



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FRANCISCO MARCIANO RUFINO**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO EM  
ALTAS PRESSÕES**

**FORTALEZA**

**2019**

FRANCISCO MARCIANO RUFINO

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO EM ALTAS  
PRESSÕES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

FORTALEZA  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

---

- R865p Rufino, Francisco Marciano.  
Propriedades Vibracionais do Ácido Oxálico Dihidratado em Altas Pressões / Francisco Marciano Rufino. - 2019.  
84 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.
1. Espectroscopia Raman. 2. Altas Pressões. 3. Transição de fase. 4. Ácido Oxálico Dihidratado. I. Título.

CDD 530

---

FRANCISCO MARCIANO RUFINO

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO EM ALTAS  
PRESSÕES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 22/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Prof. Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

À minha família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais e meus irmãos, que me apoiam e me compreendem nas minhas ausências nos diversos momentos. Ao meu avô Manoel Carneiro Neto (*in memoriam*), minha referência de humildade e honestidade. E a todos os outros familiares que me apoiam e torcem por mim.

Ao professor orientador, Dr. José Alves de Lima Júnior, pela recepção e orientação ao longo da pesquisa.

Aos demais professores do Departamento de Física que se dedicam pela excelência do Programa de Pós-graduação, em especial aos Professores Drs. Carlos William, Paulo de Tarso, Murilo, Renan, Ayala e Milton que me deram aulas e sempre demonstraram elevada dedicação.

Ao Dr. Fellipe Rêgo que, além da grande contribuição nas medidas, colaborou fortemente na concretização do trabalho.

Ao professor Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira que, após participar da banca de qualificação, repassou sugestões/correções. Posteriormente, participou da banca examinadora da defesa juntamente com o Prof. Dr. Bruno Abagaro e sugeriram mudanças que enriqueceram, consideravelmente, o trabalho.

Aos colegas da Pós-graduação Raphaela Lima, Damiano Costa, Luciano Aguiar, Jennifer, Daniel Militão, Thiago Moura, Nathália Leal, Enzo, Cristiano Balbino, Israel, Jefferson Paixão, Welisson, Pedro Henrique, Israel, Marciel, Daniel Rios, Gerson e demais colegas do Departamento de Física que têm proporcionado discussões sobre a pesquisa, convivências amigáveis, momentos de descontração e ajuda em diversos aspectos.

Aos meus ex-professores do IFCE-*Campus* Acaraú durante a minha graduação que, além de ensinarem, incentivaram seus alunos a seguirem a carreira acadêmica e a crescerem profissionalmente.

A todos(as) profissionais da educação que passaram nas minhas diversas etapas de aprendizagem e que tiveram extrema importância na minha formação moral, intelectual, cultural, social e me incentivaram a estudar.

Ao Prof. Dr. João Ambrósio de Araújo Filho (*in memoriam*), meu conterrâneo. Embora não tenha sido meu professor mas a cada conversa dava uma aula e me incentivou a estudar.

Aos funcionários da Oficina de Mecânica e Eletrônica que estão sempre disponíveis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Às funcionárias da secretaria da Pós-Graduação Rejane e Ana Cleide que sempre estão dispostas para ajudar em questões burocráticas.

A todos os amigos e amigas que auxiliaram de forma direta ou indireta para o ingresso ou no andamento do mestrado.

Ao suporte financeiro, inicialmente da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap) e, posteriormente, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*“If you find theoretical physics and  
mathematics too hard, you turn to  
mysticism.”*

*STEPHEN HAWKING*

---

## RESUMO

Ácidos dicarboxílicos são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura dois grupos funcionais carboxila cuja forma molécula pode ser escrita como (HOOC-R-COOH), onde R é um radical que diferencia cada ácido da família e pode ser um alcano, alceno ou alcino. Cada ácido pode ser encontrado em mais de uma forma cristalina. O ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), o ácido mais simples da família, pode ser encontrado em quatro formas, duas anidras e duas dihidratadas. O  $\alpha$ -ácido oxálico dihidratado (AOD $\alpha$ ), cuja fórmula química é  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , objeto de estudo deste trabalho, é estudado há, aproximadamente, um século e tem motivado discussões no âmbito do comportamento da ligação de hidrogênio entre a molécula de ácido oxálico e a de água e está relacionada às alterações da estrutura cristalina sob pressão. Cristais de AOD $\alpha$  foram crescidos pelo método da evaporação lenta usando água destilada como solvente. Sua estrutura cristalina foi confirmada como sendo monoclínica com grupo espacial  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ , e parâmetros de rede  $a = 6,1026 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4867 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,954 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,79^\circ$  através da técnica de difração de raios X com o pó obtido da maceração de parte da amostra cristalina, com o qual foi utilizado o método de refinamento Rietveld. Foi realizado um experimento de espectroscopia Raman em duas polarizações distintas sob condições ambiente e os modos vibracionais classificados. A fim de se estudar a estabilidade do cristal sob altas pressões hidrostáticas, foram realizados dois experimentos. O Experimento I atingiu pressões de até 14,0 GPa usando nujol como fluido transmissor de pressão e o Experimento II atingiu pressões de até 24,4 GPa utilizando o gás neônio como fluido transmissor de pressão. Modificações tanto nos modos externos quanto nos internos indicam que a amostra sofre pelo menos quatro transições de fase reversíveis. O principal objetivo deste trabalho é estudar a estabilidade do cristal AOD $\alpha$  sob condições extremas de pressão através de dois experimentos e comparar com os resultados de trabalhos que exploraram o papel das ligações de hidrogênio, pois estas influenciam diretamente na estabilidade de estruturas em que estão presentes.

**Palavras-chave:** Espectroscopia Raman. Altas Pressões. Transição de fase. Ácido Oxálico Dihidratado.



## ABSTRACT

Dicarboxylic acids are organic compounds which have in their structure two carboxyl functional groups whose molecule form can be written as (HOOC-R-COOH), where R is a radical which differentiates each acid from the family and may be an alkane, alkene or alkyne. Each acid can be found in more than one crystalline form. Oxalic acid ( $C_2H_2O_2$ ), the simplest acid in the family, can be found in four forms, two anhydrides and two dihydrates. The  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate (AOD $\alpha$ ), whose chemical formula is  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , object of study of this work, has been studied for about a century and has led to discussions about the hydrogen bonding behavior between the oxalic acid molecule and the water molecule and is related to changes in the crystalline structure under pressure. AOD $\alpha$  crystals were grown by the slow evaporation method using distilled water as the solvent. Its crystalline structure was confirmed to be monoclinic with space group  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ , and lattice parameters  $a = 6,1026 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,4867 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,954 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,79^\circ$  by means of the X-ray diffraction technique with the powder obtained from the maceration of part of the crystalline sample, with which the Rietveld refinement method was used. A Raman spectroscopy experiment was performed in two distinct polarizations under ambient conditions and the classified vibrational modes. In order to study the stability of the crystal under high hydrostatic pressures, two experiments were performed. Experiment I achieved pressures of up to 14.0 GPa using nujol as the pressure transmitting fluid and Experiment II reached pressures of up to 24.4 GPa using the neon gas as a pressure transmitting fluid. Modifications in both external and internal modes indicate that the sample undergoes at least four reversible phase transitions. The main objective of this work is to study the stability of AOD $\alpha$  crystal under extreme pressure conditions through two experiments and to compare with the results of works that explored the role of hydrogen bonds, since these directly influence the stability of structures in which are present.

**Keywords:** Raman Spectroscopy. High Pressures. Phase Transition. Oxalic Acid Dihydrate.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de alguns ácidos carboxílicos com seus respectivos descobridores. . . .	19
Tabela 2 – Lista dos principais ácidos dicarboxílicos. . . . .	19
Tabela 3 – Sistemas cristalinos. . . . .	25
Tabela 4 – Sistemas cristalinos e as respectivas redes de Bravais originadas. . . . .	26
Tabela 5 – Parâmetros da estrutura cristalina do cristal AOD $\alpha$ . . . . .	46
Tabela 6 – Ligações e distâncias da separação entre os átomos. . . . .	46
Tabela 7 – Tabela de caracteres do grupo pontual C <sub>2h</sub> . . . . .	47
Tabela 8 – Disposição dos movimentos da molécula de ácido oxálico. . . . .	48
Tabela 9 – Tabela de caracteres do grupo pontual C <sub>2v</sub> . . . . .	48
Tabela 10 – Disposição dos movimentos da molécula de água. . . . .	48
Tabela 11 – Lista os centros de todas as bandas encontradas, suas respectivas classificações e comparação com as bandas encontradas Raman a temperatura ambiente. . .	52
Tabela 12 – Valores dos coeficientes $\omega_0$ , $\alpha$ e $\beta$ para cada modo de vibração em cada intervalo de pressão correspondente a uma possível fase - Experimento I . . . .	62
Tabela 13 – Valores dos coeficientes $\omega_0$ , $\alpha$ e $\beta$ para cada modo de vibração em cada intervalo de pressão correspondente a uma possível fase - Experimento II . . .	73

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido oxálico. . . . .	20
Figura 2 – Curva da energia potencial onde a linha contínua corresponde à ausência da ligação de hidrogênio com B e a linha pontilhada à existência da ligação com B. . . . .	23
Figura 3 – As 14 redes de Bravais. . . . .	25
Figura 4 – Físico alemão Wilhelm Röntgen à esquerda e a primeira radiografia feita em que foi usada a mão esquerda de sua esposa à direita. . . . .	27
Figura 5 – Esquema de difração de raios X através de planos cristalinos. . . . .	29
Figura 6 – Esquema simples do funcionamento de espectrômetro de raios X. . . . .	29
Figura 7 – Ilustração que mostra a curva de saturação, região metaestável e curva de supersaturação de uma solução para crescimento de cristais. . . . .	30
Figura 8 – Esquema de um estiramento simétrico à esquerda e assimétrico à direita. . . . .	34
Figura 9 – Esquema de uma deformação <i>scissoring</i> à esquerda e deformação <i>wagging</i> à direita. . . . .	34
Figura 10 – Esquema de uma deformação <i>rocking</i> à esquerda e deformação <i>twisting</i> à direita. . . . .	35
Figura 11 – Vibração torção em torno de um átomo central. . . . .	35
Figura 12 – Esquema dos espalhamentos elástico, Stokes e anti-Stokes. . . . .	36
Figura 13 – Esquema do interior de uma célula de pressão com cones de diamante com a gaxeta em azul (esquerda). Ao lado, a fotografia, feita com ajuda de um microscópio, da gaxeta usada na célula de pressão para acomodar a amostra, o rubi e o fluido compressor (direita). . . . .	39
Figura 14 – Deslocamento das linhas de luminescência do rubi com o aumento da pressão. A linha azul representa um valor inferior de pressão e a linha vermelha, superior. . . . .	40
Figura 15 – Cristal de AOD $\alpha$ formado a partir de evaporação lenta. . . . .	41
Figura 16 – Difratorômetro usado no experimento de difração de raios X de pó . . . . .	42
Figura 17 – Espectrômetro T64000 utilizado para medidas do Experimento I. . . . .	43
Figura 18 – Célula de pressão (MDAC) à esquerda e câmara de pressão utilizados no Experimento I. . . . .	43
Figura 19 – Espectrômetro modelo HR460 com monocromador simples utilizado nas medidas do Experimento II. . . . .	44
Figura 20 – Célula de pressão à esquerda e câmara de pressão à direita utilizadas para medidas do Experimento II. . . . .	44
Figura 21 – Célula unitária do cristal AOD $\alpha$ . . . . .	46

Figura 22 –Difratograma do pó do AOD $\alpha$ . A linha contínua representa a medida, os círculos representam o ajuste e embaixo, em azul, a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste. . . . .	47
Figura 23 –Digramas de correlação para as moléculas do ácido oxálico e da água. . . . .	49
Figura 24 –Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de AOD $\alpha$ na região espectral 25-900 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	50
Figura 25 –Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de AOD $\alpha$ na região espectral 1400-1800 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	51
Figura 26 –Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de AOD $\alpha$ na região espectral 3300-3600 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	51
Figura 27 –Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	55
Figura 28 –Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250 $\text{cm}^{-1}$ em que se verifica o surgimento dos modos 3a e 3b. . . . .	56
Figura 29 –Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250 $\text{cm}^{-1}$ para valores de pressão hidrostática de 7,3 a 14 GPa. . . . .	56
Figura 30 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 25 e 250 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	57
Figura 31 –Espectros Raman, Experimento I, na região entre 250 e 630 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	58
Figura 32 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 250 e 630 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	59
Figura 33 –Espectros Raman, Experimento I, na região entre 800 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	61
Figura 34 –Surgimento do modo 8a no espectro obtido em 8,9 GPa em torno de 950 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	62
Figura 35 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 800 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	63
Figura 36 –Espectros Raman, Experimento II, na região entre 50 e 450 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	65
Figura 37 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 50 e 450 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	66

Figura 38 –Espectros Raman, Experimento II, na região entre 450 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	68
Figura 39 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 450 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	69
Figura 40 –Espectros Raman, Experimento II, na região entre 1400 e 2100 $\text{cm}^{-1}$ em diversos valores de pressão hidrostática. . . . .	70
Figura 41 –Gráfico do número de onda <i>versus</i> pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 1400 e 2100 $\text{cm}^{-1}$ que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática. . . . .	71
Figura 42 –Espectros Raman dos modos da água, Experimento II, na região entre 3100 e 3600 $\text{cm}^{-1}$ em função da pressão hidrostática. . . . .	72
Figura 43 –Comparação dos espectros Raman entre os dois experimentos onde os resultados não apresentam a mesma mudança. . . . .	75
Figura 44 –Gráfico da intensidade relativa entre os modos 4 e 5 do gráfico da Figura 38. .	76
Figura 45 –(a) Espectros Raman que evidenciam uma mudança conformacional. (b) Espectros no infravermelho com os modos de vibração da água. (c) Alterações na ligação entre a molécula de ácido oxálico e de água com o aumento da pressão. . . . .	76
Figura 46 –Gráfico da comparação entre os espectros da compressão e descompressão do cristal de ácido oxálico dihidratado, Experimento I, na região entre 25 e 630 $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros vermelhos são da descompressão e os pretos, da compressão. . . . .	78

## LISTA DE SIGLAS

AOD $\alpha$	$\alpha$ -ácido oxálico dihidratado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MDAC	<i>Membrane Diamond Anvill Cell</i>
UFC	Universidade Federal do Ceará
UPMC	Université Pierre et Marie Curie

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>1 ASPECTOS TEÓRICOS</b>	18
1.1 Ácidos Carboxílicos	18
1.1.1 Ácido Oxálico	20
1.2 Ligações de Hidrogênio	21
1.3 Estruturas Cristalinas	23
1.4 Difração de Raios X	26
1.5 Crescimento de Cristais	30
1.6 Vibrações	31
1.6.1 Tipos de Vibrações	34
1.7 Espectroscopia Raman	34
1.7.1 Espectroscopia Raman sob Altas Pressões	38
<b>2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	41
2.1 Cristalização	41
2.2 Medidas de Difração de Raios X	42
2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman com Pressão	42
<b>3 <math>\alpha</math>-ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO SOB PRESSÃO AMBIENTE</b>	45
3.1 Estrutura Cristalina	45
3.2 Teoria de Grupo	47
3.3 Modos Raman	49
<b>4 <math>\alpha</math>-ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO SOB ALTAS PRESSÕES</b>	53
4.1 Estudos Prévios com Ácido Oxálico sob Pressão	53
4.2 Resultados do Experimento I	54
4.2.1 Região Espectral 50 - 600 $\text{cm}^{-1}$	54
4.2.2 Região Espectral 800 - 1000 $\text{cm}^{-1}$	60
4.3 Resultados do Experimento II	64
4.3.1 Região espectral 50 - 450 $\text{cm}^{-1}$	64
4.3.2 Região espectral 450 - 2100 $\text{cm}^{-1}$	67
4.4 Discussão	74
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	79
<b>REFERÊNCIAS</b>	81

## INTRODUÇÃO

À medida que a tecnologia avança e a indústria expande suas atividades para criar produtos que satisfaçam à necessidade industrial nas diversas áreas e atendam às demandas da sociedade a busca por conhecimento dos materiais toma uma proporção sem precedentes. Busca-se, principalmente, sintetizar materiais com propriedades desejadas e agregá-los às tecnologias para desenvolver os produtos. O resultado desse processo implica em melhorias na qualidade de vida das pessoas, desenvolvimento do setor econômico e militar, por exemplo. As propriedades dos materiais podem ser analisadas por diversas técnicas de espectroscopia (interação da luz com a matéria), que podem ser baseadas na luminescência, absorção da radiação no infravermelho e no espalhamento inelástico da luz que têm características peculiares para cada tipo de material[1].

Graças aos avanços na tecnologia, os equipamentos de medidas espectroscópicas ficaram mais acessíveis para mais laboratórios e, conseqüentemente, mais materiais e modelos teóricos puderam ser estudados. As técnicas apresentam-se vantajosas por serem versáteis e não destrutivas. Embora sejam baseadas em fenômenos físicos diferentes, apresentam relações de complementaridade para a análise e caracterização dos materiais. Sendo que nenhuma, de modo geral, apresenta superioridade em relação à outra, apenas maior compatibilidade dependendo das condições do material ou do tipo de dado que se quer obter [1].

Além das técnicas de espectroscopia vibracional, há o emprego de difração de raios X e de nêutrons para se estudar as estruturas dos cristais e, com isso, caracterizá-los conforme os sistemas cristalinos possíveis na natureza. E, a partir daí, faz-se o estudo das operações de simetria que podem ocorrer no cristal, que é teoria de grupo.

Com essa evolução, a Física é uma das áreas da ciência que mais contribui com as descobertas e fortalece a sua relação com as outras áreas, bem como as Ciências Biológicas, pois a Física pode estudar fenômenos na escala microscópica, motivo pelo qual é possível o estudo de moléculas e processos de interesse biológico aplicando-se técnicas e teorias da Física. Como é o exemplo da molécula do DNA que teve sua estrutura desvendada, em 1953, através do uso de difração de raios X pelo físico norte-americano James Watson (1928) e pelo físico e biólogo britânico Francis Crick (1916-2004). Outros exemplos fruto dessa relação entre Física e Biologia nos últimos anos é a síntese e interações de complexos metálicos com o DNA para tratamentos na medicina e o estudo dos aminoácidos, que são compostos básicos e que se combinam em grandes cadeias para a formação proteínas e têm propriedades ópticas não lineares de grande relevância tecnológica [2, 3].



Um dos principais interesses com técnicas de espectroscopia vibracional é o estudo de transições de fase, dinâmica das ligações químicas entre os átomos e interações intermoleculares de materiais que apresentam estruturas cristalinas. Para o estudo, se altera, de forma gradual, os parâmetros termodinâmicos, tais como pressão e temperatura para posterior análise dos espectros. Em cada espectro se verifica a presença de bandas que se diferenciam pela altura, intensidade, largura e posição em relação ao número de onda. Cada banda pode estar relacionada a uma ou mais de uma vibração intermolecular e intramolecular. E, quando se constrói o gráfico com os espectros de diferentes condições termodinâmicas, verifica-se o surgimento, desaparecimento, alterações na intensidade e largura e deslocamentos no eixo do número de onda.

Para se estudar as propriedades físicas e químicas dos materiais é comum submetê-los a condições extremas de pressão, temperatura e campos magnéticos, por exemplo, aliado às técnicas de espectroscopia. Essas condições são estabelecidas com diversos objetivos: busca de sintetização de materiais com propriedades diferentes para atender certas demandas, analisar estabilidade de estruturas cristalinas, entender a dinâmica no interior de estrelas, compreender processos vitais e o comportamento de ligações químicas baseado nas propriedades estruturais e vibracionais de cristais. Nos estudos com cristais orgânicos é muito comum as análises com medidas em condições de altas pressões, baixas e altas temperaturas [4].

As propriedades físicas e químicas dos sólidos cristalinos têm despertado grande interesse entre os pesquisadores que se dedicam no estudos de ácidos orgânicos e aminoácidos não só pela aplicabilidade tecnológica tais como na indústria farmacêutica e dispositivos de óptica não linear, mas também para o entendimento dos processos vitais. Logo, nessas estruturas cristalinas, são verificadas forças de curto e longo alcance devido às ligações de hidrogênio e Van der Waals, que são bem menos intensas que as interações coulombianas e covalentes, mas desempenham importante papel nesses cristais [2].

Os ácidos carboxílicos, subgrupo dos ácidos orgânicos, estão presentes no cotidiano das pessoas e desempenham variadas funções biológicas e utilidades. Como por exemplo, o ácido metanoico (fórmico) que serve como desinfetante na medicina, o ácido acético usado na preparação de perfumes e corantes e ainda constituinte do vinagre usado em temperos de cozinha e o ácido p-aminobenzoico que é constituinte de protetores solares ajudando na proteção contra os raios do Sol e favorecendo o bronzeamento [5, 6, 7, 8].

No cristal  $\alpha$ -ácido oxálico dihidratado (AOD $\alpha$ ), a ligação de hidrogênio entre a molécula de ácido oxálico e as duas moléculas de água apresenta uma peculiaridade em relação à dinâmica de prótons em uma ligação curta. Além disso, trata-se de um complexo simples de ácidos carboxílicos com múltiplas ligações de hidrogênio. Portanto, configura-se uma condição ideal para o estudo de processos mais complexos envolvendo “mecanismo de transporte do

próton hidratado”(essencial para as teorias moleculares de sistemas iônicos) e as “vias de transferência de prótons em ambientes protéicos”(importante para estudar as interações proteína-proteína e catálise enzimática). O comportamento de alta pressão do íon de hidrônio é de extrema relevância em reações ácido-base e mineralogia. Em pressões moderadas, pode-se estudar a transferência de prótons em diversos processos biogeológicos [4].

O objetivo desta dissertação é cristalizar e estudar o AOD $\alpha$ , que é um ácido dicarboxílico e faz parte do grupo dos ácidos carboxílicos, sob condições de altas pressões com o uso de espectroscopia Raman e difração de raios X para a caracterização do material. De acordo com os dados espectroscópicos, são classificados os modos vibracionais através da literatura e analisada a estabilidade do cristal em altas pressões.

O Capítulo 1 traz uma abordagem da teoria que embasa as discussões sobre os resultados e das técnicas envolvidas na pesquisa. O Capítulo 2 aborda todos os detalhes da realização dos experimentos para obtenção dos dados, desde a cristalização aos experimentos de espectroscopia Raman sob altas pressões. Já o Capítulo 3 trata da estrutura cristalina do AOD $\alpha$ , da teoria de grupo, dos modos Raman na pressão ambiente e sua classificação de acordo com a literatura. O Capítulo 4 aborda os principais estudos prévios utilizando cálculos teóricos e espectroscopia vibracional sob variação de pressão no cristal AOD $\alpha$ . Em seguida, o Capítulo 5 traz os resultados de experimentos de espectroscopia Raman sob altas pressões. Por fim, no Capítulo 6, as conclusões e perspectivas.

## 1 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, trata-se dos fundamentos teóricos, embasados na literatura, que o trabalho envolve e das técnicas utilizadas para a obtenção dos resultados, tais como, ácidos carboxílicos, ligações de hidrogênio, estruturas cristalinas, vibrações em uma rede cristalina, crescimento de cristais, difração de raios X, espectroscopia Raman e experimentos sob condições variadas de pressão.

### 1.1 Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são ácidos orgânicos (que contêm carbono) muito comuns no dia a dia e são caracterizados pela presença do grupo funcional carboxila (COOH), o que lhes confere algumas propriedades, tais como, serem ácidos fracos em meio aquoso e apresentarem elevados pontos de ebulição em decorrência da facilidade com que formam interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio [9].

Esses ácidos têm sabor azedo e, os ácidos fórmico (metanoico) e o acético (etanoico) têm cheiro intenso, irritante e paladar azedo. O fórmico é encontrado nas formigas, abelhas e urtiga. Quando injetado por uma formiga em uma pessoa, provoca inchaço, dor e coceira intensa. Já o acético, é o principal constituinte do vinagre. Pode ser obtido a partir da oxidação do etanol do vinho com o oxigênio presente no ar [9].

Outros ácidos orgânicos como o ácido caproico (hexanoico), caprílico (octanoico) e cáprico (decanoico) estão muito presentes nas cabras causando o odor forte e característico desses animais. Porém, ácidos carboxílicos em pequenas proporções estão presentes em algumas fragrâncias e outros ácidos estão presentes em óleos essenciais. Além disso, os ácidos carboxílicos desempenham importante papel na capacidade dos cães diferenciarem uma pessoa de outra, pois eles detectam a composição aproximada de uma mistura de ácidos carboxílicos de baixa massa molar que são produtos do metabolismo humano e estão presentes, em pequenas quantidades, sobre a pele. Esses ácidos têm leve diferença na composição de pessoa para pessoa [9].

Atribui-se a descoberta dos ácidos carboxílicos à química experimental, especificamente à grande contribuição do químico experimental sueco Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) que, embora não tenha descoberto os primeiros ácidos orgânicos, desempenhou um papel primordial em suas pesquisas. Dentre suas descobertas, estão as descobertas de compostos orgânicos de natureza ácida, que são os ácidos carboxílicos e fenóis. Tais como os ácidos tartárico (2,3-dihidroxiutanodioico), málico (2-hidroxiutanodioico), láctico (2-hidroxiopropanoico),

oxálico (etanodioico), úrico, gálico (3,4,5-trihidroxibenzoico), cítrico (2-hidroxiopropan-1,2,3-tricarboxílico) [9].

Constam na Tabela 1 abaixo algumas informações de ácidos conforme a referência [9]:

Tabela 1: Lista de alguns ácidos carboxílicos com seus respectivos descobridores.

Ácido	Ano de descoberta	Pesquisador	Fonte
Fórmico (metanoico)	1500	H. Brunshwigk	Destilação por arraste de vapor de soluções contendo formigas
Benzóico	1556	M. Nostredame	Sublimação da goma de benjoin (resina extraída do “benjoeiro”)
Succínico	1600	Oswald Croll	Sublimação do âmbar (resina vegetal fóssil)
Tartárico	1770	C.W. Scheele	Do resíduo de fermentação de vinho
Pícrico	1771	Peter Woulfe	Do tratamento do índigo com ácido nítrico
Oxálico	1760	J.C. Wiegleb	Isolado do trevo azedo (oxalis)
Oxálico	1776	C.W. Scheele	Oxidação do açúcar com ácido nítrico
Lático	1780	C.W. Scheele	Fermentação do leite azedo
Úrico	1780	C.W. Scheele	Dos resíduos da urina
Cítrico	1784	C.W. Scheele	Das frutas cítricas
Málico	1785	C.W. Scheele	Extraído do suco de maçã
Gálico	1786	C.W. Scheele	Dos nozes da Gala

Alguns compostos orgânicos ainda apresentam dois grupos funcionais carboxila, denominados ácidos dicarboxílicos, cuja fórmula molecular pode ser escrita da forma HOOC-R-COOH, onde R pode ser um grupo alceno, alceno ou alcino. O mais simples deles é o ácido oxálico. A Tabela 2 lista os principais ácidos dicarboxílicos com o nome usual, nome de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e fórmula química.

Tabela 2: Lista dos principais ácidos dicarboxílicos.

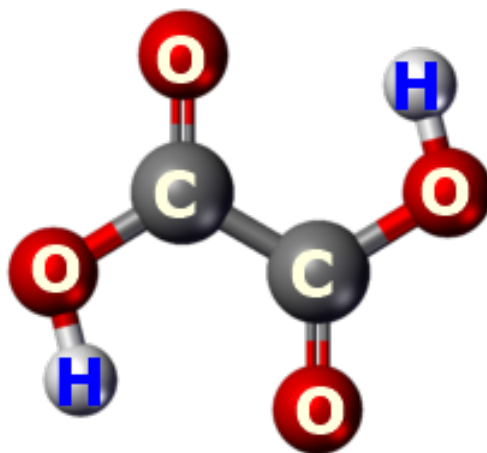
Nome Usual	Nome IUPAC	Fórmula Química
Ácido oxálico	Ácido etanodioico	HOOC-COOH
Ácido malônico	Ácido propanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> )-COOH
Ácido succínico	Ácido butanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH
Ácido glutárico	Ácido pentanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH
Ácido adípico	Ácido hexanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH
Ácido pimélico	Ácido heptanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH
Ácido subérico	Ácido octanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH
Ácido azelaico	Ácido nonodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH
Ácido sebáico	Ácido decanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH

Os dímeros de ácidos carboxílicos têm sido, por muitos anos, tratados como sistemas modelo adequado para estudos espectroscópicos das propriedades das ligações de hidrogênio nas estruturas diméricas. Nos ácidos dicarboxílicos alifáticos há a tendência de formarem cristais caracterizados por propriedades físicas bem definidas. Por isso, são considerados assuntos interessantes para os estudos espectrais em infravermelho em sistemas diméricos cíclicos ligados a hidrogênios. Os ácidos monocarboxílicos são compostos de baixo peso molecular líquidos, já os dicarboxílicos apresentam cadeias longas e mais consistência [10].

### 1.1.1 Ácido Oxálico

O ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), também conhecido como ácido etanodioico, é um ácido orgânico que faz parte dos ácidos dicarboxílicos. Foi descoberto em 1760 pelo químico experimental sueco Carl Wilhelme Scheele (1742-1786). A estrutura do ácido oxálico é mostrada na Figura 1:

Figura 1: Estrutura molecular do ácido oxálico.



O ácido oxálico existe em duas formas cristalinas anidras e duas dihidratadas. Todas essas formas têm sido estudadas, com algum detalhe, através de difração de raios X, difração de nêutrons e poucas vezes com o uso de espectroscopia do infravermelho [11]. O AOD $\alpha$  é importante para a química dos cristais, ecologia e fisiologia e tem sido estudada há quase um século e as principais discussões sobre esse cristal é a respeito da sua dinâmica de prótons a uma ligação de hidrogênio incomumente curta que se forma entre as moléculas de ácido e de água [4]. Este ácido é o menor membro do grupo de ácidos dicarboxílicos alifáticos (que possui cadeia aberta) e na cristalização ocorrem as ligações de hidrogênio intermoleculares [12].

O ácido oxálico ocorre normalmente em processos finais do metabolismo de vários tecidos vegetais e mamíferos. Quando essas plantas são ingeridas por mamíferos em grandes quantidades, podem causar algum efeito adverso, pois o ácido oxálico liga o cálcio e outros minerais. O consumo adicional pode causar, por exemplo, a formação de pedras no trato urinário.

Trata-se de um ácido forte que, em certas doses, pode ser fatal. Está presente, assim como outros ácidos orgânicos, em alguns alimentos do nosso dia a dia de origem vegetal, como por exemplo, no cacau (consequentemente, no chocolate), amendoim, espinafre e beterraba. No entanto, a concentração de ácido oxálico presente nesses alimentos não chega a causar nenhum efeito no organismo [13, 14].

Ainda há a ausência de análises completas de espectros Raman de ácido oxálico dihidratado. De forma que há um contraste entre o nível de informações obtidos a partir de espectroscopia vibracional e estudos com difração e a dinâmica dos prótons e condutividade [15].

Villepin e Novak [16] realizaram estudos em monocristais de ácido oxálico  $\alpha$  e  $\beta$  utilizando espectroscopias Raman e no Infravermelho nas temperaturas 100 K e 300 K. Fizeram a atribuição dos modos em termos de simetrias, movimentos internos, libracional, translacional e ligações de hidrogênio. Para a interpretação dos espectros realizaram vários cálculos de coordenadas normais (molécula livre, corpo rígido e célula unitária como uma supermolécula). Os cálculos estavam de acordo com os dados experimentais obtidos e concluíram que suas impressões se aplicavam às duas formas embora apresentem estruturas cristalina diferentes.

## 1.2 Ligações de Hidrogênio

Há diversas formas de interações entre átomos podendo ocorrer no interior ou entre moléculas. As ligações intramoleculares são mais intensas a ponto de determinarem a estrutura básica da molécula através da doação/recebimento, compartilhamento e descolamento de elétrons entre dois ou mais átomos e são denominadas iônicas, covalentes e metálicas, respectivamente. Essas interações envolvem energias na ordem de dezenas de quilocalorias [17]. Já as ligações intermoleculares são bem mais fracas e correspondem às interações de Van der Waals e de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio são entendidas como interações moleculares de doador-receptor do tipo  $A-H \cdots B$ , onde um ácido AH (doador) é ligado a uma base B (receptor). Ou seja, uma ligação covalente de um átomo de hidrogênio com A formando uma ligação com outro átomo B. É uma ligação mais forte do que as interações de Van der Waals, no entanto, mais fraca do que as ligações químicas habituais, podendo ser facilmente quebrada com o aumento da temperatura. Desempenha um papel muito importante em sistemas biológicos, bem como na conformação de polímeros contendo doadores e receptores de prótons. Na química dos seres vivos, é tão importante quanto ligações carbono-carbono [18].

De uma forma geral, a intensidade das ligações de hidrogênio abrange uma ampla faixa de alcance podendo ser comparadas com ligações covalentes (ligações fortes) até ligações fracas de curto alcance, como as interações de Van der Waals. Sendo que a maioria delas são

fracas, equivalentes a apenas um décimo de uma ligação covalente normal. Fato que não retira a sua importância. Sem as ligações de hidrogênio, a vida não existiria, pois a água, por exemplo, não seria estável nos estados líquido e sólido. Se elas deixassem de existir, todos os animais se desintegrariam virando matéria inanimada, sementes e madeiras colapsariam [19].

Já se percebia os efeitos das ligações de hidrogênio antes de atribuir este nome a elas. Muitos estudos ocorreram já no fim do século XIX e começo do século XX, mas este termo só começou a aparecer em artigos após 1930 com o artigo de Linus Pauling em 1931. E, em 1936, descobriu-se que a espectroscopia do infravermelho era a ferramenta mais adequada para a identificação da formação das ligações de hidrogênio nas moléculas, devido às mudanças nas frequências de estiramento das ligações X – H. Fato que assegurou a espectroscopia do infravermelho como principal método para o estudo de ligações de hidrogênio [19].

O primeiro livro lançado tratando especificamente de ligações de hidrogênio foi lançado apenas em 1960 cujos autores são Pimentel e McClellan. No livro, os autores deram a primeira definição que, embora seja a mais antiga, é a principal e mais abrangente:

Uma ligação de hidrogênio existe entre um grupo funcional A – B e um átomo ou um grupo de átomos B na mesma ou em molécula diferente quando (a) há evidência da formação de ligação (associação ou quelação), (b) há evidência de uma nova ligação ligando A – H e B especificamente envolve o átomo de hidrogênio já ligado a A [17, p.6].

Com a formação das ligações de hidrogênio em material, há a alteração de parâmetros físicos e químicos exigindo um tratamento especial no estudo. Logo, essas ligações podem alterar a massa, tamanho, forma e disposição dos átomos e a estrutura eletrônica nos grupos funcionais. Além disso, o que mais se observa são mudanças nas frequências dos grupos funcionais nos espectros no infravermelho e Raman, pontos de congelamento e ebulição alterados, diferenças de solubilidade resultado da ligações de hidrogênio entre solvente e soluto, alteração de propriedades dielétricas e condutividades elétricas, dentre outras alterações [17].

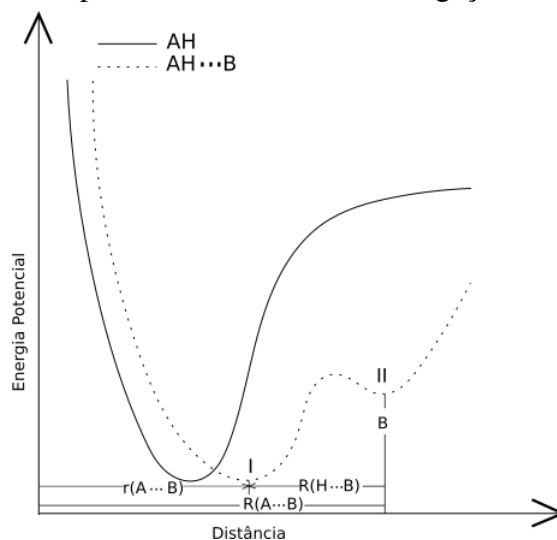
Devido à formação de ligações de hidrogênio na cristalização da água, as moléculas se organizam deixando mais espaço vazio, tornando o gelo menos denso do que a água no estado líquido. Os principais exemplos de ligações de hidrogênio na natureza são as ligações entre as moléculas de água, DNA e aminoácidos. Com isso, retrata-se o relevante papel dessa ligações para a existência da vida [20].

As ligações de hidrogênio sempre envolvem átomos mais eletronegativos do que o hidrogênio, tais como: oxigênio, nitrogênio e os halogênios (Flúor, Cloro, Bromo, Iodo, Astató e Tenessínio) formando ligações mais fortes. No entanto, é possível encontrar ligações de hidrogênio envolvendo outros átomos, embora com menor frequência: carbono, fósforo, enxofre e selênio. Essas ligações podem ocorrer na associação de duas ou mais moléculas

(intermolecular), sendo que quando envolve moléculas da mesma substância trata-se de uma auto-associação e o resultado é cadeias fechadas ou poliméricas podendo ser tridimensionais ou não. Além disso, podem ocorrer ligações de hidrogênio intramoleculares [18].

O grupo  $B$  representa um potencial suplementar no sistema  $A - H \cdots B$  e pode dar origem a outro poço de potencial, como se verifica na Figura 2. Devido à agregação de  $B$ , a função energia potencial do grupo  $AH$  livre é modificada, os níveis vibracionais tornam-se mais próximos, como refletido pelo deslocamento da banda de alongamento de  $AH$  para as frequências mais baixas. A distância de equilíbrio  $r(A - H)$  aumenta e a distância intermolecular  $R(A - B)$  diminui [18, 21].

Figura 2: Curva da energia potencial onde a linha contínua corresponde à ausência da ligação de hidrogênio com  $B$  e a linha pontilhada à existência da ligação com  $B$ .



Fonte: Adaptada da referência [18]

As ligações de hidrogênio desempenham um importante papel na formação e estabilidade de estruturas cristalinas interligando as moléculas umas nas outras formando a rede, em sua maioria, tridimensionais. A estrutura pode ser simples ou complexo dependendo do número de doadores e receptores. Sistemas cristalinos envolvendo ligações de hidrogênio têm sido estudados com o auxílio de cálculos computacionais e a abordagem da teoria do funcional da densidade a fim de explorar as propriedades dessas ligações.

### 1.3 Estruturas Cristalinas

As estruturas cristalinas são objetos de estudo da Cristalografia, área que começou com análises macroscópicos de materiais e ganhou proporção com a aplicação de raios X em estudos microscópicos. Além disso, a Mecânica Quântica tem importante papel na explicação de muitos fenômenos que ocorrem nos cristais e não podem ser explicados classicamente. Tais



fenômenos têm importância em diversas outras áreas da ciência.

Cristais são sólidos que apresentam seus átomos ou moléculas organizadas periodicamente de forma tridimensional. Portanto, menor unidade que contém todas as informações do cristal (célula unitária) pode gerar toda a estrutura cristalina infinitamente. Sem qualquer tipo de organização dos constituintes da matéria se tornaria altamente complexo seu estudo analítico e impossível se obter a quantidade de dados que se pode obter com o estudo dos cristais.

Os materiais puros (gases, líquidos e sólidos) para estarem em um estado depende de condições termodinâmicas, tais como temperatura e pressão. Os gases e a maioria dos líquidos não apresentam periodicidade no arranjo de seus átomos. Mas, muitos materiais, tais como os metais, maioria dos cerâmicos e polímeros apresentam periodicidade no arranjo atômico caracterizando-se como cristais quando solidificam. Formam estruturas cristalinas tridimensionais [22].

As forças que mantêm a estrutura cristalina são devidas às ligações covalentes, iônicas e pontes de hidrogênio. O modelo no qual os átomos se ordenam caracteriza a estrutura cristalina escolhida pelo material e pode alterar dependendo das condições termodinâmicas.

Os arranjos atômicos em uma estrutura cristalina (sólido) podem ser descritas usando, como referências, os pontos de intersecção de uma rede de linhas nas três dimensões. Em um cristal ideal, o arranjo destes pontos em torno de um ponto particular deve ser igual ao arranjo em torno de qualquer outro ponto da rede cristalina, o que caracteriza uma rede de Bravais. Assim, é possível descrever todo o cristal levando em conta apenas um conjunto de pontos repetitivos, denominado célula unitária, que é a menor porção do cristal que conserva as propriedades originais de todo o cristal. De modo mais intuitivo, é o volume que quando transladado em todo o espaço preenche todo o espaço sem deixar espaços vazios ou se sobrepor [23].

Para o estudo da estrutura interna do material é preciso designar alguns parâmetros básicos, tais como, parâmetros de rede e ângulos formados entre esses parâmetros. Ou, matematicamente, uma rede de Bravais pode ser construída por todos os pontos com vetores de posição  $\vec{R}$  da forma:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (1.1)$$

onde  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são vetores que não estão no mesmo plano e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. Para alcançar um ponto  $\sum_i n_i\vec{a}_i$ , move-se  $n_i$  passos de comprimento  $\vec{a}_i$  na direção de  $\vec{a}_i$  com  $i = 1, 2, 3...$  [23].

A Tabela 3 mostra os 7 sistemas cristalinos (arranjos) possíveis na natureza:

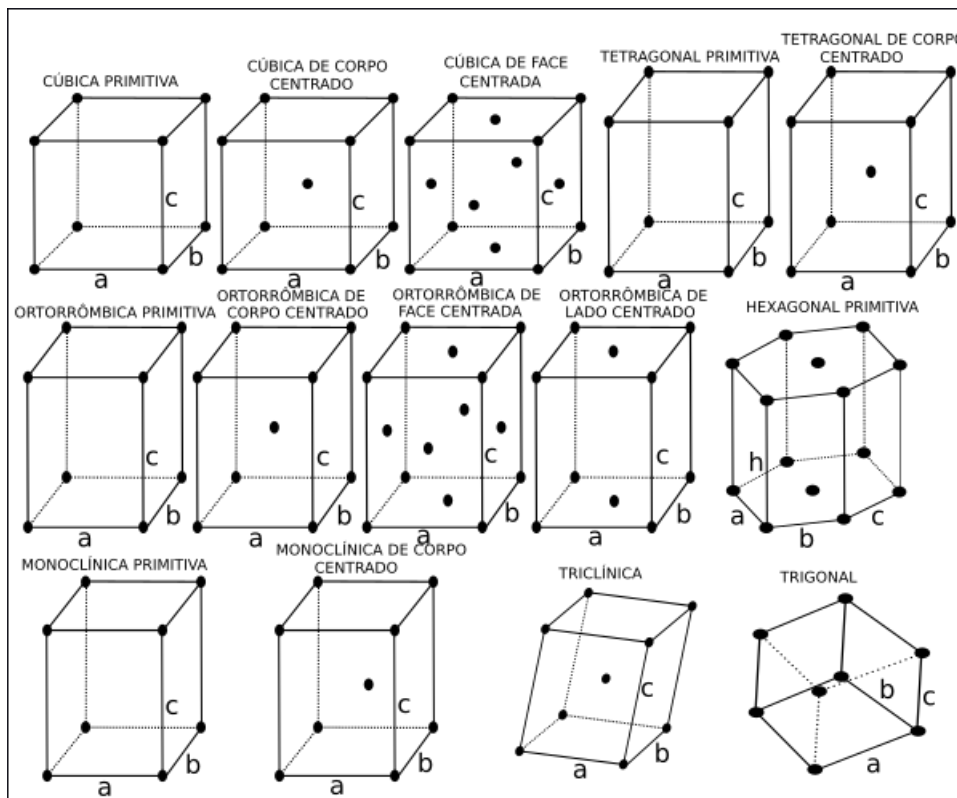
E, partindo destes 7 (sete) sistemas cristalinos, o físico francês Auguste Bravais (1811 - 1863) derivou as 14 redes de Bravais (Figura 3 e Tabela 4), em 1845, que permitem

Tabela 3: Sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Eixos	Ângulos axiais
CÚBICO	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONAL	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ORTORRÔMBICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
TRICLÍNICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
HEXAGONAL	$a = b = c \neq h$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $\phi = 120^\circ$
TRIGONAL	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

descrever qualquer estrutura cristalina possível. O físico alemão Moritz Ludwig Frankenheim (1801 - 1869) já havia feito o registro em 1842, mas errou sua estimativa e contou 15 possibilidades [23]. Quando o material não apresenta nenhuma das células unitárias significa que dispõe de nenhuma organização padrão e diz-se que apresenta uma estrutura amorfa (não cristalina).

Figura 3: As 14 redes de Bravais.



Fonte: Produzida pelo autor.

A Equação 1.1 representa a chamada rede direta. Mas na maioria dos estudos envolvendo cristais, como é o caso da difração de raios X, se faz uso da rede recíproca, que também é uma rede de bravais. Mesmo sendo um conceito abstrato, simplifica o estudo de estruturas periódicas. Considerando  $\vec{R}$  os pontos que formam a rede original e uma onda plana da forma

Tabela 4: Sistemas cristalinos e as respectivas redes de Bravais originadas.

Sistemas Cristalinos	Redes de Bravais
Cúbico	Cúbica primitiva
	Cúbica de corpo centrado
	Cúbica de face centrada
Tetragonal	Tetragonal primitiva
	Tetragonal de corpo centrado
Ortorrômico	Ortorrômica primitiva
	Ortorrômica de corpo centrado
	Ortorrômica de face centrada
	Ortorrômica de lado centrado
Hexagonal	Hexagonal primitiva
Monoclínico	Monoclínica primitiva
	Monoclínica de corpo centrado
Triclínico	Triclínica
Trigonal	Trigonal

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , para todo  $\vec{k}$  não há periodicidade, mas para alguma escolha, haverá. O conjunto de vetores de onda  $\vec{K}$  que produz ondas planas com periodicidade de determinada rede de Bravais forma a rede recíproca. Portanto, vale a relação:

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}, \quad (1.2)$$

com  $\vec{r}$  para todo  $\vec{R}$  da rede bravais. Onde se obtém  $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$ . Como a rede recíproca é também uma rede de Bravais, é razoável que também tenha uma recíproca e é a própria rede de Bravais original [23].

Os vetores  $\vec{b}_i$  da rede recíproca são obtidos a partir dos vetores  $\vec{a}_i$  da rede original da seguinte forma:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (1.5)$$

#### 1.4 Difração de Raios X

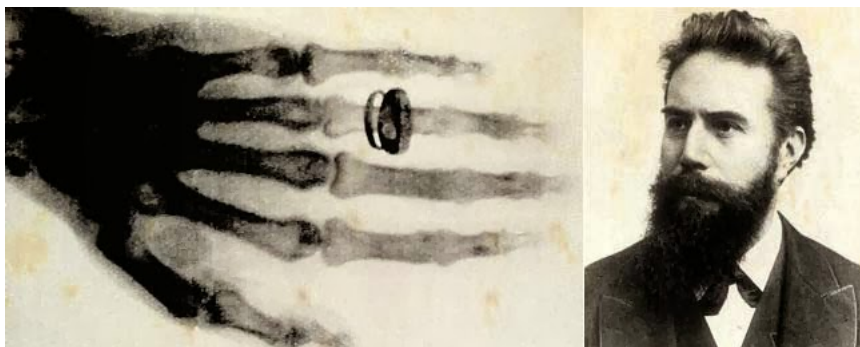
Difração é um fenômeno físico, estreitamente ligado ao fenômeno da interferência, descrito pela teoria ondulatória e ocorre quando uma onda sofre desvios ao passar por um orifício ou contornar obstáculos. Quanto maior o comprimento de onda em relação às dimensões do orifício ou do obstáculo, mais evidentes são os efeitos da difração. Um

exemplo do cotidiano é o CD (*Compact Disc*) que tem a superfície gravável com sulcos que funcionam com uma rede de difração. Na difração de raios X em um cristal, a rede é tridimensional (rede triplamente periódica) e o comprimento de onda  $\lambda$  (referente à radiação) é comparável ao espaçamento  $d$  entre os elementos da rede (distâncias interatômicas),  $\approx 10^{-8}$  cm, e a radiação com esse comprimento de onda é o raios X [24].

Raios X são um tipo de radiação eletromagnética com alto potencial de penetração nos materiais e tem comprimento de onda entre  $10^{-9}$  m e  $10^{-12}$  m e, no espectro eletromagnético, está compreendido entre a radiação ultravioleta e os raios gama. São produzidos através de transições eletrônicas de níveis dos átomos, podendo ser por interações nucleares ou por freamento. No primeiro caso, é quando há a expulsão de elétrons da camada interna pelo núcleo instável gerando um orbital vazio que é preenchido por um elétron de uma camada mais externa, sendo a diferença de energia emitida em forma de raios X. Já no caso do freamento, a radiação é produzida devido às interações de partículas carregadas, como os elétrons, com o campo elétrico de núcleos ou a atmosfera de átomos de número atômico mais elevado. Com o choque, há a redução da energia cinética e mudança de direção. Essa diferença de energia é emitida na forma de raios X [25].

Wilhelm Röntgen (1845-1923) descobriu os raios X em 1895. Descoberta que impactou positivamente na evolução dos estudos de cristalografia (Figura 4). Pois percebeu-se que os cristais podem agir como redes de difração de raios X [26]. Com os raios X foi possível estudar o interior do cristal de forma não invasiva. No entanto, somente depois de mais de uma década é que se usou esse tipo de radiação em experimentos interagindo com átomos e moléculas e foi Max von Laue quem provou que os átomos de um cristal podem difratar um feixe de raios X, ou seja, dispensá-lo em direções específicas. Através dessa técnica é possível, por exemplo, verificar as diferenças entre o grafite e o diamante ambos sendo formados a partir de átomos de carbono, mas com arranjos atômicos diferentes.

Figura 4: Físico alemão Wilhelm Röntgen à esquerda e a primeira radiografia feita em que foi usada a mão esquerda de sua esposa à direita.



Fonte: Adaptada da referência [27].

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Isso porque os cristais são ordenados em planos separados por distâncias de mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X. E, quando há a incidência de um feixe de raios X, há a interação dos átomos do cristal, causando o fenômeno da difração [28]. As medidas de difração de raios X permitem a determinação de propriedades dos cristais, como por exemplo, parâmetros de rede, sistema cristalino, simetrias e grupos espaciais.

O uso de difração de raios X na cristalografia contribuiu fortemente para diversas descobertas para a biologia e medicina após William Henry Bragg e seu filho Willian Lawrence Bragg determinarem por meio da difração de raios X, o arranjo atômico de alguns materiais cristalinos. Um exemplo de descoberta no campo da biologia através de difração de raios X foi a estrutura cristalino do DNA feita por James Watson e Francis Click em 1962, além da determinação das estruturas de macromoléculas da vitamina B<sub>12</sub> e da penicilina.

Considerando que os cristais possam ser entendidos como vários planos paralelos, os feixes difratados podem interferirem construtivamente (diferença de fase nula) ou destrutivamente, a condição para que ocorra o fenômeno da difração de raios X dependem da diferença de caminho percorrido pelos raios e comprimento de onda incidente. Dessa forma, pode-se expressar a condição para que ocorra a difração através da Equação 1.6 abaixo, que é a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.6)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de incidência,  $\lambda$  é comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar,  $n$  é um número inteiro e os índices  $hkl$  são os índices de Miller referentes aos planos cristalinos como mostra a Figura 5. Haverá interferência construtiva se o ângulo de incidência satisfazer a condição da Equação 1.7, formando um pico. Caso contrário, a interferência é destrutiva.

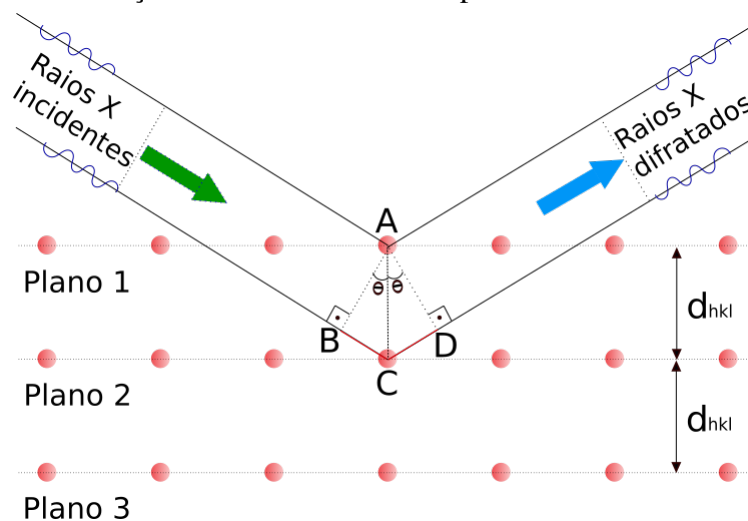
$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.7)$$

As linhas horizontais representam os planos cristalinos e as setas são os feixes de raios X incidentes no cristal. E quando a condição da Equação 1.6 é obedecida, há um pico com certa intensidade responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue.

Para se fazer o estudo dos cristais através de difração de raios X é essencial o uso dos índices de Miller, que são eixos e, em relação aos quais, se identifica a localização de cada átomo que constitui a célula unitário do cristal, que a menor parte do cristal em que está contida todas as propriedades, aliás, é a parte que se repete em todo o cristal.

Para analisar as propriedades de um cristal em termos das interferências construtivas é preciso variar o ângulo de incidência  $\theta$  ou o comprimento de onda  $\lambda$ . Normalmente,  $\lambda$  é

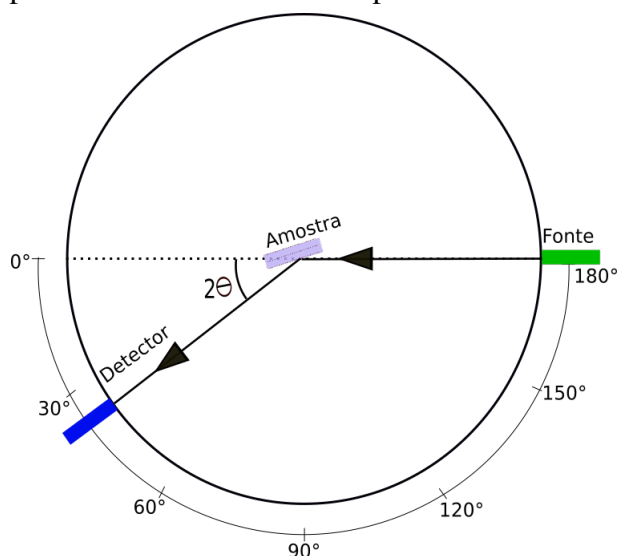
Figura 5: Esquema de difração de raios X através de planos cristalinos.



Fonte: Adaptada da referência [29].

mantido constante e altera a apenas  $\theta$  fazendo uma varredura em um certo intervalo. Durante o processo de medida, o detector é girado de um ângulo  $2\theta$  (Figura 6). Um difratograma é gerado e quando a lei condição de Bragg (Equação 1.6) é satisfeita, ocorre um pico com a intensidade correspondente em função do ângulo  $2\theta$ . Uma vez sabendo o ângulo  $2\theta$  e o comprimento de onda  $\lambda$ , facilmente se determina o espaçamento entre os planos cristalinos que geraram o pico [30].

Figura 6: Esquema simples do funcionamento de espectrômetro de raios X.



Fonte: Adaptada de referência [29].

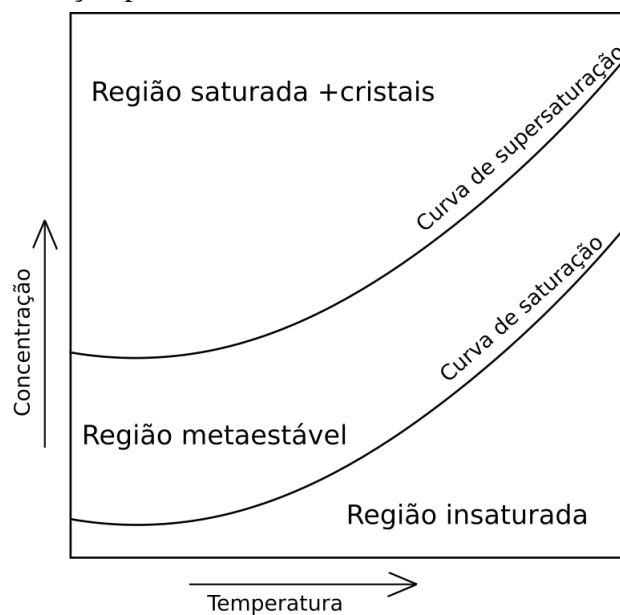
## 1.5 Crescimento de Cristais

Para que ocorra o processo de cristalização é necessário misturar o(s) componente(s) do futuro cristal, que devem apresentar alto grau de pureza, com um líquido formando uma solução. O resultado do processo é a formação de moléculas agrupadas de forma bem organizada (cristal), devido à perda da solubilidade com a influência de algum fenômeno físico [31].

O processo de cristalização pode ser dividido em duas etapas: nucleação e crescimento. Na nucleação ocorre a aglomeração de átomos em uma solução supersaturada instável alterando a energia livre do sistema. Em seguida surge novos aglomerados sólidos numa fase estável. Os aglomerados são também denominados núcleos ou centro de cristalização. O crescimento ocorre após a ordenação dos núcleos, etapa onde ocorre o crescimento propriamente dito, ou seja, crescem de forma regular em três dimensões e formam a rede cristalina, resultando no cristal macroscópico. Algumas variáveis interferem no resultado final, tais como temperatura, supersaturação da solução [26, 31].

Diz-se que uma solução é supersaturada quando há mais soluto do que a solubilidade permite a uma determinada pressão e temperatura. Dessa forma, a solução apresenta um metaestado, que é diferente do equilíbrio termodinâmico tendo como resultado uma solução saturada que provoca a precipitação do soluto restante. Ou seja, a cristalização é o processo oposto à solubilidade, em que a concentração do soluto necessário pra saturação é ultrapassada e a parte que excede precipita na forma de cristais sólidos, como mostra a Figura 7 [31].

Figura 7: Ilustração que mostra a curva de saturação, região metaestável e curva de supersaturação de uma solução para crescimento de cristais.



Fonte: Adaptada das referências [26, 31].

A partir da preparação da solução líquida do soluto com o solvente, é possível obter uma solução supersaturada sem a formação de sólidos através da redução lenta da temperatura para torna uma solução saturada. Em seguida, devido a solução ser instável, uma simples agitação pode ocasionar o aparecimento da fase sólida. A faixa do gráfico da Figura 7 em que ainda é possível obter uma solução sem a formação de sólidos acima da curva de saturação, mesmo instável, é denominada região metaestável. E quando atinge a curva que limita a região metaestável ocorre a formação da fase sólida [26].

Há vários métodos para se atingir a supersaturação e favorecer a cristalização, tais como: redução da temperatura (resfriamento), evaporação do solvente, reação química e alteração da composição do solvente [26].

## 1.6 Vibrações

A energia total de uma molécula, desconsiderando movimentos de translação, é a soma da energia eletrônica, vibracional e rotacional:  $E_{total} = E_{elet} + E_{vib} + E_{rot}$ . Sendo que a primeira é muito maior do que a segunda e, por sua vez, é muito maior do que a terceira permitindo que os três níveis possam ser estudados separadamente independente das interações entre eles [32].

A espectroscopia Raman e a do infravermelho baseiam-se na vibração das moléculas, átomos ou íons que constituem a matéria, por isso, são chamadas de espectroscopia vibracional. Devido à atividade das vibrações, há a ocorrência de bandas nos espectros, tanto em espectroscopia Raman quanto em infravermelho. No entanto, os dois métodos espectroscópicos diferem quanto à interação da radiação eletromagnética com a matéria e ao tipo de radiação medida no detector. Enquanto na espectroscopia no infravermelho a amostra é irradiada com comprimentos de onda nesta faixa espectral e o detector mede a quantidade de radiação absorvida pela amostra, na espectroscopia Raman a amostra é irradiada por um feixe de radiação de frequência bem maior que as frequências vibracionais (violeta e visível) e o detector mede a quantidade de radiação espalhada pela amostra, sendo que a diferença entre a frequência da radiação incidente e a espalhada fornece dados da amostra [22].

Os modos normais de vibração ocorrem quando todos os átomos vibram na mesma frequência e passam, simultaneamente, por seus pontos de equilíbrio embora as amplitudes sejam diferentes. Além disso, o centro de gravidade da molécula não altera e ela não realiza nenhuma rotação. Quando se conhece os comprimentos das ligações, ângulos e constantes de força do estiramento e de flexão dos ângulos, além de outros modos de vibração, é possível se obter a forma das vibrações. No entanto, há partes da moléculas que não podem ser caracterizadas devido à presença de acoplamentos entre estiramentos ou flexão. Quando há o acoplamento, essas vibrações tendem a ser específicas da molécula na região abaixo de 1400



$\text{cm}^{-1}$  e são consideradas “impressões digitais” da molécula [22, 33].

De modo mais rigoroso, as vibrações nas moléculas devem ser tratadas quanticamente, no entanto, o tratamento clássico para algumas propriedades físicas, o resultado obtido é semelhante nas duas teorias. Em particular, as propriedades relacionadas às frequências vibracionais, mesmo na abordagem clássica, o estudo de moléculas poliatômicas seria bastante complexo se não fossem usadas propriedades de simetria molecular e teoria de grupo. Logo, quando não houver modos degenerados, são observadas  $3N - 6$  frequências fundamentais para moléculas não-lineares e  $3N - 5$  para as lineares, caso contrário, o número de frequências é menor [32].

Para simplificar o estudo das vibrações nas moléculas diatômicas, com base no modelo clássico, é frequente considerar que as vibrações sejam harmônicas e se fazer analogias com sistemas mecânicos, como por exemplo, sistemas de massas pontuais  $m$  e molas helicoidais ideais que correspondem às ligações químicas. Dessa forma, trata-se de um oscilador harmônico com uma força restauradora que obedece à lei de Hooke e, assim, fica mais simples encontrar as equações de movimento através da segunda lei de Newton ou do formalismo lagrangeano [34, 32].

Partindo do formalismo newtoniano, iguala-se a força restauradora  $\vec{f}$  à força resultante, em módulo, tem-se a relação:

$$f = -kx = m\ddot{x} \quad (1.8)$$

onde o sinal negativo que indica que a força sempre se opõe à deformação ou compressão da mola. Esta é a equação do movimento harmônico simples cuja solução é do tipo:

$$x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi), \quad (1.9)$$

onde  $x_0$  é a amplitude do movimento. Substituindo 1.9 em 1.8:

$$-4\pi^2\nu^2 x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) + \frac{k}{m} x_0 \cos(2\pi\nu t + \phi) = 0, \quad (1.10)$$

o que dá a expressão para  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1.11)$$

Resultado também obtido a partir das equações de Lagrange considerando a energia cinética e potencial [32].

Já para moléculas poliatômicas a análise é mais complexa e se faz necessário o entendimento do movimento da molécula para cada frequência vibracional. Dentre as várias

técnicas para a análise, se faz mais uso das coordenadas normais e de parâmetros adicionais (semelhança com outras moléculas, estado de polarização das bandas, etc) que, se usados de forma errônea, favorecem a obtenção de dados errados. Além disso, as moléculas poliatômicas são entendidas como um acoplamento de vários osciladores harmônicos. A ideia do uso de coordenadas normais é fazer o desacoplamento e tratar os “modos normais” como se fossem osciladores harmônicos simples. A dificuldade é a solução numérica da Equação Secular que aparece naturalmente e obter o resultados fisicamente significativos. Mas, fazendo o uso de simetria molecular e teoria de grupos simplifica o estudo, embora os cálculos computacionais tenham auxiliado fortemente na obtenção de dados [32].

Nas moléculas poliatômicas, a análise pode ser feita em termos das coordenadas internas  $q_i$ , que caracterizam deslocamentos das ligações ou dos ângulos de equilíbrio entre as ligações. Com isso, há a vantagem de descrever a configuração das moléculas independente de suas posições no espaço. Além disso, impondo que a origem está localizada no centro de massa, não haverá nenhuma preocupação com os movimentos translacionais e assim trabalhar somente com os devidos graus de liberdade vibracionais. Em seguida, é possível utilizar-se das equações de Hamilton e encontrar os modos de vibração para a molécula [32].

No tratamento via Teoria Quântica do cristal harmônico, para especificar os níveis de energia do cristal formado por  $N$  íons, são considerados  $3N$  osciladores independentes e a frequência é a dos  $3N$  modos normais clássicos. A contribuição para a energia total de um modo com frequência angular  $\omega_s(\vec{k})$  é dada pelo conjunto discreto:

$$(n_{ks} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{k}), \quad (1.12)$$

onde  $n_{ks}$  é o número de excitação do modo normal e é inteiro, enquanto  $\vec{k}$  é o vetor de onda. Com isso, a energia total é a soma das energias dos modos normais individuais:

$$E = \sum_{\vec{k}_s} (n_{ks} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{k}). \quad (1.13)$$

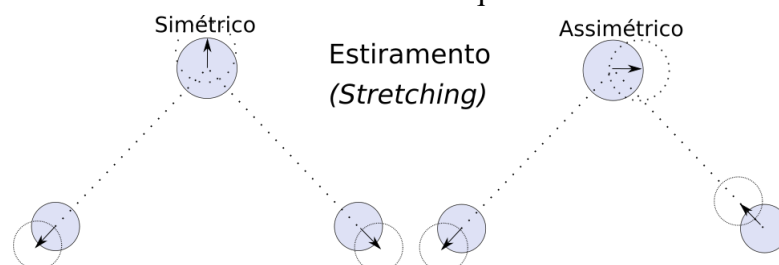
Ao invés de fazer a descrição em termos do número de excitação  $n_{ks}$  do modo normal com vetor de onda  $\vec{k}$  no ramo  $s$  quando se trata de troca de energia entre os modos normais ou entre modos normais e outros sistemas é mais conveniente se aderir a uma descrição corpuscular equivalente, análoga à terminologia utilizada na teoria quântica. Dessa forma, diz que há  $n_{ks}$  *fônons* do tipo  $s$  com vetor de onda  $\vec{k}$  presente no cristal, abandonando a nomenclatura de modos normais. Estabelecendo essa convenção, o termo *fônon*, que é um *quantum* de energia de vibração da rede cristalina, a enfatizando-se a analogia com os fótons que descrevem a quantização da radiação eletromagnética responsáveis pela descrição da luz clássica, desde que na faixa de frequência adequada [23].

### 1.6.1 Tipos de Vibrações

Uma molécula pode ter vários tipos de vibrações, dependendo da quantidade de átomos que a constituem e da forma como eles estão dispostos. As principais são: estiramento (*stretching*), deformação ou flexão (*bending*) e torção. Essas vibrações ainda se subdividem em vários subgrupos [35]. No caso de uma molécula diatômica há apenas o estiramento, mas quando a molécula é formada por mais átomos, os tipos de vibração aumentam.

O estiramento ocorre quando a distância relativa entre dois átomos se altera em torno de uma posição de equilíbrio, podendo ser um movimento simétrico ou assimétrico, tal como pode ser visto na Figura 8.

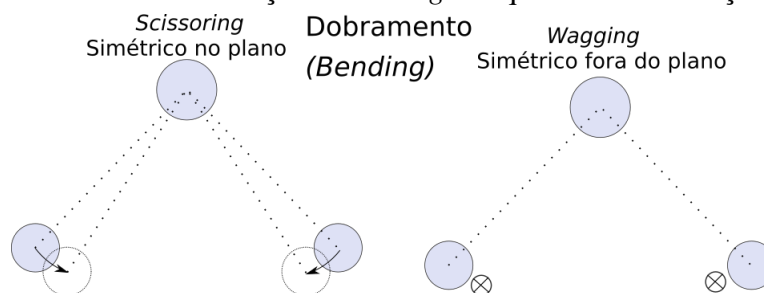
Figura 8: Esquema de um estiramento simétrico à esquerda e assimétrico à direita.



Fonte: Produzida pelo autor.

Já na deformação, a variação é nos ângulo entre as ligações que podem ser *scissoring*, *wagging*, *twisting* e *rocking*, conforme é mostrado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Esquema de uma deformação *scissoring* à esquerda e deformação *wagging* à direita.

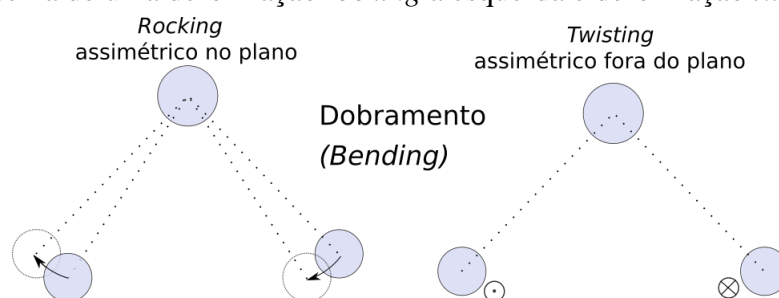


Fonte: Produzida pelo autor.

E por último, a vibração torção que ocorrem em torno do átomo central, Figura 11.

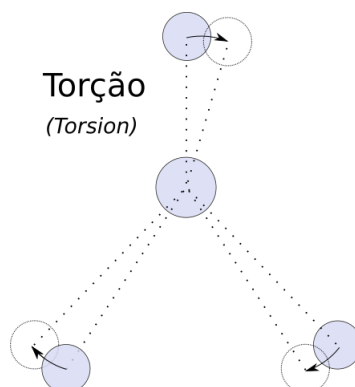
## 1.7 Espectroscopia Raman

As técnicas espectroscópicas consistem na aquisição de dados sobre uma amostra de matéria através da interação da luz com os átomos, íons e moléculas constituintes. Ou seja, a luz é lançada sobre uma amostra, interage com ela a partir do seu campo elétrico e ad-

Figura 10: Esquema de uma deformação *rocking* à esquerda e deformação *twisting* à direita.

Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 11: Vibração torção em torno de um átomo central.



Fonte: Produzida pelo autor.

quire informações que podem caracterizar baseadas na distribuição dos átomos e propriedades vibracionais[36].

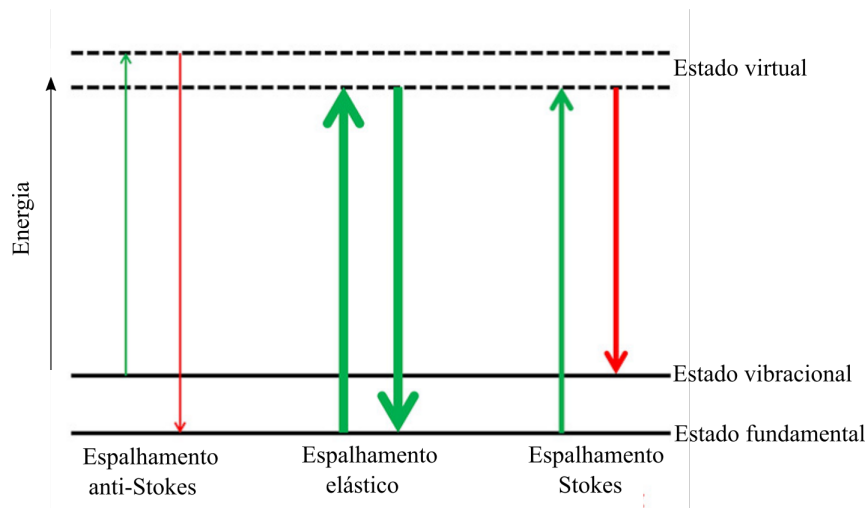
A Espectroscopia Raman é baseada do efeito Raman que foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e descoberto experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) em 1928 [32]. Consiste na interação de uma onda eletromagnética monocromática no visível com um material, uma parte é refletida, outra parte é absorvida. Da fração que é absorvida, parte se transforma em calor e outra é espalhada, que pode ter frequência igual (espalhamento elástico) ou diferente (espalhamento inelástico) da frequência incidente.

O espalhamento raman (inelástico) ocorre devido às mudanças induzidas pela ação do campo elétrico do feixe da radiação incidente na nuvem eletrônica dos átomos ou moléculas da amostra. O momento de dipolo associado ao campo elétrico externo (do feixe) depende do grau de polarizabilidade dos íons. Neste efeito, a variação da polarizabilidade causa a variação na frequência da radiação espalhada devido à mudança na posição relativa dos íons [2].

O espalhamento elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh não fornece nenhuma informação útil para o objetivo deste trabalho e representa a maior porção da luz.

Já o espalhamento inelástico dá informações sobre o material e pode ser classificado em duas categorias: Stokes, quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a incidente e anti-Stokes, quando a frequência radiação espalhada é maior do que a frequência da radiação incidente. Sendo que em cada caso, há uma passagem por um estado virtual de maior energia, conforme é mostrado na Figura 12.

Figura 12: Esquema dos espalhamentos elástico, Stokes e anti-Stokes.



Fonte: Produzida pelo autor.

Para simplificar o estudo matemático do fenômeno, considera-se uma molécula hipotética com posição fixa com liberdade para vibrar sob influência de um campo elétrico externo  $\vec{E}$  com frequência  $\omega_0$  induz na molécula um momento de dipolo,  $\vec{P}$  [37]. Dessa forma, o momento de dipolo é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (1.14)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula que está relacionada à facilidade de se deformar a nuvem eletrônica a fim de produzir um momento de dipolo induzido pela ação do campo elétrico externo  $\vec{E}_0$  devido à radiação incidente. Assim, se espera que valores de  $\alpha$  mais elevados para moléculas contendo átomos pesados envolvendo ligações químicas covalentes pouco polarizadas [38, 37].

Como  $\alpha$  é um tensor de segunda ordem, podemos escrever a Equação 1.14 da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

sendo que no tratamento clássico, o tensor de polarizabilidade é simétrico:  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ .

Como a molécula pode apenas vibrar em torno da posição de equilíbrio sem se des-

locar, então para se fazer o estudo do comportamento da polarizabilidade com os deslocamentos dos núcleos dos átomos, é necessário fazer uma expansão da polarizabilidade em uma série de Taylor em relação às coordenadas de vibração em torno da configuração de equilíbrio, portanto:

$$\alpha_{ij} \approx (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_k} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (1.16)$$

onde  $(\alpha_{ij})_0$  é o valor de  $\alpha_{ij}$  na configuração de equilíbrio e  $Q_k Q_l$  são as coordenadas normais de vibração com frequências  $\omega_k$  e  $\omega_l$ , respectivamente. Os somatórios são realizados sobre todas as coordenadas normais e o subíndice 0 nas derivadas indica que são tomadas nas posições de equilíbrio.

Para espalhamentos de primeira ordem, considera-se termos de primeira ordem em  $Q_k$ , termos lineares. Portanto, temos a seguinte equação:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} Q_k \quad (1.17)$$

onde  $(\alpha_{ij})$  é o tensor derivada da polarizabilidade associado ao modo normal  $Q_k$ . Os termos de mais alta foram desconsiderados, pois representam pequena alteração de  $Q_k$ .

A coordenada  $Q$  e o campo  $\vec{E}$  são da forma:

$$Q = Q_0 \cos(\omega t) \quad (1.18)$$

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t), \quad (1.19)$$

onde, de modo geral,  $\omega = 2\pi\nu$ .

Considerando que o movimento das coordenadas  $Q_k$  é harmônico simples, a dependência temporal de  $Q_k$  será da forma:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} Q_{k_0} \cos(\omega_k + \delta_k) \quad (1.20)$$

de forma que  $Q_{k_0}$  é a amplitude da vibração e  $\delta_k$  é uma fase. E assim, obtém-se a equação:

$$P_k = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} Q_{k_0} \alpha'_k \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] + \frac{1}{2} Q_{k_0} \alpha'_k \vec{E}_0 \cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k]. \quad (1.21)$$

O primeiro termo da Equação 1.21 contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento elástico. Já no segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência Stokes (-) e Anti-Stokes (+). A Equação 1.21 foi obtida considerando que deve haver variação da polarizabilidade por um pequeno deslocamento da coordenada  $Q_k$  em relação ao ponto de equilíbrio [32], de forma que

$$\alpha'_0 = \left( \frac{d\alpha}{dQ_k} \right)_0 \neq 0. \quad (1.22)$$

Daí, conclui-se que o espalhamento Rayleigh é devido à oscilação dos dipolos na mesma frequência  $\omega_0$ . Já o espalhamento raman é devido à oscilação dos dipolos com frequência  $\omega_0 \pm \omega_k$ .

### 1.7.1 Espectroscopia Raman sob Altas Pressões

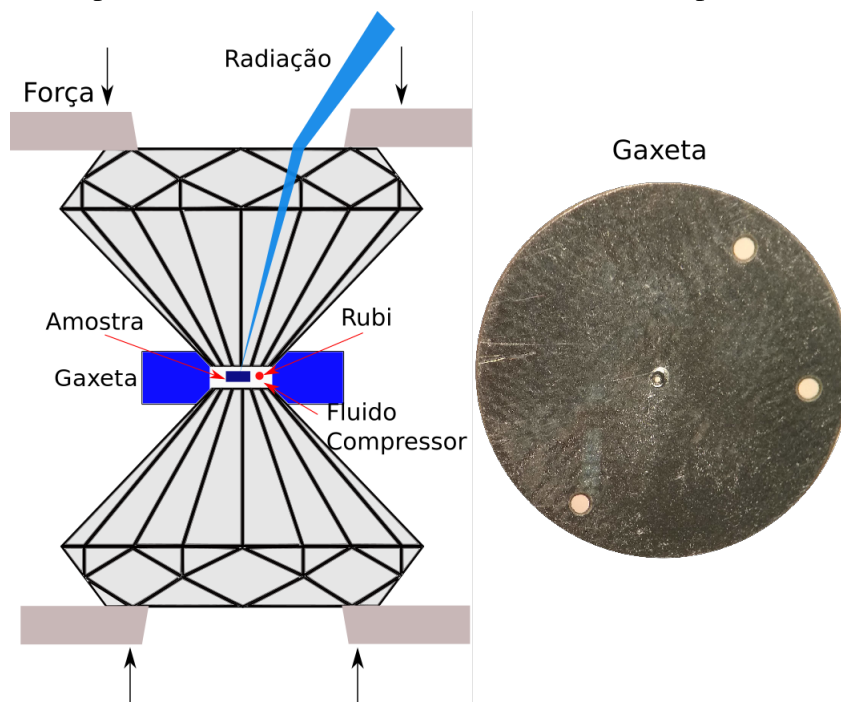
As variáveis termodinâmicas, pressão e temperatura, governam as transições de fase, ou seja, as mudanças de estado de uma substância. A temperatura, reflexo da energia cinética das partículas, influencia na capacidade destas vencerem as forças de interação entre elas (Van der Waals, iônicas, covalentes, de hidrogênio), principalmente as interação mais fracas. Já a pressão é uma grandeza física que associa força e área (força por unidade de área). Quando aplicada sobre uma substância obriga a aproximação das partículas, comprimindo-as contra as outras e favorecendo os estados condensados [39].

Um material sob pressão diminui o seu volume e altera a distribuição dos íons, átomos ou moléculas. No caso de um cristal, o aumento controlado da pressão pode resultar em novas estruturas cristalinas (transição de fase cristal-cristal), que não são acessíveis em condições normais de temperatura e pressão. Isso ocorre para minimizar a energia e, com o aumento desse parâmetro termodinâmico, chega a um ponto instável caracterizando um amorfo (sem arranjo cristalino). Sendo essa uma técnica ideal para investigar a estabilidade e transições de fase em sólidos [40].

Para se realizar medidas sob altas pressões, geralmente são utilizadas células de pressão com diamantes lapidados de forma cônica e faces planares nas extremidades com área entre 300 a 600  $\mu\text{m}$ . Os diamantes são dispostos no interior da célula de modo que as duas faces se aproximam com uma chapa metálica (gaxeta), geralmente circular e com espessura em torno de 200  $\mu\text{m}$ , entre as duas faces. A gaxeta é previamente indentada para evitar possíveis deformações durante o experimento e possui um orifício com menos de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro no centro da indentação onde são colocados a amostra e um pedaço de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) imersos em um fluido transmissor de pressão. Durante o experimento, a região indentada é pressionada pelos diamantes e, devido a pequena área, é possível atingir valores de pressão na ordem de dezenas de GPa no orifício da gaxeta. A luz do *laser* passa por dentro do diamante e interage com o cristal (amostra), como ilustrado na Figura 13, submetida à pressão do fluido transmissor para garantir que o meio é hidrostático, ou seja, qualquer ponto da amostra esteja submetido ao mesmo valor de pressão que é incrementado gradativamente e obtidos os espectros em diferen-

tes valores de pressão. O uso de diamantes é devido a dureza e transparência em relação aos raios X e à luz visível [41].

Figura 13: Esquema do interior de uma célula de pressão com cones de diamante com a gaxeta em azul (esquerda). Ao lado, a fotografia, feita com ajuda de um microscópio, da gaxeta usada na célula de pressão para acomodar a amostra, o rubi e o fluido compressor (direita).



Fonte: Produzida pelo autor.

Juntamente com a amostra, o rubi também é pressionado, tal que o seu padrão de luminescência possibilita a determinação da pressão hidrostática no sistema, ou seja, a calibração. Além disso, se o ambiente não for perfeitamente hidrostático dentro da célula, as linhas sofrem alargamento característico. As linhas de luminescência se deslocam para maiores números de onda com o aumento da pressão (Figura 14) obedecendo a relação 1.23 de acordo com a calibração proposta por Mao et al. [42]:

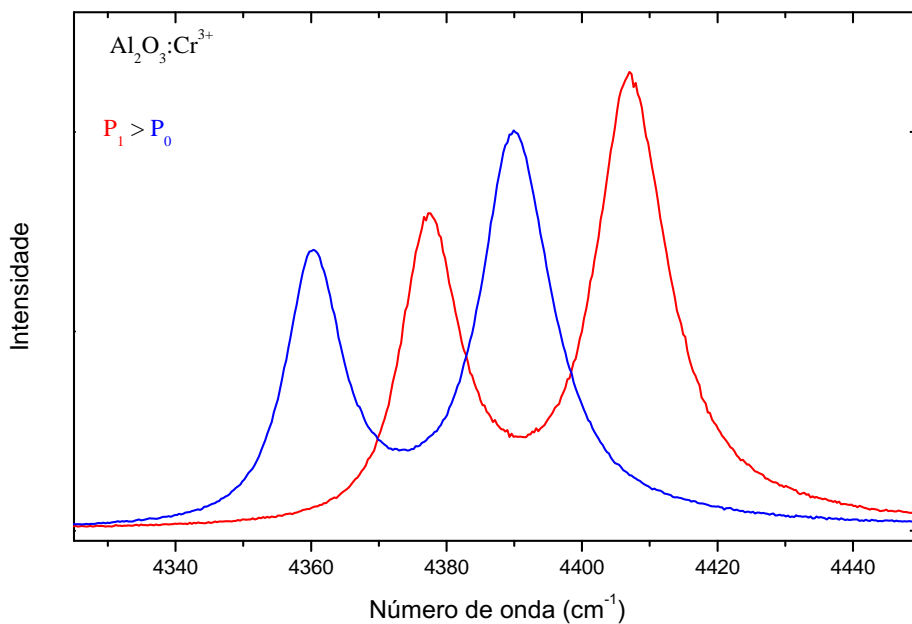
$$P = \frac{A}{B} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right]. \quad (1.23)$$

Esta relação é válida até 80 GPa. A e B são constantes e assumem os valores 1904 e 7,665, respectivamente,  $\lambda_0 = 694,2$  nm é o comprimento de onda medido na pressão igual a 1 bar da maior banda do espectro do rubi,  $R_1$ , em  $\text{cm}^{-1}$ . Já o parâmetro  $\Delta\lambda$  (Equação 1.24) é o “shift” de  $R_1$  após a aplicação da pressão e depende do comprimento de onda do *laser*  $\lambda_{laser}$ ,  $\lambda_0$  e  $R_1$  [41, 42, 43],

$$\Delta\lambda = \frac{10^7}{1/\lambda_{laser}(\text{cm}) - R_1(\text{cm}^{-1})} - \lambda_0. \quad (1.24)$$



Figura 14: Deslocamento das linhas de luminescência do rubi com o aumento da pressão. A linha azul representa um valor inferior de pressão e a linha vermelha, superior.



Fonte: Produzida pelo autor.

O método de calibração através do padrão de luminescência do rubi é o mais utilizado em estudos de materiais sob altas pressões e foi originado das calibrações em experimentos de raios X de metais calibrantes (Cu, Mo, Pd e Ag) que têm equações de estado bem conhecidas de forma que o volume molar pode ser medido através de difração de raios X. A pressão absoluta foi calculada indiretamente fazendo referência às equações isotérmicas do estado dos metais de acordo com dados de ondas de choque. Destaca-se como um método vantajoso por ser rápido e fácil de ser realizado em qualquer laboratório que possua fonte de luz monocromática e espectrômetro [41, 42].

É ideal que o fluido transmissor de pressão permaneça hidrostático durante o experimento. Entretanto, qualquer fluido, mesmo que seja um gás pouco denso, quando é submetido a um aumento de pressão, sofre uma transição de fase para o estado sólido podendo não transmitir tensões igualmente em todas as direções dentro da câmara caracterizando uma condição quase hidrostática quando essas diferenças não são significantes. A hidrostaticidade está relacionada com a capacidade de transmitir tensões de forma equivalente nas três direções espaciais [41].

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os cristais de AOD $\alpha$  foram crescidos no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da UFC e, em seguida, feitas as medidas de difração de raios X do pó para confirmação da estrutura. Duas porções da mesma amostra foram utilizadas para a realização das medidas de espectroscopia Raman. Este capítulo apresenta a descrição das ferramentas, detalhes da execução das técnicas e equipamentos utilizados com o cristal AOD $\alpha$  para a obtenção dos dados da pesquisa.

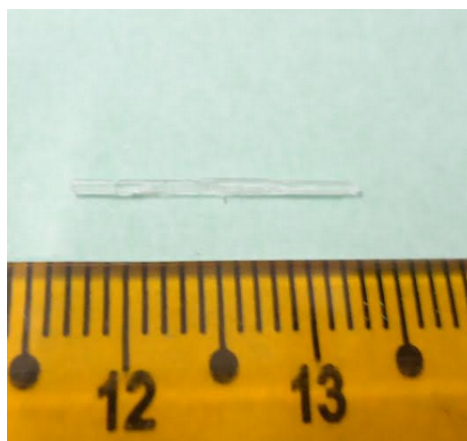
### 2.1 Cristalização

Os cristais de AOD $\alpha$  estudados na pesquisa foram obtidos através de um reagente comercial cujo fabricante é *Vetec Química Ltda.* Os cristais foram obtidos a partir do método da evaporação lenta do solvente, neste caso a água destilada, que consiste em dissolver o reagente em certa quantidade de água destilada de forma que a solução fique supersaturada, tendo como base a curva de solubilidade do reagente.

A solução foi colocada em um béquer e com um agitador magnético para favorecer a completa mistura do reagente com a água destilada. Em seguida protegeu-se o béquer com um plástico PVC (Policloreto de Vinil) onde foram feitos alguns furos para permitir a evaporação lenta da água destilada.

O béquer contendo a solução supersaturada é colocada em ambiente com ar refrigerado e temperatura controlada por volta de 18 °C. Em, aproximadamente, duas semanas já era possível observar alguns cristais formados do tipo alongado medindo até 1,65 cm de comprimento, como é possível ver na Figura 15.

Figura 15: Cristal de AOD $\alpha$  formado a partir de evaporação lenta.



Fonte: Produzida pelo autor.

## 2.2 Medidas de Difração de Raios X

A fim de caracterizar a estrutura cristalina do material da pesquisa, foram feitas medidas de difração de raios X do pó no Laboratório de Cristalografia Estrutural do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Para a confirmação do cristal, se era mesmo o ácido oxálico, foram feitas medidas do pó do cristal. As medidas foram feitas no difratômetro de raios X Advanced D8 da Bruker (Figura 16) com a posição inicial  $2\theta = 5^\circ$ , posição final  $2\theta = 50^\circ$  e o tamanho do passo foi  $0,02^\circ$ .

Figura 16: Difratômetro usado no experimento de difração de raios X de pó



Fonte: Fabricante.

## 2.3 Experimentos de Espectroscopia Raman com Pressão

Com um cristal de  $\text{AOD}\alpha$  foram realizadas medidas de espectroscopia Raman com variação de pressão no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) com o uso do espectrômetro triplo T64000 Advanced Research Raman System - Horiba Scientific (Figura 17) equipado com detector *Charge-Coupled-Device* resfriado com nitrogênio líquido. Como fonte de excitação foi utilizado um *laser* de argônio (Coherent modelo 70c) emitindo luz com comprimento de onda de 532 nm. Foi utilizada uma célula de pressão do tipo *Membrane Diamond Anvill Cell* (MDAC) e uma câmara de pressão que controla a entrada de gás argônio na membrana da célula (Figura 18). No carregamento da célula de pressão para favorecer a hidrostaticidade foi utilizado o óleo mineral Nujol como fluido transmissor de pressão. As medidas foram realizadas desde a pressão

ambiente até 14,0 GPa. E em seguida, medidas na descompressão para verificar o comportamento do espectro próximo a possíveis pontos onde há transição de fase da amostra. Este experimento, daqui em diante, será convencionado Experimento I.

Figura 17: Espectrômetro T64000 utilizado para medidas do Experimento I.



Fonte: Fabricante.

Figura 18: Célula de pressão (MDAC) à esquerda e câmara de pressão utilizados no Experimento I.



Fonte: Produzida pelo autor.

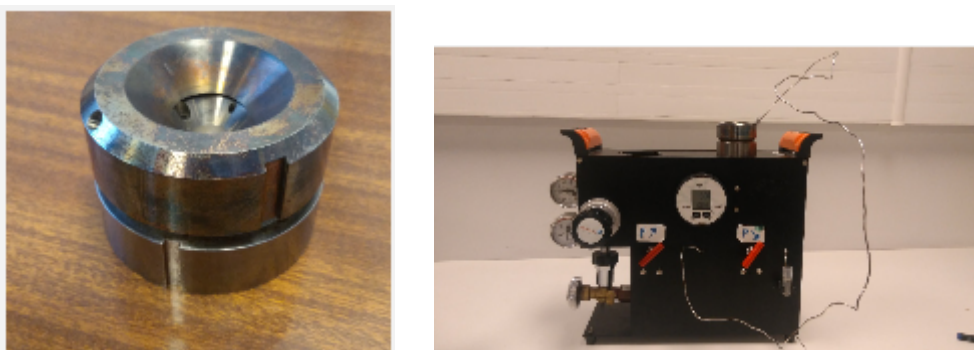
Com outro cristal foram realizadas medidas no *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie - Université Pierre et Marie Curie (UPMC)* em Paris utilizando o espectrômetro Jobin Yvon modelo HR460 Jobin Yvon com um monocromador simples (Figura 19). As medidas foram realizadas desde a pressão ambiente até 24,4 GPa e não foram

possíveis medidas na decompressão devido ao rompimento da gaxeta. Foi utilizada uma célula de pressão do tipo (*Membrane Diamond Anvill Cell* - MDAC), Figura 20, e utilizado como fluido transmissor de pressão o gás Neônio. Como fonte de excitação foi utilizado por um *laser* de argônio emitindo luz com comprimento de onda igual a 514,5 nm. Este experimento, daqui em diante será convencionado como Experimento II.

Figura 19: Espectrômetro modelo HR460 com monocromador simples utilizado nas medidas do Experimento II.



Figura 20: Célula de pressão à esquerda e câmara de pressão à direita utilizadas para medidas do Experimento II.



Fonte: Produzida pelo autor.

Foi utilizado para aferição da pressão na célula, em ambos os experimentos, o padrão de luminescência do rubi que era pressionado juntamente com a amostra. Os espectros não mostraram deformação, isso indica a hidrostaticidade do fluido transmissor de pressão.

### 3 $\alpha$ -ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO SOB PRESSÃO AMBIENTE

Este capítulo aborda o cristal AOD $\alpha$  sob pressão ambiente. Trata-se da estrutura cristalina, teoria de grupo, os resultados de medidas de espectroscopia Raman na pressão ambiente obtidos através de duas polarizações e a caracterização destes modos de acordo com a literatura.

#### 3.1 Estrutura Cristalina

O ácido oxálico é o mais simples da família de ácidos dicarboxílicos, portanto, o mais estudado. O cristal de ácido oxálico tem sido estudado largamente desde, aproximadamente, 1880 nas suas quatro formas conhecidas (duas anidras e duas dihidratadas) [44]. Os estudos têm sido focados nas formas  $\alpha$ -deuterada e  $\alpha$ -dihidratada a fim de verificar as mudanças na estrutura pela substituição do hidrogênio por deutério, tendo em vista que a presença de deutério não altera a estrutura cristalina de forma significativa [45], e para determinação da estrutura cristalina feita usando técnicas de difração de raios X [46, 47, 48], justamente, para verificar se  $H_2C_2O_4$  e  $H_2O$  estão realmente presentes no estado sólido. No entanto, a baixa qualidade dos experimentos não resolveu o problema. Em 1953, Ahmed e Cruickshank [49] demonstraram que o cristal é composto de espécies neutras, mesmo sem dar informações a respeito das posições dos átomos de hidrogênio, baseou-se nas distâncias de C – O indicando a presença de ligações simples e duplas como esperado, mas com variação do ânion oxalato.

Além dos estudos com difração de raios X, estudos com difração de nêutrons foram realizados na forma deuterada e se confirmou o modelo estrutural de Cruickshank, foi determinada as posições dos átomos de hidrogênio e distância O – H alongada, indicando uma ligação de hidrogênio forte [44, 50, 45].

De acordo com as referências [50, 45], o cristal AOD $\alpha$ , na temperatura 26 °C, tem os seguintes parâmetros mostrados na Tabela 5. Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são as dimensões da célula unitária,  $Z$  é o número de unidades assimétricas e  $V$  é o volume.

Já a Tabela 6 mostra as ligações e distâncias de separação entre os átomos corrigidas por movimentos térmicos [50].

Abaixo, a Figura 21 mostra a célula unitária do cristal AOD $\alpha$  de acordo com a referência [15]. Os átomos estão identificados e diferenciados por cores, os vermelhos são os átomos de oxigênio, os marrons são os carbonos e os hidrogênios, cinza. Cada molécula de água está ligada a três moléculas diferentes de ácido oxálico através de ligações de hidrogênio. Caracteriza-se como um material composto por moléculas simples e com inúmeras ligações de

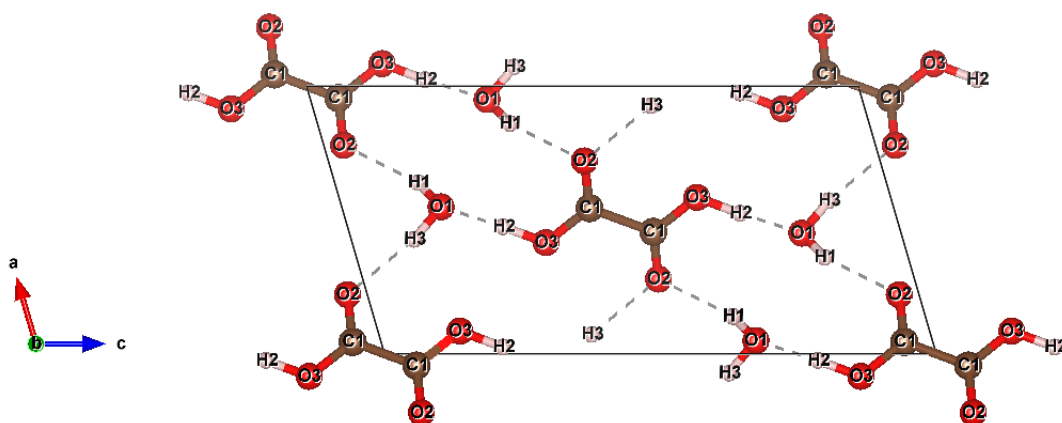
Tabela 5: Parâmetros da estrutura cristalina do cristal AOD $\alpha$ .

Estrutura cristalina	Monoclínica
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i>	6,0119 Å
<i>b</i>	3,607 Å
<i>c</i>	12,057 Å
$\beta$	106° 19'
Z	2
V	255,4 Å <sup>3</sup>

Tabela 6: Ligações e distâncias da separação entre os átomos.

Ligação	Separação média entre os átomos (Å)
C(1)–C(1)	1,536
C(1)–O(1)	1,291
C(1)–O(2)	1,212
O(1) ... O(3)	2,506
O(1) – H(1)	1,026
O(3) – H(3)	0,956
O(3) – H(2)	0,964
O(3) ... H(1)	1,480

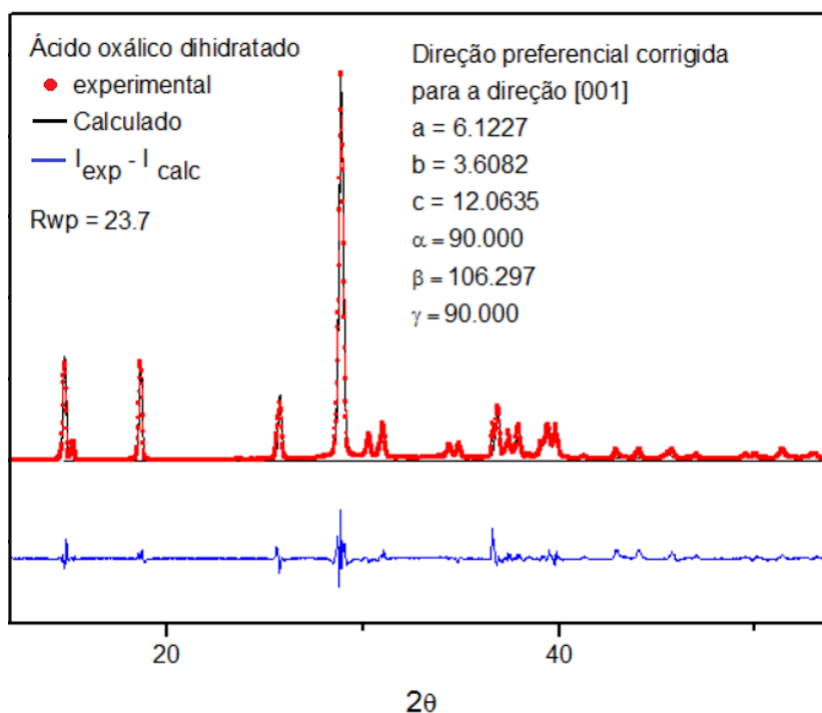
hidrogênio.

Figura 21: Célula unitária do cristal AOD $\alpha$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

A Figura 22 mostra o resultado do experimento de difração de raios X, o ajuste e a diferença entre o resultado medido e o ajustado utilizando o método de refinamento de Rietveld. Com isso, os parâmetros foram confirmados para o polimorfo  $\alpha$  do ácido oxálico dihidratado de acordo com a literatura.

Figura 22: Difratoograma do pó do AOD $\alpha$ . A linha contínua representa a medida, os círculos representam o ajuste e embaixo, em azul, a diferença entre as intensidades da medida e do ajuste.



### 3.2 Teoria de Grupo

De acordo com as referências [4, 51], o cristal AOD $\alpha$  tem simetria do grupo pontual  $C_{2h}$  e grupo espacial  $P2_1/n$ . A célula primitiva apresenta duas moléculas de ácido oxálico que ocupam sítios de simetria  $i$  enquanto as quatro moléculas de água têm simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  e ocupam posições gerais, portanto simetria  $C_1$  [52].

Para a molécula livre de ácido oxálico, tem 8 átomos, simetria do grupo pontual são 18 modos normais de vibração divididos entre 4 tipos de simetria obtidos através da Tabela 7 que é a tabela de caracteres para o grupo pontual  $C_{2h}$  e da representação irredutível.

Tabela 7: Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{2h}$

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$	
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$ $x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$ $(xy, yz)$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$

Os caracteres reduzíveis para cada operação de simetria na molécula livre de ácido oxálico são:  $\chi_r(E) = 24$ ,  $\chi_r(C_2) = 0$ ,  $\chi_r(i) = 0$  e  $\chi_r(\sigma_h) = 8$ . Esses caracteres são obtidos a partir da representação matricial das operações de simetria.

A ordem do grupo  $h$  é 4, mesmo número de espécies de simetrias ( $A_g, B_g, B_u$  e  $B_u$ ).



Agora, para encontrar os coeficientes da representação irreduzível  $a_m$ , que é o número de graus de liberdade da espécie  $m$ , basta utilizar a seguinte fórmula de redução:

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_C n_C \chi_r \chi_i, \quad (3.1)$$

onde  $n_C$  é o número de operações de simetria na classe (neste caso todos são  $n_C = 1$ ),  $\chi_r$  é o caráter reduzível e  $\chi_i$  é o caráter irreduzível para a operação de simetria correspondente [22]. Dessa forma, obtém-se para a translação, rotação e vibração da molécula:

$$\Gamma(T, R, V) = 8A_g + 4B_g + 4A_u + 8B_u. \quad (3.2)$$

Porém, é preciso retirar os modos que se referem à translação e rotação, restando apenas a vibração de acordo com a tabela de caracteres (Tabela 7) da referência [53]:

Tabela 8: Disposição dos movimentos da molécula de ácido oxálico.

Movimentos	Translação	Rotação	Vibração
$8A_g$		$A_g$	$7A_g$
$4B_g$		$2B_g$	$2B_g$
$4A_u$	$A_u$		$3A_u$
$8B_u$	$2B_u$		$6B_u$

$$\Gamma(V)_{molécula} = 7A_g + 2B_g + 3A_u + 6B_u. \quad (3.3)$$

Portanto, 18 modos de vibração.

O mesmo processo é feito para a molécula de água usando a Tabela 9 que é a tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$  e a tabela dos movimentos da molécula de água (Tabela 10):

Tabela 9: Tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Tabela 10: Disposição dos movimentos da molécula de água.

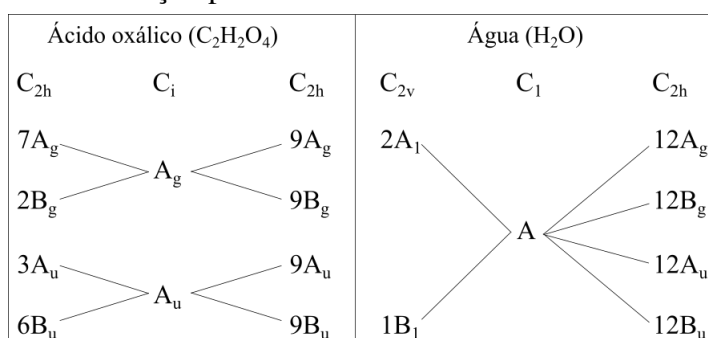
Movimentos	Translação	Rotação	Vibração
$3A_1$	$A_1$		$2A_1$
$A_2$		$A_2$	
$3B_1$	$B_1$	$B_1$	$B_1$
$2B_2$	$B_2$	$B_2$	

Ao fim, obtém-se os 3 modos de vibração  $2A_1 + B_1$  para a molécula de água.

A molécula de ácido oxálico está no centro de inversão no cristal, por isso, todos os modos  $A_g$  e  $B_g$  da molécula são ativos no Raman no cristal, aparecendo duas vezes, porque há duas moléculas por célula unitária [15].

E, para as duas moléculas no cristal, fazendo a correção entre as representações irreduzíveis dos grupos pontuais da molécula livre de ácido oxálico e água, simetria do sítio no cristal e grupo fator do grupo espacial do cristal de acordo com as Tabelas 5D e 7D da referência [53], Figura 23:

Figura 23: Digramas de correlação para as moléculas do ácido oxálico e da água.



Fonte: Produzida pelo autor.

$$\Gamma = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u. \quad (3.4)$$

As quatro moléculas de água da célula primitiva contribuem com 12 vibrações internas divididos entre as espécies de simetria. Cada molécula de água tem simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  e três vibrações internas. Como cada molécula de água está em um sítio sem simetria, cada uma delas contribui com três modos para o espectro. Ao todo são 81 modos opticamente ativos, 3 modos acústicos ( $A_u + 2B_u$ ) 42 ativos no Raman (g) e 39 no infravermelho (u) [15, 52]:

$$\Gamma_{cristal} = 21A_g + 21B_g + 20A_u + 19B_u \quad (3.5)$$

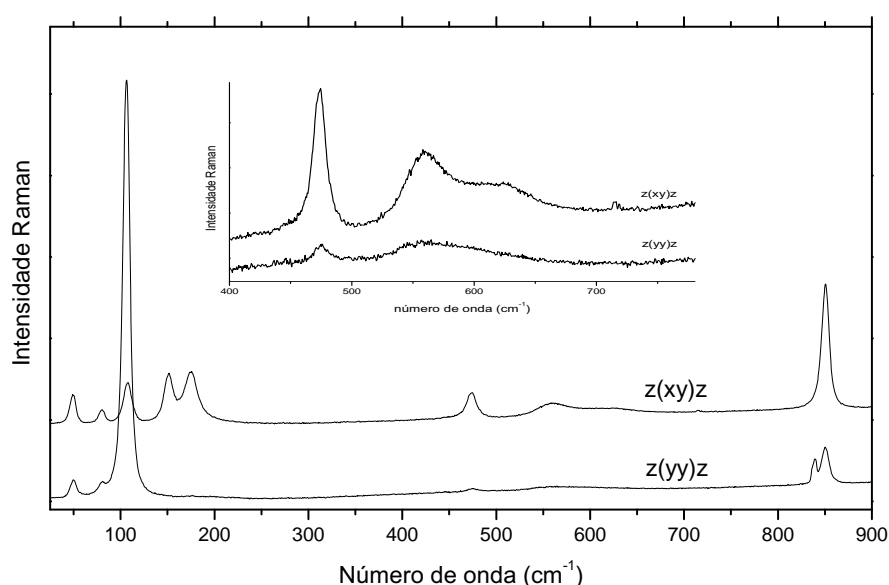
$$\Gamma_{Raman} = 21A_g + 21B_g. \quad (3.6)$$

### 3.3 Modos Raman

A Figura 24 mostra o espectro Raman do ácido oxálico na região espectral entre 25 e  $900 \text{ cm}^{-1}$  em condições ambiente para duas polarizações diferentes. Os modos com número de onda inferior a  $200 \text{ cm}^{-1}$  foram classificados como modos da rede. Entre  $400$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  há três modos na polarização  $z(xy)z$ . A banda em  $474 \text{ cm}^{-1}$  pode ser classificada como uma combinação de uma deformação da unidade  $C = O$  com uma libração da água segundo as

classificações de Mohacek-Grosev [15] e Bhatt [4]. Mohacek-Grosev [15] observou modos em  $626$  e  $562\text{ cm}^{-1}$  e os classificou como deformação do  $\text{CCOOH}$ . Assim, achamos que os modos  $559$  e  $626$  observados em nosso experimento podem receber a mesma classificação. Em  $850\text{ cm}^{-1}$  observamos uma banda intensa no espectro polarizado  $z(xy)z$  e outra menos intensa no espectro  $z(yy)z$ . Estas bandas podem ser classificadas como uma combinação de uma deformação de  $(\text{CCOOH})$  e  $\text{O}_1\text{H}_1 \cdots \text{O}_3$  fora do plano. Já o modo menos intenso em  $838\text{ cm}^{-1}$  pode ser classificado como um estiramento  $\text{C}-\text{C}$  [4].

Figura 24: Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de  $\text{AOD}\alpha$  na região espectral  $25\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ .



Entre  $1400$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  há a presença de bandas de baixa intensidade nas duas polarizações como pode ser visto na Figura 25. A banda em  $1487\text{ cm}^{-1}$  pode ser classificada como um estiramento  $\text{C}-\text{O}_2$  mais uma deformação  $\text{COH}$ . A banda em  $1624\text{ cm}^{-1}$  pode ser classificada como uma combinação de três vibrações: deformação da molécula de água, estiramento  $\text{C}-\text{O}$  e estiramento  $\text{C}=\text{O}$ . O modo em  $1687\text{ cm}^{-1}$  é classificado como um estiramento  $\text{C}-\text{C}$  e a banda em  $1725\text{ cm}^{-1}$  ( $1732\text{ cm}^{-1}$  na polarização  $z(yy)z$ ) pode ser classificada como o estiramento do  $\text{C}-\text{O}$  mais uma deformação da molécula de água. Estes resultados estão de acordo com os resultados de Bhatt [4].

Na Figura 26 vemos os espectros do ácido oxálico na região entre  $3300$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ . É observada uma banda assimétrica ajustada por dois modos no polarização  $z(xy)z$  e dois modos mais separados e de baixa intensidade na polarização  $z(yy)z$ . Ambos os modos são classificados como modos de estiramento da água [15, 52]. A Tabela 11 apresenta o número de onda dos modos Raman do ácido oxálico e a classificação dos mesmos.

Figura 25: Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de AOD $\alpha$  na região espectral 1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

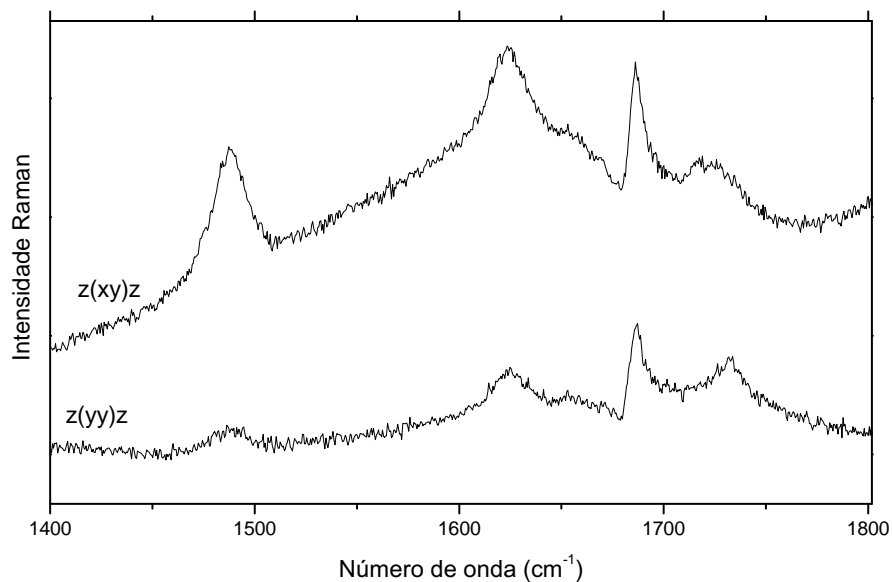


Figura 26: Espectro Raman na pressão ambiente do cristal de AOD $\alpha$  na região espectral 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ .

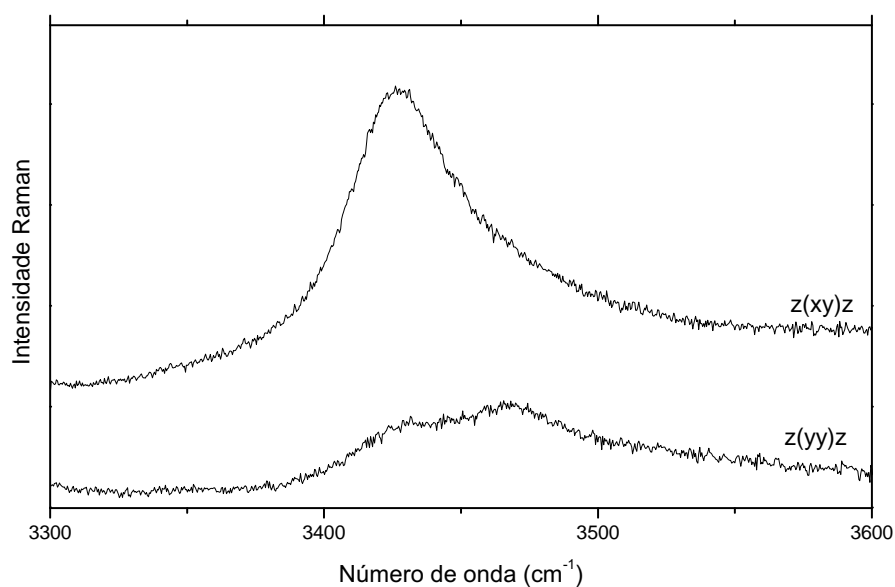


Tabela 11: Lista os centros de todas as bandas encontradas, suas respectivas classificações e comparação com as bandas encontradas Raman a temperatura ambiente.

$z(yy)z$	$z(xy)z$	Caracterização [4, 15, 54]
50	50	Modo de rede
79	79	Modo de rede
106	108	Modo de rede
	151	Modo de rede
	175	-
475	474	Libração $H_2O$ + $\delta(C=O)$
	559	Libração $H_2O$ + $\delta(CCOOH)$
	626	$\delta(CCOOH)$
838		$\nu(C-C)$
850	850	Deformação de $(CCOOH)$ e $O_1H_1 \dots O_3$ fora do plano
1487	1487	$\nu(C-O_2) + \delta(COH)$
1624	1624	$\delta(H_2O) + \nu(C-O) + \nu(C=O)$
	1657	$\nu(C-C)$
1687	1687	$\nu(C-C)$
1732	1725	$\nu(C-O) + \delta H_2O$
3429	3426	$\nu(H_2O)$
3469	3475	$\nu(H_2O)$

## 4 $\alpha$ -ÁCIDO OXÁLICO DIHIDRATADO SOB ALTAS PRESSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos dois experimentos de espectroscopia Raman realizados com o cristal AOD $\alpha$  sob altas pressões. O primeiro, em Fortaleza, no laboratório de espectroscopia Raman da UFC onde foi atingido o valor de pressão 14 GPa utilizando o óleo mineral (nujol) como fluido transmissor de pressão. O segundo, em Paris, no Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie - Université Pierre et Marie Curie (UPMC). Neste segundo, atingiu-se a pressão de 24,4 GPa e utilizou-se gás Neônio como fluido transmissor de pressão. Por fim, a discussão dos resultados.

### 4.1 Estudos Prévios com Ácido Oxálico sob Pressão

Alguns trabalhos têm explorado o comportamento das ligações de hidrogênio (transferências de prótons através da ligação) em diferentes condições termodinâmicas variando parâmetros como pressão e temperatura de forma gradual. A caracterização da estrutura tem sido feita usando técnicas de difração de nêutrons, de raios X e espectroscopia associados com cálculos teóricos com condições de contorno periódicas [4, 44, 51].

Alguns cristais formados por moléculas ligadas por ligações de hidrogênio como o cristal de ácido oxálico têm sido, nos últimos anos, objetos de estudo para caracterização estrutural sob altas pressões enquanto o número de estudos dedicados à investigação das características estruturais das ligações de hidrogênio sob pressão do ponto de vista da mecânica quântica tem sido menor [44].

Em 1985, os primeiros experimentos de difração de nêutrons em pó sob condições de alta pressão até 0,5 GPa não mostraram movimentação significativa de prótons [51]. Em 2010, alguns estudos com o AOD $\alpha$  sob pressão foram realizados para verificar transições de fase dependente da pressão. No entanto, não foram evidenciadas mudanças significativas [44]. Porém, alguns trabalhos em que se realizou estudos cuidadosos de difração de raios X em monocristal e simulações teóricas relatam que acima de 4 GPa ocorre uma transferência de prótons formando porções iônicas [4, 44, 55].

Com cálculos teóricos recentes com pressão de 5,3 GPa evidenciaram que um estado protonado poderia se tornar possível, com a geometria disposta simetricamente em relação à ligação de hidrogênio até alta pressão. Os estudos de difração de raios X mostraram mudanças significativas nas geometrias moleculares, especialmente no comprimento da ligação C – O, porém a determinação exata da posição dos átomos de hidrogênio não foi possível. Já os estudos realizados na amostra deuturada usando difração de raios X não mostraram estado migrado

até 6 GPa [4, 55].

Estudos com cálculos teóricos e dados cristalográficos obtidos com difração de nêutrons indicaram que à alta pressão pode estabilizar uma estrutura associada a maior energia em condições ambiente. Para o AOD $\alpha$ , os experimentos e cálculos teóricos evidenciam que, à medida que a pressão aumenta, os prótons migram na direção das moléculas de água, ocorrendo uma ressonância entre duas configurações eletrônicas, como é o caso das ligações de hidrogênio fortes. Assim, o cristal dihidratado transforma-se num sal oxalato de di-hidrônio [44].

A referência [4], com resultados de estudos teóricos e de espectroscopia Raman e infravermelho, evidencia transferência completa de prótons no cristal AOD $\alpha$  a uma pressão de 2 GPa. Além disso, confirma assinaturas distintas de uma transição de espécies neutras para duplamente ionizadas e a formação de um íon de hidrônio atuando como doador para três ligações de hidrogênio para pressões subsequentes. E, como resultado, há uma perda de cooperatividade de ligações de hidrogênio. Os resultados indicam também que o próton se move novamente na direção inversa fortalecendo a nova ligação de hidrogênio entre os grupos dominantes CO<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>O até o mais alto valor de pressão atingido no experimento (21 GPa).

O estudo da dinâmica dos prótons são interessantes para o entendimento de problemas fundamentais como teorias moleculares dos sistemas iônicos e interações entre proteínas. Estudos com outros ácidos semelhantes poderiam permitir explicações mais detalhadas das propriedades desses materiais [4, 44].

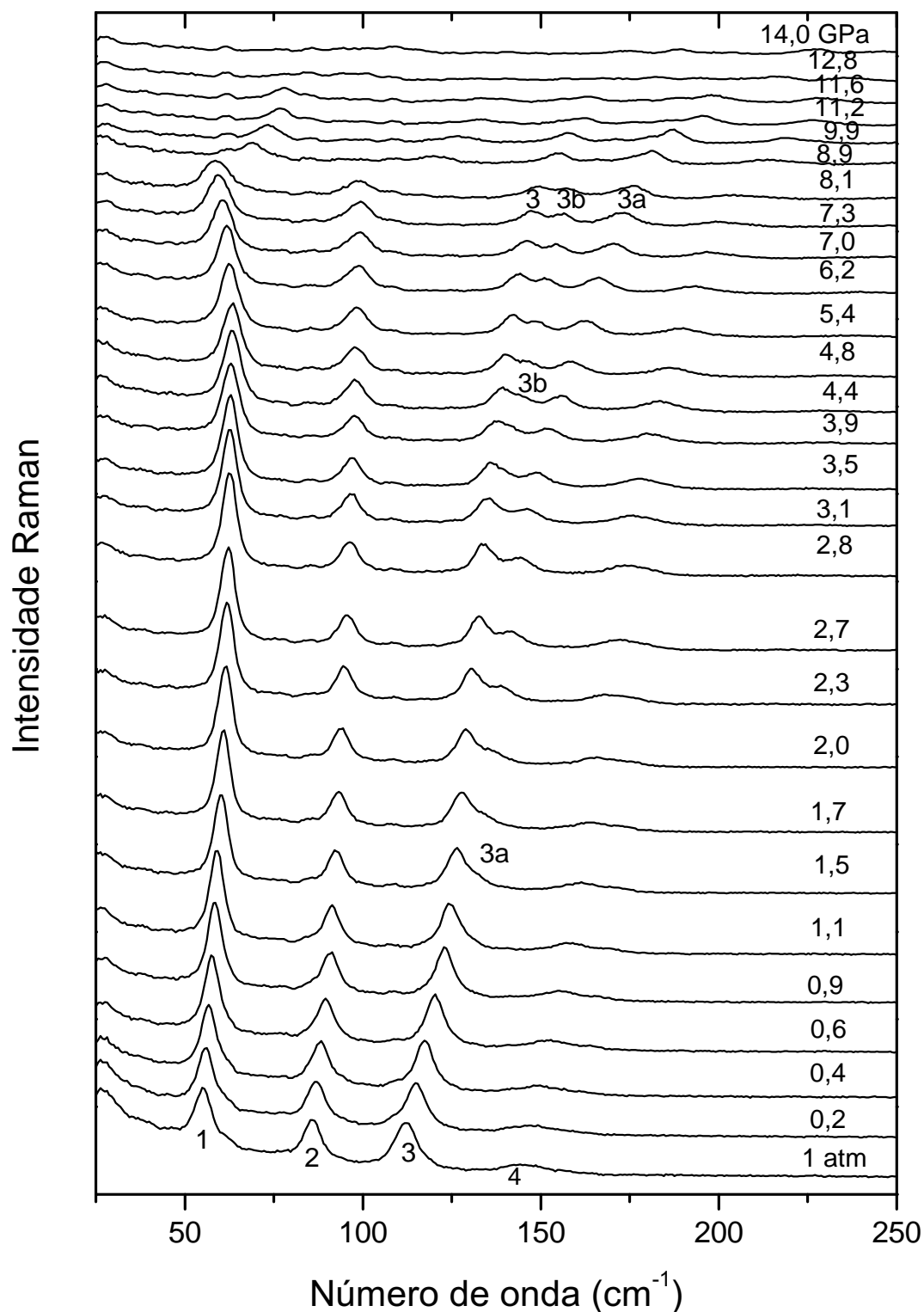
## 4.2 Resultados do Experimento I

### 4.2.1 Região Espectral 50 - 600 cm<sup>-1</sup>

A Figura 27 mostra os espectros do ácido oxálico na região espectral entre 50 e 250 cm<sup>-1</sup> desde a pressão ambiente até 14 GPa. O primeiro modo desta região ganha intensidade e fica mais estreito até aproximadamente 3,1 GPa quando começa a perder intensidade e a ficar mais largo até 8,1 GPa. O modo 2 começa a perder intensidade em torno de 1,7 GPa. O modo 3, claramente, se desloca para maiores valores de número de onda com o aumento da pressão e ainda sofre dois desdobramentos em novos modos (Figura 28). Estes modos são classificados como modo de rede.

O modo 3a aparece em 1,5 GPa e o 3b em 4,4 GPa. Como o modo 3 ainda é classificado como modo de rede é possível que essas modificações caracterizem duas transições de fase estrutural sofridas pela amostra. O modo 4 tem baixa intensidade em todos os espectros registrados (Figura 27). É possível observar, entre 8,1 e 8,9 GPa, uma diminuição ainda maior na intensidade de todos os modos desta região espectral. Para uma melhor análise foi plotado

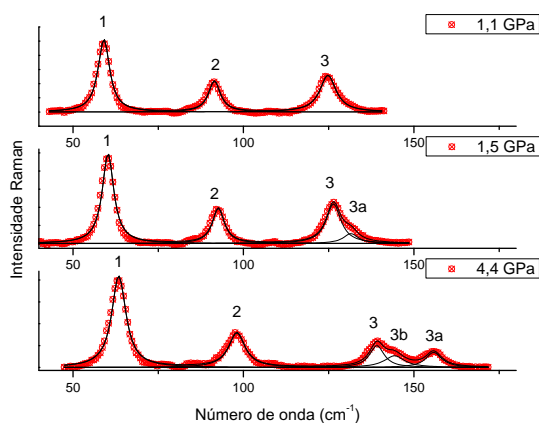
Figura 27: Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.



um novo gráfico para os espectros entre 7,3 e 14 GPa (Figura 29). São observadas, claramente, modificações não só entre 8,1 e 8,9 GPa, mas também entre 11,6 e 12,8 GPa. Assim é possível que a amostra sofra duas outras transições de fase com o aumento da pressão. O comportamento



Figura 28: Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250  $\text{cm}^{-1}$  em que se verifica o surgimento dos modos 3a e 3b.



da frequência dos modos em função da pressão está representado na Figura 30.

Figura 29: Espectros Raman, Experimento I, na região entre 25 e 250  $\text{cm}^{-1}$  para valores de pressão hidrostática de 7,3 a 14 GPa.

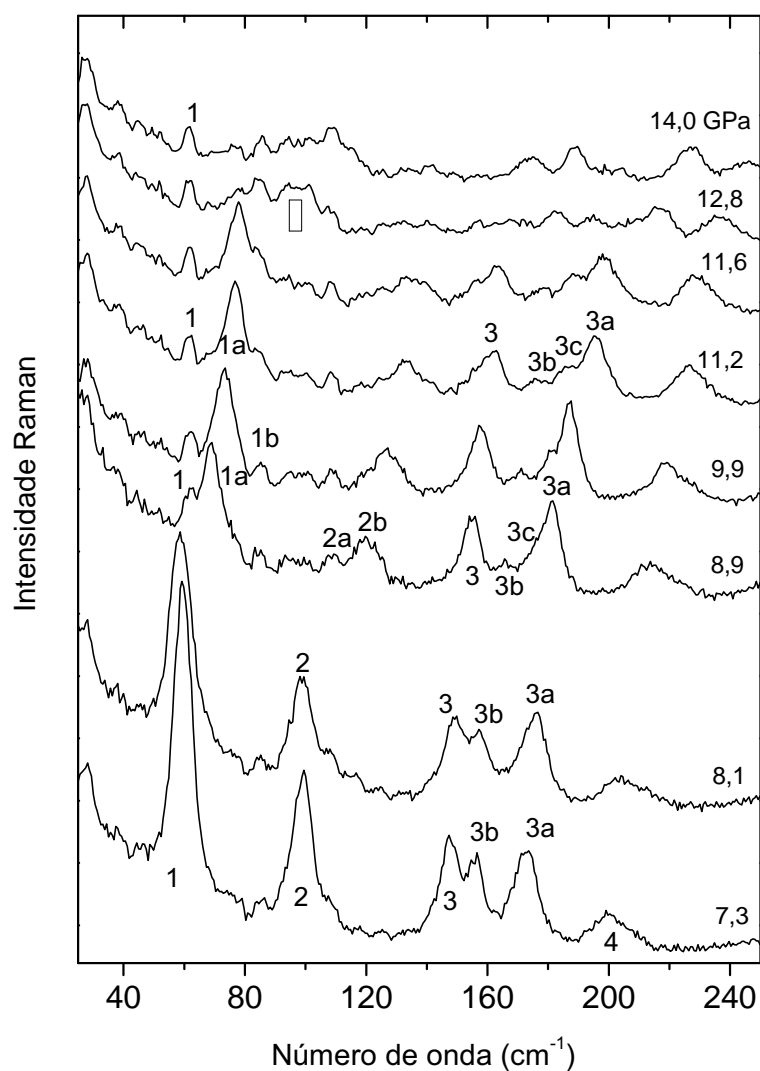
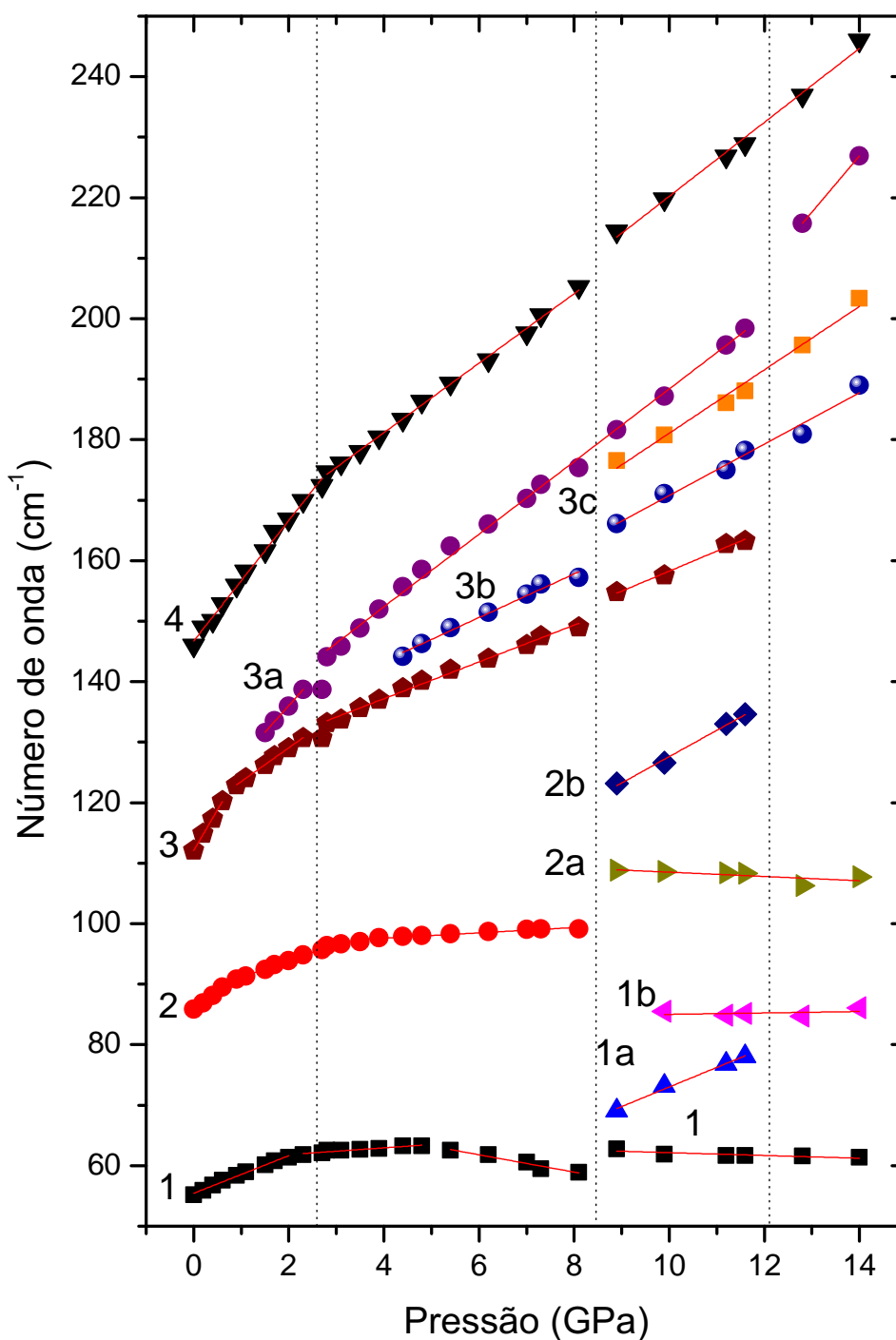


Figura 30: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 25 e 250  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.



Na região espectral entre 250 e 600  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 31) são observados apenas dois modos, sendo que o primeiro (modo 5, referente ao estiramento  $\text{O}_1 \cdots \text{O}_3$ ) tem baixa intensidade em praticamente todos os espectros. Já o segundo (modo 6, libração da molécula de água) perde intensidade e se desloca para maiores valores de números de onda. Analisando a Figura 32,

verifica-se que a frequência dos dois modos apresenta descontinuidades no gráfico de  $\omega \times P$ .

Figura 31: Espectros Raman, Experimento I, na região entre 250 e 630  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.

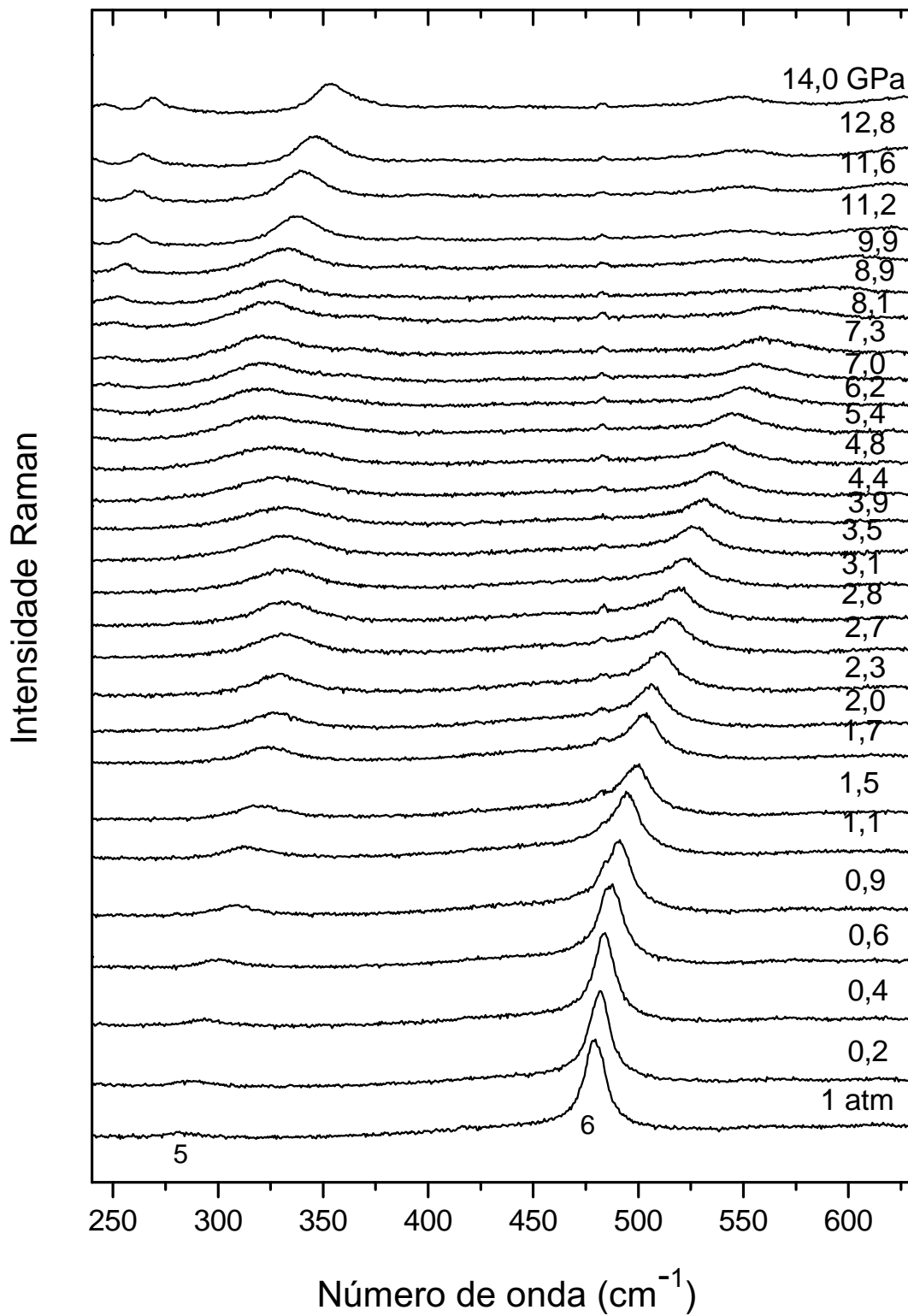
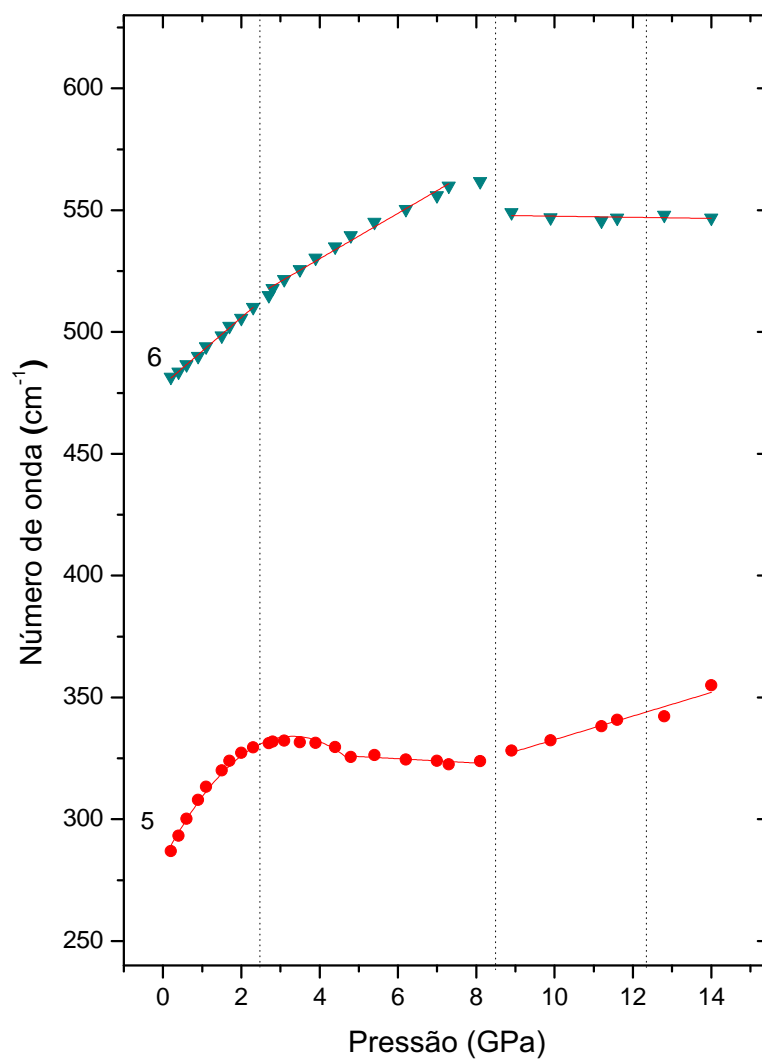


Figura 32: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 250 e 630  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.



### 4.2.2 Região Espectral 800 - 1000 $\text{cm}^{-1}$

Entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  novamente são observados apenas as bandas 7 (Deformação de CCOOH e  $\text{O}_1\text{H}_1 \cdots \text{O}_3$  fora do plano) e 8 ( $\nu\text{CC}$ ) como está representado na Figura 33. É perceptível que os modos invertem a intensidade relativa com o aumento da pressão e que o deslocamento no número de onda do modo 8 é bem maior que o do modo 7. Um modo de baixa intensidade (8a) também aparece em torno de 950  $\text{cm}^{-1}$  na pressão de 8,9 GPa (Figura 34). A evolução do número de onda destes dois modos em função da pressão está representada no gráfico da Figura 35.

Os coeficientes dos ajustes dos gráficos do número de onda em função da pressão estão registrados na Tabela 12 dividida em intervalos de pressão. Estes coeficientes são referentes ao comportamento dos centros das bandas de acordo com a Equação 4.1 e podem variar em valores específicos de pressão, às vezes, acompanhados por desdobramentos ou desaparecimento de outros modos. Em valores em que as mudanças são mais acentuadas podem indicar alguma transição de fase. O modo 5 apresenta um comportamento parabólico nos primeiros dois intervalos de pressão e passa a ter comportamento linear até 14,0 GPa. Os demais modos apresentam apenas comportamento linear, embora possam apresentar alguma descontinuidade. Isso é observado também através dos gráficos das Figuras 30, 32 e 35.

$$\omega = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2 \quad (4.1)$$

Figura 33: Espectros Raman, Experimento I, na região entre  $800$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.

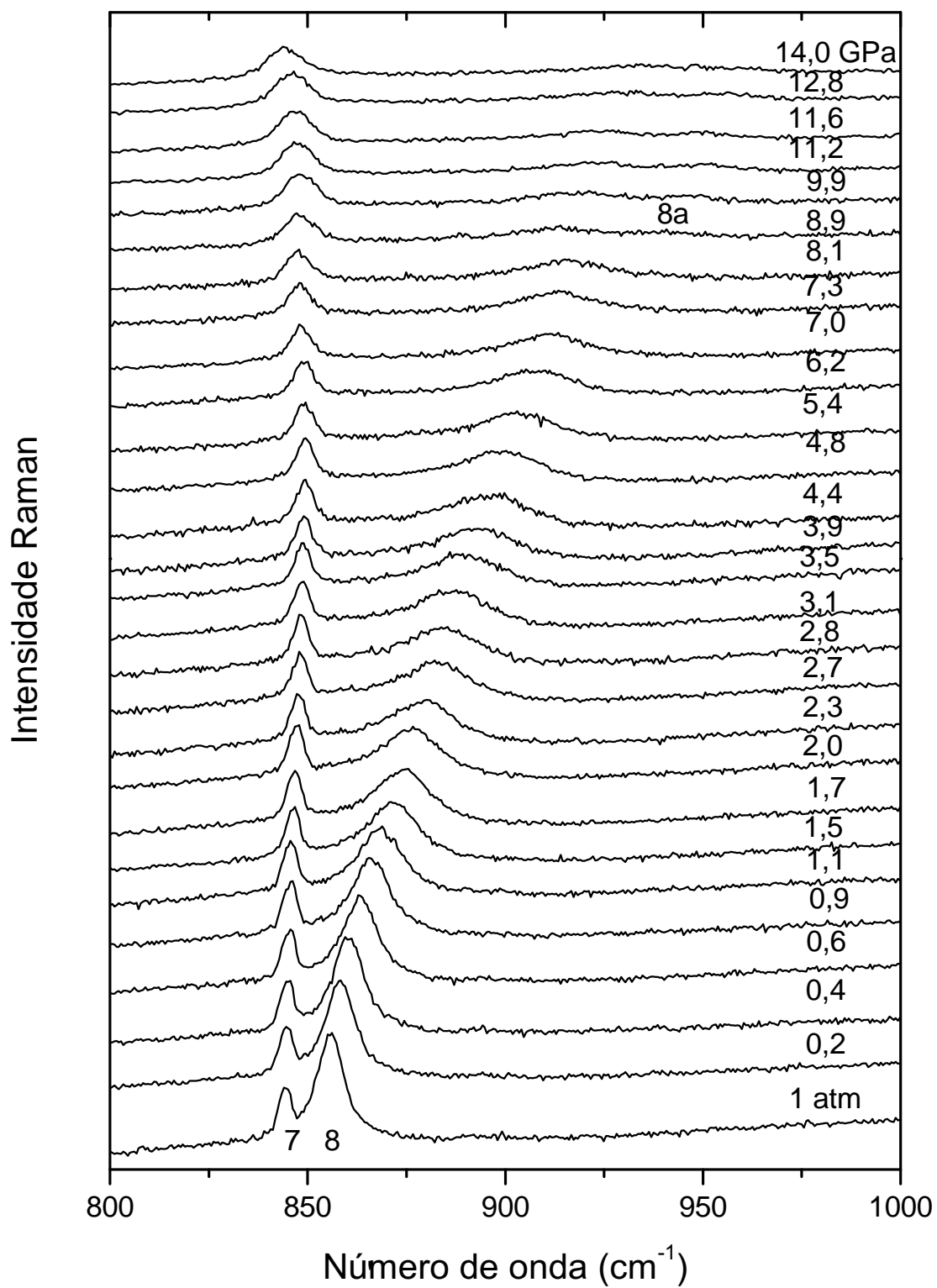
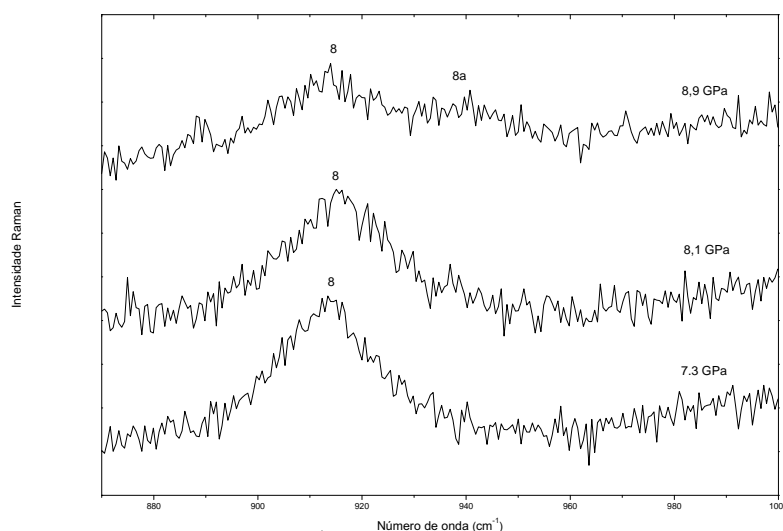
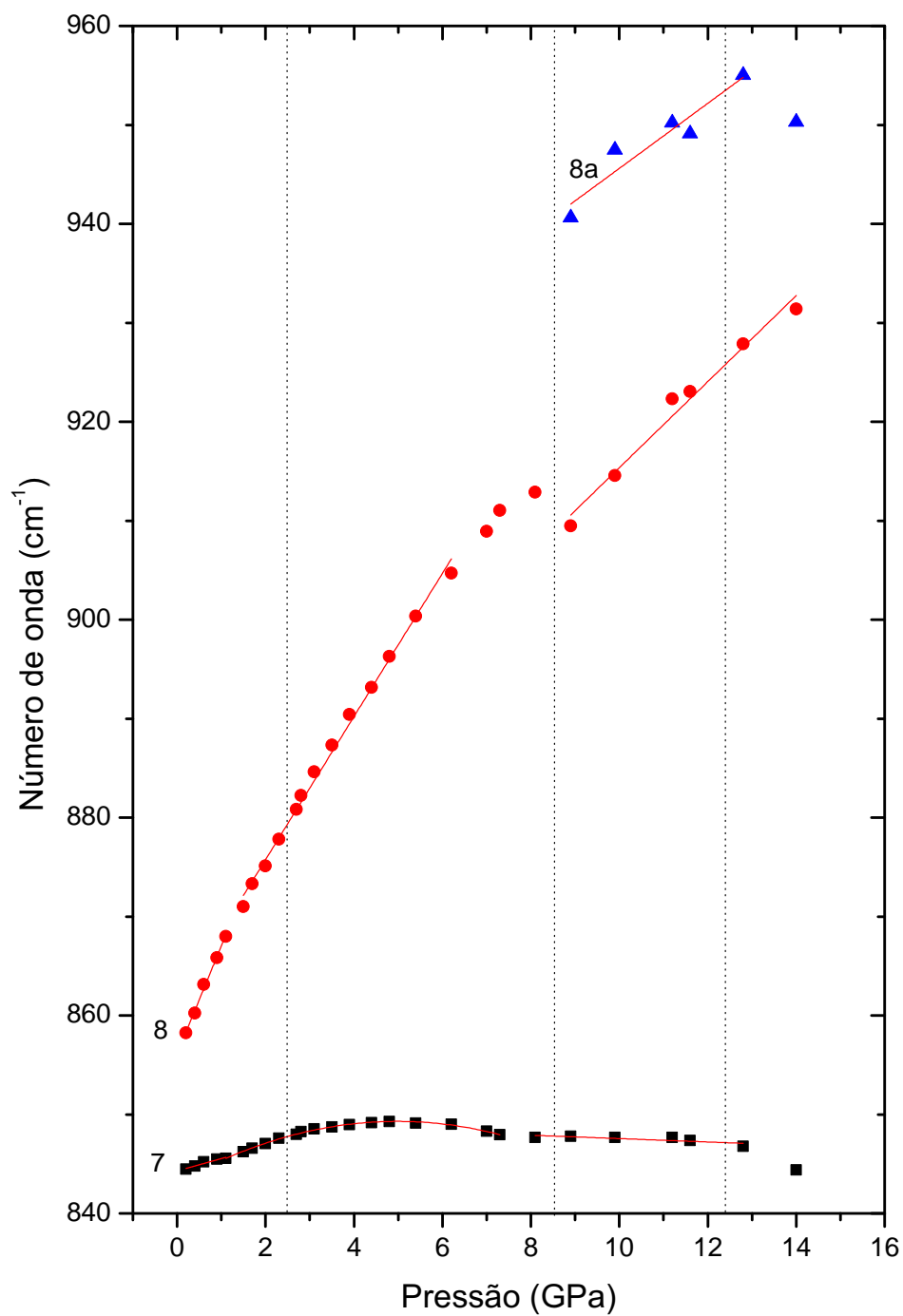


Figura 34: Surgimento do modo 8a no espectro obtido em 8,9 GPa em torno de 950  $\text{cm}^{-1}$ .Tabela 12: Valores dos coeficientes  $\omega_0$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  para cada modo de vibração em cada intervalo de pressão correspondente a uma possível fase - Experimento I

Modo	0,0 - 2,3 GPa			2,7 - 8,1 GPa			8,9 - 11,6 GPa			11,8 - 14,0 GPa		
	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$
<b>Região Espectral 50-250 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>												
1	55,4	3,1		60,7	0,6		64,5	-0,2		64,5	-0,2	
1a							40,7	3,2				
1b							83,8	0,1		83,8	0,1	
2	85,8	6,1		88,4	2,7		95,9	0,4				
2a							112,0	-0,4		112,0	-0,4	
2b							84,1	4,4				
3	112,1	13,4		117,9	5,6		125,0	3,0				
3a	118,5	8,8		128,4	6,0		128,4	6,0		96,5	9,3	
3b				128,9	3,6		128,3	4,2		128,3	4,2	
3d							128,7	5,2		128,7	5,2	
4	146,7	10,0		158,2	5,7		159,1	6,1		159,1	6,1	
<b>Região Espectral 450-1000 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>												
5	283,1	30,7	-4,7	283,1	30,7	-4,7	284,4	4,8		284,4	4,8	
				330,1	-0,9							
6	478,3	13,8		492,7	9,3		549,8	0,2		549,8	0,2	
<b>Região Espectral 1400-2100 <math>\text{cm}^{-1}</math></b>												
7	844,3	1,3		2,5	-0,2		849,3	-0,2				
8	856,3	10,9		961,3	7,2		871,9	4,3		871,9	4,3	
8a							912,8	3,3				

Figura 35: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento I, na região entre 800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.





### 4.3 Resultados do Experimento II

#### 4.3.1 Região espectral 50 - 450 $\text{cm}^{-1}$

A Figura 36 mostra os espectros Raman do cristal AOD $\alpha$  entre a pressão ambiente e 24,4 GPa para a região espectral entre 50 e 450  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira observação que deve ser feita é que devido ao processo de carregamento da célula para o uso do gás Neônio como meio transmissor de pressão o valor da pressão acidentalmente subiu diretamente para 2,8 GPa, mas como já havíamos estudado esta região no Experimento I não foi perdida nenhuma informação importante. As mudanças observadas nos dois primeiros espectros estão de acordo com a primeira transição de fase sofrida pelo material que foi discutida na seção anterior. A numeração usada para identificar os modos deste experimento é diferente da numeração do experimento anterior. Até, pelo menos, 150  $\text{cm}^{-1}$  predominam os modos de rede.

Entre 2,8 e 7,0 GPa os espectros não apresentam mudanças significativas e assim este experimento não confirmou as modificações observadas no Experimento I em torno de 4,4 GPa. Entre 7,0 e 7,6 GPa o padrão do espectro começa a mudar com o surgimento dos modos 7, 2a, 4a e 4b e em 8,5 GPa a mudança está completa (Figura 36). Assim, estas modificações estão de acordo com as já observadas no Experimento I nesta faixa de pressão.

Novas modificações são observadas entre 11,9 e 14,4 GPa. Alterações dos modos externos nesta faixa de pressão também foram registradas no Experimento I. Entre 15,6 e 16,6 GPa surgem os modos 8a e 8b e ainda a mudança de intensidade relativa entre os modos 3a e 4a. Por fim, ainda há o desaparecimento do modo 8b entre 20,3 e 20,9 GPa. Como todas estas alterações ocorrem na região dos modos externos é possível que signifiquem mudanças estruturais na estrutura cristalina do AOD $\alpha$ . A Figura 37 mostra o ajuste para alguns valores de pressão a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Os gráficos de  $\omega \times P$  estão mostrados na Figura 37.

Figura 36: Espectros Raman, Experimento II, na região entre 50 e 450  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.

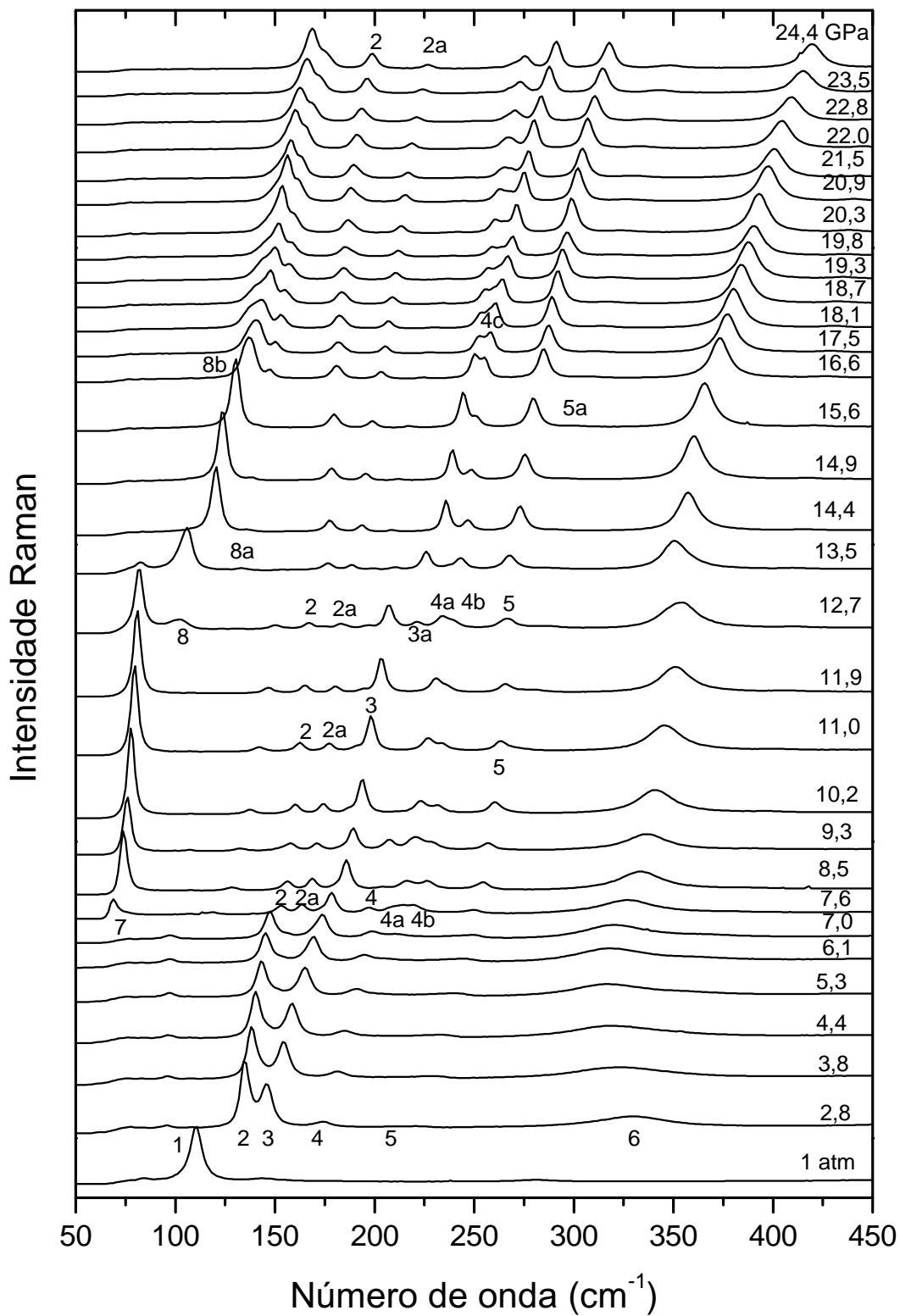
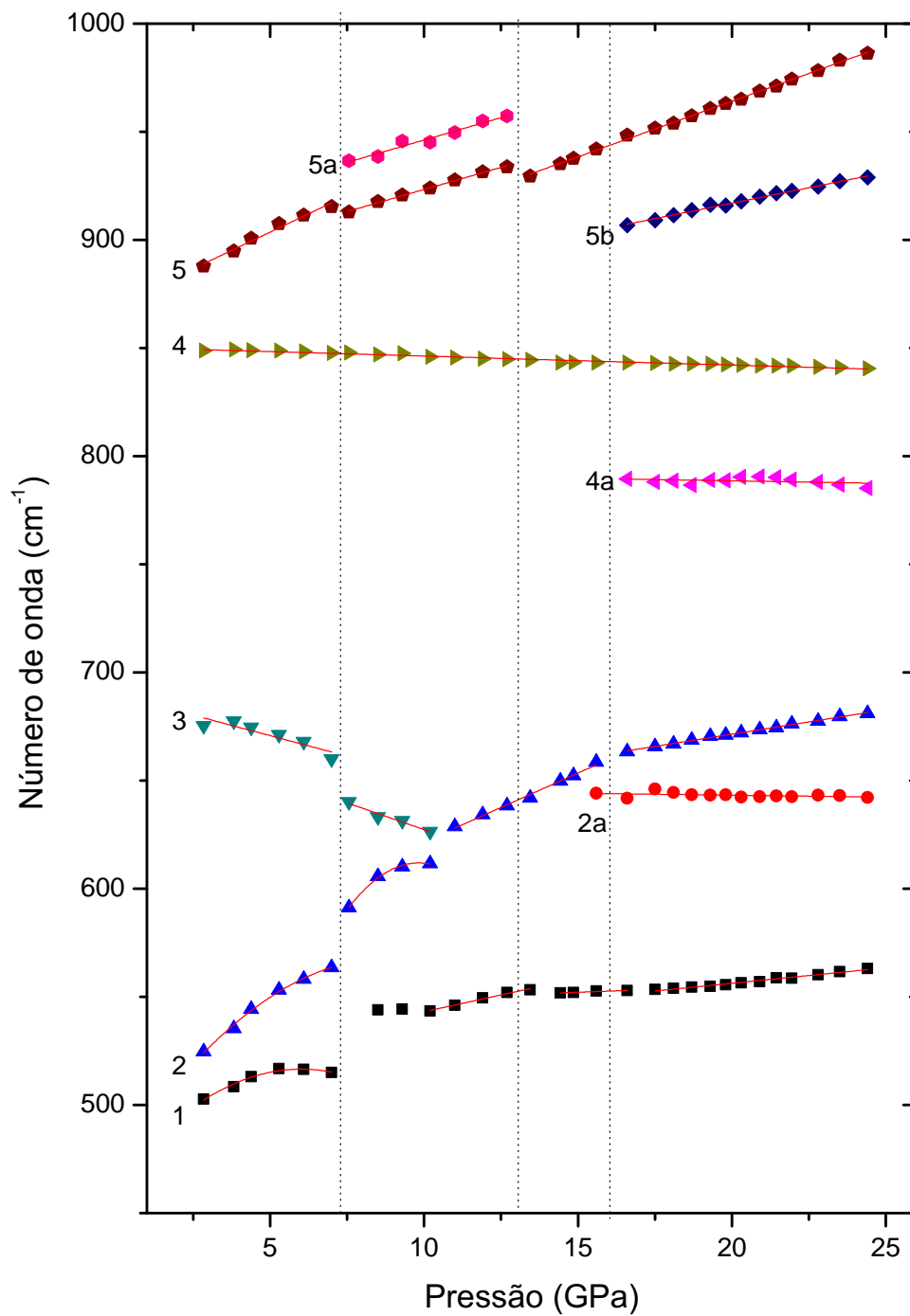


Figura 37: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 50 e 450  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.



### 4.3.2 Região espectral 450 - 2100 $\text{cm}^{-1}$

Os espectros do cristal AOD $\alpha$  na região espectral entre 450 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  são mostrados na Figura 38. Como assinalado anteriormente, não há registros entre a pressão ambiente e 2,8 GPa, mas é possível notar que o primeiro modo da região agora aparece com um outro modo (modo 1) que tem baixa intensidade e só começa a ser mais facilmente visualizado em torno de 12,7 GPa. Além disso, um outro desdobramento (modo 2a) surge em 16,6 GPa. Os dois modos seguintes (em torno de 850  $\text{cm}^{-1}$ ) apresentam um comportamento interessante. Enquanto o primeiro ganha intensidade e muda pouco sua frequência, o outro perde intensidade, se desloca consideravelmente para valores de maior comprimento de onda e ainda sofre dois desdobramentos (aparecimento dos modos 5a e 5b). A Figura 39 mostra o comportamento do número de onda destes modos em função da pressão.

A Figura 40 mostra os espectros do ácido oxálico dihidratado na região espectral entre 1400 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  para diversos valores de pressão desde a pressão ambiente até 24,4 GPa. Inicialmente, é perceptível que o padrão observado em pressão ambiente praticamente desaparece em 2,8 GPa e apenas um modo largo e de baixa intensidade (modo 3) em torno de 1800  $\text{cm}^{-1}$  que, embora largo e com baixa intensidade, foi observado até o fim do experimento. Com o aumento da pressão, o modo 2 surge em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ganha muita intensidade e se desloca para maiores números de onda. O modo 1, embora pouco intenso, é observado desde o espectro da pressão ambiente até 7,6 GPa. A evolução do número de onda em função da pressão deste modo está indicada na Figura 41.

Os modos de estiramento da água estão mostrados na Figura 42. Infelizmente a razão intensidade ruído é baixa e não foi possível registrar estes modos em todos os valores de pressão. Ainda assim, vemos que o espectro em 7,0 GPa é bem diferente do espectro de 2,8 GPa.

A Tabela 13 lista os coeficientes dos ajustes (de acordo com a Equação 4.1) nos gráficos do comportamento dos centros das bandas em função do aumento da pressão hidrostática, dividida em quatro intervalos de pressão, referentes ao Experimento II. Os modos 5, 5a e 7 da região espectral entre 50 e 450  $\text{cm}^{-1}$  apresentam comportamento parabólico em alguns intervalos e linear em outros. Padrão semelhante foi observado nos modos 1 e 2 na região espectral entre 450 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Os demais modos apresentam comportamento linear enquanto são observados, embora apresentem alguma descontinuidade em valores de pressão específicos. Graficamente, pode-se observar nos gráficos das Figuras 37, 39 e 41.

Figura 38: Espectros Raman, Experimento II, na região entre 450 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.

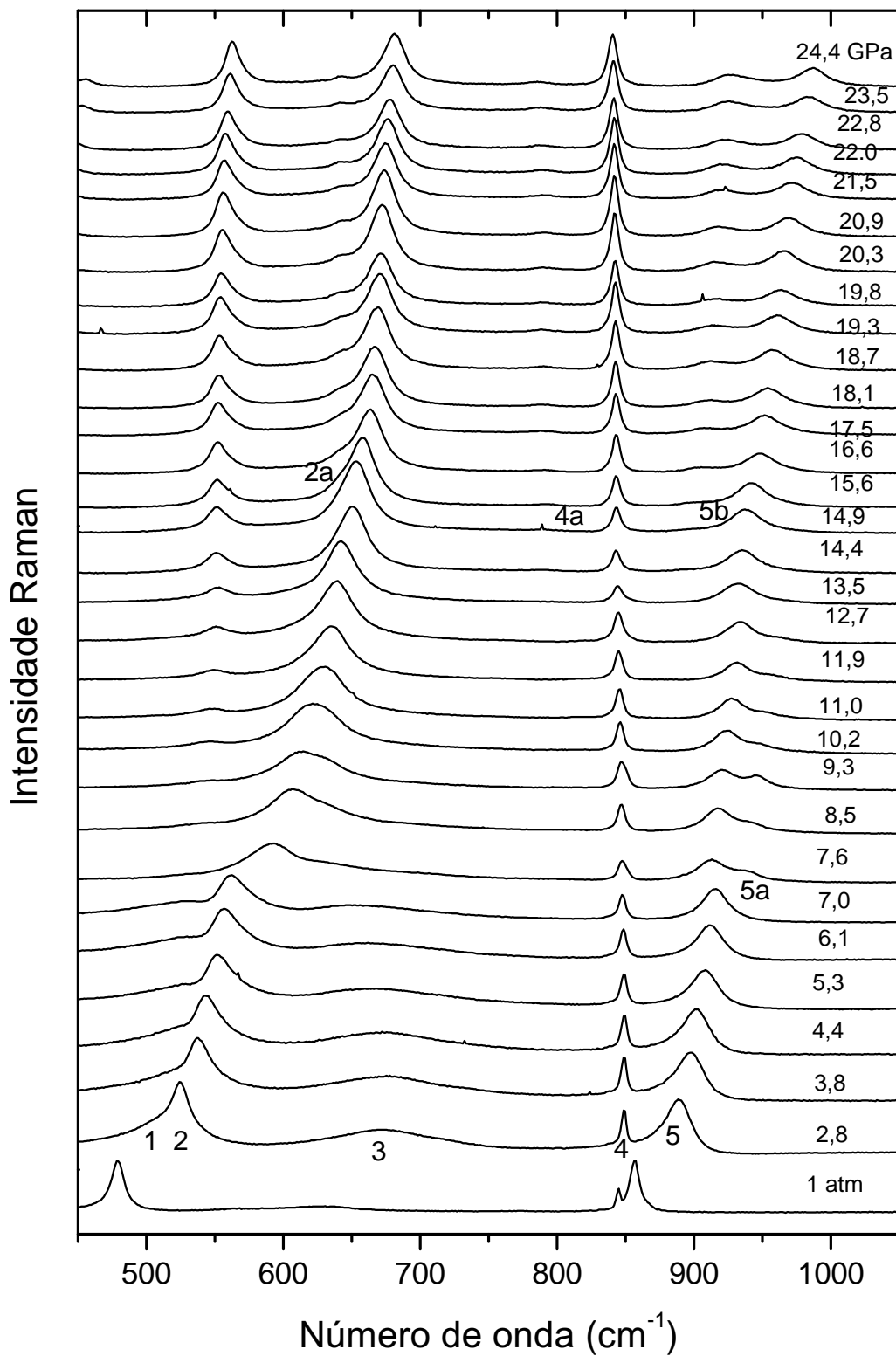


Figura 39: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 450 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.

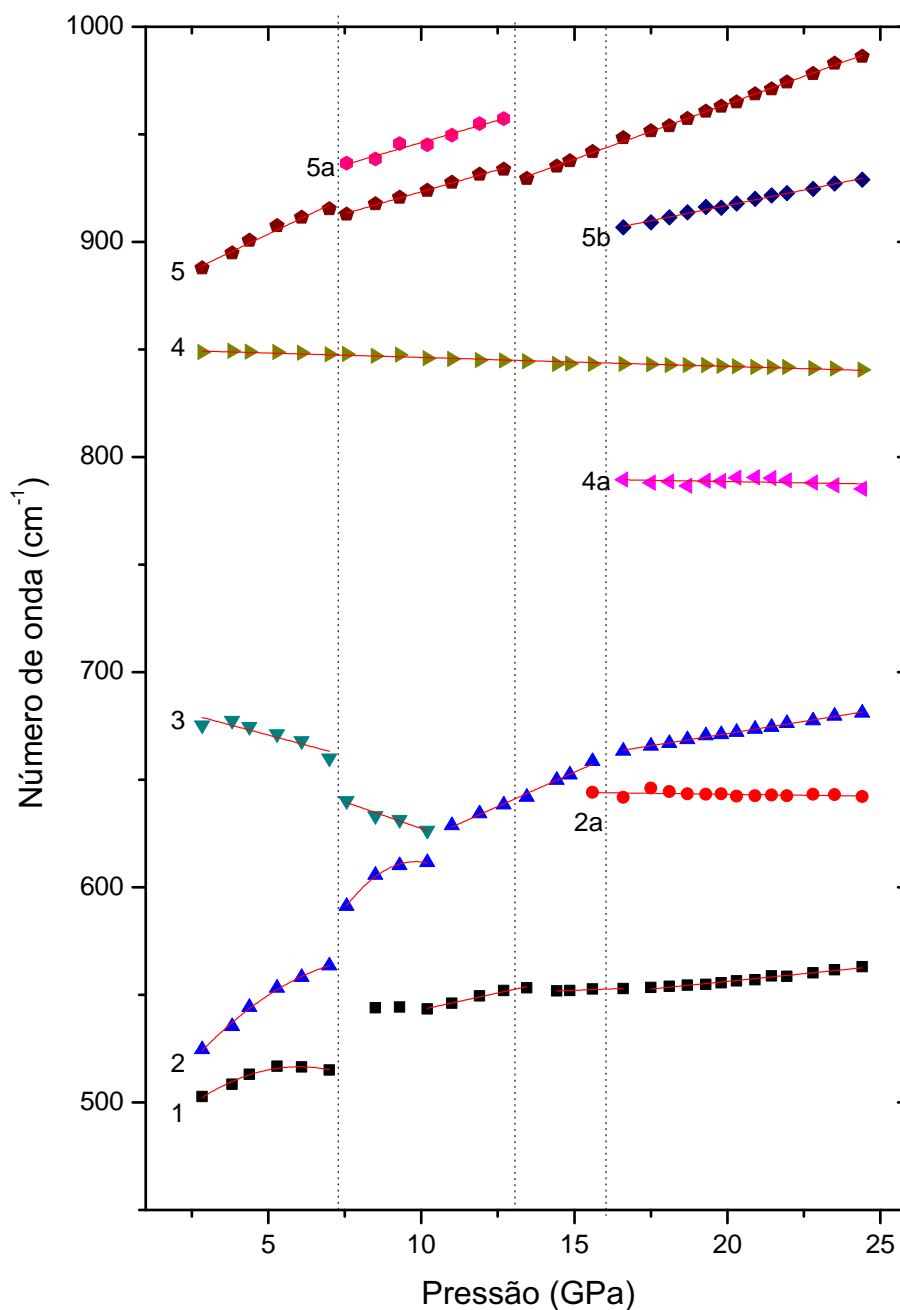


Figura 40: Espectros Raman, Experimento II, na região entre 1400 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  em diversos valores de pressão hidrostática.

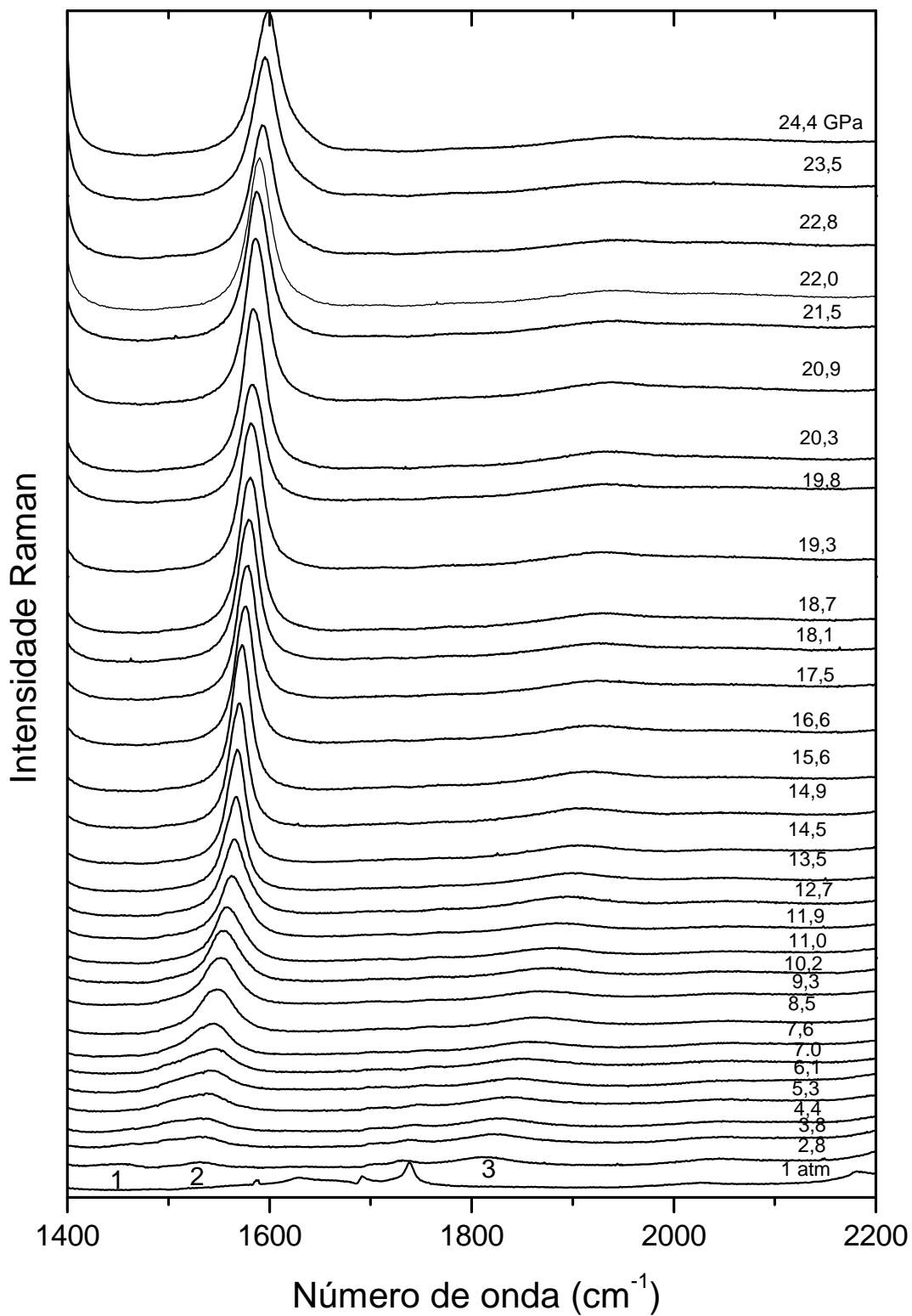


Figura 41: Gráfico do número de onda *versus* pressão hidrostática, Experimento II, na região entre 1400 e 2100  $\text{cm}^{-1}$  que mostra o comportamento dos modos em função da pressão hidrostática.

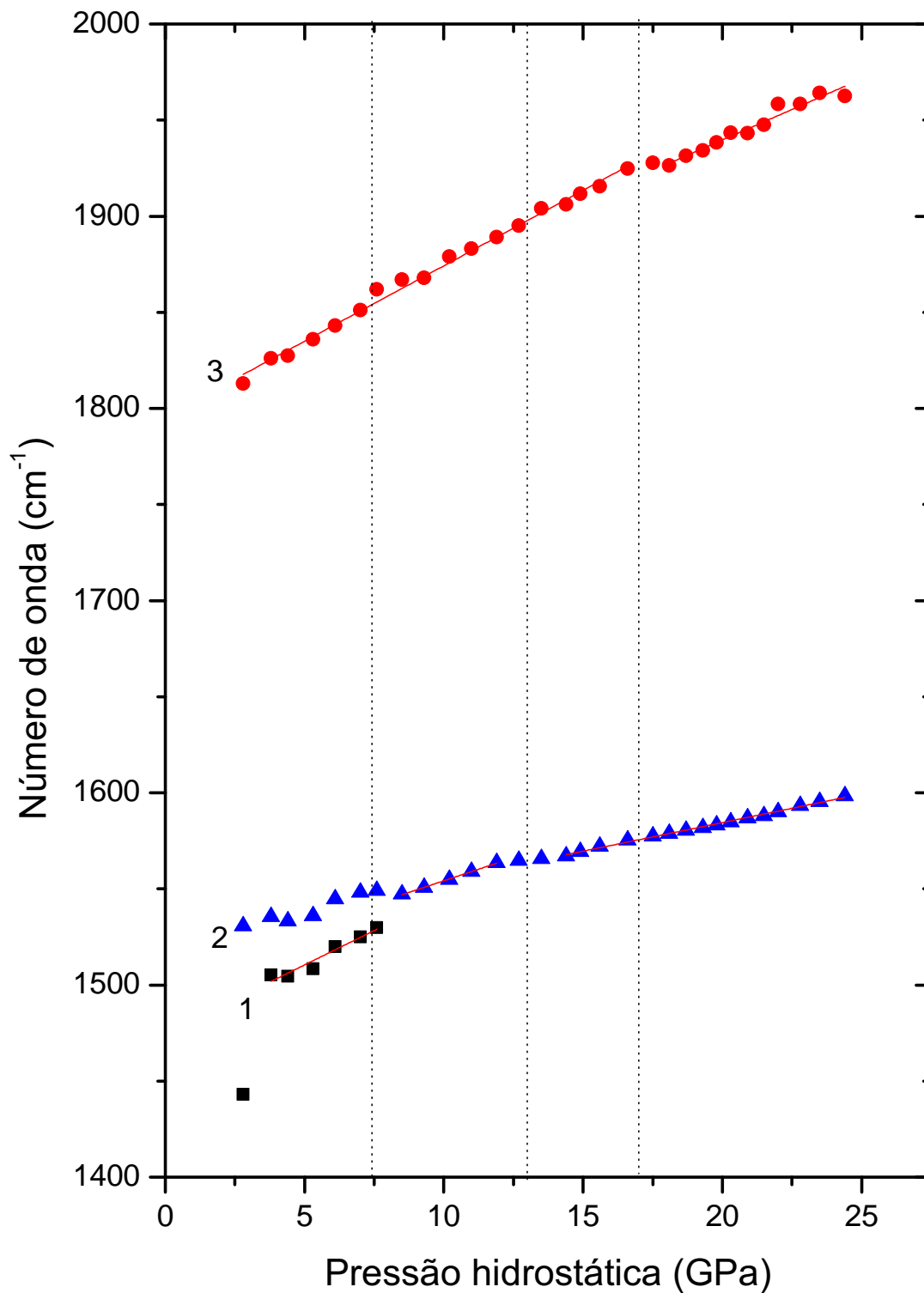




Figura 42: Espectros Raman dos modos da água, Experimento II, na região entre 3100 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  em função da pressão hidrostática.

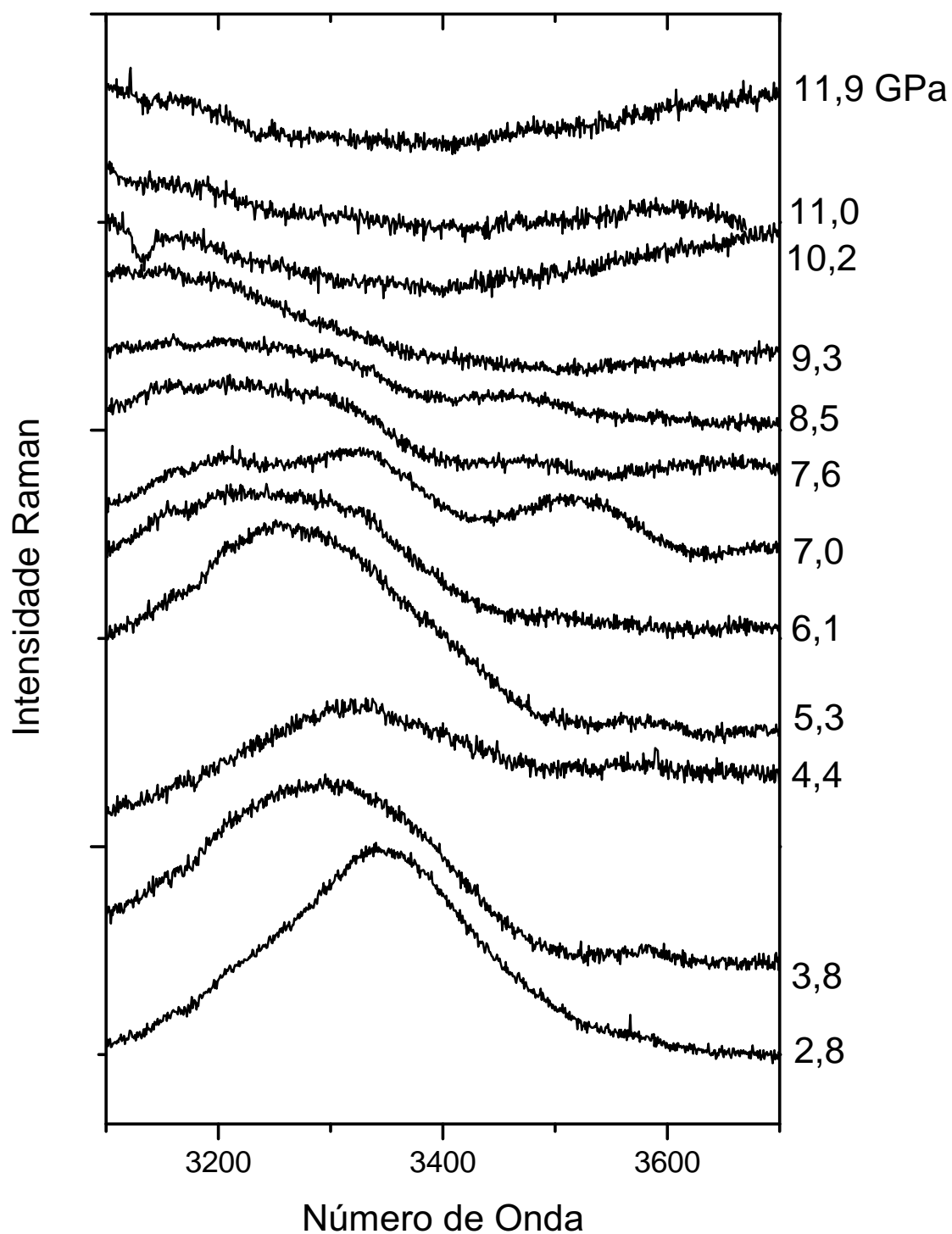


Tabela 13: Valores dos coeficientes  $\omega_0$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  para cada modo de vibração em cada intervalo de pressão correspondente a uma possível fase - Experimento II

Modo	2,8 - 7,0 GPa			7,6 - 12,7 GPa			13,5 - 15,6 GPa			16,6 - 24,4 GPa		
	$\omega$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\alpha$	$\beta$
<b>Região Espectral 50-450 cm<sup>-1</sup></b>												
1	94,7	0,4		83,0	5,3							
1a				83,0	5,3							
2	126,5	3,1		131,8	2,8		153,9	1,6		177	0,6	0,1
2a				136,6	3,7		126,6	4,6		136,6	3,7	
3	127,8	6,7		142,5	5,1		118,9	6,3		118,9	6,3	
3a							116,3	8,2		205,5	2,7	
4	157,3	6,2		131,8	6,1							
4a	180	4,3		180,0	4,3							
4b				201,9	2,9		191,1	3,9		172,8	4,9	
4c							194,8	3,5				
							201,9	3,0				
5	192,2	10,1	-0,3	192,2	10,1	-0,3	192,6	5,6		210,0	4,4	
5a										301,6	-2,8	0,2
6	340,1	-3,9		287,2	5,3		268,7	6,2		268,7	6,2	
7				22,4	8,6	-0,3						
8							-35,7	10,7		71,5	4,0	
8a							92,3	3,1		89,9	3,5	
8b										63,6	4,2	
<b>Região Espectral 450-1000 cm<sup>-1</sup></b>												
1	465,0	17,1	-1,4	512,0	3,1		544,2	1,5		527,6	1,4	
2	473,1	21,3	-1,2	79,0	-4,0		558,0	6,4		626,3	2,3	
2a										646,9	-0,2	
3	689,7	-3,8		676,8	-4,9							
4	850,4	0,4		850,4	0,4		850,4	0,4		850,4	0,4	
4a										793,4	-0,2	
5	879,6	6,8		882,5	4,1		861,3	5,1		861,3	5,1	
5a				904,8	4,1							
5b										859,8	2,9	
<b>Região Espectral 1400-2100 cm<sup>-1</sup></b>												
1	1474,7	7,1										
2				1506,0	4,8		1524,9	3,0		1524,9	3,0	
3	1795,7	7,9		1795,7	7,9		1795,7	7,9		1812,4	6,4	

#### 4.4 Discussão

De acordo com o que foi exposto anteriormente, pode-se afirmar que o cristal de ácido oxálico na forma  $\alpha$  sofre várias transições de fase em função da pressão hidrostática. As primeiras modificações nos espectros foram observadas entre 1,1 e 1,5 GPa com o aparecimento do modo 3a. Transições de fase estruturais evidenciadas por mudanças nos modos externos já foram reportadas em aminoácidos e outros materiais orgânicos [56, 57, 58]. Este valor de pressão está de acordo com o valor reportado em outro estudo [4] que afirma que em torno de 2 GPa ocorre uma migração de próton na ligação de hidrogênio entre a molécula de ácido oxálico e a de água. Uma segunda alteração no espectro foi evidenciada na região dos modos externos entre 3,9 e 4,4 GPa na região de, aproximadamente,  $140\text{ cm}^{-1}$  (Experimento I). Ainda não sabemos, exatamente, o porquê de esta modificação não ter sido observada no experimento II (Figura 43). Uma possibilidade é que o modo 3b no Experimento II tenha muito pouca intensidade e assim não foi observado em torno de 4 GPa ou tenha havido alguma interação entre o fluido e a amostra no Experimento I. Uma outra possível transição foi observada entre 8,1 e 8,9 GPa no Experimento I e entre 7,0 e 8,5 GPa no Experimento II. Como há uma pequena diferença entre os valores de pressão nos dois experimentos acreditamos que seja por conta do início da não hidrostaticidade do nujol usado no Experimento I. Esta alteração só foi reportada por Bhatt [4] em torno de 9 GPa.

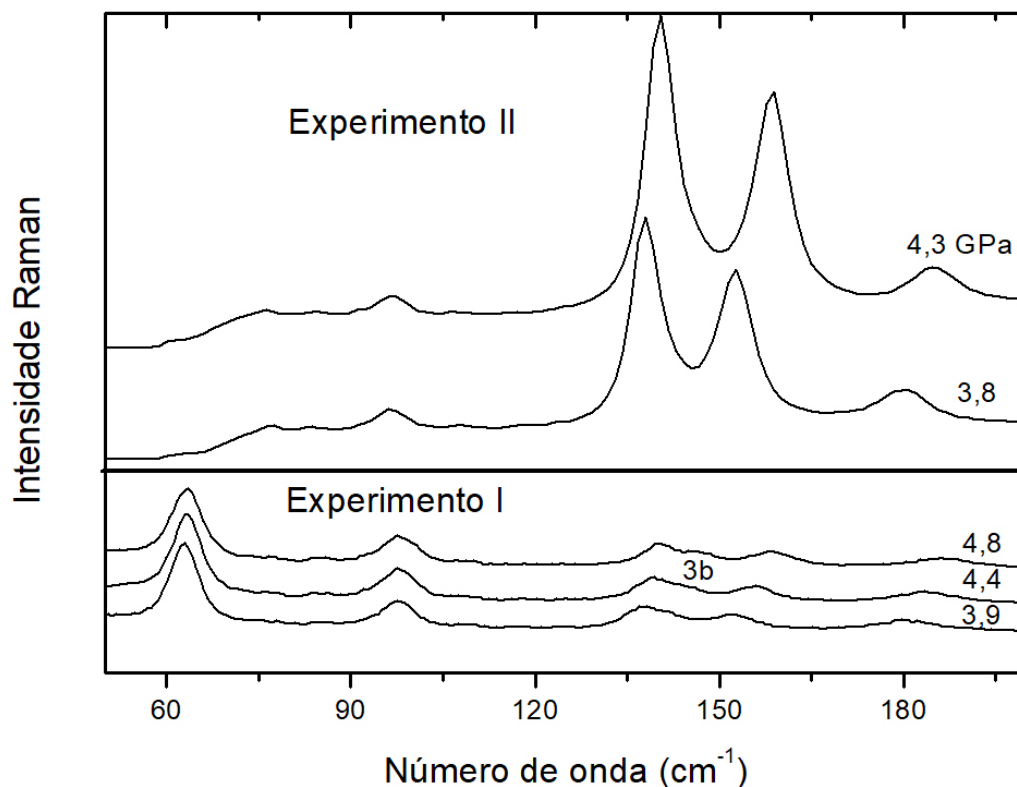
O desaparecimento do modo 7 e o aparecimento do modo 8 e do 11 evidenciam mais uma transição de fase estrutural entre 11,9 e 14,4 GPa no Experimento II. No Experimento I também foram observadas mudanças nos espectros entre 11,6 e 12,8 GPa quando surgem dois modos marcados com retângulo (Figura 29).

Com o aumento da pressão hidrostática o modo 8 perde intensidade e fica mais largo e em 17,5 se torna dois, no Experimento II (Figura 38). Ainda neste valor de pressão verifica-se a mudança de intensidade entre modos vibracionais já foram reportadas em aminoácidos [59, 60] como indícios de alterações conformacionais das moléculas. Assim, acreditamos que mais uma transição de fase estrutural ocorra no material. No estudo de Bhatt [4] não há relato de outra transição após 9 GPa mesmo o experimento tendo sido conduzido até 19,2 GPa.

De acordo com o Experimento II, entre 19,8 e 20,3 GPa acreditamos que uma nova mudança na estrutura da amostra possa ocorrer uma vez que o modo 8b já não é mais observado. Aqui cabe um destaque relevante. Mesmo tendo ultrapassado a pressão 20 GPa e espectro na região dos modos externos continua bem definido indicando a cristalinidade da amostra. O padrão da luminescência do Rubi ainda estava indicando hidrostaticidade do fluido (gás Neônio) bem definidos.

Infelizmente a gaxeta rompeu neste ponto e não foi possível aumentar ainda mais a

Figura 43: Comparação dos espectros Raman entre os dois experimentos onde os resultados não apresentam a mesma mudança.

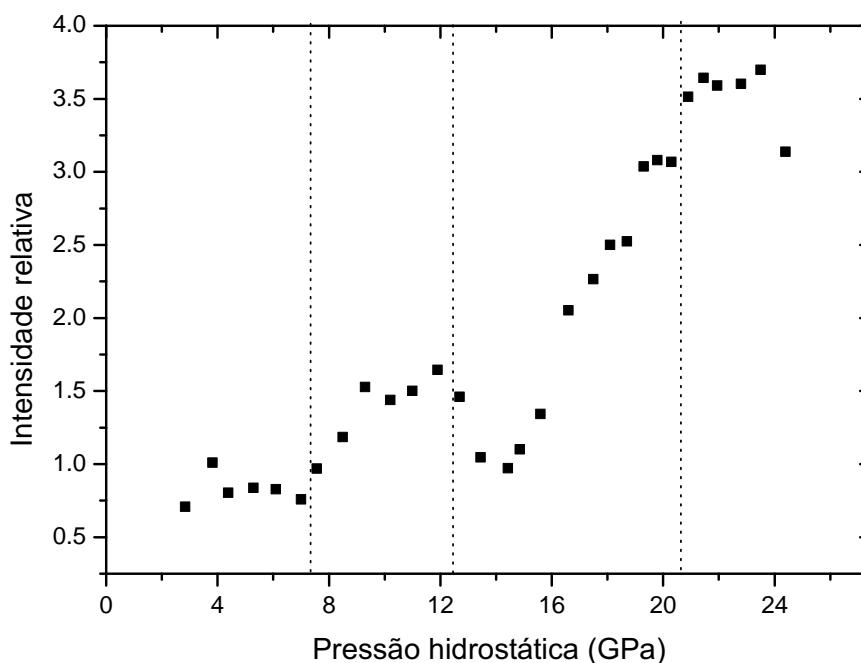


pressão nem realizar medidas na descompressão.

As modificações nos espectros não se restringem à região dos modos externos. É relevante se analisar o comportamento dos modos 4 e 5 da Figura 38 que foram classificados como  $\nu(\text{C} - \text{C})$  e deformação fora do plano das ligações  $\text{CCOOH}$  e  $\text{O}_1\text{H}_1 \cdots \text{O}_3$ , respectivamente [15]. O modo 4 reduz sua frequência com o aumento da pressão enquanto que o modo 5 aumenta, mas apresenta discontinuidades. Ainda podemos ver na Figura 44 a razão entre as intensidades destes modos em função da pressão. Este comportamento foi observado anteriormente na DL-norvalina [60] e na DL-valina [59] e sugerem modificações conformacionais na molécula de ácido oxálico.

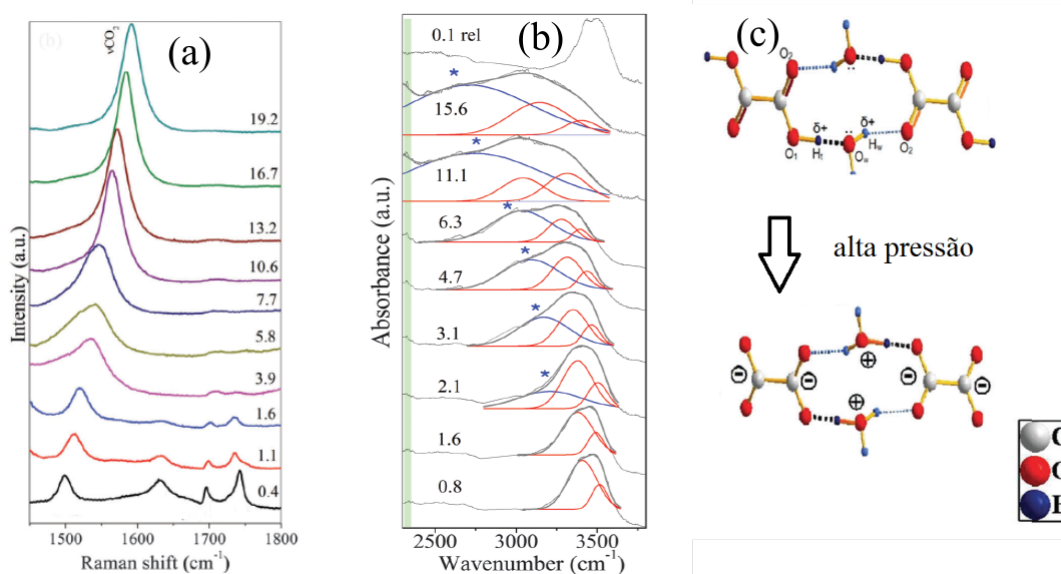
Outro ponto interessante é o enorme aumento de intensidade do modo 2 na Figura 40. Este modo pode ser classificado como uma combinação de um estiramento CO com uma deformação COH. Como as ligações entre as moléculas de oxálico e água ocorrem pela unidade CO, o brusco aumento de intensidade e a discontinuidade na evolução da frequência em função da pressão também sugerem alguma mudança conformacional da molécula e um fortalecimento da ligação uma vez que a frequência do modo se deslocou para maiores valores. Este mesmo

Figura 44: Gráfico da intensidade relativa entre os modos 4 e 5 do gráfico da Figura 38.



comportamento foi observado por Bhatt como mostrado na Figura 45a.

Figura 45: (a) Espectros Raman que evidenciam uma mudança conformacional. (b) Espectros no infravermelho com os modos de vibração da água. (c) Alterações na ligação entre a molécula de ácido oxálico e de água com o aumento da pressão.



Fonte: retirada da referência [4].

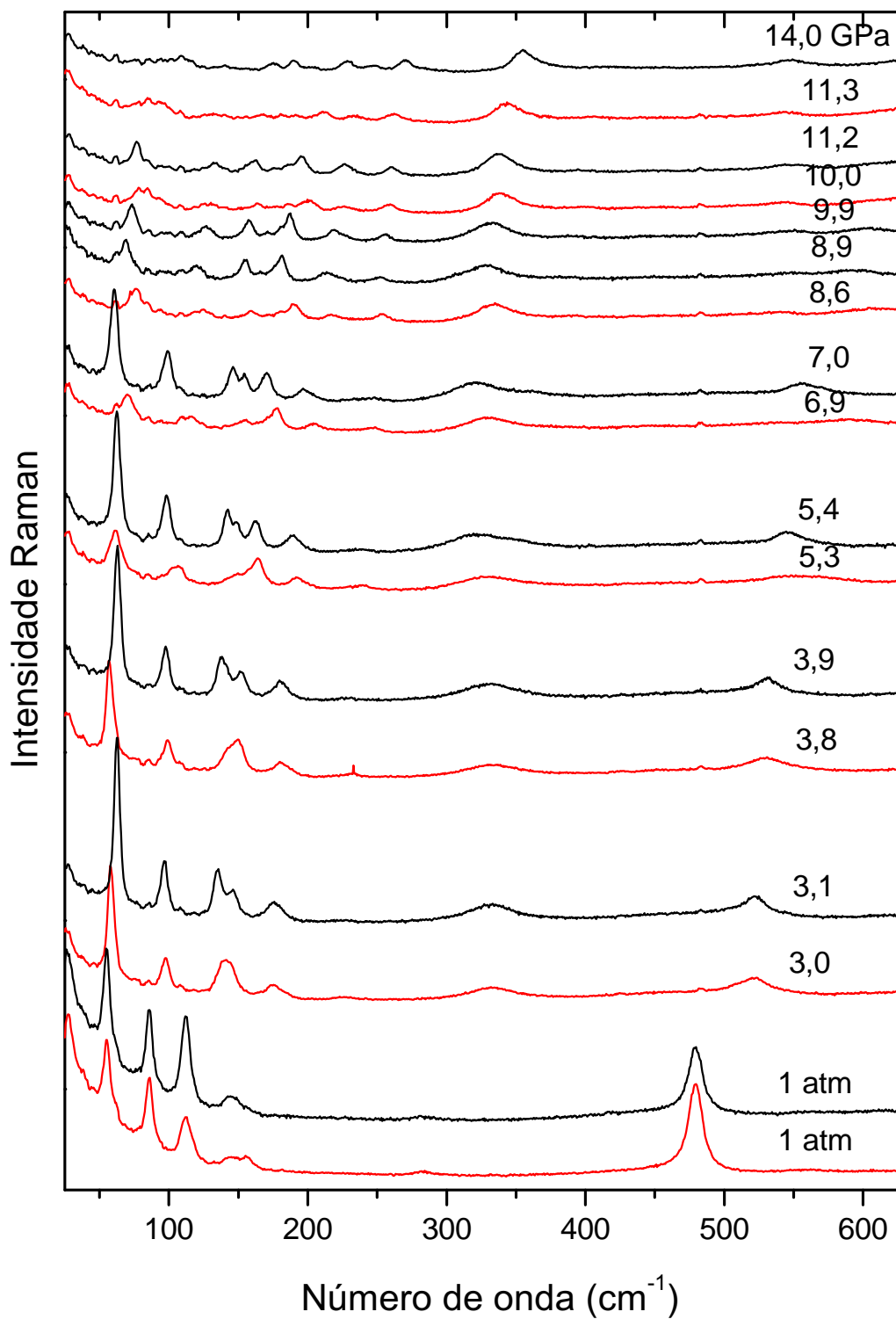
Como já foi reportado em alguns cristais hidratados [26, 61] molécula de água desempenha um relevante papel na estabilização da estrutura cristalina e participa decisivamente

nas transições de fase sofridas pelas amostras. O ácido oxálico é bastante estudado em grande parte por apresentar uma ligação de hidrogênio bem curta entre uma molécula de ácido oxálico e uma de água. Além de investigarem a simetrização desta ligação, ainda é reportado a transferência de carga entre a água e o ácido oxálico. Bhatt [4] observou por espectroscopia no infravermelho mudanças significativas nos modos vibracionais da água como pode ser visto na Figura 45b. Neste estudo, os autores afirmam que o modo largo marcado com uma estrela se deve à transferência de carga entre a água e o ácido oxálico.

Com o aumento da pressão há a migração de carga do oxigênio do ácido oxálico para a água, assim a molécula de ácido oxálico passa para um estado de íon negativo e a água passa de  $\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{H}_3\text{O}^+$  como representado na Figura 45c. Infelizmente não foi possível acompanhar a evolução dos modos de estiramento da água, mas na Figura 42 ainda é observada uma mudança considerável no perfil dos espectros. Medidas futuras deverão ser realizadas para um melhor entendimento do papel da água na estrutura do cristal.

Destaca-se, por fim, que no Experimento II não foi possível realizar a medida na descompressão, diferentemente do Experimento I. Como mostrado na Figura 46, as transições observadas no Experimento I são todas reversíveis. Os espectros pretos foram obtidos na compressão e os espectros em vermelho foram obtidos na descompressão.

Figura 46: Gráfico da comparação entre os espectros da compressão e descompressão do cristal de ácido oxálico dihidratado, Experimento I, na região entre 25 e 630  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros vermelhos são da descompressão e os pretos, da compressão.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os cristais AOD $\alpha$  foram obtidos a partir de solução aquosa com a evaporação lenta do solvente logo na primeira tentativa. Em seguida, através de medidas de difração de raios X do pó e refinamento Rietveld foi confirmado que a amostra cristalina corresponde ao polimorfo  $\alpha$ . Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em função da pressão desde a pressão ambiente até 14 GPa para o Experimento I e desde a pressão ambiente até 24,4 GPa para o Experimento II. Não foram realizadas medidas além de 24,4 GPa e nem foi feita a descompressão no Experimento II devido ao rompimento da gaxeta.

A partir da análise dos espectros é possível observar mudanças no perfil com a variação da pressão hidrostática caracterizadas pelo surgimento, desaparecimento, mudança de intensidade, deslocamento brusco no eixo do número de onda e largura tanto nos modos de rede quanto nos modos internos. Pelo menos três transições de fase são evidenciadas pelas modificações no perfil dos espectros nos dois experimentos praticamente nos mesmos valores de pressão. Essas transições, possivelmente, ocorrem nos intervalos 1,5 - 1,7 GPa, 8,1 - 8,9 GPa e 11,6 - 12,8 GPa no Experimento I e nos intervalos 1 atm - 2,8 GPa, 7,0 - 8,5 GPa e 11,9 - 14,4 GPa no Experimento II, na mesma ordem. Apenas a alteração observada no Experimento I entre 3,9 e 4,4 GPa, intervalo de pressão acompanhado também no Experimento II, não foi observada. As outras possíveis transições de fase observadas somente no Experimento II ocorreram em intervalos de pressão não explorados no Experimento I (16,6 - 17,5 GPa e 19,8 - 20,3 GPa). Logo, não foi possível realizar medidas a partir de 14,0 GPa no Experimento I pela limitação da hidrostaticidade do nujol. No Experimento II, a pressão subiu, acidentalmente, da ambiente até 2,8 GPa impossibilitando medidas neste intervalo de pressão.

Embora, a partir de 8 GPa, os espectros no Experimento I percam, acentuadamente, a intensidade das bandas ainda é possível se observar duas mudanças nos espectros que estão de acordo com mudanças observadas também no Experimento II. Por outro lado, o Experimento II atingiu valores de pressão acima de 20 GPa e os espectros continuaram bem definidos indicando a cristalinidade do material. Os espectros acima 3000  $\text{cm}^{-1}$  do Experimento I apresentaram baixa qualidade de sinal, por isso foram obtidos somente até 11,9 GPa. Mesmo assim, o surgimento de um terceiro modo a partir de 7 GPa reforça a evidência de uma transição de fase que foi observada nos dois experimentos. Logo, de acordo com estudos de aminoácidos hidratados, as moléculas de água participam ativamente das mudanças na estrutura dos cristais.

De acordo com a comparação dos espectros da compressão com os da descompressão no Experimento I foi observado que as mudanças no perfil dos espectros são reversíveis sugerindo que as possíveis mudanças sofridas pelo cristal são reversíveis.



De acordo com os resultados dos dois experimentos, algumas das transições de fase evidenciadas convergem com o resultados obtidos na referência [4] em que os autores realizaram experimentos de espectroscopia Raman e no infravermelho aliados a cálculos teóricos e exploram o papel da transferência de prótons nas ligações de hidrogênio. Os autores relatam duas mudanças significativas no comportamento da ligações de hidrogênio, uma por volta de 2 GPa e outra próxima 9 GPa, que são valores de pressão próximos à alterações dos espectros obtidos neste trabalho. Dessa forma, conclui-se que o comportamento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido oxálico e de água influenciam fortemente na estrutura do cristal.

Como perspectivas:

- Repetir os experimentos a fim de entender a reversibilidade das transições de fase;
- Realizar experimentos de difração de raios X em função da pressão para identificar as novas fases cristalinas;
- Expandir o estudo em outros ácidos dicarboxílicos tendo em vista que o ácido oxálico é mais simples desde grupo de compostos;
- Realizar cálculos teóricos para identificar os modos de vibração;
- Estudar o comportamento das ligações de hidrogênio nas transições de fase em outros ácidos dicarboxílicos.

## REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fluorescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309–1, 2012. Citado na página 15.
- [2] SILVA, J. H. da. *Propriedades Vibracionais em Cristais de L-Valina a altas temperaturas e altas pressões*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 35.
- [3] PRAVIN, N. et al. Effective dna binding and cleaving tendencies of malonic acid coupled transition metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1123, p. 162–170, 2016. Citado na página 15.
- [4] BHATT, H. et al. Proton transfer aiding phase transitions in oxalic acid dihydrate under pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 11, p. 8065–8074, 2016. Citado 12 vezes nas páginas 16, 17, 20, 47, 50, 52, 53, 54, 74, 76, 77 e 80.
- [5] SAITO, N. et al. Covalent anthocyanin–flavonol complexes from the violet-blue flowers of allium ‘blue perfume’. *Phytochemistry*, Elsevier, v. 80, p. 99–108, 2012. Citado na página 16.
- [6] MARTIN, H.; MARIS, P. Synergism between hydrogen peroxide and seventeen acids against six bacterial strains. *Journal of applied microbiology*, Wiley Online Library, v. 113, n. 3, p. 578–590, 2012. Citado na página 16.
- [7] WIELAND, N. et al. Susceptibility to disinfectants in antimicrobial-resistant and-susceptible isolates of escherichia coli, enterococcus faecalis and enterococcus faecium from poultry—esbl/ampc-phenotype of e. coli is not associated with resistance to a quaternary ammonium compound, ddac. *Journal of applied microbiology*, Wiley Online Library, v. 122, n. 6, p. 1508–1517, 2017. Citado na página 16.
- [8] ZHENG, X.-L. et al. Effect of p-aminobenzoic acid on synthesizing ordered mesoporous alumina via the sol–gel method. *Journal of Porous Materials*, Springer, v. 21, n. 5, p. 819–825, 2014. Citado na página 16.
- [9] FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Ácidos orgânicos: dos primórdios da química experimental à sua presença em nosso cotidiano. Brasil, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [10] FLAKUS, H. T.; HACHUŁA, B.; HOŁAJ-KRZAK, J. T. Long-distance inter-hydrogen bond coupling effects in the polarized ir spectra of succinic acid crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 142, p. 126–134, 2015. Citado na página 20.
- [11] BELLAMY, L.; PACE, R. Hydrogen bonding in carboxylic acids—i. oxalic acids. *Spectrochimica Acta*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 435–442, 1963. Citado na página 20.

- [12] MACOAS, E. M. et al. Infrared-induced rotamerization of oxalic acid monomer in argon matrix. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 104, n. 30, p. 6956–6961, 2000. Citado na página 20.
- [13] BSC, S. N.; BSC, G. S. Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific journal of clinical nutrition*, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. 64–74, 1999. Citado na página 21.
- [14] GUTIERREZ, L.; FERRARI, S.; JR, A. O. Ácidos orgânicos de caldo de três variedades de cana-de-açúcar (*saccharum* spp) em quatro estádios de maturidade. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, v. 46, n. 1, p. 41–52, 1989. Citado na página 21.
- [15] MOHAČEK-GROŠEV, V. et al. Identification of hydrogen bond modes in polarized Raman spectra of single crystals of  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, Wiley Online Library, v. 40, n. 11, p. 1605–1614, 2009. Citado 6 vezes nas páginas 21, 45, 49, 50, 52 e 75.
- [16] VILLEPIN, J. D.; NOVAK, A.; BOUGEARD, D.  $\alpha$ - and  $\beta$  phases of oxalic acid,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ : Vibrational spectra, normal-coordinate calculations, and intermolecular forces. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 73, n. 3, p. 291–312, 1982. Citado na página 21.
- [17] PIMENTEL, G. C.; MCCLELLAN, A. L. *The Hydrogen Bond*. [S.l.]: Linus Pauling Editor, 1960. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- [18] THEOPHANIDES, T. *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Molecules: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Athens, Greece, August 22–31, 1978*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 43. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- [19] RISSI, E. A. *Estudo de ligações de hidrogênio via métodos de química quântica e via teoria do funcional da densidade*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2004. Citado na página 22.
- [20] JUNIOR, J. A. de L. *Espectroscopia Raman dos Aminoácidos L-metionina e DL-alanina e de Nanotubos de Carbono*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2008. Citado na página 22.
- [21] NOVAK, A. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In: *Large Molecules*. [S.l.]: Springer, 1974. p. 177–216. Citado na página 23.
- [22] OLIVEIRA, G. M. de. *Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional*. [S.l.]: Bookman Editora, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 24, 31, 32 e 48.
- [23] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Saunders, 1976. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 26 e 33.
- [24] NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. [S.l.]: Editora Blucher, 2018. v. 2. Citado na página 27.
- [25] LIMA, R. da S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-x: fascinação, medo e ciência. *Quim. Nova*, v. 32, n. 1, p. 263–270, 2009. Citado na página 27.

- [26] BALDEZ, T. S. *Estudo estrutural, térmico e vibracional do cristal de Bis (L-alaninato) de Níquel (II) di-hidratado*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Imperatriz - MA, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 27, 30, 31 e 76.
- [27] MOULD, R. F. *A century of X-rays and radioactivity in medicine: with emphasis on photographic records of the early years*. [S.l.]: CRC Press, 1993. Citado na página 27.
- [28] ALBERS, A. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x (a simple method for the characterization of clay minerals by x-ray diffraction). *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 48, n. 305, p. 34, 2002. Citado na página 28.
- [29] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Pearson Education, 2014. Citado na página 29.
- [30] VILELA, R. C. *Estudo de Transições de Fase em Cristais de L-Alanina + Ácido Oxálico*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2013. Citado na página 29.
- [31] CRUZ, N. d. S. *Síntese e caracterização do cristal de  $\beta$ -Alaninato de Níquel (II)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Imperatriz - MA, 2017. Citado na página 30.
- [32] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. [S.l.]: Unesp, 1996. Citado 5 vezes nas páginas 31, 32, 33, 35 e 37.
- [33] FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de langmuir e langmuir-blodgett (lb). *Química Nova*, SciELO Brasil, p. 502–510, 2005. Citado na página 32.
- [34] BARBOZA, F. M. *Espectroscopia Raman na L-Valina Deuterada a Baixas Temperaturas*. Tese (Doutorado) — Departamento de Física - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2017. Citado na página 32.
- [35] FERNANDES, C. R. *Espalhamento Raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico*. 2010. Citado na página 34.
- [36] SABINO, A. S. *Espectroscopia Raman em cristais de l-valina deuterada e l-isoleucina sob altas pressões*. 2010. Citado na página 35.
- [37] ANDO, R. A. *Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2005. Citado na página 36.
- [38] FILHO, J. G. D. S. *Propriedades Vibracionais do Dipeptídeo L,L-Difenilalanina sob Condições Extremas de Temperatura e Pressão*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2017. Citado na página 36.
- [39] JUNIOR, D. M. D. S. *Propriedades Vibracionais e Térmicas do Topiramato Cristalino*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2007. Citado na página 38.

- [40] SOARES, R. A. *Estudo de altas pressões por espectroscopia Raman no cristal de Nitrato de L-Alanina*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Imperatriz - MA, 2017. Citado na página 38.
- [41] AGUIAR, A. L. de. *Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- [42] MAO, H.; XU, J.-A.; BELL, P. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Wiley Online Library, v. 91, n. B5, p. 4673–4676, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- [43] NEVES, W. de Q. *Espectroscopia Raman Ressonante em Cadeias de Carbono e Enxofre*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2018. Citado na página 39.
- [44] MACCHI, P. et al. The  $\alpha$  and  $\beta$  forms of oxalic acid di-hydrate at high pressure: a theoretical simulation and a neutron diffraction study. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 9, p. 2596–2603, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 45, 53 e 54.
- [45] DELAPLANE, R. G.; IBERS, J. A. An x-ray study of  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate (cooh) 2.2 h<sub>2</sub>o and of its deuterium analogue,(cood) 2.2 d<sub>2</sub>o: isotope effect in hydrogen bonding and anisotropic extinction effects. *Acta Crystallographica Section B*, Wiley Online Library, v. 25, n. 12, p. 2423–2437, 1969. Citado na página 45.
- [46] DUNITZ, J.; ROBERTSON, J. M. 36. the crystal and molecular structure of certain dicarboxylic acids. part i. oxalic acid dihydrate. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 142–148, 1947. Citado na página 45.
- [47] ROBERTSON, J. M.; WOODWARD, I. The structure of the carboxyl group. a quantitative investigation of oxalic acid dihydrate by fourier synthesis from the x-ray crystal data. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 1817–1824, 1936. Citado na página 45.
- [48] BOOTH, A. The accuracy of atomic co-ordinates derived from fourier series in x-ray structure analysis iv. the two-dimensional projection of oxalic acid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 190, n. 1023, p. 490–496, 1947. Citado na página 45.
- [49] AHMED, F.; CRUICKSHANK, D. A refinement of the crystal structure analyses of oxalic acid dihydrate. *Acta Crystallographica*, Wiley Online Library, v. 6, n. 5, p. 385–392, 1953. Citado na página 45.
- [50] SABINE, T.; COX, G.; CRAVEN, B. A neutron diffraction study of  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate. *Acta Crystallographica Section B*, Wiley Online Library, v. 25, n. 12, p. 2437–2441, 1969. Citado na página 45.
- [51] PUTKONEN, M.-L. et al. Powder neutron diffraction analysis of the hydrogen bonding in deuterio-oxalic acid dihydrate at high pressures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 41, n. 1, p. 77–79, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 53.

- [52] IVANOVSKI, V. et al. Analysis of the polarized ir reflectance spectra of the monoclinic  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 47, 49 e 50.
- [53] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- [54] EDWARDS, H. et al. Vibrational Raman spectroscopic studies of calcium oxalate monohydrate and dihydrate in lichen encrustations on renaissance frescoes. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 23, n. 3, p. 185–189, 1992. Citado na página 52.
- [55] CASATI, N.; MACCHI, P.; SIRONI, A. Hydrogen migration in oxalic acid di-hydrate at high pressure? *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 19, p. 2679–2681, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- [56] LIMA, J. et al. High pressure Raman spectra of l-methionine crystal. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, Wiley Online Library, v. 39, n. 10, p. 1356–1363, 2008. Citado na página 74.
- [57] SILVA, J. H. da et al. Stability of the crystal structure of l-valine under high pressure. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 246, n. 3, p. 553–557, 2009. Citado na página 74.
- [58] HOLANDA, R. et al. New pressure-induced phase transitions of l-threonine crystal: A Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1092, p. 160–165, 2015. Citado na página 74.
- [59] REGO, F. d. S. C. et al. Raman spectroscopic study of dl valine under pressure up to 20 gpa. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1109, p. 220–225, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- [60] CHATZIGEORGIOU, P. et al. Solid-solid phase transitions in dl-norvaline studied by differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 114, n. 3, p. 1294–1300, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- [61] REGO, F. dos S. C. *Propriedades Vibracionais dos Aminoácidos DL-isoleucina e Ácido DL-glutâmico Monohidratado e do Complexo L-leucina Oxalato Submetidos a Altas Pressões*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2019. Citado na página 76.