

Crescimento e caracterização estrutural de cristais de aminoácidos puros e dopados com metais

Growth and characterization of pure and doped aminoacid single crystals

P. E. C. Santos¹; C. T. Meneses²; J. M. A. Almeida²

¹*Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49500-000, Itabaiana-Se, Brasil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49500-000, Itabaiana-Se, Brasil*

pabloeduardo.cs@gmail.com

Neste trabalho, foi proposto a construção de um sistema de crescimento de cristais de aminoácidos usando o método de evaporação lenta. Foram obtidos cristais de Glicina, L-Arginina e L-Asparagina puros e dopados com metais. As amostras foram caracterizadas usando a técnica de difração de raios-X (DRX) e suas propriedades estruturais analisadas através do método de Rietveld. Esses resultados mostraram que o sistema de crescimento é eficaz e os parâmetros estruturais encontrados nos cristais obtidos estão em bom acordo com os valores encontrados na literatura.

Palavras-chave: Difração de raios-X; Aminoácidos; Método de Rietveld

In this work was proposed the development of a system for crystal growth of amino acids which are grown by the slow evaporation method. We have obtained crystals of glycine, L-Asparagine, L-Arginine pures and metal-doped. The samples were characterized and your structural properties were analyzed by the Rietveld method. These results showed that the growth system is effective and the structural parameters found in the crystals obtained are in good agreement with literature values.

Keywords: X-ray diffraction; Aminoacids; Rietveld method

1. INTRODUÇÃO

Consideráveis progressos vêm sendo realizados na área de materiais para a óptica não-linear devido à sua grande aplicabilidade em telecomunicações, sistemas ópticos integrados e de informações ópticas [1]. Ambas as classes de materiais ópticos, orgânicos e inorgânicos, têm sido desenvolvidos com alta perfeição cristalina. Cada classe de material apresenta vantagens e desvantagens: Cristais inorgânicos são bons candidatos para aplicações com laser de alta potência na região do infravermelho longínquo; enquanto que cristais orgânicos têm mostrado polarizabilidade de alta ordem, muitas vezes maior que a dos cristais inorgânicos, na região de pequenos comprimentos de onda [1]. Assim, devido ao fato de algumas moléculas orgânicas terem polarizabilidade de segunda ordem excepcionalmente alta, a investigação de efeitos optoeletrônicos nestes cristais tornou-se uma área muito ativa de pesquisa nas últimas décadas [1].

As propriedades ópticas não-lineares nesses cristais vem despertando e atraindo o interesse por suas possibilidades de aplicações tecnológicas: geração de harmônicos, chaves ópticas, limitadores, moduladores [2]. Os primeiros materiais usados como dispositivos não-lineares foram os cristais ferroelétricos de dihidrogênio fosfato de potássio, (KDP), e seu isomorfo de amônia, (ADP), e seus correspondentes deuteros. Esses cristais são aplicados como dobradores de frequência, em dispositivos eletroópticos e elasto-ópticos [3]. Alguns problemas de óptica não-linear necessitavam de cristais com propriedades específicas, tais como, melhor transparência em certas regiões do espectro, não linearidades altas, baixa higroscopicidade.

Uma classe de materiais orgânicos que tem despertado o interesse por suas propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem são os cristais de aminoácidos, que tem a possibilidade de serem aplicados em dispositivos como, geradores de segundo harmônico e osciladores paramétricos [4-7]. Alguns cristais de aminoácidos chegam a ter eficiência de geração de segundo harmônico da mesma ordem que o di-hidrogenofosfato de potássio, (KDP). Um exemplo desses aminoácidos é L-arginina fosfatada monohidratada (LAP), que tem sido

proposto na substituição do KDP (Potássio-Di-hidrogenio Fosfato), material comumente utilizado como conversor de frequência de laser infravermelho, pelas suas características e facilidade de crescimento, além do seu baixo custo. A vantagem dessa substituição do KDP pela LAP é que esse material é quase três vezes mais não-linear que o KDP e mais sensível angularmente [8].

Experiências recentes de difração múltipla de difração de raios-X (DMRX) permitiram o desenvolvimento de um método para a determinação dos coeficientes piezelétricos de cristais orgânicos utilizados em óptica não-linear tais como: L-arginina.HCl.H₂O [9,10] (8 coeficientes) e L-histidina.HCl.H₂O [11] (3 coeficientes) a partir de varreduras *Renninger*. Possível devido às características de sensibilidade em medir pequenas deformações nos parâmetros de rede, induzidas por um campo elétrico externo e como há mais de um plano em condição de difração, é possível obter informações tridimensionais sobre a rede cristalina. O principal objetivo deste trabalho é o crescimento de cristais de aminoácidos, utilizando o método de evaporação lenta, além do estudo estrutural desses cristais por DRX e a utilização do método Rietveld para o refinamento dessas amostras obtidas.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das amostras

Para a obtenção dos monocristais orgânicos (Glicina, L-Asparagina e L-arginina.HCl), diversos métodos são usados, (evaporação lenta, abaixamento de temperatura e vapor difusão) porém o método adotado neste trabalho foi o de evaporação lenta, pois além do baixo custo o método se mostrou bastante eficaz. Neste método uma solução saturada é preparada dissolvendo-se uma quantidade de aminoácido em uma determinada quantidade de solvente a uma dada temperatura, e em seguida se faz a homogeneização sempre controlando a temperatura. Após a dissolução completa, a solução é filtrada e vedada com um plástico, sendo feito alguns orifícios, e por fim a solução final é levada para a sala de crescimento de monocristais que foi montada na Universidade Federal de Sergipe Campus de Itabaiana (UFS-Ita), onde a temperatura é mantida constante em 25 °C, para que a água evapore lentamente e provoque uma supersaturação e conseqüentemente o crescimento do cristal. Pode-se representar o processo descrito acima como mostrado na figura 1:

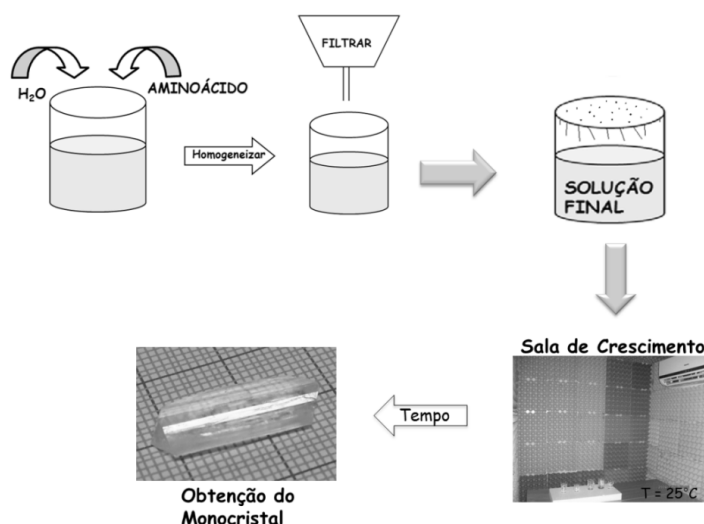


Figura 1: Esquema do método utilizado para obtenção dos monocristais.

2.2 Caracterização das amostras

A caracterização estrutural dos cristais obtidos se deu através da técnica de difração de raios-X, e as estruturas foram refinadas com o método Rietveld. Destas análises foi possível extrair

propriedades estruturais, tais como: parâmetros de rede, posições atômicas, volume da célula unitária e fator de estrutura. Essas medidas foram realizadas usando um difratômetro de raios-X de marca Rigaku DMAX 100 montado no Laboratório de raios-X da UFS (campus de São Cristóvão) com geometria focalizante Bragg-Brentano com radiação $\text{CuK}\alpha$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que fosse possível minimizar vibrações, que são as causas de imperfeições estruturais foi montado um sistema para o crescimento de cristais no Departamento de Física da UFS no campus de Itabaiana, com um rígido controle de temperatura, este sistema é basicamente uma sala instalada em um local onde não há muita vibração. A parte interna da sala é totalmente revestida com um material ondulado de baixo custo que tem como objetivo de minimizar as trocas de calores com o ambiente e minimizar a propagação de perturbações externas como mostra a figura 2. A temperatura da sala é controlada usando um aparelho de ar-condicionado.

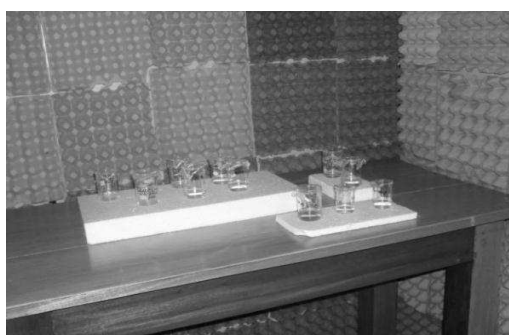


Figura 2: Visão interna do sistema para o crescimento de cristais. Detalhes de soluções em processo de crescimento de cristais.

A figura 3 mostra alguns monocristais de Glicina, L-arginina, L-Asparagina monohidratada, (L-Asp.H₂O), L-Asparagina monohidratada dopada com composição nominal de 5% de Na e Fe, todos crescidos usando o método de evaporação lenta e caracterizadas estruturalmente utilizando a técnica de DRX.

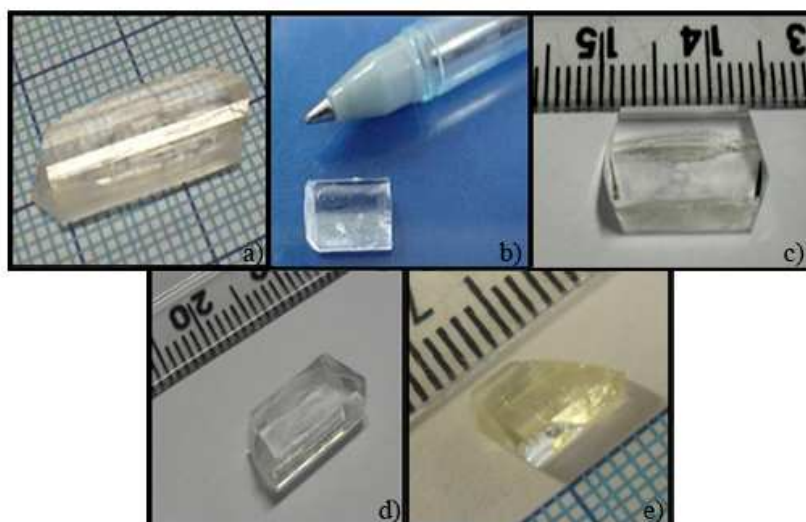
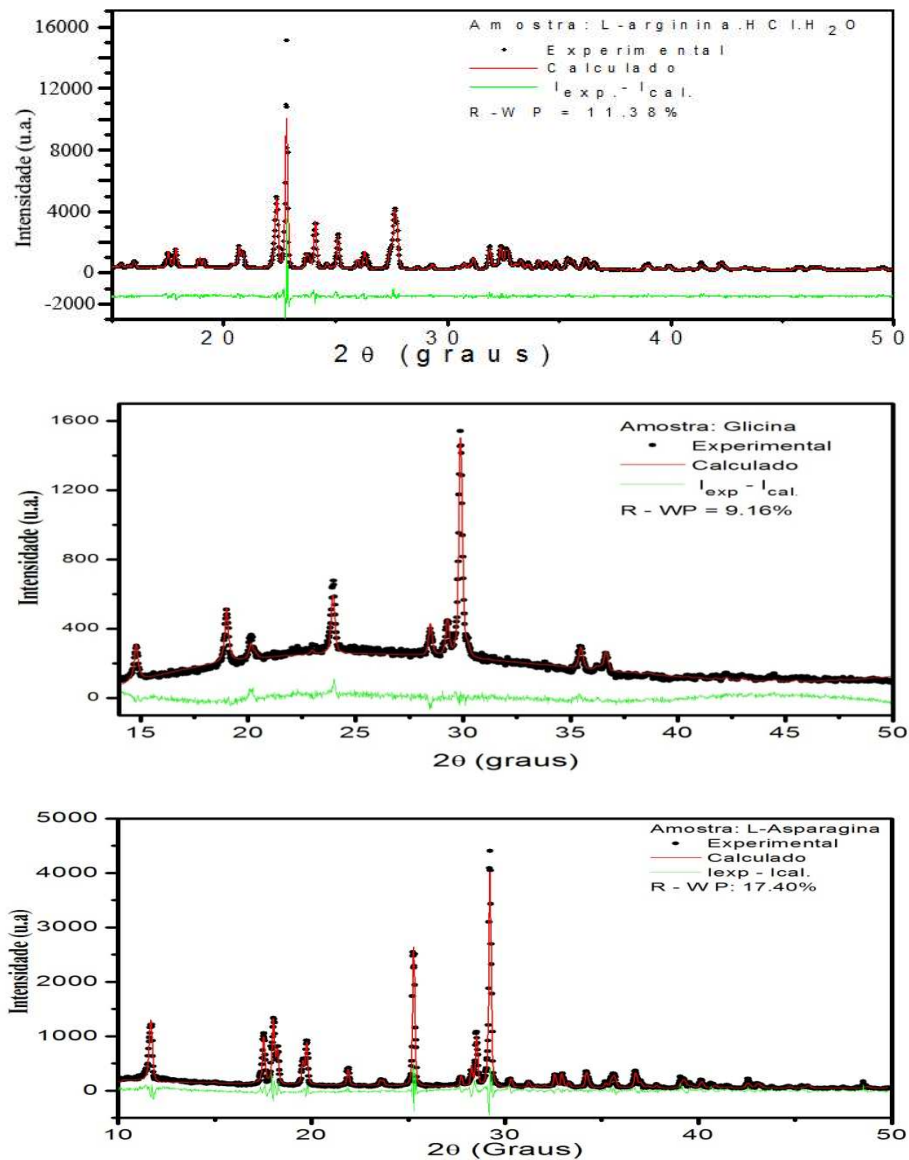


Figura 3: (a) Monocristal de Glicina, (b) Monocristal de L-Arginina.HCl, (c) Monocristal de L-Asparagina, Monocristal de L-Asparagina dopado com 5% de (d) Na e (e) Fe.

Na figura 4, é apresentado o resultado do refinamento Rietveld feito para amostras obtidas mostradas na figura anterior. O programa utilizado para a análise Rietveld neste trabalho foi o DBWS9807 com interface do *DBWSTools* [12]. O resultado obtido pelo método Rietveld mostra que os cristais crescidos no método de evaporação lenta tem uma boa qualidade, para chegar a essa conclusão acompanhamos os valores do fator R-wp (fator de confiança) que traduz o desvio percentual entre o modelo real da estrutura com aqueles obtidos experimentalmente, um outro parâmetro de confiança acompanhado foi o “*Goodness-of-fit*” representado geralmente por S ou χ^2 , esse fator é extraído simplesmente pela divisão do fator Rwp pelo Re (R_{expected}). Por isso, a cada passo esse fator tende a um valor próximo de 1.



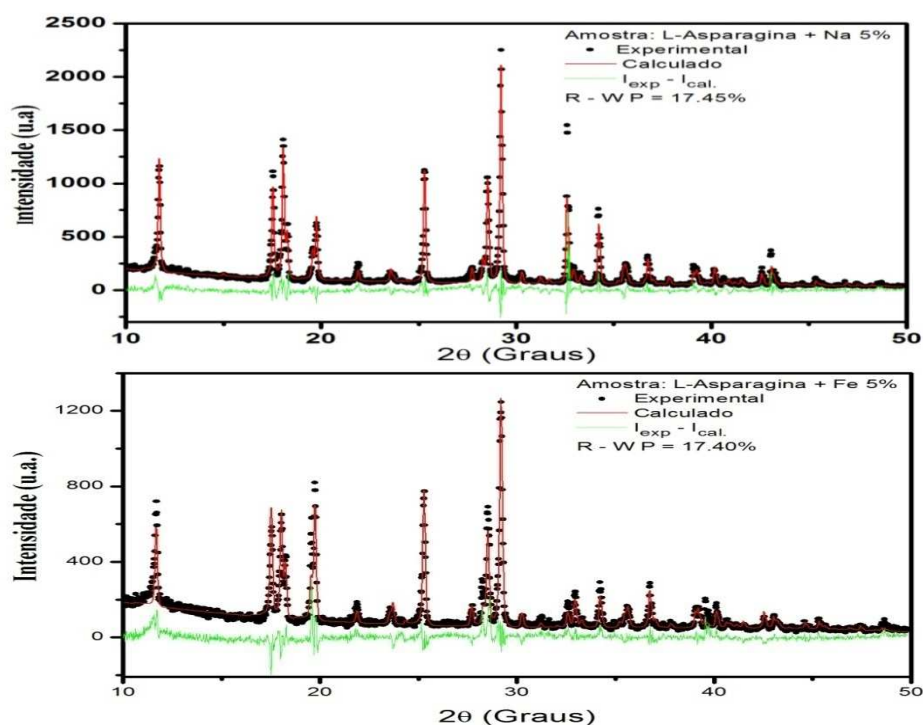


Figura 4: Padrões de DRX experimental e calculado com refinamento Rietveld para cristais de Arginina, Glicina e Asparagina puro e dopado com Na e Fe.

Com a caracterização estrutural dos monocristais obtidos verificou-se que a célula unitária da L-arginina.HCl possui simetria monoclínica e pertence ao grupo espacial $P21$ e da Glicina é monoclínica e com grupo espacial $P21/n$ e a da L-Asparagina possui simetria ortorrômbica com grupo espacial $P212121$. A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede do cristal de L-arginina.HCl, glicina e L-asparagina, além de observarmos valores dos fatores de confiança obtido com o refinamento Rietveld.

Tabela 1: Valores extraídos do refinamento Rietveld para as amostras.

Cristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)	R_c (%)	S
L-arginina.HCl.	11.043(1)	8.4822(8)	11.208(1)	91.370(3)	1049.5(2)	4.60	2.42
Glicina	5.095(2)	11.940(3)	5.4510(2)	111.77(3)	308.0(2)	7.08	1.29
L-Asparagina	5.57608(1)	9.80515(5)	11.76855(5)	90.000	643.4(1)	7.58	2.27
L-Asparagina + Na ⁺ 5%	5.5774(5)	9.8006(1)	11.782(1)	90.000	644.0(1)	8.37	2.06
L-Asparagina + Fe ³⁺ 5%	5.5779(7)	9.81(2)	11.79(1)	90.000	645.3(2)	9.36	1.85
L-Arginina.HCl [13]	11.044	8.481	11.214	91.31	-	-	-
Glicina [14]	5.1020	11.9709	5.4575	111.423	-	-	-
L-Asparagina [15]	5.593	9.827	11.808	90.000	-	-	-

Percebe-se que os parâmetros de rede obtidos para os cristais obtidos, mostrados na tabela 1, estão em bom acordo com os encontrados na literatura. Uma outra observação que pode ser feita é um notável aumento nos valores dos parâmetros de rede quando comparamos a L-Asparagina pura com a L-Asparagina dopada com Fe^{3+} 5% , sendo também evidenciado com o aumento do volume da célula unitária e isto talvez pode ser atribuído ao fato da adição de íons cada vez maiores (Na^+ - Fe^{3+}) na estrutura, acompanhando esta mesma variação na figura 4 percebe-se uma diminuição das intensidades dos picos, implicando consequentemente na diminuição da cristalinidade que é coerente quando levamos em consideração que estamos inserindo íons com raios iônicos maiores do que os íons da matriz.

4. CONCLUSÕES

O sistema de crescimento de monocristais de baixo custo, utilizando o princípio da evaporação lenta, se mostrando bastante eficaz para crescer diferentes cristais orgânicos puros e dopados com metais. O estudo estrutural de cristais orgânicos nos mostra que os cristais crescidos no decorrer deste trabalho são de ótima qualidade cristalina.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ e FAPITEC pelo apoio financeiro.

-
1. L. H. AVANCI. Estudos Estruturais em Materiais Orgânicos para a Óptica Não-linear Usando a Difração Múltipla de Raios-X. 1999. 119 f. Tese (Doutor em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 2.
 2. RODRIGUES Jr., J. J. Estudo de Propriedades Óptica Não-Lineares de Aminoácidos. 2003. 110 f. Tese (Doutor em Ciências: Física Aplicada), Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 2-4.
 3. V. G. Dmitnev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", Springer Series on Optical Sciences, 64, 1997.
 4. D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang, G. Loiacono, G. Kennedy, *IEEEJ. Quant. Electron.*, 25, 179, 1996.
 5. L. Misoguti, A. T. Varela, F. D. Nunes, V. S. Bagnato, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, S. C. Zilio, *Opt. Mat.*, 6, 147, 1996.
 6. A. M. Petrosyan, R. P. Sukiasyan, H. A. Karapetyan, S. S. Terzyan, R. S. Feigelson, *J. Crystal Growth*, 213, 103, 2000.
 7. M.D. Aggarwal, J. Choi, W. S. Wang, K. Bhat, R. B. Lal, A. D. Shields, B. G. Penn, D. O. Frazier, *J. Crystal Growth*, 204, 179, 1999.
 8. XU, D.; JIANG, M.H.; TAN, Z.K. A new phase matchable non-linear optic crystal - l-arginine phosphate monohydrate. *ActaChimicaSinica*, v. 41 (6), p. 570-573, 1983.
 9. ALMEIDA, J.M.A.; REMÉDIOS, C.M.R.; SASAKI, J.M.; MELO, F.E.A.; FREIRE, P.T.C.; MIRANDA, M.A.R.; CARDOSO, L.P.; DOS SANTOS, A.O.; KYCIA, S. Piezoelectric coefficients of L-arginine hydrochloride monohydrate obtained by X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography*, v. 36, p. 1348-1351, 2003.
 10. ALMEIDA, J.M.A.; MIRANDA, M.A.R.; AVANCI, L.H., DE MENEZES, A.S., CARDOSO, L.P.; SASAKI, J.M. Piezoelectric coefficients d_{14} , d_{16} , d_{34} and d_{36} of an L-arginine hydrochloride monohydrate crystal by X-ray three-beam diffraction. *J. Synchr. Radiation*, v. 13, p. 435-439, 2006.
 11. DE MENEZES, A.S.; DOS SANTOS, A.O.; ALMEIDA, J.M.A.; SASAKI, J.M.; CARDOSO, L.P. Piezoelectric coefficients of L-histidine hydrochloride monohydrate obtained by synchrotron x-ray Renninger scanning, *Journal of Physics:Condensed Matter*, v. 19, 106218 (9pp), 2007.
 12. L. Bleicher, J. M. Sasaki, C. O. Paiva-Santos, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program *DBWS* *J. Appl. Cryst.* 33, 1189 (2000).
 13. DOW, J.; JERSEN, L.H.; MAZUMDAR, S.K.; SRINIVASAN, R.; RAMACHANDRAN, G.N. Refinement of structure of arginine hydrochloride monohydrate. *ActaCrystallographica section B-structural crystallography and crystal chemistry*, v. B26, p. 11662, 1970.
 14. Albrecht, G. & Corey, R. B. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* 1087.

15. Jacques J. Verblst, Mogens S. Lehmann, Thomas F. Koetzle and Walter C. Hamilton, Precision Neutron Diffraction Structure Determination of Protein and Nucleic Acid Components. VI. The Crystal and Molecular Structure of the Amino Acid L-Asparagine Monohydrate, 1972.