universidade Federal do Maranhão, 2017.
- [23] LEMOS, A. B. Generalidades da análise térmica. *ITAL–Instituto de Tecnologia de Alimentos–Boletim de Tecnologia e de Desenvolvimento de Embalagens*. Julho/agosto/setembro, v. 15, 2003.
- [24] SAADATKHAH, N. et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—tga. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 98, n. 1, p. 34–43, 2020.
- [25] PRIME, R. B. et al. Thermogravimetric analysis (tga). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, Wiley Online Library, p. 241–317, 2009.
- [26] PIRES, M. A. d. A. et al. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de nicotinato de uranila e picolinato de uranila no estado sólido. Universidade Federal da Grande Dourados, 2021.