



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

**FRANCISCO MARCIANO RUFINO**

**PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO MALEICO EM  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO**

**FORTALEZA**

**2023**

FRANCISCO MARCIANO RUFINO

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO MALEICO EM  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

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

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R865p Rufino, Francisco Marciano.  
Propriedades Vibracionais e Estruturais do Ácido Maleico em Condições Extremas de Temperatura e Pressão / Francisco Marciano Rufino. – 2023.  
135 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior.

1. Espectroscopia Raman. 2. Altas Pressões. 3. Altas e Baixas Temperaturas. 4. Ácidos Dicarboxílicos. 5. Ácido Maleico. I. Título.

CDD 530

---

FRANCISCO MARCIANO RUFINO

PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E ESTRUTURAIS DO ÁCIDO MALEICO EM  
CONDIÇÕES EXTREMAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 05/09/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala  
Universidade Federal de Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

---

Prof. Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos  
Universidade Estadual do Ceará (UECE)



## AGRADECIMENTOS

É um ciclo que se encerra, uma bagagem de conhecimentos que se culmina, uma série de desafios intensificados por uma pandemia que é superada e eu sozinho não poderia julgar-me exitoso.

Agradeço a Deus pela vida e por ter provido a coragem para enfrentar diversos desafios que já surgiram na minha trajetória.

Agradeço a minha família e a Maria Suzane pelo apoio e amparo em mais uma conquista e em tantas outras que virão.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior, pela orientação, confiança e dedicação para que este trabalho fosse concretizado. E aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFC que contribuíram com a minha formação através das disciplinas.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará (UFC), em especial o Departamento de Física, pelo o que me proporcionou durante os seis anos de mestrado e doutorado

Agradeço a cada professor que compôs a banca examinadora nas defesas de qualificação e de tese pelas suas contribuições. Aproveito para registrar a participação do Prof. Dr. João Hermínio da Silva, *in memoriam*, na banca de qualificação e que se fez presente durante todo o meu período de pós-graduação.

Agradeço ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala, a Profa. Dra. Laura Vidal e ao doutorando Gustavo Melo pela realização das análises térmicas e difração de raios X em baixas temperaturas. Ressalto a grande disposição de ambos em me auxiliar.

Agradeço ao Dr. César Barreto por me auxiliar em diversos experimentos de espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e difração de raios X no pó para confirmação da estrutura.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcos Antônio pela supervisão nos estágios à docência e ao Prof. Dr. Nildo Loiola pelo suporte.

Agradeço ao Prof. Dr. Daniel Militão pela disposição em me ajudar nos experimentos e análises de resultados.

Agradeço ao Prof. Dr. Cleânio pela realização dos experimentos de espectroscopia Raman em altas temperaturas na UFPI, que ao mesmo tempo também a agradeço.

Agradeço ao Laboratório de Altas Pressões e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional, ambos do Departamento de Física da UFC, onde foi realizada a maioria dos

experimentos deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório Elettra Sincrotrone Trieste por ceder uma de suas linhas para a realização do experimento de difração de raios X em altas pressões.

Agradeço ao Dr. Frederico Alabarse pela sua disposição na realização do experimento de difração de raios X em altas pressões e ao Prof. Dr. Cláudio Remédios pelas análises e discussão dos dados.

Agradeço pelo companheirismo e apoio de vários colegas de departamento durante a realização das disciplinas, realização de experimentos, discussão acerca de resultados experimentais, assuntos aleatórios e café: Wemerson Alencar, Avelar Souza, Luciano Aguiar, Adrya Cordeiro, Raphaela Lima, Cintia Duarte, Damião Ferreira, Thiago Moura, Rômulo Sampaio, Lucas Alves, Israel Nascimento, Marciel Carvalho, Isis do Vale, Juan Rodriguez, Maira Padron, Renata da Hora, Pedro Henrique, Isael Paz e Wellisson Pires.

Agradeço a cada servidor da UFC por estarem sempre a disposição para nos ajudar. Dentre eles, destaco o pessoal da Coordenação da Pós-Graduação em Física, da biblioteca, da limpeza, da oficina, criogenia, seguranças e técnicos de laboratório.

Agradeço ao IFCE *Campus Acaraú*, em especial aos professores que fizeram parte da minha formação enquanto estudante de graduação, por sempre ter buscado oferecer ensino de qualidade, incentivo à formação acadêmica e formação nos diversos sentidos. Ao mesmo tempo, agradeço a parceria e apoio de todos os colegas do curso de Licenciatura em Física.

Agradeço pela dedicação de todos os professores que passaram pela minha formação na Educação Infantil, Ensino Fundamental, Ensino Médio e Curso Técnico.

Agradeço às agências de fomento Capes, CNPq e Funcap pelo suporte financeiro durante a minha formação. Este trabalho foi realizado com o fomento da Capes - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a cada um que me ajudou de alguma maneira, de forma direta ou indireta com este trabalho e torceu por mim.

## RESUMO

Os ácidos dicarboxílicos têm suas propriedades investigadas desde o início do último século, na maioria das vezes pelo comportamento raro de suas ligações químicas, especialmente as de hidrogênio, e a possibilidade de serem co-cristalizados com outros materiais e, com isso, surgirem características instigantes para a ciência e vantajosas tecnologicamente. Estão presentes em processos vitais dos seres vivos e aplicados em diversos setores da indústria em larga escala. São compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura dois grupos funcionais carboxila cuja forma molecular 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, cadeia linear ou fechada. Cada ácido pode ser encontrado em mais de uma forma cristalina. Com exceção do ácido oxálico, que já foi bastante estudado, os outros ácidos ainda têm poucos dados publicados na literatura, especialmente dados espectroscópicos sob condições extremas de pressão e temperatura. Os cristais de ácido maleico, objetos de estudo desta tese, foram obtidos através de solução aquosa pelo método da evaporação lenta do solvente. A estrutura cristalina foi confirmada por difração de raios X do pó seguido do refinamento de Rietveld e difração de raios X do monocristal. Em seguida, foram realizados experimentos termoanalíticos simultâneos (Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial) em altas temperaturas, onde se verificou um único evento em cada técnica próximo de 140 °C, e Calorimetria Exploratória Diferencial em baixas temperaturas em que não se observou nenhuma alteração. Em seguida, foram obtidos espectros Raman em condições ambiente e realizados cálculos teóricos vibracionais. Foi realizado um experimento de espectroscopia Raman no ácido maleico em altas pressões (1 atm - 9 GPa) e outros dois experimentos Raman em altas temperaturas (30°C-130°C) e baixas (12K-300K) temperaturas abrangendo a região espectral 100-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Nas medidas em função da temperatura foram observados apenas mudanças conformacionais. Em altas pressões, foram obtidos espectros que sugerem mudanças conformacionais por volta de 2 GPa e 6 GPa. Nesses mesmos valores de pressão observou-se descontinuidades na evolução do volume da célula unitária no experimento de difração de raios X no pó em altas pressões (até 10,1 GPa) realizado no Elettra Sincrotrone Trieste. Além disso, ocorreu uma diminuição anisotrópica dos parâmetros de rede e a redução de 27% no volume da célula unitária.

**Palavras-chave:** espectroscopia Raman; altas pressões; altas e baixas temperaturas; ácidos dicarboxílicos; ácido maleico.

## ABSTRACT

Dicarboxylic acids have their properties investigated since the beginning of the last century, most of the time due to the unusual behavior of their chemical bonds, especially those of hydrogen, and the possibility of being co-crystallized with other materials and, with that, the appearance of intriguing characteristics. for science and technologically advantageous. They are present in vital processes of living beings and applied in various industrial sectors on a large scale. They are organic compounds that present in their structure two carboxyl functional groups whose molecular form can be written as (HOOC-R-COOH), where R is a radical that differentiates each acid of the family and can be an alkane, alkene or alkyne, linear chain or closed. Each acid can be found in more than one crystalline form. With the exception of oxalic acid, which has already been extensively studied, the other acids still have little data published in the literature, especially spectroscopic data under extreme conditions of pressure and temperature. The maleic acid crystals, object of study of this thesis, were obtained through aqueous solution by the method of slow evaporation of the solvent. The crystalline structure was confirmed by powder X-ray diffraction followed by Rietveld refinement and single crystal X-ray diffraction. Then, simultaneous thermoanalytical experiments (Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry) were carried out at high temperatures, where a single event was verified in each technique close to 140 °C, and Differential Scanning Calorimetry at low temperatures in which no changes were observed. Then, Raman spectra were obtained under ambient conditions and vibrational theoretical calculations were performed. A Raman spectroscopy experiment was performed on maleic acid at high pressures (1 atm - 9 GPa) and two other Raman experiments were performed at high temperatures (30°C-130°C) and low (12K - 300K) temperatures covering the spectral region 100-3200  $\text{cm}^{-1}$ . In measurements as a function of temperature, only conformational changes were observed. At high pressure, spectra were obtained that suggest conformational changes around 2 GPa and 6 GPa. At these same pressure values, discontinuities were observed in the evolution of the unit cell volume in the X-ray powder diffraction experiment at high pressures (up to 10.1 GPa) carried out at Elettra Sincrotrone Trieste. Furthermore, an anisotropic decrease in lattice parameters and a 27% reduction in unit cell volume occurred.

**Keywords:** Raman spectroscopy; high pressures; high and low temperatures; dicarboxylic acids; maleic acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula do ácido maleico. . . . .	22
Figura 2 – Redes de Bravais. . . . .	25
Figura 3 – Esquema de difração de raios X em um cristal. . . . .	27
Figura 4 – Principais tipos de vibrações moleculares. . . . .	29
Figura 5 – Esquema dos espalhamentos elástico, Stokes e anti-Stokes. . . . .	31
Figura 6 – Célula unitária do ácido maleico. . . . .	40
Figura 7 – Cristais de ácido maleico obtidos através do método da evaporação lenta. . .	43
Figura 8 – Difrátômetros Bruker a) D8 ADVANCE e b) D8 VENTURE. . . . .	43
Figura 9 – Analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. . . . .	45
Figura 10 – Analisador térmico NETZSCH DSC 200F3 Maia® Differential Scanning Calorimeter. . . . .	46
Figura 11 – Espectrômetro T64000 utilizado para obter os espectros Raman do cristal de ácido maleico. . . . .	47
Figura 12 – Criostato utilizado para o experimento de espectroscopia Raman no ácido maleico em baixas temperaturas. . . . .	48
Figura 13 – Estágio térmico THMS600 da Linkam Scientific Instruments utilizado no experimento de espectroscopia Raman em altas temperaturas. . . . .	49
Figura 14 – À esquerda, a célula de pressão aberta e, à direita, câmara de pressão. . . . .	50
Figura 15 – Esquema do interior da célula de pressão célula de pressão à esquerda e foto da gaxeta à direita. No centro da gaxeta, encontra-se a indentação e o orifício em que é posicionada a amostra, o rubi e o fluido transmissor de pressão. . .	51
Figura 16 – Deslocamento do padrão de luminescência do rubi, com o aumento da pressão, utilizado para aferir a pressão. . . . .	52
Figura 17 – Célula de pressão do tipo MDAC utilizada nas medidas de raios X em função da pressão. Em a) a célula está fechada e em b), aberta. . . . .	53
Figura 18 – Aparato experimental da linha de <i>laser Xpress</i> . . . . .	53
Figura 19 – Gráfico do refinamento do ácido maleico. . . . .	54
Figura 20 – Curva de DSC do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas em regime de resfriamento e aquecimento. . . . .	56
Figura 21 – Curvas de DSC e TG do cristal de ácido maleico em altas temperaturas. . .	56
Figura 22 – Espectro Raman experimental <i>versus</i> DFT na região espectral 50-1800 cm <sup>-1</sup> . . .	57

Figura 23 – Espectro Raman experimental <i>versus</i> DFT na região espectral 2800-3300 $\text{cm}^{-1}$ .	58
Figura 24 – Molécula de ácido maleico com identificação nos átomos conforme calculado. Em vermelho, os átomos de oxigênio; em cinza, carbono e em branco, os átomos de hidrogênio.	58
Figura 25 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 100-380 $\text{cm}^{-1}$ .	61
Figura 26 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 100-180 $\text{cm}^{-1}$ .	62
Figura 27 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 300-380 $\text{cm}^{-1}$ .	63
Figura 28 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 380-650 $\text{cm}^{-1}$ .	64
Figura 29 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 380-650 $\text{cm}^{-1}$ .	65
Figura 30 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 750-1250 $\text{cm}^{-1}$ .	66
Figura 31 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 750-1250 $\text{cm}^{-1}$ .	67
Figura 32 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 1250-1750 $\text{cm}^{-1}$ .	68
Figura 33 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 1250-1500 $\text{cm}^{-1}$ .	69
Figura 34 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 1500-1750 $\text{cm}^{-1}$ .	70
Figura 35 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 1800-2000 $\text{cm}^{-1}$ .	71
Figura 36 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 1800-2000 $\text{cm}^{-1}$ .	72
Figura 37 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 2900-3100 $\text{cm}^{-1}$ .	73
Figura 38 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 2900-3100 $\text{cm}^{-1}$ .	74
Figura 39 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região 100-1100 $\text{cm}^{-1}$ .	76
Figura 40 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 100-1100 $\text{cm}^{-1}$ .	77
Figura 41 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região 1100-2000 $\text{cm}^{-1}$ .	78
Figura 42 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 1100-2000 $\text{cm}^{-1}$ .	79
Figura 43 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região 2900-3100 $\text{cm}^{-1}$ .	80

Figura 44 – Número de onda <i>versus</i> temperatura na região espectral 2900-3100 cm <sup>-1</sup> . . . . .	81
Figura 45 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 100-650 cm <sup>-1</sup> . . . . .	83
Figura 46 – Ajuste dos modos Raman na região 100-750 cm <sup>-1</sup> . . . . .	84
Figura 47 – Número de onda <i>versus</i> pressão na região espectral 100-650 cm <sup>-1</sup> . . . . .	85
Figura 48 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 750-1100 cm <sup>-1</sup> . . . . .	87
Figura 49 – Número de onda <i>versus</i> pressão na região espectral 750-1100 cm <sup>-1</sup> . . . . .	88
Figura 50 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 1500-1800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	90
Figura 51 – Espectros Raman selecionados do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 1500-1800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	91
Figura 52 – Ajuste dos modos Raman na região 1600-1800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	92
Figura 53 – Número de onda <i>versus</i> pressão na região espectral 1500-1800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	93
Figura 54 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 3000-3200 cm <sup>-1</sup> . . . . .	95
Figura 55 – Número de onda <i>versus</i> pressão na região espectral 3000-3200 cm <sup>-1</sup> . . . . .	96
Figura 56 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico antes e depois da aplicação de pressão . . . . .	97
Figura 57 – Evolução dos parâmetros da célula unitária do ácido maleico em função da temperatura. Em a) é mostrada a evolução dos vetores de rede a, b e c. Em b), os ângulos $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ . Finalmente, em c) o volume da célula unitária. . . . .	98
Figura 58 – Padrões de difração do pó policristalino do ácido maleico em função da pressão em valores de pressão selecionados junto com respectivos refinamentos pelo método de Rietveld. Dados experimentais em forma de pontos, calculados representados pelas linhas vermelhas e a diferença, pelas linhas azuis. . . . .	100
Figura 59 – Célula unitária do ácido maleico em condições normais de temperatura e pressão. . . . .	101
Figura 60 – Projeção da célula unitária e das ligações de hidrogênio, em azul, em rede no plano <b>ab</b> . . . . .	101

Figura 61 – Evolução dos parâmetros da célula unitária do cristal de ácido maleico com o aumento da pressão. . . . .	102
Figura 62 – Evolução do volume da célula unitária do cristal de ácido maleico em função da pressão ajustado com a equação de estado de <i>Birch-Murnaghan</i> de terceira ordem. . . . .	104
Figura 63 – Mudanças no comprimento dos eixos principais em função da pressão. Deformações lineares foram ajustadas com a Equação Empírica (4.3). . . . .	105



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas cristalinos com a relação dos parâmetros de rede e classificação das redes de Bravais. . . . .	25
Tabela 2 – Tabela de caracteres grupo pontual $C_{2h}$ . . . . .	40
Tabela 3 – Lista das ligações químicas do ácido maleico. . . . .	55
Tabela 4 – Correspondência entre os modos Raman do espectro experimental e DFT. . . . .	59
Tabela 5 – À esquerda os coeficientes dos ajustes dos centros modos usando a Equação de Balkanski (Equação 4.1) e à direita, os coeficientes dos ajustes usando a equação linear $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$ . . . . .	119
Tabela 6 – Coeficientes do ajuste dos centros dos modos Raman em função da temperatura usando a função linear $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$ . . . . .	121
Tabela 7 – Coeficientes dos ajustes relacionados aos deslocamentos dos centros dos modos em função da pressão usando a equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ para ajuste linear e usando a equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ para ajuste quadrático. Pressão (P) em GPa e $\omega(P)$ e $\omega_0$ em $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	122
Tabela 8 – Frequências Raman do cristal de ácido maleico em diferentes fases sob altas pressões. . . . .	123
Tabela 9 – Evolução dos parâmetros de rede cristal de ácido maleico em função da pressão. . . . .	124
Tabela 10 – Compressibilidade principal e parâmetros empíricos obtidos pelo ajuste de deformações lineares com a equação $\varepsilon(p) = \varepsilon_0 + \lambda(p - p_c)^v$ . . . . .	125
Tabela 11 – Módulo de <i>bulk</i> e sua derivada ( $B_0$ e $B'_0$ ) e fatores de confiabilidade ( $R^2$ ) obtidos a partir de ajustes de volume da célula unitária de ácido maleico em função da pressão em função da pressão com a Equação 4.2 ( <i>Birch-Murnaghan</i> ). . . . .	125
Tabela 12 – Lista dos principais ácidos dicarboxílicos. A coluna das moléculas mostra os átomos de carbono em cinza, os de oxigênio em vermelho e os de hidrogênio em branco. . . . .	135

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
FISMAT	Laboratório de Física dos Materiais
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabCrEs	Laboratório de Cristalografia Estrutural
MDAC	<i>Membrane Diamond Anvill Cell</i>
TG	Termogravimetria
UFC	Universidade Federal do Ceará
UFPI	Universidade Federal do Piauí

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Distância atômica (Angstrom)
$d$	Distância
$E$	Campo elétrico
$k_B$	Constante de Boltzman
$t$	Tempo
$\alpha$	Polarizabilidade
$h$	Constante de Plank
$\lambda$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	21
2.1	<b>Ácidos Dicarboxílicos</b>	21
2.1.1	<i>Ácido maleico</i>	22
2.2	<b>Estrutura cristalina</b>	23
2.3	<b>Difração de raios X</b>	26
2.4	<b>Vibrações</b>	28
2.5	<b>Espectroscopia Raman</b>	29
2.6	<b>Condições extremas de temperatura e pressão</b>	33
2.7	<b>Análises térmicas</b>	34
2.8	<b>Cristal de ácido maleico</b>	36
2.8.1	<i>Estudos prévios</i>	36
2.8.2	<i>Estrutura cristalina do ácido maleico</i>	39
2.8.3	<i>Modos normais de vibração</i>	39
3	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	42
3.1	<b>Cristalização</b>	42
3.2	<b>Confirmação da estrutura com difração de raios X no pó</b>	42
3.3	<b>Difração de raios X no monocristal em baixas temperaturas</b>	44
3.4	<b>Análises térmicas</b>	44
3.5	<b>Métodos computacionais</b>	45
3.6	<b>Espectroscopia Raman em condições ambiente</b>	46
3.7	<b>Espectroscopia Raman em baixas temperaturas</b>	47
3.8	<b>Espectroscopia Raman em altas temperaturas</b>	48
3.9	<b>Espectroscopia Raman em altas pressões</b>	49
3.10	<b>Difração de raios X no pó em altas pressões</b>	52
4	<b>RESULTADOS</b>	54
4.1	<b>Confirmação da Estrutura Cristalina</b>	54
4.2	<b>Análise Térmica</b>	55
4.3	<b>Espectroscopia Raman</b>	57
4.3.1	<i>Classificação dos modos Raman e cálculos computacionais</i>	57

4.3.2	<i>Espectroscopia Raman em baixas temperaturas</i> . . . . .	60
4.3.3	<i>Espectroscopia Raman em altas temperaturas</i> . . . . .	75
4.3.4	<i>Espectroscopia Raman em altas pressões</i> . . . . .	82
4.4	<b>Difração de raios X</b> . . . . .	98
4.4.1	<i>Difração de raios X em baixas temperaturas</i> . . . . .	98
4.4.2	<i>Difração de raios X em altas pressões</i> . . . . .	99
4.5	<b>Discussão</b> . . . . .	103
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> . . . . .	107
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	109
	<b>APÊNDICE A – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM BAIXAS TEMPERATURAS</b> . . . . .	119
	<b>APÊNDICE B – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM ALTAS TEMPERATURAS</b> . . . . .	121
	<b>APÊNDICE C – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM ALTAS PRESSÕES</b> . . . . .	122
	<b>APÊNDICE D – FREQUÊNCIAS RAMAN - CRISTAL SOB ALTAS PRESSÕES</b> . . . . .	123
	<b>APÊNDICE E – EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE EM ALTAS PRESSÕES</b> . . . . .	124
	<b>APÊNDICE F – TABELAS DE DADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ALTAS PRESSÕES</b> . . . . .	125
	<b>APÊNDICE G – PUBLICAÇÃO RELACIONADA À TESE</b> . . . . .	126
	<b>ANEXO A – PRINCIPAIS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS</b> . . . . .	135

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de materiais orgânicos tem atraído o interesse de pesquisadores de diversas áreas como Ciência dos Materiais, Farmácia, Cristalografia, Química, Biologia e Física devido às suas propriedades e suas possíveis aplicações. Esses materiais podem ser sintetizados mais facilmente, com menor custo e em larga escala, se compararmos com metais. Além disso, determinados compostos podem apresentar características de materiais não moleculares, tais como: piezoelectricidade, atividade óptica não-linear e geração de harmônicos de segunda ordem, condutividade elétrica, fotocondutividade, controle de drogas, dentre outras [1].

Além de contribuir com vários ramos da ciência para a compreensão da matéria, os sistemas orgânicos têm vasta aplicação na indústria farmacêutica, química, têxtil e eletrônica. Os aminoácidos, por exemplo, são compostos orgânicos de grande importância para as Ciências Biológicas, pois são os menores constituintes de proteínas e enzimas. São combinados entre si por ligações covalentes entre Carbono e Nitrogênio (C–N) que, por sua vez, são fundamentais na estruturação de todos os indivíduos vivos [2].

Ao longo do tempo, surgiram técnicas que são fundamentais para investigações das propriedades dos materiais, desde a síntese, caracterização usando técnicas de difração de nêutrons ou de raios X com o intuito de estudar a estrutura cristalina, técnicas de termogravimetria para observar o comportamento da massa com a variação da temperatura à investigações das propriedades vibracionais através de técnicas de espectroscopia, como por exemplo, a espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho. Além das técnicas experimentais, estudos teóricos têm um papel extremamente relevante para simular e prever algumas propriedades dos materiais, em especial os cálculos de Química Quântica. Dessa forma, ambos se completam ou os resultados coincidem.

Os materiais, em sua maioria, são estruturados com um certo padrão de organização que se repete ao longo das direções ocupadas, ou seja, há uma unidade básica que, se repetida, preenche perfeitamente todo o espaço não deixando espaço vazio ou com sobreposição, isso é denominado cristal. Quando submetidos à variadas condições termodinâmicas, especialmente pressão e temperatura, os cristais podem sofrer alterações na forma como os constituintes (moléculas ou átomos) estão organizados, caracterizando a transição de fase estrutural.

É importante se investigar a estabilidade da estrutura das amostras cristalinas em diferentes estados termodinâmicos. Para isso, é comum submeter as amostras a condições extremas de pressão, temperatura e campos magnéticos. 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. Dessa forma, o estudo dos materiais orgânicos submetidos a condições de altas pressões é de extrema importância em várias áreas da ciência. Nos estudos com cristais orgânicos é muito comum o emprego de análises com medidas em condições de altas pressões, baixas e altas temperaturas [3, 4].

As técnicas espectroscópicas e de difração de raios X podem ser executadas em materiais nas condições ambiente ou condições extremas de temperatura e pressão, desde que haja estrutura que favoreça essas explorações. À medida que a temperatura aumenta, a energia cinética aumenta proporcionalmente e as moléculas do material se movimentam com maior velocidade, se a temperatura aumentar até certo ponto, dependendo do material, a amostra será carbonizada. Com o aumento da pressão as alterações são mais drásticas, o material é comprimido, as interações serão mais próximas, os constituintes começam a se reorganizar procurando a energia mínima e, com isso, o material tem suas propriedades alteradas. Quando certo valor de pressão é atingido, em alguns dos casos, o material já não tenha mais um padrão definido, ou seja, assume uma estrutura amorfa. Esse valor de pressão varia para cada material, alguns resistem até centenas de gigapascals de pressão.

Dependendo da fase cristalina, uma substância pode apresentar algumas propriedades úteis para um determinado objetivo ou não. Qualquer alteração na estrutura de um material pode fazer com que ele apresente propriedades completamente diferentes. Um exemplo é o caso do diamante e do grafite, que são materiais formados por um único elemento: o Carbono. Porém, o diamante é transparente e apresenta uma dureza muito superior enquanto o grafite tem coloração escura e fácil de se desintegrar. A diferença entre o diamante e o grafite responsável pela alteração dessas propriedades é apenas a forma como os átomos estão organizados e ligados entre si. Alguns ingredientes farmacêuticos podem, inclusive, não ter aplicabilidade dependendo da forma cristalina.

O carbono é um elemento químico formado, juntamente com outros elementos químicos mais pesados, a partir de explosões nucleares em estrelas e transmutação de hélio e hidrogênio do *Big Bang* há mais de uma dezena de bilhões de anos. Em seguida, esses elementos químicos foram espalhados por supernovas, se aglomeraram formando os planetas e, através de diversas combinações com outros elementos, houve formação de inúmeros materiais. Os

compostos de carbono ou materiais orgânicos são cruciais para a origem da vida neste planeta e estão presente em cada momento dela nas mais variadas formas. As moléculas orgânicas constituem tecidos de plantas, transmitem sinais entre neurônios, armazenam informações genéticas da vida e constituem a alimentação humana e dos animais. O crescimento dos seres vivos, fornecimento de energia para movimentos e processos de pensamento dependem diretamente das reações orgânicas [5].

Os materiais orgânicos são constituídos de carbono além de outros elementos químicos combinados em diferentes proporções e que interagem entre si através de ligações químicas formando blocos denominados de moléculas. As moléculas, por sua vez, dependendo das condições termodinâmicas se organizam formando ligações químicas entre si obedecendo padrões de posições impostos pela forças das ligações entre os átomos, sejam intermoleculares ou intramoleculares. Essas interações podem ser do tipo covalente, de hidrogênio, iônica ou de Van der Waals. Quando o arranjo molecular segue um padrão definido forma um cristal. De modo geral, o cristal pode ser formado por apenas um tipo de átomo, por apenas um tipo de molécula ou moléculas de mais de um tipo.

Existem milhões desses compostos na natureza e é possível se criar uma lista infinita combinando carbono com os demais elementos disponíveis na natureza através de diferentes tipos de estruturas e interações entre átomos. É comum apresentarem arranjos específicos de átomos que são chamados de grupos funcionais tal que os compostos que possuem o mesmo grupo funcional compartilham de reatividade e propriedades moleculares semelhantes [5, 6].

Os ácidos carboxílicos, subgrupo dos ácidos orgânicos, estão presentes no cotidiano das pessoas, pois desempenham variadas funções biológicas e são aplicados na indústria. 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 [7–10].

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 sistemas díméricos cíclicos ligados a hidrogênios. Os ácidos monocarboxílicos são compostos de baixo peso molecular líquidos, já os dicarboxílicos



apresentam cadeias longas e mais consistência [11].

Há uma família de ácidos que apresentam dois grupos funcionais carboxila e se diferenciam pela tamanho, ligações, conformação e formato da cadeia de carbônica. São materiais com maior acidez do que os monocarboxílicos. Alguns são comuns nos vegetais e outros são obtidos a partir de processos químicos envolvendo materiais orgânicos. Os principais ácidos dicarboxílicos são o oxálico, malônico, succínico, adípico, glutárico e maleico. Esses ácidos são estudados desde o início do século XX e têm suas estruturas cristalinas conhecidas através de técnicas de difração de raios X.

Os ácidos dicarboxílicos têm sido cristalizados com outros materiais orgânicos, como por exemplo, os aminoácidos, dando origem a cristais complexos com ligações não-covalentes, sais ou co-cristais, usados como compostos biologicamente ativos ou materiais moleculares atraindo a atenção de pesquisadores. Além disso, há interesse da engenharia de cristais no estudo das estruturas cristalinas de sais de aminoácidos ou outros materiais orgânicos com ácidos carboxílicos devido à existência de inúmeras ligações de hidrogênio, a principal forma de interação entre duas ou mais moléculas no cristal, e seus comportamentos dando origem a uma variedade de estruturas cristalinas e podem ser aplicados em dispositivos tecnológicos [12–20].

Além disso, há combinações entre ácidos dicarboxílicos e materiais inorgânicos, como os metais, formando compostos supramoleculares, que fornecem topologias de estruturas versáteis e são aplicadas no magnetismo, fotoluminescência, polímeros, catálise, condutividade elétrica e apresentam capacidade de formar ligações por coordenação e propriedades de fluorescência [21–23]. Podem ainda apresentar propriedades importantes na Ótica Não-Linear com a geração de segundo harmônico propiciando aplicações no domínio dos optoeletrônicos e fotônicos. Há até complexo que apresenta um terceiro harmônico na frequência [24–27].

Contudo, cristais de ácidos dicarboxílicos já tiveram as estruturas cristalinas analisadas através de técnicas de difração de raios X, mas ainda não têm sido estudados, abundantemente, por meio da técnica de espectroscopia Ramam, especialmente em condições extremas de pressão e temperatura. A maioria dos estudos espectroscópicos existentes foram realizados com espectroscopia no infravermelho em condições ambiente, principalmente os que têm cadeias maiores. Ainda de acordo com a literatura, é inexistente qualquer estudo da estrutura cristalina de ácidos dicarboxílicos em condições extremas de temperatura e pressão com técnicas de difração de raios X e de nêutrons.

Portanto, o objetivo desta tese é sintetizar cristais de ácido maleico. Em seguida,

confirmar a estrutura cristalina através de difração de raios X, observar o comportamento dos cristais sob variação de temperatura com técnicas de análises térmicas (Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)), cálculos teóricos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), realizar experimentos com as amostras utilizando espectroscopia Raman em condições ambiente, identificar os modos vibracionais, realizar experimentos de difração de raios X em condições de altas pressões e baixas temperaturas buscando possíveis mudanças estruturais, realizar experimentos de espectroscopia Raman em baixas e altas temperaturas e altas pressões para verificar a estabilidade dos cristais e possíveis transições de fase através da mudança de perfil dos espectros.

A estrutura deste trabalho está dividida da seguinte forma: o Capítulo 2 trata dos principais aspectos teóricos relacionados à realização dos experimentos e interpretação dos resultados obtidos; o Capítulo 3 dispõe sobre a metodologia empregada na realização dos experimentos e métodos computacionais; o Capítulo 4 mostra os resultados obtidos sobretudo com a exposição de figuras e a discussão; por fim, o Capítulo 5 traz as conclusões acerca dos resultados e as perspectivas para os próximos passos da presente pesquisa.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Ácidos Dicarboxílicos

Os ácidos carboxílicos formam um grupo de materiais que apresentam em sua estrutura um grupo funcional do tipo carboxila em sua estrutura. O grupo carboxila consiste em um grupo carbonila (C=O) e um grupo hidroxila (O-H) ligados resultando na fórmula química C(=O)OH, geralmente, escrita na forma -COOH ou -CO<sub>2</sub>H. As carboxilas são muito comuns na química e bioquímica pois atuam como grupo-base de uma grande família de compostos. Os ácidos que apresentam duas carboxilas são denominados dicarboxílicos, os que possuem três, tricarboxílicos [5, 28].

Os ácidos carboxílicos são doadores de prótons e são o tipo mais comum de ácidos orgânicos. Têm a característica de poderem formar ligações fortes entre si e com a água. A maioria apresenta elevados pontos de ebulição e os que têm menor massa molecular (até cinco átomos de carbono) têm maior solubilidade em água e os que possuem mais que cinco carbonos tendem a ser solúveis em solventes apolares como os éteres e alcools devido ao aumento da natureza hidrofóbica da cadeia. Cada ácido tem um nome de acordo com a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) mas são mais conhecidos pela denominação usual que remete a uma de suas fontes naturais usando termos em grego ou latim. Por exemplo, o ácido metanoico é mais conhecido como ácido fórmico (do latim *formica*, formiga), pois tem como fonte natural as formigas [5, 28].

Os ácidos dicarboxílicos, ácidos com dois grupos funcionais do tipo carboxila, são um subgrupo dos ácidos carboxílicos. Por sua vez, apresentam maior acidez. A fórmula molecular geral pode ser escrita da forma HOOC-R-COOH, onde R é o que diferencia cada ácido podendo ser uma cadeia carbônica do tipo alceno, alceno ou alcino. Ou seja, saturado ou insaturado, na forma linear ou aromática. O ácido dicarboxílico mais simples é o ácido oxálico (COOH)<sub>2</sub>, formado apenas por duas carboxilas ligadas pelo átomo de carbono de cada uma. É encontrado em alguns vegetais, tais como, o cacau, espinafre e beterraba. Já os ácidos tricarboxílicos apresentam três carboxilas. Os principais são o ácido cítrico, presente nas frutas cítricas, e o ácido tartárico, encontrado no tamarindo [28, 29].

Os ácidos dicarboxílicos têm sido empregados em diversos usos que vão desde a aplicação na indústria farmacêutica, têxtil e alimentícia. Além disso, são objetos de estudo em vários ramos da ciência, pois propiciam alterações ou surgimento de propriedades importantes

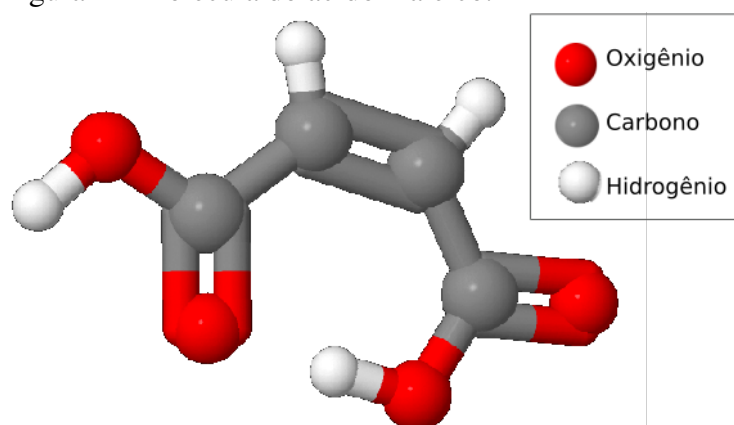
quando combinados com outros materiais tanto orgânicos como inorgânicos. Na literatura há diversos trabalhos em que foram combinados ácidos dicarboxílicos com aminoácidos e outros materiais orgânicos através de sais ou cocristais [30–57].

A Tabela do Anexo A contém os principais ácidos dicarboxílicos com o nome usual, nome de acordo com as regras de nomenclatura usadas pela IUPAC e fórmula química. Além disso, separados em classes: insaturados, saturados e aromáticos. Percebe-se que a diferença entre eles está na cadeia carbônica entre uma carboxila e outra. Todos os ácidos têm o sufixo "dioico" na nomenclatura IUPAC.

### 2.1.1 Ácido maleico

O ácido maleico ou ácido butenodioico (Figura 1) é um ácido orgânico insaturado pertencente ao grupo dos dicarboxílicos, cuja fórmula molecular é dada por  $C_4H_4O_4$ . Ocorrem dois isômeros: na conformação *cis* é o ácido maleico e na conformação *trans* é denominado de ácido fumárico. Não ocorre naturalmente e foi obtido pela primeira vez pelo químico francês Théophile Jules Pelouse em 1834 quando destilou ácido málico, que é encontrado na maçã (do latim *malum*, maçã), e obteve dois novos ácidos com propriedades diferentes: maleico e fumárico. O ácido maleico é um composto com alta atividade toxicológica com ação irritante e corrosiva na pele, mucosas e olhos[58,59].

Figura 1 – Molécula do ácido maleico.



Fonte: Produzida pelo autor baseada na estrutura disponível em *Cambridge Crystallographic Data Centre* [60]

O ácido maleico, assim como os outros ácidos dicarboxílicos, tem despertado, desde o início do século passado, o interesse de cientistas de diversos ramos da ciência devido ao pouco comprimento, comportamento e abundância de suas ligações de hidrogênio [3]. Isso possibilita

propriedades como a estabilidade e a taxa de dissolução em compostos de ácidos dicarboxílicos com outros materiais para variadas aplicações nas indústrias têxtil, farmacêutica e optoeletrônica. As investigações na estrutura e dinâmica das ligações de hidrogênio curtas contribuem para o entendimento de processos biológicos e desenvolvimento da engenharia de cristais [61–63].

Após o conhecimento da estrutura e das características do ácido maleico, pesquisadores começaram a combinar com outras substâncias para aplicá-lo na produção de hidrogel com ótima taxa de entumescimento [64], na hidrólise de celulose, devido a sua maior abundância, mostrando-se eficiente por causar degradação mínima na glicose [65], para inibir a formação de incrustações de sulfato de cálcio em água de salmoura [66], na co-cristalização com ingredientes farmacêuticos ativos [67], como combustível eficiente na sintetização de nanocerâmicos [44]. Além disso, apresenta propriedades que podem torná-lo promissor na fabricação de dispositivos optoeletrônicos [24].

## 2.2 Estrutura cristalina

Os materiais encontrados na natureza são constituídos por átomos que podem ou não está formando moléculas através de interação químicas (iônicas, covalentes, de hidrogênio). Mas não se trata, na maioria dos casos, de apenas um aglomerado de matéria e sim elementos com posições bem determinadas seguindo um padrão de disposição ao longo de todo o material formando uma estrutura cristalina.

Mais especificamente, para que um sólido seja considerado um cristal é preciso que seus átomos ou moléculas estejam organizados periodicamente de forma tridimensional. Pode-se identificar uma pequena unidade, denominada de célula unitária, que contém todas os parâmetros do cristal e pode gerar toda a estrutura cristalina infinitamente sem deixar espaços vazios ou sobrepor nenhuma porção. O estudo de materiais cristalinos se torna muito menos complexo do que sólido que não apresentam nenhum tipo de organização na disposição de seus constituintes (amorfos), pois se torna inviável a obtenção da mesma quantidade de dados.

As estruturas cristalinas são objetos de estudo da Cristalografia mas tem relevância em vários ramos da ciência e da indústria. A hipótese de regularidade microscópica básica da matéria cristalina foi tomada para explicar a regularidade de cristais macroscópicos que continham somente determinados ângulos entre suas faces. No entanto, esta hipótese só foi confirmada experimentalmente através de difração de raios X em 1913 por W. Bragg e L-Bragg, que aplicaram raios X ao estudo de cristais e começaram a investigar a distribuição dos átomos

nos sólidos [68].

Tratando-se de um cristal ideal há uma organização perfeita de seus constituintes e a rede cristalina é definida por três vetores fundamentais ou primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  de forma que seja a mesma configuração para um observador em  $\vec{r}$  e em  $\vec{r}'$ , tal que:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (2.1)$$

em que  $u$ ,  $v$  e  $w$  são números inteiros quaisquer. Essa expressão resulta em um conjunto de pontos que geram ou estendem uma rede, que é um conjunto de pontos discretos agrupados periodicamente e infinitamente no espaço tridimensional. Isso é o conceito de redes de Bravais. Neste caso, trata-se de uma abstração matemática, no entanto, quando se tem um conjunto de átomos ou moléculas (base) tem-se uma estrutura cristalina [69].

Tridimensionalmente, há 14 tipos diferentes de rede, as redes de Bravais, organizados em sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, monoclinico, triclinico e trigonal. A distribuição em sistemas cristalinos é feita de acordo com a relação de comprimento e ângulos formados entre os eixos da célula unitária, ou seja, os parâmetros de rede. O conceito de redes de Bravais é utilizado para a descrição da estrutura dos sólidos cristalinos e recebe este nome em homenagem ao físico francês Auguste Bravais (1811-1863), pois ele derivou os 14 tipos de rede a partir dos sete sistemas cristalinos, embora o físico alemão Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869) já tivesse estudado o tema mas encontrou, erroneamente, 15 redes [68, 69]. A Tabela 1 mostra os 14 tipos de redes, a relação entre os parâmetros de rede e a distribuição entre os 7 sistemas cristalinos. A Figura 2 mostra as redes de Bravais.

A Equação 2.1 define a rede direta, no entanto, é recorrente, especialmente nos estudos de difração de raios X, utilizar-se o conceito de rede recíproca que também é uma rede de Bravais. Cada tipo de rede direta tem a sua rede recíproca correspondente e a recíproca da recíproca é a original. Embora trate-se de um conceito matemático mais abstrato, pode simplificar o estudo analítico de estruturas cristalinas. Os vetores da rede recíproca são dados pelas seguintes relações:

$$\vec{a}' = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.2)$$

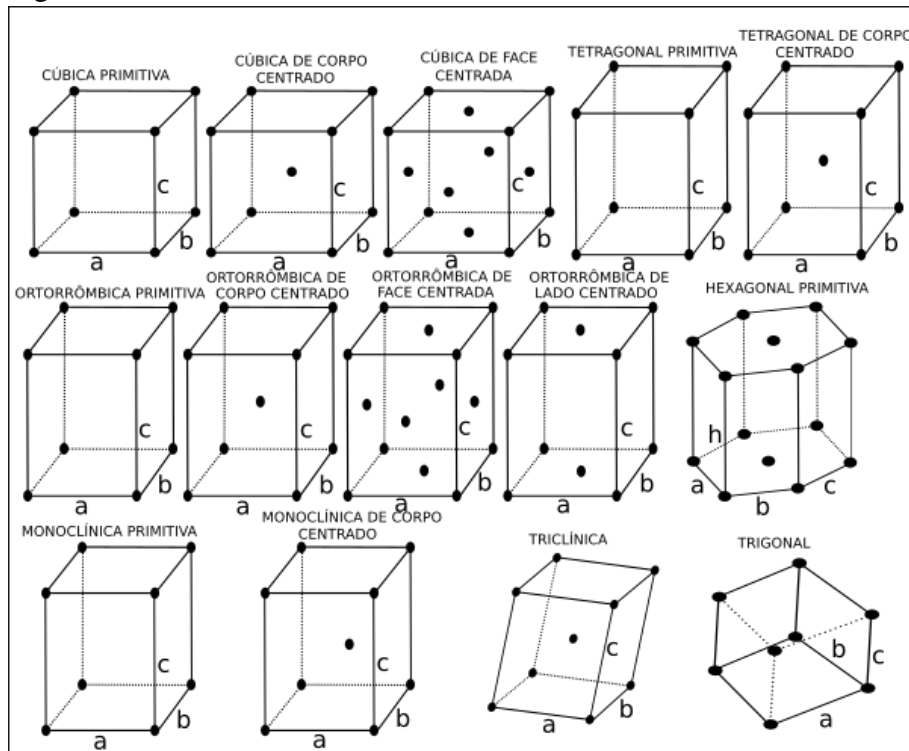
$$\vec{b}' = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.3)$$

$$\vec{c}' = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \quad (2.4)$$

Tabela 1 – Sistemas cristalinos com a relação dos parâmetros de rede e classificação das redes de Bravais.

Sistema cristalino	Eixos	Ângulos axiais	Redes de Bravais
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P) Corpo centrado (I) Face centrada (F)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P) Corpo centrado (I)
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva (P) Corpo centrado (I) Face centrada (F) Lado centrado (C)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Primitiva (P) Lado centrado (C)
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva (P)
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $\phi = 120^\circ$	Primitiva (P)
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva (P)

Figura 2 – Redes de Bravais.



Fonte: Produzida pelo autor.

Em uma rede de Bravais é possível encontrar infinitos planos formados por átomos. Esses planos formam famílias, cada família é normal a um vetor da rede recíproca. Os planos são definidos através dos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ , que são números inteiros e funcionam como coordenadas. De acordo com a notação convencional utilizada na cristalografia são escritos entre parênteses:  $(hkl)$  [68].

### 2.3 Difração de raios X

A propagação de ondas mecânicas e eletromagnéticas favorece a observação de alguns fenômenos intrínsecos da ondulatória. A difração é um fenômeno que está relacionado à direção de propagação de ondas e é tratado pelo *princípio de Huygens-Fresnel*, em que a ideia básica é que cada ponto de uma onda comporta-se como uma fonte puntiforme de novas ondas e permite tratar quantitativamente a propagação de ondas além da difração [70].

O fenômeno da difração é estreitamente relacionado ao da interferência e ocorre quando uma onda mecânica ou eletromagnética é desviada em várias direções ao contornar um obstáculo ou passar por algum orifício. Torna-se mais evidente quanto maior for o comprimento de onda em relação às dimensões do ente causador do desvio. O precursor nos estudos referentes à difração foi o físico italiano Francesco Maria Grimaldi [71] no século XVII e designou-a pelo termo difração pois, em latim, *diffringere* significa quebrar em pedaços referindo-se ao fato da luz ser 'quebrada' em todas as direções.

A radiação eletromagnética do tipo raios X foi descoberta pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) em 1895 quando fazia experimentos com raios catódicos lhe rendendo o Prêmio Nobel de Física de 1901. Após o trabalho de Hertz, que estudou as ondas eletromagnéticas, e o trabalho de Lenard, que estudou a radiação de tubos catódicos com gás em baixa pressão, dentre outros trabalhos importantes envolvendo fenômenos de descargas elétricas em tubos evacuados, Röntgen viu a possibilidade de problemas em conexão com esses trabalhos que ainda não haviam sido solucionados [72].

O fenômeno da difração nos raios X nos cristais é possível pois estes são formados por planos separados por uma distância na mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X. Técnicas de difração de raios X em cristalografia são amplamente utilizadas para caracterizar materiais sólidos cristalinos e permite obter todas as informações acerca da estrutura de um cristal tanto de monocristais quanto de pó policristalino.

A difração de raios X contribuiu de forma relevante para a evolução da cristalografia, que carecia de alguma ferramenta para sair dos estudos macroscópicos. A aplicação de raios X na cristalografia iniciou quase uma década após a descoberta de Röntgen. O físico Max von Laue (1879-1960) descobriu que a matéria cristalina difrata os raios X ganhando o Prêmio Nobel de 1914. Em 1915, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, pai e filho, respectivamente, ganharam o Prêmio Nobel por trabalhos de análises de cristais por meio de difração de raios X. Há dois métodos para análises de estruturas cristalinas através de difração de raios X: o método



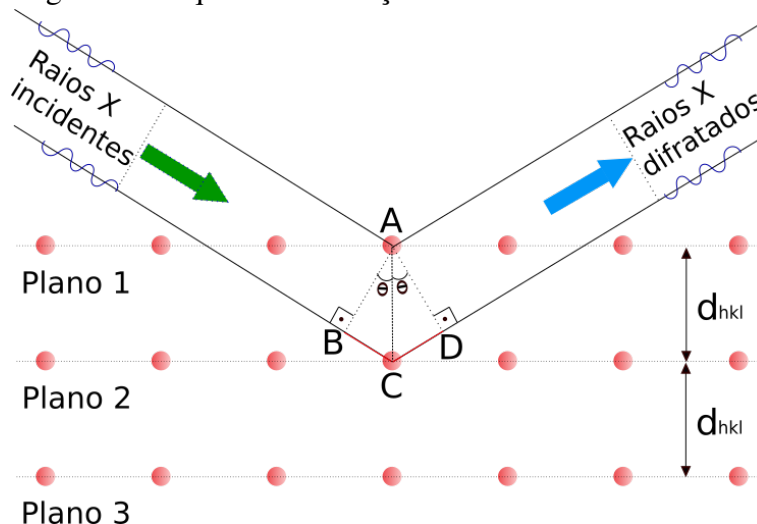
de Laue e o método dos Braggs. Os dois métodos de visualização do espalhamento dos raios X por uma estrutura periódica são equivalentes [68].

De acordo com os Braggs, os raios X são refletidos pelos planos paralelos separados por uma distância  $d$ , em que  $d$  pode ser definido pelos índices de Miller ( $hkl$ ), e formados por átomos. Estes planos atuam como espelhos e cada uma reflete uma pequena porção da radiação incidente. Ocorre um pico de intensidade da radiação difratada quando as reflexões dos inúmeros planos do interior do cristal têm uma interferência construtiva. A Figura 3 mostra o esquema de dois feixes de radiação sendo difratados pelos planos cristalinos. Observa-se que a diferença da distância percorrida pelos dois feixes é  $2d \sin \theta$  em que  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe e, para que haja uma interferência construtiva, essa diferença deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Esta é a Lei de Bragg, matematicamente é dada pela expressão abaixo:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.5)$$

Onde  $n$  pertence aos números inteiros e é denominado de ordem da reflexão. Não há apenas reflexões de alta ordem devido a um conjunto de planos, há várias formas de seccionar um cristal em planos e cada conjunto um vai contribuir com suas reflexões em diferentes ordens [68, 69].

Figura 3 – Esquema de difração de raios X em um cristal.



Fonte: Produzida pelo autor.

Os experimentos para análise de cristais utilizando técnicas de difração de raios X são realizados de forma que o ângulo  $\theta$  varie fazendo uma varredura para se obter o padrão de difração do material. Quando a condição imposta pela lei de Bragg é satisfeita, forma-se um

pico de intensidade da radiação difratada indicando que naquele ângulo houve uma interferência construtiva. No caso de uma interferência destrutiva não há formação de pico.

## 2.4 Vibrações

Considerando uma molécula sem movimentos de translação, a sua energia total é a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional, respectivamente. No entanto, têm contribuições extremamente diferentes: a primeira é muito maior do que a segunda, e esta, muito superior à terceira. Essa condição permite o estudo de cada tipo de energia separadamente independente de interações. O estudo de vibrações de moléculas, a rigor, deveria ser estudado usando a teoria quântica, no entanto, a teoria clássica permite a obtenção de resultados semelhantes em muitos casos. Embora usando métodos clássicos, o estudo de moléculas poliatómicas se tornaria altamente complicado se não fosse a aplicação de simetrias e teoria de grupo [73].

Em uma molécula formada por  $N$  átomos tem  $3N$  graus de liberdade para se movimentar dividindo-se em translação, vibração e rotação nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Considerando apenas a vibração, pois o foco deste trabalho são estudos vibracionais, pode-se excluir três graus referentes à translação já que todos os átomos estão se movendo em fase. Outros três graus de liberdade podem ser desconsiderados quando a molécula é não-linear pois referem-se ao movimento rotacional. Caso a molécula seja linear, apenas dois são de rotação. Portanto,  $3N - 6$  graus de liberdade restantes são devido à vibração em uma molécula não-linear ou  $3N - 5$  para uma molécula linear na ausência de modos degenerados [73, 74].

Para detectar as vibrações nas moléculas de um material são utilizadas técnicas de espectroscopia Raman ou espectroscopia no infravermelho pois baseiam-se em flutuações de energia causadas por vibrações dos átomos ou íons que compõem a matéria. Por isso, essas duas técnicas espectroscópicas formam o conjunto denominado de espectroscopia vibracional. A atividade das vibrações é captada como espectros de energia em que contêm bandas ou picos tanto em espectroscopia Raman como no infravermelho embora sejam diferentes tanto na faixa de radiação eletromagnética quanto na forma de detectar.

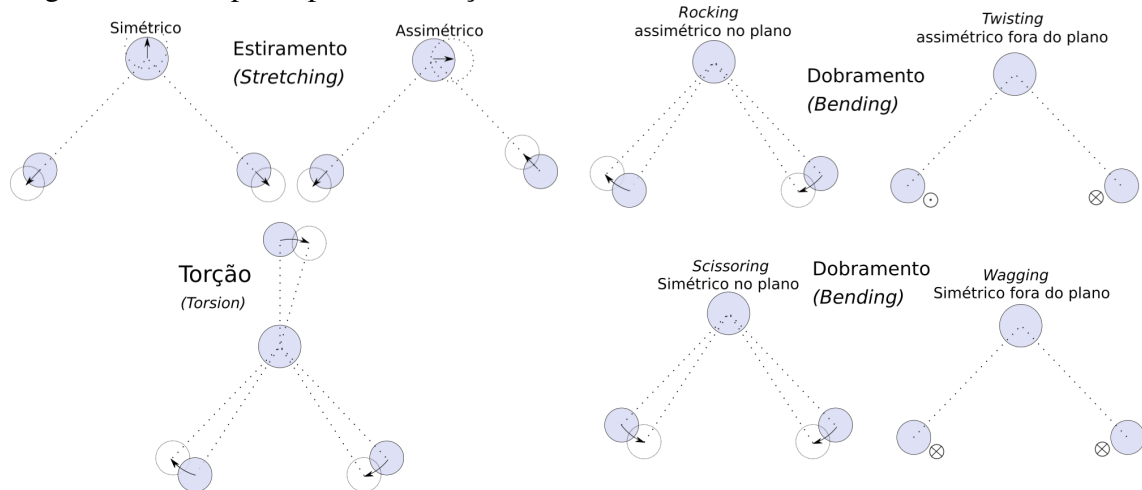
Com o objetivo de tornar mais simples o estudo das vibrações em moléculas diatómicas, na teoria clássica, considera-se a harmonicidade das vibrações e analogia com sistemas mecânicos já conhecidos. Um sistema massa-mola com duas massas pontuais, uma em cada extremidade de uma mola helicoidal ideal obedecendo a Lei de Hooke, é perfeitamente comparável com uma molécula diatómica em que os átomos são ligados por uma ligação química. Dessa

forma, as massas pontuais correspondem aos núcleos dos átomos e a mola à ligação química entre os átomos [73].

Quando a molécula tem mais de dois átomos os cálculos se tornam mais complexos à medida que o número de átomos aumenta e a sua configuração muda. O movimento da molécula varia dependendo da frequência vibracional e ainda pode haver movimentos acoplados. Na verdade, uma molécula diatômica funciona como um acoplamento de vários osciladores harmônicos e o uso de coordenadas visa o desacoplamento e tratar os modos normais como osciladores harmônicos simples. Mesmo assim, ainda é muito complexo e necessita do uso de simetria molecular e teoria de grupo para facilitar o estudo das vibrações moleculares [73].

Os modos vibracionais de uma molécula podem ser divididos em vários tipos de vibrações dependendo do número de átomos e da forma como eles estão organizados na molécula. Os principais tipos de vibrações são: estiramento (*stretching*), deformação ou flexão (*bending*) e torção (*torsion*), Figura 4. Uma molécula diatômica linear, por exemplo, só tem vibrações do tipo estiramento simétrico e assimétrico. Uma molécula não linear, formada por três átomos pode apresentar até três modos vibracionais. A molécula de água ( $H_2O$ ) por exemplo, apresenta três modos, que são estiramento simétrico e assimétrico e uma deformação angular no plano.

Figura 4 – Principais tipos de vibrações moleculares.



Fonte: Produzida pelo autor.

## 2.5 Espectroscopia Raman

Existem técnicas que auxiliam no estudo das propriedades e composição dos materiais utilizando feixes de luz. Essas técnicas são denominadas de espectroscópicas. Com elas, pode-se obter dados de materiais após a luz interagir com os constituintes do material (átomos,

íons e moléculas). Ou seja, a luz é lançada sobre uma amostra, interage com ela alterando propriedades do seu campo elétrico e adquire informações cruciais para caracterizar diferentes materiais baseadas na distribuição dos átomos e propriedades vibracionais [75].

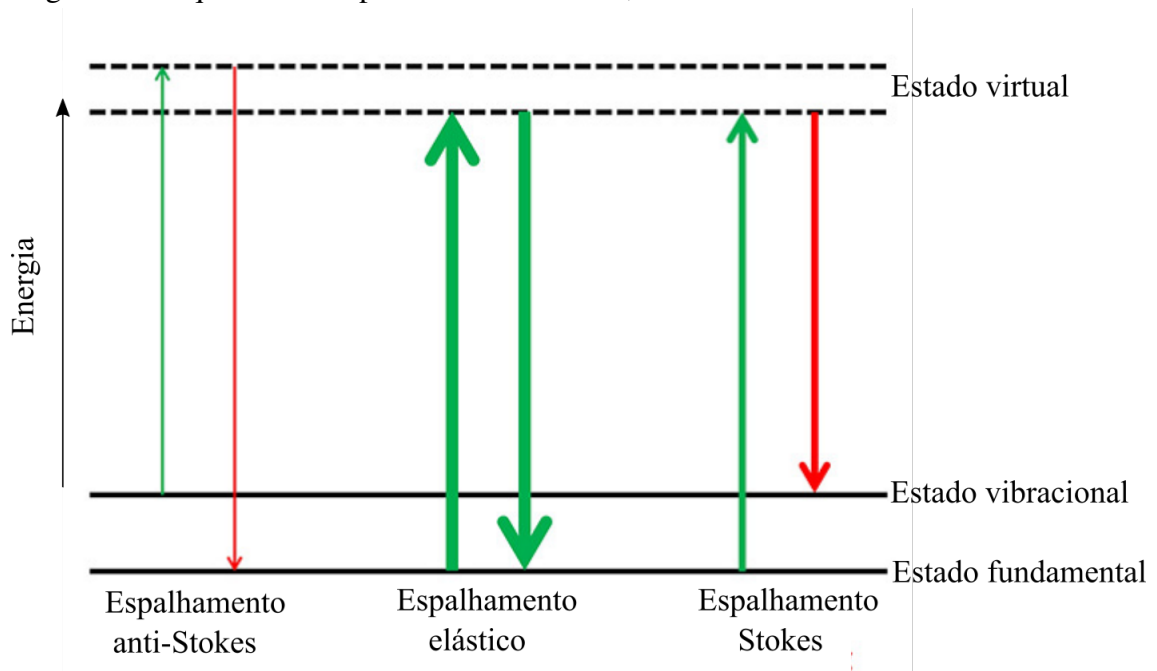
A Espectroscopia Raman é uma técnica baseada do efeito Raman que está relacionado à mudança de frequência da luz depois que interage com um material. Este efeito foi previsto teoricamente por Smekal [76] em 1923 e descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman [77] em 1928, experimentalmente, depois de acreditar haver descoberto o análogo óptico do efeito Compton [78] e realizar vários experimentos para verificar o espalhamento da luz ao interagir com alguns gases, líquidos, vapores orgânicos, sólidos cristalinos e amorfos [73, 79]. Consiste na interação de uma onda eletromagnética monocromática no espectro do visível com a nuvem eletrônica da amostra de matéria a ser estudada, uma parte é refletida enquanto 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 da radiação incidente. O processo elástico é sofrido pela maioria dos fótons espalhados, enquanto apenas um a cada  $10^6$ - $10^8$  dos fótons sofrem espalhamento inelástico [80].

O espalhamento inelástico é denominado também de Espalhamento Raman, acontece devido à ação do campo elétrico sobre o feixe de radiação que incide na nuvem eletrônica dos constituintes da amostra. As características do momento de dipolo associado ao campo elétrico externo (do feixe) depende da polarizabilidade da amostra. Ou seja, a variação da polarizabilidade causa a variação na frequência da radiação espalhada devido à mudança na posição relativa dos íons ou a forma da nuvem eletrônica [2].

No espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento Rayleigh, não ocorrem variações da frequência na porção de radiação espalhada, seguindo com as mesmas características de antes, portanto, não oferecendo nenhuma informação útil para o objetivo deste trabalho. Além disso, representa a maior porção de radiação espalhada em qualquer experimento. O espalhamento Raman, por sua vez, dá informações sobre as vibrações das ligações químicas dos materiais, pois pode apresentar variação na frequência da radiação espalhada, podendo ser maior ou menor do que a frequência incidente. Quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a incidente é denominado espalhamento Raman Stokes e quando a frequência da radiação espalhada é maior do que a frequência da radiação incidente, Anti-Stokes. Em cada caso, há uma passagem por um estado virtual que se caracteriza pela apreciável quantidade de energia após a interação. Tal estado não é estável e lança o excesso de energia em forma de

radiação espalhada [80], conforme é mostrado na Figura abaixo 5.

Figura 5 – Esquema dos espalhamentos elástico, Stokes e anti-Stokes.



Fonte: Produzida pelo autor.

Normalmente, o feixe de luz incidente na molécula é polarizado em um plano mas distorce a nuvem eletrônica em todas as direções e conforme a capacidade dos elétrons polarizarem. Ou seja, o fenômeno pode ser descrito como uma mudança no momento de dipolo nas três coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Portanto, para se descrever o efeito na polarizabilidade molecular de uma interação com radiação polarizada, deve-se considerar três dipolos. No tratamento clássico, a expressão matemática que refere-se à criação de um dipolo  $\vec{\mu}$  na molécula pelo campo elétrico  $\vec{E}$  do fóton incidente é dada por uma série de potências:

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} + \frac{1}{2}\beta\vec{E}\vec{E} + \frac{1}{6}\gamma\vec{E}\vec{E}\vec{E}\dots, \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  (a polarizabilidade),  $\beta$  (a hiperpolarizabilidade) e  $\gamma$  (a segunda hiperpolarizabilidade da molécula) são tensores, operadores com propriedades físicas que conectam quantidades vetoriais e, geralmente, são representados em forma de matrizes. A polarizabilidade é a capacidade de deformação da nuvem eletrônica na molécula pelo campo  $\vec{E}$  da radiação incidente. Os termos não lineares da Equação 2.6 são insignificantes em relação aos lineares [80, 81]. Portanto, se a discussão for restrita ao espalhamento Raman linear, a Equação 2.6 torna-se:

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E}. \quad (2.7)$$

Para a coordenada  $x$ , vale a expressão:

$$\vec{\mu}_x = \alpha_{xx}\vec{E}_x + \alpha_{xy}\vec{E}_y + \alpha_{xz}\vec{E}_z. \quad (2.8)$$

E, similarmente, para as outras coordenadas. Ou ainda, na forma de multiplicação matricial para as três direções:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2.9)$$

onde os coeficientes  $\alpha_{ij}$  são componentes do tensor polarizabilidade  $\alpha$  e pode ser descrito por uma matriz real simétrica, onde  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  [81].

Considerando que a molécula vibra apenas em torno de uma posição de equilíbrio sob interação de um feixe de radiação externo que oscila com um campo elétrico com frequência  $\omega_0$ , pode-se expressar a polarizabilidade através de uma expansão em série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio, isto é:

$$\alpha_{ij} \approx (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial Q_k} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (2.10)$$

onde  $(\alpha_{ij})_0$  é o valor de  $\alpha_{ij}$  na configuração de equilíbrio e  $Q_k$  e  $Q_l$  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.

Fazendo uma aproximação harmônica para eliminar os termos de ordens mais altas, tem-se:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k. \quad (2.11)$$

Para a vibração harmônica da molécula, a coordenada é descrita pela seguinte expressão [82]:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k + \delta_k), \quad (2.12)$$

tal que  $\omega = 2\pi\nu$ , onde  $\nu$  é a frequência de oscilação. Substituindo 2.12 em 2.11:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \cos(\omega_k + \delta_k). \quad (2.13)$$

Já o campo elétrico da radiação externa é dado por

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t). \quad (2.14)$$

Substituindo os as expressões da polarizabilidade 2.13 e do campo elétrico 2.14 na do dipolo elétrico 2.7:

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \alpha_k \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ \vec{\mu} &= \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t + \delta_k) \\ \vec{\mu} &= \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_{k0} \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \vec{E}_0 Q_{k0} \cos[(\omega_0 - \omega_k)t + \delta_k]\end{aligned}$$

Na expressão anterior são observados três termos para o dipolo elétrico. O primeiro termo refere-se ao espalhamento Rayleigh, não há variação de frequência em relação à frequência incidente  $\nu_0$  ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ). No segundo termo é observado que a radiação espalhada tem uma frequência superior à incidente, portanto, espalhamento Stokes. E o terceiro termo, por sua vez, está associado à radiação espalhada com frequência superior à frequência da radiação incidente. Esta equação leva em conta que deve haver variação da polarizabilidade  $\alpha_k$  por um deslocamento da coordenada  $Q_k$  em relação à posição de equilíbrio [73], tal que:

$$\alpha'_0 = \left( \frac{d}{dQ_k} \right)_0 \neq 0. \quad (2.15)$$

De forma geral, a derivada do tensor polarizabilidade serve como uma "medida" da atividade Raman: quando  $\alpha'_k = 0$  (todas as componentes nulas) as vibrações são inativas no Raman. Porém, quando é diferente de zero, apresentam atividade Raman, ou seja:

$$(\alpha'_{ij})_k = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (2.16)$$

são ativas no Raman [81].

## 2.6 Condições extremas de temperatura e pressão

As condições termodinâmicas, principalmente temperatura e pressão, são responsáveis pelas mudanças de estado ou transições de fase dos materiais. A temperatura está relacionada, proporcionalmente, à energia cinética das moléculas e favorece à superação das interações entre elas, que são as ligações químicas, conseqüentemente, aumentando as dimensões do material. Já a pressão atua comprimindo o material e aproximando as moléculas constituintes forçando-o a estados condensados. Além das mudanças entre os estados físicos (sólido, líquido e gasoso) os materiais podem passar por transições de fase do tipo sólido-sólido devido a novo arranjo das

moléculas, pois os constituintes microscópicos procuram sempre a condição de mínima energia. Quando isso ocorre diz-se que o material sofre uma transição de fase estrutural e pode haver alteração e/ou surgimento de propriedades.

Quando se submete um cristal a condições de baixas temperaturas, a energia cinética média de seus constituintes microscópicos diminui, portanto as vibrações têm menor amplitude e oferecem menos estresse às ligações químicas. Porém, quando em condições de altas temperaturas, essas vibrações ocorrem de forma mais intensa forçando as ligações e vencendo-as. Dependendo do material e da temperatura, poderão ocorrer transições de fase e até a decomposição total.

A aplicação de altas pressões aproxima os átomos e moléculas do material obrigando-os a se reorientarem para vencer os obstáculos estéricos e facilitar o empacotamento mais compacto ou provoca amorfização. Isso pode alterar o padrão de ligações e induz transições de fase dando origem a novas estruturas cristalinas com propriedades químicas e físicas incomuns. É capaz de induzir mudanças conformacionais, transformações estruturais, quebra de ligações de hidrogênio, desordem de prótons, dentre outras alterações. Ou seja, relevante e insubstituível para a exploração de fases não acessíveis em outras condições. Além disso, técnicas de sintetização usando altas pressões são comuns para produzir materiais funcionais com propriedades físicas ou químicas desejáveis para a produção de compostos farmacêuticos, por exemplo [83–85].

É bastante comum a busca de transições de fase em experimentos envolvendo materiais submetidos a condições extremas de temperatura e pressão. Porém, além das sínteses de materiais com propriedades especiais, há também experimentos que objetivam verificar a estabilidade, facilitar o entendimento de processos vitais, estudar o comportamento de ligações químicas, entendimento de aspectos do interior da Terra (tais como composição, dinâmica e formação) e de corpos celestes e induzir efeitos nas alterações interatômicas[3, 86, 87].

## **2.7 Análises térmicas**

É natural que os materiais sofram alterações em suas taxas de transferência de calor quando submetidos à variação de temperatura e até sofram perda de massa quando sujeitos a altas temperaturas. Cada material tem suas próprias características mas é possível que elementos de um mesmo grupo de materiais tenham propriedades semelhantes e isso pode ser devido à semelhança de estruturas e grupos funcionais. Caso uma substância não apresente eventos térmicos em certo intervalo de temperatura é possível afirmar que é estável no dado intervalo e



quando apresenta mudanças pode-se confirmar-las através de técnicas de difração de raios X ou espectroscopia Raman, por exemplo.

Quando um material não está sofrendo mudança de fase tem acréscimo (decréscimo) de temperatura proporcional à quantidade de calor recebida (cedida). Já quando está sofrendo alguma mudança de fase não tem variação de temperatura e a quantidade de calor recebida ou cedida converte-se, puramente, em mudança de fase. Diminuindo-se a temperatura, a matéria tende a estados condensados com a maior aproximação de seus constituintes e, na situação contrária, tende a estados mais dilatados e, por fim, se decompõe. A ocorrência desses fenômenos é dependente de cada material e das condições de temperatura e pressão a que estão submetidos.

As principais técnicas de análises térmicas são a Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) e têm o objetivo de analisar alguma propriedade física de uma substância em função da temperatura enquanto submetida a um programa controlado de temperatura. Segundo Giolito [88], essas técnicas tiveram evolução lenta, no entanto, os fundamentos teóricos da Termodinâmica Clássica já eram solidamente estabelecidos desde o fim do século XIX. Somente a partir da segunda metade do século XX é que o desenvolvimento das técnicas termoanalíticas acelerou.

Os trabalhos iniciais com as técnicas analíticas foram realizados através de instrumentos rudimentares idealizados e construídos pelo pesquisadores. O crescimento da instrumentação analítica acentuou-se em virtude dos avanços da ciência e da tecnologia que permitiram o aperfeiçoamento dos instrumentos e da aplicação das análises termoanalíticas em diversos setores científicos, tecnológicos e de produção industrial [88].

A TG consiste em analisar o comportamento da massa enquanto a substância está submetida a um programa controlado de temperatura, possibilitando determinar a temperatura em que a amostra começa a se decompor e o andamento de reações de desidratação e oxidação decomposição, por exemplo. Foi utilizada inicialmente por P. Tuschot, no início do século XX para estudar as curvas de decomposição térmica de piritas. A DTA é uma técnica que consiste em medir a diferença entre a temperatura de um material de referência e da amostra enquanto ambos são submetidos ao mesmo programa de temperatura sendo aquecidos ou resfriados. Já a DSC é semelhante à DTA, mas mede-se a diferença de energia fornecida ao material de referência e à amostra [88].

## 2.8 Cristal de ácido maleico

### 2.8.1 Estudos prévios

As propriedades dos ácidos dicarboxílicos têm sido investigadas desde o início do último século e sempre têm despertado o interesse de pesquisadores de diferentes ramos da ciência pelo comportamento de suas ligações químicas, especialmente as de hidrogênio, e a relevância de outras características destes materiais e seus compostos. Neste capítulo, serão descritos os principais estudos já realizados com o cristal de ácido maleico no âmbito da estrutura cristalina, ligações químicas, formação de complexos com materiais orgânicos e inorgânicos, aplicações com diversas finalidades, dentre outros aspectos reportados na literatura.

O ácido maleico é um material orgânico que desperta interesse em sua química estrutural ou em substâncias correlatas por apresentar ligações de hidrogênio curtas, mas altamente tensas. As primeiras investigações [89], em 1952, davam conta de uma suposta bifurcação em ligações de hidrogênio. Ou seja, um átomo de hidrogênio seria compartilhado entre três oxigênios de tal forma que o cristal apresentaria moléculas vizinhas ligadas entre si através de ligações de hidrogênio ( 2,75 Å de comprimento) formando linhas e essas linhas também ligadas entre si através de ligações de hidrogênio (2,98 Å de comprimento) resultando em um sistema de ligações de hidrogênio bifurcado com as ligações de hidrogênio curtas. Já as camadas conectadas apenas por interações de Van der Waals. As ligações de hidrogênio em questão são curtas. Mas em 1968 (Donohue[90], 1968 apud James e Williams[91], 1974), após reinterpretar a estrutura concluiu que o hidrogênio em questão era compartilhado apenas por dois átomos de oxigênio e que as ligações entre linhas eram do tipo interações de Van der Waals [91].

A posição de um átomo de hidrogênio central, uma espécie de simetria na ligação de hidrogênio, em ácido maleico e substâncias relacionadas foi objeto de estudo por anos pois é uma situação extremamente rara. Em 1953, Cardwell *et al.* [92] já havia estudado o ânion maleato ácido por meio de espectroscopia no infravermelho. Neste caso, havia a ausência de um dos átomos de hidrogênio em um dos grupos carboxilas para garantir a simetria da ligação entre os dois grupos funcionais da mesma molécula, tratando-se de uma ligação intermolecular. A análise completa envolveu o espectro infravermelho do ácido maleico, hidrogeno maleato de potássio anidro e derivados deuterados e descobriram que a estrutura mais simétrica é do ânion maleato de hidrogênio do que a do ácido.

Em 1961 foram realizados experimentos de raios X para determinar a estrutura,

comprimentos das ligações e verificar a natureza das ligações de íon maleato de hidrogênio e maleato de hidrogênio de potássio. Não tiraram conclusões definitivas sobre a natureza das ligações mas obtivera resultados sobre a distribuição eletrônica do maleato de hidrogênio de potássio consistentes com um modelo de hidrogênio centrado e determinaram o comprimento das ligações e ângulos do íon maleato de hidrogênio tenso[93,94].

Estudos da estrutura do cloromaleato de hidrogênio de potássio, também substância derivada do ácido maleico, foram realizados através de difração de nêutrons tridimensional e, efetivamente, confirmaram a existência de um átomo de hidrogênio centrado na ligação  $O \cdots H \cdots O$  no ânion quase plano com estrutura de anel [95]. E em 1970 foram realizados estudos de orbital molecular para calcular a energia das ligações de hidrogênio em termos da distância em ligações de hidrogênio simétricas em íons de maleato [96]. No entanto essa simetria na ligação de hidrogênio não ocorre no maleato dissódico hidratado [97] e no maleato de dl-bromfeniramina [98].

Em 1974, James e Williams [91] refizeram experimentos de difração de raios X no cristal de ácido maleico e observaram as duas ligações referentes aos hidrogênios dos dois grupos carboxílico, um formando uma ligação intramolecular de comprimento 2,502 Å e outra ligação intermolecular de comprimento 2,643 Å não-bifurcada e assimétrica de acordo com os estudos de (Hechtfisher, Steigemann e Hoppe[99], 1970 apud James e Williams[91], 1974). Além disso, a distância entre oxigênios não é particularmente curta como ocorre em ligações correspondentes nas formas monoaniônicas de ácido maleico.

Os primeiros estudos espectroscópicos realizados em ácidos dicarboxílicos são relatados por Corish [100] e ocorreram a partir do final da década de 1940 em ácidos dicarboxílicos saturados (ver Anexo A), tais como o succínico, glutárico e adípico. Portanto, não contemplou o ácido maleico, que é insaturado. Tais estudos analisaram espectros no infravermelho dos ácidos na forma de cristais e fundidos e verificaram diferenças que foram atribuídas à quebra da associação normal e perda da configuração planar.

A aplicação de pressão foi realizada no estudo espectroscópico no infravermelho de ácidos dicarboxílicos em 1975 [101]. Dentre os materiais estudados, o ácido maleico e ácido maleico deuterado ( $DOOCCH=CHCOOD$ ) foram submetidos a pressões de 0 até 40 *kbar* (4 GPa) com o objetivo de analisar a influência da pressão no espectro infravermelho, especificamente nas ligações de hidrogênio, que são presentes em uma faixa de forças de muito fracas a muito fortes. Especificamente no cristal de ácido maleico foi observado o deslocamento

de bandas atribuídas ao dobramento das ligações no grupo O—H ··· O com o aumento da pressão. Três bandas ausentes no ácido maleico surgem no ácido maleico deuterado: uma é atribuída ao dobramento fora do plano, as outras duas são atribuídas ao dobramento dentro do plano e nenhuma referente a vibração do tipo estiramento de O—H ··· O devido a uma limitação experimental. As bandas identificadas tiveram aumentos significativos de frequência em função do aumento da pressão, portanto, os autores afirmam que o efeito da compressão aumenta as forças de repulsão entre as moléculas vizinhas e entre átomos e grupos dentro de uma única molécula, conseqüentemente, altera a frequência de dobramento das ligações de hidrogênio. O aumento da frequência é a consequência mais comum, no entanto, com base nos espectros dos outros ácidos dicarboxílicos estudados, percebeu-se que as vibrações do tipo estiramento de O—H ··· O sofreram deslocamentos para menores frequências.

Em 1962, Mirone *et al.* [102] realizaram estudos no ácido maleico sólido, líquido e gasoso usando espectroscopia no infravermelho e Raman no líquido e atribuíram a maioria dos modos fundamentais com base na taxa de despolarização e no contorno da banda na fase gasosa. A maioria dessas atribuições foram confirmadas por Di Lauro [103] *et al.* em 1968. Rogstad *et al.* [104], em 1974, reexaminou os espectros infravermelho para a molécula de ácido maleico deuterada. Estudos de espectroscopia Raman polarizada foram realizadas por Ishibashi *et al.* [105] em 1982 para verificar o comportamento das bandas em diferentes polarizações.

Em 1992, através de espectroscopia no infravermelho e ultravioleta no cristal de ácido maleico foi estudado a dissociação. Observou-se que os grupos carboxílicos formam ligações de hidrogênio intermoleculares entre os quatro grupos carboxílicos equivalentes que ressoam entre si. A dissociação é devido ao efeito da ligação de hidrogênio e da interação eletrostática simples [106].

Mais de um século desde as primeiras análises da estrutura cristalina do cristal de ácido maleico e diversas aplicações Day *et al.* [107] relatam a descoberta de um segundo polimorfo em 2006, denominado pelos autores de forma II e que difere do já conhecido pelo arranjo das camadas de moléculas. O cristal foi obtido em laboratório durante experimentos de cristalização de cocristais de moléculas farmacêuticas e teve sua estrutura resolvida com difração de raios X. Além disso, foram realizados estudos computacionais para se entender o surgimento do polimorfo e de outras possíveis formas cristalinas que possam surgir no futuro.

Oswald *et al.* [85], em 2009, realizaram experimentos de difração de raios X em altas pressões com alguns materiais, dentre eles o ácido maleico. Observaram que o ácido maleico,

forma I, não transita para a forma II [107] até 4,2 GPa. No entanto, com a compressão, sofre uma contração 12% no volume da célula de pressão até o referido valor de pressão. A diminuição na célula unitária ocorre de forma mais acentuada ao longo do eixo  $a$ , direção paralela às cadeias ligadas com ligações de hidrogênio dentro das camadas. Chegaram à conclusão de que o padrão de empilhamento representa uma significativa barreira para que ocorra a transição.

Em 2020, os ácidos láctico, maleico, succínico e cítrico foram estudados por Francisco Colmenero [4] através de métodos de primeiros princípios de estado sólido baseados em DFT. Foram estudadas propriedades elásticas, fenômenos da compressibilidade linear negativa e transições de fase induzidas por pressão dos cristais sob variação de pressão isotrópica e anisotrópica até 11 GPa. O ácido maleico apresentou compressão efeitos de compressibilidade negativa sob pressão isotrópica por volta de 1,1 GPa e sob pressão anisotrópica em 0,1 GPa mas não foi observada nenhuma transição de fase induzida por pressão. Segundo o autor, efeitos de compressibilidade negativa são extremamente anômalos mas parece ser uma norma dos ácidos orgânicos no estado sólido e podem estar associadas ao início de transições de fase induzidas por pressão ou rearranjos estruturais súbitos.

### 2.8.2 Estrutura cristalina do ácido maleico

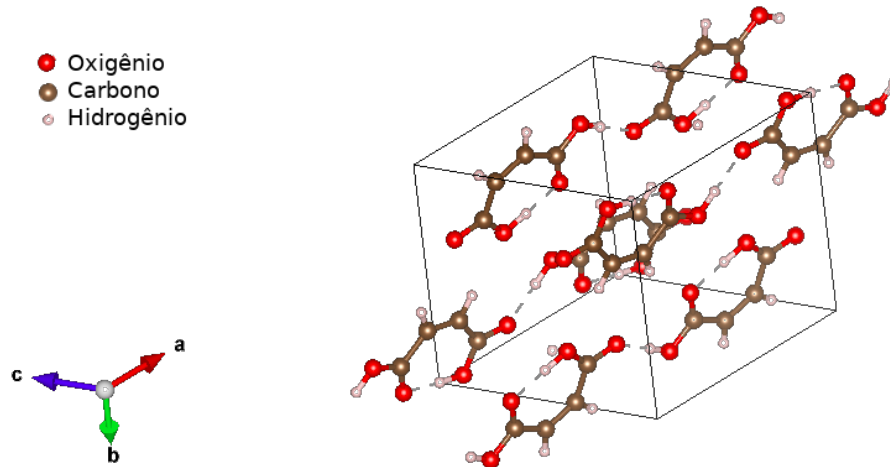
Após os estudos da estrutura cristalina do ácido maleico, foi determinado que o cristal tem estrutura monoclinica, grupo espacial  $P2_1/c$  e parâmetros de rede  $a = 7,473 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,09 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,627 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123,59^\circ$  e quatro moléculas por célula unitária, como mostra a Figura 6 [89, 91]. Os estudos realizados neste cristal buscam desvendar a estrutura cristalina e, sobretudo, entender a dinâmica das duas ligações de hidrogênio curtas em diversas situações. Uma ligação é intramolecular e outra é intermolecular.

### 2.8.3 Modos normais de vibração

Uma molécula não-linear (linear) possui  $3N - 6$  ( $3N - 5$ ) graus de liberdade para vibrar e isso corresponde aos *modos normais de vibração* onde  $N$  é número de átomos que compõem a molécula. Um modo normal de vibração ocorre quando todos os átomos vibram na mesma frequência e passam pelo ponto de equilíbrio simultaneamente e não há qualquer movimento de translação ou rotação do centro de gravidade mesmo que a amplitude, intensidade e direção do movimento dos átomos individuais sejam diferentes [74].

No caso do ácido maleico a fórmula molecular é dada por  $C_4H_4O_4$  e cada célula

Figura 6 – Célula unitária do ácido maleico.



Fonte: Produzida pelo autor baseada na estrutura disponível no *Cambridge Crystallographic Data Centre*[60].

unitária do cristal possui 4 unidades assimétricas, ou seja,  $Z = 4$ , portanto  $N = 48$ . Portanto, há 138 modos normais de vibração no cristal de ácido maleico.

Usando teoria de grupos é possível chegar no mesmo resultado e ainda distinguir os modos que são ativos no Raman e no infravermelho. O cristal tem estrutura monoclinica e grupo espacial  $P2_1/c$ . Com o auxílio da tabela de caracteres para o grupo pontual  $C_{2h}$  (Tabela 2) e da representação matricial para as operações de simetria são determinados os caracteres redutíveis. Para a operação identidade  $E$  é  $\chi_r(E) = 36$  e os demais são iguais a 0, pois, para cada elemento, Tabela 2, há dois pares de caracteres irreduzíveis simétricos: 1 e -1.

Tabela 2 – Tabela de caracteres 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	$x, y$

O grupo tem ordem  $h$  e número de famílias de simetrias iguais a 4. Para determinar 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:

$$a_m = \frac{1}{h} \sum n_c \chi_r \chi_i, \quad (2.17)$$

onde  $n_c$  é o número de operações de simetria na classe e todos são iguais a 1. Assim, aplicando a Equação 2.17 para as quatro famílias de simetrias ( $A_g$ ,  $B_g$ ,  $A_u$  e  $B_u$ ), obtém-se para a translação,

rotação e vibração da molécula:

$$\Gamma(T, R, V) = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u. \quad (2.18)$$

E para a célula unitária, que tem quatro moléculas:

$$\Gamma(T, R, V) = 36A_g + 36B_g + 36A_u + 36B_u. \quad (2.19)$$

Ainda com o auxílio da Tabela 2 pode-se identificar os modos que são devido a vibrações e que são ativos no Raman e no infravermelho. Assim, é possível observar que há  $A_g + 2B_g$  devido à rotação e  $A_u + 2B_u$  devido à translação. Portanto, os modos vibracionais são:

$$\Gamma(V) = 34A_g + 35B_g + 34A_u + 35B_u. \quad (2.20)$$

Os modos do tipo  $g$  são ativos apenas no Raman e os modos do tipo  $u$  são ativos apenas no infravermelho, portanto, os modos ativos no Raman são:

$$\Gamma_{Raman} = 34A_g + 35B_g. \quad (2.21)$$

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo trata-se das técnicas e equipamentos utilizados para realizar os experimentos e cálculos computacionais: cristalização, experimentos de difração de raios X, medidas termoanalíticas, métodos computacionais, espectroscopia Raman ambiente, baixas temperaturas e altas pressões.

#### 3.1 Cristalização

A cristalização foi realizada no Laboratório de Crescimento de Cristais do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando um reagente comercial do fabricante Sigma-Aldrich® com pureza superior a 99%. Os cristais de ácido maleico foram obtidos através de uma solução com água destilada pelo método da evaporação lenta do solvente. A cristalização seguiu como já havia sido experimentado e descrito na literatura [24]. A solução preparada para cristalização tinha concentração de 60g/100ml e quantidade de 40 ml.

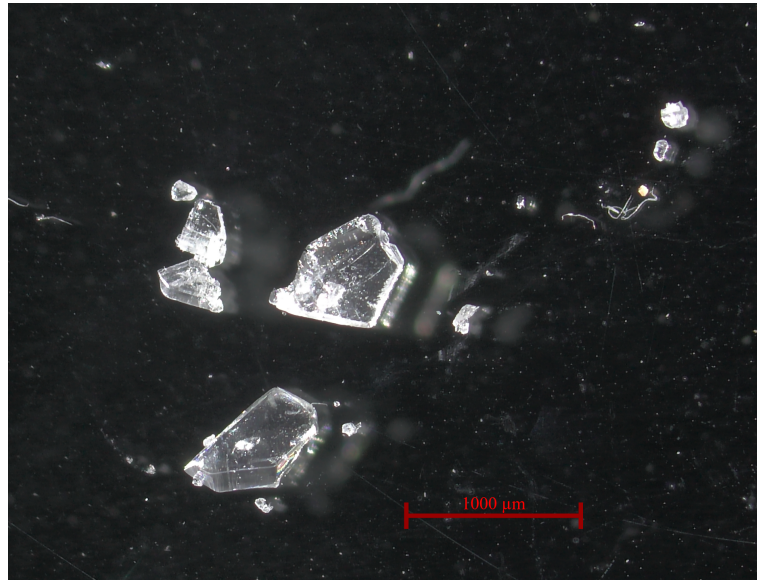
A solução foi agitada por 1h e 40 min com um agitador magnético dentro de bquer sob temperatura de 40 °C. Em seguida, o pH foi medido e resultou entre 0 e 1. A solução foi dividida em dois béqueres, que foram cobertos com plástico filme com alguns furos pequenos. Um bquer foi mantido no refrigerador e outro na temperatura ambiente a fim de recorrer a duas possibilidades para a cristalização. Em um períodos de, aproximadamente 2 meses, a água do bquer da temperatura ambiente já havia evaporado completamente, os cristais apresentavam-se pequenos, transparentes e com formatos irregulares (Figura 7). Já o bquer do refrigerador ainda apresentava um pouco de líquido após quatro meses, mas foram colhidos e enxutos para demais experimentos e apresentavam as mesmas características.

#### 3.2 Confirmação da estrutura com difração de raios X no pó

Os cristais tiveram a confirmação da estrutura através de experimentos de difração de raios X do pó e monocristais em temperatura ambiente realizados no Departamento de Física da UFC. Os experimentos realizados no pó foram realizados no Laboratório de Expectroscopia Vibracional utilizando um difratômetro Bruker D8 ADVANCE (Figura 8a). Já os experimentos no monocristal foram realizados no Laboratório de Cristalografia Estrutural (LabCrEs) utilizando um difratômetro Bruker-AXS D8 VENTURE (Figura 8b) equipado com um goniômetro Kappa, detector PHOTON II CPAD e fonte INCOATEC  $I\mu S$  3.0  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). A centralização



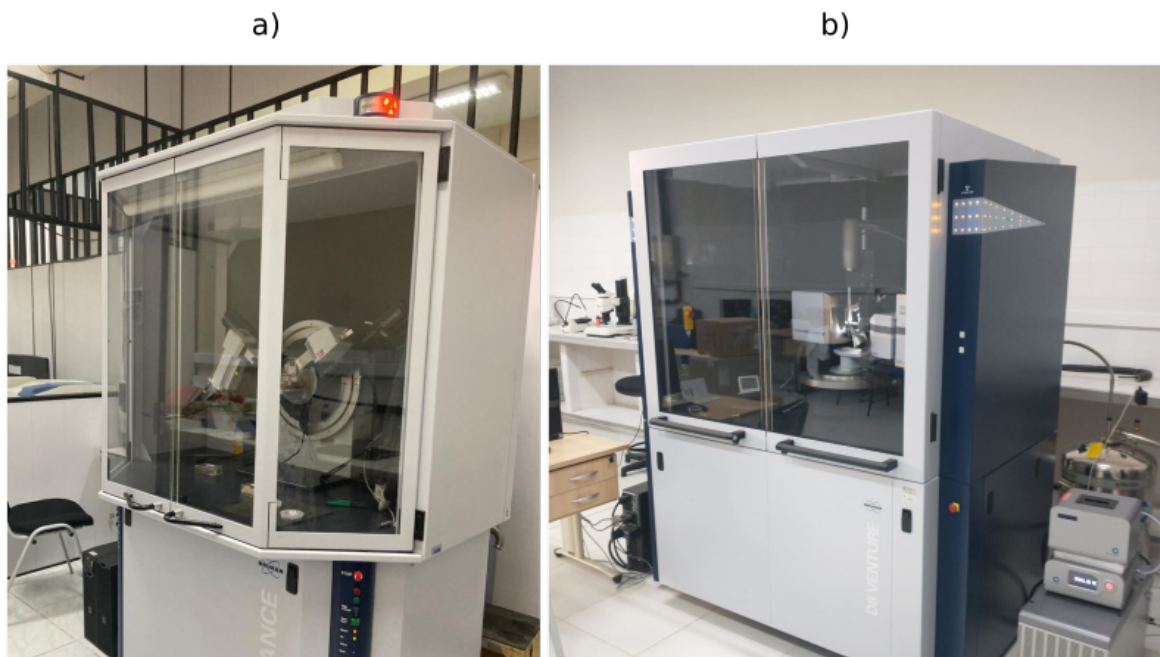
Figura 7 – Cristais de ácido maleico obtidos através do método da evaporação lenta.



Fonte: Produzida pelo autor.

dos cristais, coleta de dados e determinação da cela unitária foram realizados dentro do programa APEX 3 [108]. As estruturas cristalinas foram identificadas através de uma busca na *Cambridge Structural Database* [109].

Figura 8 – Difratoômetros Bruker a) D8 ADVANCE e b) D8 VENTURE.



Fonte: Produzida pelo autor.

Em seguida, os dados obtidos por difração do pó foram submetidos ao refinamento Rietveld no *software* Expo [110] para a confirmação da estrutura com base na literatura, para o

ácido maleico.

### 3.3 Difração de raios X no monocristal em baixas temperaturas

Foi realizado um experimento de Difração de raios X em um cristal em baixas temperaturas, de 100 a 300 K no LabCrEs no Departamento de Física da UFC. Os dados de difração de raios X de cristal único (varreduras de  $\phi$  e varreduras de  $\omega$  com deslocamentos  $k$  e  $\theta$ ) também foram coletados em um difratômetro de geometria  $k$  Bruker D8 Venture (Figura 8b) equipado com um detector Photon II CPAD e fonte de microfoco INCOATEC I $\mu$ S 3.0 CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). O tratamento dos dados foi realizado usando o *software* APEX 3 [108].

A centralização dos cristais, coleta de dados e determinação da cela unitária foram realizados dentro do programa APEX 3 [108].

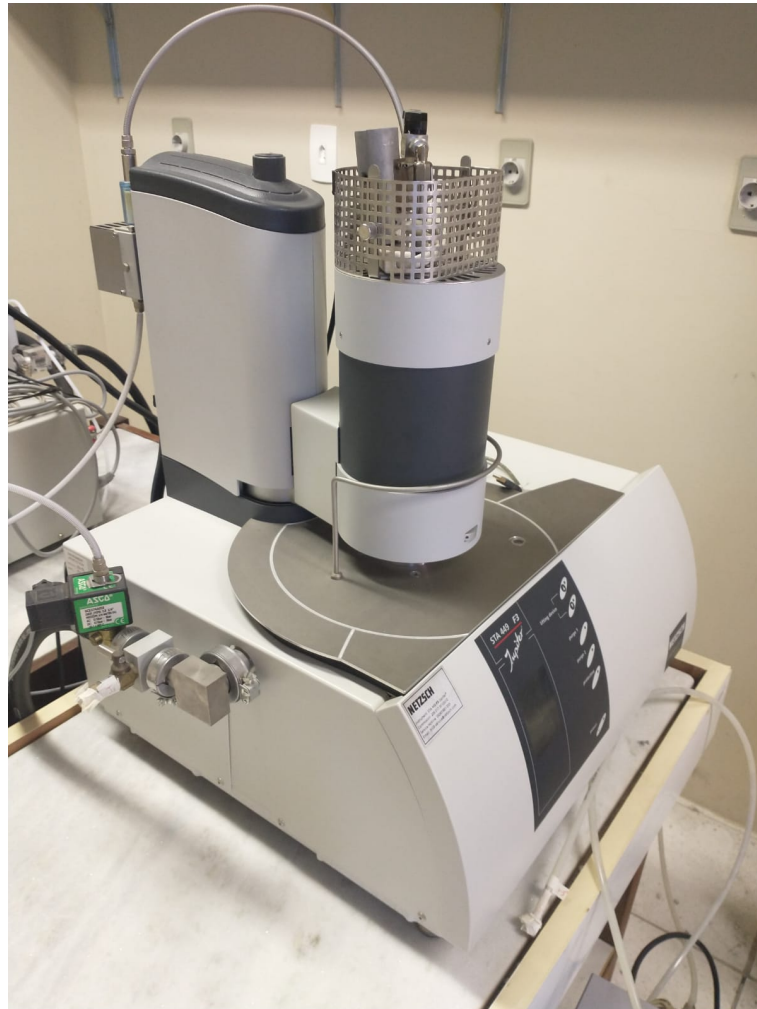
### 3.4 Análises térmicas

Os métodos termoanalíticos são largamente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos da decomposição térmica e medidas de mudanças ocorridas nas propriedades físicas da matéria, tais como massa em função da temperatura ou do tempo. A Termogravimetria é um processo no qual a amostra é decomposta com o calor. Já a Calorimetria Exploratória Diferencial é um método muito usado para determinar a cinética de transformações não isotérmicas[111].

A fim de verificar o comportamento dos cristais com a variação da temperatura foram realizados experimentos de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Física da UFC utilizando um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®(Figura 9) para as medidas de altas temperaturas e o NETZSCH DSC 200F3 Maia® Differential Scanning Calorimeter (Figura 10) acoplado a um dewer de nitrogênio líquido para experimentos de baixas temperaturas.

A amostra foi macerada e acomodada em um cadinho de alumínio, tampada com uma pequena perfuração para evitar gases no junto com o material analisado e pesada em uma balança analítica. Foi realizada uma medida de correção na mesma faixa de temperatura do experimento para evitar erros nos dados. Em baixas temperaturas foi realizado um experimento de DSC em dois regimes: resfriamento e aquecimento. Durante a medida, a amostra foi submetida ao resfriamento de 25 °C a -170 °C seguido de um aquecimento de -170 °C a 25 °C ambos com uma taxa de variação de temperatura de 5 °C por minuto. Já em altas temperaturas foram realizados

Figura 9 – Analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®.



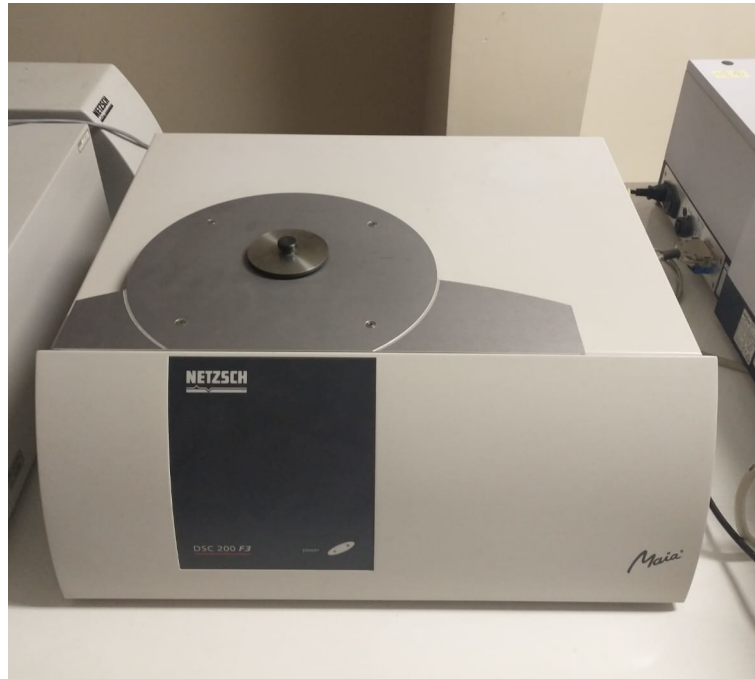
Fonte: Produzida pelo autor.

um experimento de DSC e outro de TG de forma simultânea de 30 a 300 °C com uma taxa de aquecimento igual a 5 °C por minuto. A preparação do amostra, medida de correção e o cadinho utilizado foram semelhantes aos de DSC em baixas temperaturas.

### 3.5 Métodos computacionais

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) através do *software* Gaussian 09 [112] em uma molécula isolada de ácido maleico. Utilizou-se o funcional híbrido B3LYP em conjunto com as bases 6-311++(d,p) em ambiente aquoso e fase gasosa. Após o término dos cálculos foi possível analisar as vibrações da molécula, classificar os modos vibracionais pela distribuição de energia potencial usando o *software* VEDA [113] considerando os modos com contribuição superior a 10% e calcular o

Figura 10 – Analisador térmico NETZSCH DSC 200F3 Maia® Differential Scanning Calorimeter.



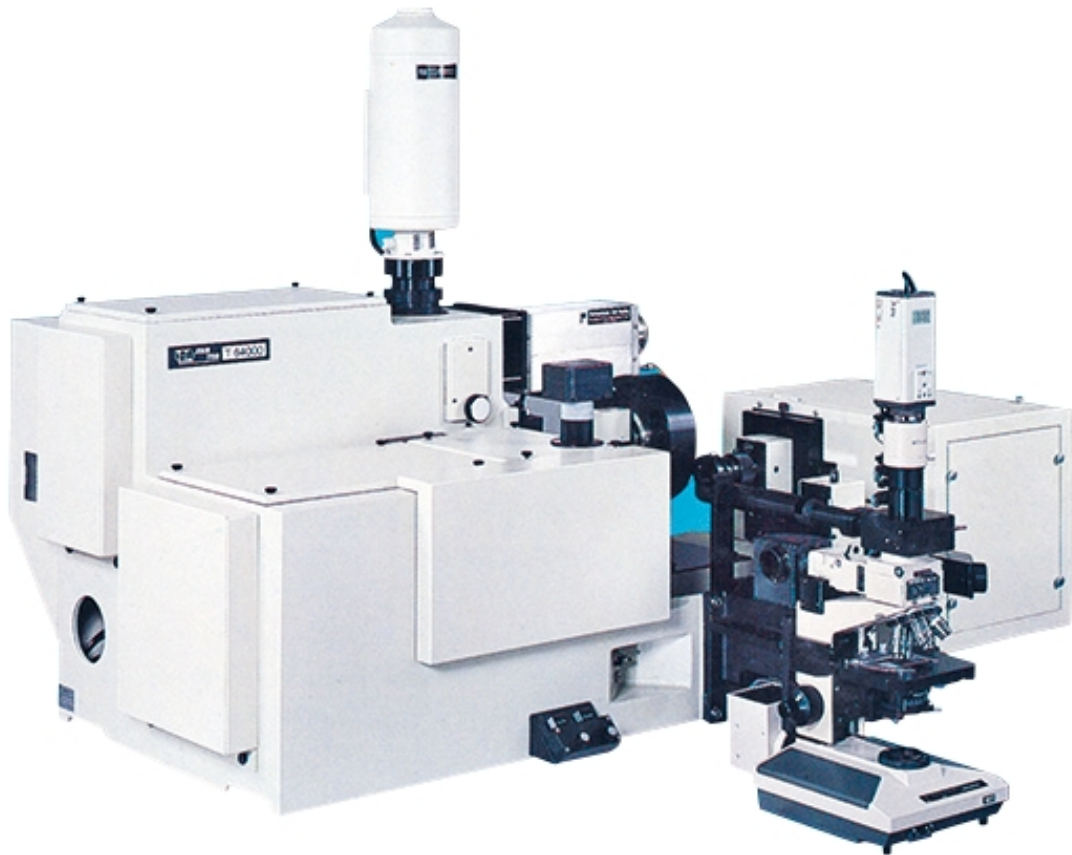
Fonte: Produzida pelo autor.

espectro vibracional para comparar com o espectro obtido experimentalmente e com a literatura. Além disso, o espectro teórico foi escalonado pelo método do desvio mínimo quadrático com o fator 0,9679 para a região acima de  $1800\text{ cm}^{-1}$  e 0,9762 para a região inferior a  $1800\text{ cm}^{-1}$  [114].

### 3.6 Espectroscopia Raman em condições ambiente

Os experimentos de espectroscopia Raman em condições ambiente foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC utilizando o espectrômetro triplo T64000 monocromador Horiba Jobin Yvon (Figura 11) usando um detector CCD (*Charge-Coupled-Device*) com resfriamento a nitrogênio líquido. A fonte de excitação foi um *laser* de argônio *Coherent 70c* com comprimento de onda igual a  $514,5\text{ nm}$ . O equipamento ainda tem um microscópio acoplado, *Olympus BX*, com câmera de vídeo para a visualização e ajuste do foco na amostra através de uma lente com distância focal igual a  $20,5\text{ mm}$ . Os espectros obtidos são visualizados através do *software LabSpec* [115] instalado em um computador conectado à CCD.

Figura 11 – Espectrômetro T64000 utilizado para obter os espectros Raman do cristal de ácido maleico.



Fonte: Site do fabricante.

### 3.7 Espectroscopia Raman em baixas temperaturas

O experimento de espectroscopia Raman em Baixas temperaturas também foi realizado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC utilizando o espectrômetro T6400 (Figura 11). Amostras de ácidos dicarboxílicos foram submetidas a experimentos de espectroscopia Raman em condições de baixas temperaturas para verificar mudanças nos espectros que possam sinalizar alterações nas estruturas dos materiais. Para alterar e controlar a temperatura das amostras de ácidos foram utilizados uma geladeira, criostato (também conhecido como dedo frio, Figura 12), bomba de vácuo e controlador de temperatura. Os experimentos foram realizados no intervalo de temperatura compreendido entre 300K e 12K e o intervalo de tempo necessário para o equilíbrio de temperatura do sistema entre uma coleta e outra de espectro foi de 10 minutos.

Em cada experimento um pequeno cristal é posicionado em uma pequena aste de cobre no interior do criostato que é resfriado e evacuado. Para a fixação do cristal é utilizado



Figura 12 – Criostato utilizado para o experimento de espectroscopia Raman no ácido maleico em baixas temperaturas.



Fonte: Produzida pelo autor.

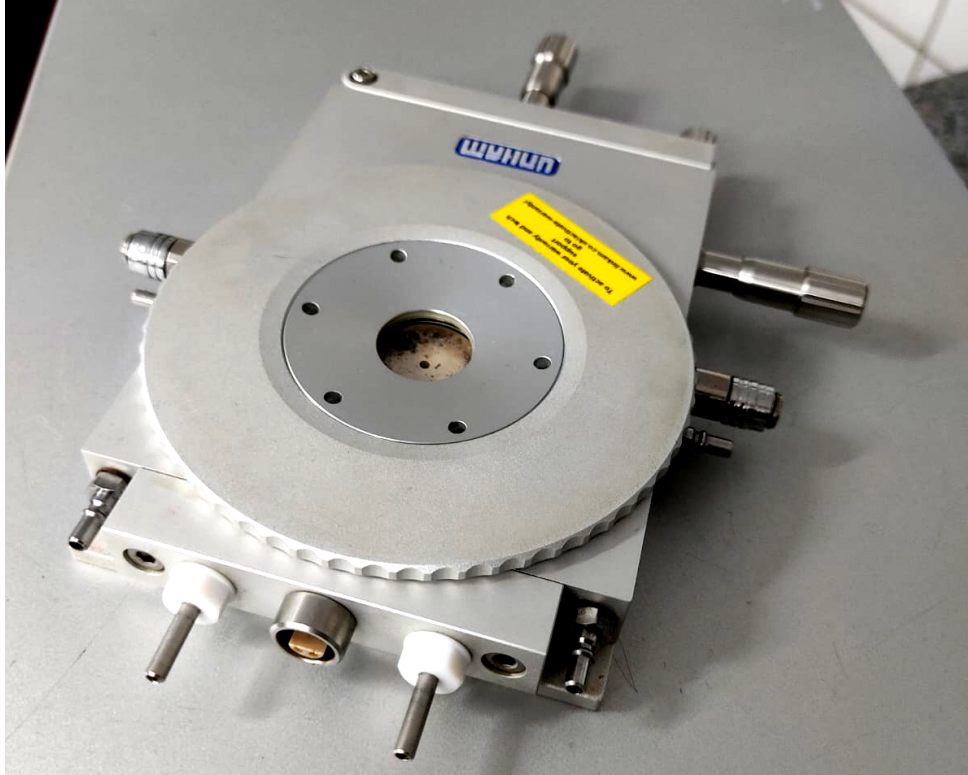
pasta térmica para facilitar a condução de calor entre o cobre e o cristal, no entanto, uma pequena porção do cristal fica sem pasta térmica embaixo para que o *laser* não atinja a pasta e se obtenha modos que não são do cristal.

### 3.8 Espectroscopia Raman em altas temperaturas

O experimento Raman em altas temperaturas foi realizado em um estágio térmico THMS600 da Linkam (Figura 13) que permite o aquecimento dos materiais na faixa de temperatura de 298 a 813 K. As medidas Raman com temperatura *in situ* foram feitas utilizando um espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution com fonte de 532 nm, focalizada na superfície da amostra com um microscópio Olympus e objetivo x50\_VIS\_LWD. Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrômetro Raman Horiba Scientific, no Laboratório de Física dos

Materiais (FISMAT) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). A primeira medida foi feita em 30°C e última em 130°C usando um passo de 10°C e tempo de estabilização de 10 minutos.

Figura 13 – Estágio térmico THMS600 da Linkam Scientific Instruments utilizado no experimento de espectroscopia Raman em altas temperaturas.



Fonte: Produzida pelo autor.

### 3.9 Espectroscopia Raman em altas pressões

O cristal de ácido maleico foi submetido à condições de altas pressões para a obtenção de espectros Raman. O experimento foi realizado no no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC. Foi utilizado o mesmo aparato que na condição ambiente em conjunto com instrumentos necessários para o aumento e controle da pressão hidrostática. Foi utilizado uma célula de pressão do tipo membrana, *Membrane Diamond Anvill Cell* (MDAC) (Figura 14, lado esquerdo), conectada a uma câmara para controle da pressão (Figura 14, lado direito) e esta, por sua vez, ligada a um cilindro contendo gás argônio.

A MDAC contém em seu interior duas bigornas de diamante idênticas, lapidadas em formato de cone com faces planas e idênticas com diâmetro de 375  $\mu\text{m}$  nas extremidades e dispostas com essas faces se aproximando da gaxeta na parte central, uma de cada lado quando a MDAC está fechada como é mostrado no esquema da Figura 15. A gaxeta, geralmente,

Figura 14 – À esquerda, a célula de pressão aberta e, à direita, câmara de pressão.



Fonte: Produzida pelo autor.

é construída em formato circular, em aço inoxidável e tem espessura em torno de  $200 \mu m$  previamente indentada na parte central e com um pequeno orifício, com diâmetro próximo de  $150 \mu m$ , no centro da indentação. realizados durante o doutorado

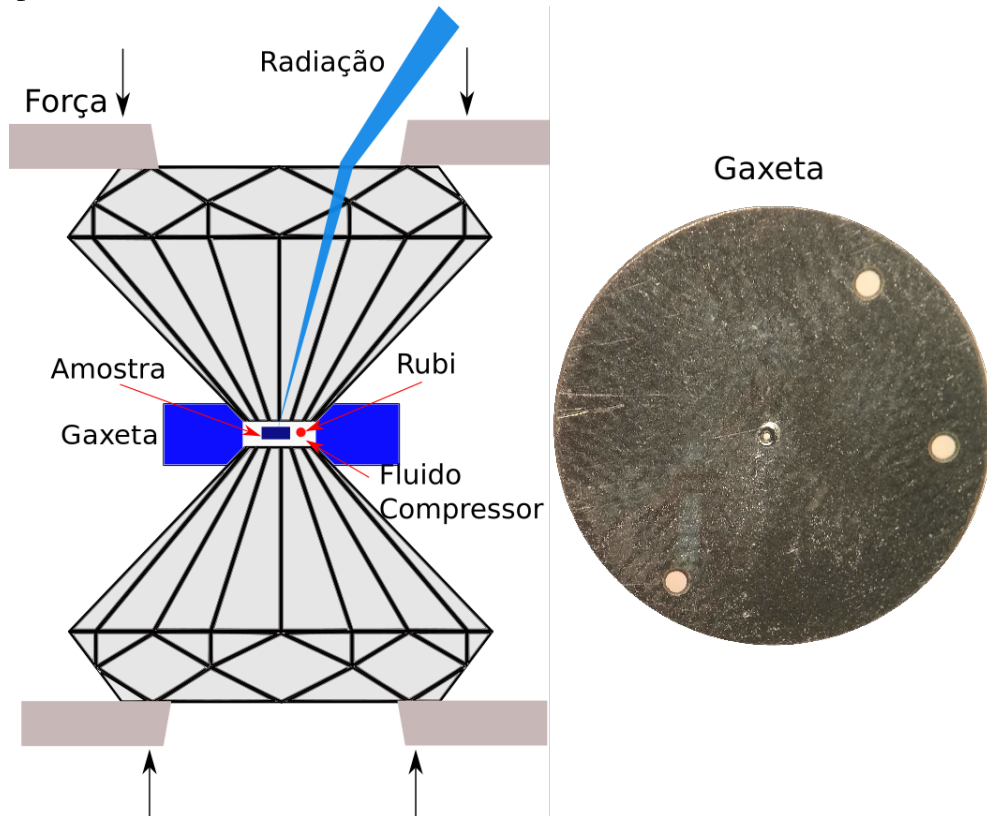
A amostra, um pequeno cristal, foi alocada no orifício da gaxeta junto com um pedaço de rubi ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ ) imersos em um fluido transmissor de pressão que pode ser gás ou líquido e, neste caso, foi utilizado o nujol, um óleo mineral. O rubi é usado para aferição da pressão através de sua luminescência e o óleo, para transmitir a pressão e favorecer que o meio seja hidrostático. Durante o experimento, quando a membrana é inflada pelo gás argônio, as bigornas pressionam a parte em que se encontra a amostra e, devido a área ser pequena, é possível alcançar valores de pressão superiores a uma dezena de gigapascals.

Na preparação do experimento, a célula de pressão é aberta dividindo-se em duas partes, cada uma com uma das bigornas de diamante. Em uma das partes é posicionada uma gaxeta de aço indentada e perfurada sobre a bigorna. A pressão foi aumentada gradativamente e com tempo de relaxação em torno de dez minutos entre uma medida e outra para garantir a estabilidade e hidrostarealizados durante o doutoradoticidade da pressão no interior da MDAC.

A aferição da pressão do sistema foi feita através do padrão de luminescência do rubi pois à medida que a pressão aumenta, os dois picos da luminescência são deslocados para maiores números de onda. Além disso, esses picos sofrem um alargamento característico quando o meio deixa de ser hidrostático. O padrão de luminescência se desloca para maiores números de onda de acordo com a calibração proposta no trabalho de Mao *et al.* [116], que é válida até 80



Figura 15 – Esquema do interior da célula de pressão célula de pressão à esquerda e foto da gaxeta à direita. No centro da gaxeta, encontra-se a indentação e o orifício em que é posicionada a amostra, o rubi e o fluido transmissor de pressão.



Fonte: Produzida pelo autor.

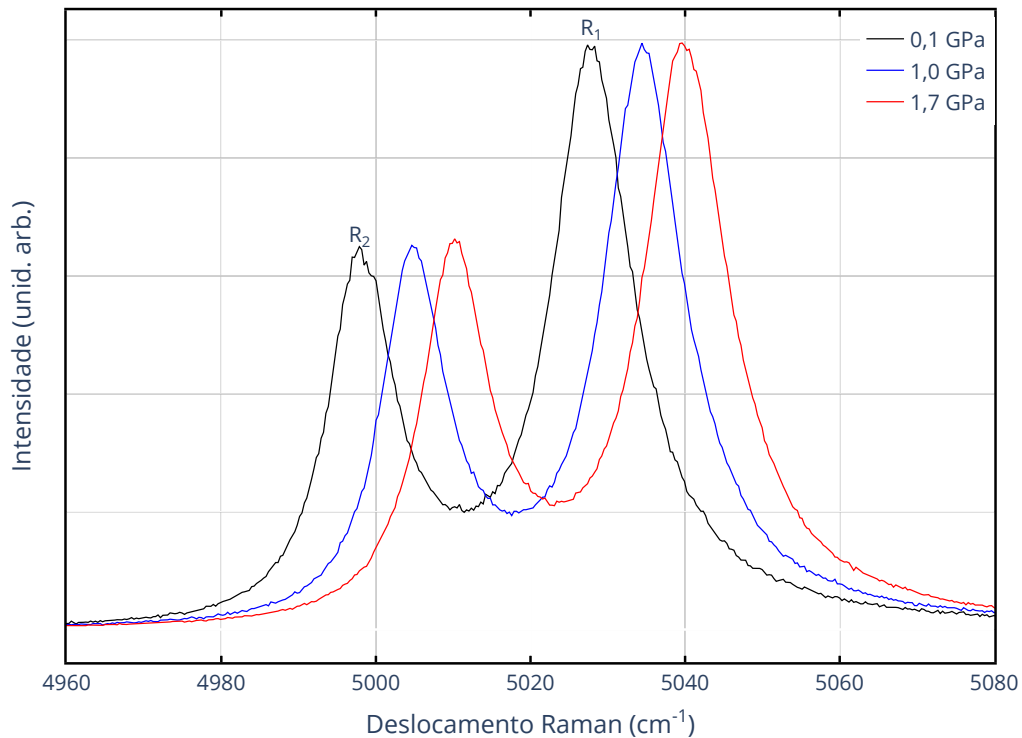
GPa:

$$P = \frac{A}{B} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right], \quad (3.1)$$

onde A e B são constantes iguais a 1904 e 7,665, respectivamente,  $\lambda_0 = 694,2 \text{ nm}$  é o comprimento de onda medido na pressão igual a 1 bar para o pico mais intenso do rubi, R1 (Figura 16),  $\Delta\lambda$  é o deslocamento do padrão de luminescência em função da pressão.

Entre uma medida e outra a pressão foi alterada de forma gradativa a fim de preservar o cristal de mudanças bruscas de pressão e causar algum efeito indesejável na estrutura. Quando atingida a pressão desejada, esperava-se um intervalo de 10 a 15 minutos para a estabilização no novo valor de pressão que era observado através do deslocamento das linhas luminescência do rubi.

Figura 16 – Deslocamento do padrão de luminescência do rubi, com o aumento da pressão, utilizado para aferir a pressão.



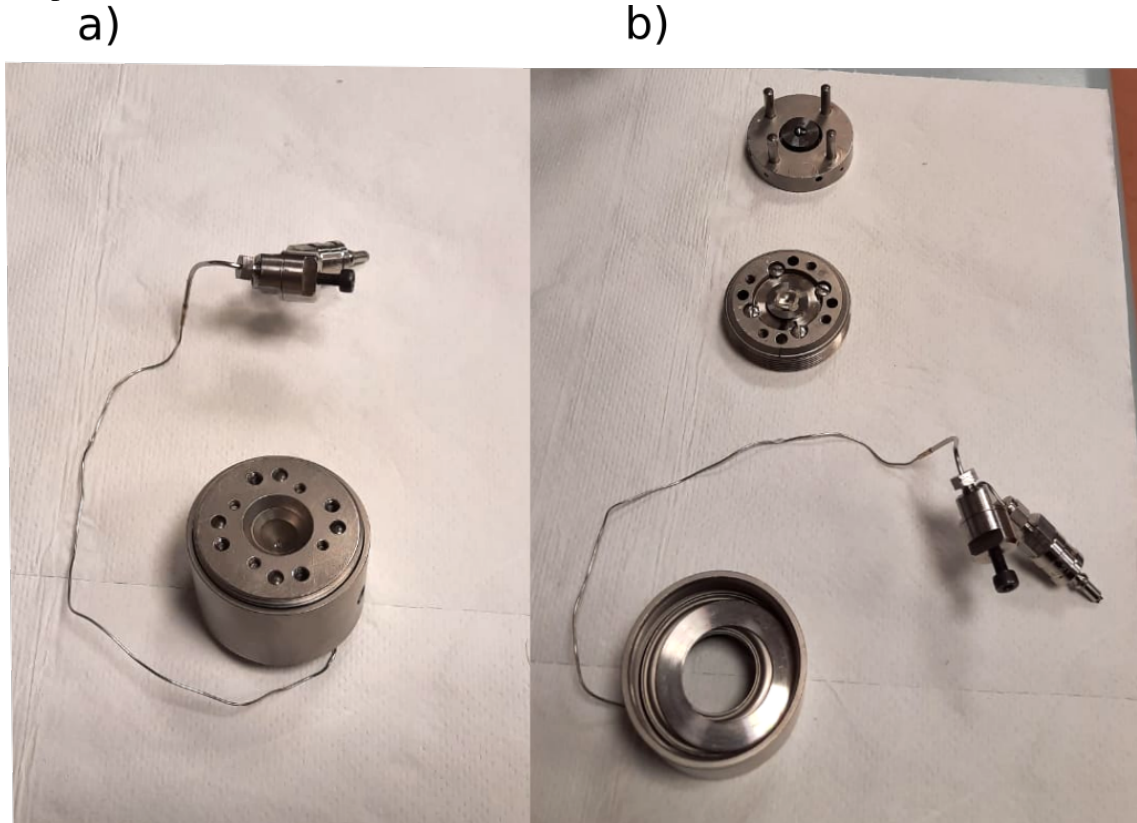
Fonte: Produzida pelo autor.

### 3.10 Difração de raios X no pó em altas pressões

Foi realizado um experimento de difração de raios X no pó policristalino de ácido maleico em altas pressões e condições ambiente no *Italian Synchrotron Radiation Facility (Elettra Sincrotrone Trieste)* usando a linha de *laser Xpress* (Figura 18). Utilizou-se uma célula de pressão do tipo MDAC em que as faces planas nas extremidades das bigornas de diamante têm  $500 \mu\text{m}$  de diâmetro, (Figura 17), o comprimento de onda da radiação incidente foi  $\lambda = 0,4957 \text{ \AA}$  e o diâmetro do feixe igual a  $80 \mu\text{m}$ . O padrão de difração foi coletado usando um detector PILATUS3 (DECTRIS) e DAPHNE\_7474 como fluido transmissor de pressão [117]. A aferição da pressão foi feita através do deslocamento das linhas de luminescência do rubi [118]. O intervalo de tempo entre uma coleta e outra de padrão de difração foi de 10 a 15 minutos após aplicação de pressão, tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio. As imagens do padrão de difração foram convertidas para perfis de difração em 1D usando o *software* Dioplas [119]. A partir dos resultados obtidos foi realizado o refinamento de Rietveld usando o *software*

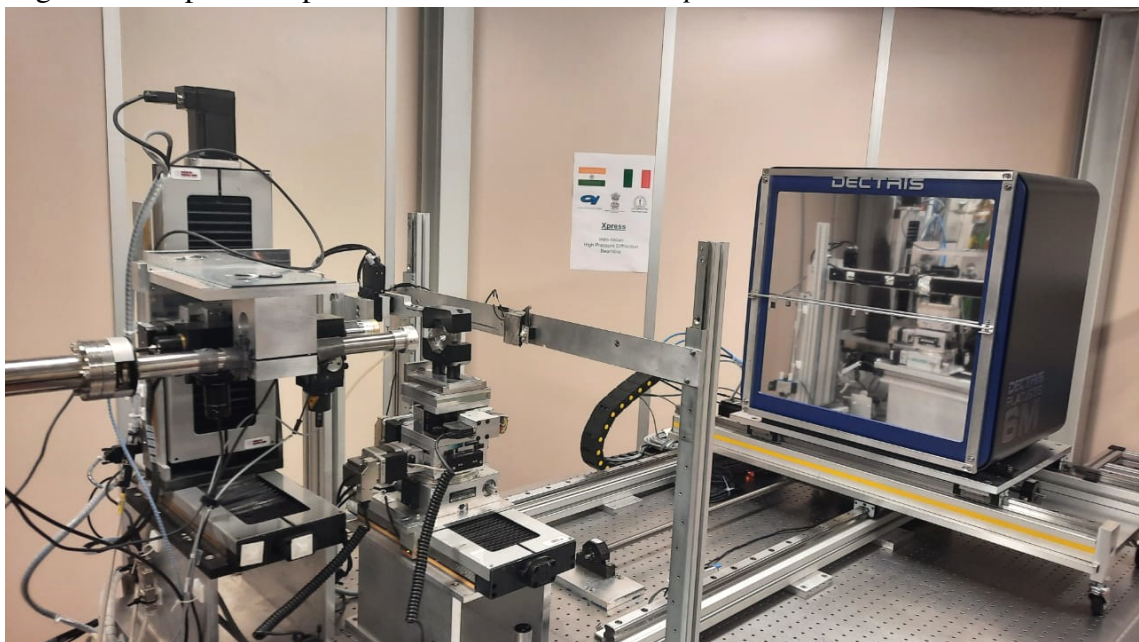
General Structure Analysis System II (GSAS-II) [120].

Figura 17 – Célula de pressão do tipo MDAC utilizada nas medidas de raios X em função da pressão. Em a) a célula está fechada e em b), aberta.



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 18 – Aparato experimental da linha de *laser Xpress*.



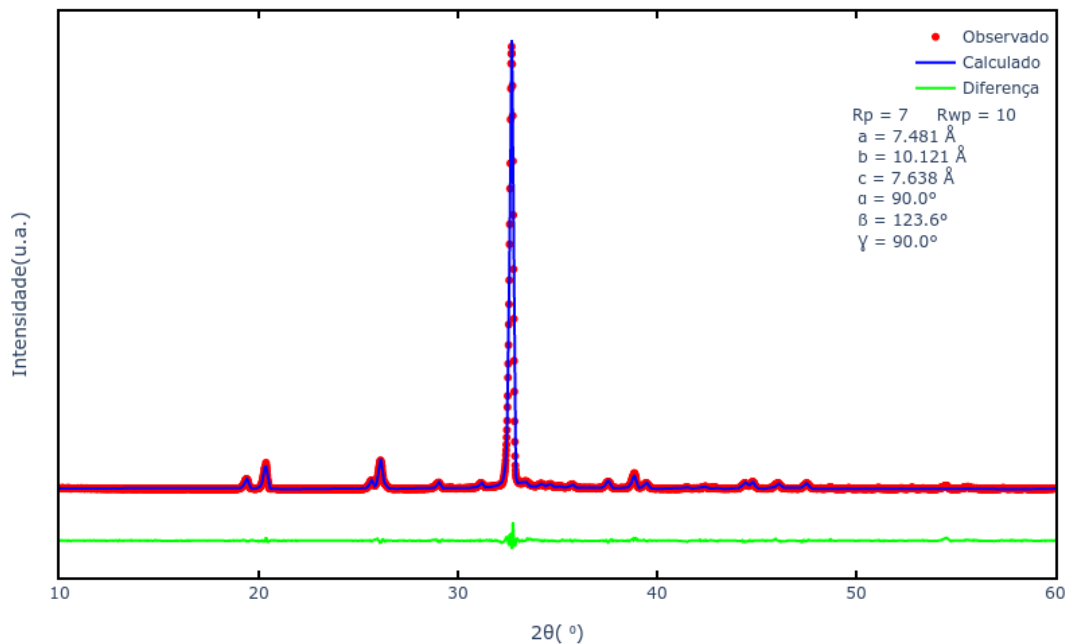
Fonte: Produzida pelo autor.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Confirmação da Estrutura Cristalina

Com o objetivo de verificar se os cristais obtidos eram mesmo do material desejado foram realizadas medidas de difração de raios X do pó policristalino de ácido maleico. Em seguida, foi realizado o refinamento de Rietveld usando o *software* Expo [110] e a estrutura cristalina foi confirmada de acordo com a literatura [89]. Na Figura 19 é possível observar que os padrões de difração - Calculado e Observado - correspondem à mesma estrutura cristalina da literatura mostrada Subseção 2.8.2. O comprimento e a característica de cada ligação química do ácido maleico estão listados na Tabela 3. Os comprimentos foram obtidos através do *software* Vesta [121].

Figura 19 – Gráfico do refinamento do ácido maleico.



Fonte: Produzida pelo autor.

Tabela 3 – Lista das ligações químicas do ácido maleico.

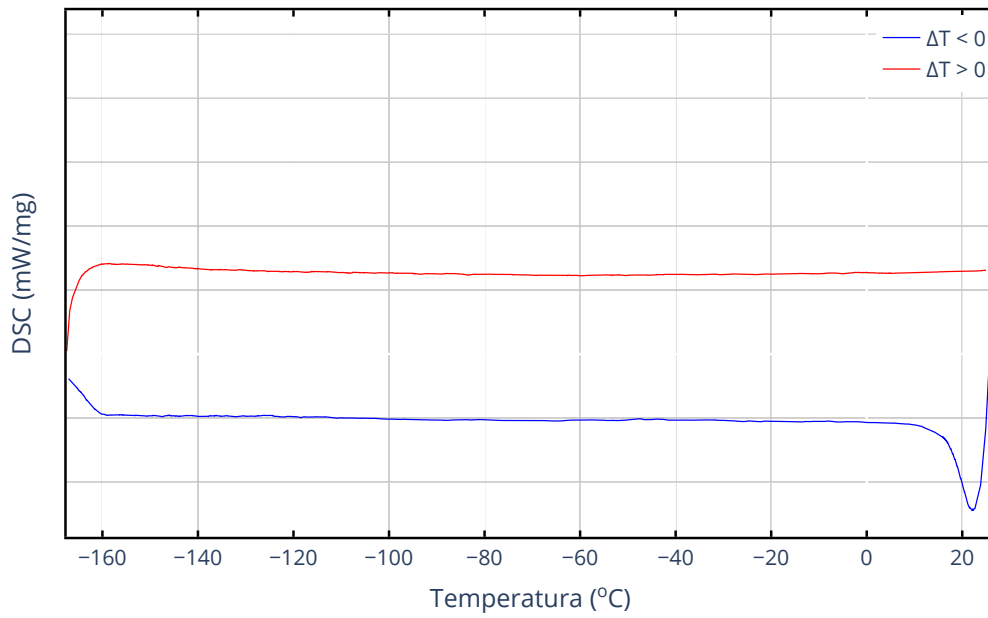
Ligações	Comprimento (Å)	Característica
C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	1,482(3)	ligação covalente
C <sub>2</sub> – C <sub>3</sub>	1,335(3)	ligação covalente
C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	1,487(3)	ligação covalente
C <sub>4</sub> – O <sub>42</sub>	1,224(3)	ligação covalente
C <sub>4</sub> – O <sub>41</sub>	1,308(2)	ligação covalente
C <sub>1</sub> – O <sub>11</sub>	1,308(2)	ligação covalente
C <sub>1</sub> – O <sub>12</sub>	1,2249(19)	ligação covalente
C <sub>2</sub> – H <sub>2</sub>	0,9504(14)	ligação covalente
C <sub>3</sub> – H <sub>3</sub>	0,9504(14)	ligação covalente
O <sub>11</sub> – H <sub>11</sub>	0,97(3)	ligação covalente
O <sub>41</sub> – H <sub>41</sub>	0,983(18)	ligação covalente
O <sub>41</sub> – O <sub>12</sub>	2,503(3)	ligação de hidrogênio intramolecular
O <sub>11</sub> – O <sub>42</sub>	2,637(2)	ligação de hidrogênio intermolecular
O <sub>11</sub> – O <sub>41</sub>	2,94(18)	ligação de hidrogênio entre cadeias

## 4.2 Análise Térmica

As análises termoanalíticas no ácido maleico foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento do material submetido à condições extremas de temperatura, em baixas e altas temperaturas. A Figura 20 mostra o resultado do experimento de DSC em baixas temperaturas, entre -160 °C e 20°C. Observa-se a estabilidade do material em toda a faixa de temperatura tanto no resfriamento (linha em azul) quanto no aquecimento (linha em vermelho). Portanto, não foi observado algum evento térmico que sinalize alguma transição de fase no material.

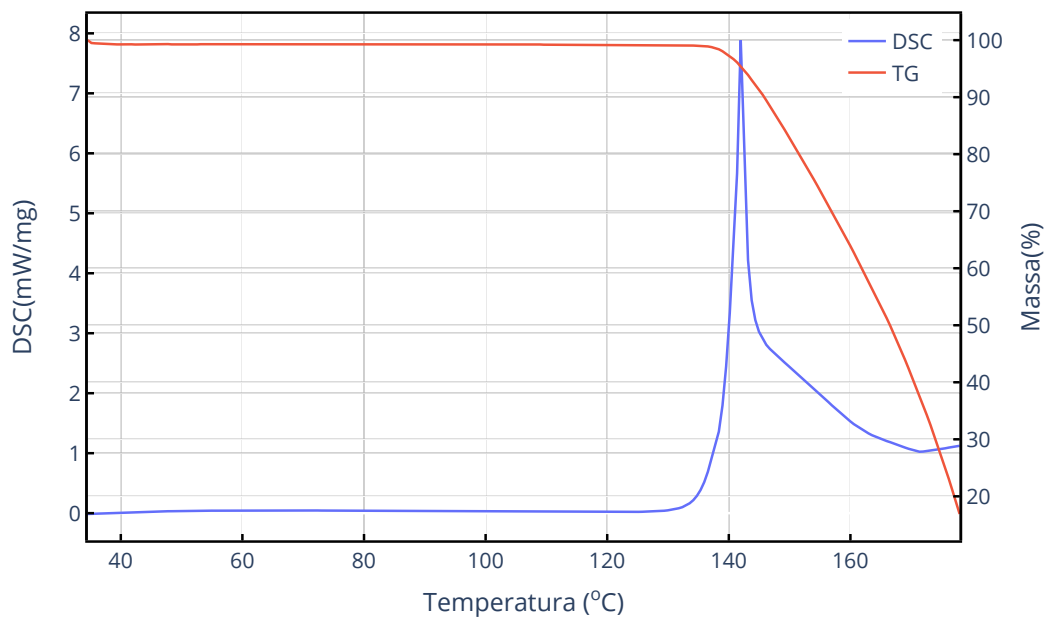
A Figura 21 mostra as curvas de DSC (linha em azul) e TG (linha em vermelho) para o ácido maleico em altas temperaturas que foram realizadas simultaneamente. A coleta de dados ocorreu entre 30 e 180°C com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Observa-se um processo exotérmico iniciado pouco abaixo de 140°C e finalizado próximo de 170°C. Este evento condiz com outro observado na curva de TG que é uma perda de massa acentuada na mesma faixa de temperatura com o aquecimento, o que indica uma decomposição integral da massa do material. Como o cristal não é hidratado, não há perda de água e consequente transição de fase no decorrer do experimento.

Figura 20 – Curva de DSC do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas em regime de resfriamento e aquecimento.



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 21 – Curvas de DSC e TG do cristal de ácido maleico em altas temperaturas.



Fonte: Produzida pelo autor.

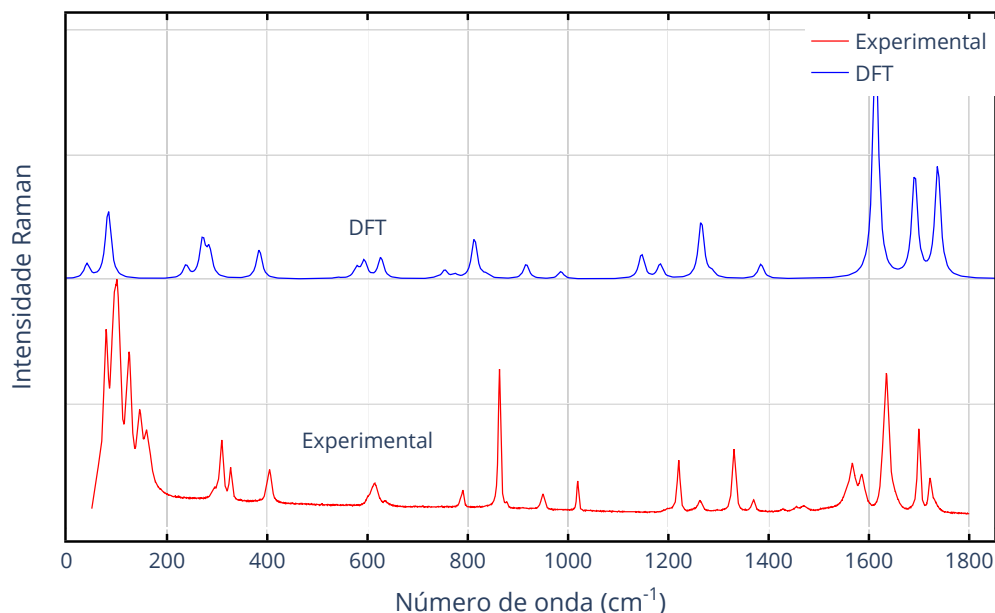
### 4.3 Espectroscopia Raman

#### 4.3.1 Classificação dos modos Raman e cálculos computacionais

Foram realizados experimentos de espectroscopia Raman em condições ambiente a fim de caracterizar os modos presentes nos espectros. A caracterização foi feita através da literatura e de cálculos computacionais baseados em DFT. As Figuras 22 e 23 mostram a comparação entre o espectro Raman obtido experimentalmente e o teórico calculado e escalonado. A Figura 24 mostra a molécula com os átomos assinados de acordo com o cálculo teórico. A Tabela 4 mostra a correspondência entre os modos Raman encontrados experimentalmente e os modos calculados usando DFT.

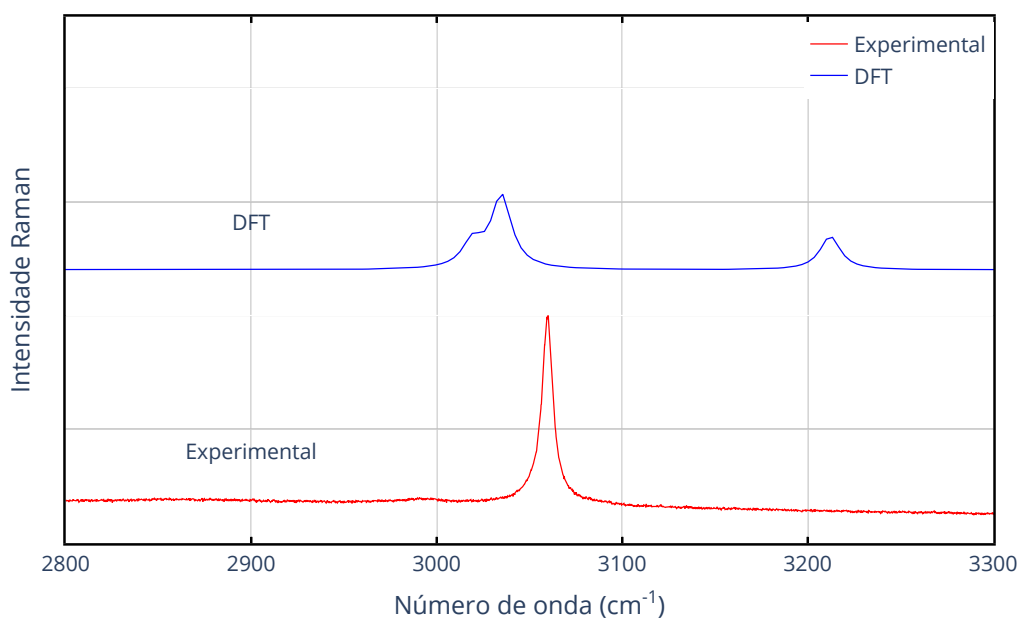
A região espectral entre  $1600$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$  apresenta razoável correspondência entre espectros teórico e experimental. Trata-se de uma região espectral que apresenta atividade vibracional do tipo estiramento CC e CO no cristal de ácido maleico [105], no ácido oxálico [3,62] – ácido pertencente ao mesmo grupo – e em alguns aminoácidos [122–124].

Figura 22 – Espectro Raman experimental *versus* DFT na região espectral  $50\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ .



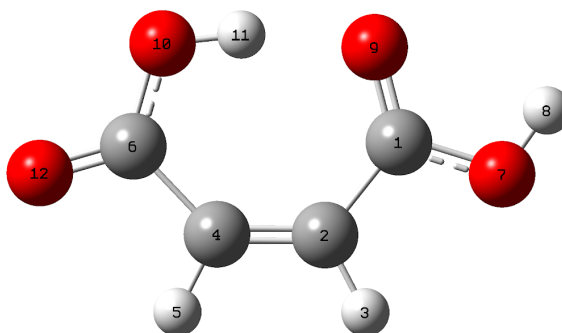
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 23 – Espectro Raman experimental *versus* DFT na região espectral 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 24 – Molécula de ácido maleico com identificação nos átomos conforme calculado. Em vermelho, os átomos de oxigênio; em cinza, carbono e em branco, os átomos de hidrogênio.



Fonte: Produzida pelo autor.



Tabela 4 – Correspondência entre os modos Raman do espectro experimental e DFT.

Exp	DFT	Atribuições
61	41	$\tau(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2)(-45)+\tau(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)(34)$
77	83	$\tau(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2)(25)+\tau(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4)(59)$
95		
102		
125		
145		
161		
294	238	$\delta(\text{C}_4\text{C}_2\text{C}_1)(49)+\delta(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(-18)+\delta(\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2)(21)$
309	271	$\tau(\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2\text{C}_1)(-61)$
327	283	$\delta(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(28)+\delta(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(20)+\delta(\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2)(38)$
405	384	$\delta(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(-24)+\delta(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(33)$
592	539	$562,03+\tau(\text{H}_8\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(-36)+\tau(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4\text{C}_6)(12)+\tau(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_{10})(14)+$ $\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_4\text{O}_{10}\text{C}_6)(-19)+\gamma(\text{O}_9\text{C}_2\text{O}_7\text{C}_1)(-15)$
602	577	$\nu(\text{C}_6\text{C}_4)(-18)+\delta(\text{O}_{12}\text{C}_6\text{O}_{10})(45)+\delta(\text{O}_9\text{C}_1\text{O}_7)(-16)+\delta(\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(10)$
615	593	$\nu(\text{C}_2\text{C}_1)(-12)+\delta(\text{O}_9\text{C}_1\text{O}_7)(38)+\delta(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(-25)$
635	627	$\tau(\text{H}_8\text{O}_7\text{C}_1\text{C}_2)(58)+\tau(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_{10})(10)+\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_4\text{O}_{10}\text{C}_6)(-12)$
760	736	$\tau(\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(64)+\tau(\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2\text{C}_1)(16)$
786	755	$\nu(\text{O}_7\text{C}_1)(15)+\delta(\text{O}_9\text{C}_1\text{O}_7)(16)+\delta(\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(13)+\delta(\text{C}_6\text{C}_4\text{C}_2)(-20)$
790	774	$\tau(\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{C}_6\text{C}_4)(-25)+\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_4\text{O}_{10}\text{C}_6)(21)+\gamma(\text{O}_9\text{C}_2\text{O}_7\text{C}_1)(-44)$
862	813	$\nu(\text{O}_{10}\text{C}_6)(14)+\nu(\text{C}_2\text{C}_1)(15)+\nu(\text{C}_6\text{C}_4)(20)+\delta(\text{O}_{12}\text{C}_6\text{O}_{10})(24)$
878	836	$\tau(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4\text{C}_6)(42)+\tau(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_{10})(10)+\gamma(\text{O}_{12}\text{C}_4\text{O}_{10}\text{C}_6)(26)+$ $\gamma(\text{O}_9\text{C}_2\text{O}_7\text{C}_1)(15)$
949	916	$\nu(\text{O}_{10}\text{C}_6)(-14)+\nu(\text{C}_2\text{C}_1)(29)+\nu(\text{C}_6\text{C}_4)(-10)+\delta(\text{C}_4\text{C}_2\text{C}_1)(-17)$
1019	986	$\tau(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4\text{C}_6)(-32)+\tau(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6\text{O}_{10})(58)$
1221	1146	$\nu(\text{O}_7\text{C}_1)(39)+\delta(\text{H}_8\text{O}_7\text{C}_1)(-29)+\delta(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4)(14)$
1263	1183	$\nu(\text{O}_{10}\text{C}_6)(26)+\delta(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4)(-17)+\delta(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6)(16)$
1331	1265	$\nu(\text{O}_{10}\text{C}_6)(-24)+\nu(\text{C}_6\text{C}_4)(10)+\delta(\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{C}_6)(-10)+\delta(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4)(-17)+$ $\delta(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6)(14)+$
1369	1287	$\nu(\text{O}_7\text{C}_1)(13)+\delta(\text{H}_8\text{O}_7\text{C}_1)(32)+\delta(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6)(27)+\delta(\text{O}_9\text{C}_1\text{O}_7)(-10)$
1456	1384	$\delta(\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{C}_6)(-37)+\delta(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4)(25)$
1470	1387	$\delta(\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{C}_6)(42)+\delta(\text{H}_3\text{C}_2\text{C}_4)(13)+\delta(\text{H}_5\text{C}_4\text{C}_6)(17)$
1635	1613	$\nu(\text{C}_4\text{C}_2)(72)$
1630		
1700	1691	$\nu(\text{O}_{12}\text{C}_6)(12)+\nu(\text{O}_9\text{C}_1)(70)$
1731	1737	$\nu(\text{O}_{12}\text{C}_6)(72)+\nu(\text{O}_9\text{C}_1)(-10)$
	3019	$\nu(\text{C}_2\text{H}_3)(-46)+\nu(\text{C}_4\text{H}_5)(53)$
3056	3035	$\nu(\text{C}_2\text{H}_3)(53)+\nu(\text{C}_4\text{H}_5)(46)$
	3212	$\nu(\text{O}_{10}\text{H}_{11})(99)$
	3576	$\nu(\text{O}_7\text{H}_8)(100)$

### 4.3.2 Espectroscopia Raman em baixas temperaturas

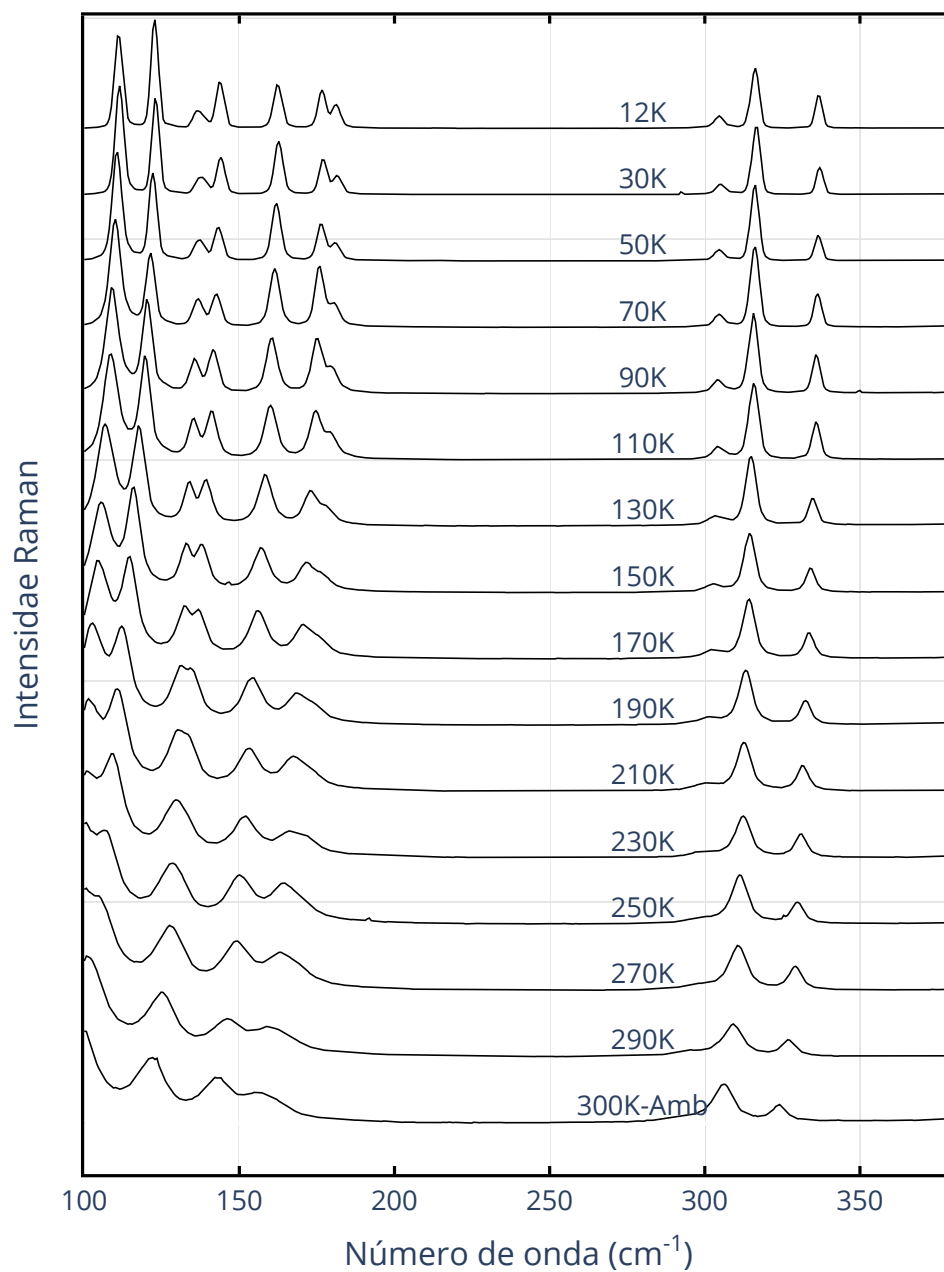
No experimento de espectroscopia Raman em baixas temperaturas foram obtidos espectros na região  $100\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  na faixa de temperatura  $300\text{-}12\text{ K}$ . A Figura 25 mostra os espectros Raman do ácido maleico em baixas temperaturas na região espectral  $100\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ . É possível observar que os modos ficam mais estreitos e mais intensos com a diminuição da temperatura. Além disso, no decorrer do experimento, surgem dois modos do lado esquerdo que não apareciam no início e surgiram devido a um deslocamento para maiores números de onda favorecido pela diminuição da temperatura. As Figuras 26 e 27 mostram o deslocamento dos centros dos modos em função da temperatura para a mesma região espectral.

As Figuras 28, 30, 32, 35 e 37 apresentam a porção espectral restante. Também observa-se apenas estreitamento e aumento na intensidade dos modos com a diminuição da temperatura. Já as Figuras 26, 27, 29, 31, 33, 34, 36 e 38 apresentam o deslocamento dos centros dos modos em função da temperatura. Observa-se que alguns modos têm comportamento linear e outros, curvos. Os lineares foram ajustados com uma função linear ( $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$ ) e os curvos foram ajustados com a Equação de Balkanski [125] que é da forma:

$$\omega(T) = \omega_0 + \alpha \left[ 1 + \frac{2}{(e^x - 1)} \right] + \beta \left[ 1 + \frac{3}{(e^y - 1)} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \quad (4.1)$$

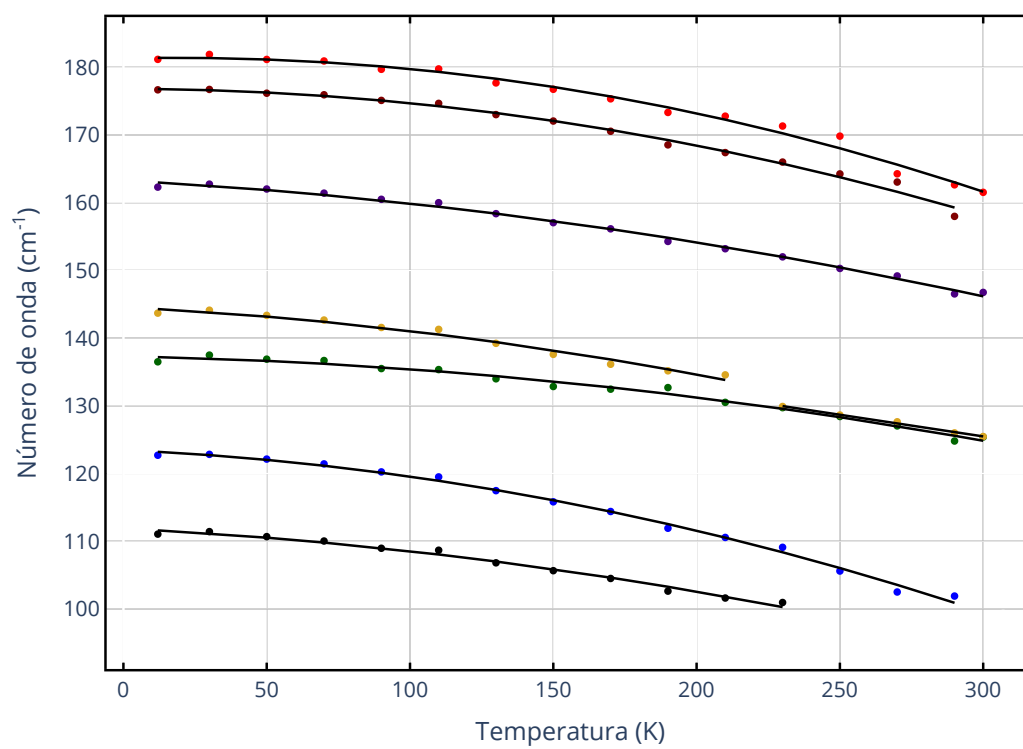
onde  $\omega_0$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes,  $x = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$ ,  $y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}$ ,  $\hbar$  é a constante de Plank dividida por  $2\pi$  e  $k_B$ , a constante de Boltzmann. Os coeficientes dos ajustes constam na Tabela do Apêndice A. A temperatura é dada em  $K$ ,  $\omega$  e  $\omega_0$  em  $cm^{-1}$ .

Figura 25 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região  $100\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ .



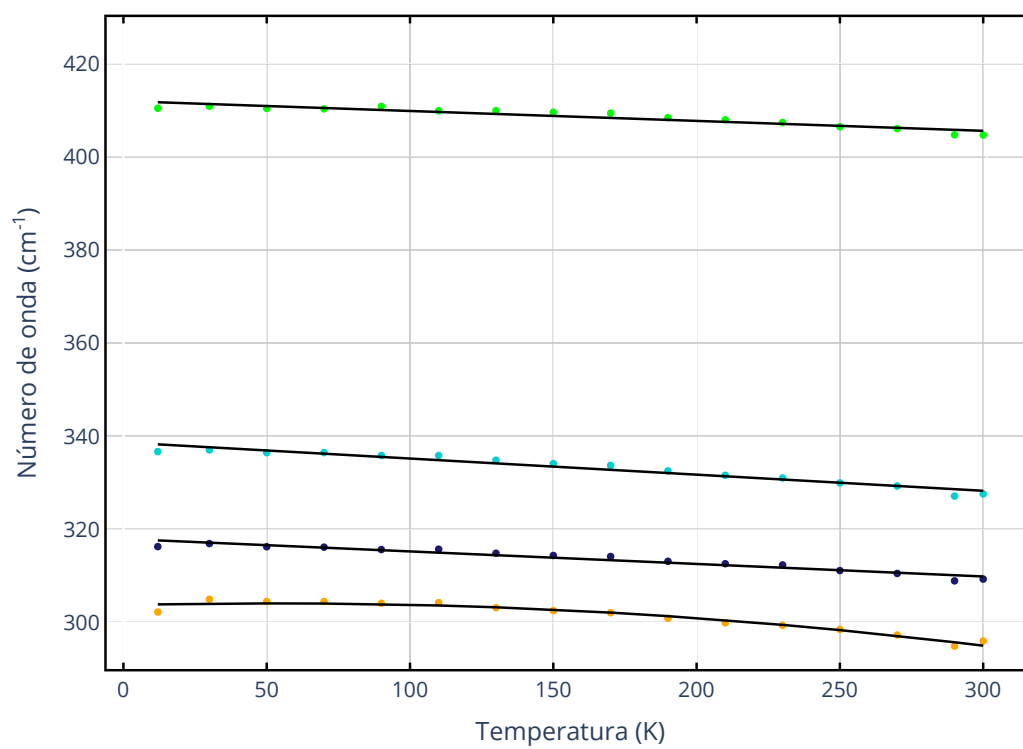
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 26 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 100-180  $\text{cm}^{-1}$ .



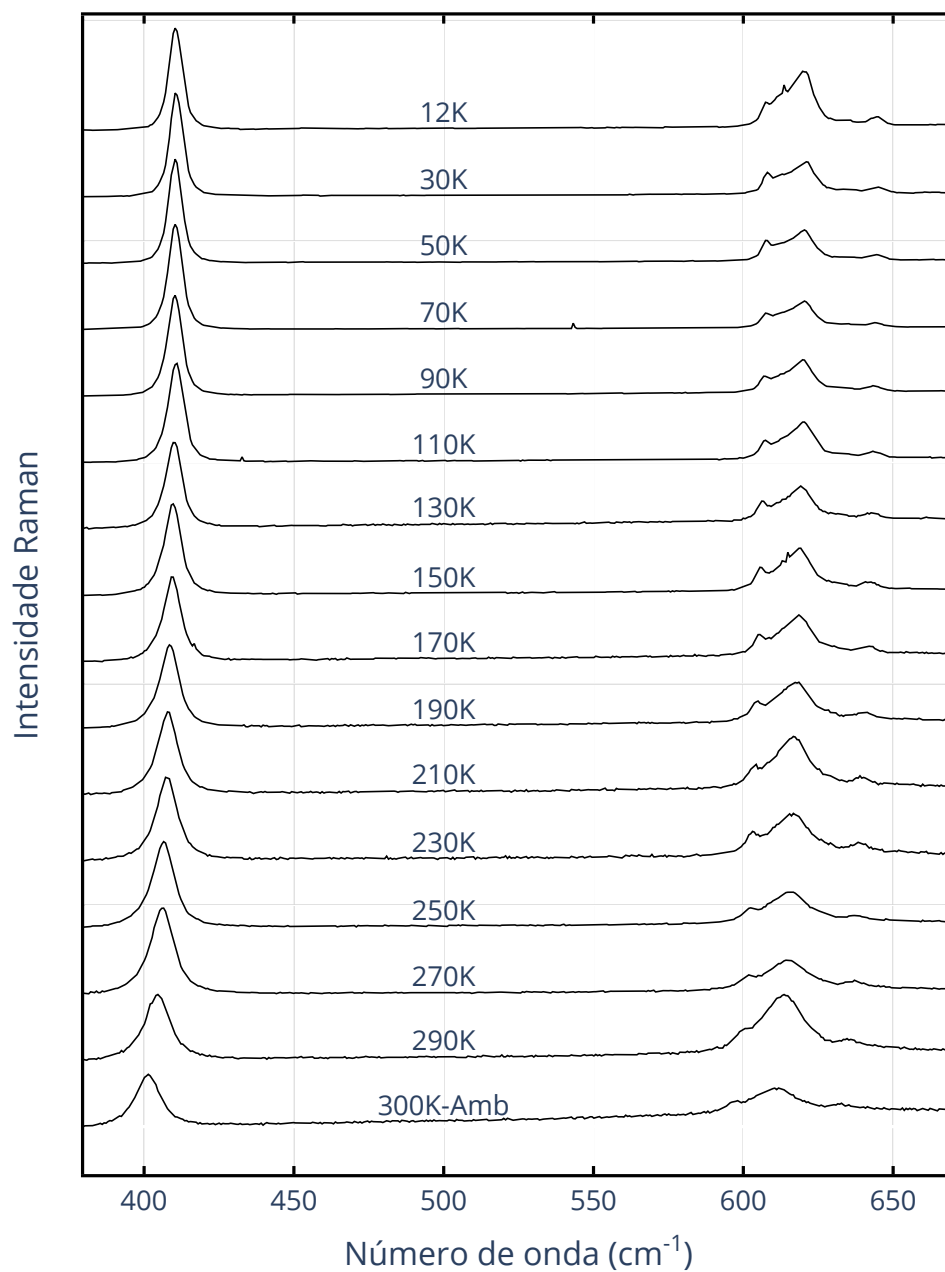
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 27 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 300-380  $\text{cm}^{-1}$ .



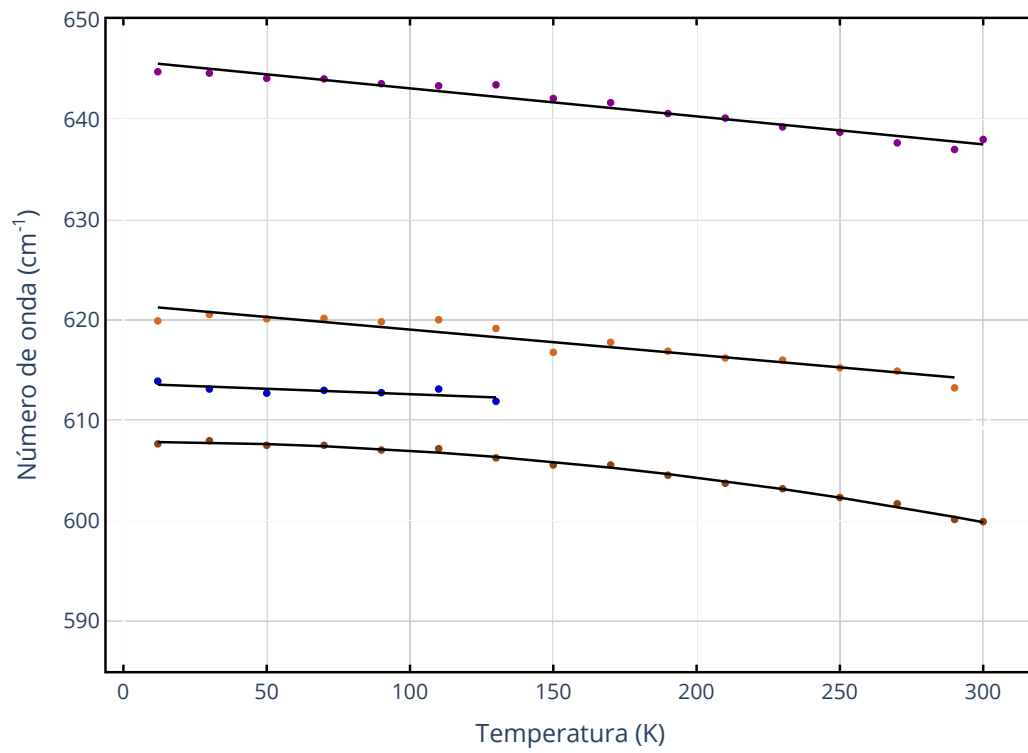
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 28 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região  $380\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ .



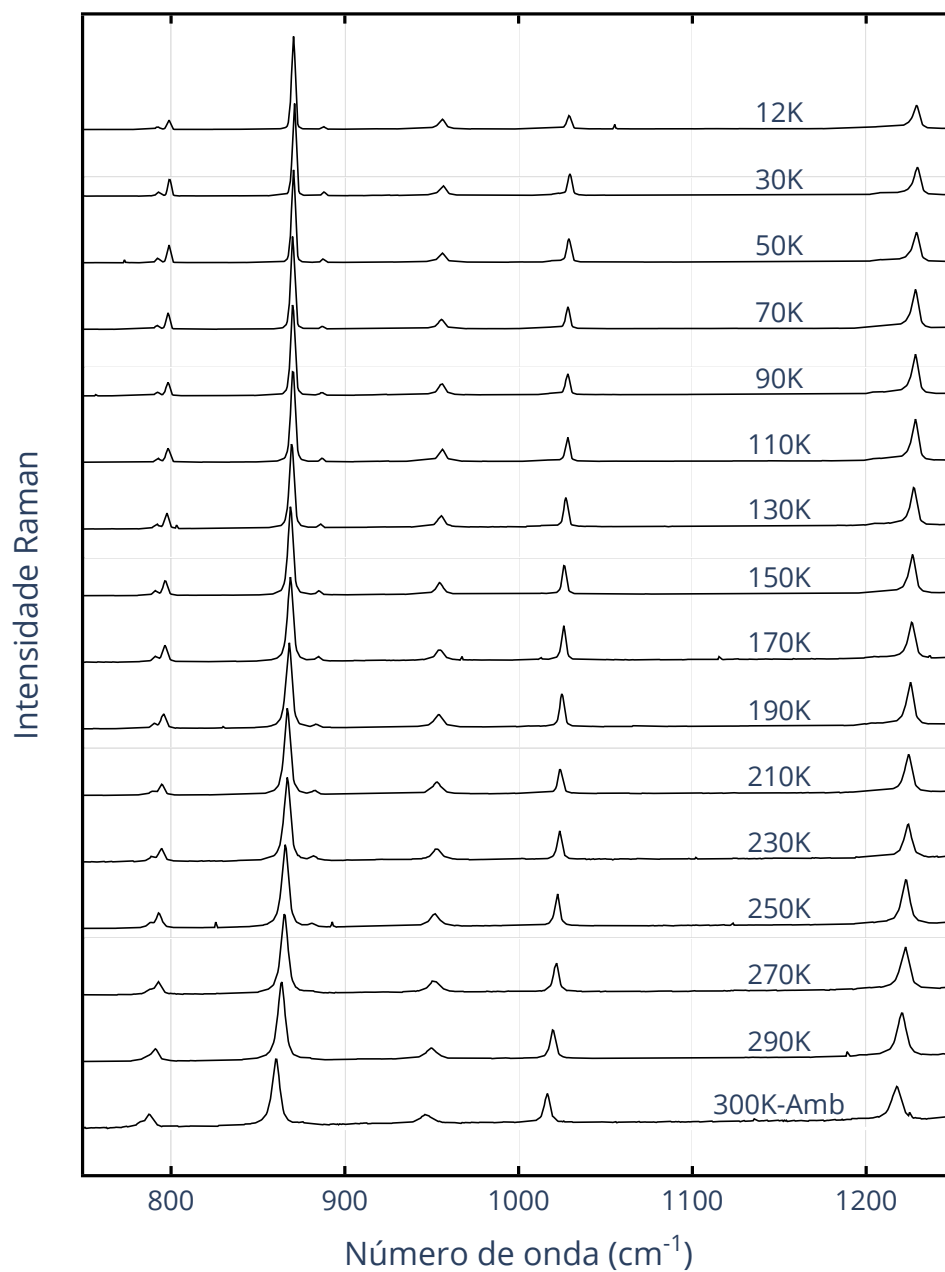
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 29 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 380-650  $\text{cm}^{-1}$ .



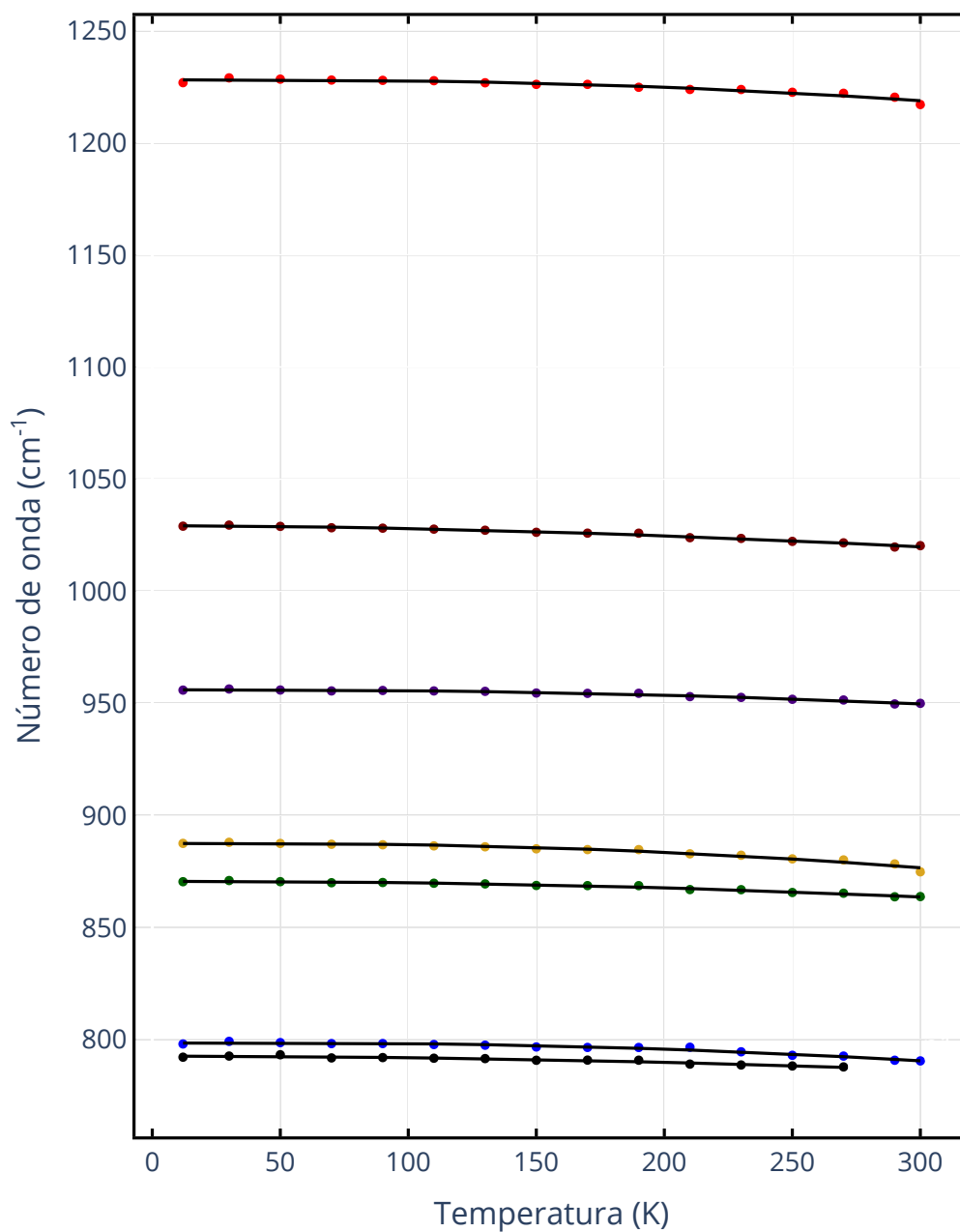
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 30 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região  $750-1250\text{ cm}^{-1}$ .



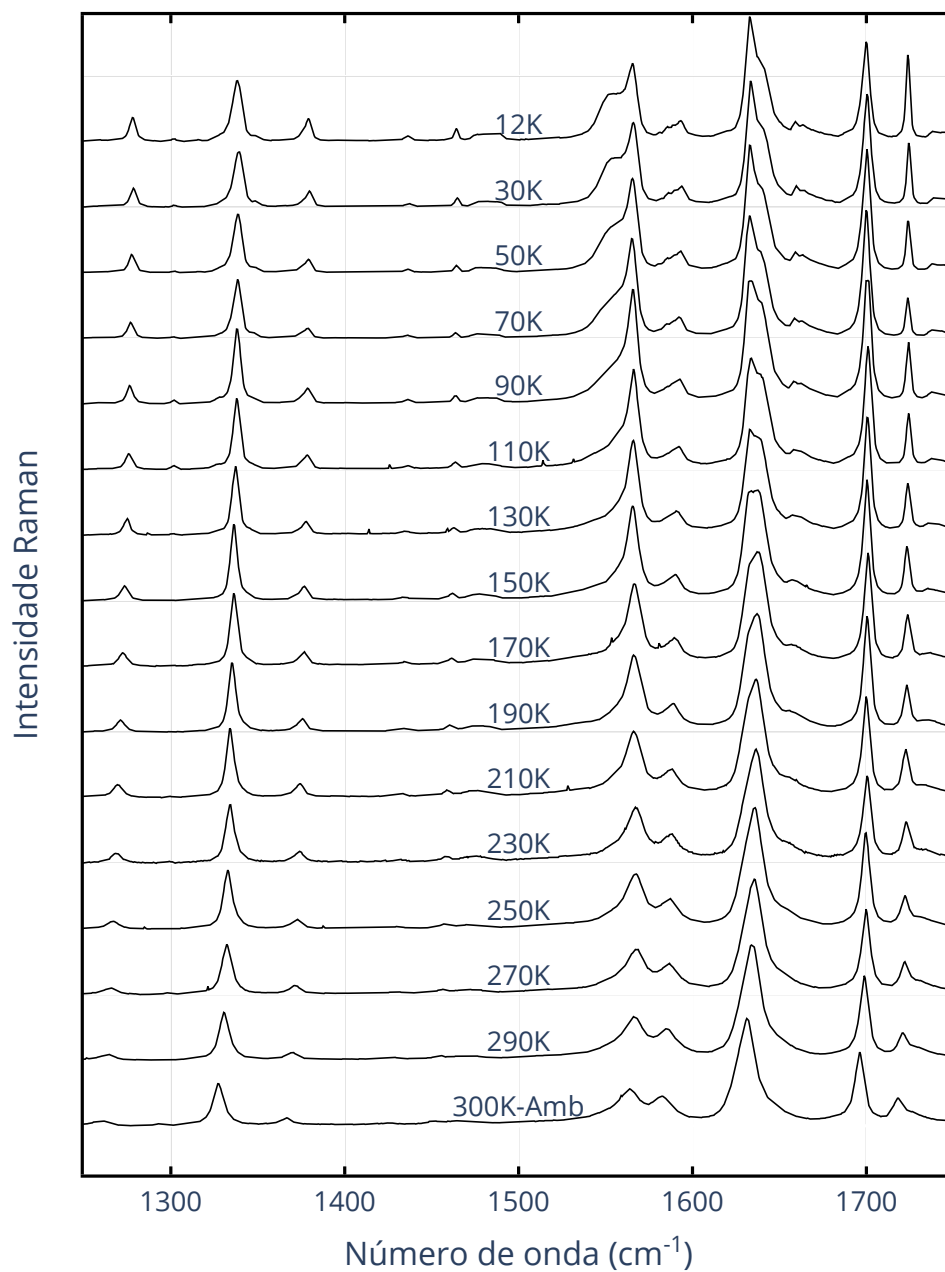
Fonte: Produzida pelo autor.



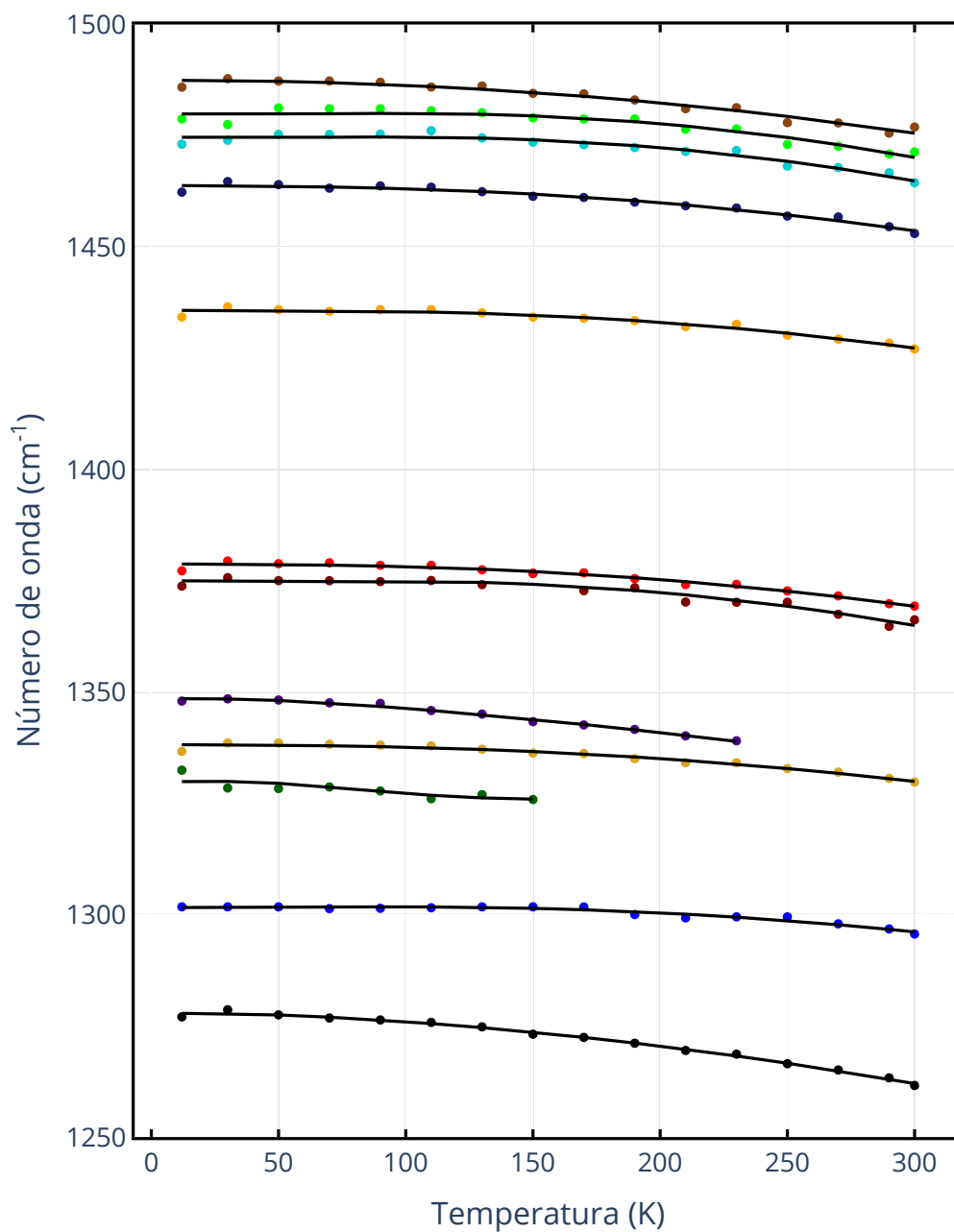
Figura 31 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 750-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

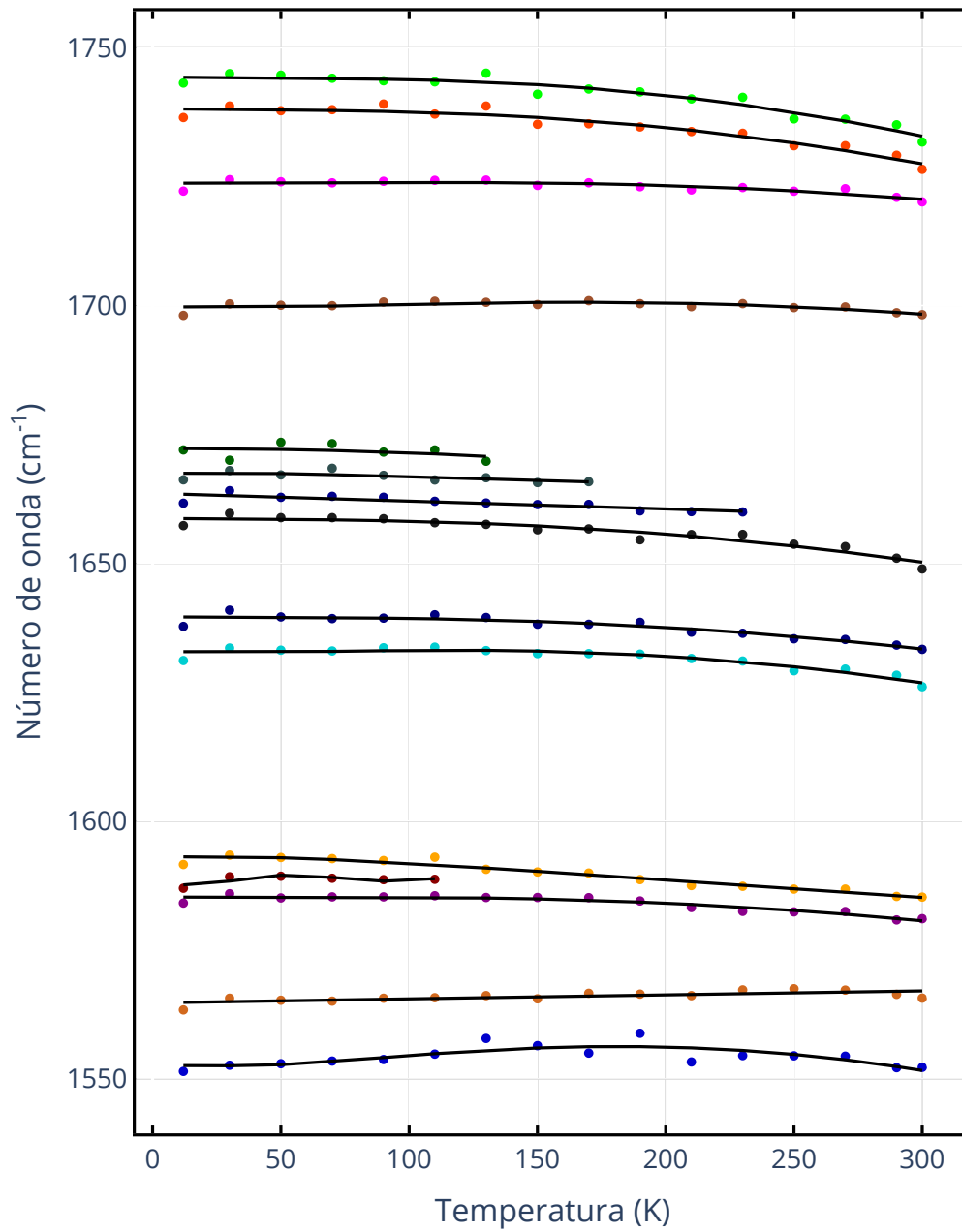
Figura 32 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 1250-1750  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

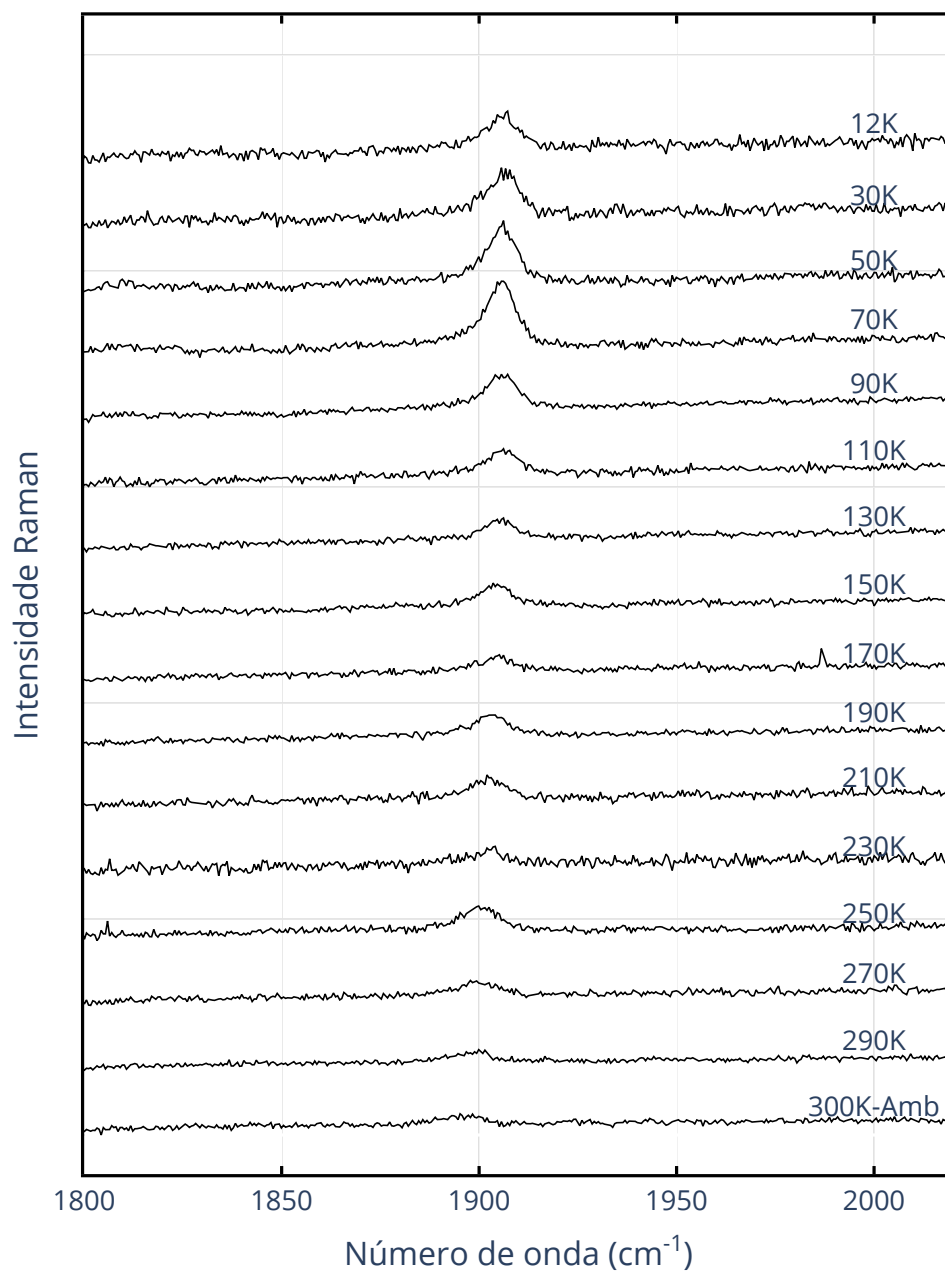
Figura 33 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 1250-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 34 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 1500-1750  $\text{cm}^{-1}$ .

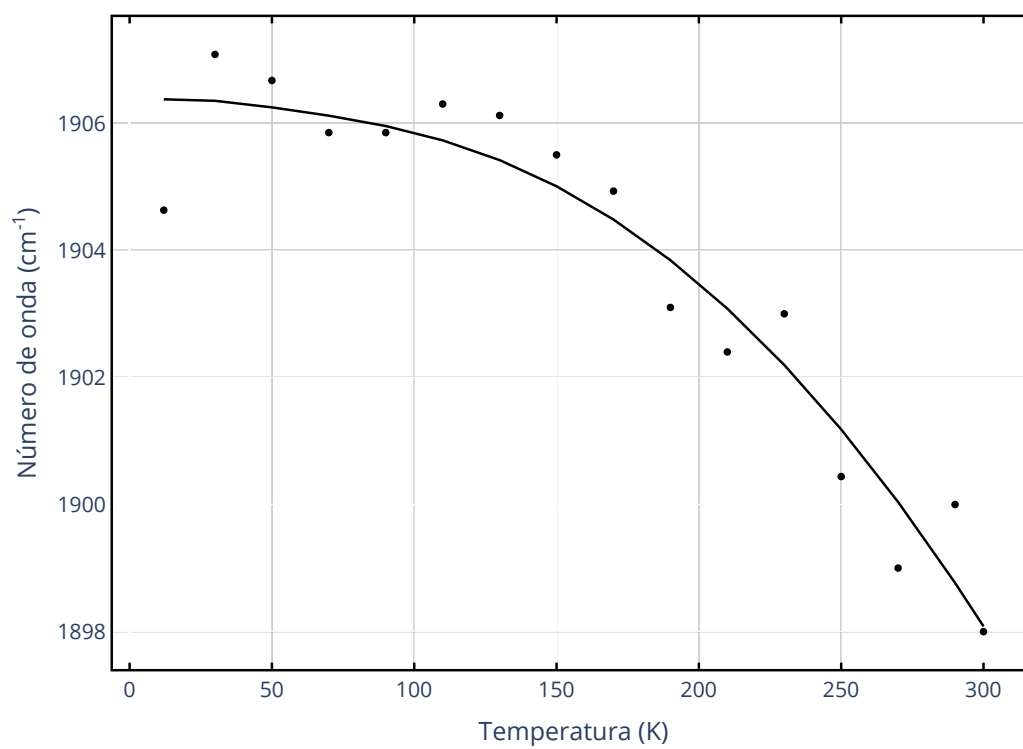
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 35 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região 1800-2000  $\text{cm}^{-1}$ .



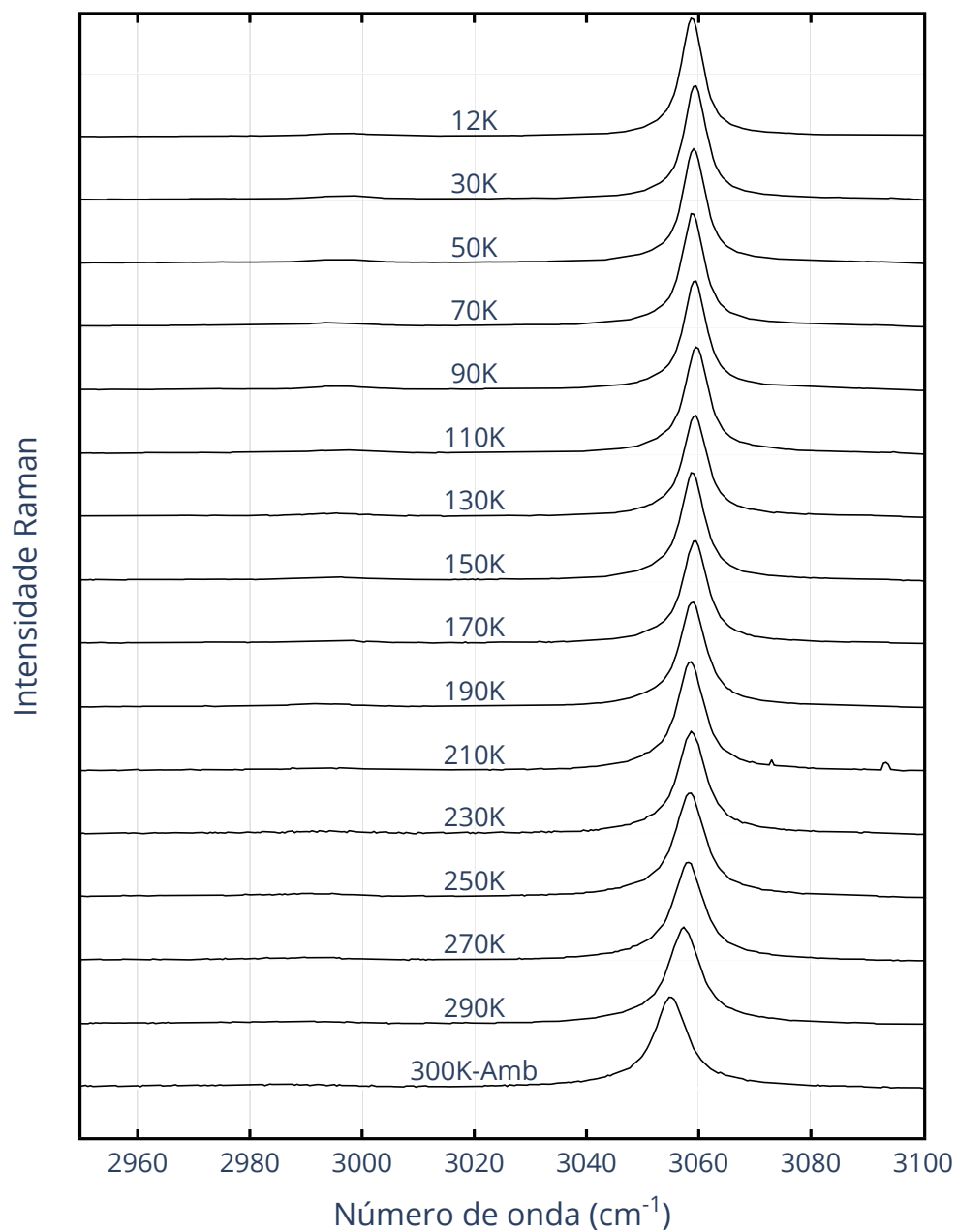
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 36 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 1800-2000  $\text{cm}^{-1}$ .



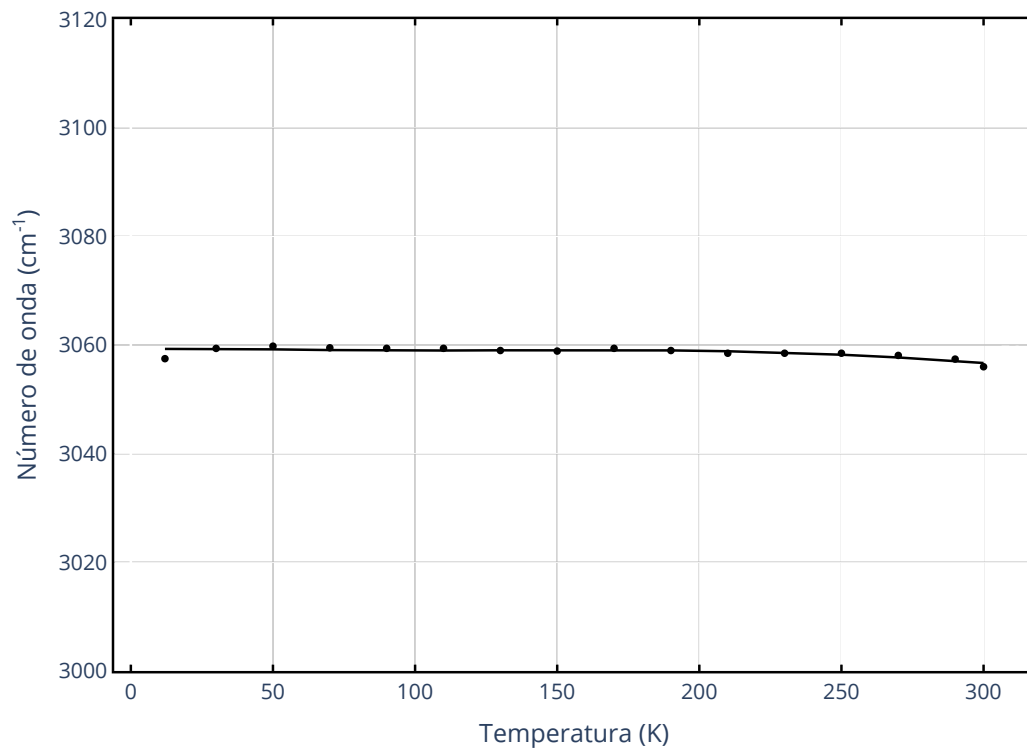
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 37 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em baixas temperaturas na região  $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 38 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$ .



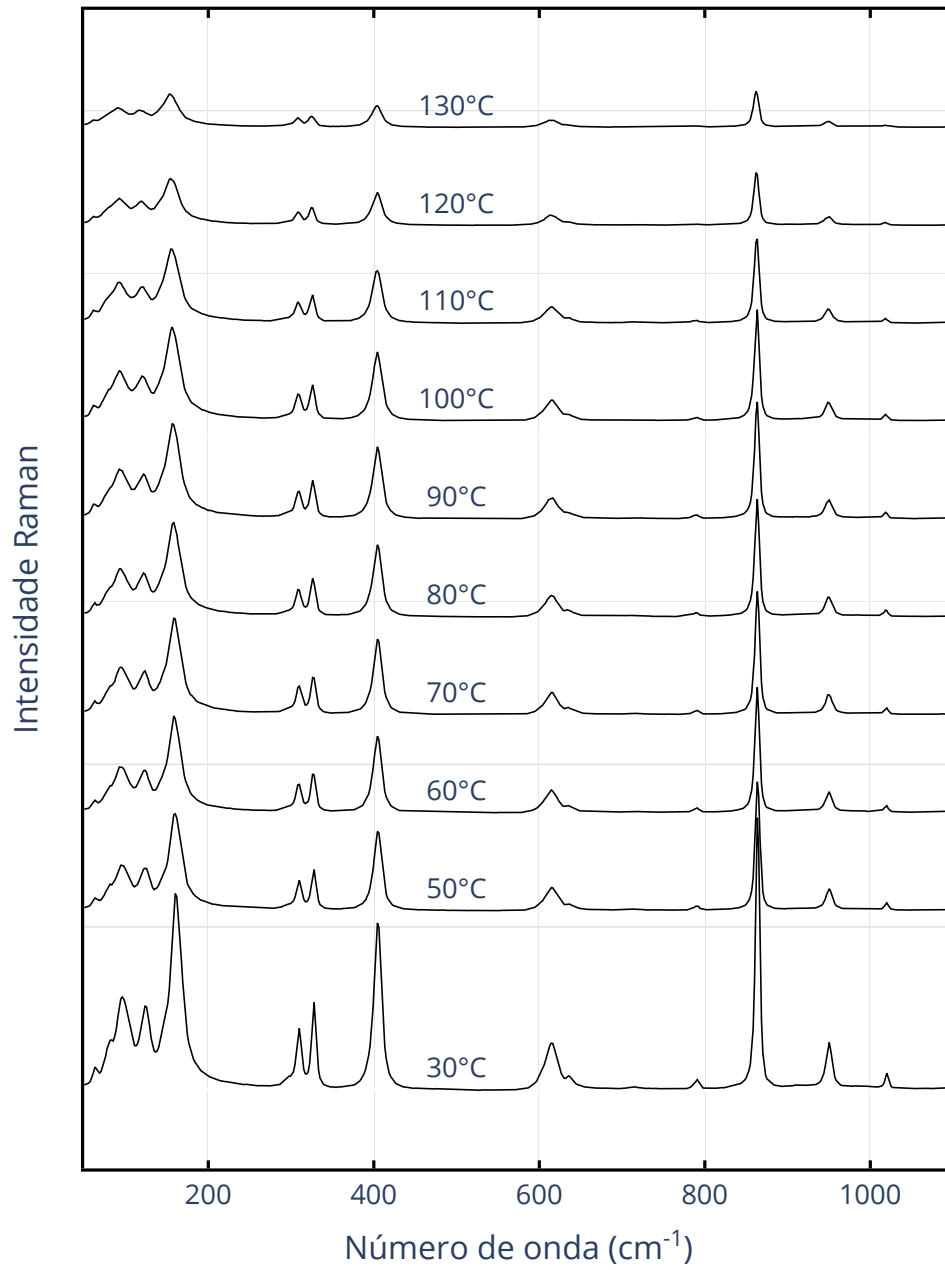
Fonte: Produzida pelo autor.



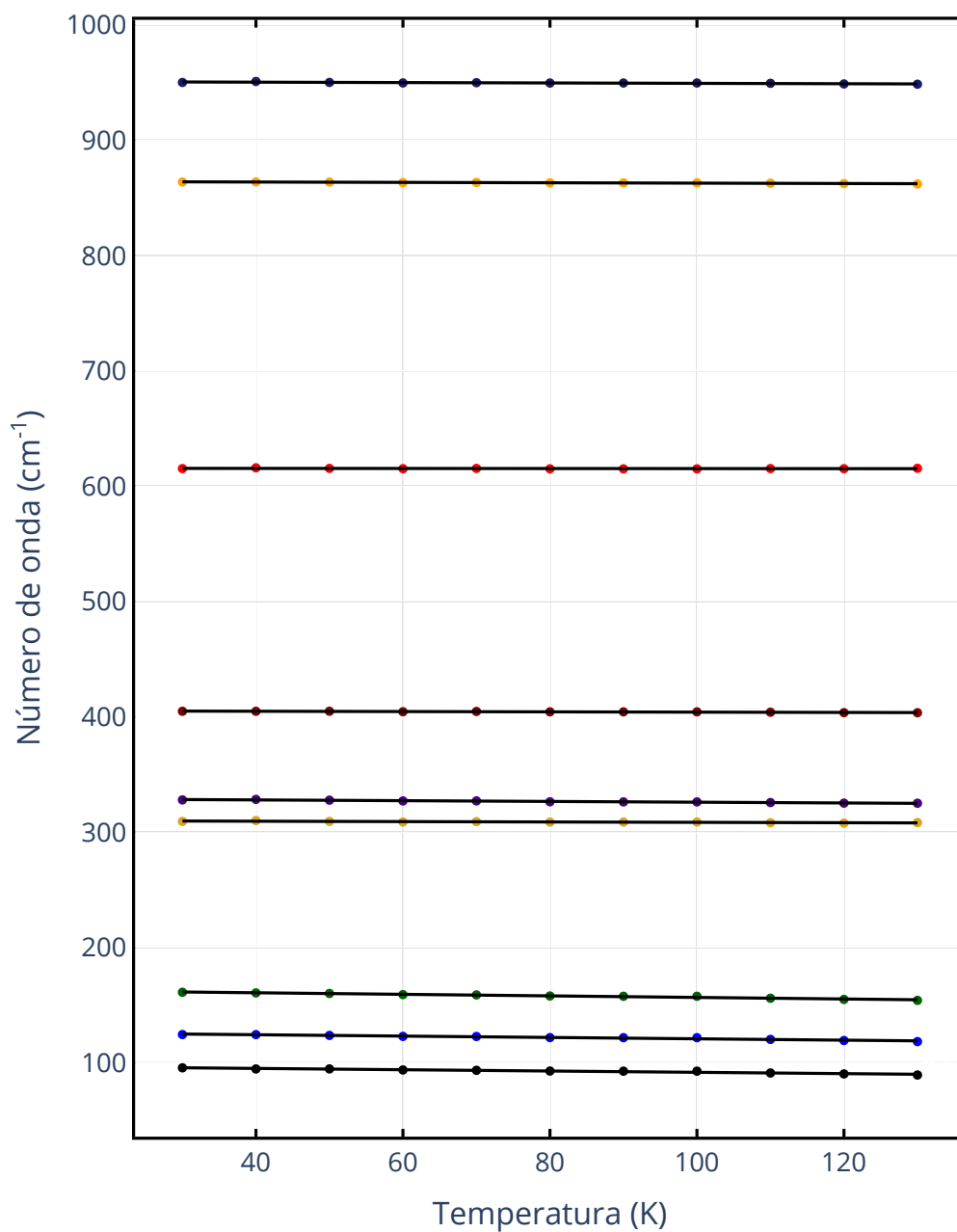
### **4.3.3 *Espectroscopia Raman em altas temperaturas***

O cristal de ácido maleico foi submetido a altas temperaturas, de 30 a 130°C e foram obtidos espectros Raman em alguns valores de temperatura na região espectral 100-3100  $\text{cm}^{-1}$ . As Figuras 39, 41 e 43 mostram a evolução dos espectros em função da temperatura. Observa-se que os modos alargam-se e perdem intensidade com o aumento da temperatura em todas as regiões espectrais. As Figuras 40, 42 e 44 mostram o deslocamento dos centros dos modos em função da temperatura, no entanto, o deslocamento observado é pouco significativo. Além disso, não há surgimento ou desaparecimento de modos no decorrer do experimento. Os coeficientes dos ajustes para o centro de cada modo estão listados na Tabela do Apêndice B.

Figura 39 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região  $100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .

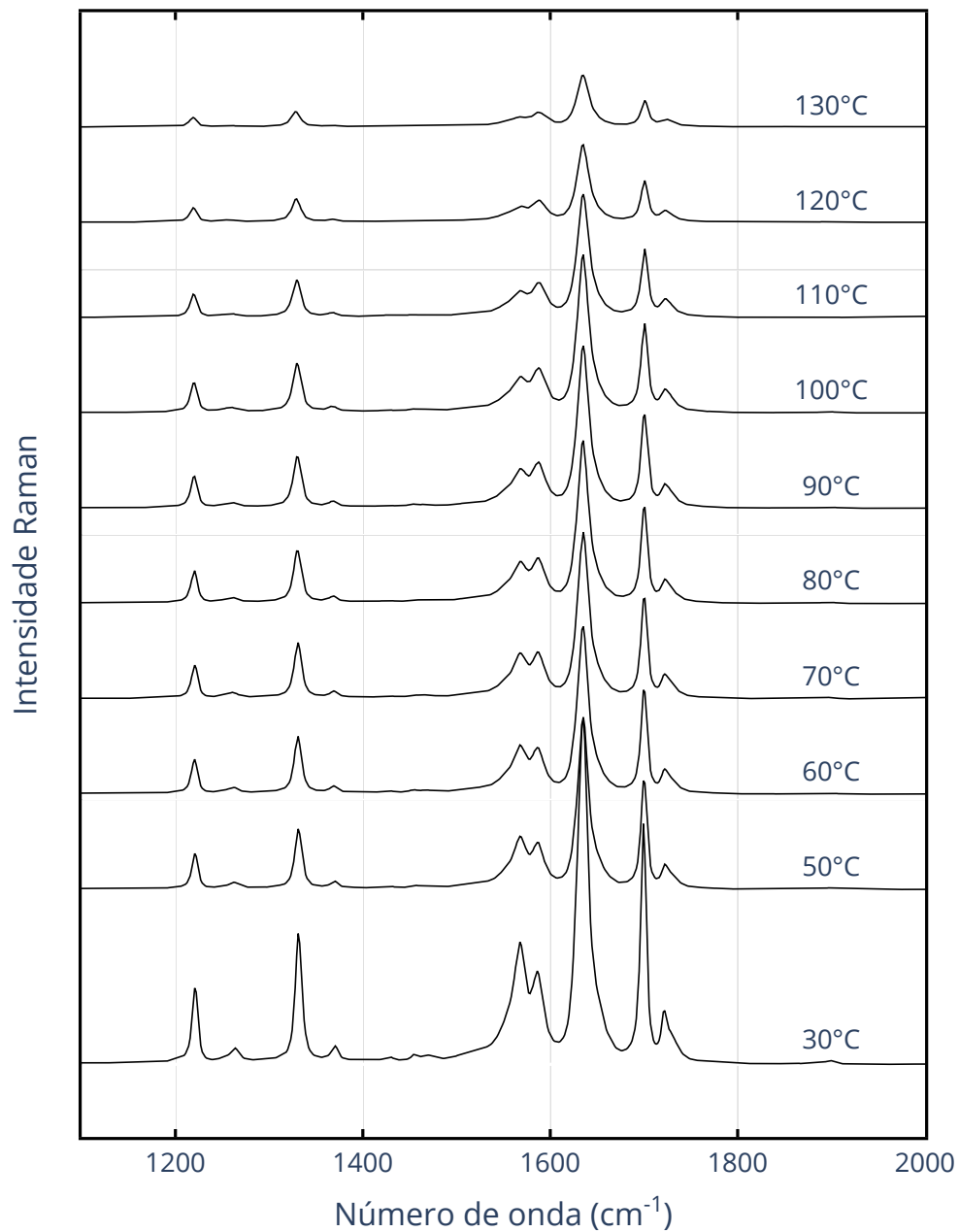


Fonte: Produzida pelo autor.

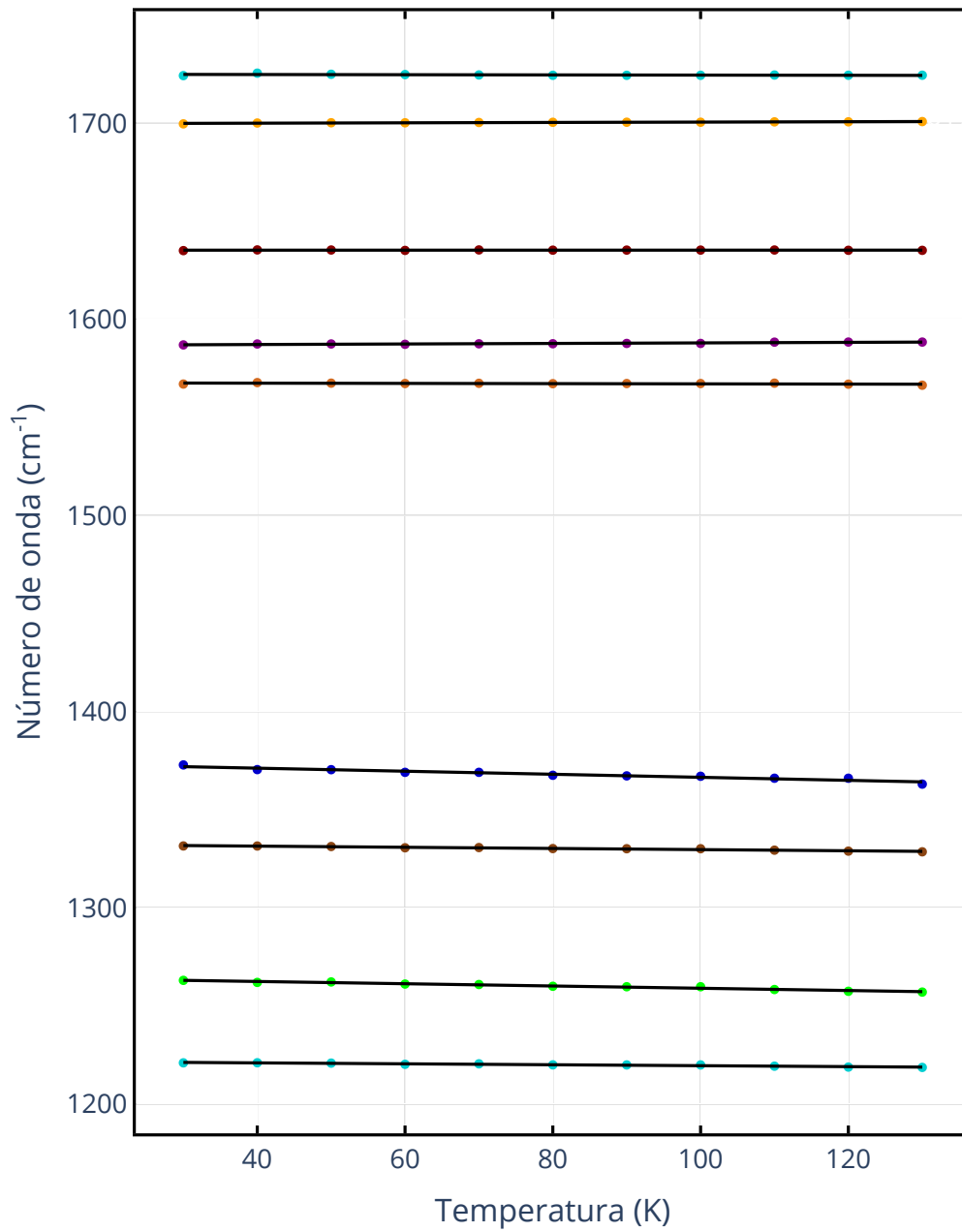
Figura 40 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 100-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 41 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região 1100-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

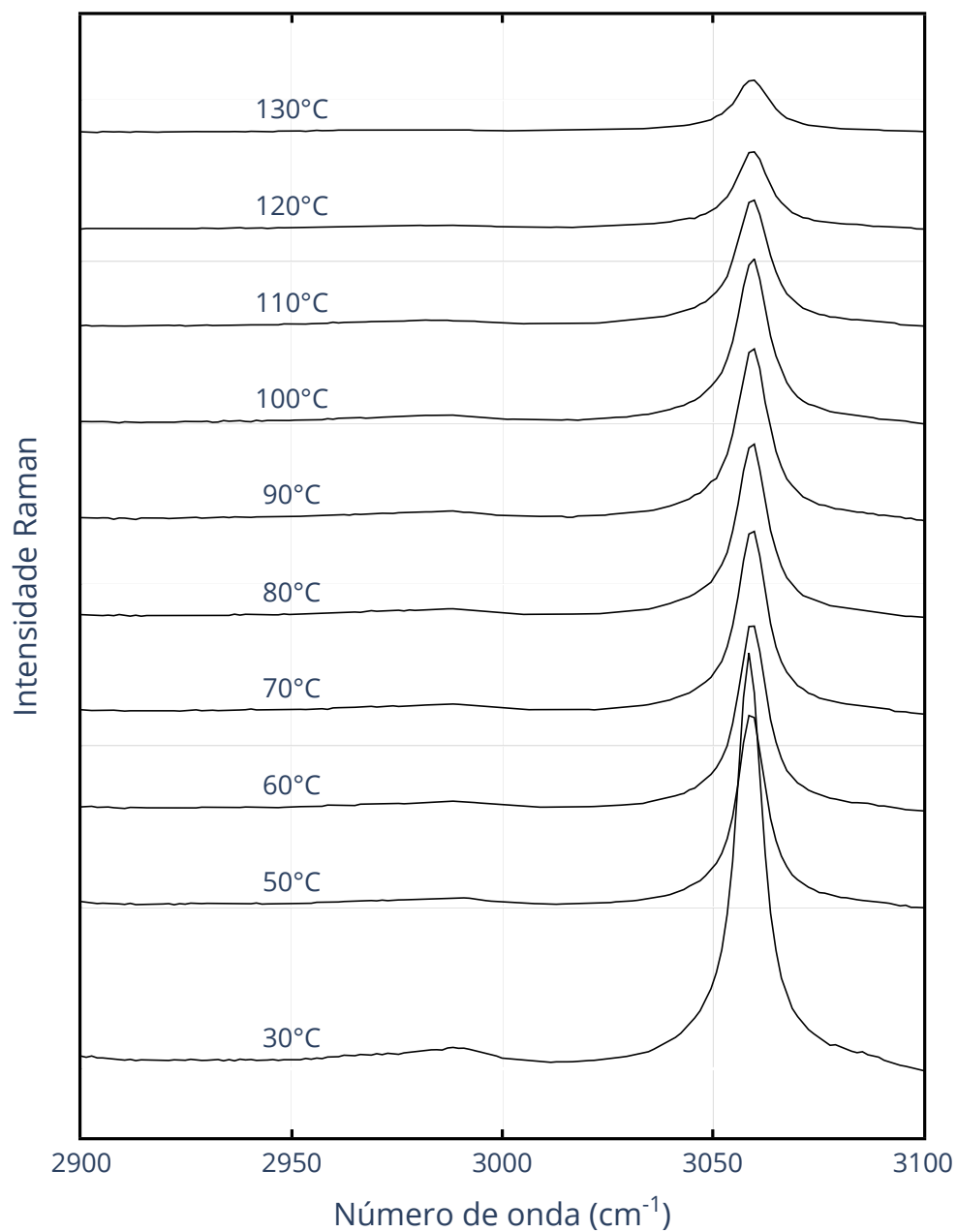


Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 42 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 1100-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

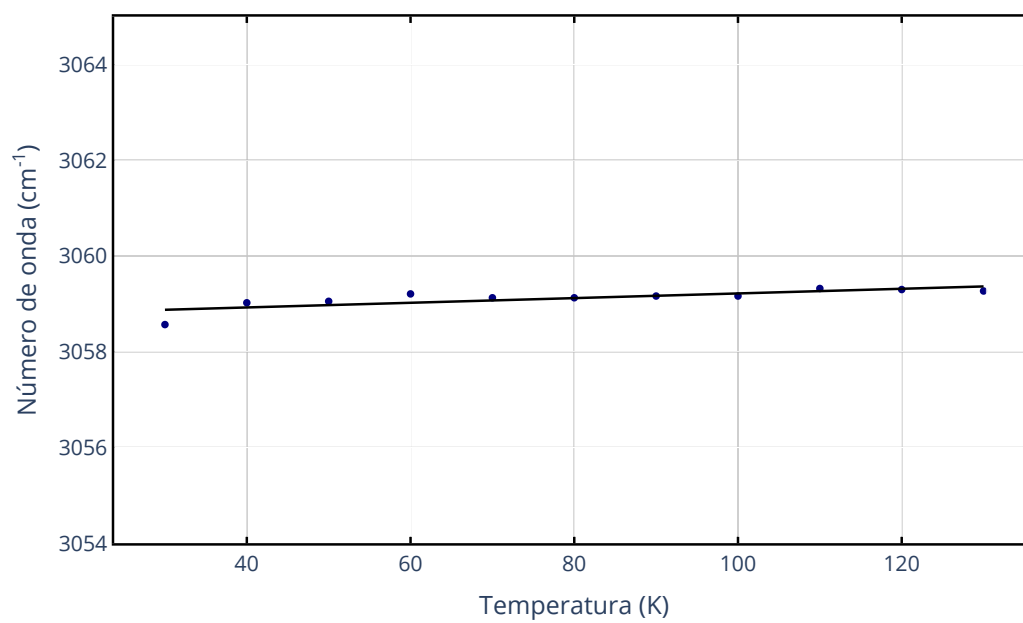
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 43 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas temperaturas na região  $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 44 – Número de onda *versus* temperatura na região espectral 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

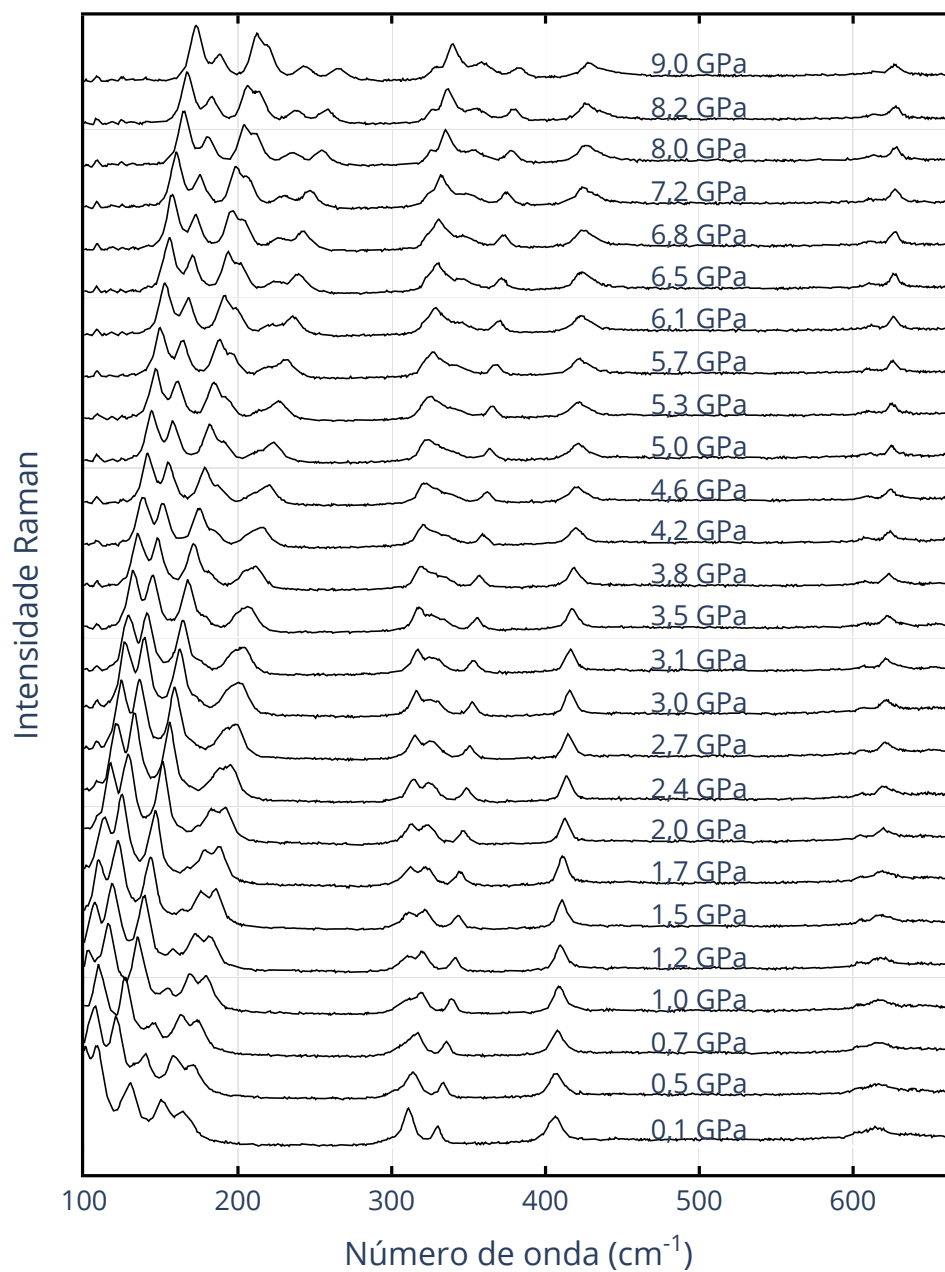
#### 4.3.4 Espectroscopia Raman em altas pressões

Os espectros Raman em altas pressões foram obtidos da pressão ambiente até 9,0 GPa na região espectral 100-3200  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 45 mostra a faixa espectral 100-650  $\text{cm}^{-1}$  em determinados valores de pressão. A Figura 46 apresenta o ajuste de curvas teóricas com o espectro experimental de alguns valores de pressão. As primeiras duas bandas estão fora da faixa espectral obtida até 1,0 GPa. Para pressões maiores do que 1,2 GPa esses modos de menores números de onda são observados. Uma inversão de intensidades para esses dois modos é observado entre 2,7 GPa e 3,1 GPa. Por volta de 300  $\text{cm}^{-1}$  três modos são observados, o de menor frequência aparece como um pequeno ombro no espectro obtido em 0,1 GPa. Esses modos podem ser atribuídos à deformação fora do plano (*wagging*) de CO. Com o aumento da pressão, os primeiros dois modos de baixa frequência invertem suas intensidades em 1,7 GPa e em 5,7 GPa um novo modo é observado na mesma região. O terceiro modo de mais alta frequência se desloca para maiores valores de frequência e sua intensidade permanece estável. Um único modo é observado próximo de 400  $\text{cm}^{-1}$  em 0,1 GPa. Com o aumento da pressão, tal modo perde intensidade e em 5,7 GPa se divide. A última banda dessa região é composta por dois modos de baixa intensidade e estão em todos os espectros até 9,0 GPa. Já na Figura 46 há um modo marcado com um asterisco (centrado em 129  $\text{cm}^{-1}$  em 0,1 GPa) e pode ser classificado como modo de rede, inicialmente se desloca para maiores frequências e sua intensidade tem um comportamento incomum: (i) quase desaparece em 1,73 GPa e (ii) após compressão sua intensidade retorna.

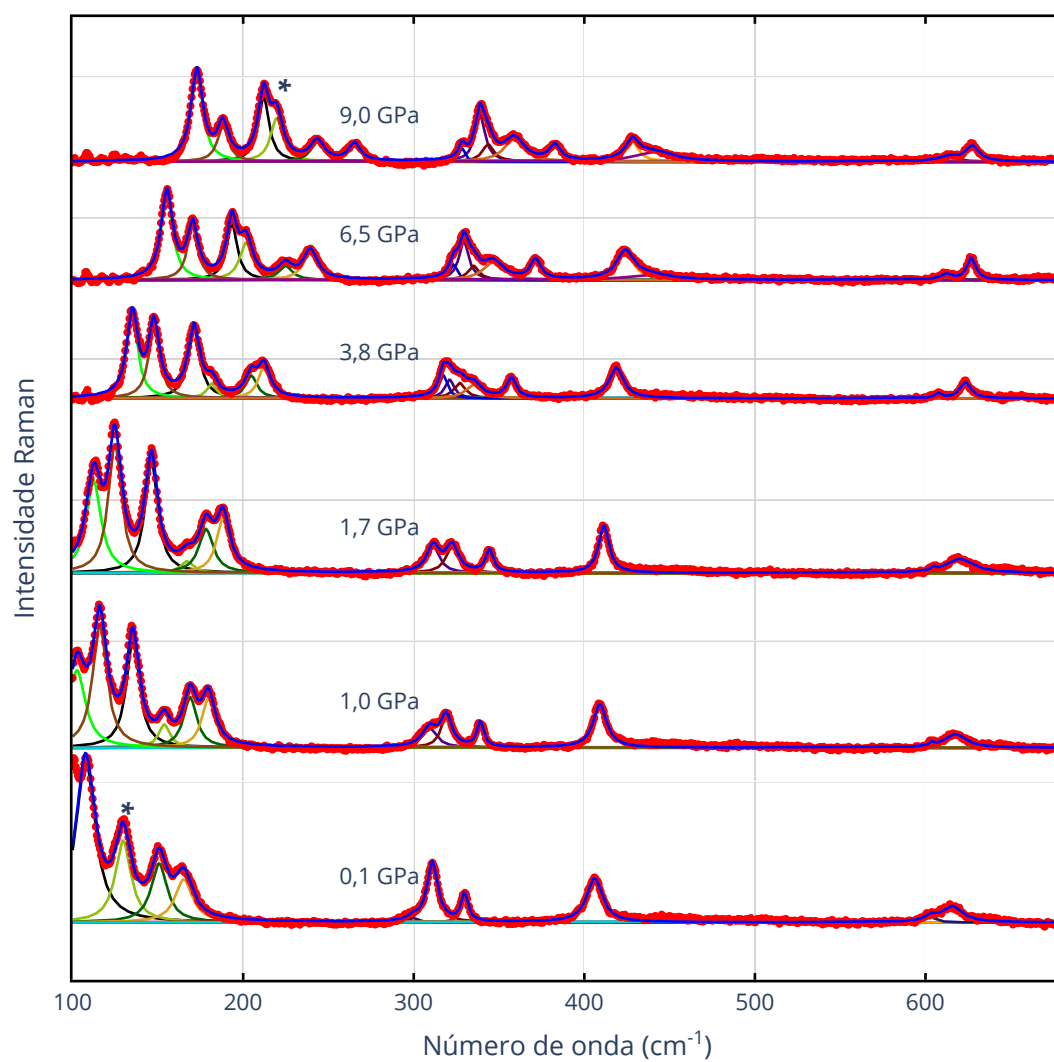
A Figura 47 mostra o centro dos modos Raman *versus* pressão. Embora todos os modos se desloquem para maiores números de onda com o aumento da pressão, pode ser observada, claramente, uma descontinuidade por volta de 2 GPa e 5,7 GPa. Os primeiros dois modos apresentam uma dependência quadrática do número de onda como função da pressão e para todos os outros foi usada um ajuste linear.



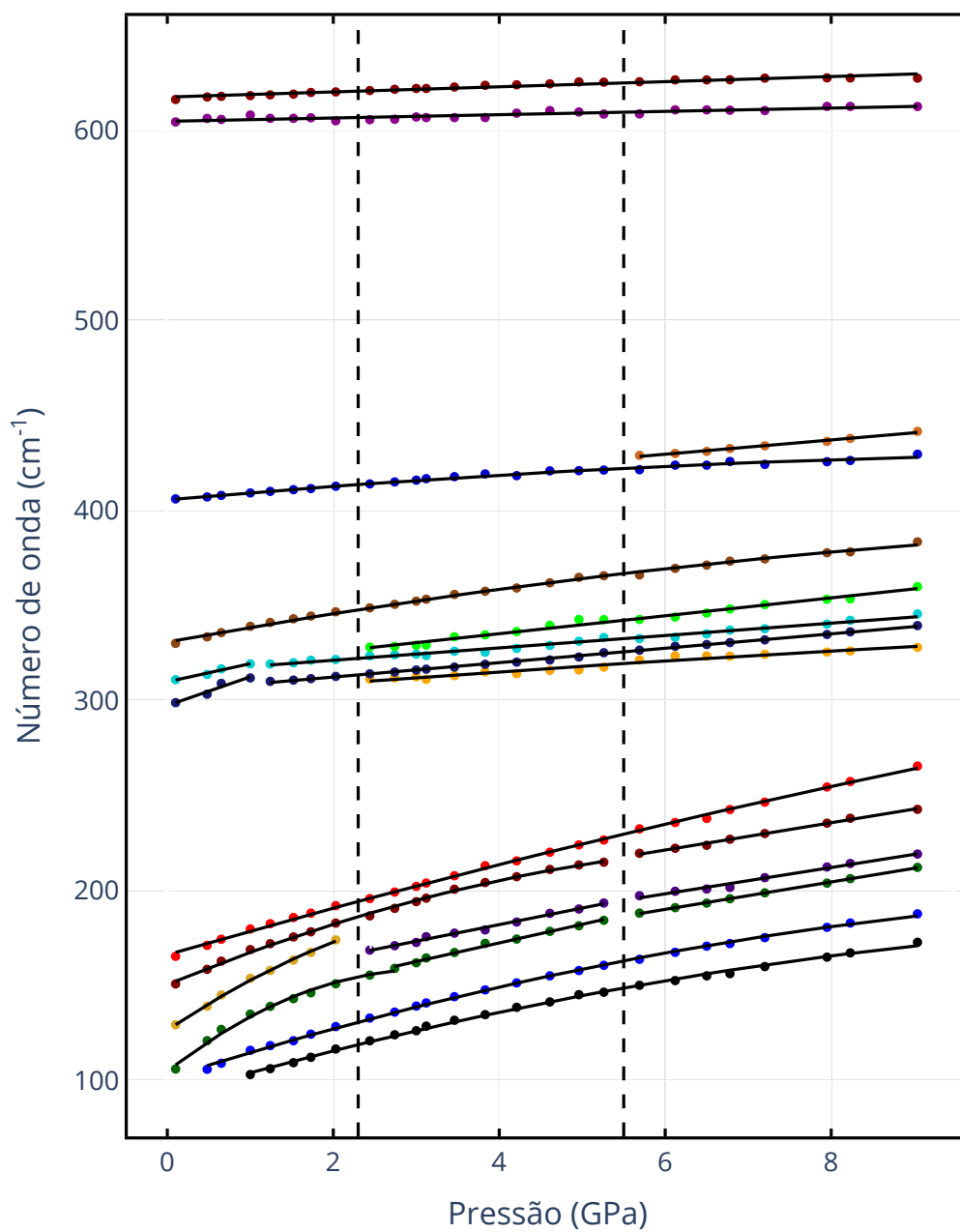
Figura 45 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região  $100\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 46 – Ajuste dos modos Raman na região 100-750  $\text{cm}^{-1}$ .

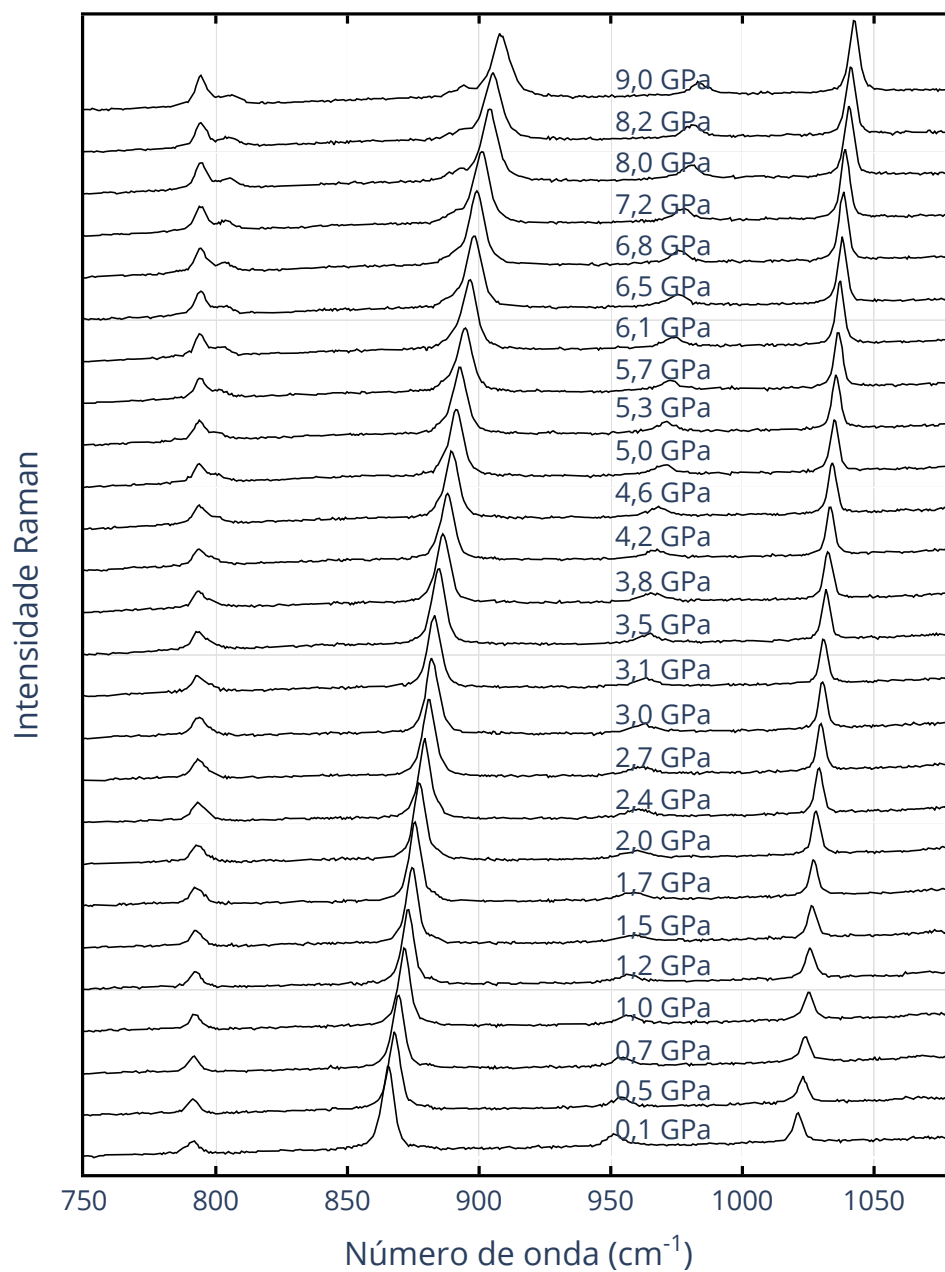
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 47 – Número de onda *versus* pressão na região espectral 100-650  $\text{cm}^{-1}$ .

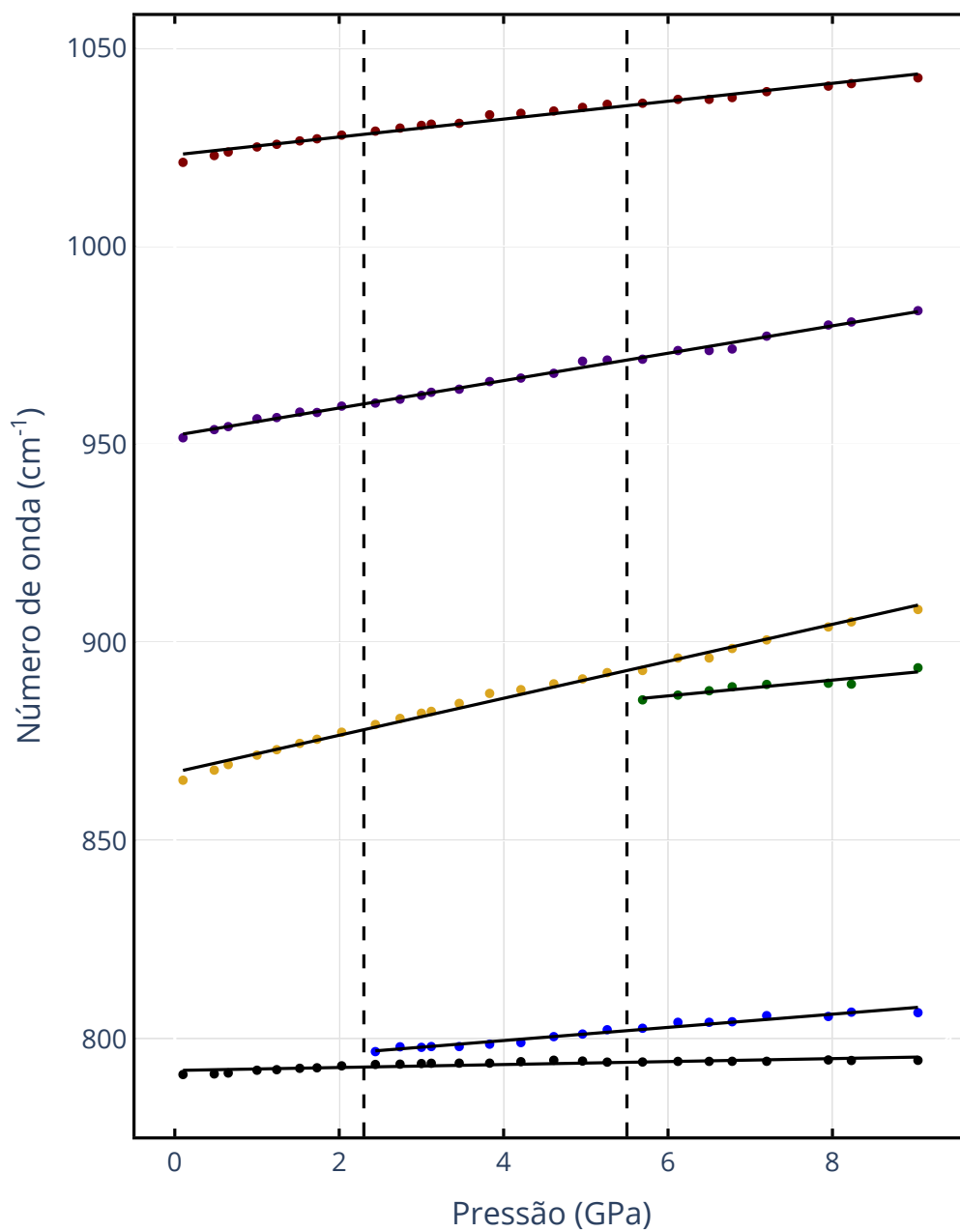
Fonte: Produzida pelo autor.

A região espectral  $750\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  (faixa espectral associada a combinações de estiramentos e dobramentos de CC e CO) é mostrada na Figura 48. Todos os modos apresentam uma dependência linear com o aumento da pressão como pode ser observado na Figura 49. O primeiro modo dessa região tem baixa intensidade em 0,1 GPa. Com o aumento da pressão, mantém sua frequência praticamente constante e em 2,4 GPa se divide. A intensidade do modo centrado em  $862\text{ cm}^{-1}$  (em 0,1 GPa) não apresenta nenhuma alteração durante a compressão. Uma divisão de banda ocorre a partir de 5,7 GPa.

Figura 48 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região  $750\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

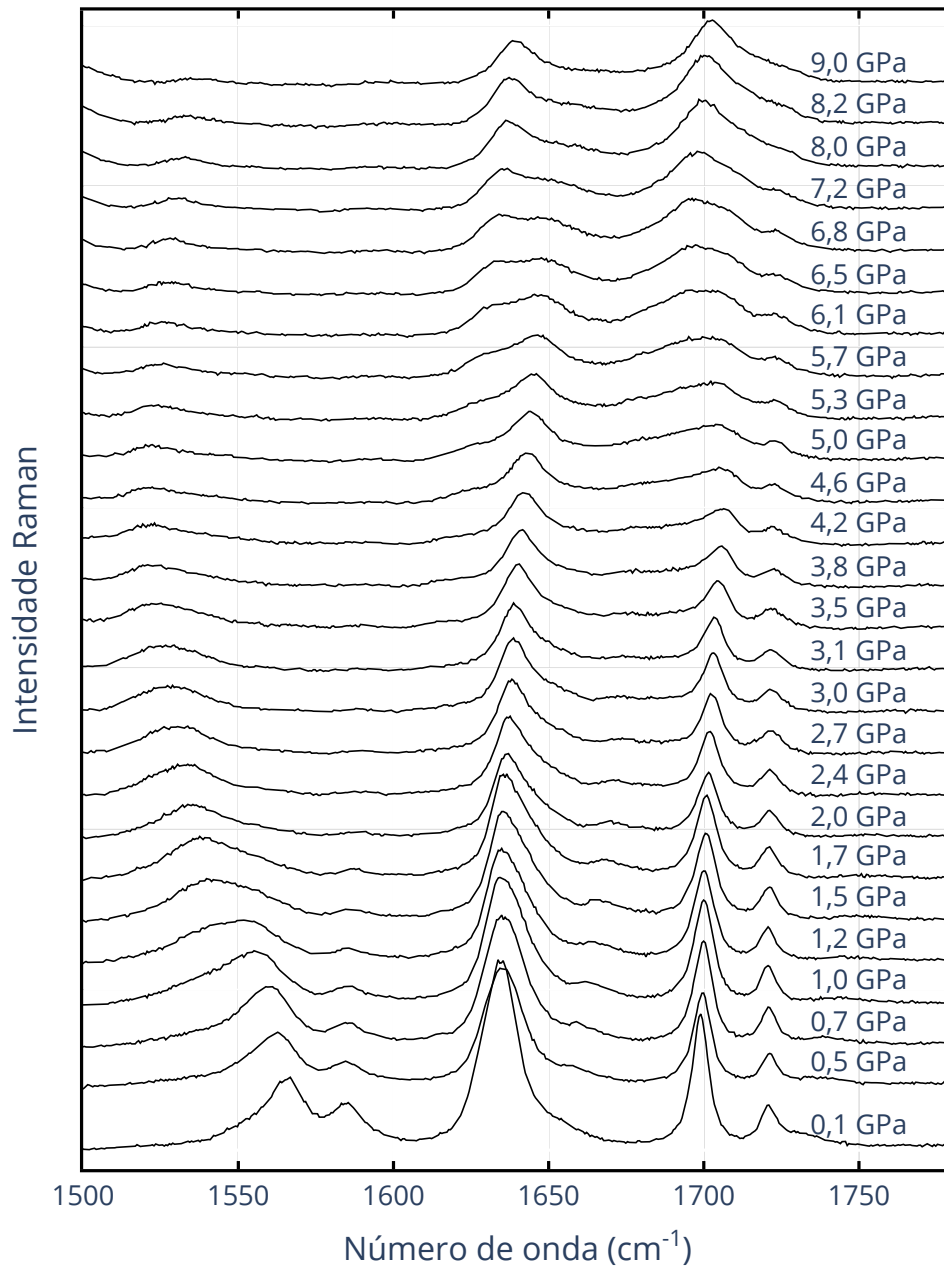
Figura 49 – Número de onda *versus* pressão na região espectral 750-1100  $\text{cm}^{-1}$ ..

Fonte: Produzida pelo autor.

A Figura 50 apresenta a região espectral 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  do ácido maleico da pressão ambiente até 9,0 GPa. A primeira banda é observada entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  e foi ajustada usando três modos (centrados em 1551, 1565 e 1585  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente no espectro obtido em 0,1 GPa). Os dois modos menores dessa região inicialmente se deslocam para menores números de onda indicando o enfraquecimento de ligações. No entanto, para maiores valores de pressão há um aumento no número de onda em ambos: acima de 2,4 GPa para um e de 4,2 GPa para o outro. Em 1,7 GPa uma mudança em suas intensidades é observada. Acima de 6,1 GPa somente o primeiro modo é observado e em 9,0 GPa somente uma pequena saliência pode ser observada. O terceiro pico, inicialmente centrado em 1585  $\text{cm}^{-1}$ , desaparece em 3,0 GPa.

Entre 1600 e 1755  $\text{cm}^{-1}$  cinco modos são observados no espectro Raman em 0,1 GPa. Esses modos podem ser atribuídos à vibração do tipo estiramento de CC. O modo centrado em 1635  $\text{cm}^{-1}$  perde intensidade com o aumento da pressão. O segundo modo da região (observado como um ombro centrado em 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) apresenta baixa intensidade em 0,1 GPa e, para valores de pressão acima de 5,7 GPa, sua intensidade começa a diminuir. Os próximos dois modos, centrados em 1700 e 1725, respectivamente, perdem suas intensidades com o aumento da pressão. O último modo (maior número de onda) dessa região espectral apresenta baixa intensidade em 0,1 GPa e não é mais possível acompanhá-lo acima de 1,2 GPa. Com o aumento da pressão, três novos modos (marcados com estrelas) aparecem (primeiro: 1,2 GPa em 1645  $\text{cm}^{-1}$ , o segundo: 2,4 GPa em 1682  $\text{cm}^{-1}$  e o terceiro: 3,5 GPa em 1616  $\text{cm}^{-1}$ ), Figura 51. A Figura 52 apresenta o resultado do ajuste do espectro experimental com curvas teóricas para valores de pressão selecionados. E a Figura 53 mostra o gráfico Número de onda *versus* Pressão para a mesma região espectral apresenta na Figura 50.

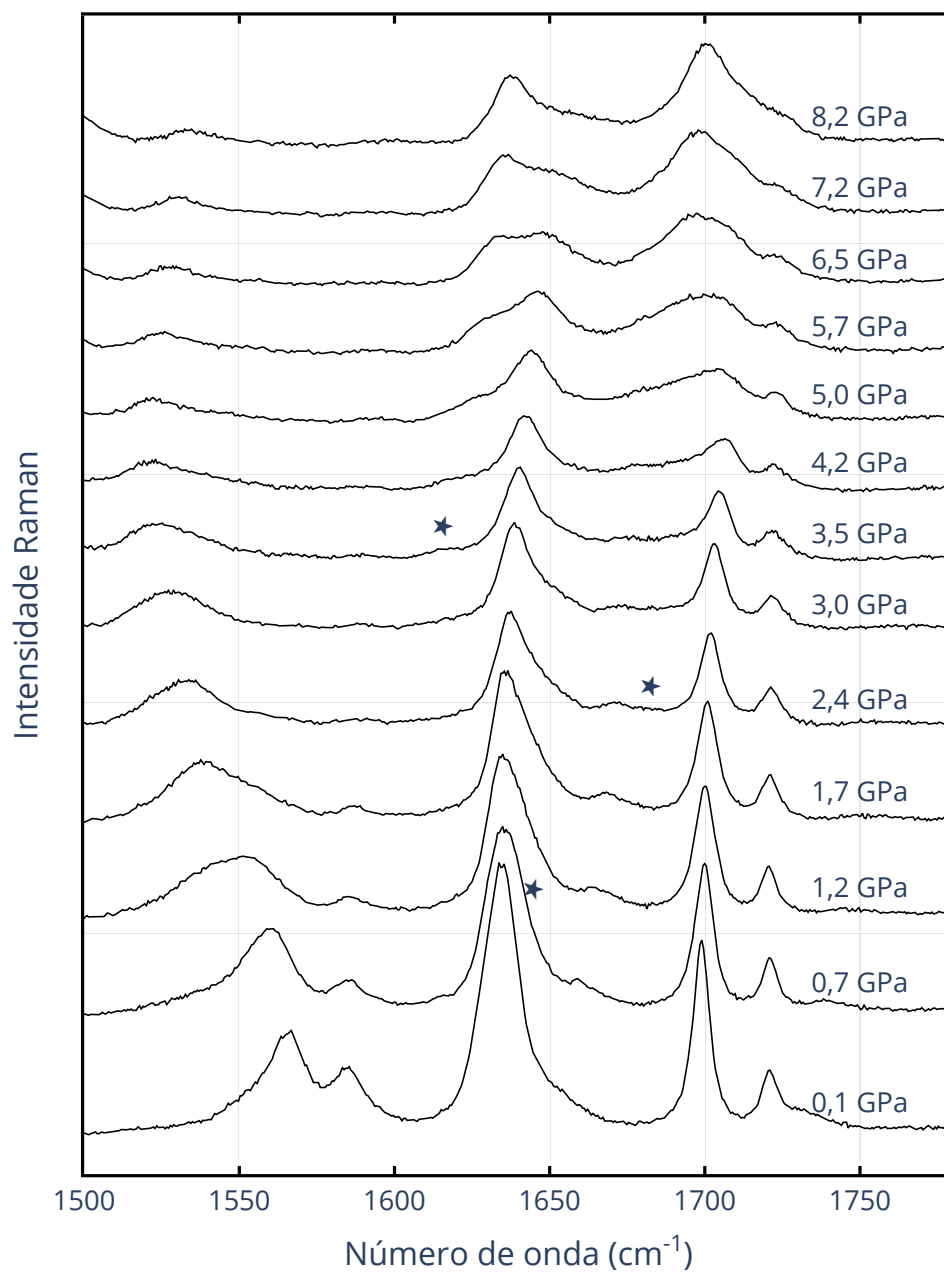
Figura 50 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ .



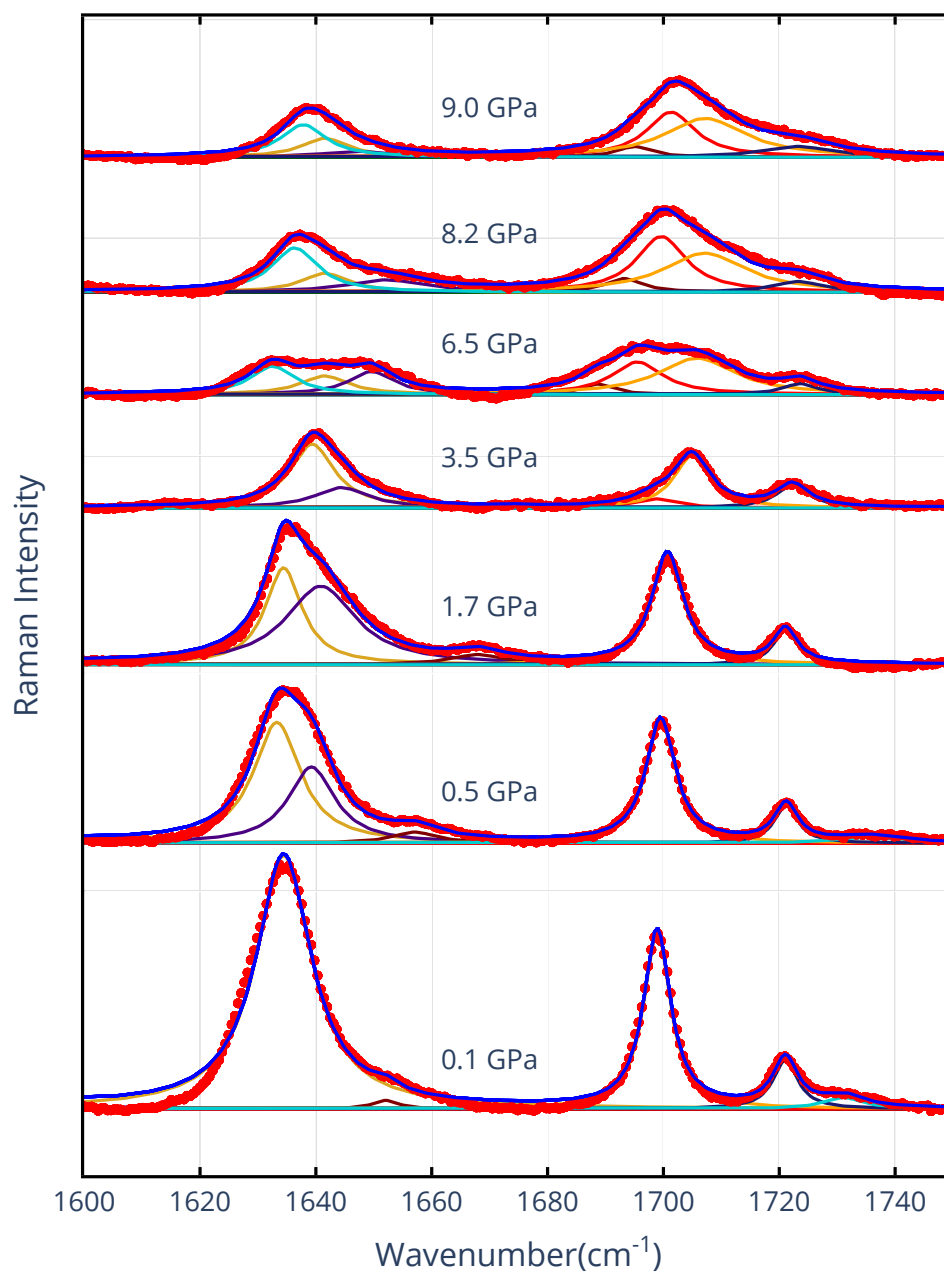
Fonte: Produzida pelo autor.



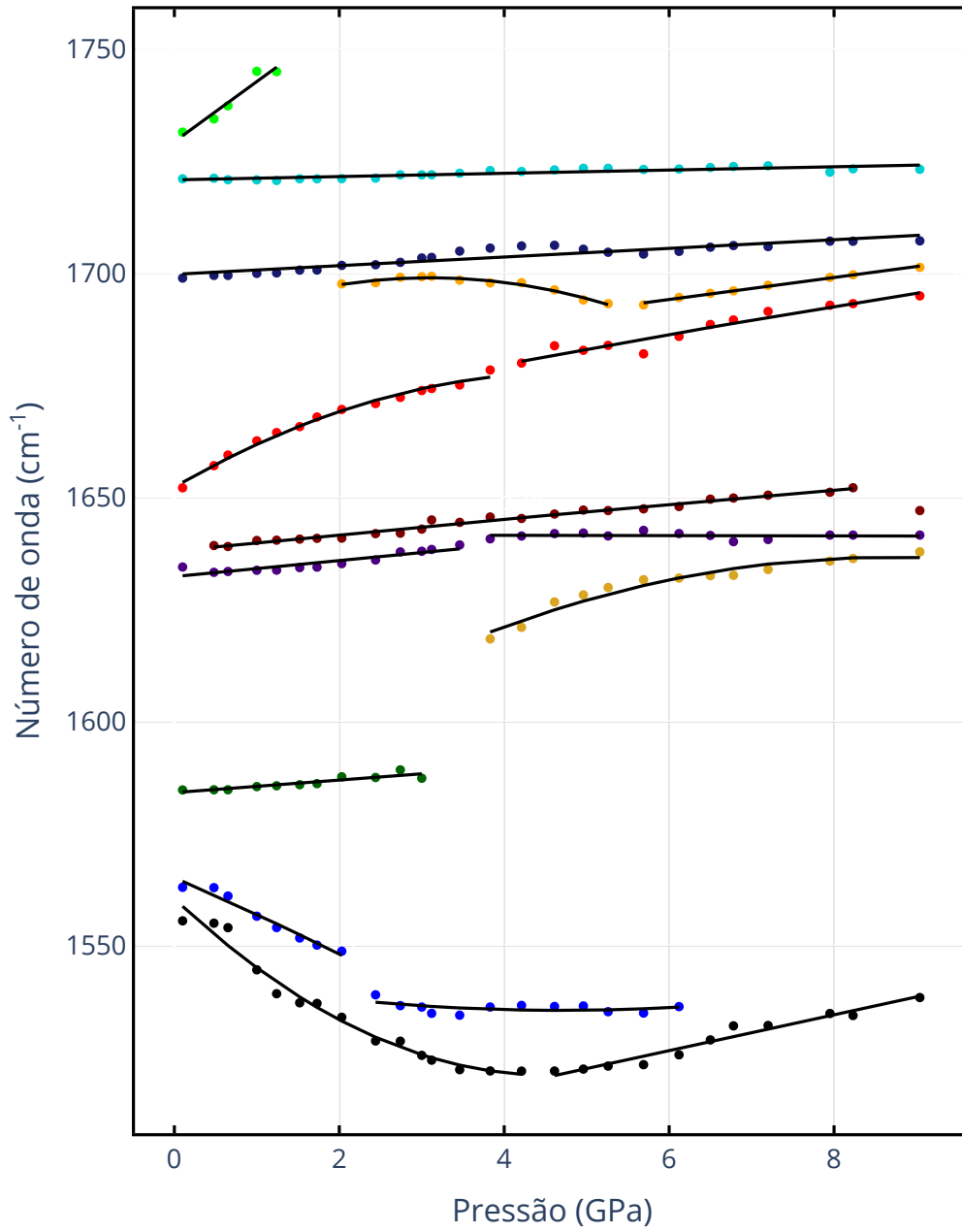
Figura 51 – Espectros Raman selecionados do cristal de ácido maleico em altas pressões na região  $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 52 – Ajuste dos modos Raman na região 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

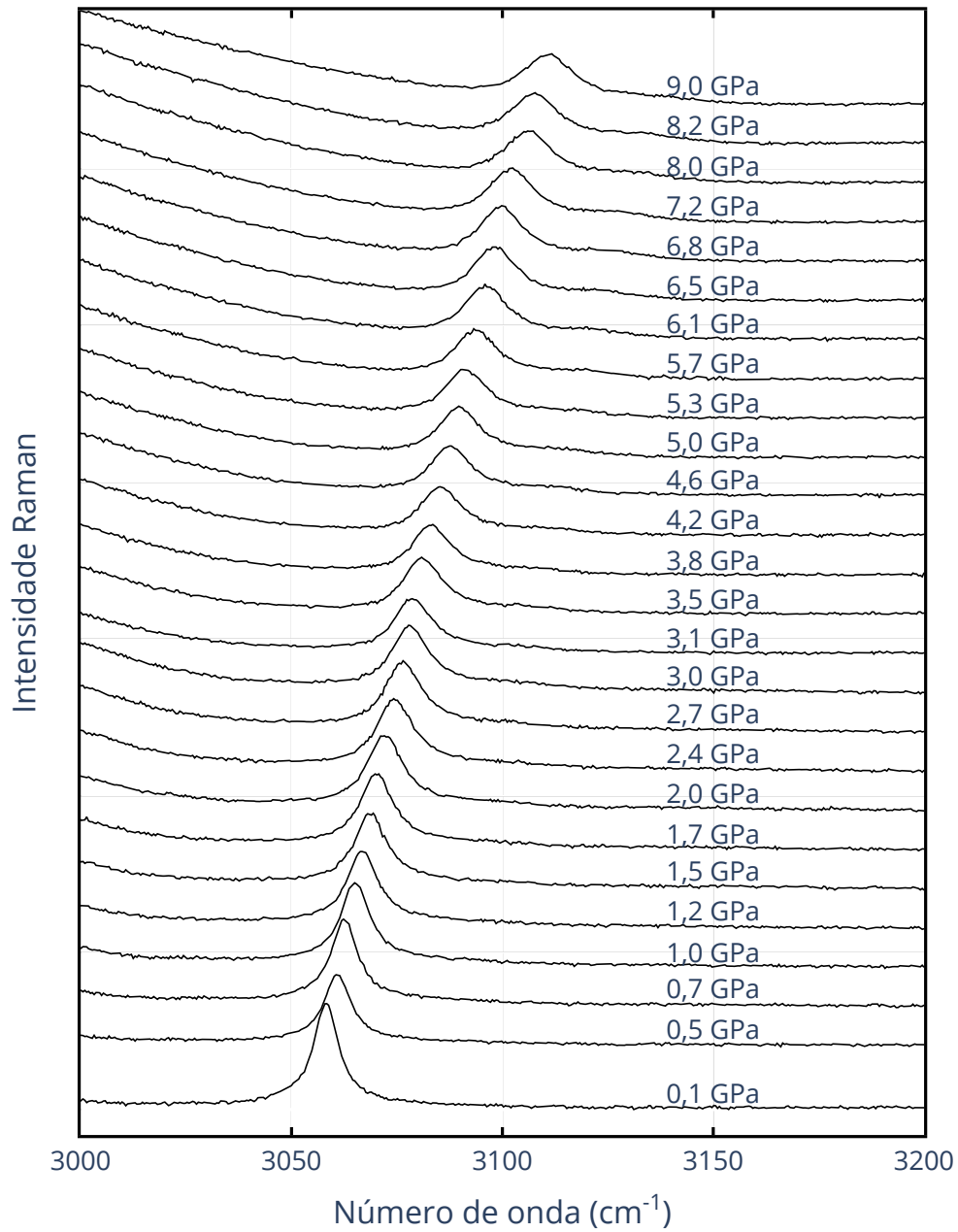
Figura 53 – Número de onda *versus* pressão na região espectral 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Produzida pelo autor.

Na região espectral 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$ , a última região do experimento, foi observado apenas um modo (classificado como um estiramento de CH,  $\nu\text{CH}$ ). A Figura 54 mostra o espectro Raman dessa região da pressão ambiente até 9,0 GPa. Com a compressão da amostra, esse modo é observado se deslocando para maiores números de onda e sempre perdendo intensidade. A evolução desse modo em função da pressão é observado com comportamento linear. Uma descontinuidade é observada entre 6,1 GPa e 6,5 GPa (ver Figura 55).

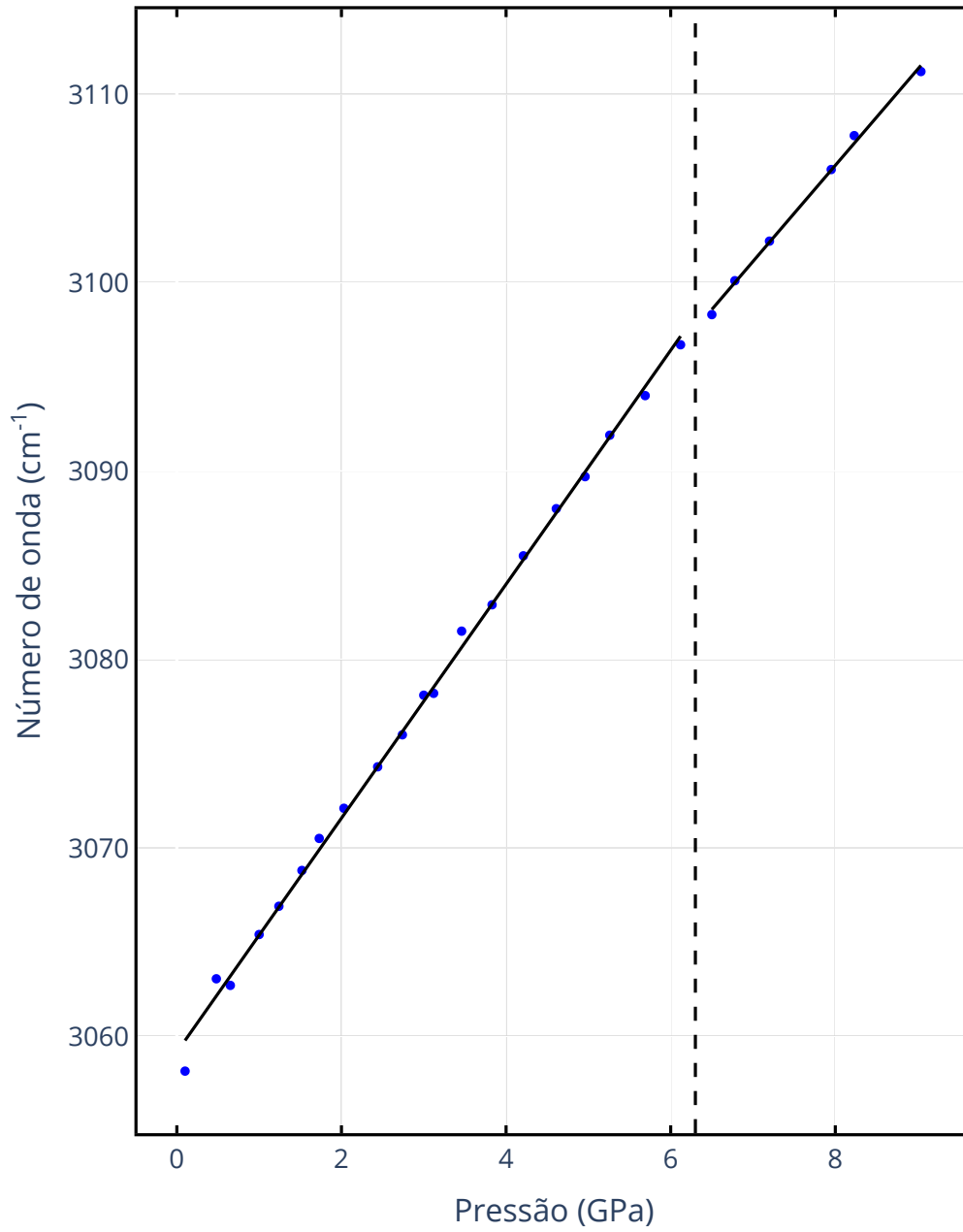
A Figura 56 mostra que as mudanças verificadas com o aumento da pressão são reversíveis. Após a descompressão, o espectro obtido foi idêntico ao espectro obtido inicialmente. A Tabela 7 do Apêndice C mostra os coeficientes dos ajustes apresentados nos gráficos Número de onda *versus* Pressão. A Tabela do Apêndice D mostra os números de onda das bandas Raman em diferentes valores de pressão.

Figura 54 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico em altas pressões na região  $3000-3200\text{ cm}^{-1}$ .



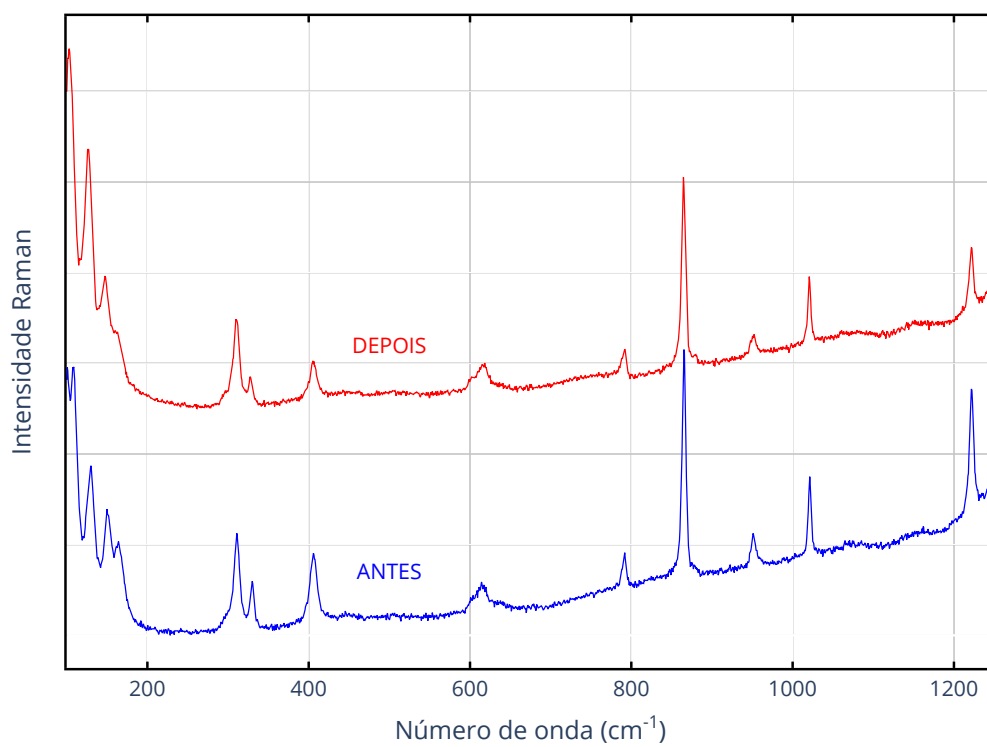
Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 55 – Número de onda *versus* pressão na região espectral 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Produzida pelo autor.

Figura 56 – Espectros Raman do cristal de ácido maleico antes e depois da aplicação de pressão



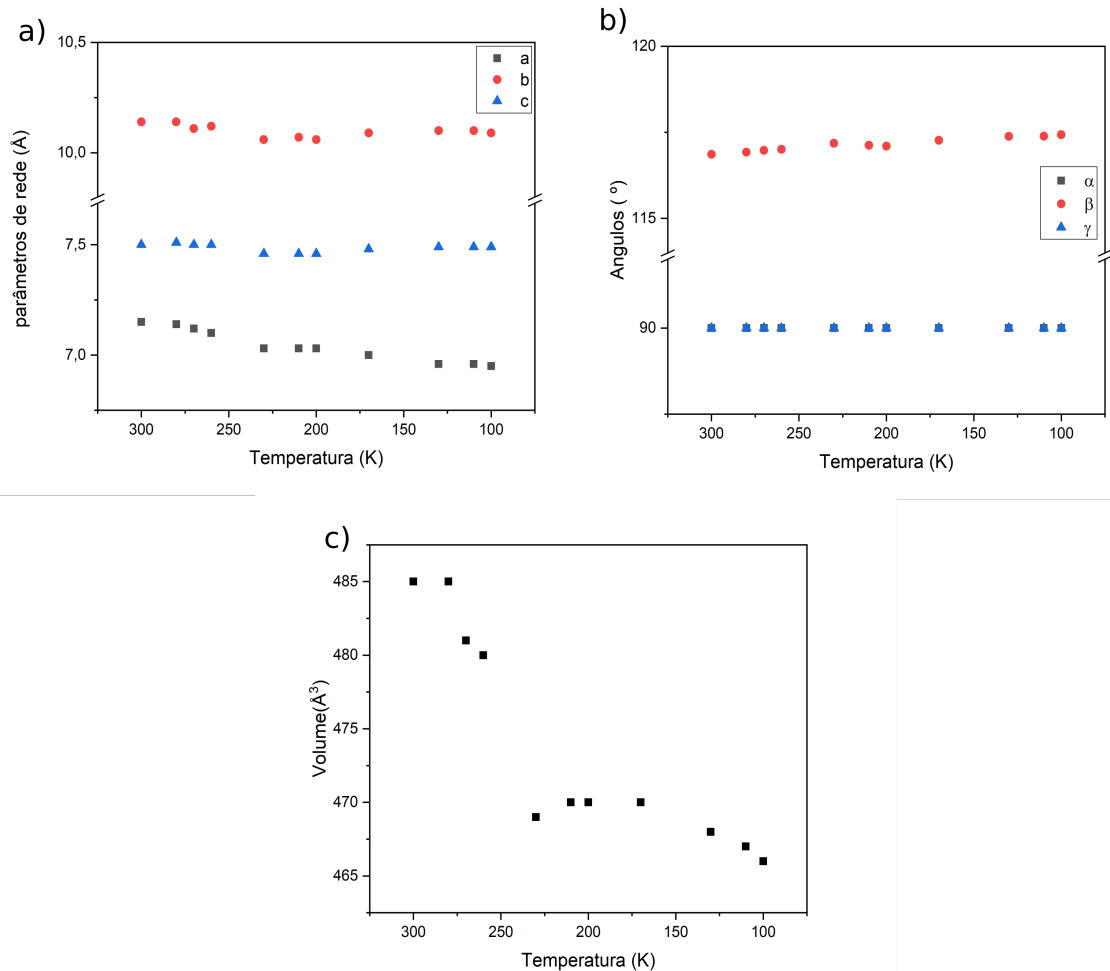
Fonte: Produzida pelo autor.

## 4.4 Difração de raios X

### 4.4.1 Difração de raios X em baixas temperaturas

Foi realizado experimento de difração de raios X em um monocristal de ácido maleico. A Figura 57 (a) mostra a evolução dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  e (b)  $\beta$  em função da temperatura de 100 a 300 K. Não é possível afirmar a ocorrência de alguma transição de fase, embora ocorra um aumento no volume por volta de 250 K.

Figura 57 – Evolução dos parâmetros da célula unitária do ácido maleico em função da temperatura. Em a) é mostrada a evolução dos vetores de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Em b), os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Finalmente, em c) o volume da célula unitária.



Fonte: Produzida pelo autor.



#### 4.4.2 Difração de raios X em altas pressões

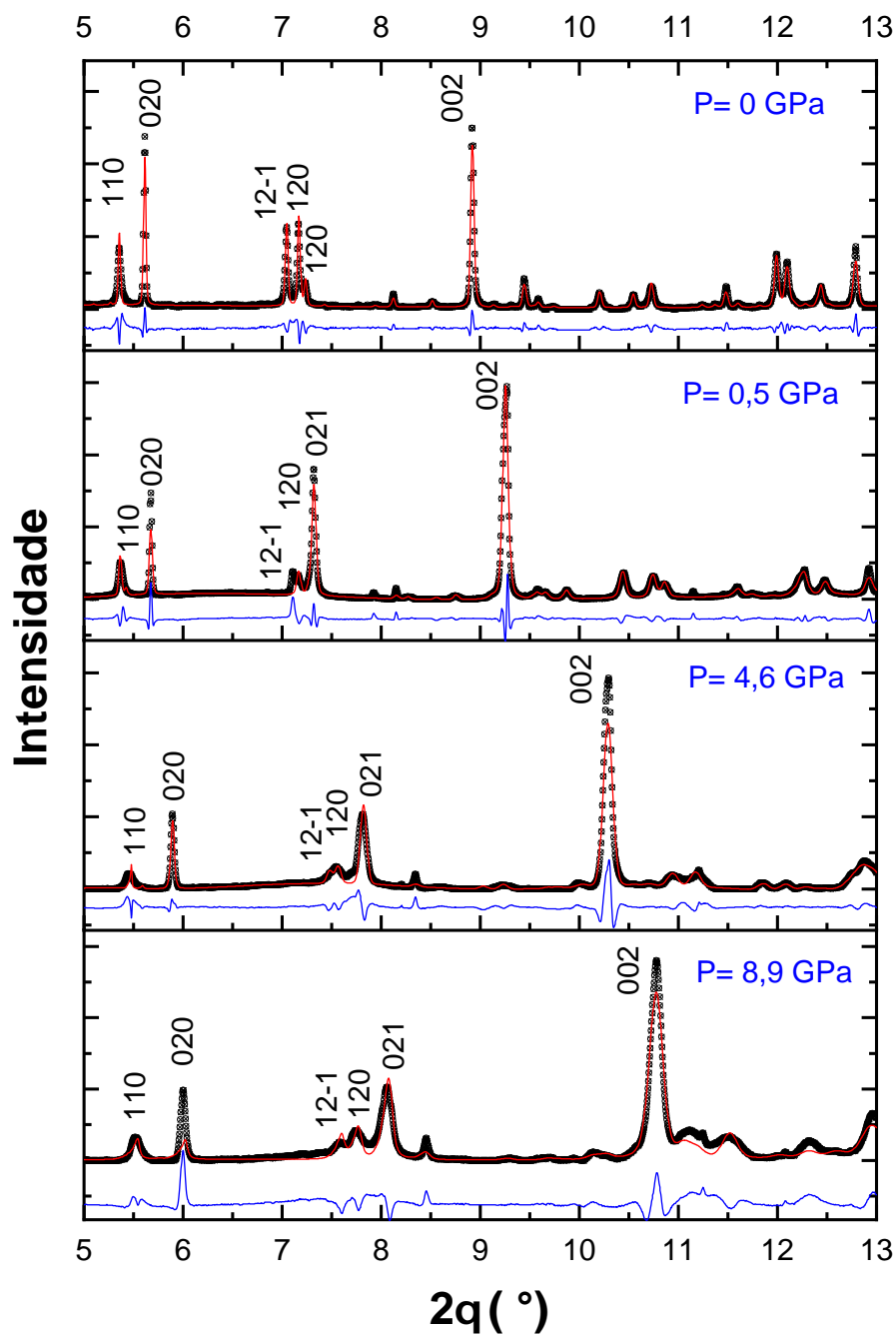
Os padrões de difração de raios X do pó policristalino de ácido maleico foram obtidos da pressão ambiente até 10,1 GPa na temperatura ambiente. A Figura 58 mostra os padrões de difração do ácido maleico em função da pressão incluindo o refinamento de Rietveld. O traço formado por pontos representam os resultados experimentais, a curva vermelha, o resultado do refinamento e a curva azul, a diferença entre o resultado experimental e o calculado. Na pressão ambiente, o cristal de ácido maleico apresenta estrutura monoclinica, grupo espacial  $P2_1/c$ , quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede  $a = 7,487(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,122(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,666(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123,71(7)^\circ$  e  $V = 483,55(977) \text{ \AA}^3$ . Os resultados obtidos estão de acordo com os parâmetros de rede reportados na literatura por Shahat *et al.* [89].

As moléculas de ácido maleico são ligadas através de ligações de hidrogênio intermoleculares. Essas moléculas se arranjam em linha ao longo da direção (100) por ligações da ordem de 2,75 Å. Moléculas no mesmo plano são interligadas por ligações de hidrogênio da ordem de 2,98 Å formando ligações de hidrogênio bifurcadas e as camadas são interligadas por forças de Van der Waals. A Figura 59 mostra a célula unitária do cristal em condições normais de temperatura e pressão e a Figura 60 mostra a projeção da célula unitária e as ligações em rede ao longo do plano **ab**.

Pela Figura 58 é possível observar o deslocamento de todos os picos para maiores ângulos com a compressão. O aumento da pressão causa a perda de intensidade e o aumento da largura dos picos de difração, assim como o desaparecimento de alguns picos. A célula unitária sofre uma contração anisotrópica em todas as três direções cristalográficas. O eixo  $c$  é visto como o mais afetado com o aumento da pressão. Isso pode ser claramente visto através da comparação dos deslocamentos de reflexão (002) com as reflexões (020) e (110). A posição angular da reflexão (002) na pressão ambiente é  $2\theta = 8,92^\circ$  e no valor de pressão 8,9 GPa é  $2\theta = 10,78^\circ$ . Apesar das mudanças nos padrões de difração, o ácido maleico mostra a mesma simetria e grupo espacial até 10,1 GPa, confirmado por ajustes de Rietveld.

A Figura 61 mostra a evolução dos parâmetros de rede do cristal de ácido maleico em função da pressão (os dados experimentais encontram-se na Tabela do Apêndice E). A compressibilidade é anisotrópica e é maior ao longo do eixo  $c$  da célula unitária. As contrações nas dimensões da célula unitária até 10,1 GPa foram  $\Delta a = -0,302(9) \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = -0,688(0) \text{ \AA}$  e  $\Delta c = -1,547(8) \text{ \AA}$ . A contração é mais expressiva no eixo  $c$ , que é precisamente a direção de empilhamento das camadas de ácido maleico. As pontes de hidrogênio são mais fracas

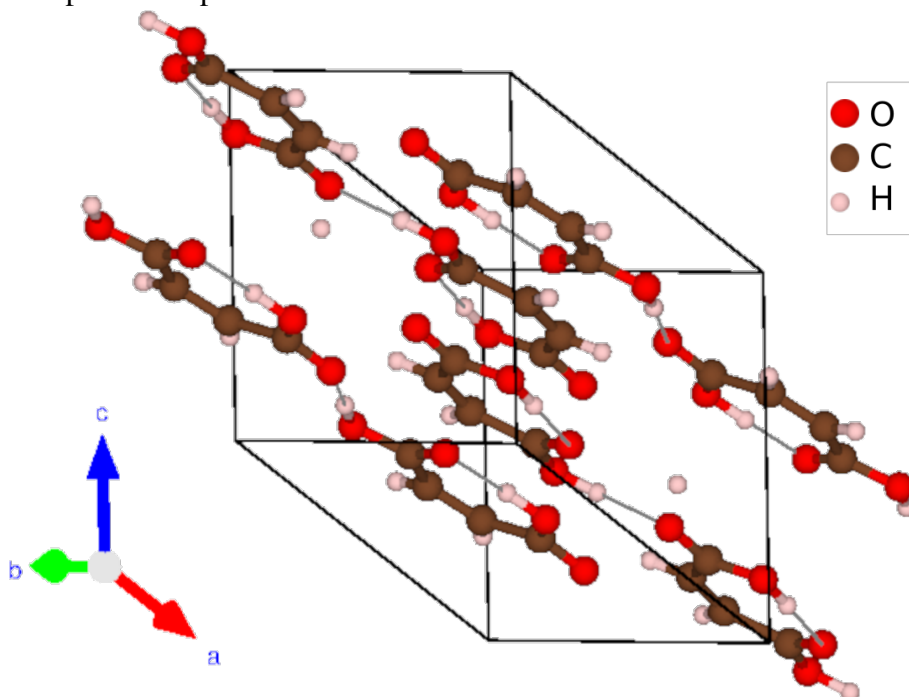
Figura 58 – Padrões de difração do pó policristalino do ácido maleico em função da pressão em valores de pressão selecionados junto com respectivos refinamentos pelo método de Rietveld. Dados experimentais em forma de pontos, calculados representados pelas linhas vermelhas e a diferença, pelas linhas azuis.



Fonte: Produzida pelo autor.

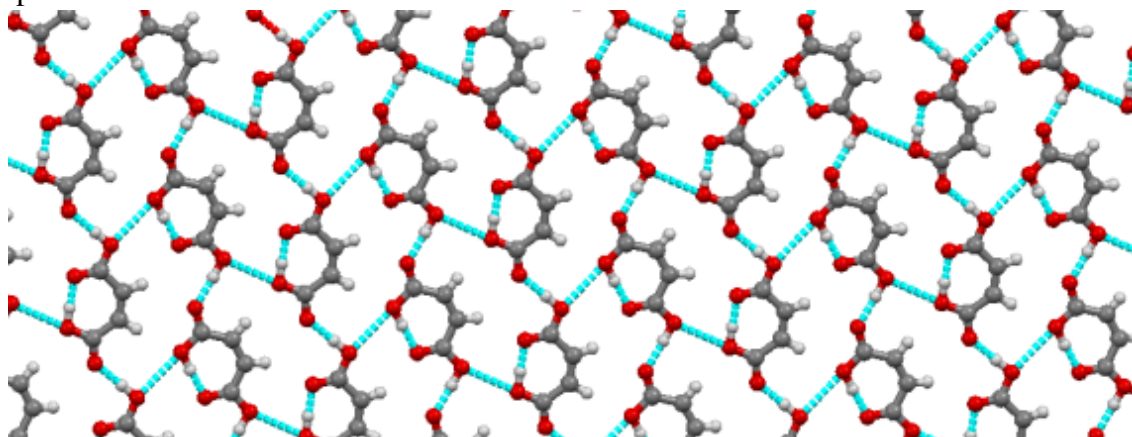
nessa direção. O resultado obtido contradiz com o resultado reportado por Oswald *et al.* [85]. Essa mudança de comportamento deve ser associada com alguma alteração tais como torção ou deformação de moléculas, ou descontinuidade nas ligações de hidrogênio.

Figura 59 – Célula unitária do ácido maleico em condições normais de temperatura e pressão.



Fonte: Produzida pelo autor.

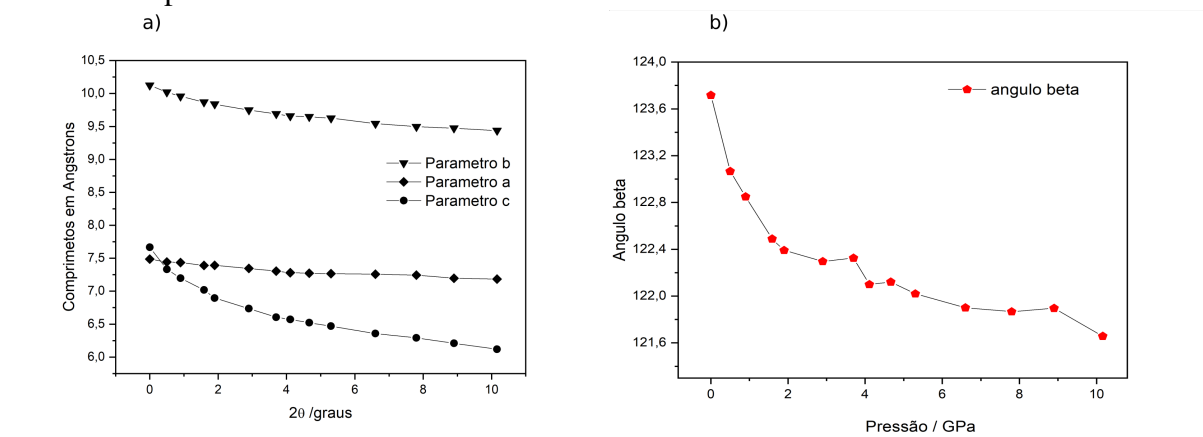
Figura 60 – Projeção da célula unitária e das ligações de hidrogênio, em azul, em rede no plano **ab**.



Fonte: Produzida pelo autor.

A Figura 62 mostra a evolução do volume da célula unitária em função da pressão. Análises do volume da célula unitária em função da pressão indicam que até 4,1 GPa a contração foi de cerca de 19% do volume inicial, isto é, maior que o volume reportado por Oswald *et al.*, na mesma faixa de pressão. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que da pressão ambiente até 10,1 GPa o volume da célula unitária diminuiu  $\Delta V = 130,36 \text{ \AA}^3$  correspondendo a aproximadamente 27% do volume inicial. O volume foi ajustado em três regiões com a equação

Figura 61 – Evolução dos parâmetros da célula unitária do cristal de ácido maleico com o aumento da pressão.



Fonte: Produzida pelo autor.

de estado de terceira ordem de *Birch-Murnaghan* [126, 127]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (4.2)$$

onde  $P$  é a pressão,  $V_0$  é o volume inicial,  $V$  é o volume deformado,  $B_0$  é o módulo de *bulk* e  $B'_0$  é a sua derivada em função da pressão tal que:  $B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0}$  e  $B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$ .

O módulo de *bulk* e sua primeira derivada em relação à pressão foram obtidos em três faixas de pressão, de acordo com as discontinuidades observadas nos resultados obtidos em espectroscopia Raman e os parâmetros de rede obtidos em difração de raios X, ambas as medidas realizadas no ácido maleico em condições de altas pressões. Os valores do módulo de *bulk* fornecem informações importantes sobre o comportamento elástico de materiais sobre pressão. Na primeira região, de 0,0 a 1,9 GPa,  $B_0 = 7,9(7)$  GPa e  $B'_0 = 10,0(7)$  GPa. Na segunda região, 2,9 a 5,3 GPa,  $B_0 = 4,7(8)$  GPa e  $B'_0 = 19,7(4)$  GPa. E, finalmente, na terceira região, 6,6 a 10,1 GPa,  $B_0 = 8,2(4)$  GPa e  $B'_0 = 10,4(3)$  GPa. A Tabela 11 do Apêndice F apresenta o módulo de *bulk* e sua derivada para cada uma das três regiões de pressão, além do fator  $R^2$  que é associado à qualidade do ajuste.

O ajuste com a equação de *Birch-Murnaghan* para a região 0,0 a 1,9 GPa resultou em  $B'_0$  maior que  $B_0$ . Esse valor alto para  $B'_0$  indica um rápido enrijecimento das ligações intermoleculares no ácido maleico. A diminuição no volume da célula unitária nesta faixa de pressão é  $\Delta V_1 = 60,03 \text{ \AA}^3$ . O ajuste para a região de 2,9 a 5,3 GPa fornece um valor para  $B'_0$  ainda maior que o anterior. Este valor para  $B'_0$  indica que as ligações intermoleculares se tornam mais rígidas. A diminuição do volume da célula unitária nesta faixa de pressão é igual

a  $\Delta V_2 = 24,00 \text{ \AA}^3$ . Por fim, o ajuste para a região de 6,6 a 10,1 GPa proporciona uma redução no valor de  $B'_0$ . Essa mudança no comportamento da derivada do módulo de volume pode estar associada a um leve amolecimento das ligações. A diminuição no volume da célula unitária nesta faixa de pressão é  $\Delta V_3 = 24,56 \text{ \AA}^3$ . Dessa forma, a célula unitária do ácido maleico é mais compressível no intervalo de 0,0 a 1,9 GPa, ou seja, na região onde  $B'_0$  é menor. À medida que as ligações endurecem, a célula unitária torna-se menos compressível. Os grandes valores de  $B'_0$  em relação a  $B_0$  para o ácido maleico são semelhantes aos encontrados para gases raros como criptônio (Kr), xenônio (Xe) e argônio (Ar) [128, 129]. Esses resultados indicam que o ácido maleico é estável a altas pressões e pode ter um comportamento gasoso, ou seja, altamente compressível. Devido ao arranjo das cadeias moleculares do ácido maleico no plano **ab**, bem como ao empilhamento ao longo do eixo *c*, uma grande quantidade de energia deve ser necessária para promover a desordem neste sistema e forçar uma transição de fase estrutural.

Uma ferramenta baseada na web PASCAL[130] foi usada para calcular as mudanças de comprimento e compressibilidades médias dos eixos principais do ácido maleico em função da pressão. A Figura 63 mostra as mudanças de comprimento dos eixos principais. Pode-se ver que a tensão é maior no eixo  $X_1$ , que está aproximadamente na direção do eixo *c* cristalográfico. Seguido pelo eixo  $X_2$  que está na direção do eixo cristalográfico *b* e pelo eixo  $X_3$  aproximadamente paralelo ao eixo cristalográfico *a*. Este comportamento é consequência da rede de pontes de hidrogênio do ácido maleico. A direção de empilhamento das correntes tem ligações mais fracas comparadas com outras direções. Mudanças nos comprimentos dos eixos principais foram ajustadas com a equação empírica [130]:

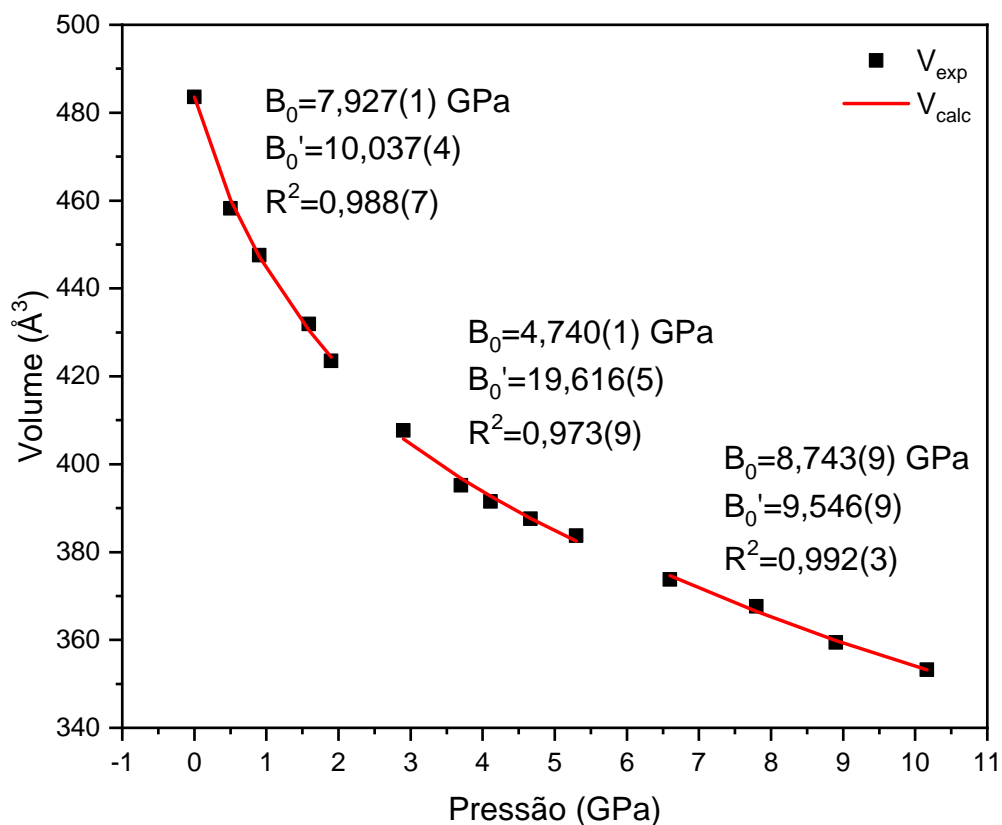
$$\varepsilon(p) = \varepsilon_0 + \lambda(p - p_c)^{\nu}. \quad (4.3)$$

Esta equação ajusta muito bem deformações de materiais altamente compressíveis. A Tabela 10 do Apêndice F contém as compressibilidades médias em cada eixo principal, a relação entre os eixos principal e cristalográfico, além dos parâmetros empíricos obtidos com a equação. Como esperado, a compressibilidade média é a mais intensa na direção  $X_1$  (aproximadamente na direção do eixo *c*).

## 4.5 Discussão

Os resultados obtidos nos experimentos de espectroscopia Raman e difração de raios X em altas pressões no ácido maleico indicam que a amostra permanece com simetria

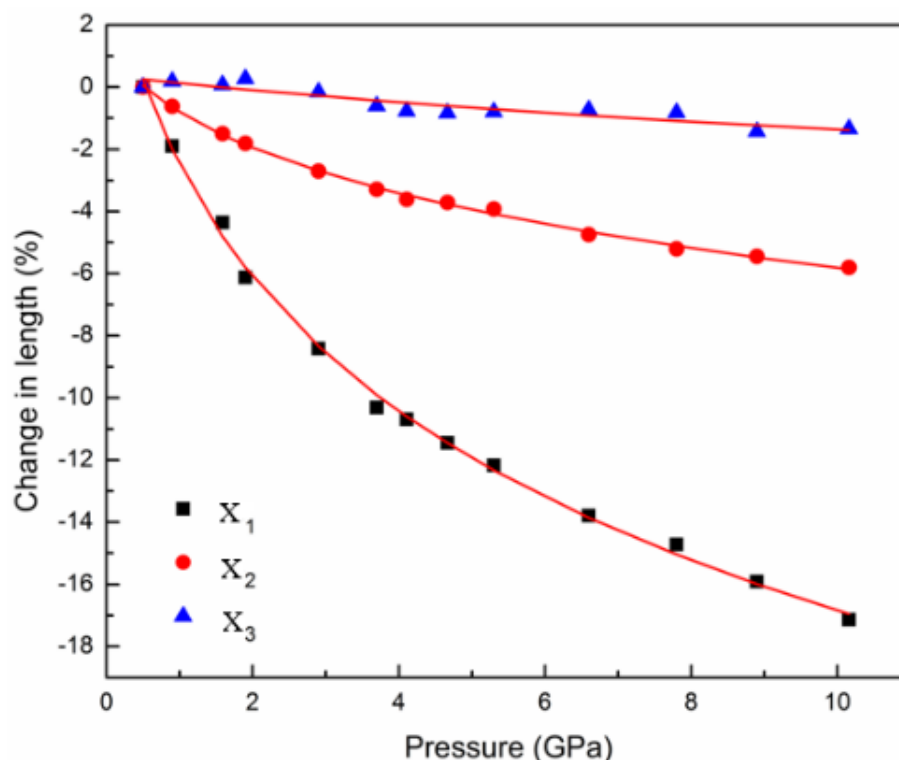
Figura 62 – Evolução do volume da célula unitária do cristal de ácido maleico em função da pressão ajustado com a equação de estado de *Birch-Murnaghan* de terceira ordem.



Fonte: Produzida pelo autor.

monoclínica e grupo espacial  $P2_1/c$ . Oswald *et al.* realizaram experimentos de difração de raios X em função da pressão no ácido maleico e não observaram transição de fase para a forma II, fase estudada por Day *et al* [107]. Até 4,2 GPa uma diminuição de apenas 12% no volume da célula unitária foi observada. A mais expressiva diminuição ocorre ao longo da direção  $a$ , que é paralela às cadeias de ligações de hidrogênio dentro das camadas [85]. Day *et al.* obtiveram e caracterizaram um novo polimorfo (denominado como forma II). Após análise estrutural os autores sugeriram que a transição da forma I para a forma II seria improvável devido aos diferentes padrões de empilhamento das moléculas, o que resultaria em uma grande barreira para a transformação [107]. No presente trabalho, o valor de pressão foi estendido até 10,1 GPa e a estrutura cristalina do ácido maleico permanece estável. No entanto, alguma mudança conformacional ocorre na molécula.

Figura 63 – Mudanças no comprimento dos eixos principais em função da pressão. Deformações lineares foram ajustadas com a Equação Empírica (4.3).



Fonte: Produzida pelo autor.

Várias mudanças foram observadas nos modos Raman tais como deslocamento, aparecimento/desaparecimento e inversões de intensidades de modos classificados como estiramento CC e deformações CO indicando que mudanças ocorrem no grupos carboxílicos por volta de 2 e 6 GPa. Uma vez que os grupos carboxílicos participam das ligações de hidrogênio intermoleculares O—H···O, então mudanças nesses modos implicam mudanças nessas ligações. O comportamento do número de onda em função da pressão de alguns modos também apresenta descontinuidades nesses valores de pressão. Assim, essas modificações são evidências de que a molécula de ácido maleico pode sofrer modificações conformacionais em torno de 2 e 6 GPa. Modificações conformacionais foram observadas em alguns outros materiais. Como é mostrado na Figura 60 a molécula ácido maleico é quase planar e acreditamos que as modificações nos modos Raman por volta de 2 GPa podem se refletir em alterações nos ângulos diedrais ou inclinações no plano da molécula. Em 6 GPa, possivelmente, podem ocorrer descontinuidades nas ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares).

É importante notar que 10,1 GPa é um valor consideravelmente alto de pressão e é notável que a estrutura cristalina do ácido maleico permaneça estável. Alguns outros exemplos de

materiais orgânicos investigados sob pressão podem ser comparados, como o cristal de  $\alpha$ -glicina, manteve sua fase ambiente estável até 23 GPa [131]. Apenas mudanças no comportamento de de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  próximas a 3,0 GPa, sugerindo um rearranjo das pontes de hidrogênio. Mais recentemente, J.K Hinton *et al.* [132] estudaram o cristal de glicina mais uma vez sob pressão. Nesta segunda investigação os autores atingiram 50 GPa e observaram que, surpreendentemente, a estrutura permanece estável. A glicina é um exemplo impressionante não apenas pelo valor de pressão que mantém sua estrutura estável, mas também pela diferença de resposta quando os polimorfos são submetidos a altas pressões [133–135].

O cristal de L-alanina foi estudado sob pressão. Foi observado que até 13,6 GPa não ocorre transição de fase e que ocorre um processo de amorfização [136]. Aqui, na pressão máxima alcançada, não apenas os modos Raman (relacionados aos modos de rede) mas também os padrões de difração de raios X permaneceram bem definidos. Nenhum processo de amorfização foi observado para o ácido maleico até 10,1 GPa. No entanto, o aumento da pressão causa várias mudanças, como os comprimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares, os ângulos de torção dos fragmentos moleculares ao redor do grupo carboxílico.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os cristais de ácido maleico foram obtidos através do método da evaporação lenta no solvente (água destilada) resultando em cristais transparentes com formatos irregulares. Em poucos dias já era possível observar pequenas formações sólidas e em três meses já havia béqueres com o solvente totalmente evaporado.

Os cristais de ácido maleico foram submetidos a experimentos de difração de raios X do pó para verificar se havia sido formados como desejado. E, após o refinamento de Rietveld foram confirmadas as estruturas cristalinas para o material de acordo com a literatura. Ou seja, trata-se do cristal de ácido maleico com estrutura monoclínica e grupo espacial  $P2_1/c$  assim como a maioria dos ácidos dicarboxílicos.

Em seguida, foram realizadas análises térmicas através Calorimetria Exploratória Diferencial TG e DSC de forma simultânea em altas temperaturas e DSC em baixas temperaturas, a fim de verificar o comportamento do material submetido a condições de baixas e altas temperaturas. Observou-se um pico exotérmico (DSC) e uma perda acentuada de massa (TG) e ambos os eventos ocorreram próximo de  $140^\circ\text{C}$  indicando que ocorreu somente a decomposição da amostra. Não ocorreu qualquer evento térmico em temperaturas inferiores a  $130^\circ\text{C}$ .

Foram identificados alguns modos Raman através da literatura, comparação com materiais semelhantes e cálculos teóricos usando DFT. O espectro Raman obtido em condições ambiente teve razoável correspondência com o espectro teórico, em especial, a região com atividade vibracional CC e CO, condição comum em outros materiais de acordo com a literatura.

No experimento de espectroscopia Raman em baixas temperaturas no ácido maleico não foram observadas mudanças significativas no perfil dos espectros. Houve deslocamento dos picos em função da temperatura de forma suave, estreitamento e aumento da intensidade dos picos com a diminuição da temperatura. Fato semelhante foi observado nos resultados do experimento Raman em altas temperaturas: pequeno deslocamento dos picos e alargamento dos modos com o aumento da temperatura.

Propriedades vibracionais e estruturais do ácido maleico foram exploradas em altas pressões através de espectroscopia Raman e difração de raios X síncrotron no pó. Comparando com trabalhos prévios, considerando a faixa de pressão em que o ácido maleico foi estudado, a pressão foi estendida de 4 GPa até 10,1 GPa. A estrutura cristalina do ácido maleico permanece estável até o mais alto valor de pressão atingido. No experimento de espectroscopia Raman foi atingido 9,0 GPa. Divisões, aparecimento e desaparecimento de vários modos, bem como

descontinuidades no comportamento linear dos modos (Número de onda *versus* Pressão) indicam que mudanças conformacionais podem ter acontecido em torno de 2 e 6 GPa. Em particular, mudanças nos modos atribuídos como deformações CO indicam mudanças nos grupos carboxílicos e, conseqüentemente, nas ligações de hidrogênio O–H···O.

O experimento difração de raios X evidenciou a evolução dos parâmetros celulares em função da pressão. Os padrões de difração de raios X no ácido maleico apresentam diversas mudanças em função da pressão, como diminuição das intensidades, aumento da largura dos picos e deslocamento para ângulos maiores. Os parâmetros da rede do ácido maleico diminuem anisotropicamente em função da pressão e resultam em uma contração geral da célula unitária. Os parâmetros da rede exibem descontinuidades em torno de 2 e 6 GPa. Essas descontinuidades estão sintonia com as mudanças observadas nos espectros Raman. As deformações e compressibilidades são mais intensas ao longo do eixo *c*. Tal efeito está associado às ligações de hidrogênio fracas ao longo deste eixo, que coincidem com a direção de empilhamento das cadeias de ácido maleico. Finalmente, o módulo de *bulk* obtido a partir da equação de estado de Birch-Murnaghan indica que as ligações intermoleculares sofrem enrijecimento rápido em função da pressão.

Como perspectivas neste trabalho:

- Realizar experimentos de difração de raios X em altas temperaturas;
- Co-cristalizar ácido maleico com outros materiais orgânicos, especialmente, aminoácidos;
- Sintetizar compostos de coordenação de ácido maleico com metais;
- Obter cristais de outros ácidos dicarboxílicos;
- Realizar experimentos de espectroscopia Raman e difração de raios X em condições extremas de pressão e temperatura com cristais de outros ácidos dicarboxílicos.

## REFERÊNCIAS

- 1 SENA JUNIOR, D. M. D. *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.
- 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.
- 3 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.
- 4 COLMENERO, F. Organic acids under pressure: elastic properties, negative mechanical phenomena and pressure induced phase transitions in the lactic, maleic, succinic and citric acids. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 5, p. 1399–1426, 2020.
- 5 SOLOMONS, C. G.; FRYHLE, C. *Organic Chemistry*. 10. ed. New York: John Wiley and sons, 2009.
- 6 CLAYDEN, J. *et al.* *Organic Chemistry*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2004.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 LOSEV, E. A. *et al.* Glycinium semi-malonate and a glutaric acid–glycine cocrystal: new structures with short o—h···o hydrogen bonds. *Acta Crystallographica Section C: crystal structure communications*, International Union of Crystallography, v. 67, n. 8, p. o297–o300, 2011.
- 13 RISCOB, B. *et al.* Synthesis, growth, crystal structure and characterization of a new organic material: glycine glutaric acid. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 543–548, 2011.

- 14 ZAKHAROV, B. A. *et al.* Low-temperature phase transition in glycine–glutaric acid co-crystals studied by single-crystal x-ray diffraction, Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Acta Crystallographica Section B: structural science*, International Union of Crystallography, v. 68, n. 3, p. 287–296, 2012.
- 15 THIRUMURUGAN, R. *et al.* Synthesis, growth, characterization and quantum chemical investigations of a promising organic nonlinear optical material: thiourea–glutaric acid. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1171, p. 915–925, 2018.
- 16 ZAKHAROV, B. A.; LOSEV, E. A.; BOLDYREVA, E. V. Polymorphism of “glycine–glutaric acid” co-crystals: the same phase at low temperatures and high pressures. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 9, p. 1693–1697, 2013.
- 17 SHKIR, M.; ABBAS, H. On the ground and excited state of glycine–glutaric acid: A new organic material. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, Elsevier, v. 125, p. 453–457, 2014.
- 18 ODIASE, I. *et al.* Three cocrystals and a cocrystal salt of pyrimidin-2-amine and glutaric acid. *Acta Crystallographica Section C: structural chemistry*, International Union of Crystallography, v. 71, n. 4, p. 276–283, 2015.
- 19 LOSEV, E.; ZAKHAROV, B.; BOLDYREVA, E. Polymorphic transformations in glycine co-crystals at low temperature and high pressure: two new examples as a follow-up to a glycine–glutaric acid study. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 31, p. 5869–5875, 2016.
- 20 KUMARI, C. R. T. *et al.* Synthesis and characterization analysis of unique organic crystal–urea glutaric acid, an optimistic candidate for optical device applications. *Physica B: condensed matter*, Elsevier, v. 577, p. 411804, 2020.
- 21 DUANGTHONGYOU, T.; PHAKAWATCHAI, C.; SIRIPAISARNPIPAT, S. Synthesis and fluorescence of multi-dimensional structures of two cobalt (ii) complexes between 2, 2'-bipyridine and different chain length of aliphatic dicarboxylic, succinic or glutaric acid. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 987, n. 1-3, p. 101–105, 2011.
- 22 ZHANG, X. *et al.* Multi-functional d 10 metal–organic materials based on bis-pyrazole/pyridine ligands supported by a 2, 6-di (3-pyrazolyl) pyridine with different spanning flexible dicarboxylate ligands: synthesis, structure, photoluminescent and catalytic properties. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 44, p. 9135–9147, 2013.
- 23 LIU, G.-X. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of a cadmium (ii) coordination polymer based on glutaric acid and triazole. *Journal of Cluster Science*, Springer, v. 24, n. 3, p. 935–944, 2013.
- 24 LAKSHMIPRIYA, M.; VIZHI, R. E.; BABU, D. R. Growth and characterization of maleic acid single crystal. *Optik*, Elsevier, v. 126, n. 23, p. 4259–4262, 2015.
- 25 SUBHA, M.; ANITHA, K.; JAUHAR, R. The effect of malonic acid on the physico-chemical characterisation of 4-hydroxy pyridine: A new third order nlo single crystal. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1179, p. 469–476, 2019.
- 26 JOTHI, R. A. *et al.* Growth and characterization of succinic acid-mixed khp crystal for nlo applications. *Emerging Materials Research*, Thomas Telford Ltd, v. 7, n. 1, p. 10–18, 2017.

- 27 GOMATHI, R.; MADESWARAN, S.; BABU, D. R. Bulk growth, electrical, linear, third order nonlinear optical and optical limiting properties on bis (cyclohexylammonium) succinate succinic acid crystal. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 207, p. 84–90, 2018.
- 28 CROCKER, K. *Chemistry of carboxylic acid*. [S.l.]: Research World, 2012.
- 29 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.
- 30 ARKHIPOV, S. G. *et al.* New hydrophobic l-amino acid salts: maleates of l-leucine, l-isoleucine and l-norvaline. *Acta Crystallographica Section C: structural chemistry*, International Union of Crystallography, v. 71, n. 7, p. 584–592, 2015.
- 31 CHOW, K. *et al.* Modification of adipic acid crystals: influence of growth in the presence of fatty acid additives on crystal properties. *International journal of pharmaceutics*, Elsevier, v. 20, n. 1-2, p. 3–24, 1984.
- 32 MCNAMARA, D. P. *et al.* Use of a glutaric acid cocrystal to improve oral bioavailability of a low solubility api. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 23, n. 8, p. 1888–1897, 2006.
- 33 LI, Z. *et al.* A practical solid form screen approach to identify a pharmaceutical glutaric acid cocrystal for development. *Organic Process Research & Development*, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 1307–1314, 2009.
- 34 YU, Z. Q.; CHOW, P. S.; TAN, R. B. Operating regions in cooling cocrystallization of caffeine and glutaric acid in acetonitrile. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 2382–2387, 2010.
- 35 YU, Z. Q. *et al.* Supersaturation control in cooling polymorphic co-crystallization of caffeine and glutaric acid. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 11, n. 10, p. 4525–4532, 2011.
- 36 BIAN, L. *et al.* Novel glutaric acid cocrystal formation via cogrinding and solution crystallization. *Chemical Engineering & Technology*, Wiley Online Library, v. 36, n. 8, p. 1292–1299, 2013.
- 37 YAN, Y.; CHEN, J.-M.; LU, T.-B. Simultaneously enhancing the solubility and permeability of acyclovir by crystal engineering approach. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 33, p. 6457–6460, 2013.
- 38 ZHANG, S.; RASMUSON, Å. C. Thermodynamics and crystallization of the theophylline–glutaric acid cocrystal. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 13, n. 3, p. 1153–1161, 2013.
- 39 VANGALA, V. R. *et al.* Thermal and in situ x-ray diffraction analysis of a dimorphic co-crystal, 1: 1 caffeine–glutaric acid. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 16, n. 2, p. 578–586, 2016.
- 40 YAMASHITA, H.; SUN, C. C. Improving dissolution rate of carbamazepine–glutaric acid cocrystal through solubilization by excess cofomer. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 35, n. 1, p. 4, 2018.

- 41 THAKURIA, R. *et al.* Cocrystal dissociation under controlled humidity: a case study of caffeine–glutaric acid cocrystal polymorphs. *Organic Process Research & Development*, ACS Publications, v. 23, n. 5, p. 845–851, 2019.
- 42 YAMASHITA, H.; SUN, C. C. Material-sparing and expedited development of a tablet formulation of carbamazepine glutaric acid cocrystal—a qbd approach. *Pharmaceutical research*, Springer, v. 37, n. 8, p. 1–10, 2020.
- 43 NGILIRABANGA, J. B. *et al.* Mechanochemical synthesis and physicochemical characterization of isoniazid and pyrazinamide co-crystals with glutaric acid. *Frontiers in chemistry*, Frontiers Media SA, v. 8, 2020.
- 44 ANSARI, F.; SOOFIVAND, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Utilizing maleic acid as a novel fuel for synthesis of pbfe12o19 nanoceramics via sol–gel auto-combustion route. *Materials Characterization*, Elsevier, v. 103, p. 11–17, 2015.
- 45 ZHANG, J.; YE, L.; WU, L.-X. Hydrogen-bonded azopyridine and succinic acid co-crystal. *Acta Crystallographica Section C: crystal structure communications*, International Union of Crystallography, v. 61, n. 1, p. o38–o40, 2005.
- 46 DEMIR, S. *et al.* Metal (ii) nicotinamide complexes containing succinato, succinate and succinic acid: synthesis, crystal structures, magnetic, thermal, antimicrobial and fluorescent properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Springer, v. 20, n. 2, p. 220–228, 2010.
- 47 POGORZELEC-GLASER, K. *et al.* Structure and molecular dynamics of bis-1h-1, 2, 4-triazole succinic acid complex crystals. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 11, p. 3698–3709, 2011.
- 48 SOMPHON, W.; HALLER, K. J. Crystal growth and physical characterization of picolinic acid cocrystallized with dicarboxylic acids. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 362, p. 252–258, 2013.
- 49 ARUNKUMAR, A. *et al.* Growth, structural, thermal, optical, and electrical properties of potassium succinate–succinic acid crystal. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 49, n. 10, p. 3598–3607, 2014.
- 50 MAGESH, M.; BHAGAVANNARAYANA, G.; RAMASAMY, P. Synthesis, crystal growth and characterization of an organic material: 2-aminopyridinium succinate succinic acid single crystal. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, Elsevier, v. 150, p. 765–771, 2015.
- 51 WANG, Z.-P. *et al.* Crystal structure of succinic acid—4-((pyridin-4-ylmethyl) sulfanyl)pyridine (1/1), c15h16n2o4s. *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, De Gruyter, v. 231, n. 2, p. 383–384, 2016.
- 52 KLAPWIJK, A. R. *et al.* Tuning crystal morphology of succinic acid using a polymer additive. *Crystal Growth & Design*, ACS Publications, v. 16, n. 8, p. 4349–4359, 2016.
- 53 ALI, A. *et al.* 2-amino-6-methylpyridine based co-crystal salt formation using succinic acid: Single-crystal analysis and computational exploration. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 1230, p. 129893, 2021.

- 54 ROCHA, A. B. *et al.* Cocrystals: uma estratégia promissora na área farmacêutica. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 39, p. 1112–1125, 2016.
- 55 RYCHKOV, D.; ARKHIPOV, S.; BOLDYREVA, E. Structure-forming units of amino acid maleates. case study of l-valinium hydrogen maleate. *Acta Crystallographica Section B: structural science, crystal engineering and materials*, International Union of Crystallography, v. 72, n. 1, p. 160–163, 2016.
- 56 LOSEV, E.; BOLDYREVA, E. A salt or a co-crystal—when crystallization protocol matters. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 16, p. 2299–2305, 2018.
- 57 RYCHKOV, D.; ARKHIPOV, S.; BOLDYREVA, E. Structure-forming units of amino acid maleates. case study of l-valinium hydrogen maleate. *Acta crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials*, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester, Cheshire CH1 2HU, England, v. 72, n. 1, p. 160–163, 2016. ISSN 2052-5206.
- 58 JENSEN, W. B. The origin of the names malic, maleic, and malonic acid. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 84, n. 6, p. 924, 2007.
- 59 LOHBECK, K. *et al.* Maleic and fumaric acids. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley Online Library, 2000.
- 60 GROOM, C. *et al.* *Acta crystallogr., sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, v. 72, p. 171, 2016.
- 61 MILLS, E.; O'NEILL, L. A. Succinate: a metabolic signal in inflammation. *Trends in cell biology*, Elsevier, v. 24, n. 5, p. 313–320, 2014.
- 62 MOHACEK-GROSEV, 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.
- 63 TRETTER, L.; PATOCS, A.; CHINOPOULOS, C. Succinate, an intermediate in metabolism, signal transduction, ROS, hypoxia, and tumorigenesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, Elsevier, v. 1857, n. 8, p. 1086–1101, 2016.
- 64 KIM, S.-H.; WON, C.-Y.; CHU, C.-C. Synthesis and characterization of dextran-maleic acid based hydrogel. *Journal of Biomedical Materials Research: an official journal of the society for biomaterials, the Japanese society for biomaterials, and the Australian society for biomaterials*, Wiley Online Library, v. 46, n. 2, p. 160–170, 1999.
- 65 MOSIER, N. S. *et al.* Characterization of dicarboxylic acids for cellulose hydrolysis. *Biotechnology progress*, Wiley Online Library, v. 17, n. 3, p. 474–480, 2001.
- 66 SENTHILMURUGAN, B. *et al.* Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 75, n. 1-2, p. 189–195, 2010.
- 67 ESPINOSA-LARA, J. C. *et al.* Cocrystals of active pharmaceutical ingredients – praziquantel in combination with oxalic, malonic, succinic, maleic, fumaric, glutaric, adipic, and pimelic acids. *Crystal growth & design*, ACS Publications, v. 13, n. 1, p. 169–185, 2013.

- 68 ASCROFT, M. *Solid State Physics*. [S.l.]: Harcourt, 1976. v. 2.
- 69 KITTEL, C.; MASI, J. Introduction to solid state physics. *Physics Today*, v. 7, n. 8, p. 18, 1954.
- 70 NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: fluidos, oscilações e ondas, calor*. [S.l.]: Editora Blucher, 2018. v. 2.
- 71 GRIMALDI, F. M. *Physico-mathesis de lumine, coloribus, et iride, aliisque adnexis libri duo, in quorum primo afferuntur noua experimenta, & rationes ab ijs deductae pro substantialitate luminis. In secundo autem dissoluuntur argumenta in primo adducta, & probabiliter sustineri posse docetur sententia peripatetica de accidentalitate luminis.... Auctore P. Francisco Maria Grimaldo Societatis Iesu. Opus posthumum*. [S.l.]: ex typographia haeredis Victorij Benatij, 1963.
- 72 GLASSER, O. *Wilhelm Conrad Röntgen and the early history of the Roentgen rays*. [S.l.]: Norman Publishing, 1993.
- 73 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. [S.l.]: Unesp, 1996.
- 74 OLIVEIRA, G. M. de. *Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da espectroscopia vibracional*. [S.l.]: Bookman Editora, 2009.
- 75 SABINO, A. S. *Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob Altas Pressões*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Ce, 2010.
- 76 SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 11, n. 43, p. 873–875, 1923.
- 77 Raman, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- 78 Raman, C. V.; KRISHNAN, K. S. The optical analogue of the compton effect. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 121, n. 3053, p. 711–711, 1928.
- 79 ROBINSON, J. W. *Practical handbook of spectroscopy*. [S.l.]: CRC press, 1991.
- 80 SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.
- 81 KERESZTURY, G. Raman spectroscopy: theory. *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley Online Library, 2006.
- 82 MCCREERY, R. L. *Raman spectroscopy for chemical analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. v. 225.
- 83 MURLI, C. *et al.* Hydrogen bonds and conformations in ethylene glycol under pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 116, n. 41, p. 12574–12580, 2012.
- 84 WANG, Y.; MA, Y. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 4, p. 040901, 2014.
- 85 OSWALD, I. D. *et al.* Putting pressure on elusive polymorphs and solvates. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 2, p. 359–366, 2009.



- 86 SHEN, G.; MAO, H. K. High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 80, n. 1, p. 016101, 2016.
- 87 DUFFY, T. S. Synchrotron facilities and the study of the earth's deep interior. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 68, n. 8, p. 1811, 2005.
- 88 IONASHIRO, M. G. *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. [S.l.]: GIZ, 2005.
- 89 SHAHAT, M. The crystal and molecular structure of maleic acid. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 5, n. 6, p. 763–768, 1952.
- 90 DONOHUE, J. *Structural Chemistry and Molecular Biology*. [S.l.]: Davidson, 1968.
- 91 JAMES, M.; WILLIAMS, G. A refinement of the crystal structure of maleic acid. *Acta Crystallographica Section B: structural crystallography and crystal chemistry*, International Union of Crystallography, v. 30, n. 5, p. 1249–1257, 1974.
- 92 CARDWELL, H.; DUNITZ, J.; ORGEL, L. 764. the structure of the hydrogen maleate anion: a symmetric hydrogen bond?. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 3740–3742, 1953.
- 93 DARLOW, S. t.; COCHRAN, W. The crystal structure of potassium hydrogen maleate. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 14, n. 12, p. 1250–1257, 1961.
- 94 DARLOW, S. The configuration of the strained hydrogen maleate ion. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 14, n. 12, p. 1257–1259, 1961.
- 95 ELLISON, R.; LEVY, H. A centred hydrogen bond in potassium hydrogen chloromaleate: a neutron diffraction structure determination. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 19, n. 2, p. 260–268, 1965.
- 96 MURTHY, A.; BHAT, S.; RAO, C. Molecular orbital studies of the hydrogen bond. *Journal of the Chemical Society A: inorganic, physical, theoretical*, Royal Society of Chemistry, p. 1251–1256, 1970.
- 97 JAMES, M.; WILLIAMS, G. The crystal and molecular structure of disodium maleate monohydrate. *Acta Crystallographica Section B: structural crystallography and crystal chemistry*, International Union of Crystallography, v. 30, n. 5, p. 1257–1262, 1974.
- 98 JAMES, M.; WILLIAMS, G. Crystal structure of dl-brompheniramine maleate {1-(p-bromophenyl)-1-(2-pyridyl)-3-N, N-dimethylaminopropane maleate}. *Journal of medicinal chemistry*, ACS Publications, v. 14, n. 8, p. 670–675, 1971.
- 99 HECHTFISCHER, S.; STEIGEMANN, W.; HOPPE, W. Bestimmung der kristall- und molekülstruktur der bicyclo [2, 2, 2] octadien-(2, 5)-dicarbonsäure-(2, 3), c10h10o4 mit einer neuen variante des symbolischen additionsverfahrens. *Acta Crystallographica Section B: structural crystallography and crystal chemistry*, International Union of Crystallography, v. 26, n. 11, p. 1713–1722, 1970.
- 100 CORISH, P.; DAVISON, W. Infrared spectra and crystallinity. part ii.  $\alpha$   $\omega$ -dicarboxylic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 2431–2436, 1955.

- 101 HAMANN, S. D.; LINTON, M. The influence of pressure on the infrared spectra of hydrogen-bonded solids. i. compounds with oh—o bonds. *Australian Journal of Chemistry*, CSIRO Publishing, v. 28, n. 12, p. 2567–2578, 1975.
- 102 MIRONE, P.; CHIORBOLI, P. Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of maleic anhydride. *Spectrochimica Acta*, Elsevier, v. 18, n. 11, p. 1425–1432, 1962.
- 103 LAURO, C. D.; CAIFANO, S.; ADEMBRI, G. Crystal spectra and vibrational normal modes of maleic and succinic anhydride. *Journal of molecular structure*, Elsevier B.V, v. 2, n. 3, p. 173–192, 1968. ISSN 0022-2860.
- 104 ROGSTAD, A. *et al.* The vibrational spectra of maleic anhydride and its deuterated species. *Journal of Molecular Structure*, v. 20, n. 3, p. 403–420, 1974. ISSN 0022-2860.
- 105 ISHIBASHI, Y.; SHIMADA, R.; SHIMADA, H. Polarized Raman spectrum of maleic anhydride crystal. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, The Chemical Society of Japan, v. 55, n. 9, p. 2765–2770, 1982.
- 106 KAWAGUCHI, S.; KITANO, T.; ITO, K. Dissociation behavior of poly (fumaric acid) and poly (maleic acid). 3. infrared and ultraviolet spectroscopy. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 25, n. 4, p. 1294–1299, 1992.
- 107 DAY, G. M. *et al.* Investigating the latent polymorphism of maleic acid. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 1, p. 54–56, 2006.
- 108 APEX 3: Difração de raios-X de mono cristal (SC-XRD). [S.l.]: Bruker AXS Inc, 2018. APEX 3 Suite. Version 2018.1.
- 109 GROOM, C. R. *et al.* The cambridge structural database. *Acta Crystallographica Section B: structural science, crystal engineering and materials*, International Union of Crystallography, v. 72, n. 2, p. 171–179, 2016.
- 110 ALTOMARE, A. *et al.* Expo2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 46, n. 4, p. 1231–1235, 2013.
- 111 SEKERCI, M.; YAKUPHANOGLU, F. Thermal analysis study of some transition metal complexes by tg and dsc methods. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV . . . , v. 75, n. 1, p. 189–195, 2004.
- 112 FRISCH, M. J. *et al.* *Gaussian 09 Revision E.01*. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- 113 JAMRÓZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (veda): scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, Elsevier, v. 114, p. 220–230, 2013.
- 114 ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the b3lyp density functional method with the triple- $\zeta$  basis set 6-311+ g (d, p). *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 109, n. 12, p. 2937–2941, 2005.
- 115 YVON, H. J. Labspec software for Raman spectroscopic data analysis, acquisition and manipulation. *Version*, v. 5, p. 15, 2004.

- 116 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.
- 117 MURATA, K. *et al.* Pressure transmitting medium daphne 7474 solidifying at 3.7 gpa at room temperature. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 79, n. 8, p. 085101, 2008.
- 118 CHERVIN, J.; CANNY, B.; MANCINELLI, M. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells. *International Journal of High Pressure Research*, Taylor & Francis, v. 21, n. 6, p. 305–314, 2001.
- 119 PRESCHER, C.; PRAKAPENKA, V. B. Dioptas: a program for reduction of two-dimensional x-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research*, Taylor & Francis, v. 35, n. 3, p. 223–230, 2015.
- 120 TOBY, B. H.; DREELE, R. B. V. Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.
- 121 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.
- 122 CASADO, J.; NAVARRETE, J. L.; RAMIREZ, F. Infrared and Raman spectra of l-asparagine and l-asparagine-d5 in the solid state. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 26, n. 11, p. 1003–1008, 1995.
- 123 PAWLUKOJC, A. *et al.* INS, IR, Raman, 1H NMR and DFT investigations on dynamical properties of L-asparagine. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 72, p. 1–7, 2014.
- 124 ALMEIDA, F. M. *et al.* Raman spectra of l-isoleucine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy: an international journal for original work in all aspects of Raman Spectroscopy, including higher order process, and also Brillouin and Rayleigh scattering*, Wiley Online Library, v. 37, n. 11, p. 1296–1301, 2006.
- 125 BALKANSKI, M.; WALLIS, R.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Physical Review B*, APS, v. 28, n. 4, p. 1928, 1983.
- 126 BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, APS, v. 71, n. 11, p. 809, 1947.
- 127 MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 30, n. 9, p. 244–247, 1944.
- 128 ERRANDONEA, D. *et al.* Phase behavior of krypton and xenon to 50 gpa. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 21, p. 214110, 2002.
- 129 ERRANDONEA, D. *et al.* Structural transformation of compressed solid ar: An x-ray diffraction study to 114 gpa. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 9, p. 092106, 2006.
- 130 CLIFFE, M. J.; GOODWIN, A. L. Pascal: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 45, n. 6, p. 1321–1329, 2012.

- 131 MURLI, C. *et al.*  $\alpha$ -glycine under high pressures: a Raman scattering study. *Physica B: condensed matter*, Elsevier, v. 339, n. 1, p. 23–30, 2003.
- 132 HINTON, J. K. *et al.* Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of  $\alpha$ -glycine: a combined experimental and theoretical study. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 30, p. 4457–4464, 2019.
- 133 BOLDYREVA, E. *et al.* Effect of high pressure on crystalline glycine: a new high-pressure polymorph. *Doklady Physical Chemistry*, [S.l.], 2004. v. 396, p. 111–114.
- 134 GORYAINOV, S.; KOLESNIK, E.; BOLDYREVA, E. A reversible pressure-induced phase transition in  $\beta$ -glycine at 0.76 gpa. *Physica B: condensed matter*, Elsevier, v. 357, n. 3-4, p. 340–347, 2005.
- 135 GORYAINOV, S.; BOLDYREVA, E.; KOLESNIK, E. Raman observation of a new ( $\zeta$ ) polymorph of glycine? *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 419, n. 4-6, p. 496–500, 2006.
- 136 FUNNELL, N. P.; MARSHALL, W. G.; PARSONS, S. Alanine at 13.6 gpa and its pressure-induced amorphisation at 15 gpa. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 5841–5848, 2011.

**APÊNDICE A – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM BAIXAS  
TEMPERATURAS**

Tabela 5 – À esquerda os coeficientes dos ajustes dos centros modos usando a Equação de Balkanski (Equação 4.1) e à direita, os coeficientes dos ajustes usando a equação linear  $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$ .

<b>Ajustes usando a equação de Balkanski</b>				<b>Ajustes usando a equação linear</b>		
$\omega(T)$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\omega(T)$	$\alpha$	$\omega_0$
112	-0.13	-0.0	111.89	318	-0.03	317.93
123	-0.14	-0.01	123.49	338	-0.03	338.66
137	-0.06	-0.0	137.32	412	-0.02	411.97
144	-0.21	-0.01	144.86	609	-0.03	609.34
163	-0.22	-0.01	163.34	614	-0.01	613.68
177	-0.01	-0.01	176.83	621	-0.03	621.55
181	0.1	-0.02	181.3	646	-0.03	645.89
304	0.3	-0.03	303.57	1565	0.01	1564.74
793	-0.02	-0.08	792.65	1663	-0.02	1663.59
798	0.82	-0.17	797.75			
871	0.23	-0.13	870.42			
887	1.04	-0.27	886.67			
956	0.51	-0.17	955.66			
1029	-0.49	-0.17	1029.82			
1228	1.66	-0.49	1226.93			
1278	-0.95	-0.45	1279.2			
1302	2.72	-0.51	1299.37			
1330	-13.78	1.86	1341.8			
1338	1.17	-0.46	1337.46			
1349	-2.79	-0.26	1351.55			
1375	4.41	-0.94	1371.52			
1379	1.64	-0.59	1377.72			
1436	2.85	-0.73	1433.65			
1464	1.67	-0.68	1462.83			
1475	5.6	-1.16	1470.23			
1480	6.0	-1.22	1475.13			
1487	0.43	-0.63	1487.65			
1553	12.54	-1.68	1541.71			
1585	2.75	-0.62	1583.12			
1588	-121.08	26.47	1682.24			
1593	-3.43	0.02	1596.49			
1633	6.11	-1.17	1627.92			
1640	2.46	-0.7	1637.83			
1659	2.51	-0.85	1657.01			
1667	-4.87	0.59	1671.75			
1672	1.87	-0.92	1671.32			

<b>Ajustes usando a equação de Balkanski</b>				<b>Ajustes usando a equação linear</b>		
$\omega(T)$	$\alpha$	$\beta$	$\omega_0$	$\omega(T)$	$\alpha$	$\omega_0$
1700	5.27	-0.82	1695.28			
1724	3.57	-0.7	1720.88			
1738	4.14	-1.28	1735.28			
1744	5.98	-1.60	1739.91			
1906	3.49	-1.18	1904.07			
3060	17.10	-3.82	3046.01			

**APÊNDICE B – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM ALTAS  
TEMPERATURAS**

Tabela 6 – Coeficientes do ajuste dos centros dos modos Raman em função da temperatura usando a função linear  $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$ .

$\omega(T)$	$\alpha$	$\omega_0$
95.62	-0.06	97.31
124.86	-0.06	126.63
161.33	-0.07	163.35
309.58	-0.02	310.07
328.2	-0.03	329.19
404.89	-0.01	405.27
615.35	-0.0	615.43
863.83	-0.02	864.31
950.4	-0.02	950.91
1221.16	-0.02	1221.88
1262.99	-0.06	1264.72
1331.69	-0.03	1332.58
1371.9	-0.08	1374.23
1567.42	-0.01	1567.59
1586.93	0.01	1586.52
1635.15	0.0	1635.14
1699.78	0.01	1699.5
1724.72	-0.0	1724.87
3058.88	0.0	3058.73

## APÊNDICE C – COEFICIENTES DE AJUSTES RAMAN EM ALTAS PRESSÕES

Tabela 7 – Coeficientes dos ajustes relacionados aos deslocamentos dos centros dos modos em função da pressão usando a equação  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$  para ajuste linear e usando a equação  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$  para ajuste quadrático. Pressão (P) em GPa e  $\omega(P)$  e  $\omega_0$  em  $\text{cm}^{-1}$ .

Ambiente	0,10>=P<=2,03			2,44>=P<=5,26			5,69>=P<=9,04		
$\omega(P)$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$	$\beta$	$\alpha$	$\omega_0$
	-0,46	12,89	91,61	-0,46	12,89	91,61	-0,46	12,89	91,61
	-0,5	14,0	101,22	-0,5	14,0	101,22	-0,5	14,0	101,22
106	-5,4	34,03	104,89		9,81	133,13		7,21	146,77
129	-3,14	29,48	126,43						
151	-1,08	18,02	150,46	-1,08	18,02	150,46		7,18	178,2
165	-0,2	12,67	166,13	-0,2	12,67	166,13	-0,2	12,67	166,13
					8,72	147,11		6,93	156,64
298		15,12	297,26		3,79	304,67		3,79	304,67
310		9,53	309,76		3,25	314,58		3,25	314,58
				-0,07	3,59	301,78	-0,07	3,59	301,78
					4,71	316,22		4,71	316,22
330	-0,25	7,96	330,67	-0,25	7,96	330,67	-0,25	7,96	330,67
406	-0,15	3,85	405,5	-0,15	3,85	405,5	-0,15	3,85	405,5
								3,76	406,93
604		0,87	604,65		0,87	604,65		0,87	604,65
616		1,35	617,42		1,35	617,42		1,35	617,42
791		0,37	791,97		0,37	791,97		0,37	791,97
865		4,67	867,24		4,67	867,24		4,67	867,24
952		3,46	952,25		3,46	952,25		3,46	952,25
1021		2,26	1023,04		2,26	1023,04		2,26	1023,04
1556	1,9	-17,3	1560,46	1,9	-17,3	1560,46		4,0	1502,59
1563	-0,32	-7,87	1565,14	0,36	-3,36	1543,43			
1585		1,4	1584,13						
				-0,71	12,36	1583,07	-0,71	12,36	1583,07
1634		1,79	1632,32		-0,03	1641,65		-0,03	1641,65
1652	-1,1	10,62	1652,28						
				-1,76	10,59	1683,15	0,73	-8,41	1718,79
1699		0,96	1699,74		0,96	1699,74		0,96	1699,74
1721		0,36	1720,81		0,36	1720,81		0,36	1720,81
1731		13,41	1729,32						
3058		6,21	3059,16		6,21	3059,16		5,1	3065,44

Fonte: Dados da pesquisa.



## APÊNDICE D – FREQUÊNCIAS RAMAN - CRISTAL SOB ALTAS PRESSÕES

Tabela 8 – Frequências Raman do cristal de ácido maleico em diferentes fases sob altas pressões.

	Pressão (GPa)						
	0,1	2,4	2,7	3,0	3,1	5,7	9,0
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		120,9	124,1	126,2	128,6	150,1	172,7
		132,9	136,0	139,2	140,8	163,8	187,7
	106,0	155,4	159,0	161,9	164,5	188,1	212,1
	129,3						
		168,6	170,9	172,6	175,6	197,2	219,1
	150,8	186,6	190,6	194,1	195,9	219,5	242,7
	165,3	195,7	199,1	202,1	203,9	232,4	265,4
		311,2	311,8	312,4	311,1	321,3	327,9
	298,8	313,9	314,9	316,0	316,4	326,4	339,3
	310,9	323,5	323,9	324,3	323,6	332,5	345,5
		328,0	328,3	329,0	329,1	342,6	359,8
	330,0	348,7	350,5	352,2	353,2	366,0	383,4
	406,0	413,9	414,9	415,9	416,6	421,4	429,5
						428,9	441,5
	604,3	605,5	605,7	606,9	606,6	608,6	612,5
	616,1	620,8	621,5	621,9	621,9	625,5	627,4
	790,9	793,5	793,6	793,7	793,8	794,1	794,5
		796,7	797,9	797,8	798,0	802,6	806,6
						885,5	893,6
	865,2	879,3	880,8	882,1	882,6	892,9	908,3
951,7	960,4	961,4	962,4	963,1	971,5	983,7	
1021,2	1029,1	1029,8	1030,5	1030,8	1036,1	1042,5	
1197,0	1209,3	1209,3	1209,3	1210,6	1216,4	1224,4	
1222,0	1229,9	1231,4	1231,9	1231,9	1240,3	1243,9	

**APÊNDICE E – EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DE REDE EM ALTAS PRESSÕES**

Tabela 9 – Evolução dos parâmetros de rede cristal de ácido maleico em função da pressão.

<b>Pressure (GPa)</b>	<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>a (Å)</b>	<b>b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>
0.0	123.7	483.6	7.5	10.1	7.7
0.5	123.1	458.2	7.4	10.0	7.37
0.9	122.8	447.6	7.4	10.0	7.2
1.6	122.5	431.9	7.4	9.9	7.0
1.9	122.4	423.5	7.4	9.8	6.9
2.9	122.3	407.7	7.3	9.7	6.7
3.7	122.3	395.2	7.3	9.7	6.6
4.1	122.1	391.5	7.3	9.7	6.6
4.7	122.1	387.6	7.2	9.6	6.5
5.3	122.0	383.7	7.3	9.6	6.5
6.6	121.9	373.8	7.3	9.5	6.4
7.8	121.9	367.6	7.2	9.5	6.3
8.9	121.9	359.5	7.2	9.5	6.2
10.2	121.7	353.2	7.2	9.4	6.1

**APÊNDICE F – TABELAS DE DADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM ALTAS PRESSÕES**

Tabela 10 – Compressibilidade principal e parâmetros empíricos obtidos pelo ajuste de deformações lineares com a equação  $\varepsilon(p) = \varepsilon_0 + \lambda(p - p_c)^v$

<b>Componente de <math>X_i</math> ao longo dos eixos cristalográficos principais</b>					<b>Parâmetros empíricos</b>			
<b>Eixos <math>X_i</math></b>	<b>Ki(TPa<sup>-1</sup>)</b>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\varepsilon_0$	$\lambda$	$p_c$	<i>v</i>
1	14,5421(3797)	0,1788	-0,0000	0,9839	12,795	-12,780	-06731	0,0060
2	5,1778(1281)	-0,0000	1,0000	-0,0000	0,071571	-0,074982	-0,2980	0,2351
3	1,7060(5853)	-0,9254	-0,0000	-0,3789	0,35228	-0,30818	-7,8545	0,0596

Tabela 11 – Módulo de *bulk* e sua derivada ( $B_0$  e  $B'_0$ ) e fatores de confiabilidade ( $R^2$ ) obtidos a partir de ajustes de volume da célula unitária de ácido maleico em função da pressão em função da pressão com a Equação 4.2 (*Birch-Murnaghan*).

<b>Faixa de pressão (GPa)</b>	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$R^2$
0,0 - 1,9	7,9(7)	10,0(7)	0,99(5)
2,9 - 5,3	4,7(8)	19,7(4)	0,98(7)
6,6 - 10,1	8,2(4)	10,4(3)	0,99(9)

# APÊNDICE G – PUBLICAÇÃO RELACIONADA À TESE

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 303 (2023) 123264



Contents lists available at ScienceDirect  
**Spectrochimica Acta Part A:**  
**Molecular and Biomolecular Spectroscopy**  
 journal homepage: [www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy](http://www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-a-molecular-and-biomolecular-spectroscopy)



## *In situ* Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction studies on maleic acid under high pressure conditions

F.M. Rufino<sup>a</sup>, D.L.M. Vasconcelos<sup>b</sup>, P.T.C. Freire<sup>a</sup>, R.C. Oliveira<sup>c</sup>, C.M.R. Remédios<sup>c</sup>, J.H. da Silva<sup>d</sup>, F.G. Alabarse<sup>e</sup>, J.A. Lima Jr.<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, CEP 60455-900 Fortaleza, CE, Brazil

<sup>b</sup> Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098 Quixadá, CE, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110 – Belém-PA, Brazil

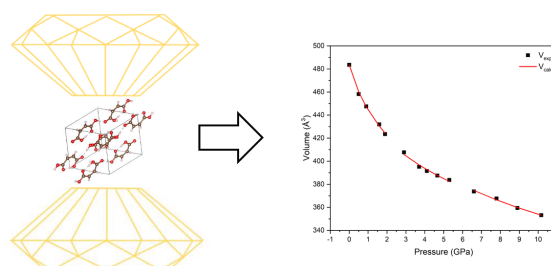
<sup>d</sup> Universidade Federal do Cariri, CEP 63000-000 Juazeiro do Norte, CE, Brazil

<sup>e</sup> Elettra Sincrotrone Trieste, S.S. 14 km 163.5, Area Science Park, 34149 Basovizza, Trieste, Italy

### HIGHLIGHTS

- Maleic acid was studied under high pressure by Raman Spectroscopy;
- Splitting, disappearance and appearance of several Raman modes are observed;
- Maleic acid was studied under high pressure by Synchrotron X-ray diffraction;
- Modifications in the material's compressibility were observed at around 2 and 6 GPa.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Maleic Acid  
 Dicarboxylic Acids  
 Raman spectroscopy  
 Synchrotron X-ray Diffraction  
 High pressure

### ABSTRACT

Maleic acid was studied by Raman spectroscopy and powder synchrotron X-ray diffraction (XRD) under high pressure conditions by using a diamond anvil cell. The Raman spectroscopy measurements were performed from ambient pressure up to 9.2 GPa in the 100–3200 cm<sup>-1</sup> spectral range. While the XRD measurements were performed up to 10.1 GPa. Here we present the pressure-dependence behavior from both the Raman modes and cell parameters. Maleic acid lattice parameters decrease anisotropically as a function of pressure and a reduction of 27% in the volume of the unit cell was observed. Modifications in the material's compressibility were observed at around 2 and 6 GPa.

### 1. Introduction

Dicarboxylic acids are organic compounds with two carboxyl groups

and general formula HOOC-R-COOH, where R is formed by carbon and hydrogen atoms which differentiates each acid in the group. Maleic acid or butenedioic acid (HOOC-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-COOH or simply C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>), *cis*

\* Corresponding author.

E-mail address: [alves@fisica.ufc.br](mailto:alves@fisica.ufc.br) (J.A. Lima).

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123264>

Received 1 May 2023; Received in revised form 8 August 2023; Accepted 14 August 2023

Available online 15 August 2023

1386-1425/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

conformation, is a ligand for bonding some metals in coordination polymers that can be used for catalysis [1–3]. It is also important in pharmacology applications. Some papers report that maleic acid treatment can damage human sperm cells by reducing the motility and penetration, indicating that could be a potential use in vaginal contraceptives [4,5].

Many salts of dicarboxylic acids, especially with amino acids, have been crystallized. These compounds are important for technological applications in the field of nonlinear optical materials [6,7]. Salts and co-crystals with maleic acid can enhance physicochemical properties in some drugs with important pharmacological application [8–10].

As these materials have their crystalline structure stabilized mainly by Hydrogen Bonds (HB) much attention has been devoted to this topic. In general, the crystals from dicarboxylic acid forms an infinite chain linked by HB. In some cases polymorphism [11] and proton transfer [12] are reported. One manner of study the HB is submit the sample to extreme conditions of temperature or pressure.

High pressure (HP) studies are relevant in many different areas such as crystallography [13,14], geoscience [15], astrophysics [16], and material science [17,18]. High pressure reduces the material's volume and could change the intermolecular interaction which can modify their properties considerably. In some cases, modifications are so drastic that phase transitions and amorphization can also occurs. All these points have made the HP research a very useful tool in the investigation of polymorphism [19–21] especially if more than one technique is employed such as Raman spectroscopy and X-ray diffraction [22].

Many organic materials have been investigated under pressure [23–30]. Murli and Song [31] studied acrylic acid under HP. They observed two phase transitions at 0.3 and at 2.7 GPa, and for pressures higher than 8.0 GPa a disordered polymeric phase was observed. Acrylic acid was also studied by Neutron diffraction under pressure [32]. Both forms of serine (L and DL) were investigated under pressure up to 5.0 GPa [33,34] and no phase transition was observed neither in the L nor in the DL form. While DL-serine remained stable up to 8.6 GPa, above 5.0 GPa L-serine undergoes two phase transitions. Phase transitions under pressure have also been reported for cysteine [35,36], L-valine [37], and DL-alanine [38], and benzene [39,40].

The simplest dicarboxylic acid (oxalic acid;  $(\text{COOH})_2$ ) has been intensely investigated, including studies as a function of pressure [41–43]. However, there is a lack of information aiming to other dicarboxylic acids. The crystal structure of maleic acid ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ) under pressure was studied by means of first-principles calculations [44]. The influence of pressure on the infrared spectra of maleic acid was experimentally studied from ambient pressure up to 4 GPa [45]. Oswald *et al.* measured powder XRD patterns of maleic acid from ambient up to 4 GPa [46]. But for the best of our knowledge no structural or vibrational study for pressures higher than 4 GPa is reported for maleic acid. In this study we used HP to probe the vibrational and structural stability and the hydrogen bond network behavior of maleic acid by using Raman spectroscopy (up to 9.2 GPa) and synchrotron powder X-ray diffraction (up to 10.1 GPa).

## 2. Experimental

### 2.1. Starting material

Commercially available powder maleic acid (Sigma-Aldrich, >99% purity) was used in the XRD experiments under high pressure conditions. In order to first characterize the structure of the starting material at ambient conditions, powder XRD measurements following by Rietveld refinements were performed. Maleic acid in the single crystal form were grown from the slow evaporation method of an aqueous solution at 297 K. After 04 weeks small, transparent crystals were obtained. Single-crystal XRD was performed to further characterize the crystalline structure of the crystals. These crystals were used for the Raman spectroscopy measurements.

### 2.2. Raman spectroscopy measurements

Raman spectroscopy measurements were performed by using a triple-grating spectrometer (Jobin-Yvon T64000) equipped with a  $\text{N}_2$ -cooled charge-coupled device (CCD) detection system. The 514.5 nm line of an argon ion laser was used for excitation. An Olympus microscope lens with a focal distance  $f_D = 20.5$  mm and numerical aperture  $\text{NA} = 0.35$  was used to focus the laser beam on the sample surface. The spectrometer slits were set for a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Hydrostatic pressure was created in a Membrane Diamond Anvil Cell (MDAC). Between one spectrum and another, 10–15 min were waited for the system to come into equilibrium and ensure better precision in the value of the applied pressure. Mineral oil was used as pressure transmitting media (PTM). The pressure was determined based on the displacement of the R1 and R2 luminescence lines of ruby.

### 2.3. Synchrotron X-ray diffraction measurements

Powder synchrotron X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at the Italian Synchrotron Radiation Facility (Elettra Sincrotrone Trieste) at the Xpress beamline. The measurements were performed under high pressure (HP) and room temperature conditions by using a MDAC. Incident energy was  $\lambda = 0.4957 \text{ \AA}$ , with a beam diameter of 80  $\mu\text{m}$ . XRD patterns were collected with a PILATUS3 S 6 M (from DECTRIS) detector. DAPHNE 7474 was used as PTM [47]. The pressure was determined based on the displacement of the R1 and R2 luminescence lines of ruby [48]. The XRD images were converted to 1-D diffraction profiles using Dioptas [49]. The patterns were refined by Rietveld refinement using the General Structure Analysis System II (GSAS-II). After applying pressure, each diffraction pattern was collected after the system reach its equilibrium (10–15 min).

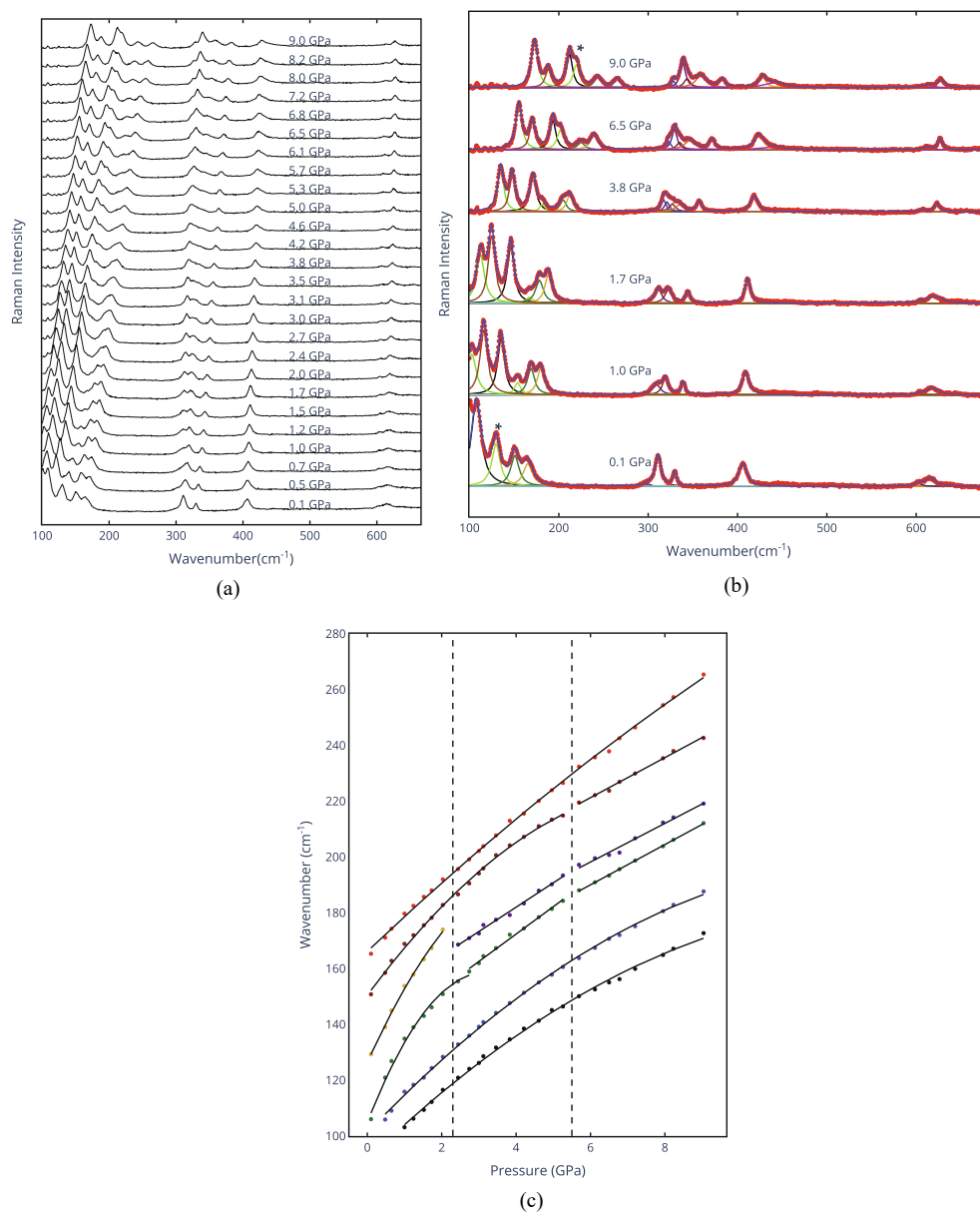
## 3. Results

### 3.1. Raman spectroscopy under high pressure conditions

Fig. 1a shows the Raman spectra of maleic acid from room ambient pressure up to 9.2 GPa in the  $100 - 650 \text{ cm}^{-1}$  spectral range, while Fig. 1b shows the fitting mode of the spectra are depicted for selected pressure values. The first two modes of the spectra range are out of the spectral window until 1.0 GPa. For pressures higher than 1.2 GPa the low wavenumber modes are observable. An inversion of intensity for these two low frequency modes is observed between 2.7 and 3.1 GPa. In Fig. 1b the mode marked with an asterisk (centered at  $129 \text{ cm}^{-1}$  at 0.1 GPa in Fig. 1b) is assigned and that can be classified as a lattice mode, initially shifts its frequency to higher values and its intensity has as intriguing behavior: (i) it almost disappears at 1.7 GPa and (ii) after upon compression it intensity return. At around  $300 \text{ cm}^{-1}$  three modes are observed, the lower frequency one as a small shoulder in the spectrum at 0.1 GPa. These modes can be attributed to CO wagging deformations. Upon increasing pressure, the first two lower frequency modes inverse their intensities at 1.7 GPa and at 5.7 GPa a new mode is observed in the same region. The third mode at higher frequency shifts to higher values and its intensity remains stable. A single mode is observed around  $400 \text{ cm}^{-1}$  at 0.1 GPa. Upon compressing, such a mode loses intensity and at 5.7 GPa it splits. The last band of this region is composed by two weak modes that are present in all spectra up to 9.1 GPa.

Fig. 1c shows the Raman modes versus the pressure. While all the modes shift towards higher wavenumbers upon compression, it clearly can be seen a discontinuity at around 2 GPa and at 5.7 GPa. The first two modes present a quadratic dependence of wavenumber as function of pressure and for all others a linear fitting was used. The pressure evolution for some modes of the  $300 - 650 \text{ cm}^{-1}$  range are presented in Fig. S1.

The region of the  $750 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  spectral range (associated with combinations of stretching and deformations of CC and CO units) for

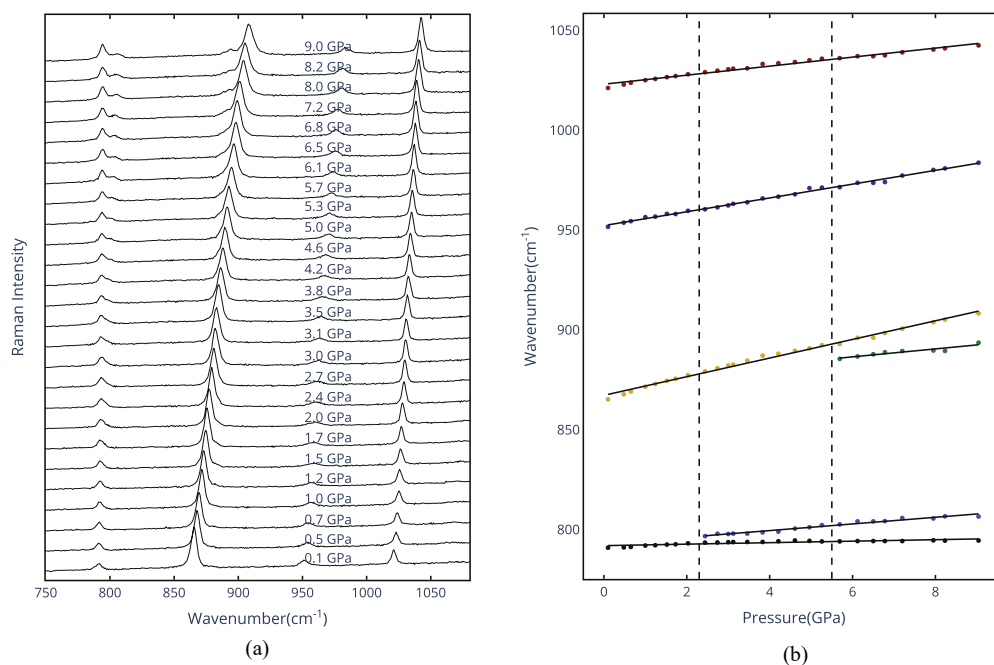


**Fig. 1.** (a) Raman spectra of maleic acid single crystal under high pressure for spectral region: 100–650 cm<sup>-1</sup>, (b) Fitting of Raman spectrum modes for selected pressures; and (c) Wavenumber vs. pressure plot from the respective modes.

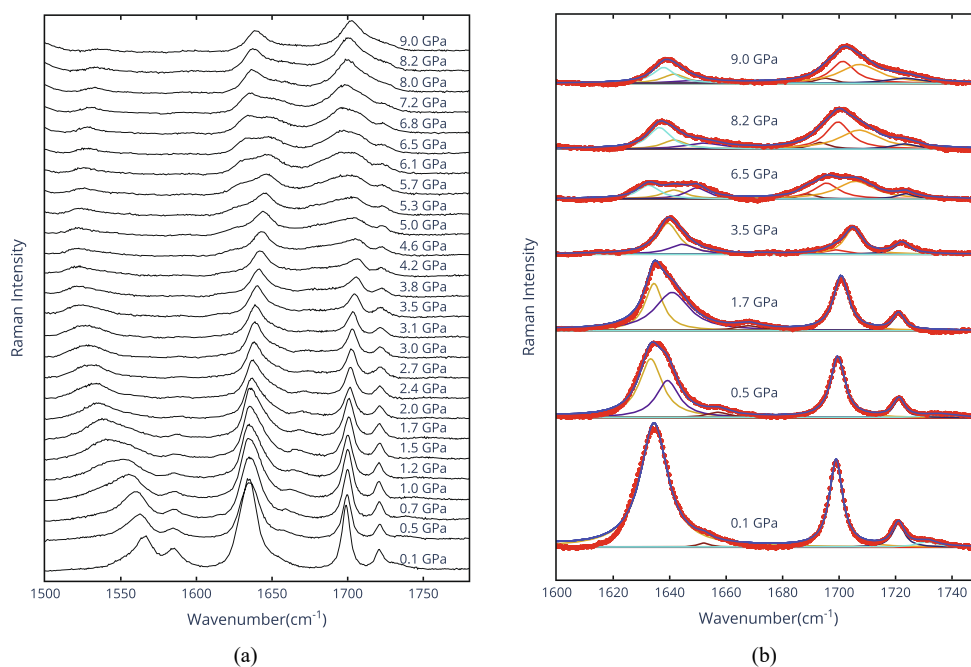
selected pressures is shown in Fig. 2a. All modes shows a linear dependence with increasing the pressure as can be seen in Fig. 2b). The first mode of this region has low intensity even at 0.1 GPa. Upon increasing pressure, it maintains its frequency practically constant and at 2.4 GPa it splits. The intensity of mode centered at 862 cm<sup>-1</sup> (at 0.1 GPa) does not present any change upon compressing. A band splitting occurs from 5.7 GPa.

Fig. 3a shows the Raman spectra of maleic acid from ambient

pressure up to 9,2 GPa in the 1500 – 1800 cm<sup>-1</sup> spectral range. The first band observed between 1550 and 1600 cm<sup>-1</sup> was well fitted by using three modes (centered at 1551, 1565, and 1585 cm<sup>-1</sup>, respectively in the spectrum at 0.1 GPa). The two lower modes from this region initially shifts towards lower wavenumbers. At 1.7 GPa a changing in their intensity is observed. Above 6.1 GPa only the first is observed and at 9.1 GPa only a small feature can be observed. The third peak, initially centered at 1585 cm<sup>-1</sup>, disappears at 3.0 GPa.



**Fig. 2.** (a) Raman spectra of maleic acid crystal under pressures for spectral region: 750–1100 cm<sup>-1</sup>, and (b) Wavenumber vs. pressure plots of maleic acid for the same region.



**Fig. 3.** (a) Raman spectra of maleic acid crystal under pressures for spectral region: 1500–1750 cm<sup>-1</sup>, (b) Fitting of Raman spectra for the spectral region: 1600–1750 cm<sup>-1</sup>.

Between 1600 and 1755  $\text{cm}^{-1}$  five modes are observed in the Raman spectrum at 0.1 GPa. These modes can be assigned to stretching vibrations of CC. The mode centered at 1635  $\text{cm}^{-1}$  decreases its intensity with increasing pressure. The second mode in this region (observed as a shoulder centered at 1665  $\text{cm}^{-1}$ ) shows low intensity at 0.1 GPa but for pressures higher 5.7 GPa its intensity start to increase. The next two modes centered at 1700 and 1725  $\text{cm}^{-1}$  decrease their intensities upon increasing the pressure. The higher mode in this region shows low intensity even at 0.1 GPa and was not possible to follow above 1.24 GPa. Upon increasing the pressure, three new modes (marked with stars) appear (first: 1.24 GPa at 1645  $\text{cm}^{-1}$ ; the second: 2.4 GPa at 1682  $\text{cm}^{-1}$  and the third: 3.46 GPa at 1616  $\text{cm}^{-1}$ ). Fig. 3b presents the result from the modes fitted at selected pressure values. The wavenumber versus pressure plot for the modes of this region is presented in Fig. S2.

The last region recorded in the experiment ranges from 3000 to 3200  $\text{cm}^{-1}$  and only one mode (classified as a stretching vibration of CH,  $\nu(\text{CH})$ ) is observed. Fig. 4a shows the Raman spectra of this region from ambient pressure up to 9.2 GPa. Upon increasing pressure, such a mode is observed to shift to high wavenumber together with loss in intensity. The evolution of such a mode as a function of pressure is observed to be linear. A discontinuity is observed between 6.1 and 6.5 GPa (see Fig. 4b).

On pressure release the starting Raman spectra is recovered (see Fig. S3) indicating that the modifications are reversible ones. The coefficients of the wavenumber versus pressure plot are presented on Table S1 of supplementary material. Table S2 presents the experimental value of wavenumber of Raman modes for several spectra.

### 3.2. X-ray diffraction measurements under high pressure conditions

Powder synchrotron XRD patterns were measured up to 10.1 GPa at room temperature. Fig. 5 presents the selected diffraction patterns of Maleic acid as a function of pressure adjusted by the Rietveld method. This figure contains the observed data (black dots), calculated (red line)

and the difference between observed and calculated data (blue line).

At ambient pressure, maleic acid presents a monoclinic structure, space group  $P2_1/c$  with 4 molecules per unit cell and lattice parameters  $a = 7.487(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.122(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.666(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123.71(7)^\circ$  and  $V = 483.55(977) \text{ \AA}^3$ . The obtained lattice parameters are in agreement with the parameters reported by Shahat et al. [50]. Maleic acid molecules are linked through intermolecular hydrogen bonds. These molecules arrange themselves in line along the [100] direction by bonds of order 2.75  $\text{ \AA}$ . Molecules in the same plane are interlinked by hydrogen bonds of order 2.98  $\text{ \AA}$  forming bifurcated hydrogen bonds and the layers are linked by van der Waals forces. Fig. 6 shows the maleic acid unit cell and Fig. S4 the projection of unit cell and the Hydrogen bonds network along the  $ab$  plane.

From Fig. 5 it is possible to observe the shifts of all peaks to greater angles as the pressure increases. The increase in pressure causes loss of intensities and widening of the width of the diffraction peaks, as well as the overlapping of some peaks. The unit cell undergoes anisotropic contraction in all three crystallographic directions. The  $c$ -axis seems to be more affected by increased pressure. This can be clearly seen by comparing the displacements of reflection (002) with those of reflections (020) and (110). The angular position of the reflection (002) at ambient pressure is  $2\theta = 8.92^\circ$  and at 8.9 GPa it is  $2\theta = 10.78^\circ$ . Despite changes in diffraction patterns, maleic acid shows the same symmetry and space group up to 10.1 GPa, confirmed by Rietveld fits.

Fig. 7 shows the evolution of the maleic acid crystal lattice parameters as a function of pressure (the experimental values are presented on Table S3 of supplementary material). The compressibility is anisotropic, and it is higher along the  $c$ -axis of the unit cell. Up to 10.1 GPa contractions in unit cell dimensions were  $\Delta a = 0.302(9) \text{ \AA}$ ,  $\Delta b = 0.688(0) \text{ \AA}$  and  $\Delta c = 1.547(8) \text{ \AA}$ . The contraction is strongest on the  $c$  axis, which is precisely the stacking direction of the Maleic acid layers. Hydrogen bonds are weaker in this direction. This result contradicts the result reported by Oswald et al., 2009 [46]. The lattice parameters as well as

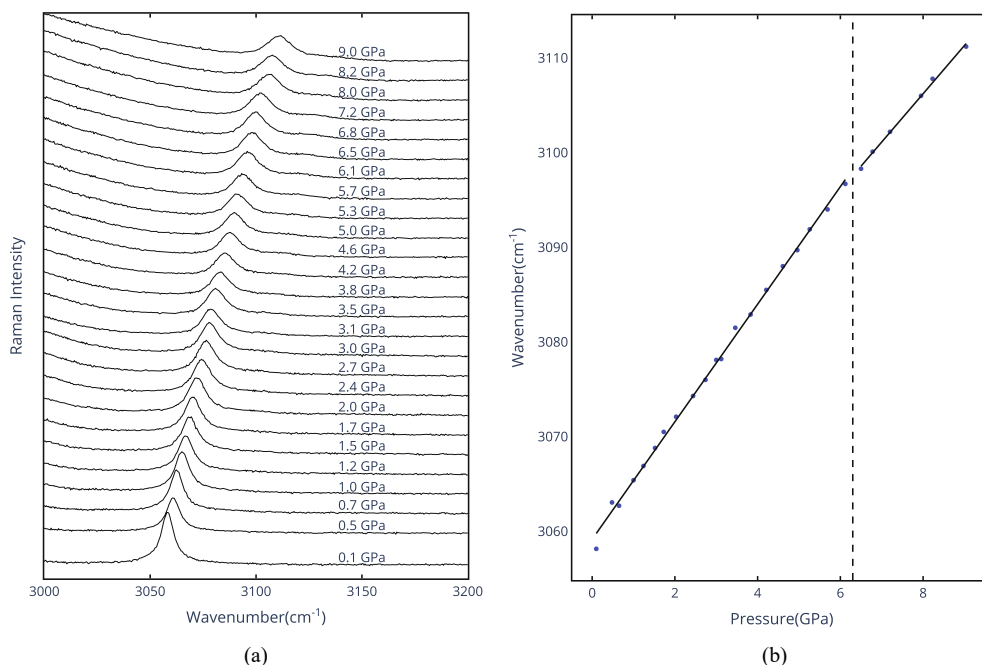


Fig. 4. (a) Raman spectra of maleic acid crystal under pressures for spectral region: 3000–3200  $\text{cm}^{-1}$ , (b) Wavenumber vs. pressure plots of maleic acid for the region 3000–3200  $\text{cm}^{-1}$ .



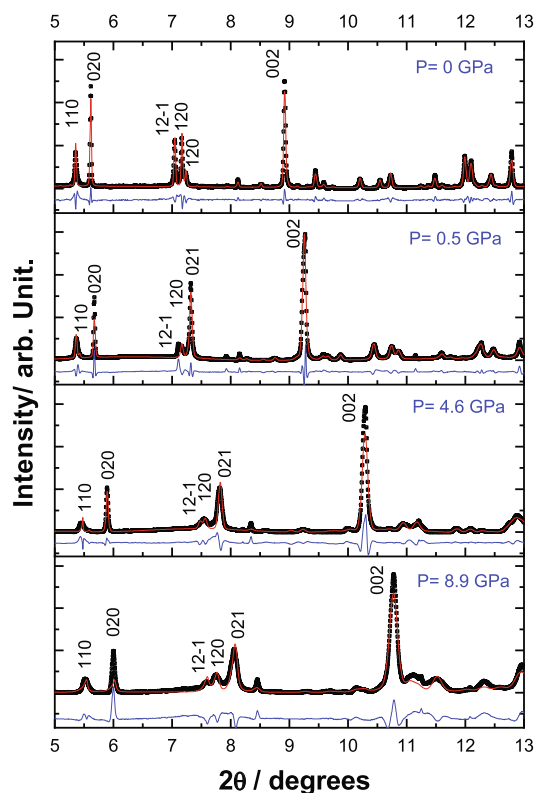


Fig. 5. XRD patterns of maleic acid as a function of pressure at some selected pressures together with the respective Rietveld method. This figure contains the observed data (black dots), calculated (red line) and the difference between observed and calculated data (blue line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

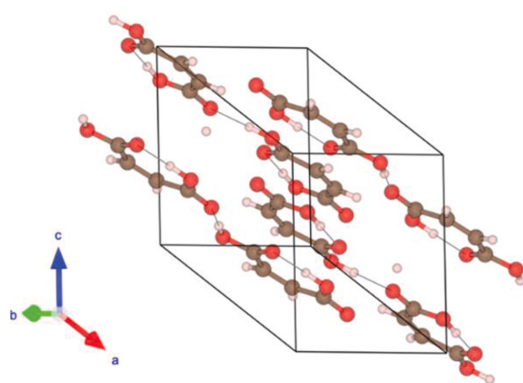


Fig. 6. Unit cell of maleic acid under normal conditions of temperature and pressure. The brown balls represent carbon atoms, the white balls represent hydrogen atoms, and the red balls represent oxygen atoms. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the cell volume show some change around 6.0 GPa (dotted line). This change in behavior may be associated with some alteration such as torsion or deformation of the molecules, or discontinuities in the hydrogen bonds.

Fig. 8 shows the volume of unit cell as a function of pressure. Analyses of the unit cell volume as a function of pressure indicate that up to 4.1 GPa the contraction was about 19 % of the initial volume, that is, greater than the value reported by Oswald et al., in the same pressure range. Our results show that from ambient pressure up to 10.1 GPa the unit cell volume decreased by  $\Delta V = 130.36 \text{ \AA}^3$ , corresponding to approximately 27 % of the initial volume. A web-based tool PASCAL [51] was used to calculate the length changes and average compressibilities of the principal axes of Maleic acid as a function of pressure. Fig. S5 shows the length changes of the main axes. It can be seen that the strain is greatest on the  $X_1$  axis which is approximately in the direction of the crystallographic  $c$  axis. Followed by the  $X_2$  axis which is in the direction of the  $b$  crystallographic axis and by the  $X_3$  axis approximately parallel to the  $c$  crystallographic axis. This behavior is a consequence of the network of hydrogen bonds of Maleic acid. The stacking direction of the chains has weaker bonds compared to the other directions. Changes in principal axis lengths were fitted with the empirical equation:

$$\epsilon(p) = \epsilon_0 + \lambda(p - p_c)^\nu. \quad [51]$$

This equation fits very well for deformations of highly compressible materials. Table S4 contains the average compressibilities in each principal axis, the relationship between the principal and crystallographic axes, in addition to the empirical parameters obtained with the equation. As expected, the average compressibility is more intense in the  $X_1$  direction (approximately in the direction of the  $c$  axis).

The bulk modulus and its first derivative with pressure were obtained in three pressure ranges, according to the discontinuities observed in the Raman and lattice parameters. Bulk modulus values provide important insights into the elastic behavior of materials under pressure. In the region of 0.0 to 1.9 GPa,  $B_0 = 7.9(7)$  GPa and  $B_0' = 10.0(7)$ . In the region of 2.9 to 5.3 GPa,  $B_0 = 4.7(8)$  GPa and  $B_0' = 19.7(4)$ . Finally, in the region of 6.6 to 10.1 GPa,  $B_0 = 8.2(4)$  GPa and  $B_0' = 10.4(3)$ . Table S5 presents the bulk modulus and their derivatives in three different pressure regions, in addition to the  $R^2$  factor that is associated with the fit qualities.

The Birch-Murnaghan fit for the region 0.0 to 1.9 GPa gives a  $B_0'$  greater than  $B_0$ . This large value for  $B_0'$  indicates a rapid stiffening of the intermolecular bonds in Maleic acid. The decrease in unit cell volume over this pressure range is  $\Delta V_1 = 60.03(50) \text{ \AA}^3$ . Adjustment to the region of 2.9 to 5.3 GPa provides an even higher  $B_0'$  value than the previous one. This even higher value for  $B_0'$  indicates that intermolecular bonds become more rigid. The decrease in unit cell volume in this pressure range is equal to  $\Delta V_2 = 24.00(43) \text{ \AA}^3$ . Finally, adjustment to the region of 6.6 to 10.1 GPa provides a reduction in the  $B_0'$  value. This change in the behavior of the bulk modulus derivative may be associated with some slight softening of the bonds. The decrease in unit cell volume over this pressure range is  $\Delta V_3 = 20.56(43) \text{ \AA}^3$ . We see then that the unitary cell of Maleic acid is more compressible in the interval from 0.0 to 1.9 GPa, that is, in the region where  $B_0'$  is smaller. As the bonds stiffen, the unit cell becomes less compressible. The large values of  $B_0'$  relative to  $B_0$  for Maleic acid are similar to those found for rare gases such as krypton (Kr), Xenon (Xe) and argon (Ar) [52,53]. These results indicate that Maleic acid is stable at high pressures and can have a gaseous behavior, that is, highly compressible. Due to the arrangement of the Maleic acid molecular chains in the  $ab$  plane, as well as the stacking along the  $c$  axis, a large amount of energy must be required to promote disorder in this system and force a structural phase transition.

#### 4. Discussion

Results obtained from both Raman spectroscopy and X-ray

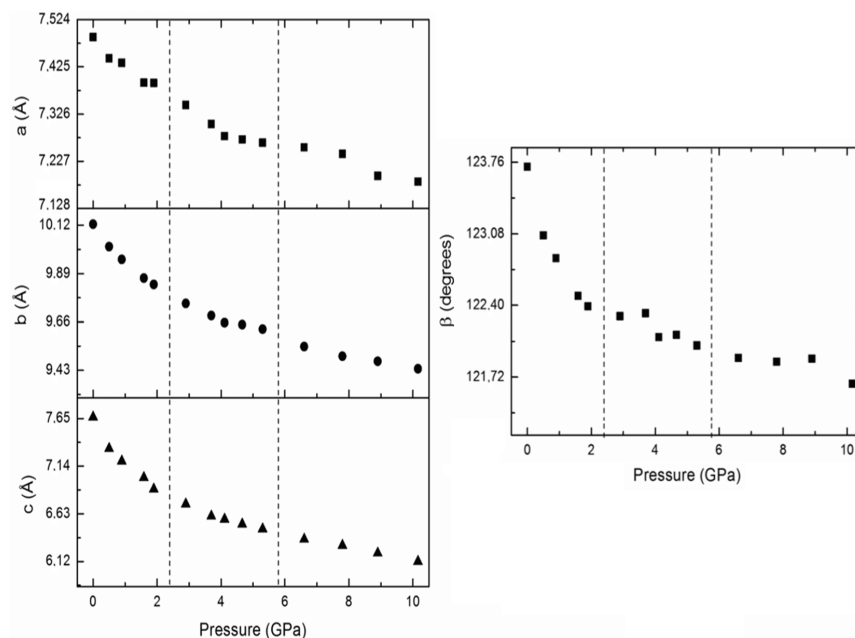


Fig. 7. Behavior of maleic acid lattice parameters as a function of pressure. The dotted line around 2.0 and 6.0 GPa indicates the change in behavior.

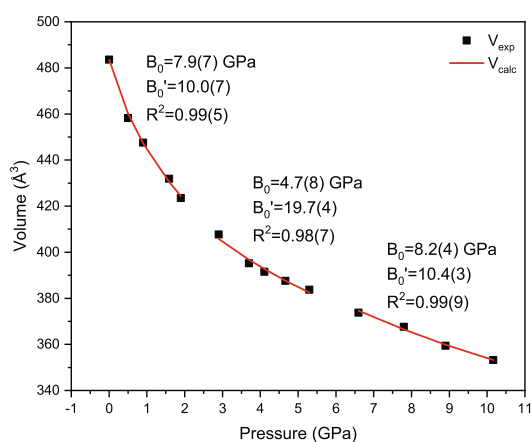


Fig. 8. Unit cell volume of maleic acid as a function of pressure fitted with the third-order Birch-Murnaghan equation of state.

diffraction experiments indicate that the sample keeps its monoclinic symmetry and  $P2_1/c$  space group. Oswald *et al.*, 2009 performed diffraction measurements as a function of pressure in maleic acid and did not observe a phase transition to form II. At 4.2 GPa a 12 % decrease in unit cell volume was observed. The largest decrease occurs along the  $a$  direction. Meaning parallel to the chains of hydrogen bonds within the layers [46]. Day *et al.* obtained and characterized a new maleic acid polymorph (named form II). From structural analysis the authors suggested that the phase transition from form I to form II would be unlikely due to the different stacking patterns of the molecules, which would result in a major barrier to the transformation [11]. Now we extended

this value of pressure up to 10.1 GPa and the crystalline structure of maleic acid remains stable. However, some conformational modification of the molecule occurs.

Many changes were observed in the Raman modes such as splitting, appearance/disappearance and inversions of intensities of modes classified as CC stretching and CO deformations indicate that changes occur in the carboxylic groups around 2 and 6 GPa. Since carboxyl groups participate in O-H...O intermolecular hydrogen bonds, then changes in these modes imply changes in these bonds. The slope of wavenumber as a function of pressure of some modes also presents discontinuities in these values of pressure. So, these modifications are evidences that the molecule of maleic acid can suffer conformational modifications at around 2 and 6 GPa. Conformational modifications were observed in some other materials.

As shown in Fig. S4 the molecule of maleic acid is almost planar and we believe that the modifications in the Raman modes at around 2 GPa can reflect alterations in the dihedral angles or tilts in the molecule plane. At 6 GPa possibly discontinuities in the HB (intra and intermolecular) can occur.

It is worthy noting that 10.1 GPa is a considerable high value of pressure and it is remarkable that the crystalline structure of maleic acid remains stable. Some other examples of organic materials investigated under pressure can be compared, such as glycine crystal (the  $\alpha$  - form), has kept its ambient phase stable up to 23 GPa, as reported previously [54]. Only changes in the slope of  $\nu(\text{NH}_3)$  and  $\delta(\text{CO}_2)$  near 3.0 GPa, suggesting a rearrangement of hydrogen bonds. More recently, J.K. Hinton *et al.* [55] studied  $\alpha$  - glycine crystal one more time under pressure. In this second investigation the authors reached 50 GPa and impressively they observed the structure remains stable. Glycine is an impressive example not only for the value of pressure that it remains its structure stable but also because of the difference response when the polymorphs are submitted to high pressure [56–58].

L-alanine was studied under pressure, and it was observed that up to 13.6 GPa no phase transition and it is observed that an amorphization

process occurs [59]. Here, at the maximum reached pressure, not only the Raman modes (related to lattice modes) but also the X-ray diffraction patterns remained well defined. No amorphization process was observed for Maleic acid up to 10.1 GPa. However, increasing pressure causes several changes, such as the lengths of intermolecular hydrogen bonds, the torsion angles of molecular fragments surrounding the carboxylic group.

## 5. Conclusions

Single crystals of maleic acid were grown by slow evaporation method. Vibrational and structural properties of maleic acid were explored by combining Raman spectroscopy and synchrotron X-ray powder diffraction experiments. Comparing to previous works, the range of pressure at which maleic acid was studied, was extended from 4 GPa to 10.1 GPa. The maleic acid structure remains stable up to the highest studied pressure. Raman spectroscopy measurements reached 9.0 GPa. Splitting, disappearance and appearance of several modes as well as discontinuities in the slope of linear dependence of wavenumber versus pressure plot indicate that a conformational modification can occur at around 2 and at 6 GPa. In particular, changes in modes attributed as CO deformations indicate changes in carboxylic groups and consequently in O—H—O hydrogen bonds. The XRD experiment evidenced the evolution of cell parameters as a function of pressure.

The diffraction patterns show several changes as a function of pressure, such as decreasing intensities, increasing the width of peaks and shifting to greater angles. Maleic acid lattice parameters decrease anisotropically as a function of pressure and result in a general unit cell contraction. Lattice parameters exhibit discontinuities around 2 and 6 GPa. These discontinuities are related to changes observed in the Raman spectra. The deformations and compressibilities are more intense along the c-axis. Such an effect is associated with the weak hydrogen bonds along this axis, which coincides with the stacking direction of the Maleic acid chains. Finally, the bulk modulus obtained from the Birch-Murnaghan equation of state indicate that intermolecular bonds undergo rapid stiffening as a function of pressure.

## CRediT authorship contribution statement

**F.M. Rufino:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft. **D.L.M. Vasconcelos:** Methodology, Investigation, Supervision, Writing – review & editing. **P.T.C. Freire:** Investigation, Writing – review & editing. **R.C. Oliveira:** Formal analysis, Writing – review & editing. **C.M.R. Remédios:** Formal analysis, Writing – review & editing. **J.H. da Silva:** Formal analysis, Writing – review & editing. **F.G. Alabarse:** Methodology, Investigation, Writing – review & editing. **J.A. Lima Jr.:** Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Methodology, Investigation, Supervision, Writing – review & editing.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgments

Authors acknowledge CNPq (Universal 426468/2018-0), and FUNCAP (Pronem 4520937/2016) for financial support. The synchrotron X-ray diffraction experiments were performed at the Xpress beamline from Elettra Sincrotrone Trieste (proposal number: 20215561) and CAPES

(for having financed in part this study – finance code 001).

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123264>.














## References

- [1] J. Amaro-Gahete, D. Esquivel, J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian, F.J. Romero-Salguero, Zirconium coordination polymers based on tartaric and malic acids as catalysts for cyanosilylation reactions, *Appl. Catal. A-Gen.* 585 (2019) 117190.
- [2] N.Q. Bui, C. Geantet, G. Berhault, Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts, *J. Catal.* 330 (2015) 374–386.
- [3] N.Q. Bui, C. Geantet, G. Berhault, Activation of regenerated CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts by organic additives - The particular case of maleic acid, *Appl. Catal. A-Gen.* 572 (2019) 185–196.
- [4] P.D.C. Brownwoodman, E.J. Post, P.Y.W. Chow, I.G. White, Effects of malonic, maleic, citric and caffeic acids on the motility of human-sperm and penetration of cervical-mucus, *Int. J. Fertil.* 30 (1985) 38–44.
- [5] N. Li, D.L. Chen, Y. Xu, S.H. Liu, H.M. Zhang, Confocal Raman micro-spectroscopy for rapid and label-free detection of maleic acid-induced variations in human sperm, *Biomed. Opt. Express* 5 (2014) 1690–1699.
- [6] P. Vinothkumar, R.M. Kumar, R. Jayavel, A. Bhaskaran, Synthesis, growth, structural, optical, thermal and mechanical properties of an organic Urea maleic acid single crystals for nonlinear optical applications, *Opt. Laser Technol.* 81 (2016) 145–152.
- [7] A. Hemalatha, S. Arulmani, E. Chinnaamy, S. Senthil, in: *Synthesis, Growth and Characterization of New Nonlinear Optical Material of L-Norvalinium Hydrogen Maleate*, Elsevier, Kattankulathur, INDIA, 2019, pp. 412–415.
- [8] L.Y. Wang, Y.M. Zhao, Z.F. Zhang, J.M. Wang, Q. Wang, Z.B. Zheng, Z.W. Deng, H. L. Zhang, Polymorphs of acyclovir-maleic acid salt and their reversible phase transition, *J. Mol. Struct.* 1127 (2017) 247–251.
- [9] L. Gao, X.R. Zhang, Pharmaceutical salt hydrates of vortioxetine with maleic acid and fumaric acid: Crystal structures, characterisation and solubility performance, *J. Mol. Struct.* 1250 (2022) 10.
- [10] J. Kastelic, Z. Hodnik, P. Sket, J. Plavec, N. Lah, I. Leban, M. Pajk, O. Planinsek, D. Kikelj, Fluconazole Cocrystals with dicarboxylic acids, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 4943–4953.
- [11] G.M. Day, A.V. Trask, W.D.S. Motherwell, W. Jones, Investigating the latent polymorphism of maleic acid, *Chem. Commun.* 54–56 (2006).
- [12] P.D. Dopieralski, Z. Latajka, I. Olovsson, Proton transfer dynamics in crystalline maleic acid from molecular dynamics calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 1455–1461.
- [13] A. Katrusiak, High-pressure crystallography, *Acta Crystallographica -Section A* 64 (2008) 135–148.
- [14] E. Boldyreva, High-pressure diffraction studies of molecular organic solids A personal view, *Acta Crystallographica - Section A* 64 (2008) 218–231.
- [15] F.J. Manjon, D. Errandonea, Pressure-induced structural phase transitions in materials and earth sciences, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 246 (2009) 9–31.
- [16] D. Saumon, G. Chabrier, D.J. Wagner, X. Xie, Modeling pressure-ionization of hydrogen in the context of astrophysics, *High Pressure Res.* 16 (2000) 331–343.
- [17] M.D. Manrique-Juarez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnar, C.M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, Switchable molecule-based materials for micro- and nanoscale actuating applications: Achievements and prospects, *Coord. Chem. Rev.* 308 (2016) 395–408.
- [18] W.Z. Cai, R. Zhang, Y.S. Yao, S. Deemyad, Piezochromism and structural and electronic properties of benz a anthracene under pressure, *PCCP* 19 (2017) 6216–6223.
- [19] S.A. Moggach, S. Parsons, P.A. Wood, High-pressure polymorphism in amino acids, *Crystallogr. Rev.* 14 (2008) 143–183.
- [20] E.V. Boldyreva, Multicomponent organic crystals at high pressure, *Z. Krist.-Cryst. Mater.* 229 (2014) 236–245.
- [21] C.H. Gorbitz, Crystal structures of amino acids: From bond lengths in glycine to metal complexes and high-pressure polymorphs, *Crystallogr. Rev.* 21 (2015) 160–212.
- [22] E.V. Boldyreva, Combined X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of phase transitions in crystalline amino acids at low temperatures and high pressures: Selected examples, *Phase Transit* 82 (2009) 303–321.
- [23] K. Gesi, Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in thiourea, *J. Phys. Soc. Jpn.* 26 (1969) 107.
- [24] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, High-pressure (+)-sucrose polymorph, *Angewandte Chemie-International Edition* 51 (2012) 2146–2150.
- [25] F.F. de Sousa, P.T.C. Freire, G.D. Saraiva, J.A. Lima, P. Alcantara, F.E.A. Melo, J. Mendes, Pressure-induced phase transitions in stearic acid C form, *Vib. Spectrosc.* 54 (2010) 118–122.
- [26] F.F. de Sousa, G.D. Saraiva, P.T.C. Freire, J.A. Lima, P. Alcantara, F.E.A. Melo, J. Mendes, Pressure-induced phase transitions in palmitic acid: C form, *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012) 146–152.

- [27] X.S. Yao, C. Fu, C. Dai, Z. Jiang, L. Lei, W.W. Lu, Y.F. He, Structural changes of orthorhombic alpha-D-galactose crystal by using Raman spectroscopy at high pressure, *J. Mol. Struct.* 1195 (2019) 778–786.
- [28] X.S. Yao, C. Fu, S.N. Zhang, L.N. Cheng, Z. Jiang, Structure investigation of beta-D-fructose crystal under high pressure: Raman scattering, IR absorption, and synchrotron X-ray diffraction, *J. Mol. Struct.* 1220 (2020) 128746.
- [29] H. Yamawaki, H. Fujihisa, Infrared spectra of the beta and gamma phases of oleic acid under high pressure, *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 265 (2022) 6.
- [30] N. Kumar, C. Murlu, M. Varma, H.K. Poswal, S. Thomas, R.J. Kshirsagar, High pressure raman investigation on trans-urocanic acid, *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 266 (2022) 8.
- [31] C. Murlu, Y. Song, Pressure-induced polymerization of acrylic acid: A raman spectroscopic study, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 9744–9750.
- [32] B.F. Johnston, W.G. Marshall, S. Parsons, A.J. Urquhart, I.D.H. Oswald, Investigation of acrylic acid at high pressure using neutron diffraction, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 4044–4051.
- [33] B.A. Zakharov, B.A. Kolesov, E.V. Boldyreva, Effect of pressure on crystalline L- and DL-serine: Revisited by a combined single-crystal X-ray diffraction at a laboratory source and polarized Raman spectroscopy study, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mat.* 68 (2012) 275–286.
- [34] S.A. Moggach, W.G. Marshall, S. Parsons, High-pressure neutron diffraction study of L-serine-I and L-serine-II, and the structure of L-serine-III at 8.1 GPa, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mat.* 62 (2006) 815–825.
- [35] S.A. Moggach, D.R. Allan, S.J. Clark, M.J. Gutmann, S. Parsons, C.R. Pulham, L. Sawyer, High-pressure polymorphism in L-cysteine: The crystal structures of L-cysteine-III and L-cysteine-IV, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 62 (2006) 296–309.
- [36] C. Fu, C. Dai, B. Du, P. Li, L. Lei, F. Hu, Z. Jiang, Raman spectroscopic study of orthorhombic L-cysteine under pressure up to 20.2 GPa, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 196–201.
- [37] J.H. da Silva, V. Lemos, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes, J.A. Lima, P. S. Pizani, Stability of the crystal structure of L-valine under high pressure, *Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys.* 246 (2009) 553–557.
- [38] E.A. Belo, J.A. Lima, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes, H.N. Bordallo, A. Polian, High-pressure raman spectra of racemate DL-alanine crystals, *Vib. Spectrosc.* 54 (2010) 107–111.
- [39] M.M. Thiery, K. Kobashi, L.L. Spain, Raman-spectra of solid benzene under high-pressure, *Solid State Commun.* 54 (1985) 95–97.
- [40] G.J. Piermarini, A.D. Mighell, C.E. Weir, S. Block, Crystal structure of benzene-2 at 25-kilobars, *Science* 165 (3899) (1969) 1250–1255; G.J. Piermarini, A.D. Mighell, C.E. Weir, S. Block, Crystal structure of benzene-2 at 25-kilobars, *Science* 165, 3899 (1969) 1250–1255.
- [41] M.L. Putkonen, R. Feld, C. Vettier, M.S. Lehmann, Powder neutron-diffraction analysis of the hydrogen-bonding in deuterio-oxalic acid dihydrate at high-pressures, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mat.* 41 (1985) 77–79.
- [42] P. Macchi, N. Casati, W.G. Marshall, A. Sironi, The alpha and beta forms of oxalic acid di-hydrate at high pressure: A theoretical simulation and a neutron diffraction study, *CrstEngComm* 12 (2010) 2596–2603.
- [43] H. Bhatt, A.K. Mishra, C. Murlu, A.K. Verma, N. Garg, M.N. Deo, S.M. Sharma, Proton transfer aiding phase transitions in oxalic acid dihydrate under pressure, *PCCP* 18 (2016) 8065–8074.
- [44] F. Colmenero, Organic acids under pressure: Elastic properties, negative mechanical phenomena and pressure induced phase transitions in the lactic, maleic, succinic and citric acids, *Mater. Adv.* 1 (2020) 1399–1426.
- [45] S.D. Hamann, M. Linton, Influence of pressure on infrared-spectra of hydrogen-bonded solids.1. Compounds with o-h...o bonds, *Aust. J. Chem.* 28 (1975) 2567–2578.
- [46] I.D.H. Oswald, I. Chataigner, S. Elphick, F.P.A. Fabbiani, A.R. Lennie, J. Maddaluno, W.G. Marshall, T.J. Prior, C.R. Pulham, R.I. Smith, Putting pressure on elusive polymorphs and solvates, *CrstEngComm* 11 (2009) 359–366.
- [47] K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, S. Aoyama, Pressure transmitting medium Daphne 7474 solidifying at 3.7 GPa at room temperature, *Rev. Sci. Instrum.* 79 (2008) 085101.
- [48] J.C. Chervin, B. Canny, M. Mancinelli, Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, *High Pressure Res.* 21 (2002) 305–314.
- [49] C. Prescher, V.B. Prakapenka, DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration, *High Pressure Res.* 35 (2015) 223–230.
- [50] M. Shahat, The crystal and molecular structure of maleic acid, *Acta Crystallographica* 5 (1952) 763.
- [51] M.J. Cliffe, A.L. Goodwin, PASCAL: A principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 1321–1329.
- [52] D. Errandonea, B. Schwager, R. Boehler, M. Ross, Phase behavior of krypton and xenon to 50 GPa, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 214110.
- [53] D. Errandonea, R. Boehler, S. Japel, M. Mezouar, L.R. Benedetti, Structural transformation of compressed solid Ar: An x-ray diffraction study to 114 GPa, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 092106.
- [54] C. Murlu, S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, alpha-Glycine under high pressures: A Raman scattering study, *Physica B* 339 (2003) 23–30.
- [55] J.K. Hinton, S.M. Clarke, B.A. Steele, L.F.W. Kuo, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, M. Kunz, M.P. Kroonblawd, E. Stavrou, Effects of pressure on the structure and lattice dynamics of alpha-glycine: A combined experimental and theoretical study, *CrstEngComm* 21 (2019) 4457–4464.
- [56] E.V. Boldyreva, S.N. Ivashevskaya, H. Sowa, H. Ahsbahs, H.P. Weber, Effect of high pressure on crystalline glycine: A new high-pressure polymorph, *Dokl. Akad. Nauk Armen. Physical Chemistry* 396 (2004) 111–114.
- [57] S.V. Goryainov, E.N. Kolesnik, E. Boldyreva, A reversible pressure-induced phase transition in beta-glycine at 0.76 GPa, *Physica B* 357 (2005) 340–347.
- [58] S.V. Goryainov, E.V. Boldyreva, E.N. Kolesnik, Raman observation of a new (f) polymorph of glycine? *Chem. Phys. Lett.* 419 (2006) 496–500.
- [59] N.P. Funnell, W.G. Marshall, S. Parsons, Alanine at 13.6 GPa and its pressure-induced amorphisation at 15 GPa, *CrstEngComm* 13 (2011) 5841–5848.

## ANEXO A – PRINCIPAIS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

Tabela 12 – Lista dos principais ácidos dicarboxílicos. A coluna das moléculas mostra os átomos de carbono em cinza, os de oxigênio em vermelho e os de hidrogênio em branco.

Nome Usual	Nome IUPAC	Fórmula Química	Molécula
<b>SATURADOS</b>			
oxálico	etanodioico	HOOC-COOH	
malônico	propanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> )-COOH	
succínico	butanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	
glutárico	pentanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	
adípico	hexanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	
pimélico	heptanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	
subérico	octanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	
azelaico	nonodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	
sebácico	decanodioico	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	
<b>INSATURADOS</b>			
maleico	butenodioico (cis)	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	
fumárico	butenodioico (trans)	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	
<b>AROMÁTICOS</b>			
ftálico	benzeno-1,2-dicarboxílico	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	
isoftálico	benzeno-1,3-dicarboxílico	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	
tereftálico	benzeno-1,4-dicarboxílico	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOH	