

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas

à Base de Dióxido de Titânio

Fábio Lacerda Resende e Silva

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio

Fábio Lacerda Resende e Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^ª. Ariete Righi
Co-orientadora: Dr^ª. Renata Figueredo Martins

Belo Horizonte
Setembro de 2012

Resumo

Nanoestruturas produzidas à base de dióxido de titânio têm sido bastante estudadas devido ao seu potencial para inúmeras aplicações tecnológicas. Uma de suas aplicações mais promissoras é a fotocatalise, aplicação em que a área superficial do material tem um fator determinante para um processo de alta eficiência. Desde a descoberta de uma rota simples para produção nanotubos de titanato com grande área superficial, muito interesse tem sido despertado nessas nanoestruturas. Esta rota consiste em tratar hidrotermicamente o dióxido de titânio cristalino em pó em uma solução alcalina de hidróxido de sódio. Neste trabalho, amostras de nanotubos e nanofitas de titanato foram sintetizadas variando os parâmetros síntese, tempo de reação e agitação da solução. O dióxido de titânio submetido ao tratamento hidrotérmico por um e quatro dias estaticamente resultou em nanotubos com multicamadas, sendo que a amostra produzida sob agitação apresentou um maior número de paredes do que amostra sintetizada estaticamente. Nanofitas foram obtidas com o tratamento do TiO_2 por quatro dias sob agitação magnética. Duas amostras, uma formada por nanotubos e outra por nanofitas, foram submetidas a uma lavagem com solução de ácido clorídrico para provocar a troca dos íons de sódio por hidrogênio. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão confirmaram a formação dessas nanoestruturas, que também foram analisadas por difração de raios X e espectroscopia Raman. A estrutura cristalina dos nanotubos e nanofitas foi identificada como sendo a mesma apresentada pelo $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, pertencente à simetria monoclínica do grupo de espaço $C2/m$. Observamos que a posição e a razão de intensidade de alguns modos Raman sofreram alterações com a troca iônica sódio-hidrogênio. Estes efeitos podem ser explicados pela diminuição da distância entre as camadas que formam os nanotubos/fitas e pela mudança de sódio por hidrogênio, confirmados pelos padrões de difração.

Abstract

Nanostructures based in Titanium dioxide have been extensively studied due to their potential technological applications. One of their most promising applications is the photocatalysis, in which the surface area is a crucial property for a high efficient process. Since the discovery of a simple wet chemical route, which is, NaOH treatment of crystalline TiO_2 powders to produce TiO_2 -based nanotubes with a large surface area, significant interest have been given to this nanostructure. In this study, anatase titanium dioxide nanoparticles were submitted to a hydrothermal treatment statically and under stirring during one and four days. The samples synthesized during one day and during four days statically yielded multi-walled nanotubes, however the sample produced under stirring yielded nanotubes with more walls than the statically one. The titanium dioxide synthesized during four days under stirring resulted in nanoribbons. Two samples, one made of nanotubes and other made of nanoribbons, were washed with hydrochloric acid for proton exchange. Scanning and transmission electron microscopy confirmed the formation of these nanostructures, which were also analyzed with X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. Through the X-Ray diffraction the structure of the nanotubes and nanoribbons were assigned to a $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. The proton exchange Na to H influences in the position and ratio of the relative intensities of some Raman modes. The shifts in frequency of the bands and the changes in their ratio intensity can be explained by the decrease in interlayer distance and the proton exchange, confirmed by X-Ray patterns.

Agradecimentos

Aos meus pais e irmãos pelo amor, amizade, apoio e por sempre acreditarem em mim. Sem vocês eu nada seria.

À Professora Ariete e à Renata pela dedicação na orientação e pelo exemplo como pessoa e profissional.

À Alexandra pelo carinho, apoio e por tornar as coisas mais fáceis.

Aos meus afilhados/sobrinhos pelos momentos de descontração.

Ao Professor Klaus Krambrock e ao Fred pela imensa contribuição no presente trabalho.

Ao Alexandre pelas medidas de difração de raios X.

Ao Breno e Érico pelas medidas de microscopia eletrônica.

À Liliani Pacheco pelas medidas de espectroscopia de absorção atômica.

Aos amigos da pós-graduação, em especial aos membros do grupo de estudo para o exame de seleção.

Aos amigos de graduação na Universidade de Brasília, em especial ao Anderson e à Rayssa.

À Professora Maria Aparecida Godoy Soler, a quem sou eternamente grato pela oportunidade e pelo excelente período de iniciação científica.

Aos amigos não físicos.

À Tia Bete, Tia Suzana, Marcão, Tia Mira, Tio Paulo, Paulinho e João pelo acolhimento.

À CAPES pela bolsa de estudos.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Dióxido de Titânio	3
2.1.1	Estruturas Cristalinas e Propriedades Vibracionais.....	3
2.1.2	Propriedades Físicas e Aplicações.....	13
2.2	Titanatos.....	17
2.3	Nanotubos de Titanato	19
2.3.1	Síntese.....	20
2.3.2	Formação	24
2.3.3	Estrutura Cristalina e Propriedades Vibracionais	31
2.3.4	Aplicações	38
3	Técnicas Experimentais	43
3.1	Espectroscopia Raman	43
3.1.1	Teoria do Efeito Raman.....	44
3.2	Difração de Raios X.....	50
4	Procedimentos Experimentais.....	52
4.1	Síntese.....	52
4.2	Espectroscopia de Absorção Atômica	54
4.3	Microscopia Eletrônica	55
4.4	Espectroscopia Raman.....	55
4.5	Difração de Raios X.....	57
5	Resultados e Discussões	58

5.1	Morfologia	58
5.2	Caracterização Estrutural	66
5.3	Propriedades Vibracionais	73
6	Conclusões.....	83
	Referências Bibliográficas	85

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1: Estrutura cristalina do TiO₂ na fase rutilo (a) em uma perspectiva tridimensional e sua (b) projeção no plano (0 0 1). A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 167955) [5] utilizando o programa Jmol [7].</i>	4
<i>Figura 2.2: Difratoograma de policristais de TiO₂ na fase rutilo obtido a partir dos resultados de Tobaldi et al. [5] (ICSD 167955).</i>	5
<i>Figura 2.3: Espectros Raman polarizados de um monocristal de TiO₂ Rutilo nas configurações (a) zz, (b) zz a 77K, (c) zx, (d) xx e (e) yx [8].</i>	6
<i>Figura 2.4: Perspectiva tridimensional da (a) célula unitária, (b) átomos da célula primitiva e (c) octaedro que forma o TiO₂ na fase anatásio. A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 9852) [9] utilizando o programa Jmol [7].</i>	7
<i>Figura 2.5: Difratoograma de policristais de TiO₂ na fase anatásio obtido a partir dos resultados de Horn et al. [9] (ICSD 9852).</i>	8
<i>Figura 2.6: Espectros Raman nas polarizações (a) zz e (b) zx de um monocristal de TiO₂ anatásio. Adaptado de [11].</i>	9
<i>Figura 2.7: Perspectiva tridimensional da célula unitária da fase brookita do TiO₂. A figura foi gerada pelo programa Jmol [7] através do arquivo CIF (ICSD 154605) [12].</i>	10
<i>Figura 2.8: Difratoograma de policristais de TiO₂ na fase brookita obtido a partir dos resultados de Djerdj et al. [12] (ICSD 154605).</i>	11
<i>Figura 2.9: Espectros Raman do TiO₂ na fase brookita nas polarizações (a) xx, (b) xy, (c) zz e (d) zy obtidos a 93K. Adaptado de [10].</i>	12
<i>Figura 2.10: Reflectância de um pigmento branco da marca DuPont. Adaptado de [16].</i>	13

<i>Figura 2.11: Monocristais de dióxido de titânio na fase rutilo submetidos aos seguintes tratamentos: (cube 1) 1273K por 19 h, (cube 2) 1450K por 21 h e 40 min, (cube 3) 1450K por 4 h e 55 min, (cube 4) 1450K por 35 min, (cube 5) 1350K por 1h e 10 min [18].</i>	14
<i>Figura 2.12: Espectro de fotoluminescência de nanocristais de dióxido de titânio tratados termicamente a diferentes temperaturas [19].</i>	15
<i>Figura 2.13: Criação de um par elétron-buraco devido a um fóton incidente com energia superior ao gap do material semiconductor e o efeito catalítico.</i>	16
<i>Figura 2.14: Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas [1 0 0] e [0 0 1] da estrutura cristalina de um (a) trititanato e (b) de um hexatitanato.</i>	17
<i>Figura 2.15: Empilhamento das camadas de octaedros que formam os titanatos ao longo da direção cristalográfica [0 1 0].</i>	18
<i>Figura 2.16: Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas [0 1 0] e [0 0 1] da estrutura cristalina de um titanato lepidocrocita.</i>	19
<i>Figura 2.17: Esquema do processo de replicação, utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [29].</i>	20
<i>Figura 2.18: Imagem de MET dos nanotubos produzidos por Kasuga et al. [3]. As imagens foram coletadas com o porta amostras inclinado a -20°, 0° e 20°, confirmando a forma cilíndrica das nanoestruturas.</i>	21
<i>Figura 2.19: Diagrama morfológico de fase dos dióxidos de titânio, em diferentes fases, submetidos ao tratamento hidrotermal [30].</i>	23
<i>Figura 2.20: Esquema representativo da formação dos nanotubos de titanato proposto por Yang et al. [37].</i>	27
<i>Figura 2.21: Esquema demonstrando os possíveis mecanismos para a formação de nanotubos com múltiplas paredes. (a) Enrolamento de uma única folha, (b) enrolamento de um conjunto de folhas empilhadas e (c) folhas conectadas pela borda [39].</i>	27
<i>Figura 2.22: Microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal de nanotubos de titanato com (A) forma espiral e (B) cabeça de cebola, adaptada de [38].</i>	28
<i>Figura 2.23: Esquema de formação dos nanotubos de titanato proposto por Chen et al. [42].</i>	29

<i>Figura 2.24: Esquema proposto por Bavykin et al. para a formação de nanotubos de titanato. (a) Empilhamento de nanofolhas de titanato, (b) empilhamento com uma nanofolha maior que as demais, (c) nanofolha arqueada para diminuir a energia do sistema, adaptado de [39].</i>	30
<i>Figura 2.25: Esquema da estrutura das paredes dos nanotubos proposto por Yao et al. [44].</i>	32
<i>Figura 2.26: Difractogramas de raios X (a) dos nanotubos de titanato e (b) simulado de acordo com o modelo proposto por Chen et al. [42].</i>	34
<i>Figura 2.27: Espectros Raman dos nanotubos de titanato (a) sem tratamento térmico, tratado (b) a 550°C e (c) a 600°C por uma hora [35].</i>	34
<i>Figura 2.28: Espectros Raman dos (a) nanotubos, (b) nanofitas, (c) titanato lepidocrocita e (d) trititanato de hidrogênio obtidos por Ma et al. [51].</i>	36
<i>Figura 2.29: Espectros Raman do (a) titanato lepidocrocita, (b) trititanato e suas respectivas estruturas cristalinas (c), (d) [52].</i>	37
<i>Figura 2.30: Modelo cristalográfico do trititanato de sódio hidratado $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ visto ao longo da direção $[0\ 1\ 0]$ [53].</i>	38
<i>Figura 2.31: (a) Área superficial e volume de poros, (b) capacidade de adsorção dos corantes BG5 e BV10 e (c) distribuição de tamanho dos poros das amostras titanato sintetizadas pelo método hidrotermal sobre diferentes temperaturas, adaptado de [55].</i>	40
<i>Figura 2.32: Espectros de absorção UV-Vis das amostras de nanotubos com (a) ferro, (b) cobalto, cobre, níquel e prata, incorporados. Adaptados de [57] e [35], respectivamente.</i>	41
<i>Figura 2.33: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de CdS. (b) teste de eficiência fotocatalítica dos nanotubos puros e decorados na degradação do alaranjado de metila, adaptado de [59].</i>	42
<i>Figura 3.1: Comparação entre o potencial de Morse e um do tipo oscilador harmônico.</i>	47
<i>Figura 3.2: (a) Diagramas dos níveis de energia mostrando os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes (os níveis representados pela letra E são eletrônicos e os representados pela letra ν são níveis vibracionais) e (b) o espectro correspondente.</i>	48
<i>Figura 3.3: Reflexão da radiação devido a dois planos cristalinos adjacente. O caminho ABC representa a diferença de caminho entre os dois feixes refletidos.</i>	51

<i>Figura 3.4: Esquema de um experimento de difração.</i>	51
<i>Figura 4.1: Esquema do método de síntese utilizado na preparação da amostras.</i>	53
<i>Figura 4.2: Esquema do espectrômetro Raman na configuração single.</i>	56
<i>Figura 5.1: Imagens MEV da amostras TTNa.</i>	58
<i>Figura 5.2: Imagens MEV(a) e MET (b,c,d) da amostra NT11.</i>	59
<i>Figura 5.3: Imagens MEV da amostra NT7.</i>	60
<i>Figura 5.4: Imagens MEV da amostra NT1.</i>	60
<i>Figura 5.5: Imagens MEV (a) e MET (b,c,d) da amostra NT11Agt.</i>	61
<i>Figura 5.6: Imagens MEV (a,b) e MET (c,d) da amostra 4NT11. O inset na imagem (d) apresenta a seção transversal de um nanotubo.</i>	62
<i>Figura 5.7: Imagens MEV (a,b) e MET (c,d) da amostra NF9.</i>	63
<i>Figura 5.8: Imagens MEV da amostra NF1.</i>	64
<i>Figura 5.9: Representação da transformação de um nanotubo de trititanato em um nanobastão de hexatitanato. (A) estrutura do trititanato, (B) seção transversal de um conjunto de nanotubos alinhados, (D) estrutura do hexatitanato e (D) seção transversal de um nanobastão [68].</i>	65
<i>Figura 5.10: Difratomogramas da amostra TTNa e de um trititanato de sódio obtido a partir dos resultados de Yakubovich & Kireev [22] (ICSD 250000).</i>	66
<i>Figura 5.11: Difratomogramas das amostras NT11, NF11, TTNa e do trititanato hidratado obtido a partir dos resultados Andrusenko et al. [53] (ICSD 261589).</i>	67
<i>Figura 5.12: Padrões de difração das amostras NT11 e NF11 e do trititanato hidratado [53] (ICSD 261589) com alargamento das linhas de difração.</i>	68
<i>Figura 5.13 Difratomogramas das amostras NT11, NT7 e NT1.</i>	70
<i>Figura 5.14: Posição do pico de difração (0 0 1) e sua distância interplanar em relação ao teor de sódio nas amostras NTx. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.</i> ..	71
<i>Figura 5.15: Difratomogramas das amostras NF11, NF7 e NF1.</i>	72
<i>Figura 5.16: Espectros Raman das amostras (a) NT11 , (b) 4NT11 , (c) NT11Agt e (d) NF11 em três regiões distintas das amostras.</i>	73

<i>Figura 5.17: Espectros Raman das amostras NT11, NF11 e TTNa.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 5.18: Ajuste do espectro Raman da amostras NF11.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.19: Representação dos três octaedros TiO_6 que compõem o $NaTi_3O_6(OH)\cdot 2(H_2O)$. Pela ilustração é possível perceber que eles são distorcidos de formas diferentes e que a distâncias entre os átomos Ti-O também assumem valores distintos. A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 261589) [53] utilizando o programa Jmol [7]......</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.20: Mudanças hipotéticas nas distâncias entre os átomos de titânio e oxigênio e nos ângulos das ligações O-Ti-O provocadas pela diminuição da distância interlamelar. As distâncias representadas estão fora de escala.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.21: Espectros Raman das amostras NTx.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.22: Razão entre as intensidades das bandas a 195 e 275 cm^{-1} em função do teor de sódio. A linha pontilhada serve de guia para os olhos.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.23: Ajuste dos espectros Raman das amostras (a) NT1 e (b) NT11. Os círculos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Gaussianas.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 5.24: Posição das bandas a aproximadamente (a) 910, (b) 450 e (c) 275 cm^{-1} em função da porcentagem de sódio. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.25: Espectros Raman das amostras NFx.</i>	<i>81</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1: Informações cristalográficas de um cristal de TiO₂ na fase rutilo [5].</i>	4
<i>Tabela 2.2: Modos ativos em Raman, suas polarizações e as atribuições feitas por Porto et al. para o rutilo [8].</i>	5
<i>Tabela 2.3: Informações cristalográficas de um cristal de TiO₂ na fase anatásio [9].</i>	7
<i>Tabela 2.4: Modos ativos em Raman para o anatásio e as suas polarizações [10].</i>	8
<i>Tabela 2.5: Frequência e atribuição dos modos ativos em Raman do TiO₂ na fase brookita [13].</i>	12
<i>Tabela 2.6: Propriedades cristalográficas de alguns titanatos lamelares do tipo A₂Ti_nO_{n+1}.</i>	18
<i>Tabela 2.7: Distâncias interplanares do H₂Ti₃O₇ e dos nanotubos de titanato [42].</i>	33
<i>Tabela 4.1: Nomenclatura e parâmetros utilizados na produção das amostras.</i>	53
<i>Tabela 4.2: Concentração de amostra em solução preparada, quantidade de sódio em cada solução e a porcentagem de massa de sódio encontrada em cada amostra obtidas através das medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica.</i>	55
<i>Tabela 5.1: Média dos diâmetros internos e externos e das distâncias interplanares dos nanotubos e nanofitas, determinados através das imagens de MET.</i>	64
<i>Tabela 5.2: Posição dos picos de difração (2θ) mais intensos do trititanato hidratado e das amostras NT11 e NF11.</i>	68
<i>Tabela 5.3: Posição dos picos e suas respectivas distâncias interplanares das amostras NTx.</i>	71
<i>Tabela 5.4: Modos Raman observados nas amostras TTNa, NT11 e NF11.</i>	75

1 Introdução

Em dezembro de 1959, o físico norte americano Richard P. Feynman (1918-1988) ministrou sua famosa palestra *There's Plenty of Room at the Bottom* [1] (*Há muito espaço no fundo*) em um encontro da *American Physical Society*. O assunto abordado em seu discurso foi, segundo suas próprias palavras, “*the problem of manipulating and controlling things on a small scale*” (o problema da manipulação e controle de coisas em pequena escala). Feynman discutiu a possibilidade de se manipular átomos individualmente e assim sintetizar materiais de maneira mais eficiente do que os usuais métodos químicos, construir máquinas em escala nanométrica e, inspirado por sistemas biológicos como o DNA, a possibilidade de se armazenar informações em espaços extremamente pequenos. Segundo ele, não existe nenhuma lei na física que impossibilite a concretização de suas ideias. Essa palestra é vista como marco inicial da nanociência, e ainda hoje serve de inspiração para muitos pesquisadores. Apesar dos desenvolvimentos na área da nanociência estar alguns passos atrás, ou mesmo vários, das ideias visionárias de Feynman, muitos avanços foram feitos desde a sua palestra.

Sem dúvida um destes grandes avanços foi realizado por Iijima [2], pioneiro na produção de nanotubos de carbono. Este trabalho despertou grande interesse para uma nova e promissora classe de materiais, cuja morfologia, estrutura cristalina e efeitos de tamanho acarretam em novas e excelentes propriedades físicas e químicas. Em especial, nanotubos sintetizados a partir do dióxido de titânio também têm despertado interesse científico.

O dióxido de titânio cristalino, que é um semicondutor com *gap* de energia na região do ultravioleta, por si só já possui excelentes propriedades elétricas e óticas e ainda hoje é vastamente estudado e utilizado em inúmeras aplicações. Devido às mudanças estruturais e as suas dimensões nanométricas, os nanotubos à base deste material apresentam propriedades que diferem das encontradas no dióxido de titânio, como elevada área superficial, tornando-os

mais eficientes em uma série de aplicações, tais como: catálise, sensores de gás e armazenamento de hidrogênio.

Uma rota de síntese bastante simples e barata para produzir nanotubos à base de dióxido de titânio foi proposta por Kasuga *et al.* [3, 4]. O procedimento consiste em tratar hidrotermicamente nanopartículas policristalinas de TiO_2 em solução alcalina. A partir deste trabalho pioneiro, muitos estudos têm sido feitos visando compreender os mecanismos de formação, estrutura cristalina e composição química destes nanotubos. Porém, devido ao fato da reação ser realizada em autoclave e à baixa qualidade dos resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X e elétrons, todo esse esforço tem gerado conclusões bastante controversas.

No presente trabalho, nanotubos e nanofitas foram sintetizados pelo método hidrotérmico apresentado por Kasuga *et al.* [3] utilizando policristais de dióxido de titânio na fase anatásio como precursor. Nosso objetivo é compreender a estrutura cristalina e os mecanismos de formação destas nanoestruturas, utilizando as técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e espectroscopia de absorção atômica.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, que se inicia com as características dos três principais polimorfos do dióxido de titânio em forma de cristais, passando pelo titanatos lamelares, e por fim, apresentando um resumo abordando a síntese, mecanismos de formação e estrutura cristalina dos nanotubos de titanato. No capítulo 3, um breve resumo sobre as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios X é apresentado. O capítulo 4 descreve a rota de síntese utilizada na produção de nossas amostras, além dos detalhes das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 são apresentados os nossos resultados e as análises obtidas dos nanotubos e nanofitas de titanato. Finalmente, no capítulo 6 apresentamos as conclusões obtidas neste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Dióxido de Titânio

2.1.1 Estruturas Cristalinas e Propriedades Vibracionais

O dióxido de titânio pode ser encontrado em oito formas cristalinas diferentes, sendo elas, $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-II}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ e as mais estudadas, rutilo, anatásio e brookita. Assim como os demais polimorfos do TiO_2 , estas três estruturas são compostas por octaedros com um átomo de titânio central rodeado por seis átomos oxigênio. Cada polimorfo se difere pela distorção dos octaedros e a organização de suas cadeias. Por exemplo, no rutilo os octaedros orientados paralelamente são conectados pelas bordas equatoriais ao longo da direção $[0\ 0\ 1]$ e os orientados de forma ortogonal pelo vértice. Já no anatásio, os octaedros são todos paralelos e unidos pelas bordas, sendo que cada octaedro divide quatro bordas.

À temperatura ambiente, o dióxido de titânio cristaliza na fase anatásio, que é termicamente estável até a temperatura de 800°C , onde ocorre a transição para a fase rutilo, e pertence ao sistema tetragonal. Na fase rutilo, o dióxido de titânio também apresenta uma simetria tetragonal estável até o ponto de fusão, 1855°C . Já a fase brookita cristaliza no sistema ortorrômbico, é metaestável, de difícil síntese e raramente encontrada na natureza.

Nesta seção serão apresentadas as estruturas e as propriedades vibracionais dos três principais polimorfos do TiO_2 .

2.1.1.1 Rutilo

O rutilo apresenta um sistema cristalino tetragonal pertencente ao grupo de espaço $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}) com os parâmetros de rede $\mathbf{a}=4,5941(1)$ e $\mathbf{c}=2,9593(1)$ Å [5]. A célula unitária possui dois átomos de titânio e quatro de oxigênio, como pode ser observado na

Figura 2.1. Cada átomo de titânio é rodeado por seis átomos oxigênicos formando um octaedro. A distância entre os átomos Ti-O no plano (1 1 0) da célula unitária é de aproximadamente 1,98Å, um pouco maior que as demais ligações Ti-O, que são de aproximadamente 1,95Å. As informações cristalográficas estão apresentadas na Tabela 2.1.

O difratograma do dióxido de titânio na fase rutilo, obtido para as linhas $K\alpha$ do cobre no intervalo 25-75°, é apresentado na Figura 2.2. Os dados do padrão de difração foram extraídos do arquivo (ICSD 167955) do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da referência [5] utilizando o programa *FullProf* [6].

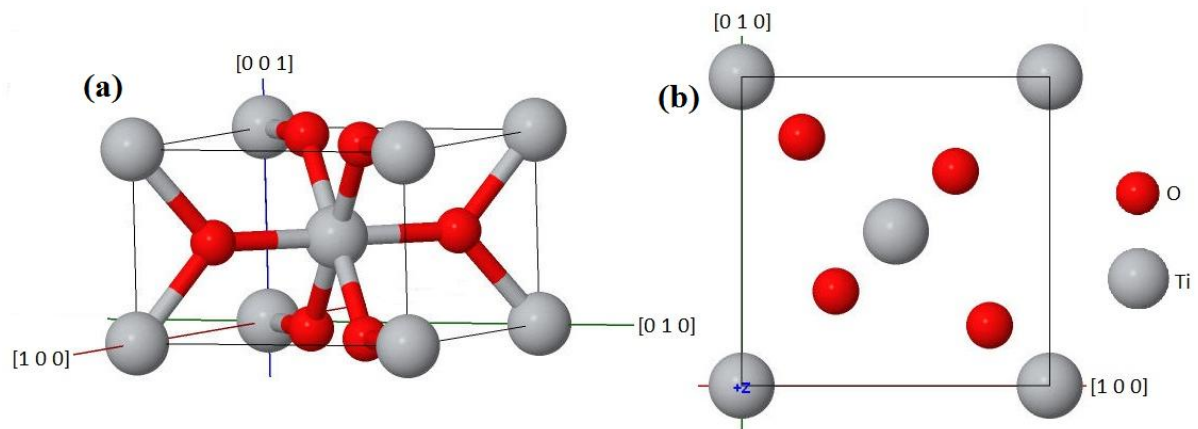


Figura 2.1: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase rutilo (a) em uma perspectiva tridimensional e sua (b) projeção no plano (0 0 1). A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 167955) [5] utilizando o programa *Jmol* [7].

Tabela 2.1: Informações cristalográficas de um cristal de TiO_2 na fase rutilo [5].

a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Z	Base $u=0,3052(3)$ Å
4,5941(1)	2,9593(1)	62,46	2	Ti (0,0,0) ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
				O $\pm(u, u, 0)$ $\pm(u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$

Por teoria de grupos, o rutilo possui quinze modos ópticos que podem ser divididos nas seguintes representações irredutíveis [8]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + E_g + 3E_u \quad ,$$

onde os modos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e E_g são ativos em Raman e os modos A_{2u} e E_u ativos em infravermelho.

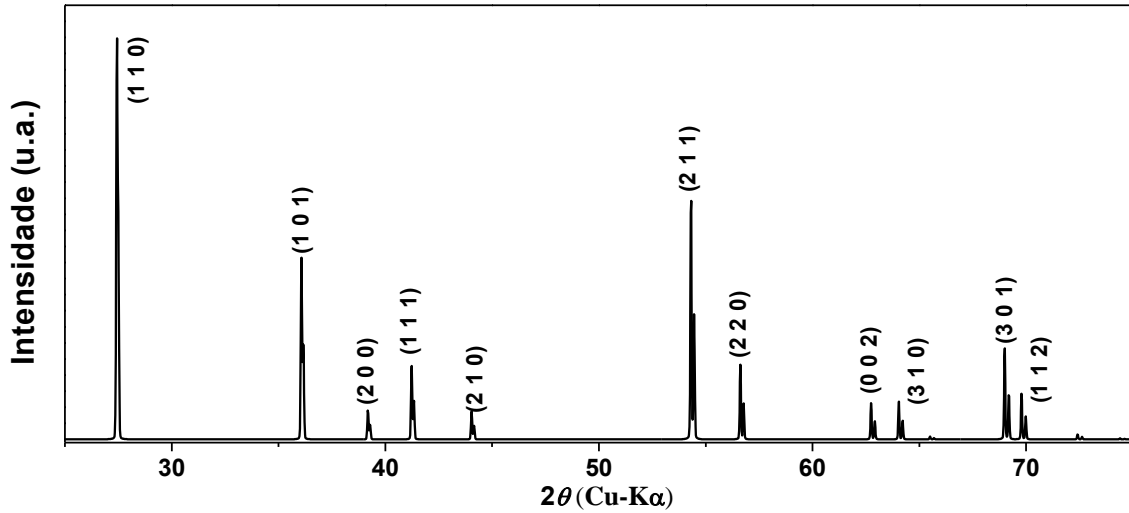


Figura 2.2: Difratoograma de policristais de TiO_2 na fase rutilo obtido a partir dos resultados de Tobaldi et al. [5] (ICSD 167955).

A relação entre cada modo ativo em Raman e a polarização na qual esse modo é observado está listada na Tabela 2.2. A notação usada, no caso da polarização xy , significa que x representa a direção da polarização da radiação incidente, paralela ao eixo $[1\ 0\ 0]$ da amostra, e y a direção da polarização da radiação espalhada, paralela ao eixo $[0\ 1\ 0]$ da amostra.

Tabela 2.2: Modos ativos em Raman, suas polarizações e as atribuições feitas por Porto et al. para o rutilo [8].

Modo	Polarização	ν (cm^{-1})
A_{1g}	xx, yy, zz	612
B_{1g}	xx, yy	143
B_{2g}	xy, yx	826
E_g	xz, zx, yz, zy	447

Medidas de espectroscopia Raman polarizada em monocristais de TiO_2 rutilo foram realizadas por Porto *et al.* [8]. Os autores conseguiram atribuir aos quatro modos Raman previstos pela teoria de grupos suas respectivas bandas. Os espectros são apresentados na Figura 2.3. O espectro obtido na polarização zz a temperatura ambiente, mostrado na Figura 2.3a, mostrou um conjunto de bandas, não sendo possível determinar qual era devido a um processo fundamental referente ao modo A_{1g} . A fim de retirar esta dúvida, os autores realizaram a medida Raman a 77 K, como pode ser visto na Figura 2.3b. Eles observaram uma

diminuição considerável na intensidade de algumas bandas, restando apenas uma banda bastante intensa a 612 cm^{-1} , sendo assim atribuída ao modo A_{1g} . Na polarização zx , Figura 2.3c, apenas uma banda em 447 cm^{-1} foi observada e atribuída ao modo E_g . Três bandas principais foram observadas na polarização xx , Figura 2.3d, localizadas a 143 , 235 e 612 cm^{-1} , somente esta última já atribuída ao modo A_{1g} . O modo a 235 cm^{-1} não pode ser referente ao modo B_{1g} , uma vez que ele aparece em polarizações não permitidas. Ele foi então definido como uma combinação de modos. A banda em 143 cm^{-1} foi atribuída ao modo B_{1g} . Por último, na polarização yx , uma banda em 826 cm^{-1} foi observada, como pode ser notado pela Figura 2.3c, e atribuída ao modo B_{2g} . Na Tabela 2.2 resumimos as atribuições feitas por este trabalho.

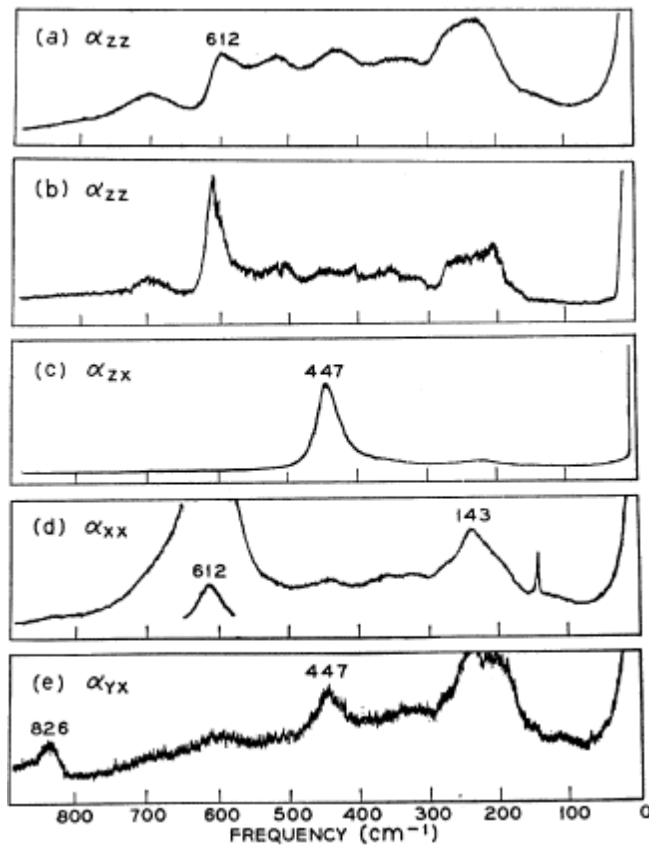


Figura 2.3: Espectros Raman polarizados de um monocristal de TiO_2 Rutilo nas configurações (a) zz , (b) zz a 77K , (c) zx , (d) xx e (e) yx [8].

2.1.1.2 Anatásio

O dióxido de titânio na fase anatásio cristaliza no sistema cristalino tetragonal pertencente ao grupo de espaço $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Os parâmetros de rede são $\mathbf{a}=3,7842(13)$ e

$c=9,5146(15)\text{\AA}$ com quatro átomos de titânio e oito de oxigênio por célula unitária [9], como pode ser visto na Figura 2.4. Assim como no rutilo, seus octaedros são levemente distorcidos e possuem as distâncias entre as ligações Ti-O de 1,98 e 1,93 \AA . As informações cristalográficas desta fase estão resumidas na Tabela 2.3.

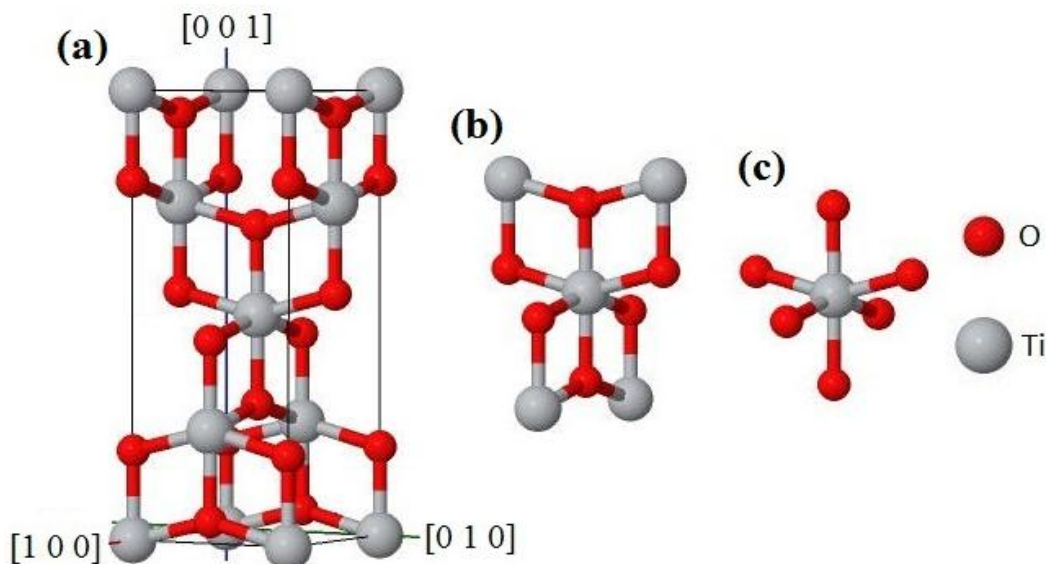


Figura 2.4: Perspectiva tridimensional da (a) célula unitária, (b) átomos da célula primitiva e (c) octaedro que forma o TiO_2 na fase anatásio. A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 9852) [9] utilizando o programa Jmol [7].

Tabela 2.3: Informações cristalográficas de um cristal de TiO_2 na fase anatásio [9].

a(\AA)	c(\AA)	V(\AA^3)	Z	Base $u=0,2081(2)$ \AA
3,7842(13)	9,5146(15)	136,25	4	Ti (0,0,0)
				(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$)
				O $\pm(0,0,u)$
				(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}-u$)
				($\frac{1}{2}$,0, $u-\frac{1}{4}$)

A Figura 2.5 apresenta o padrão de difração do TiO_2 na fase anatásio. O difratograma foi obtido para as linhas $K\alpha$ do cobre no intervalo 20-80° e seus dados foram extraídos do arquivo (ICSD 9852) do banco de dados ICSD da referência [9] utilizando o programa FullProf [6].

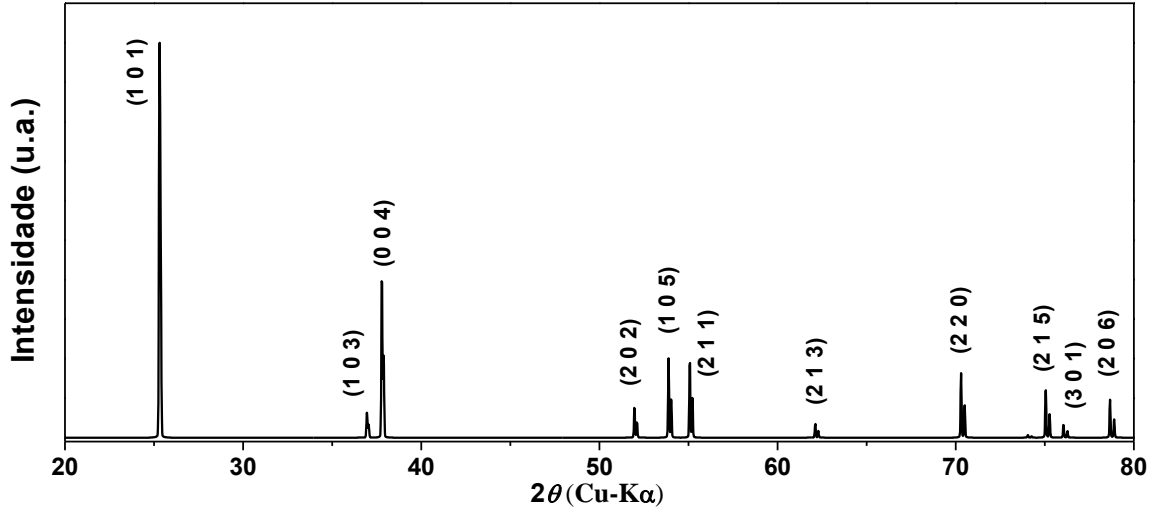


Figura 2.5: Difratoograma de policristais de TiO_2 na fase anatásio obtido a partir dos resultados de Horn *et al.* [9] (ICSD 9852).

Assim como o rutilo, a fase anatásio também possui quinze modos ópticos divididos nas seguintes representações irredutíveis [10]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2u} + 2B_{1g} + B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad ,$$

onde os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos em Raman e os modos A_{2u} e E_u são ativos em infravermelho. O modo B_{2u} é silencioso. A polarização de cada modo ativo em Raman está apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Modos ativos em Raman para o anatásio e as suas polarizações [10].

Modo	Polarização
A_{1g}	xx, yy, zz
B_{1g}	xx, yy
E_g	xz, zx, yz, zy

Ohsaka *et al.* [10] realizaram medidas de espectroscopia Raman em monocristais de TiO_2 na fase anatásio em diferentes polarizações, identificando os seis modos ativos previstos em Raman. Na polarização xz , eles identificaram bandas a 144, 197 e 639 cm^{-1} , atribuídas diretamente aos três modos E_g . Espectros obtidos na polarização xx apresentaram duas bandas principais localizadas a 399 e 516 cm^{-1} . Medidas realizadas a 73K mostraram que a banda em 516 cm^{-1} se desdobra em duas, uma em 513 e outra em 519 cm^{-1} . Para tentar distinguir se essas bandas eram referentes aos modos A_{1g} ou B_{1g} , os autores realizaram medidas à baixa

temperatura na polarização zz e observaram que nenhuma das duas bandas aparecia nessa configuração e nenhuma outra que pudesse ser atribuída ao modo A_{1g} . Porém, simulações levaram os autores a atribuírem à banda a 513 cm^{-1} o modo A_{1g} e as bandas a 399 e 519 cm^{-1} aos modos B_{1g} .

Recentemente Giarola *et al.* [11] reproduziram o experimento realizado por Ohsaka *et al.* [10] utilizando uma montagem bem mais moderna e precisa. Os pesquisadores observaram um pico bem definido em 518 cm^{-1} na polarização zz , como pode ser visto na Figura 2.6a, que atribuíram ao modo A_{1g} . Medidas realizadas na polarização zx , apresentada na Figura 2.6b, mostraram as três bandas, a 143 , 198 e 639 cm^{-1} , referentes aos modos E_g , restando às bandas em 395 e 512 cm^{-1} aos modos B_{1g} , observados na polarização xx .

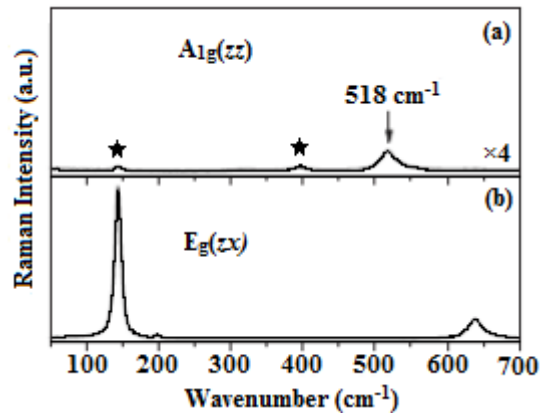


Figura 2.6: Espectros Raman nas polarizações (a) zz e (b) zx de um monocristal de TiO_2 anatásio. Adaptado de [11].

2.1.1.3 Brookita

A fase brookita, entre os três principais polimorfos do dióxido de titânio, é a mais rara e com síntese mais complicada, o que a torna menos estudada. A brookita pertence ao sistema cristalino ortorrômbico do grupo de espaço $Pbca$ (D_{2h}^{15}), e possui os parâmetros de rede $\mathbf{a}=9,18(1)$, $\mathbf{b}=5,43(1)$ e $\mathbf{c}=5,164(4)\text{Å}$ [12] com oito moléculas por célula unitária, como pode ser visto na Figura 2.7. Assim como nas fases anteriormente citadas, os octaedros que compõem a brookita são distorcidos, de forma que a distância entre as ligações Ti-O possuem valores entre $1,87$ e $2,04\text{ Å}$ e o ângulo formado pelas ligações O-Ti-O entre $80,6^\circ$ e $171,4^\circ$ [12].

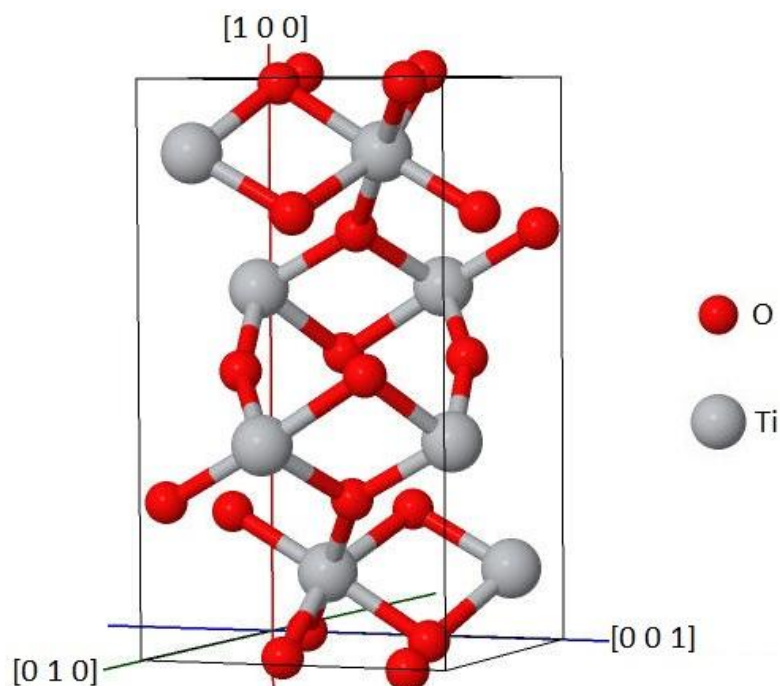


Figura 2.7: Perspectiva tridimensional da célula unitária da fase brookita do TiO_2 . A figura foi gerada pelo programa Jmol [7] através do arquivo CIF (ICSD 154605) [12].

A Figura 2.8 apresenta o padrão de difração do dióxido de titânio na fase brookita no intervalo $20\text{-}75^\circ$ para as linhas $K\alpha$ do cobre. Os dados do difratograma foram obtidos do arquivo (ICSD 154605) do bando de dados ICSD da referência [12] utilizando o programa FullProf [6].

Como possui oito moléculas de dióxido de titânio por célula unitária, a brookita possui 69 modos vibracionais com as seguintes representações irreduzíveis [13]:

$$\Gamma = 9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u} \quad .$$

Os modos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} são ativos em Raman, e os modos B_{1u} , B_{2u} , e B_{3u} são ativos no infravermelho.

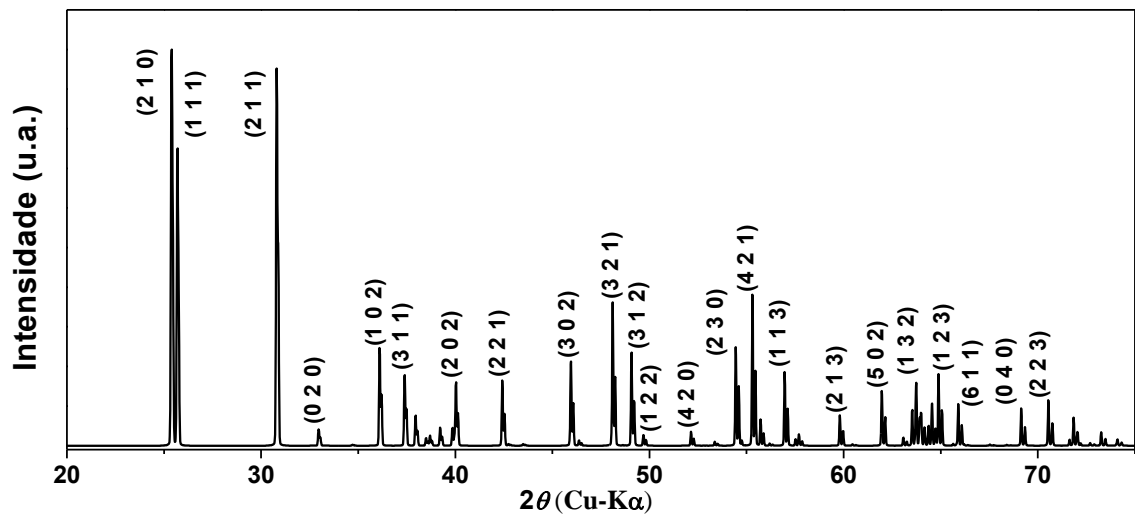


Figura 2.8: Difratoograma de policristais de TiO_2 na fase brookita obtido a partir dos resultados de Djerdj *et al.* [12] (ICSD 154605).

Utilizando monocristais naturais e sintéticos de TiO_2 na fase brookita, Tompsett *et al.* [13] realizaram medidas de espectroscopia Raman a temperatura ambiente e a 93 K, para diferentes polarizações, como mostrado na Figura 2.9. Os autores observaram um total de 25 modos Raman, conseguindo identificar claramente 17 das 36 bandas previstas pela teoria de grupos, que estão listadas na Tabela 2.5. Foram observados seis modos A_{1g} , seis B_{1g} , quatro B_{2g} e um B_{3g} . As oito bandas restantes apresentaram intensidades bem mais fracas que tiveram seus modos atribuídos, porém de maneira não conclusiva. A Tabela 2.5 sintetiza os modos Raman e suas respectivas atribuições. Os modos com interrogação não puderam ser identificados conclusivamente.

Tabela 2.5: Frequência e atribuição dos modos ativos em Raman do TiO_2 na fase brookita [13].

Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
127	A_{1g}	395	B_{2g}
133	B_{1g}	412	A_{1g}
154	A_{1g}	415	B_{1g}
159	B_{1g}	452	B_{3g}
172	$?B_{3g}$	463	B_{2g}
194	A_{1g}	477	?
215	B_{1g}	490	$?A_g$
247	A_{1g}	502	B_{1g}
254	$?B_{2g}/?B_{3g}$	545	$?B_{3g}$
287	$?B_{3g}$	584	B_{2g}
320	B_{1g}	618	$?B_{3g}$
329	$?B_{2g}$	640	A_g
366	B_{2g}		

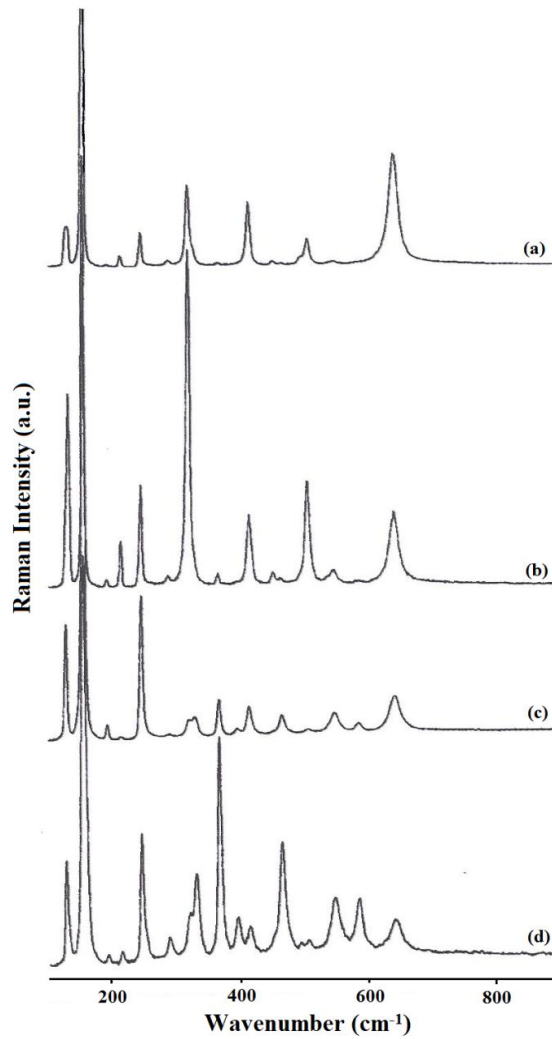


Figura 2.9: Espectros Raman do TiO_2 na fase brookita nas polarizações (a) xx , (b) xy , (c) zz e (d) zy obtidos a 93K. Adaptado de [10].

2.1.2 Propriedades Físicas e Aplicações

O dióxido de titânio é um semicondutor com o *gap* de energia na região do ultravioleta, aproximadamente 3,05 eV para a fase rutilo [14] e 3,4 eV para a fase anatásio [15], justificando assim sua transparência. Por absorver fortemente nessa região, o TiO_2 é bastante utilizado na fabricação de cosméticos para a proteção dos raios ultravioletas.

Nas fases rutilo e anatásio, o dióxido de titânio puro e estequiométrico, apresenta alto índice de refração, cerca de 2,55 para a anatásio e 2,73 para o rutilo [16]. Essa propriedade, em conjunto com partículas medindo aproximadamente metade do tamanho do comprimento da onda a ser espalhado [16], faz com que mais de 95% da luz visível incidente nesse material seja refletida [14], o que o torna o principal pigmento branco disponível no mercado, que é atualmente sua principal aplicação. A Figura 2.10 mostra a reflectância em função do comprimento de onda de um pigmento branco à base de dióxido de titânio da marca DuPont. Somente na China, a maior produtora de titânia, foi produzido durante o ano de 2011 mais de dois milhões de toneladas de TiO_2 para essa finalidade. Além disso, o alto índice de refração o torna um material adequado para a utilização na fabricação em lentes e películas antirrefletoras.

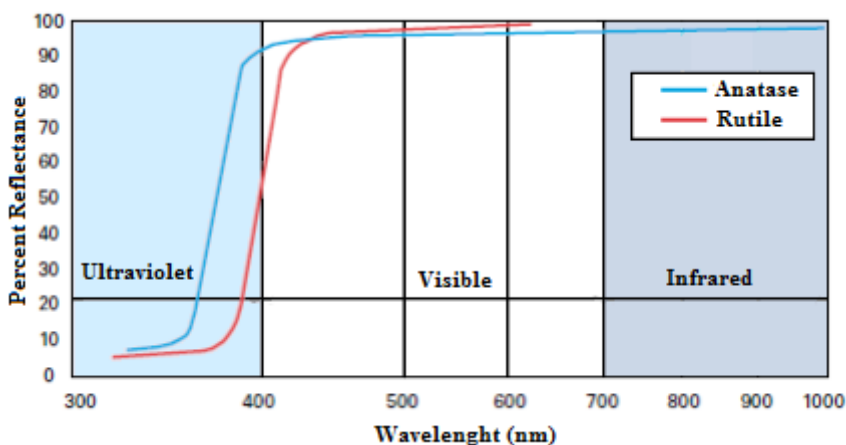


Figura 2.10: Reflectância de um pigmento branco da marca DuPont. Adaptado de [16].

A presença de impurezas e defeitos em cristais de TiO_2 confere ao material propriedades distintas das apresentadas em materiais puros e estequiométricos. Esses defeitos são facilmente induzidos através de tratamentos em atmosfera redutora, que produzem vacâncias de oxigênio intersticial. O tratamento de monocristais de anatásio, inicialmente de coloração azulada, em atmosfera de oxigênio em alta pressão 1 MPa, e temperaturas entre 500

e 800°C por 2 e 42 horas, faz com que os cristais passem de azulado para amarelado e posteriormente transparente, respectivamente. Este tratamento provocou mudanças significativas nos espectros de absorção, como o aparecimento de uma banda larga de absorção por volta de 3eV [15].

Brandão [17] realizou um tratamento térmico em um monocristal de rutilo sintético, inicialmente transparente, em atmosfera de argônio e hidrogênio a 950°C, obtendo uma coloração completamente negra. Em seguida, a amostra foi submetida a um tratamento oxidante às temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C. A amostra passou a assumir uma coloração azul escura e foi diminuindo de intensidade até ficar incolor a 800°C. Depois do processo de oxidação, a amostra foi novamente reduzida em atmosfera de hidrogênio e argônio, voltando a obter a coloração azul escura.

O processo foi acompanhado por medidas de absorção ótica. O espectro da amostra, inicialmente com coloração negra, apresentou uma absorção da luz incidente em toda a região UV-Vis. Com o aumento na temperatura do tratamento oxidante, as amostras apresentaram uma diminuição na absorção da radiação visível até transmitir praticamente toda a radiação em 800°C, quando a amostra passou a ser transparente.

Diebold *et al.* [18] também trataram termicamente monocristais de rutilo em diversas temperaturas. A Figura 2.11 apresenta as imagens das amostras tratadas e uma pequena descrição dos tratamentos é apresentada na legenda.

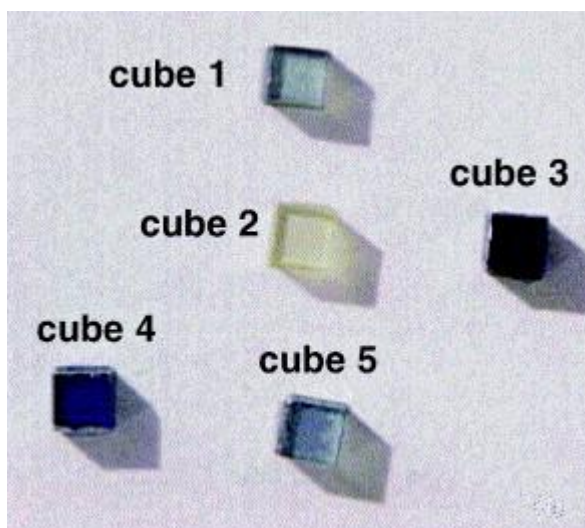


Figura 2.11: Monocristais de dióxido de titânio na fase rutilo submetidos aos seguintes tratamentos: (cube 1) 1273K por 19 h, (cube 2) 1450K por 21 h e 40 min, (cube 3) 1450K por 4 h e 55 min, (cube 4) 1450K por 35 min, (cube 5) 1350K por 1h e 10 min [18].

Zhang *et al.* [19] submetaram nanopartículas, inicialmente na fase anatásio, a um tratamento térmico a temperaturas entre 300 e 800°C durante uma hora. O tratamento acarretou em um aumento no tamanho das partículas de 6,8 até 27,9 nm. O aparecimento da fase rutilo se iniciou em temperaturas inferiores a 600°C, ocorrendo a transição de fase completa por volta de 700°C, valor consideravelmente menor do que o encontrado em materiais *bulk*. Os pesquisadores realizaram medidas de fotoluminescência e observaram um aumento na intensidade de um pico em aproximadamente 2,25 eV até à temperatura de 300°C. Acima dessa temperatura, a intensidade desse pico diminui drasticamente e a posição do mesmo passa a deslocar-se para valores de menor energia, como pode ser visto pela Figura 2.12. Os autores atribuíram o aumento inicial na intensidade da fotoluminescência a uma melhora na cristalinidade e estequiometria superficial da amostra. A queda na intensidade, observada para temperaturas acima de 300°C, foi atribuída ao aparecimento da fase rutilo na superfície.

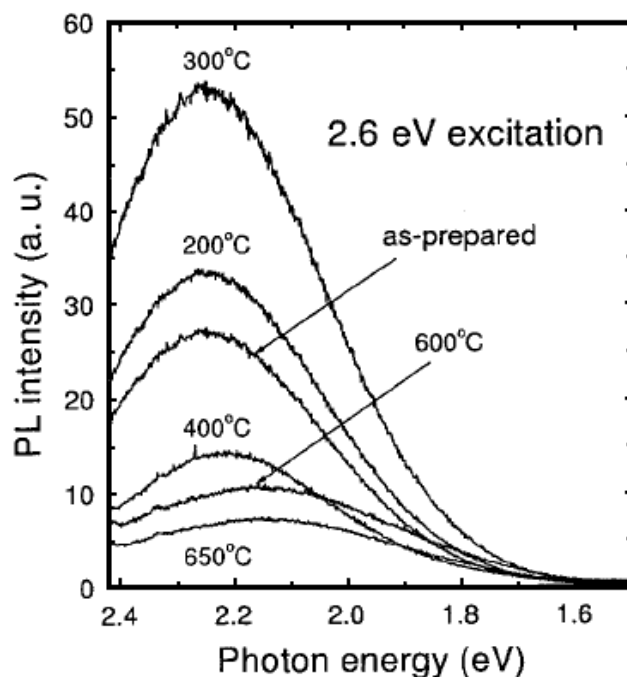


Figura 2.12: Espectro de fotoluminescência de nanocristais de dióxido de titânio tratados termicamente a diferentes temperaturas [19].

A dopagem de nanoestruturas à base de dióxido de titânio com metais de transição, também vem sendo bastante estudada. Esses materiais unem as propriedades elétricas e óticas do TiO₂ com propriedades magnéticas, tornando-se um material bastante promissor para

aplicações em spintrônica [20]. A presença de dopantes também pode acarretar mudanças nas propriedades óticas e elétricas do TiO_2 , como por exemplo, deslocar a energia do *gap* para outras regiões do espectro eletromagnético.

Matsumoto *et al.* [21] produziram filmes finos transparentes de dióxido de titânio dopados com diferentes concentrações de cobalto. Os difratogramas dos filmes apresentaram uma mudança nos parâmetros de rede e apenas os picos referentes aos planos cristalinos (0 0 4) e (0 0 8) da fase anatásio foram observados. Medidas apontaram a formação de domínios magnéticos e um aumento na intensidade do campo magnético à medida que a quantidade de cobalto era aumentada, além de observar uma curva de histerese típica de materiais ferromagnéticos.

As propriedades semicondutoras do dióxido de titânio, podem ser aproveitadas em fotocatalise ou na geração de energia solar através de sua utilização na construção de células fotovoltaicas. Na primeira aplicação, os elétrons promovidos para a banda de condução são possivelmente doados para elementos receptores, como é apresentado na Figura 2.13, sendo capaz de promover a decomposição de moléculas, como por exemplo, da água em H_2 e O_2 , e até mesmo de eliminar microrganismo. Com relação à geração de energia, os elétrons na banda de condução são retirados do TiO_2 para realizar trabalho em um circuito elétrico.

Por se tratar de um semicondutor com *gap* de energia na região do ultravioleta, efeitos assistidos por radiação proveniente do sol nem sempre apresentam uma boa eficiência. Além disso, essa eficiência está diretamente relacionada com a área superficial do material, onde ocorre a interação do semicondutor com os elementos receptores e doadores de elétrons. Para contornar esses problemas, muito esforço tem sido empregado na produção de materiais baseados em TiO_2 que possuam uma maior absorção de radiação na região do visível e com maior área superficial.

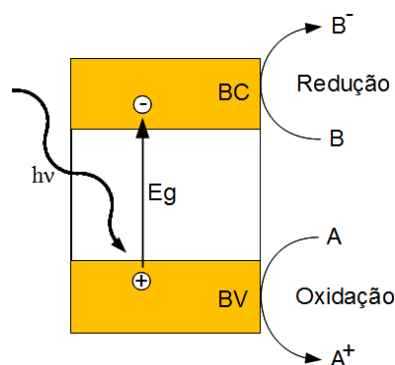


Figura 2.13: Criação de um par elétron-buraco devido a um fóton incidente com energia superior ao *gap* do material semicondutor e o efeito catalítico.

2.2 Titanatos

Assim como o dióxido de titânio, os titanatos também possuem os octaedros TiO_6 como suas unidades básicas, porém, a maneira como estes octaedros são ordenados dão origem a uma estrutura cristalina lamelar. Os titanatos mais comuns pertencem ao sistema cristalino monoclínico e são do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, onde A é um cátion situado entre as lamelas. Como pode ser visto na Figura 2.14, os octaedros que compõem os titanatos são agrupados paralelamente pelas bordas equatoriais, formando uma espécie de tira, estas que são unidas pelos vértices, dando origem a uma estrutura na forma de degraus. Os octaedros em tiras adjacentes são unidos pelas arestas, um nível acima e um abaixo, ao longo da direção $[0\ 1\ 0]$, formando uma camada em ziguezague, como pode ser visto na Figura 2.15.

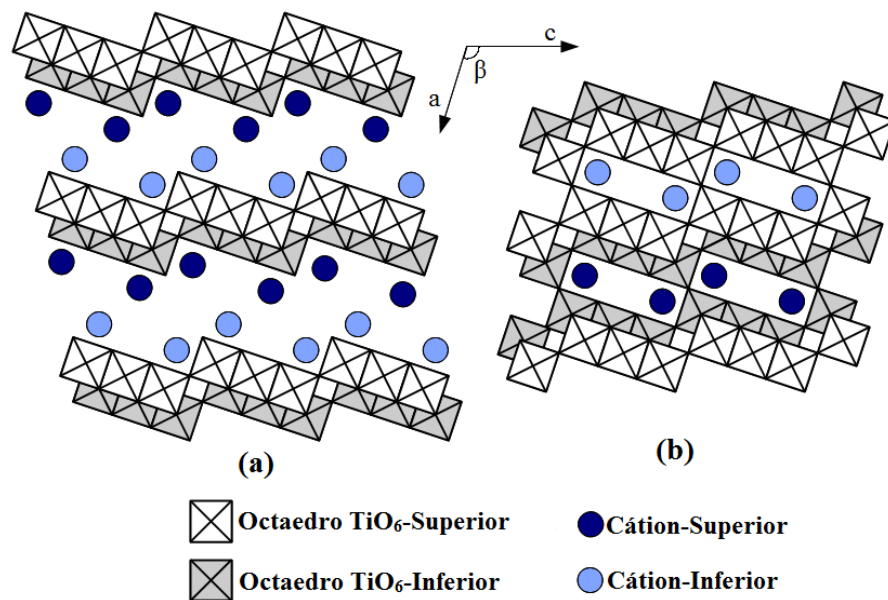


Figura 2.14: Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$ da estrutura cristalina de um (a) trititanato e (b) de um hexatitanato.

A Figura 2.14a apresenta a estrutura cristalina de um trititanato $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $n=3$. Essa estrutura é formada por tiras com três octaedros TiO_6 cada. Os titanatos com $n \geq 6$ possuem uma estrutura na forma de túnel. Esse túnel é formado pela conexão das lamelas adjacentes, unidas pelas quinas dos octaedros opostos. A Figura 2.14b apresenta a estrutura de um hexatitanato $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (tipo túnel). Uma vez que todos os átomos de oxigênio destas estruturas são rodeados por átomos de titânio, já que não existem quinas, os titanatos do tipo túnel são

menos reativos com o ambiente. A Tabela 2.6 apresenta as propriedades cristalográficas de diferentes titanatos do tipo $A_2Ti_nO_{n+1}$.

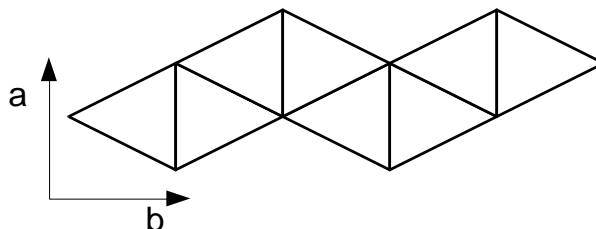


Figura 2.15: Empilhamento das camadas de octaedros que formam os titanatos ao longo da direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.

Tabela 2.6: Propriedades cristalográficas de alguns titanatos lamelares do tipo $A_2Ti_nO_{n+1}$

Titanato	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	Z	Grupo de Espaço	ICSD
$Na_2Ti_3O_7$ [22]	9,133(2)	3,806(1)	8,566(2)	101,57(3)	2	$P2_1/m$	250000
$Na_2Ti_6O_{13}$ [23]	15,110(1)	3,744(1)	9,169(2)	98,98(1)	2	$C2/m$	-
$K_2Ti_2O_5$ [24]	11,37	3,8	6,62	100,1	2	$C2/m$	36097
$D_2Ti_3O_7$ [25]	16,025(3)	3,747(1)	9,188(1)	101,46(1)	4	$C2/m$	41055

A estrutura lamelar dos titanatos permite que os cátions entre as lamelas possam ser facilmente substituídos por uma variedade de íons sem grandes mudanças estruturais, inclusive sem a perda da forma lamelar. Em especial, o trititanato de sódio $Na_2Ti_3O_7$ pode ser facilmente convertido em um trititanato de hidrogênio $H_2Ti_3O_7$, ou mesmo em um trititanato misto $Na_xH_{x-2}Ti_3O_7$, através da diluição deste trititanato de sódio em uma solução de ácido clorídrico seguida por uma lavagem com a água para a remoção de excessos. Moléculas de água também podem ser intercaladas entre as lamelas dos titanatos, o que acaba provocando um aumento na distância entre as lamelas [26].

Existem também titanatos lamelares de sódio e hidrogênio com uma estrutura cristalina ortorrômbica do tipo lepidocrocita $A_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$, onde A representa átomos de sódio e/ou hidrogênio entre as lamelas e \square representa uma vacância de titânio. Os octaedros que compõem os titanatos lepidocrocita, localizados na mesma tira, são conectados pelas bordas equatoriais e suas lamelas são planas, como pode ser observado na Figura 2.16. Assim como nos titanatos já mencionados, os octaedros em tiras vizinhas são unidos pelas arestas, um nível acima e um abaixo, ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$. Assim como para o trititanato de sódio, também é possível fazer a troca sódio-hidrogênio a partir do titanato de sódio lepidocrocita.

Tsai & Teng [27] sintetizaram um titanato de sódio lepidocrocita com a estequiometria $\text{Na}_{0,54}\text{Ti}_{1,865}\square_{0,135}\text{O}_4$ com os parâmetros de rede $\mathbf{a}=4,346$, $\mathbf{b}=20,513$ e $\mathbf{c}=4,065$ Å e grupo de espaço $Cmc21$. Gao *et al.* [28] produziram um titanato lepidocrocita de hidrogênio com água intercalada pertencente ao grupo de espaço $Immm$ com parâmetros $\mathbf{a}=3,78$, $\mathbf{b}=18,687$ e $\mathbf{c}=2,978$ Å e com a estequiometria $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\square_{0,175}\text{O}_4$.

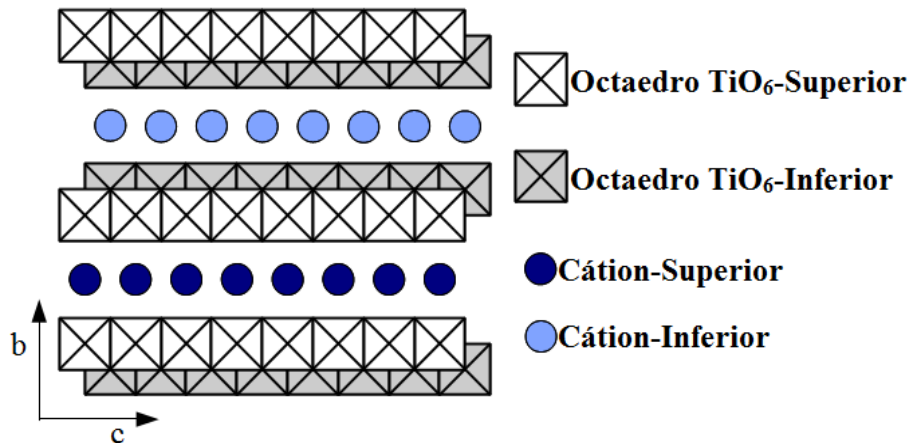


Figura 2.16: Projeção no plano formado pelas direções cristalográficas $[0\ 1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$ da estrutura cristalina de um titanato lepidocrocita.

2.3 Nanotubos de Titanato

A descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima [2] despertou o interesse para uma nova classe de materiais, cuja morfologia, estrutura cristalina e efeitos de tamanho, como elevada área superficial, poderiam acarretar em novas e excelentes propriedades físicas. Desde então, nanotubos vem sendo obtidos a partir de diversos óxidos, como por exemplo, TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MoO_3 por variadas rotas de síntese.

Nanoestruturas unidimensionais à base de óxidos de titânio tem recebido uma atenção especial. Esses materiais apresentam propriedades físicas únicas, tornando-os um material promissor para uma grande variedade de aplicações, tais como, catálise, células solares, sensores de gás e armazenamento de hidrogênio, dentre outras. Além disso, diversas rotas podem ser utilizadas para a produção desse tipo de material, sendo algumas bastante simples e baratas.

2.3.1 Síntese

Nanotubos à base de dióxido de titânio foram sintetizados primeiramente por Hoyer [29] em 1996. O método utilizado pelo autor, conhecido como replicação, consiste na produção de um molde poroso de óxido de alumínio recoberto por um filme de ouro de aproximadamente 100 Å a fim de evitar o fechamento dos poros. Os poros foram preenchidos com polimetil-metacrilato (PMMA) e a alumina foi removida com solução de hidróxido de sódio, restando um filme com bastões de PMMA perpendiculares à superfície com uma fina camada de ouro entre os bastões. Eletrodos foram então preparados conectando o filme com uma tinta de prata. Os eletrodos são utilizados para depositar dióxido de titânio nos bastões de PMMA através da deposição eletroquímica. O eletrodo é lavado com acetona para dissolver o PMMA, resultando em nanotubos de dióxido de titânio amorfo. Um esquema desta síntese é apresentado na Figura 2.17. A amostra foi tratada à 450°C por uma hora, para que ocorra a transição do dióxido de titânio amorfo para a fase anatásio. O diâmetro interno dos nanotubos produzidos no trabalho citado variou entre 70 e 100 nm.

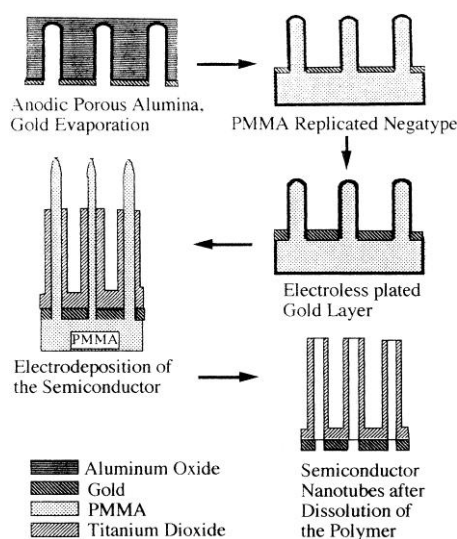


Figura 2.17: Esquema do processo de replicação, utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [29].

Kasuga *et al.* [3] utilizaram o método hidrotermal como uma nova rota para sintetizar nanotubos à base de dióxido de titânio. Nesse trabalho pioneiro, os autores produziram nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio pelo processo sol-gel com diâmetro médio de 6 nm. Em um recipiente de teflon, estas nanopartículas foram dispersas em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com as concentrações de 2,5, 5, 10 ou 20 mol.L⁻¹. O recipiente

foi colocado dentro de uma autoclave de aço inoxidável, submetida às temperaturas de 20, 60 e 110°C por 20 horas. Depois deste processo, as amostras foram lavadas com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) sucessivas vezes até que o pH da solução fosse menor que sete.

Nanotubos compostos por multicamadas, com diâmetro externo e comprimento de aproximadamente 8 e 100 nm, respectivamente, foram obtidos para as amostras sintetizadas em solução aquosa de hidróxido de sódio com concentrações de 5 e 10 mol.L⁻¹ e temperaturas de 60 e 110°C. As amostras tiveram suas áreas superficiais aumentadas consideravelmente, passando de 150 para 400 m²/g. A Figura 2.18 apresenta três imagens de MET dos nanotubos produzidos por Kasuga et al. [3].

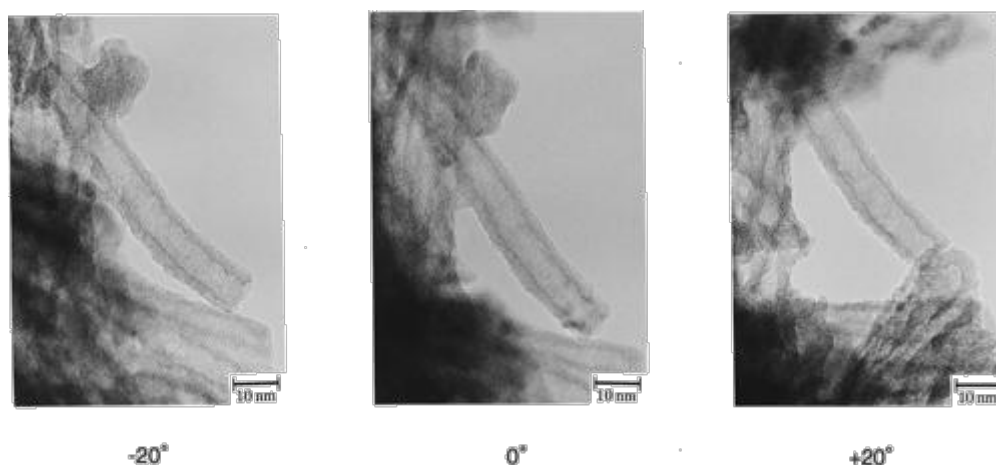


Figura 2.18: Imagem de MET dos nanotubos produzidos por Kasuga et al. [3]. As imagens foram coletadas com o porta amostras inclinado a -20°, 0° e 20°, confirmando a forma cilíndrica das nanoestruturas.

Na síntese hidrotermal, a variação de diversos parâmetros, como por exemplo, temperatura, concentração de hidróxido de sódio, processo de lavagem, tamanho das partículas e a fase cristalina do TiO₂ precursor, têm sido investigadas visando controlar a formação e características dos nanotubos.

Morgan *et al.* [30] realizaram um estudo detalhado sobre o efeito da variação da temperatura, concentração de hidróxido de sódio e a fase do TiO₂ precursor na formação de nanotubos de titanato. Nesse trabalho, os autores utilizaram amostras comerciais de dióxido de titânio em pó nas fases anatásio (99,8%), rutilo (≥99,9%) e a amostra P25, que é a mistura das duas fases (75% de anatásio e 25% de rutilo). Eles também analisaram a formação dos tubos variando a temperatura de síntese entre 100 e 220°C e a concentração de hidróxido de

sódio em solução aquosa, 5, 7,5, 9 e 10 mol.L⁻¹. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 20 horas e, em seguida, foram lavadas com uma solução aquosa de ácido clorídrico para a remoção do excesso de hidróxido de sódio, até que a solução apresentasse um pH de aproximadamente sete.

Visando estudar a formação, estrutura cristalina e morfologia das amostras, os pesquisadores utilizaram difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), BET e difração de elétrons. Para as amostras sintetizadas a partir do TiO₂ na fase anatásio para uma concentração de NaOH de 5 mol.L⁻¹, nanotubos começaram a se formar a partir de 140°C e para concentrações de 7,5, 9 e 10 mol.L⁻¹ a partir de 100°C. As amostras tratadas à 220°C com solução de NaOH de 5 e 7,5 mol.L⁻¹ apresentaram-se na forma de nanofitas, já as amostras produzidas com concentrações de NaOH de 9 e 10 mol.L⁻¹ apresentaram-se na forma de nanofitas à 200 e 180°C, respectivamente.

Estes também observaram uma coexistência entre nanopartículas e nanoestruturas de forma tubular para as amostras preparadas a partir do TiO₂ na fase rutilo. O aparecimento de nanotubos foi observado para temperaturas superiores à 120°C para as amostras preparadas em solução de NaOH com concentração de 5 mol.L⁻¹ e temperaturas superiores à 100°C para as demais concentrações. A transição dos nanotubos para as nanofitas ocorreu de maneira similar ao observado para as amostras produzidas a partir do precursor na fase anatásio.

Partindo do dióxido de titânio P25, a formação de nanotubos se deu mais prontamente do que as demais amostras, fato justificado pelo menor tamanho das partículas. A transição de nanopartículas para nanotubos ocorreu em temperaturas inferiores à 100°C, exceto para a amostra sintetizada em solução com concentração 5 mol.L⁻¹ de NaOH. A transição completa nanotubo/nanofita ocorreu em 220, 200 e 180°C para as amostras produzidas em solução de NaOH 7,5, 9 e 10 mol.L⁻¹, respectivamente. Essa transição não foi observada para as amostras sintetizadas em 5 mol.L⁻¹ de NaOH.

Tendo em mãos essas informações, os autores construíram um diagrama morfológico de fase, mostrado na Figura 2.19, para cada um dos precursores utilizados para a produção dos nanotubos e fitas, além disso, determinaram a concentração relativa de nanotubos em cada série de amostras em função da temperatura de síntese. As amostras preparadas a partir do rutilo apresentaram a pior concentração relativa de nanotubos dos três precursores utilizados no estudo, o que é justificado por sua maior estabilidade térmica.

Nanoestruturas produzidos pelo método de Kasuga *et al.* [3], também podem resultar em nanotubos em fases cristalinas do TiO₂ [31, 32]. Nanotubos de titanato foram submetidos a um tratamento hidrotermal por 24 horas, 200°C, em solução aquosa com diferentes pH's [31], controlado pela adição de ácido clorídrico. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) mostraram que todas as amostras, tratadas em diferentes condições, continuaram a se apresentar na forma nanotubular. Os padrões de difração mostraram que as amostras preparadas em solução com pH básico apresentavam-se na fase brookita, sendo a conversão total para esta fase obtida para o pH 10,6.

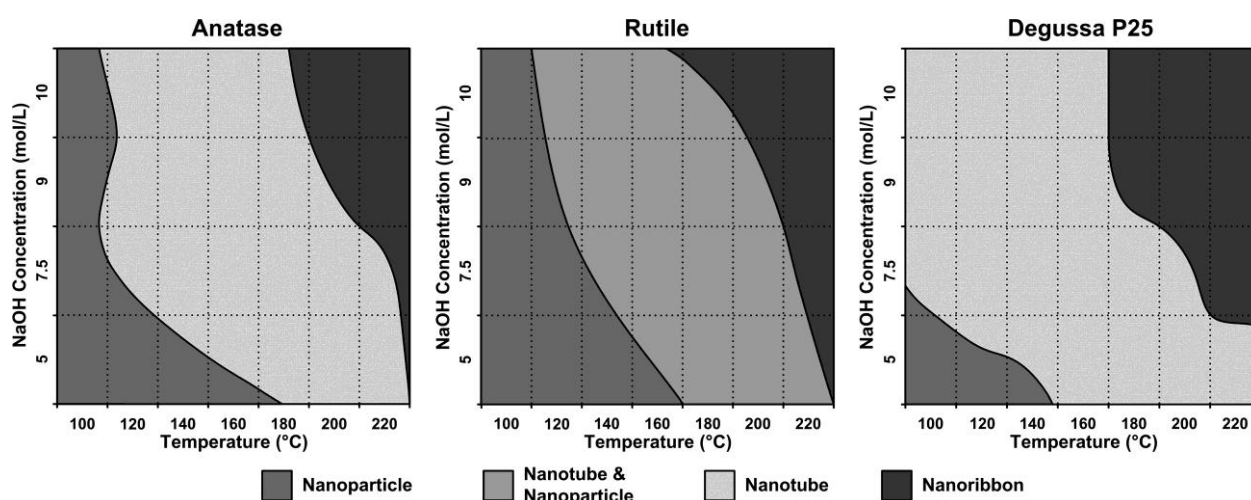


Figura 2.19: Diagrama morfológico de fase dos dióxidos de titânio, em diferentes fases, submetidos ao tratamento hidrotermal [30].

Em outro trabalho, Kim *et al.* [32], submeteram nanotubos de titanato, com alta e baixa concentração de sódio, a um tratamento térmico em atmosfera oxidante. A amostra com pouca quantidade de sódio sofreu uma transição para a fase anatásio em temperaturas superiores à 550°C, enquanto a amostra com alta concentração de sódio passou a apresentar uma coexistência de algumas fases de titanatos de sódio, Na₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₆O₁₃, além de uma pequena quantidade de anatásio e rutilo.

Visando obter nanomateriais unidimensionais a partir do dióxido de titânio com uma melhor absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético e possíveis propriedades magnéticas, vários pesquisadores têm utilizado o TiO₂ dopado com diversos metais de transição como material precursor na síntese hidrotermal.

Wu *et al.* [33] produziram nanotubos utilizando nanopartículas de anatásio dopadas com cobalto, sintetizadas pelo método sol-gel, possuindo a seguinte estequiometria,

$\text{Ti}_{0,93}\text{Co}_{0,07}\text{O}_2$. Os tubos resultantes apresentaram diâmetros interno e externo de aproximadamente 5 e 10 nm, respectivamente, cerca de 300 nm de comprimento, 0,78 nm de distância interlamelar, valores próximos dos encontrados para nanotubos produzidos a partir do TiO_2 puro. A quantidade de cobalto presente nos nanotubos foi consideravelmente menor do que a encontrada antes do processo hidrotérmico, cerca de 4%, quase metade da quantidade anterior. Medidas magnéticas mostraram que esse novo material possui propriedades ferromagnéticas. A presença de óxidos de cobalto foi descartada pelo fato de nenhuma dessas fases terem sido observadas no difratograma de raios X e o por serem antiferromagnéticos em temperatura ambiente.

Também obtidas pelo método sol-gel, nanopartículas de TiO_2 dopadas com ferro foram sintetizadas com três concentrações diferentes de dopante, 0,5, 0,75 e 1% e em seguida submetidas ao procedimento hidrotérmico para a produção de nanotubos. As amostras obtidas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Os difratogramas de raios X apontaram unicamente a presença da fase anatásio, exceto para as amostras que não passaram por nenhum tratamento térmico, onde se observou uma pequena quantidade de titanato. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram uma morfologia nanotubular para todas as amostras, independente da quantidade de dopante e do tratamento térmico [34]. Testes fotocatalíticos realizados nessas amostras mostraram uma melhora considerável na degradação do corante alaranjado de metila.

2.3.2 Formação

Por se tratar de um método de síntese utilizando autoclave, realizar medidas durante o processo hidrotermal é algo complicado. Por esse motivo, o mecanismo de formação dos nanotubos de titanato é algo ainda bastante controverso. Apesar das dificuldades, muitos modelos têm sido elaborados para explicar essa formação, sendo boa parte deles embasados em medidas realizadas em etapas intermediárias do processo, como por exemplo, submetendo o dióxido de titânio precursor ao tratamento hidrotérmico por pequenos intervalos de tempo até chegar a um bom rendimento na produção dos tubos. O grande problema desse método é que, ao que tudo indica, um bom rendimento na produção dos nanotubos depende de um considerável número de variáveis, parâmetros que muitas vezes são negligenciados, ou apenas não informados na literatura pelos autores. Boa parte desses modelos de formação tem em comum a quebra das ligações Ti-O-Ti, produzida pela reação com a solução alcalina, dos

crystalitos precursores e a formação de uma fase bidimensional intermediária, que depois se enrolaria para a formação do nanotubos.

Kasuga *et al.* [4] produziram nanotubos, que definiram como tendo a estrutura do dióxido de titânio na fase anatásio, a partir do TiO_2 na fase rutilo. Os autores propuseram o seguinte mecanismo para a formação dos nanotubos. O tratamento do dióxido de titânio em solução de hidróxido de sódio quebra algumas ligações do tipo Ti-O-Ti e novas ligações Ti-O-Na e Ti-O-H são formadas. A lavagem do material com água e solução de ácido clorídrico forma ligações Ti-O-Ti pela reação da solução ácida com as hidroxilas e os átomos de sódio terminais das estruturas Ti-O-Na e Ti-OH, formando uma espécie de anatásio lamelar metaestável com excesso de Na^+ superficial. Em seguida, a lavagem com água destilada provoca uma diminuição do excesso de carga superficial e ligações Ti-O-Na vão sendo convertidas em Ti-OH, porém, ainda com um excesso de carga superficial em determinadas áreas do material. A adição de ácido clorídrico desidrata as ligações Ti-OH e novas ligações do Ti-O-Ti ou $\text{Ti-O}\cdots\text{H-O-Ti}$ são formadas, diminuindo a distância entre as ligações de titânios superficiais vizinhos, resultando no enrolamento das folhas em forma de tubos.

Um ponto controverso na formação dos nanotubos produzidos pelo método hidrotérmico é a importância do processo de lavagem na formação deste material, já que alguns autores consideram a lavagem ácida como responsável pelo enrolamento das folhas em nanotubos. Visando colocar um ponto final nesta questão, Sun & Li [35], sem submeter as amostras produzidas pelo método hidrotérmico a nenhuma lavagem prévia, utilizaram álcool etílico e acetona para dispersar as amostras para a realização de medidas de microscopia eletrônica. Os autores observaram que o rendimento na formação de nanotubos é muito maior para as amostras dispersas em álcool do que para as amostras dispersas em acetona. Além disso, eles também observaram que, uma vez que os nanotubos eram formados, a dispersão em acetona não produzia nenhuma mudança na morfologia das amostras. Eles concluíram que o processo hidrotérmico produz as folhas que, dependendo do processo de lavagem, se enrolam na forma de nanotubos. Os autores também concluíram que a lavagem ácida não é a etapa responsável pelo enrolamento ou encurvamento das folhas em nanotubos.

Wang *et al.* [36] sugeriram que nanotubos à base de dióxido de titânio são formados pela clivagem da anatásio no plano (1 0 1) devido à reação com a solução de hidróxido de sódio, formando uma estrutura bidimensional com um grande número de íons O^- ou Ti^{3+} superficiais. Esse excesso de cargas na superfície seria então capaz de provocar o enrolamento dessa estrutura bidimensional na direção [0 1 0] do anatásio e assim formar os tubos.

Um mecanismo bem mais detalhado foi apresentado por Yang *et al.* [37]. Nesse trabalho, nanotubos foram produzidos sobre diferentes pós-tratamentos e analisados por microscopia eletrônica de transmissão sob diferentes tempos de síntese, informações que levaram os pesquisadores a elaborar tal modelo. Segundo os autores, apenas as ligações Ti-O mais longas existentes na fase anatásio são quebradas pela reação com íons OH^- , provocando a esfoliação dos cristalitos de dióxido de titânio. Os fragmentos soltos se ligariam através das ligações iônicas O^- -Na- O^- . Um esquema do mecanismo proposto pelos autores é apresentado na Figura 2.20. Os autores propuseram que cada camada do tubo era formada por uma folha e que suas bordas eram conectadas por uma ligação covalente dos grupos terminais. Dessa maneira, eles supuseram que um tubo formado por uma única camada serviria como molde para que sucessivas camadas fossem formadas sobre ele, como mostra a Figura 2.21c, com íons Na^+ e OH^- existindo entre as paredes.

Diferentemente do proposto por Yang *et al.* [37], grande parte dos trabalhos que abordam o assunto adotam um modelo onde os tubos são formados, ou pelo encurvamento de um conjunto de folhas empilhadas (Figura 2.21b) ou o enrolamento de uma única folha (Figura 2.21c). No primeiro caso, a seção transversal dos tubos tem a aparência de uma cebola, como mostra a micrografia apresentada na Figura 2.22B. Já no segundo, a seção transversal dos tubos formam uma espécie de espiral, como mostra a Figura 2.22A. A principal evidência desses dois modelos são imagens de microscopia eletrônica das seções transversais dos nanotubos, como as apresentadas na Figura 2.22, e o fato de um mesmo nanotubo apresentar um número diferente de paredes em lados opostos.

Kukovecz *et al.* [38], através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em amostras sintetizadas hidrotermalmente durante 1, 2 e 3 horas, observaram a formação de pequenos objetos curvados com aproximadamente 10 nm de comprimento, formando uma espécie de espiral na superfície dos cristais de anatásio. A amostra final, sintetizada durante 72 horas, não apresentou nenhum desses nanoespirais. Diante dessa observação, os autores sugeriram que os tubos seriam formados através de uma pequena quantidade de material que, removida da superfície dos cristais de anatásio, se recristalizaria em folhas de trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), que se curvariam formando essas nanoespiras e que teriam a função de ser uma espécie de semente, onde os nanotubos cresceriam orientados.

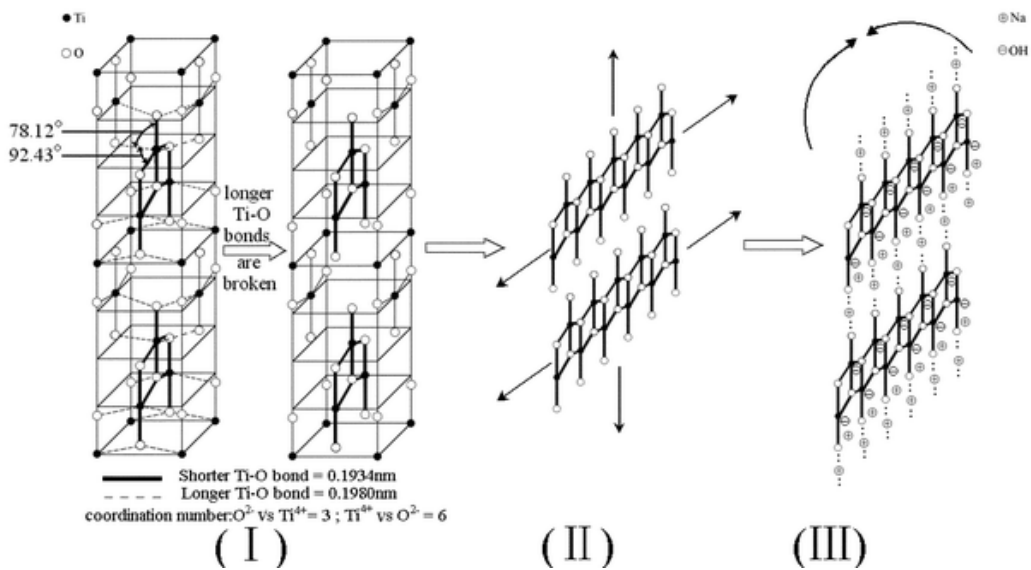


Figura 2.20: Esquema representativo da formação dos nanotubos de titanato proposto por Yang et al. [37].

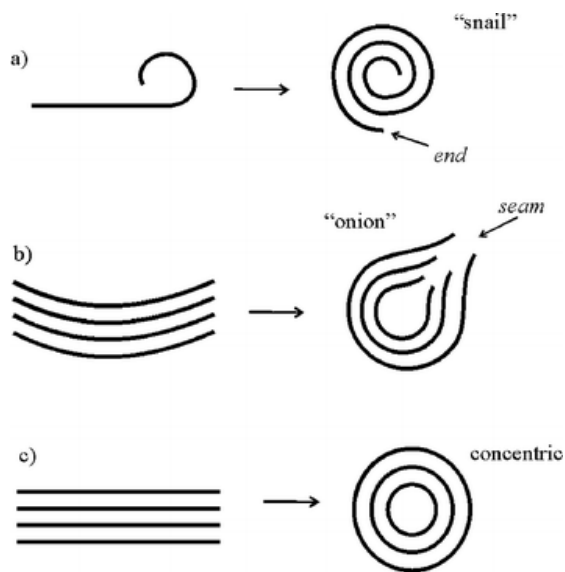


Figura 2.21: Esquema demonstrando os possíveis mecanismos para a formação de nanotubos com múltiplas paredes. (a) Enrolamento de uma única folha, (b) enrolamento de um conjunto de folhas empilhadas e (c) folhas conectadas pela borda [39].

Ma et al. [40] produziram nanofolhas de $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_2$ em suspensão coloidal, que em seguida, foram empilhadas através da adição de hidróxido de sódio em solução. Após esse processo, o material foi lavado com água destilada inúmeras vezes, tendo a formação de nanotubos. Os autores sugeriram que a adição de hidróxido de sódio tornava a suspensão coloidal instável, provocando o empilhamento das folhas, intercalando íons Na^+ entre elas,

fazendo o papel de fixar uma folha nas adjacentes. Quando a água é adicionada à solução, ela penetra na região entre as folhas, extraindo gradativamente os íons de Na^+ , o que acaba provocando um aumento na distância e uma diminuição na interação eletrostática entre folhas adjacentes, provocando a separação da pilha em folhas individuais. A redução da interação eletrostática entre as folhas adjacentes ocorre primeiramente nas bordas laterais das folhas, fazendo com que essas bordas se curvem gradualmente sobre a mesma, criando então os nanotubos com múltiplas camadas.

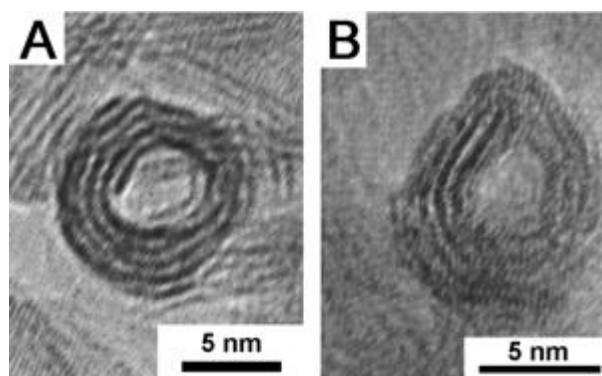


Figura 2.22: Microscopia eletrônica de transmissão da seção transversal de nanotubos de titanato com (A) forma espiral e (B) cabeça de cebola, adaptada de [38].

Zhang *et al.* [41] observaram, através de microscopia eletrônica de transmissão, que o TiO_2 reage com o NaOH para formar uma fase bastante desordenada, semelhante à observada por Kasuga *et al.* [4], do qual algumas folhas de titanato crescem sobrepostas umas às outras. Após 3 dias de síntese, nenhuma folha foi observada, apenas nanotubos, que segundo eles teriam a estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, formados pelo enrolamento de uma única folha. Através de cálculos, os autores verificaram que, devido ao ambiente alcalino da reação, os íons H^+ na superfície das folhas estão mais sujeitos a reagir com os íons OH^- , que existem em excesso na solução, do que os íons H^+ que estão entre as folhas. Essa deficiência de hidrogênio superficial produziria uma tensão que forçaria a folha se curvar, e em condições adequadas, a se soltar das camadas inferiores e a se enrolar, formando então nanotubos com a estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Chen *et al.* [42] sugeriram que uma fase lamelar intermediária, formada por octaedros de TiO_6 , seria formada tendo a forma de um trititanato, $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Figura 2.23a). O tubo seria então formado pelo enrolamento dessa estrutura ao longo do eixo $[0\ 1\ 0]$ (Figura 2.23b). Esse

modelo foi utilizado em uma simulação de difração de raios X, tendo uma boa concordância com os resultados experimentais.

O mecanismo de formação de nanotubos de titanato apresentado por Ma *et al.* [40], Zhang *et al.* [41] e Chen *et al.* [42] apresenta uma grande deficiência. Ele não é capaz de explicar a formação de tubos com o formato de cebola, como o apresentado na Figura 2.22B, e o fato de alguns nanotubos apresentarem um número de paredes em lados opostos maior que um [39].

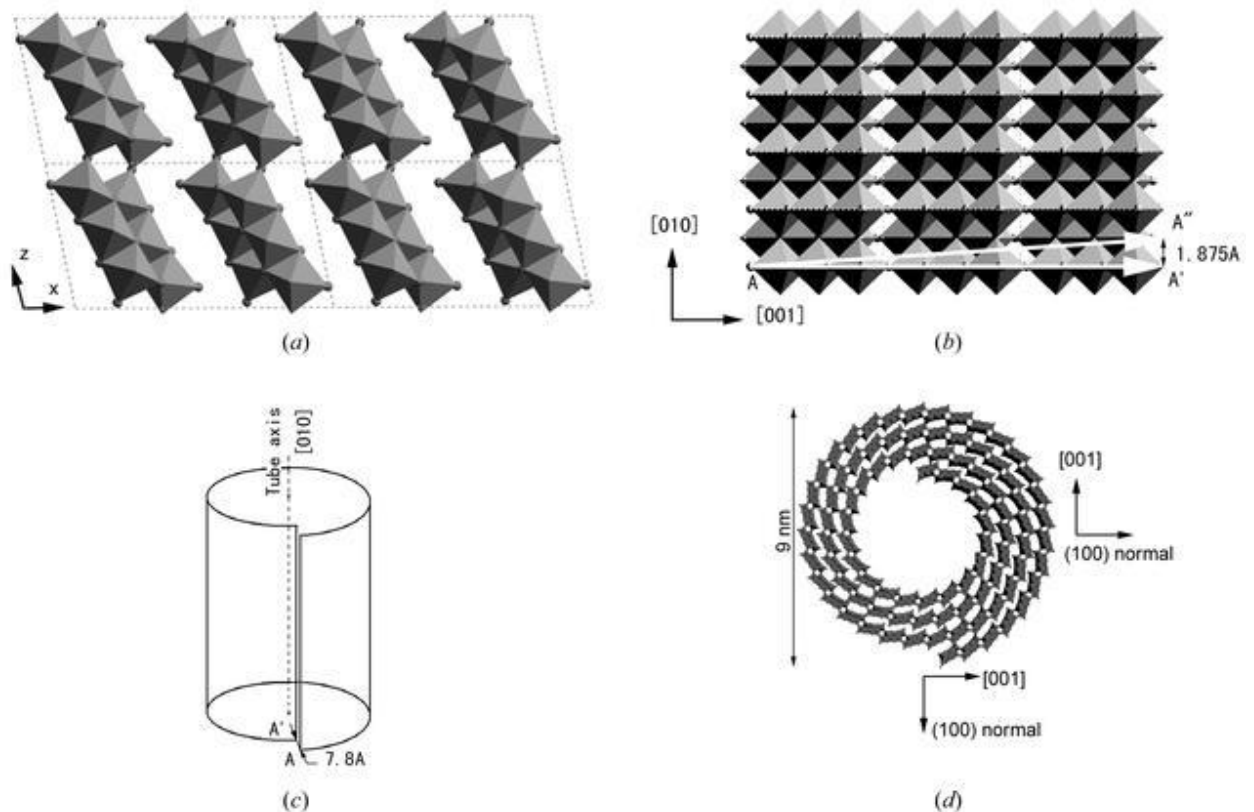


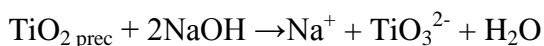
Figura 2.23: Esquema de formação dos nanotubos de titanato proposto por Chen *et al.* [42].

Através de cálculos, Bavykin *et al.* [39] compararam a possível vantagem energética durante o processo de encurvamento de múltiplas folhas empilhadas de titanato para a formação de nanotubos. Os autores consideraram a existência de folhas com diferentes tamanhos em uma mesma pilha, sendo associado a essa diferença uma energia superficial. A diferença entre o tamanho das folhas criaria uma tendência delas a se moverem de forma arqueada, como é mostrado na Figura 2.24, diminuindo a energia superficial e aparecendo uma energia elástica, devido ao arqueamento. Os cálculos apresentaram que o arqueamento seria cerca de quinhentas vezes menos energético do que a existência de folhas com diferentes

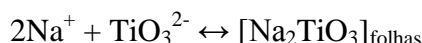
tamanhos empilhadas. Dessa maneira, a pilha de folhas se curvaria como um todo, explicando assim a formação de tubos com seção transversal do tipo cebola (Figura 2.22B).

Os autores criaram o seguinte esquema para explicar cinética e termodinâmica da formação dos nanotubos de titanato:

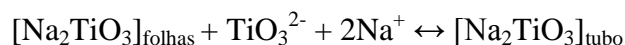
Dissolução do dióxido de titânio precursor:



Cristalização das nanofolhas:



Arqueamento das nanofolhas:



Troca iônica (Na→H):

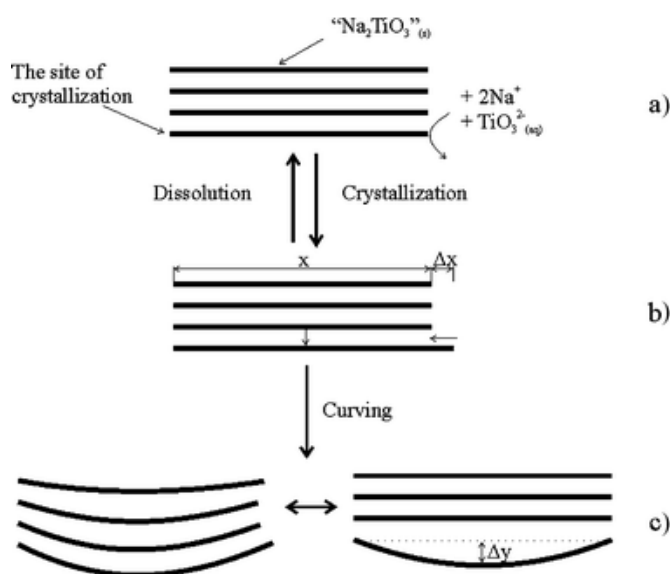


Figura 2.24: Esquema proposto por Bavykin et al. para a formação de nanotubos de titanato.

(a) Empilhamento de nanofolhas de titanato, (b) empilhamento com uma nanofolha maior que as demais, (c) nanofolha arqueada para diminuir a energia do sistema, adaptado de [39].

Segundo Morgado *et al.* [43], a formação de nanoestruturas bidimensionais à base de dióxido de titânio se dá pela gradativa dissolução do TiO_2 precursor, formando então uma espécie de titanato que recristaliza em nanofolhas intermediárias. Estas nanofolhas estão sujeitas a dois fenômenos, que competem durante a reação, o crescimento e empilhamento em nanoestruturas multilamelares e o encurvamento e/ou enrolamento em nanotubos com

múltiplas paredes. Segundo o autor, óxidos de titânio com maior reatividade com o ambiente de síntese se dissolvem mais prontamente, aumentando a disponibilidade das unidades de construção, privilegiando mais o crescimento e empilhamento em nanoestruturas multilamelares do que o enrolamento e encurvamento, formando então nanofitas e bastões ao invés de nanotubos. A dissolução mais lenta permite que as nanoestruturas lamelares tenham tempo de se curvar antes que cresçam demasiadamente, formando então nanotubos.

2.3.3 Estrutura Cristalina e Propriedades Vibracionais

Assim como o mecanismo de formação, tanto a estrutura cristalina quanto a composição química dos nanotubos e demais estruturas produzidas a partir do dióxido de titânio pelo método hidrotermal têm sido bastante discutidas e controversas. Como é de praxe, as técnicas mais utilizadas no estudo das propriedades estruturais destes materiais são as difrações de elétrons e raios X, porém, como as amostras apresentam uma elevada área superficial e baixa cristalinidade, os difratogramas obtidos por estas duas técnicas apresentam bandas muito largas e com baixa intensidade, fatores que dificultam uma interpretação estrutural precisa. Por estes motivos, estruturas bem complicadas, como um trititanato monoclinico de sódio e hidrogênio com água entre as lamelas e com a composição química $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ou estruturas bem mais simples, como a fase anatásio do dióxido de titânio, já foram atribuídas à estas nanoestruturas. Devida à baixa qualidade das medidas de difração, a utilização de outras técnicas de caracterização têm se mostrado fundamental no estudo destes materiais.

Em seu trabalho pioneiro, Kasuga *et al.* [3] utilizaram difração de elétrons e de raios X e identificaram quatro picos de difração, atribuindo a eles os planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) e (1 0 5) da fase anatásio. Em outro trabalho [4] os autores produziram os nanotubos a partir do TiO_2 na fase rutilo e também atribuíram ao material formado à fase anatásio. Medidas de espectroscopia Raman apresentaram modos vibracionais a 160, 430, 630 cm^{-1} atribuídos aos modos do TiO_2 na fase anatásio, a 290, entre 660 e 630 cm^{-1} atribuídos às vibrações das ligações do tipo Na-O-Ti, e a 910 cm^{-1} atribuído à vibração de estiramento das ligações Ti-O terminais.

Assim como Kasuga *et al.* [3, 4], Yao *et al.* [44] também designaram aos nanotubos uma estrutura do tipo TiO_2 anatásio. Medidas de difração de elétrons apresentaram apenas dois anéis de difração, sendo a eles atribuídos os planos cristalinos (1 0 1) e (2 0 0) desta fase.

Os autores justificaram a ausência dos demais anéis de difração à bidimensionalidade das paredes que formam os nanotubos. Medidas de espectroscopia Raman do material sintetizado apresentaram uma enorme diferença do espectro do TiO₂ anatásio utilizada como precursor. Essa que foi explicada por diferenças estruturais entre suas fases tri e bidimensionais. Segundo a estrutura cristalina proposta pelos autores, a distância entre uma parede e outra deveria ser de aproximadamente 0,7568 nm, o dobro da distância entre os planos (0 1 0) (Figura 2.25). Esse valor é bastante próximo do encontrado para a distância entre paredes através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, colaborando com o modelo proposto. Outros pesquisadores, como por exemplo, Wang *et al.* [36] também atribuíram uma estrutura do tipo anatásio para as paredes dos nanotubos.

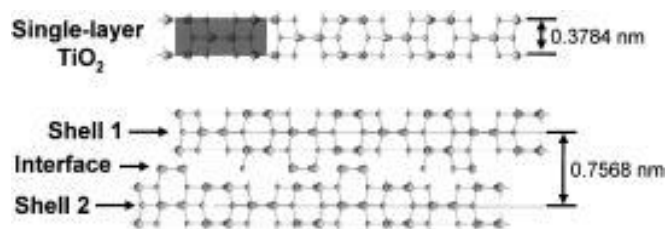


Figura 2.25: Esquema da estrutura das paredes dos nanotubos proposto por Yao *et al.* [44].

Defendendo esse mesmo modelo, Qian *et al.* [45] analisaram os nanotubos por espectroscopia Raman e observaram picos a 146 cm⁻¹ atribuído ao modo E_g da fase anatásio, 266 cm⁻¹, atribuído à uma ligação do tipo Ti-OH dentro da estrutura tubular, 442 cm⁻¹, atribuído ao modo E_g do rutilo, 610 cm⁻¹ atribuído ao modo A_{1g} do rutilo, 704 cm⁻¹ atribuído a um fônon de segunda ordem de um modo A_{2g} do rutilo, inativo em Raman, que passa a ser ativo devido à desordem cristalina, 822 cm⁻¹ atribuído à uma ligação do tipo Ti-O-H, e 906 cm⁻¹ atribuído à ligações Ti-O terminais.

Medidas de difração de elétrons e de raios X levaram Du *et al.* [46] a excluírem a possibilidade dos nanotubos terem uma estrutura do tipo anatásio ou rutilo. Os autores produziram nanotubos com distância interlamelar de aproximadamente 0,75 nm e diâmetro externo e interno de aproximadamente 9 e 5,3 nm, respectivamente. Medidas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia mostraram que a razão Ti/O não seria 2/1, como para o dióxido de titânio.

Em um trabalho posterior [42], o mesmo grupo apresentou mais evidências de uma estrutura diferente de qualquer polimorfo do dióxido de titânio como possível estrutura dos nanotubos de titanato. Através de medidas de difração de raios X e de elétrons, os autores

encontraram as distâncias e ângulos entre os planos cristalinos que compõem os nanotubos obtidos pela rota hidrotérmica de síntese e concluíram que seus dados estavam em acordo apenas com a estruturas de um trititanato monoclinico ($C2/m$, $a=16,03$, $b=3,75$, $c=9,19$ Å e $\beta=101,45^\circ$) com a seguinte estequiometria $H_2Ti_3O_7$. As distâncias interplanares encontradas pelos pesquisadores e seus respectivos índices de Miller estão listadas na Tabela 2.7. Os autores propuseram que os tubos seriam formados pelo enrolamento ao longo do eixo $[0\ 1\ 0]$ deste trititanato lamelar, como pode ser visto nas imagens c e d da Figura 2.23. Diante desse modelo estrutural, eles ainda realizaram uma simulação do padrão de difração de raios X, apresentado na Figura 2.26, dos nanotubos e obtiveram boa concordância com os resultados experimentais.

Tabela 2.7: Distâncias interplanares do $H_2Ti_3O_7$ e dos nanotubos de titanato [42].

Planos	$H_2Ti_3O_7$	Nanotubos	
	DRX (Å)	DRX (Å)	DE (Å)
(0 0 1)	9,01	9,26	-
(2 0 0)	7,86	-	7,80
(1 1 0)	3,65	3,67	3,68
(2 1 1)	3,08	3,15	3,10
(1 1 2)	2,77	2,76	-
(3 1 -2)	2,67	2,66	2,63
(1 1 3)	2,37	2,36	2,36
(0 2 0)	1,88	1,89	1,88
(4 2 2)	1,54	1,52	1,54
(0 0 6)	1,50	-	1,50
(3 3 0)	1,22	-	1,22
(0 4 0)	0,94	-	0,94
(4 4 0)	0,91	-	0,91

Diferente do proposto por Chen *et al.* [42], apesar de ter encontrado padrões de difração de raios X muito parecidos, Sun e Li [35] também assumiram que os nanotubos teriam a estrutura de um trititanato, porém, medidas de energia dispersiva de raios X apontaram a presença de sódio no material. Dessa forma, os autores atribuíram aos nanotubos a fase $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$, com $x=0,75$. Os autores também perceberam que a lavagem ácida provocava uma diminuição na intensidade dos picos de difração de raios X posicionados em aproximadamente 10° e 28° . Medidas de espectroscopia Raman apresentadas na Figura 2.27, também foram realizadas no trabalho e interpretadas de maneira semelhante à realizada por Kasuga *et al.* [4].

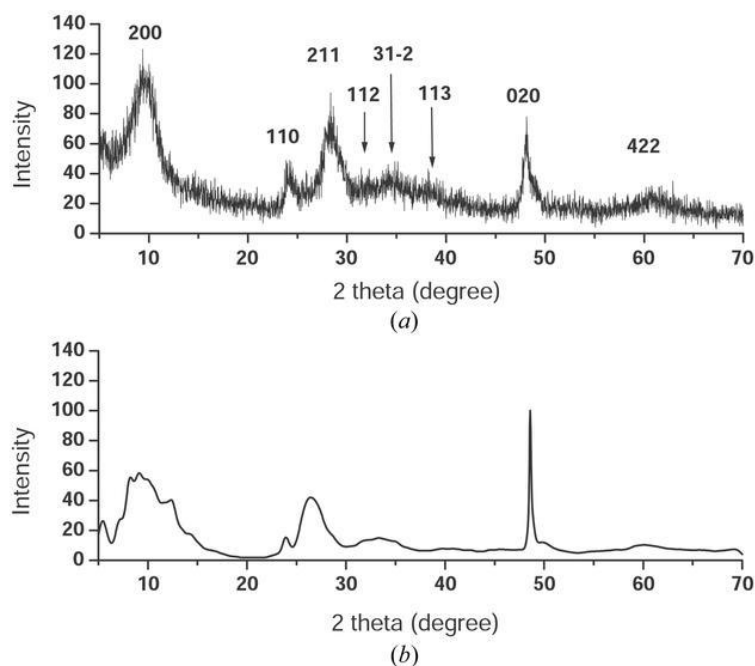


Figura 2.26: Difratoigramas de raios X (a) dos nanotubos de titanato e (b) simulado de acordo com o modelo proposto por Chen et al. [42].

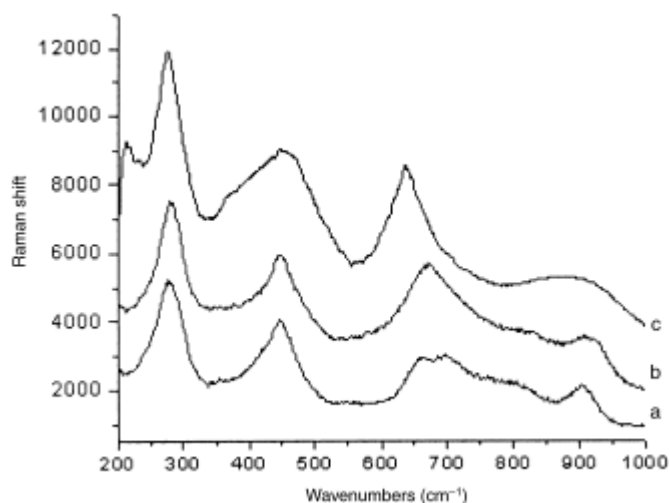


Figura 2.27: Espectros Raman dos nanotubos de titanato (a) sem tratamento térmico, tratado (b) a 550°C e (c) a 600°C por uma hora [35].

Yoshida *et al.* [47] também adotaram a forma do trititanato com sódio, $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, como sendo estrutura dos nanotubos produzidos pelo método hidrotermal. Nesse trabalho os nanotubos, depois de sintetizados, foram lavados com ácido clorídrico até que o pH permanecesse em torno de 1,5. Mesmo com um dia de lavagem ácida, medidas de energia

dispersiva de raios X apontaram a presença de sódio no material em uma quantidade que foi expressa na forma $\text{Na}_{0,5}\text{H}_{1,5}\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Através de um estudo das propriedades vibracionais de nanotubos e nanofitas à base de dióxido de titânio, Viana *et al.* [48] também adotaram a forma de um trititanato como estrutura formadora desses materiais, porém com o acréscimo de água na região interlamelar, possuindo a forma $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, também adotada por Morgado *et al.* [43, 49]. Os autores observaram bandas em 156, 193 e 276 cm^{-1} atribuídas aos modos referentes às ligações Na-O-Ti, 445, 656 e 781 cm^{-1} referentes às vibrações dos octaedros TiO_6 , e uma banda em aproximadamente 905 cm^{-1} que foi relacionada às vibrações de estiramento das ligações Ti-O terminais.

Yang *et al.* [37] alegaram que a existência de um ácido fraco, como o $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, em uma solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio não pode ocorrer. Além disso, uma medida da perda de massa enquanto a amostra era seca a vácuo mostrou uma relação $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ de aproximadamente um, o que indicaria a seguinte decomposição: $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{TiO}_2$. Dessa maneira, os autores atribuíram aos nanotubos a forma $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, onde x depende do processo de lavagem. Eles ainda conseguiram interpretar os padrões de difração de raios X com esse modelo determinar as constantes de rede como sendo, $\mathbf{a}=19,26$, $\mathbf{b}=3,78$ e $\mathbf{c}=3,00$ Å.

Ma *et al.* [50] apresentaram algumas evidências que colocam em dúvida o modelo em que os nanotubos são formados pelos trititanatos. Por exemplo, nos padrões de difração de raios X dos nanotubos, o pico de difração mais intenso é devido a uma distância interplanar de 0,926 nm, atribuído aos planos (0 0 1) do trititanato. Já o padrão de difração do trititanato *bulk* apresenta o pico de difração referente ao conjunto de planos (2 0 0) muito mais intenso do que o gerado pelos planos (0 0 1). Porém, o pico de difração (2 0 0) sequer aparece nos padrões de difração dos nanotubos. Outro ponto destacado pelos autores é a perda de massa obtida na medida de termogravimetria, onde a massa perdida devido à desidratação foi consideravelmente maior do que a esperada para o trititanato. Além disso, as medidas obtidas por difração de elétrons apontaram para uma estrutura do tipo face-centrada. Diante dessas informações, os autores acabaram por atribuir aos nanotubos de titanato uma estrutura do tipo lepidocrocita, $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$, onde o símbolo \square representa vacância de titânio. Esta estrutura é do tipo face-centrada, possui estrutura lamelar e pode ser esfoliada através de tratamentos químicos. Sua perda de massa por desidratação está em acordo com as medidas de termogravimetria e seu padrão de difração coincide bem com o dos nanotubos.

O mesmo grupo publicou um artigo [51] em 2005 onde acrescentaram medidas de espectroscopia Raman e absorção de raios X, fortalecendo assim a sua proposta. Neste trabalho eles obtiveram amostras de trititanato e titanato lepidocrocita, ambos *bulk*, além de nanotubos e nanofitas, estas últimas sintetizadas pelo método de Kasuga *et al.* [3]. Os nanotubos e nanofitas, assim como o titanato lepidocrocita, apresentaram espectros Raman bem semelhantes, possuindo bandas largas em aproximadamente 145, 195, 280, 450, 640 (700) e 920 cm^{-1} . Já o espectro do trititanato apresentou um grande número de modos ativos em Raman e bandas mais estreitas, quando comparado com as demais estruturas. Os espectros Raman estão apresentados na Figura 2.28. As medidas de absorção de raios X (XANES), não apresentadas aqui, também apresentaram uma grande semelhança entre os nanotubos, nanofitas e o titanato lepidocrocita, diferentemente dos demais titanatos investigados.

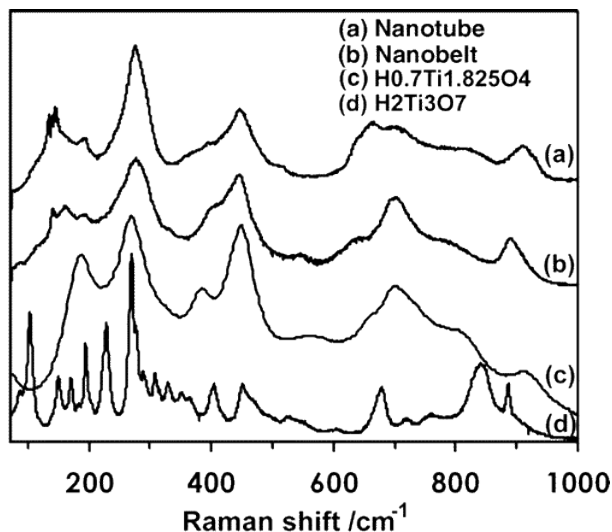


Figura 2.28: Espectros Raman dos (a) nanotubos, (b) nanofitas, (c) titanato lepidocrocita e (d) trititanato de hidrogênio obtidos por Ma *et al.* [51].

Gao *et al.* [52] também consideraram que os nanotubos de titanato teriam sua estrutura do tipo lepidocrocita. Eles realizaram medidas de espectroscopia Raman e observaram modos nas posições 181, 274, 397, 455, 663, 835 e 930 cm^{-1} , consistentes com os valores encontrados na literatura. Em outra publicação [28], os mesmos autores utilizaram teoria de grupos e encontraram nove modos ativos em Raman para o titanato lepidocrocita 2D, sendo $3A_g+3B_{1g}+3B_{2g}$, todos referentes às ligações Ti-O do octaedro TiO_6 . Os autores atribuíram às bandas em aproximadamente 274, 454 e 663 cm^{-1} modos de vibração do tipo A_g , vibração simétrica das ligações Ti-O-Ti. As bandas em aproximadamente 835 e 930 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Ti-O mais curtas. A atribuição dos demais

modos não foi proposta em nenhum dos dois trabalhos, porém a necessidade de medidas de espectroscopia Raman com polarização em monocristais foi levantada e dita como possível estudo futuro. A Figura 2.29 apresenta os espectros Raman do titanato lepidocrocita e do trititanato, assim como suas respectivas estruturas cristalinas.

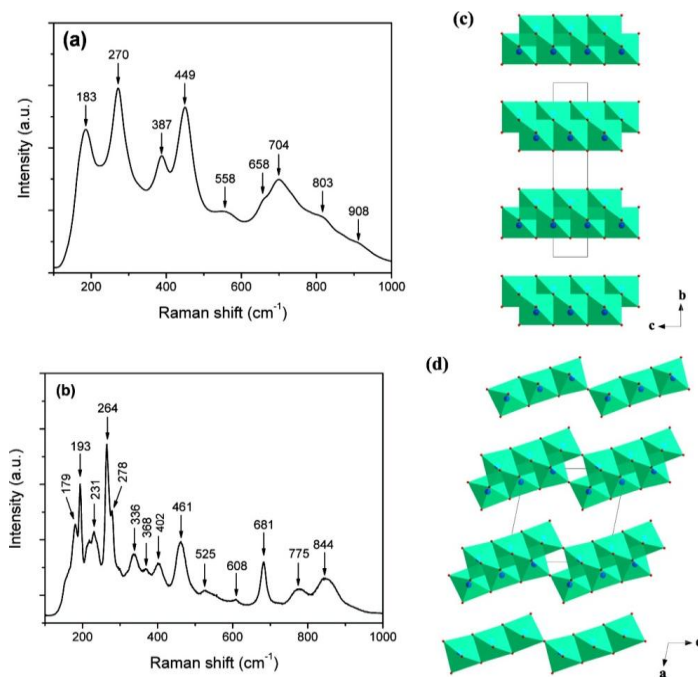


Figura 2.29: Espectros Raman do (a) titanato lepidocrocita, (b) trititanato e suas respectivas estruturas cristalinas (c), (d) [52].

Em um trabalho recente Andrusenko *et al.* [53] estudaram a estrutura cristalina de nanoestruturas sintetizadas pelo método hidrotermal, porém aquecendo as amostras com um forno de microondas. As amostras resultantes apresentaram-se a forma de bastões com diâmetros entre 50 a 1000 nm e vários micrometros de comprimento. Os autores investigaram as propriedades cristalográficas destas amostras através de medidas de difração e de raios X e de elétrons. As medidas de difração de elétrons foram coletadas por um módulo chamado ADT (Automated Diffraction Tomography). De forma bem simplificada, esta medida consiste em localizar determinada área da amostra com uma microssonda de um microscópio eletrônico e girar a amostra coletando os elétrons difratados a cada 1°. Os autores realizaram medidas em seis nanobastões diferentes variando o ângulo entre 1 e 120°. Das medidas os autores concluíram que os bastões possuem uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo de simetria C2/m com parâmetros de rede $\mathbf{a}=21,53(8)$, $\mathbf{b}=3,79(2)$, $\mathbf{c}=11,92(8)$ Å e $\beta=136,3(5)$

e composição $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A estrutura cristalina deste trititanato hidratado é apresentada na Figura 2.30.

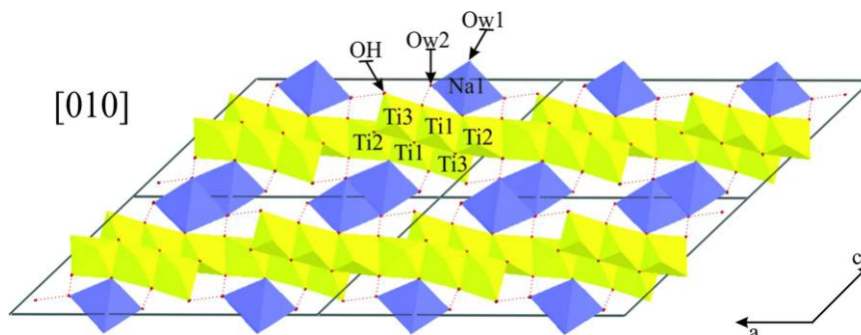


Figura 2.30: Modelo cristalográfico do trititanato de sódio hidratado $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ visto ao longo da direção $[0\ 1\ 0]$ [53].

2.3.4 Aplicações

A utilização de nanoestruturas produzidas a partir de dióxido de titânio como agente fotocatalítico tem despertado bastante interesse tecnológico. Entre os motivos que tornam essa classe de materiais tão promissora para esse tipo de aplicação estão seu baixo custo e toxicidade, estabilidade química e propriedades físicas, como alta área superficial e capacidade de troca de íons.

Visando estudar o efeito de um pós-tratamento térmico na eficiência fotocatalítica, Jiang *et al.* [54] submeteram nanotubos de titanato às temperaturas de 200, 300, 400, 500 e 600°C por cinco horas e estudaram o efeito deste tratamento na oxidação do corante azul de metileno. As amostras calcinadas a 200 e 300°C e a não calcinada, apresentaram uma maior adsorção de corante, fator que influencia na eficiência fotocatalítica. Esse fato é explicado pela elevada área superficial e por sua eletronegatividade. Os testes de fotodegradação apresentaram um melhor rendimento para a amostra submetida ao tratamento a 400°C, que degradou 84,5% do corante. O melhor desempenho dessa amostra foi atribuído ao equilíbrio entre a alta área superficial (alta adsorção de corante na superfície) e boa cristalinidade.

Lee *et al.* [55] realizaram um estudo detalhado da morfologia e capacidade de absorver dois tipos de corantes em nanotubos e nanofitas de titanato sintetizados hidrotermicamente em temperaturas entre 110 e 270°C. Medidas de BET mostraram uma diminuição na área superficial e no volume de poros à medida que a temperatura de síntese aumenta, passando de aproximadamente 250 para 22 m^2/g de área superficial e de

aproximadamente 1 para 0,1 cm³/g de volume de poros, como pode ser visto na Figura 2.31a. O comportamento das curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio indica a presença de uma morfologia mesoporosa. As amostras sintetizadas abaixo de 180°C apresentaram uma considerável quantidade de poros menores que 10 nm, Figura 2.31c, esses que correspondem ao diâmetro interno dos nanotubos de titanato. A presença de poros entre 10 e 100 nm é devido ao espaço formado entre nanotubos aglomerados. A não existência de poros abaixo de 10 nm nas amostras sintetizadas acima de 170°C indicam a formação de nanofitas.

A capacidade de adsorção dos corantes Basic Green 5 (BG5) e Basic Violet 10 (BV10) pelas nanoestruturas de titanato foi investigada em função da temperatura, tendo a amostra produzida à 160°C um melhor desempenho para os dois tipos de corante, Figura 2.31b. Como essa amostra possui menor área superficial do que as produzidas em temperaturas inferiores, os autores concluíram que sua melhor adsorção é devido a uma melhora na capacidade de troca iônica. O desempenho nesse teste é comparável ao obtido para o carbono ativo, que é utilizado comercialmente. Dessa maneira, nanotubos de titanato produzidos pelo método apresentado por Kasuga e colaboradores pode ser uma boa opção de adsorvente para a remoção de corantes poluentes.

Nanotubos produzidos à base de dióxido de titânio dopado com diferentes concentrações de ferro (0,25, 0,5, 0,75 e 1%), foram sintetizados e posteriormente tratados termicamente por 2 horas [34]. Em seguida, a eficiência das amostras na degradação do corante alaranjado de metila foi medida. Em 3 horas sob irradiação de luz ultravioleta e visível, o desempenho das amostras de TiO₂ e de nanotubos sem dopantes na degradação do corante foi de 69,1 e 63,5%, respectivamente. A presença de 0,5% de ferro, sem um tratamento térmico posterior, nos nanotubos provocou uma diminuição na eficiência fotocatalítica dos nanotubos, passando a degradar apenas 14,5% do corante. Porém, quando esse material foi tratado termicamente, essa eficiência aumentou consideravelmente, chegando aos 99,7% de degradação quando tratado à 300°C.

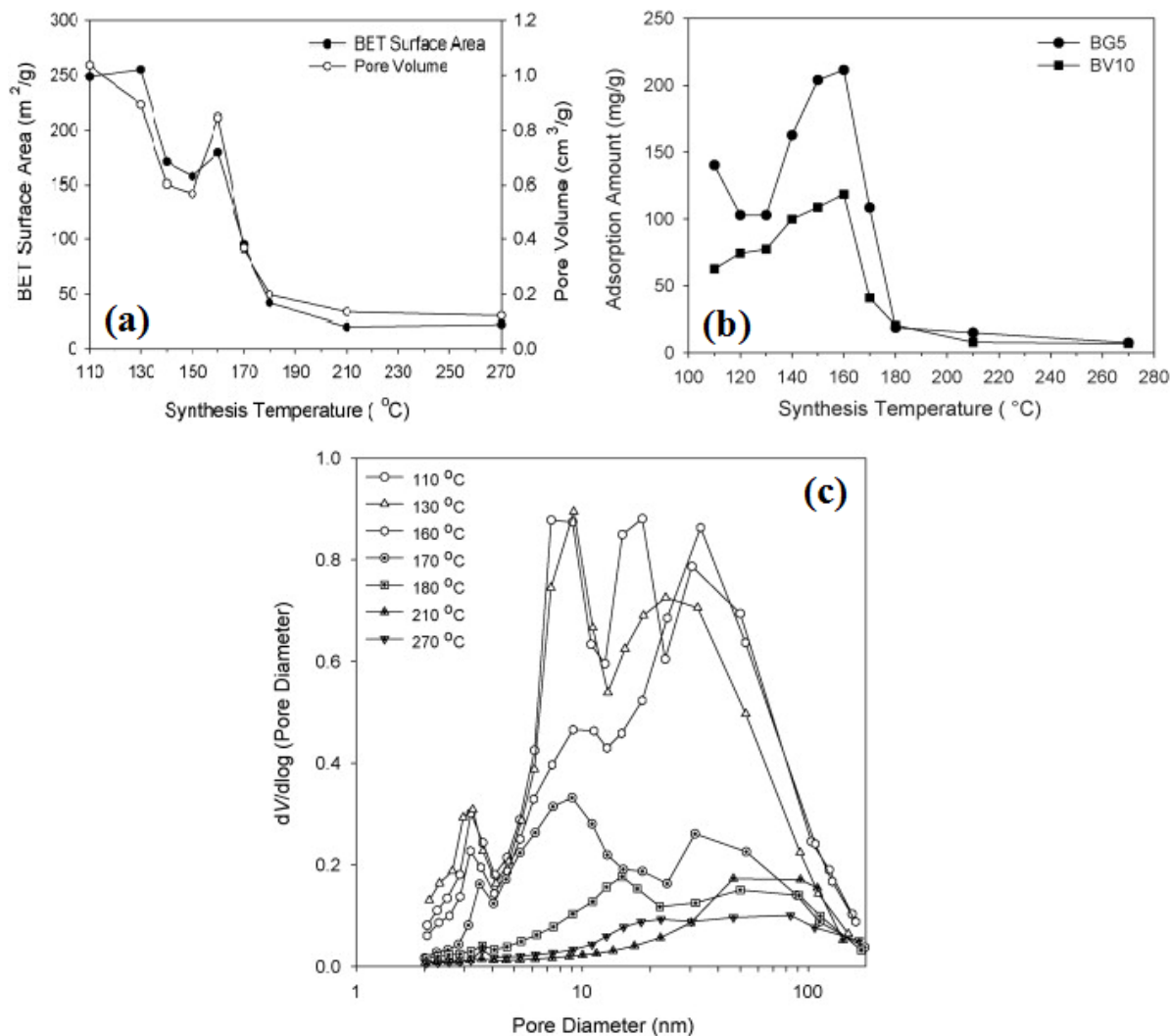


Figura 2.31: (a) Área superficial e volume de poros, (b) capacidade de adsorção dos corantes BG5 e BV10 e (c) distribuição de tamanho dos poros das amostras titanato sintetizadas pelo método hidrotérmico sobre diferentes temperaturas, adaptado de [55].

A dopagem dos nanotubos de titanato com ferro também foi estudada por Han *et al.* [56], porém, o método de dopagem utilizado pelos autores foi bastante diferente. Eles sintetizaram o material pela rota hidrotérmica convencional em uma autoclave de ferro sem revestimento de teflon, dessa forma, a própria autoclave foi responsável pela inserção de ferro na reação. A inexistência de óxidos de ferro foi confirmada no padrão de raios X da amostra. O *gap* de energia passou de 3,4 eV, para a amostra pura, para 3,05 eV para a amostra dopada. Medidas de magnetização mostraram um comportamento superparamagnético em campos intensos, 5-10 kOe, e ferromagnético para campos menos intensos.

Ding *et al.* [57] conseguiram produzir nanotubos de titanato com uma melhora significativa na absorção de radiação na região do visível (Figura 2.32a). Para isso eles

acrescentaram as substâncias, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ e FeCl_3 , à solução de hidróxido de sódio utilizada na produção dos nanotubos. Os padrões de difração mostraram que as amostras possuíam a mesma estrutura dos nanotubos convencionais. Os autores também repetiram a rota de síntese com uma série de outros precursores, porém com uma análise pouco detalhada. Os espectros de UV-Vis mostraram que a incorporação de ferro ou níquel nos nanotubos influenciou consideravelmente na absorção de radiação na faixa do visível, já a incorporação de cádmio e o bismuto não.

Sum e Li [35] também conseguiram melhorar a absorção de radiação visível dos nanotubos de titanato. Os autores lavaram o produto sintetizado com uma solução aquosa de amônia com os íons Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Ag^+ . Os espectros de UV-Vis (Figura 2.32b) apresentaram uma larga banda de absorção na região do visível.

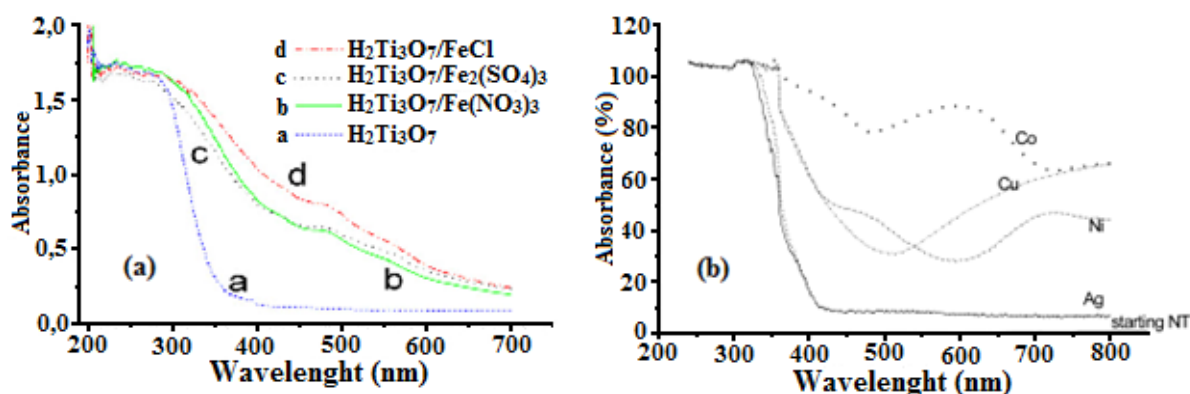


Figura 2.32: Espectros de absorção UV-Vis das amostras de nanotubos com (a) ferro, (b) cobalto, cobre, níquel e prata, incorporados. Adaptados de [57] e [35], respectivamente.

Nanoestruturas de titanato na forma de tubo, fio e folha, produzidas pelo método hidrotérmico, e nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatásio, foram analisadas com a finalidade de serem utilizadas em sensores de gás por Liu *et al.* [58]. Todas as amostras testadas apresentaram uma resposta rápida, porém as amostras com área superficial mais elevada tiveram uma resposta melhor.

Acrescentando nanotubos de titanato em uma solução de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Hodos *et al.* [59] produziram nanotubos com íons de Cd^{2+} ligados à superfície. Em seguida os autores borbulharam o gás H_2S em uma solução aquosa com os nanotubos. Os autores obtiveram nanotubos decorados com nanopartículas de CdS, apresentados na Figura 2.33a. Medidas de degradação do corante alaranjado de metila foram realizadas e mostraram que esses novos

nanotubos tiveram uma eficiência fotocatalítica muito melhor do que os nanotubos comuns. Os Resultados são apresentados na Figura 2.33b.

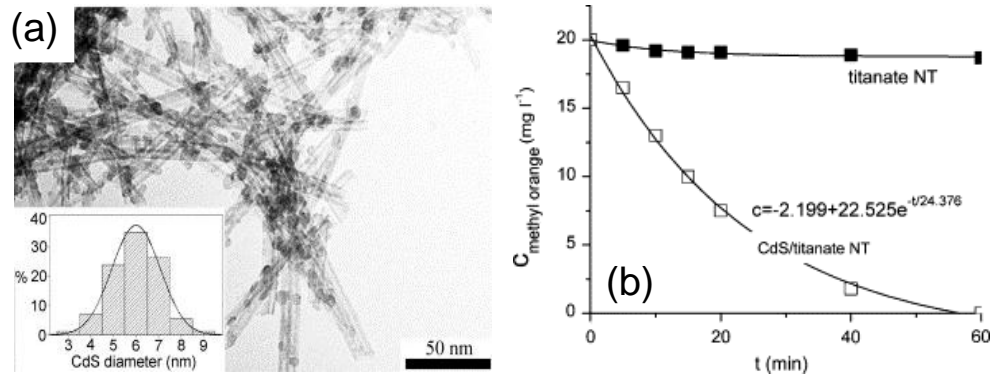


Figura 2.33: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de CdS. (b) teste de eficiência fotocatalítica dos nanotubos puros e decorados na degradação do alaranjado de metila, adaptado de [59].

3 Técnicas Experimentais

3.1 Espectroscopia Raman

O físico austríaco Adolf Smekal (1895-1959) postulou em 1923 que a radiação eletromagnética pode ser espalhada com comprimento de onda diferente ao da radiação incidente [60]. Esse efeito só foi observado experimentalmente, em 1928, pelo físico indiano Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) [61]. A descoberta foi feita enquanto Raman procurava um análogo ótico para o efeito Compton.

Primeiramente, o efeito Raman foi observado utilizando a luz proveniente do sol como fonte de radiação. Como o efeito é bastante fraco, ou seja, o número de fótons espalhados com comprimento de onda diferentes do comprimento inicial é muito pequeno, horas de exposição eram necessárias para se obter algum padrão de espalhamento. Para solucionar esse problema, uma fonte de radiação muito intensa e monocromática seria necessária. Com o desenvolvimento do laser nos anos 60, o físico brasileiro Sérgio Pereira da Silva Porto (1926-1979) percebeu o potencial dessa nova tecnologia para a solução deste problema, sendo ele o primeiro a publicar um espectro Raman utilizando um laser como fonte de radiação [62].

Com a utilização do laser, melhores monocromadores e o desenvolvimento de detectores cada vez mais sensíveis, como fotomultiplicadores e câmaras CCD (charge-coupled device), a técnica de espectroscopia Raman tem sido cada vez mais difundida e utilizada nas mais diversas áreas de pesquisa, que vão desde a análise do sudário de Turim, passando por análises forenses e o estudo de nanomateriais. As vantagens da utilização desta técnica são a capacidade de se estudar sólidos, líquidos e gases, ser uma técnica não destrutiva, não ser necessário uma grande quantidade de amostra, que na maioria das vezes não precisam ser preparadas.

3.1.1 Teoria do Efeito Raman

Ao interagir com a matéria, a radiação eletromagnética pode ser espalhada elasticamente, com a mesma frequência da radiação incidente, conhecido como espalhamento *Rayleigh*, ou inelasticamente, com maior ou menor frequência do que a radiação incidente. Esse segundo tipo de fenômeno é conhecido como espalhamento Raman.

Para que o efeito Raman ocorra é necessário que a radiação eletromagnética incidente interaja com os modos normais de vibração do material, induzindo um momento de dipolo elétrico. A radiação é então espalhada obedecendo à conservação do momento e energia. Quando a radiação espalhada possui energia menor do que a radiação incidente, parte desta energia inicial é cedida para a criação de um fônon, no caso da energia menor do que a radiação incidente, um fônon é aniquilado e sua energia é cedida à radiação espalhada.

Embora a origem do efeito possa ser bem explicada por um modelo clássico, a intensidade do espalhamento só pode ser entendida através de um modelo quântico. Um resumo dos dois modelos será apresentado a seguir [63, 64, 65].

Classicamente, o efeito Raman é explicado pela interação de um campo elétrico oscilante com uma molécula, que faz com que sua distribuição eletrônica se altere e um momento de dipolo elétrico \vec{P} seja induzido. Este momento de dipolo induzido está relacionado com a radiação eletromagnética da seguinte forma:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} \quad , \quad (3.1)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade da molécula. Este tensor está relacionando com a tendência da molécula se polarizar em determinada direção e depende da coordenada generalizada q_k de um determinado modo normal de vibração. Para pequenas oscilações em torno do ponto de equilíbrio, podemos expandir a polarizabilidade em uma série de Taylor em torno desse ponto. Desta forma, temos que:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,m} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_m} \right)_0 q_k q_m + \dots \quad , \quad (3.2)$$

onde o subscrito zero representa a posição de equilíbrio.

Considerando pequenas oscilações, somente os dois primeiros termos serão considerados, assim, podemos reescrever o tensor de polarizabilidade da seguinte forma:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \dot{\vec{\alpha}}_0 q_k \quad , \quad (3.3)$$

onde:

$$\dot{\vec{\alpha}}_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \quad (3.4)$$

O tensor $\dot{\vec{\alpha}}_0$ recebe o nome de tensor Raman.

Como a molécula vibra harmonicamente em torno do seu ponto de equilíbrio, podemos escrever que:

$$q_k = q_{k0} \cos(\omega_k t) \quad , \quad (3.5)$$

onde ω_k é a frequência normal de vibração referente à coordenada normal q_k .

O campo elétrico da radiação incidente \vec{E} é dado pela função de onda:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad , \quad (3.6)$$

onde \vec{E}_0 é a amplitude e ω_0 a frequência da radiação.

Substituindo (3.3), (3.5) e (3.6) em (3.1), podemos reescrever o momento de dipolo elétrico induzido da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= [\vec{\alpha}_0 + \dot{\vec{\alpha}}_0 q_{k0} \cos(\omega_k t)] \cdot [\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)] \\ &= [\vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 + \dot{\vec{\alpha}}_0 \vec{E}_0 q_{k0} \cos(\omega_k t)] \cos(\omega_0 t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Utilizando a relação trigonométrica $2\cos(A)\cos(B) = \cos(A + B) + \cos(A - B)$, a expressão (3.7) acima pode ser escrita da forma:

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \dot{\vec{\alpha}}_0 \vec{E}_0 q_{k0} \{ \cos[(\omega_0 + \omega_k)t] + \cos[(\omega_0 - \omega_k)t] \} \end{aligned} \quad (3.8)$$

O primeiro termo contém a mesma frequência da radiação incidente e é referente ao espalhamento elástico da luz, chamado de espalhamento *Rayleigh*. Os outros termos possuem as frequências $\omega_0 + \omega_k$ e $\omega_0 - \omega_k$ e dão origem ao espalhamento Raman. A radiação espalhada com maior frequência recebe o nome de espalhamento *anti-Stokes*, já a radiação espalhada com menor frequência é chamada de espalhamento *Stokes*.

Podemos notar que para que ocorra o espalhamento Raman é necessário que pelo menos um elemento do tensor $\dot{\vec{\alpha}}_0$ seja não nulo, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada q_k em torno da posição de equilíbrio. Podemos representar esta afirmação na forma:

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (3.9)$$

Do ponto de vista quântico, o efeito Raman pode ser entendido considerando a interação entre os átomos de uma molécula diatômica com a radiação eletromagnética. O potencial eletrostático entre dois átomos em uma molécula diatômica é melhor aproximado por um potencial do tipo Lennard-Jones ou Morse. Como o efeito Raman está relacionado praticamente apenas com transições vibracionais entre os dois primeiros estados excitados de energia, além do fundamental, a aproximação por um potencial do tipo oscilador harmônico é suficiente para a explicação quântica desse fenômeno. A semelhança entre os potenciais de Morse e de um oscilador harmônico em torno do ponto de equilíbrio pode ser observada na Figura 3.1.

Resolvendo a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, temos que energia de um determinado nível n desse sistema é dada por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad , \quad (3.10)$$

onde n é o número quântico vibracional.

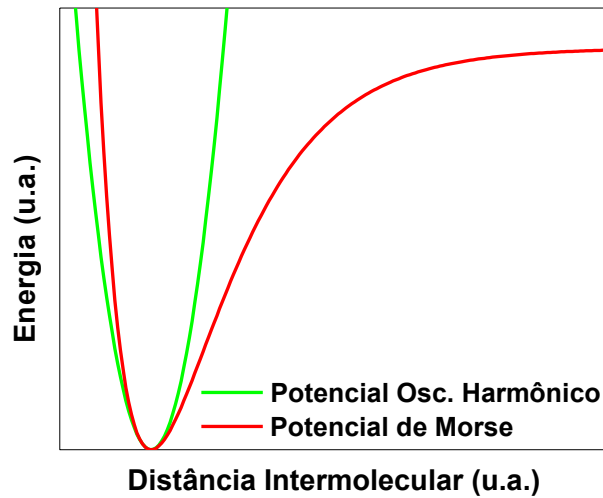


Figura 3.1: Comparação entre o potencial de Morse e um do tipo oscilador harmônico.

O que ocorre no efeito Raman, é que inicialmente, tem-se uma molécula em um estado inicial E_i , essa molécula absorve um fóton e passa para um nível eletrônico virtual E_v , que é altamente instável. Em seguida essa molécula decai para um nível vibracional final E_f maior (*Stokes*) ou menor (*anti-Stokes*) do que o inicial. Qualquer um destes espalhamentos deve obedecer à conservação da energia e do momento, que podem ser expressos pelas equações 3.11. No espalhamento *Stokes*, a energia do fóton espalhado é menor do que a do fóton incidente, isso porque parte desta energia foi perdida na excitação para um estado vibracional de mais alta energia. No espalhamento *anti-Stokes*, a energia do fóton espalhado é maior do que a do fóton incidente, isso porque parte desta energia foi adquirida no decaimento para um nível vibracional de menor energia, o mesmo ocorre com os momentos.

$$\begin{aligned} E_{esp.} &= E_{inc.} \pm E_{vib.} \\ \vec{K}_{esp.} &= \vec{K}_{inc.} \pm \vec{K}_{vib.} \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde $E_{esp.}$, $E_{inc.}$ e $E_{vib.}$ são as energias e $\vec{K}_{esp.}$, $\vec{K}_{inc.}$ e $\vec{K}_{vib.}$ os momentos do fóton incidente, fóton espalhado e do nível vibracional, respectivamente. O sinal negativo se refere ao espalhamento onde o estado é excitado, espalhamento *Stokes*, o sinal positivo é referente ao processo onde estado decai, espalhamento *anti-Stokes*.

A Figura 3.2a apresenta um diagrama dos níveis de energia envolvidos nos espalhamentos Raman e no espalhamento *Rayleigh*. Considerando que a energia do fóton incidente é $\hbar\omega_0$ e a energia do primeiro nível vibracional excitado é $\hbar\omega_1$, a radiação

espalhada terá a energia igual a $\hbar(\omega_0 - \omega_1)$ para o espalhamento *Stokes*, $\hbar(\omega_0 + \omega_1)$ para o *anti-Stokes* e $\hbar\omega_0$ para o *Rayleigh*.

A Figura 3.2b apresenta um espectro representando os três tipos de espalhamentos. De acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzman, nas temperaturas em que a maioria das medidas Raman são realizadas, a população de moléculas no estado fundamental é muito maior do que a de moléculas em algum estado excitado. Como o espalhamento *anti-Stokes* só ocorre quando se está em algum estado excitado, é de se esperar que a intensidade do pico referente a este espalhamento seja menos intenso que o referente ao espalhamento *Stokes*.

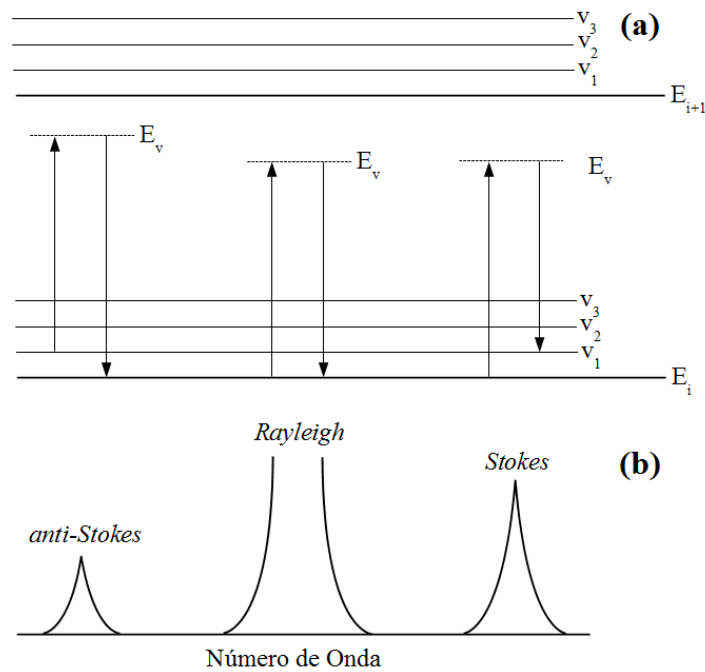


Figura 3.2: (a) Diagramas dos níveis de energia mostrando os espalhamentos *Rayleigh*, *Raman Stokes* e *anti-Stokes* (os níveis representados pela letra *E* são eletrônicos e os representados pela letra *v* são níveis vibracionais) e (b) o espectro correspondente.

Para chegarmos à regra de seleção para o efeito Raman vamos utilizar o formalismo quântico. Para que o efeito Raman ocorra é necessário que:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \int \psi_m^* \alpha_{ij} \psi_n dq_k \neq 0 \quad (3.12)$$

Expandindo α_{ij} em série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio e considerando apenas os dois primeiros termos, temos que:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij0} + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (3.13)$$

Substituindo a equação (3.13) na (3.12), temos:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_{ij0} \int \Psi_m^* \Psi_n dq_k + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \int \Psi_m^* q_k \Psi_n dq_k \quad (3.14)$$

Considerando as condições de ortogonalidade, temos que o primeiro termo é não nulo apenas se n e m forem iguais, que corresponde ao espalhamento *Rayleigh*. Já o segundo termo, considerando a derivada parcial diferente de zero, deve ser analisado, para isso será utilizado a notação de Dirac e os operadores criação e aniquilação.

Utilizando a notação de Dirac, temos:

$$\int \Psi_m^* q_k \Psi_n dq_k = \langle m | q_k | n \rangle \quad (3.15)$$

E os operadores:

$$a_k^\dagger = \sqrt{\frac{\mu\omega_k}{2\hbar}} q_k - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\mu\omega_k}} p_k \quad e \quad a_k = \sqrt{\frac{\mu\omega_k}{2\hbar}} q_k + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\mu\omega_k}} p_k \quad , \quad (3.16)$$

onde o operador criação a_k^\dagger eleva um estado e o aniquilação a_k decai um estado. p_k é o momento generalizado relacionando à coordenada q_k e μ a massa reduzida. Escrevendo q_k em termos desses operadores, temos:

$$q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} (a_k^\dagger + a_k) \quad (3.17)$$

Logo:

$$\begin{aligned}
\langle m|q_k|n\rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} \langle m|(a_k^\dagger + a_k)|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} \langle m|a_k^\dagger|n\rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} \langle m|a_k|n\rangle \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} \sqrt{n+1} \langle m|n+1\rangle + \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_k}} \sqrt{n} \langle m|n-1\rangle
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Dessa forma o termo $\langle m|q_k|n\rangle$ é diferente de zero apenas para $m = n \pm 1$. Assim o efeito Raman só ocorre para transições entre níveis vizinhos, onde $n + 1$ corresponde ao espalhamento *Stokes* e $n - 1$ ao *anti-Stokes*.

3.2 Difração de Raios X

Os raios X possuem comprimentos de onda que variam entre 0,1 e 100 Å, mesma ordem de grandeza que as distâncias interatômicas. Pelo princípio de Huygens, que diz que cada ponto que compõe determinada frente de onda funciona como uma fonte pontual de ondas esféricas, quando uma onda interage com um anteparo que é da mesma ordem de grandeza do seu comprimento, padrões de difração são formados pela interferência construtiva ou destrutiva dessa radiação difratada. Dessa maneira, é possível obter através da interação entre a radiação eletromagnética na região de raios X com arranjos periódicos de átomos, informações sobre o arranjo cristalino do material.

Um cristal é constituído por planos paralelos formados por átomos e que possuem uma distância entre planos adjacentes da ordem de alguns ângstrons. Para compreender os padrões de difração observados quando a radiação eletromagnética incide no cristal formando um ângulo θ com a superfície, considera-se que cada plano cristalino funciona como um espelho, refletindo a radiação com mesmo ângulo de incidência. Como poder ser visto na Figura 3.3, a diferença de caminho entre os feixes refletidos por dois planos adjacentes é igual à $2d \sin \theta$. Dessa forma, quando essa diferença de caminho for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, os feixes refletidos terão a mesma fase, logo, sofrerão uma interferência construtiva, provocando um pico no padrão de difração.

Assim, para que haja interferência construtiva é necessário que a seguinte relação seja satisfeita:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad , \quad (3.19)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d_{hkl} a distância interplanar e θ o ângulo de incidência. Essa relação recebe o nome de lei de Bragg.

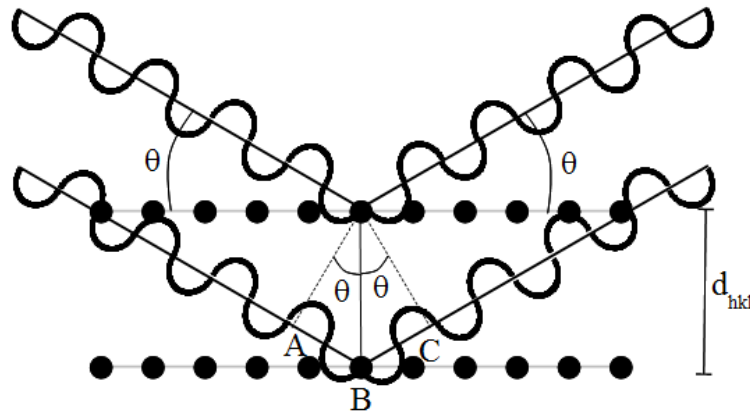


Figura 3.3: Reflexão da radiação devido a dois planos cristalinos adjacentes. O caminho ABC representa a diferença de caminho entre os dois feixes refletidos.

Em uma medida simples de difração de raios X, a amostra e o detector são girados em um plano com relação ao feixe incidente, porém, enquanto a amostra gira θ , o detector gira 2θ , de forma detectar a radiação refletida com o mesmo ângulo de incidência (Figura 3.4). Quando a lei de Bragg é satisfeita se detecta uma alta intensidade de radiação.

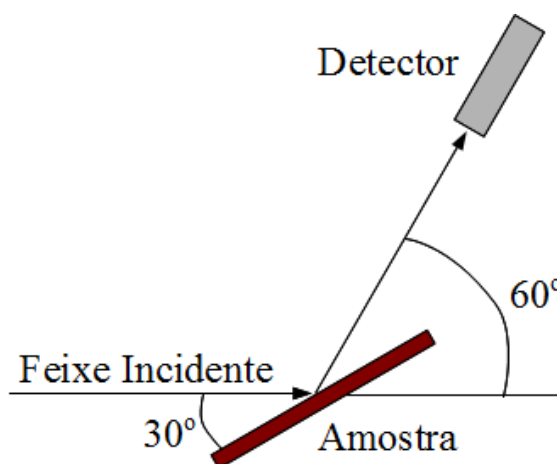


Figura 3.4: Esquema de um experimento de difração.

Como o padrão de difração fornece informações a respeito das distâncias entre planos cristalinos em um material, é possível determinar informações cristalográficas.

4 Procedimentos Experimentais

4.1 Síntese

Como foi apresentado na seção 2.3, a estrutura cristalina das nanoestruturas de titanato produzidas pelo método hidrotermal ainda é algo bastante discutido, porém, são fortes as evidências de uma estrutura do mesmo tipo do trititanato de sódio, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Por esta razão, uma amostra de trititanato de sódio foi preparada por reação de estado sólido, seguindo os passos descrito por Izawa *et al.* [66], para ser utilizado como referência. Primeiramente, calcinou-se uma mistura de Na_2CO_3 (Vetec, pureza mínima de 99,5%) e TiO_2 na fase anatásio (Sigma-Aldrich, pureza mínima de 99%), na razão molar 1:3 por 20 horas a 800°C . Em seguida, a amostra resultante foi moída e novamente calcinada nas mesmas condições descritas anteriormente. Esta amostra foi nomeada como TTNa.

As amostras apresentadas a seguir foram produzidas pelo método hidrotermal reportado por Kasuga *et al.* [3]. Dois parâmetros foram variados durante a síntese, o tempo e a agitação da solução. A síntese foi realizada adicionando 0,8 g de dióxido de titânio na fase anatásio (Sigma-Aldrich, pureza mínima de 99%) e 150 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (Cromoline, pureza mínima de 98,5%) na concentração de 10 mol.L^{-1} em um copo de teflon. A solução foi agitada durante 30 minutos e o copo de teflon foi transferido para um reator de aço inoxidável. O reator foi mantido a 130°C durante 1 ou 4 dias com a solução sendo agitada por um agitador magnético ou mantida estática, dando origem a quatro amostras. Os parâmetros utilizados na produção de cada amostra e nomenclatura adotada estão apresentados na Tabela 4.1. A nomenclatura será mais bem compreendida posteriormente quando as imagens obtidas por microscopia eletrônica. As amostras sintetizadas de forma estática foram aquecidas utilizando um forno e a temperatura determinada por um multímetro digital equipado com um termopar. As amostras produzidas

sob agitação foram aquecidas em banho maria com um agitador magnético e a temperatura monitorada através de um termômetro analógico.

Tabela 4.1: Nomenclatura e parâmetros utilizados na produção das amostras.

Amostra	Tempo de reação	Agitação magnética
NT11	1 dia	Não
NT11Agt	1 dia	Sim
4NT11	4 dias	Não
NF11	4 dias	Sim

Após o término da reação, o reator foi esfriado em água corrente e o produto resultante foi dividido em vários tubos e centrifugado por dez minutos a 7000 rpm. O sobrenadante foi descartado e os tubos foram preenchidos com água deionizada e centrifugados novamente. Visando a remoção do excesso sódio, este processo foi repetido inúmeras vezes. Ao contrário do que muitos autores revelam [35, 57, 59], que apenas com poucas lavagens com água o pH do sobrenadante assume valores próximos de sete, no presente trabalho, o menor valor de pH conseguido para o sobrenadante foi de aproximadamente onze, mesmo realizando inúmeras lavagens. Depois de lavadas, as amostras foram secas por 14 horas a 60°C e levemente maceradas em gral de ágata. A rota de síntese está esquematizada na Figura 4.1.

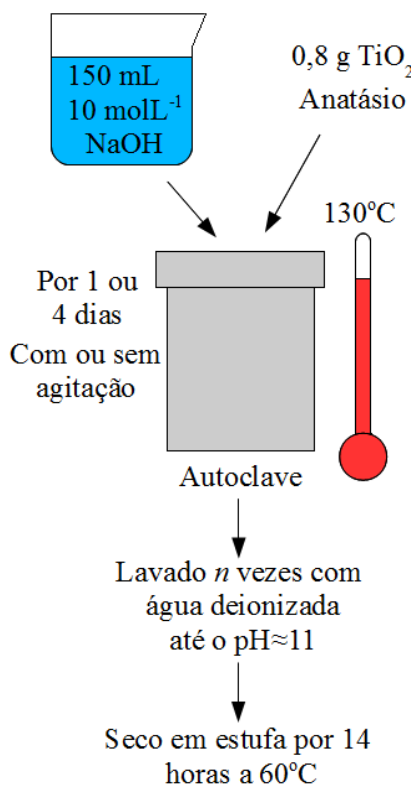


Figura 4.1: Esquema do método de síntese utilizado na preparação das amostras.

A amostra sintetizada por 1 dia estaticamente, NT11, e por 4 dias sob agitação, NF11, foram submetidas a um pós-tratamento para promover a troca iônica entre os átomos de sódio e de hidrogênio. Esse tratamento foi realizado da seguinte forma:

- ✓ 600 mg da amostra NT foi dispersado em 100 ml de água deionizada e 300 mg da amostra NF foi dispersado em 50 ml de água deionizada. As soluções preparadas foram mantidas sob agitação durante todo o processo.
- ✓ Monitorando com um pHmetro digital, uma solução de ácido clorídrico (Vetec, concentração máxima de 32%) com a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi gotejada nas amostras diluídas até atingir determinados valores de pH, aproximadamente os valores ímpares entre 11 e 1. Quando o desejado valor era alcançado, esperava-se 30 min para estabilização.
- ✓ Depois de estabilizado o pH, uma pequena quantidade de amostra foi retirada da solução, centrifugada e lavada com água deionizada duas vezes.
- ✓ As amostras com diferentes pH's foram secas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas e levemente maceradas em um gral de ágata.

Obtivemos um total de doze amostras, seis produzidas a partir da amostra NT11 e seis produzidas a partir da amostra NF11. Estas amostras foram identificadas de acordo com a amostras que as originou, NT ou NF, e o pH aproximado obtido do processo de lavagem. Desta forma, as amostras foram nomeadas como NT x e NF x , onde o x representa o pH aproximado obtido do processo de lavagem ácida, possuindo os valores ímpares entre 11 e 1.

4.2 Espectroscopia de Absorção Atômica

A técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica foi utilizada para determinar a quantidade de sódio nas amostras. As medidas foram realizadas no CDTN/CNEN utilizando um espectrômetro de absorção atômica com chama de ar/acetileno da marca Varian, modelo AA240FS. Para a realização destas medidas, uma pequena quantidade de material foi diluída em ácido sulfúrico. A Tabela 4.2 apresenta a concentração de amostra diluída em ácido sulfúrico, a massa de sódio em cada solução e a porcentagem de sódio presente nas amostras.

Podemos observar que a quantidade de sódio diminui com a diminuição do pH da solução, tanto para as amostras NTx quanto NFx.

Tabela 4.2: Concentração de amostra em solução preparada, quantidade de sódio em cada solução e a porcentagem de massa de sódio encontrada em cada amostra obtidas através das medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Amostra	Concentração de Amostra (g/L)	Na (mg.L ⁻¹)	%Sódio
NT11	0,540	37,3	6,91
NT9	0,510	30,0	5,88
NT7	0,570	30,9	5,42
NT5	0,272	10,1	3,71
NT3	0,520	6,92	1,33
NT1	0,380	0,67	0,18
NF11	0,344	16,0	4,65
NF9	0,248	19,0	7,66
NF7	0,256	15,0	5,86
NF5	0,280	5,70	2,04
NF3	0,212	1,00	0,47
NF1	0,224	<0,10	<0,05

4.3 Microscopia Eletrônica

A morfologia de algumas amostras foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura através de microscópio modelo Quanta 200 FEI. As amostras foram dispersas em álcool etílico e gotejadas em uma placa de silício que previamente foi aderida em uma fita de carbono. Algumas amostras também foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um microscópio Tecnai G2-20 SuperTwin FEI-200kV. O material foi disperso em álcool etílico e gotejado em uma grade de cobre revestida com carbono. Estas medidas foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.4 Espectroscopia Raman

Todas as medidas de espectroscopia Raman foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro triplo Horiba Jobin-Yvon T64000 na configuração *single* com um microscópio ótico acoplado. A grade de difração utilizada possui 600 ranhuras por milímetro. As amostras foram excitadas por um laser de íon Argônio com comprimento de onda de 514,5

nm com intensidade de 3,5 mW. Uma objetiva de 80x foi utilizada para focar a luz proveniente do laser na amostra e coletar a radiação espalhada pela mesma. A radiação espalhada foi detectada por uma CCD resfriada a nitrogênio líquido. Um esquema da montagem experimental é apresentado na Figura 4.2.

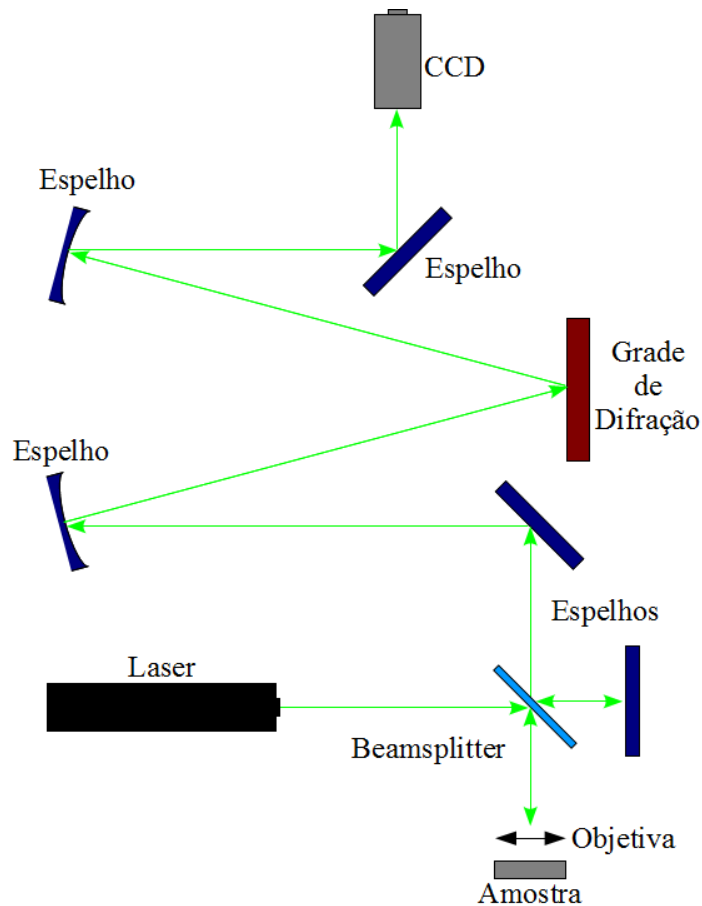


Figura 4.2: Esquema do espectrômetro Raman na configuração single.

A radiação proveniente do laser é focalizada na amostra pela objetiva do microscópio ótico, onde esta luz é retroespalhada pela amostra e coletada pela mesma objetiva. A luz espalhada passa por um filtro *notch*, tendo esse a função de evitar a passagem da radiação proveniente do espalhamento *Rayleigh*, e é direcionada para um conjunto de espelhos, que por sua vez guiam a radiação até a grade de difração. Através de interferências construtivas e destrutivas, dependendo da inclinação da grade em relação ao feixe incidente, a grade de difração seleciona determinado comprimento de onda que é direcionado e coletado pela câmara CCD. Uma varredura em determinado intervalo de número de onda é realizada e o sinal referente ao número de fótons por segundo para cada número de onda que chega à CCD

é digitalizado e enviado para o computador, que gera um espectro de intensidade, fótons por segundo em função do número de onda.

4.5 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG utilizando um difratômetro Rigaku Geigerflex 2037 na configuração θ - 2θ (Figura 3.4). O intervalo de aquisição foi entre 4 e 80° com passo de 0,02° e tempo de integração de quatro segundos. A corrente no filamento utilizada foi de 30 mA e a tensão de aceleração de 40 kV utilizando as linhas $K\alpha$ (1,5406 e 1,5443 Å) de um anodo de cobre.

5 Resultados e Discussões

5.1 Morfologia

Medidas de MEV e MET foram realizadas visando obter informações sobre a morfologia das amostras.

Duas imagens de MEV representativas da amostra TTNa, obtida pela reação em estado sólido, são apresentadas na Figura 5.1. Podemos observar que foram obtidas partículas alongadas com alguns micrômetros e com uma grande dispersão de tamanho.

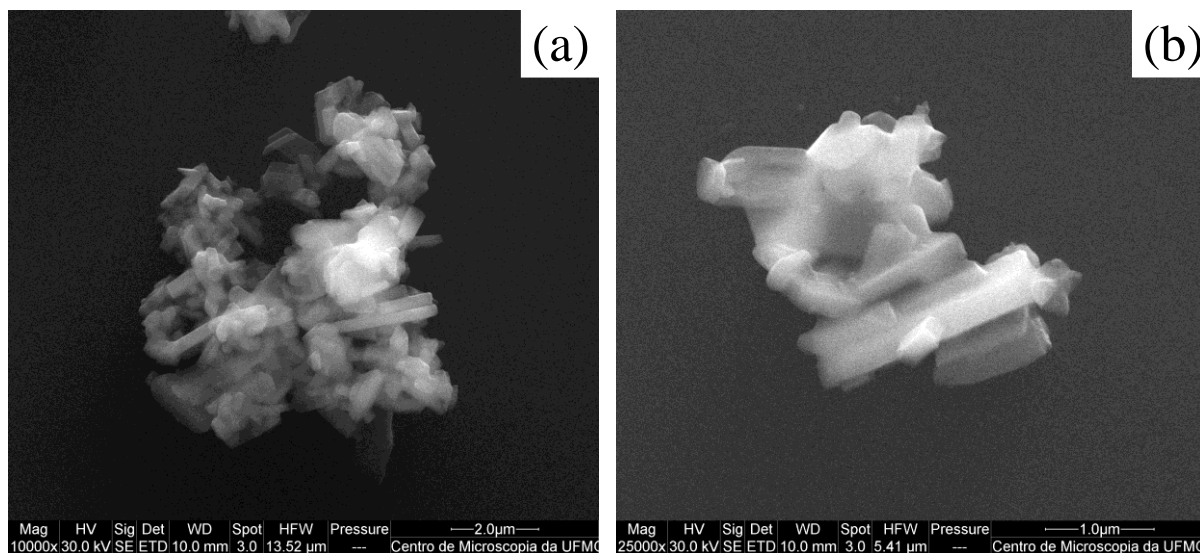


Figura 5.1: Imagens MEV da amostras TTNa.

As figuras seguintes mostram imagens de MEV e MET de algumas amostras sintetizadas pelo método hidrotermal. Todas essas amostras apresentam uma morfologia completamente diferente da apresentada pelo dióxido de titânio precursor, transformando de

nanopartículas para nanoestruturas na forma de fibras. As imagens apresentadas aqui são exemplos das várias outras obtidas e utilizadas nas análises morfológicas.

A Figura 5.2 apresenta imagens de microscopia eletrônica da amostra NT11. A Figura 5.2a mostra uma imagem de MEV em que é possível ver a formação de nanoestruturas na forma de fibras bastante aglomeradas. Pelas imagens de MET é possível observar que essas estruturas não são preenchidas, possuindo uma forma tubular, por isso a nomenclatura NT definida na seção 4.1. Pelas micrografias (c) e (d) da Figura 5.2 é possível perceber que os tubos são formados por paredes multilamelares, na maioria com três paredes em cada lado do tubo. Também foram observados nanotubos com duas e quatro paredes, além de tubos com um número diferente de paredes em cada lado.

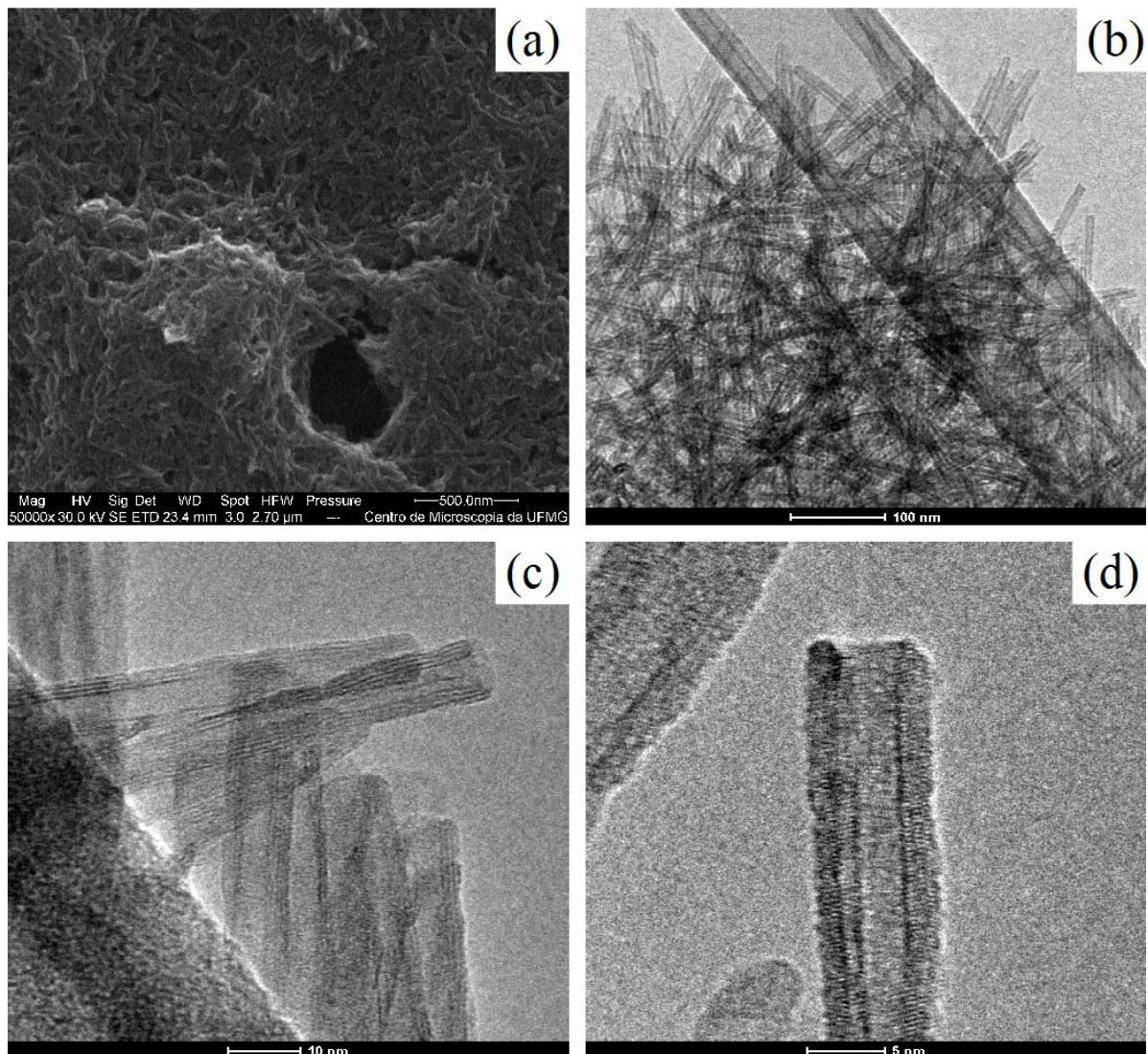


Figura 5.2: Imagens MEV(a) e MET (b,c,d) da amostra NT11.

As imagens de MEV das amostras NT7 e NT1, mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4 respectivamente, apresentam as mesmas características das imagens de MEV da amostra NT11 (Figura 5.2a). Podemos concluir que o processo de protonação, que produziu uma diminuição na quantidade de sódio nas amostras, como pode ser observado na Tabela 4.2, não causou nenhuma mudança significativa na morfologia das nanoestruturas.

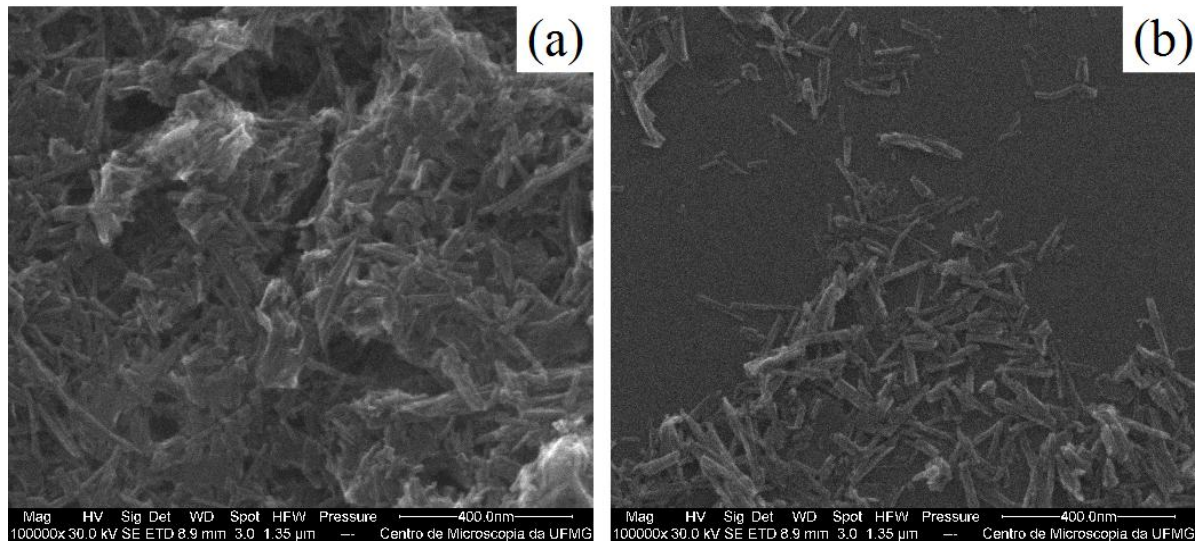


Figura 5.3:Imagens MEV da amostra NT7.

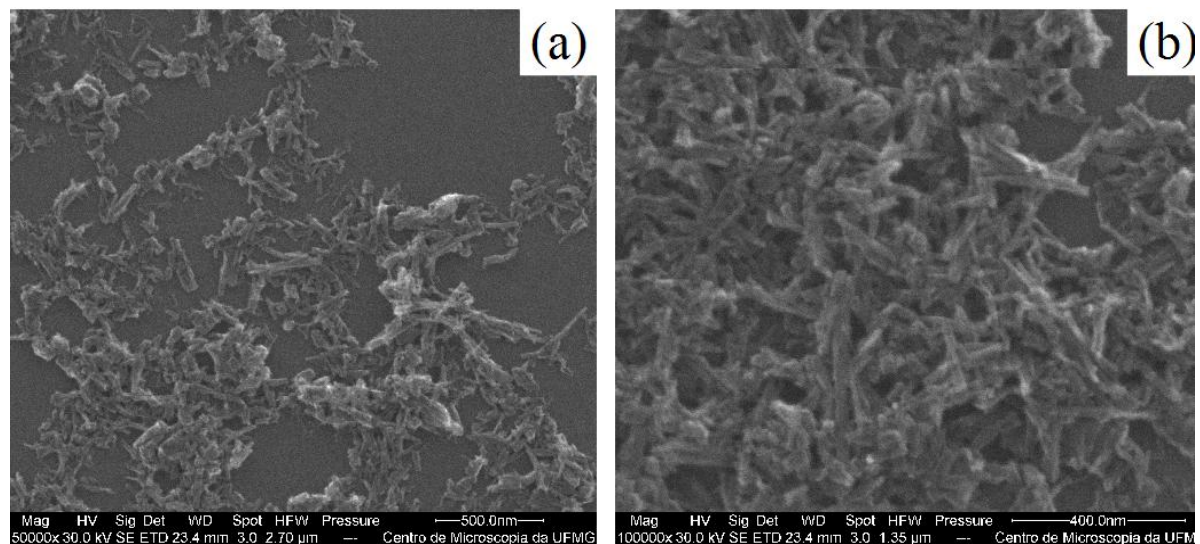


Figura 5.4:Imagens MEV da amostra NT1.

Como pode ser visto pela Figura 5.5, a amostra NT11Agt também é formada por nanoestruturas na forma nanotubular. Uma análise mais detalhada das imagens de MET evidenciou que esta amostra apresenta nanotubos com um número maior de paredes do que os

nanotubos presentes na amostra NT11. A maioria dos tubos apresenta quatro paredes, porém, nanotubos com até seis paredes são observados.

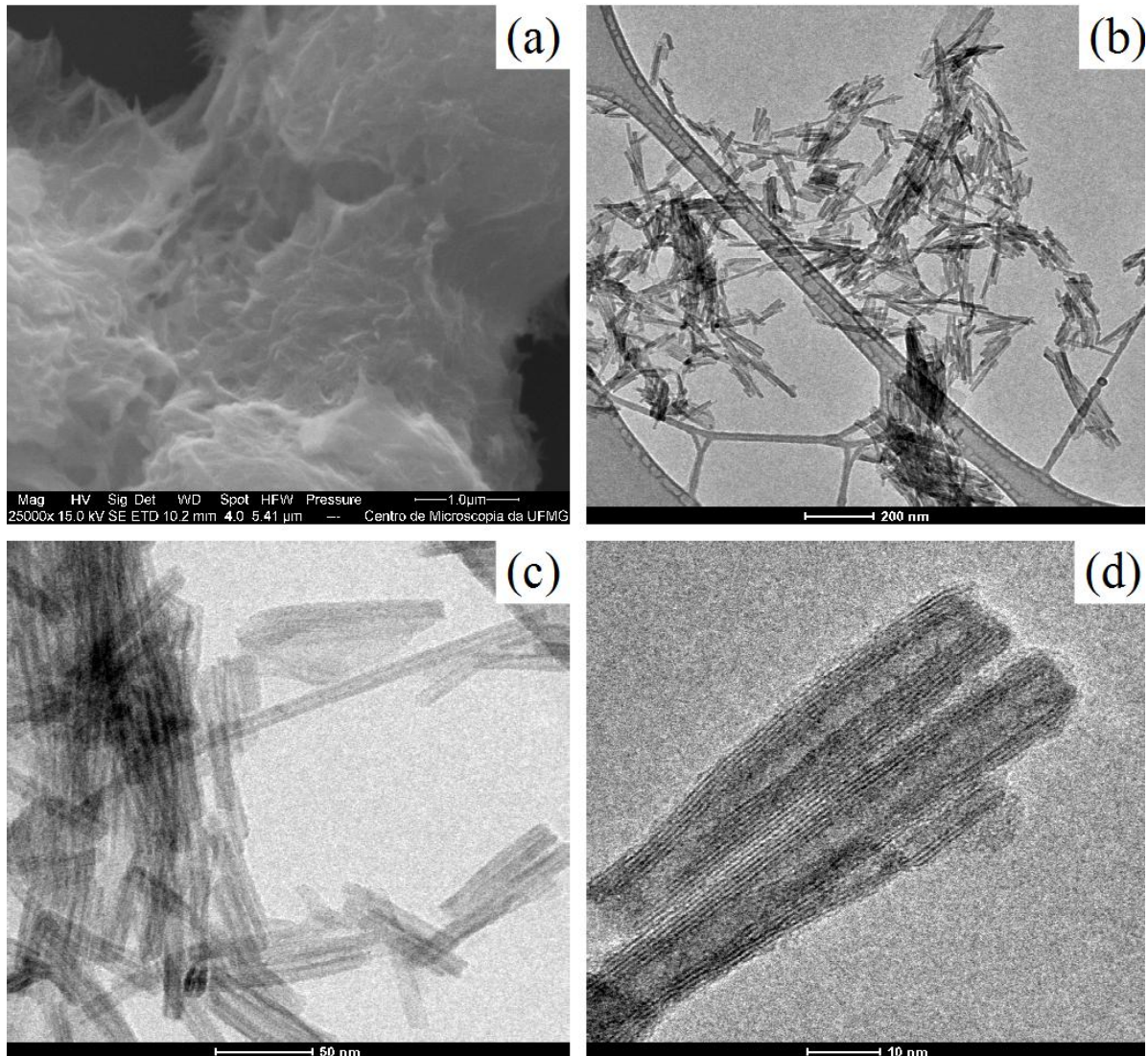


Figura 5.5:Imagens MEV (a) e MET (b,c,d) da amostra NT11Agt.

As imagens de MET referentes à amostra 4NT11, micrografias (c) e (d) da Figura 5.6, mostram que ela também é formada por nanotubos. É possível observar no *inset* à esquerda da Figura 5.6d, uma secção transversal de um desses tubos, sugerindo que ele seja formado pelo enrolamento de uma folha na forma espiral. As imagens de MEV, (a) e (b) da Figura 5.6, mostram os nanotubos alinhados em determinada direção. A maioria dos tubos possuem três paredes, alguns apresentando um número diferente de paredes em cada lado.

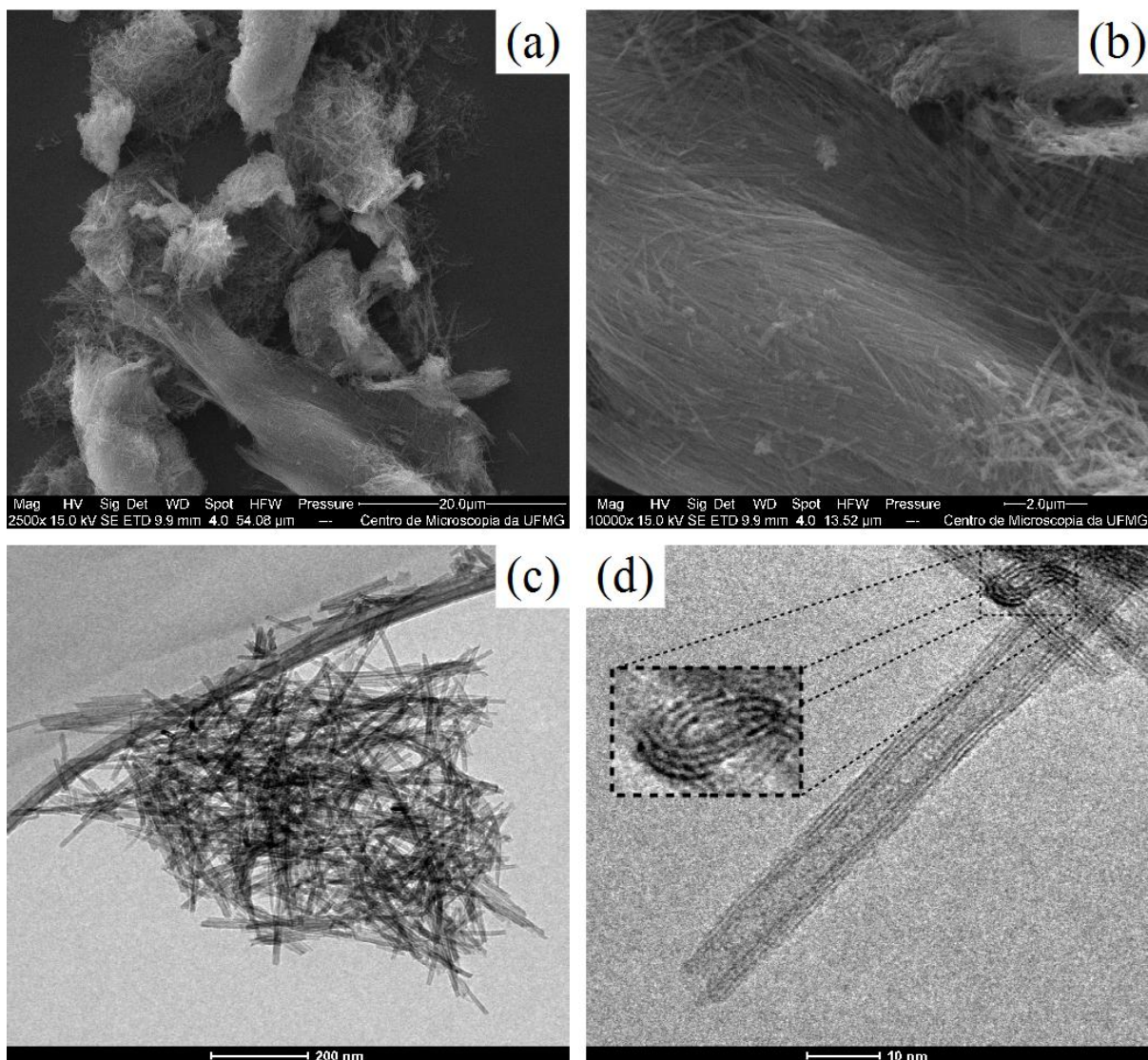


Figura 5.6: Imagens MEV (a,b) e MET (c,d) da amostra 4NT11. O inset na imagem (d) apresenta a seção transversal de um nanotubo.

As próximas imagens de MEV e MET apresentadas nesta seção são referentes às amostras NF, sintetizadas durante quatro dias sob agitação. As micrografias de MEV das amostras NF9 e NF1, imagens (a) e (b) da Figura 5.7 e Figura 5.8, respectivamente, apresentam nanoestruturas com maiores comprimento e diâmetro do que as amostras mostradas anteriormente. A dispersão nas dimensões das nanoestruturas também é maior. Como pode ser visto nas imagens (c) e (d) da Figura 5.7, as nanoestruturas presentes na amostra NF9, diferentemente das amostras NT11, NT11Agt e 4NT11, são preenchidas na forma de uma barra sólida. Devido à nomenclatura encontrada na literatura para esse tipo de estrutura, *nanoribbon* ou *nanobelt*, iremos nos referir a estas amostras como nanofitas, por isso a nomenclatura NF definida anteriormente. As nanofitas são formadas pelo

empilhamento de dezenas de estruturas lamelares sobrepostas, muito semelhantes às que compõem as paredes dos nanotubos, possuindo até algumas dezenas de nanômetro de largura.

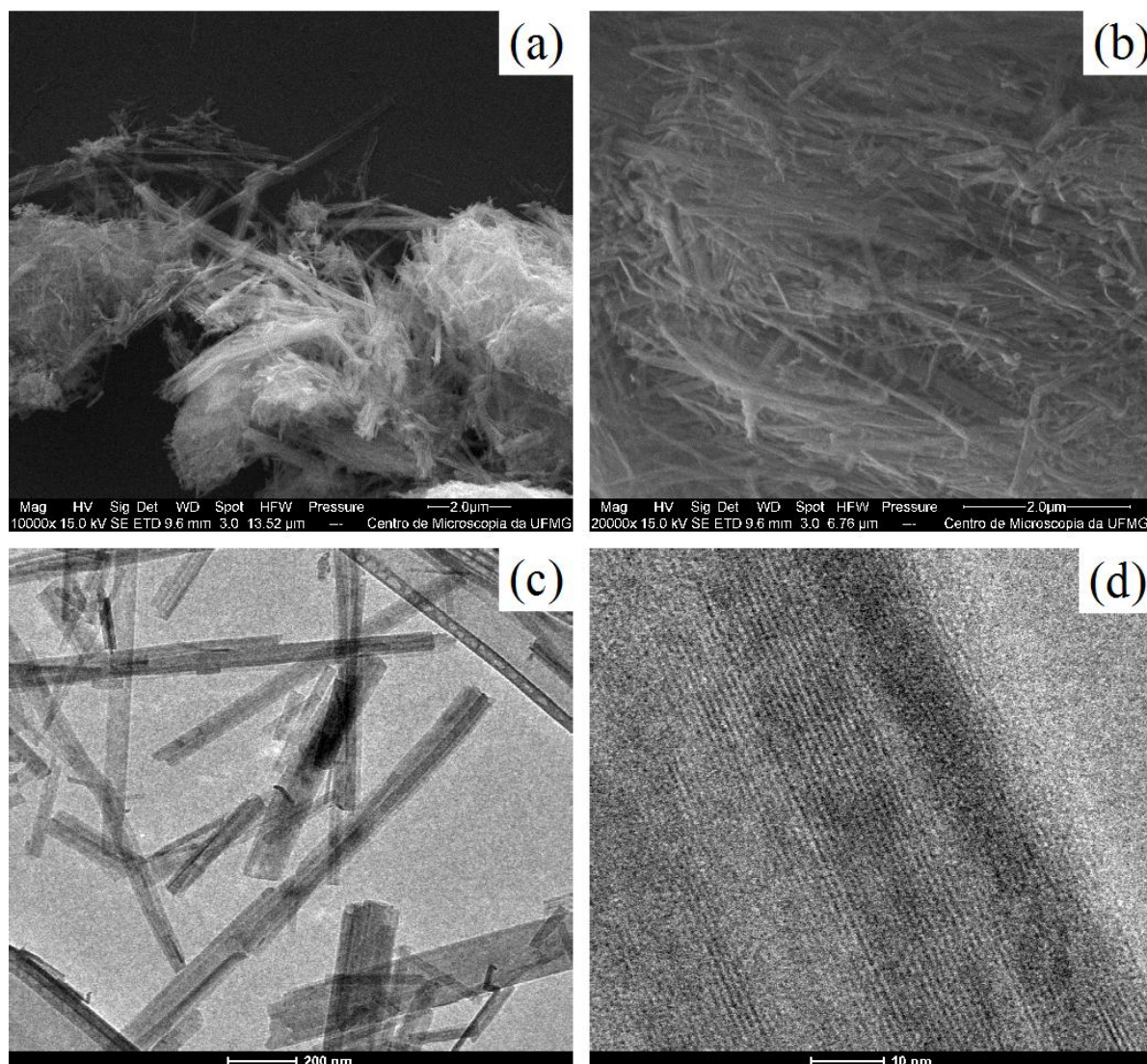


Figura 5.7: Imagens MEV (a,b) e MET (c,d) da amostra NF9.

Através da análise de várias imagens de MET utilizando o programa ImageJ foi possível determinar a média dos diâmetros internos e externos dos nanotubos, assim como as distâncias interplanares das amostras. Os valores estão apresentados na Tabela 5.1. Não foi observado nenhum tubo com as extremidades fechadas. Apesar dos diâmetros e distâncias interplanares serem bem homogêneos para todas as amostras, o mesmo não pode evidenciado para o comprimento dos tubos, uma vez que o grande aglomerado de material dificulta uma boa determinação destas grandezas.

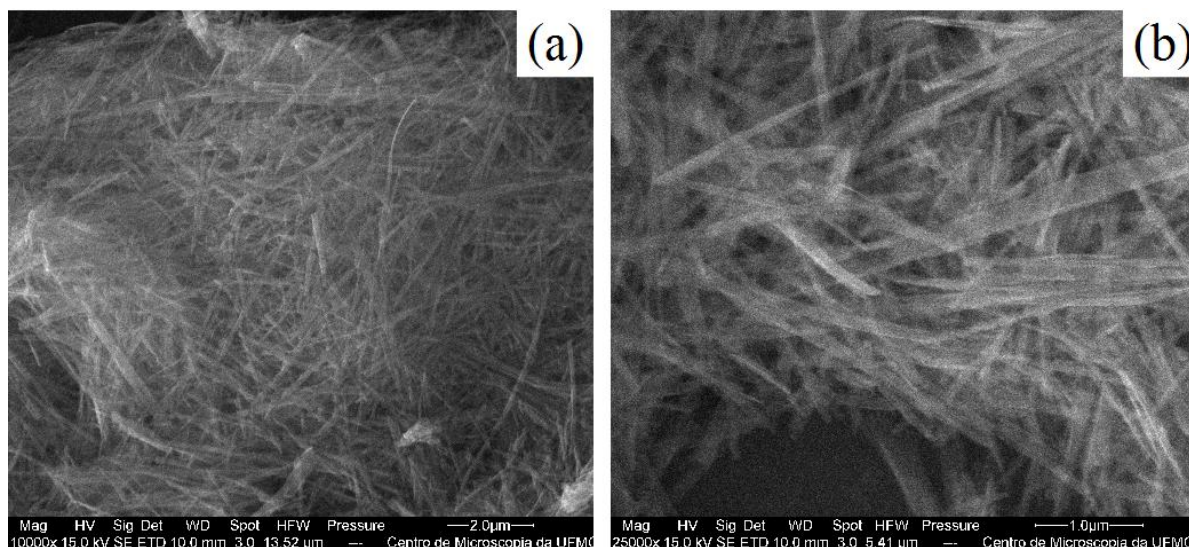


Figura 5.8:Imagens MEV da amostra NF1.

Tabela 5.1: Média dos diâmetros internos e externos e das distâncias interplanares dos nanotubos e nanofitas, determinados através das imagens de MET.

Amostra	Diâmetro Externo (nm)	Diâmetro Interno (nm)	Distância Interlamelar (nm)
NT11	$9,8 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,5$	$0,80 \pm 0,07$
NT11Agt	11 ± 1	$4,8 \pm 0,3$	$0,80 \pm 0,04$
4NT	10 ± 1	$4,3 \pm 0,4$	$0,78 \pm 0,06$
NF9	-	-	$0,78 \pm 0,05$

De forma geral, analisando as diversas imagens de microscopia eletrônica, concluímos que:

- ✓ Os nanotubos e nanofitas são formados por múltiplas paredes, sugerindo que são compostos por titanatos lamelares, como por exemplo, um tri ou hexa titanato.
- ✓ Todos os nanotubos observados apresentam suas extremidades abertas.
- ✓ Alguns nanotubos possuem um número diferente de paredes em seus lados opostos, indicando que os nanotubos são formados através do enrolamento [36, 42], como pode ser visto no *inset* da Figura 5.6d, ou encurvamento de folhas [39] produzidas durante o processo hidrotermal.
- ✓ A agitação não provocou mudanças significativas nas distâncias entre planos adjacentes em nenhuma das amostras.
- ✓ Nas amostras sintetizadas por um dia, a agitação produziu nanotubos com um maior número de paredes e com maior diâmetro interno e externo. Esse comportamento nos leva a crer a agitação faz com que as estruturas lamelares intermediárias criadas no

processo hidrotérmal sejam maiores, de forma que, ao se enrolar, criam nanotubos com um maior número de paredes.

- ✓ Nas amostras sintetizadas por quatro dias, a agitação provocou mudanças significativas na morfologia das amostras, tendo a formação de nanofitas. Diferentemente do proposto por Wu *et al.* [67], que sugere que as nanofitas são formadas de um empilhamento de lamelas não enroladas, nossas imagens de MET sugerem que as nanofitas são formadas de maneira semelhante a apresentada por Zhu *et al.* [68], que concluem que nanobastões de hexatitanato de sódio são formadas pelo agrupamento de nanotubos alinhados, que em seguida se colapsam na forma de uma espécie de bastão, como é apresentado na Figura 5.9.

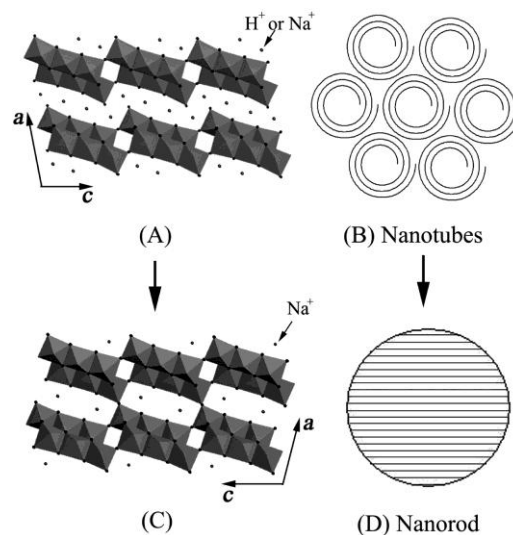


Figura 5.9: Representação da transformação de um nanotubo de trítitanato em um nanobastão de hexatitanato. (A) estrutura do trítitanato, (B) seção transversal de um conjunto de nanotubos alinhados, (C) estrutura do hexatitanato e (D) seção transversal de um nanobastão [68].

A diferença entre o nosso modelo e o proposto por Zhu *et al.* [68] é que, enquanto no dele o colapso dos nanotubos ocorreu devido a um tratamento térmico, que acarretou também em uma transição de fase, nossas análises nos levam a crer que a agitação em conjunto com maior tempo de síntese fez com que as estruturas lamelares intermediárias produzidas pelo tratamento hidrotérmal fossem suficientemente grandes a ponto de, ao se encurvarem, colapsarem de forma semelhante ao apresentada na Figura 5.9D. Outro ponto que favorece o nosso modelo é que, enquanto para Wu *et al.*

[67] as nanofitas devem crescer na direção [0 0 1], Kiatkittipong *et al.* [69] mostraram que as nanofitas crescem ao longo da direção [0 1 0], mesma direção de crescimento dos nanotubos.

5.2 Caracterização Estrutural

As fases cristalinas das amostras estudadas no presente trabalho foram analisadas através da difração de raios X pelo método de pó. Os difratogramas obtidos foram comparados com referências extraídas do banco de dados *ICSD*.

O difratograma da amostra TTNa, obtida da reação em estado sólido, é apresentado na Figura 5.10. Na mesma figura é apresentado um difratograma de uma amostra de trititanato de sódio preparada por Yakubovich & Kireev [22] (*ICSD* 250000). Pela análise dos padrões de difração, nota-se que a amostra TTNa apresenta unicamente a fase de trititanato de sódio com alta cristalinidade.

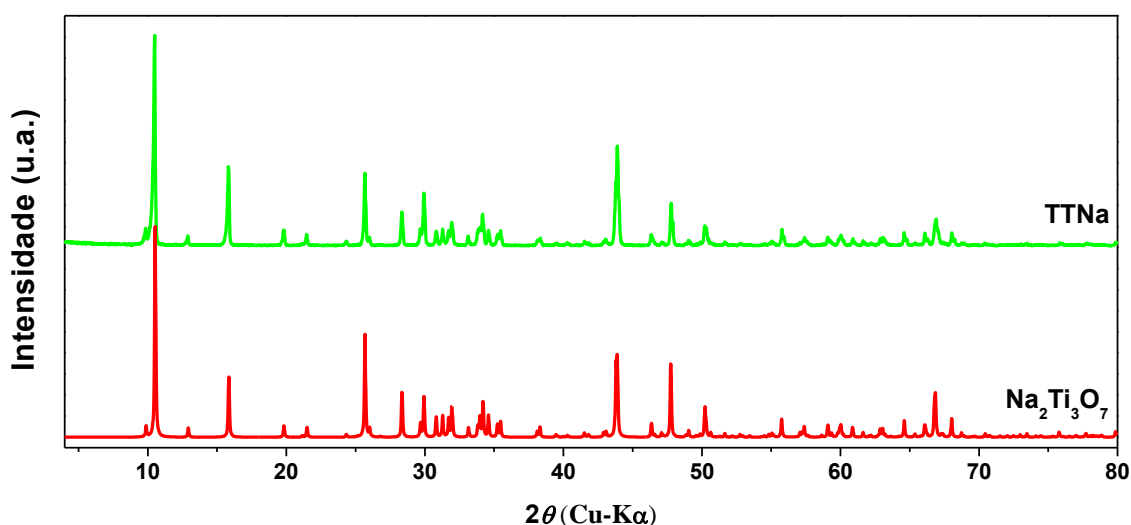


Figura 5.10: Difratogramas da amostra TTNa e de um trititanato de sódio obtido a partir dos resultados de Yakubovich & Kireev [22] (*ICSD* 250000).

Os difratogramas das nossas amostras NT11, NF11, TTNa e do trititanato de sódio hidratado da literatura são apresentados na Figura 5.11. O padrão de difração deste trititanato hidratado foi calculado a partir dos resultados do arquivo CIF (*ICSD* 261589) extraído do trabalho de Andrusenko *et al.* [53] utilizando programa *FullProf* [6]. O padrão de difração da amostra NT11 apresenta picos bastante largos em menor número. A amostra NF11 apresenta

picos em maior número e um pouco mais definidos e estreitos, porém nas mesmas posições que da amostra NT11. Podemos analisar que os nanotubos e as nanofitas formados pela síntese hidrotermal, devem possuir estruturas muito parecidas. Confirmando esta semelhança entre os difratogramas, as condições de síntese adotadas na produção destas duas amostras foram bastante parecidas. O padrão mais definido para as nanofitas pode ser explicado pelo fato destas serem formadas por um maior número de camadas, o que melhora sua cristalinidade e, conseqüentemente, gera um melhor padrão de difração de raios X. Além disso, é provável que a forma encurvada e a elevada área superficial dos nanotubos tornem seus padrões de difração menos resolvidos. A diferença na largura dos picos entre os dois trititanatos apresentados e as amostras NT11 e NF11, pode ser explicado pelas dimensões nanométricas das amostras formadas por nanotubos e nanofitas.

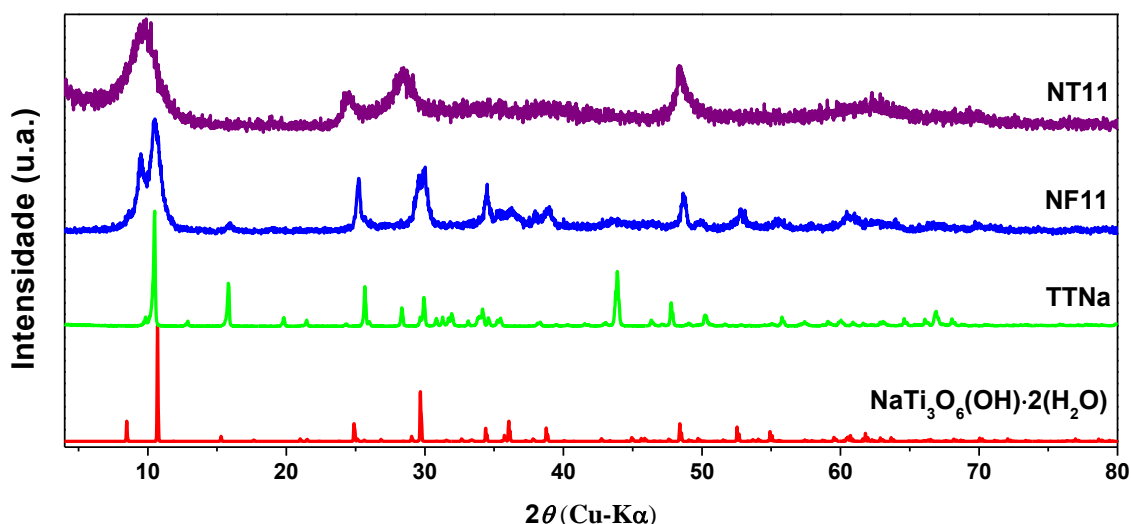


Figura 5.11: Difratogramas das amostras NT11, NF11, TTNa e do trititanato hidratado obtido a partir dos resultados Andrusenko et al. [53] (ICSD 261589).

A Figura 5.12 apresenta novamente os padrões de difração das amostras NT11 e NF11, além do padrão de difração do trititanato hidratado (ICSD 261589) com as linhas alargadas utilizando o programa *Mercury* [70]. Esse tipo de alargamento, pode facilmente ocorrer devido a efeitos de tamanho ou/e baixa cristalinidade da amostra. Através desta figura, é possível ver tanto a semelhança nas posições dos picos, quanto nas razões de intensidades entre os difratogramas do trititanato hidratado e das amostras NT11 e NF11. As posições dos picos de difração mais intensos, presentes nos difratogramas destas três amostras, estão listadas na Tabela 5.2. Além destes picos apresentados na Tabela 5.2, é possível notar na

Figura 5.12 que a região entre 55-70°, compostas por um elevado número de picos sobrepostos, também estão presente nos difratogramas das amostras NT11 e NF11. A amostra NT11 também apresenta uma saliência na região entre 33-40°, diferentemente da amostra NF11. Diante destas evidências, podemos assumir que a estrutura monoclinica, pertencente ao grupo de espaço C2/m, do trititanato hidratado, é uma boa hipótese para a estrutura dos nanotubos e nanofitas, pelo menos aqueles com maiores concentrações de sódio. A atribuição dos picos de difração foi realizada de acordo com esta estrutura.

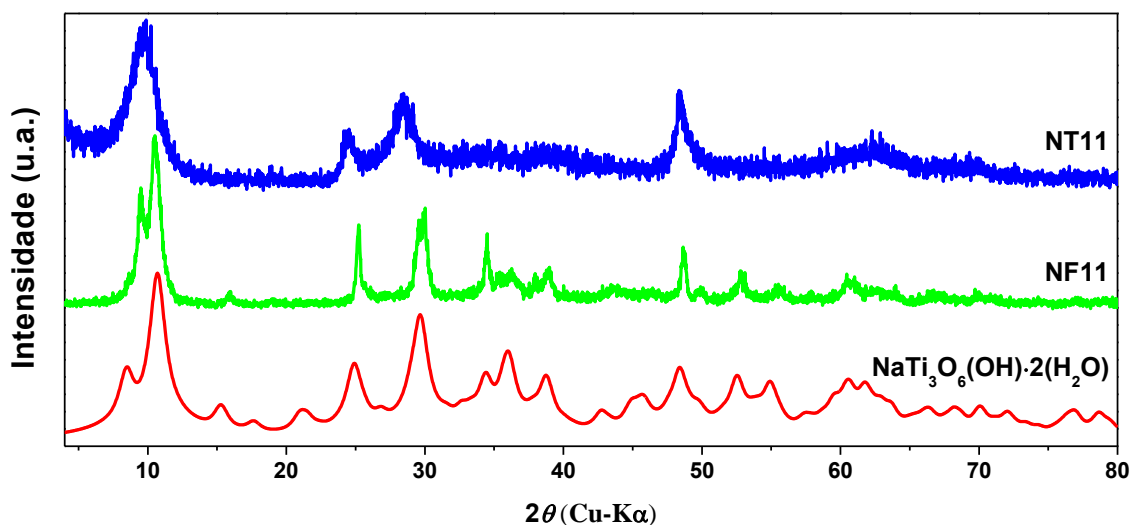


Figura 5.12: Padrões de difração das amostras NT11 e NF11 e do trititanato hidratado [53] (ICSD 261589) com alargamento das linhas de difração.

Tabela 5.2: Posição dos picos de difração (2θ) mais intensos do trititanato hidratado e das amostras NT11 e NF11.

Planos	$\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	NT11	NF11
(2 0 -1)	8,48	-	9,48
(0 0 1)	10,70	9,60	10,55
(2 0 -2)	15,28	-	15,95
(4 0 -1)	17,64	-	-
(0 0 2)	21,49	-	-
(-1 1 1)	24,89	24,29	25,21
(1 1 -2)	29,67	28,31	29,78
(-8 0 4)	34,39	-	34,50
(3 1 1), (6 0 0)	36,00	-	36,23
(-7 1 2), (-8 0 5)	38,86	-	38,96
(0 2 0)	48,40	48,27	48,69
(0 2 1)	49,72	-	49,93

Devido à construção lamelar dos titanatos, o raio dos nanotubos deve ser paralelo à direção na qual as lamelas são empilhadas, no caso do trititanato hidratado a direção $[0\ 0\ 1]$. Dessa forma, o pico de difração referente aos planos $(0\ 0\ 1)$, posicionado em aproximadamente 10° , é referente à distância entre as paredes dos nanotubos e nanofitas. A amostra NT11 apresenta um pico de difração posicionado a $9,60^\circ$, sugerindo uma distância entre as paredes dos nanotubos de 0,921 nm. Na amostra NF11, o pico referente à distância interlamelar está posicionado a $10,53^\circ$, sugerindo uma distância de 0,840 nm entre as lamelas que compõem as nanofitas. Esses valores são próximos do encontrado para o $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, 0,826 nm. A diferença entre este valor encontrado para o trititanato hidratado e o encontrado para os nanotubos e nanofitas pode ser explicada considerando a existência de águas entre suas paredes, conforme já foi sugerido por Suzuki & Yoshikawa [71]. Como pode ser notado pela Tabela 5.2, o posicionamento dos picos de difração da amostra NF11 se aproximam bem mais dos valores observados para o trititanato hidratado do que o posicionamento dos picos da amostra NT11. O que é esperado, uma vez que as nanofitas possuem um número muito maior de lamelas, logo, se aproximam mais dos bastões sintetizados e analisados por Andrusenko *et al.* [53].

É importante ressaltar que os valores para as distâncias interlamelares encontradas por MET diferenciaram dos valores encontrados por DRX. Comparando esses valores com os da Tabela 5.1, temos que essa diferença foi 0,122 nm para a amostra NT11 e 0,064 nm para a amostra NF11. Essa diferença pode ser explicada pelo fato das medidas de MET serem realizadas em alto vácuo, provocando perda de água interlamelar, conseqüentemente, uma diminuição desta distância. Esta diferença nos leva à hipótese de que as nanofitas são capazes de armazenar menor quantidade de água entre suas lamelas, fato que possivelmente pode estar relacionado com sua menor distância interplanar e maiores dimensões.

Como o raio dos nanotubos é paralelo à direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, o eixo dos nanotubos pode estar orientado em qualquer direção no plano formado pelas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 1\ 0]$. Porém, alguns autores assumem que os nanotubos crescem na direção $[0\ 1\ 0]$ [40, 41, 42]. Apesar de não ser possível confirmar esta hipótese com as técnicas de caracterização realizadas no presente trabalho, o resultado está de acordo com nossas medidas, uma vez que o pico referente aos planos $(0\ 2\ 0)$ é mais bem definido do que os demais picos para todas as amostras de nanotubos, como pode ser visto na Figura 5.13, sugerindo uma simetria translacional ao longo da direção $[0\ 1\ 0]$.

Conforme pode ser observado nos padrões de difração de raios X das amostras NT11, NT7 e NT1, apresentados na Figura 5.13, o processo de lavagem ácida aparentemente não provocou nenhuma mudança significativa na simetria dos nanotubos, uma vez que o número de picos não se alterou e as posições dos mesmos não sofreu nenhuma mudança significativa. De acordo com os trabalhos de Morgado *et al.* [43, 72], a quantidade de água estrutural presente entre as lamelas dos nanotubos de titanato depende da concentração de sódio na amostras. As medidas de espectroscopia de absorção atômica mostraram que as amostras submetidas ao processo de lavagem ácida apresentam uma menor quantidade de sódio, podemos sugerir que todas as nossas amostras de nanotubos devem possuir a estrutura similar à do trititanato hidratado com a seguinte composição química $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, onde x e n dependem do processo de lavagem. Medidas de difração de raios X das amostras NT9, NT7, NT5 e NT3 não foram realizadas por problemas técnicos no difratômetro.

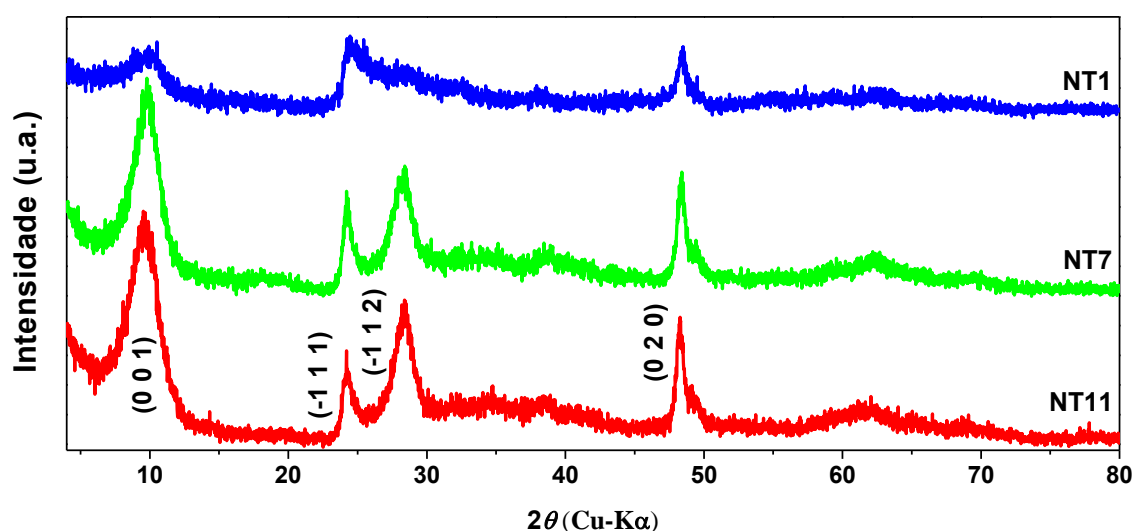


Figura 5.13 Difratomogramas das amostras NT11, NT7 e NT1.

Apesar de não provocar nenhuma mudança estrutural significativa, o processo de lavagem ácida provocou alterações significativas nas intensidades entre alguns dos picos de difração. Essa diminuição pode ser devido à troca de átomos de sódio pelos de átomos de hidrogênio durante a protonação. Desta análise podemos concluir que a razão entre as intensidades dos picos de difração está diretamente relacionada com o grau de troca iônica sódio-hidrogênio, provocada pela lavagem ácida. É interessante observar que as intensidades dos picos de difração (0 2 0), planos paralelos à suposta direção de crescimento dos tubos, e (-1 1 1) são pouco influenciadas pela troca protônica sódio-hidrogênio. Analisando a estrutura do trititanato hidratado é possível notar que não existem átomos de sódio nos planos

(-1 1 1), justificando o fato deste pico de difração sofrer pouca alteração pelo processo de protonação.

Uma análise detalhada dos padrões de difração apresentados na Figura 5.13 revela um pequeno deslocamento para maiores ângulos do pico situado em aproximadamente 10° à medida que o teor de sódio diminui. A dependência da posição deste pico e sua respectiva distância interplanar com o teor de sódio é apresentado na Figura 5.14.

Como foi sugerido por Morgado *et al.* [43, 72], as amostras com alta concentração de sódio são capazes de armazenar uma maior quantidade de água entre suas lamelas do que as amostras com alta concentração de hidrogênio, justificando assim a redução da distância interlamelar com a diminuição da concentração de sódio nas amostras.

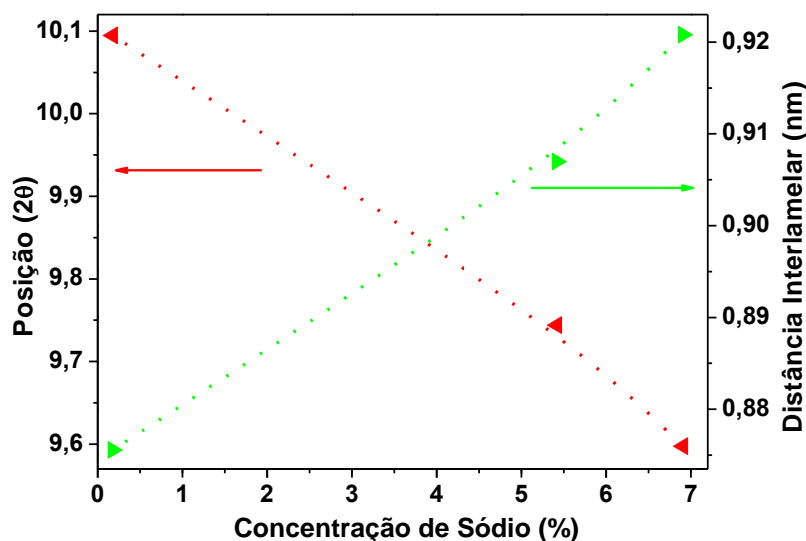


Figura 5.14: Posição do pico de difração (0 0 1) e sua distância interplanar em relação ao teor de sódio nas amostras NTx. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

A Tabela 5.3 apresenta as posições e distâncias interplanares dos picos de difração observados nas amostras de NTx.

Tabela 5.3: Posição dos picos e suas respectivas distâncias interplanares das amostras NTx.

Amostra	(0 0 1)		(-1 1 1)		(-1 1 2)		(0 2 0)	
	2θ	d ₀₀₁ (Å)	2θ	d ₋₁₁₁ (Å)	2θ	d ₋₁₁₂ (Å)	2θ	d ₀₂₀ (Å)
NT11	9,60	9,21	24,29	3,66	28,31	3,15	48,27	1,88
NT7	9,74	9,07	24,28	3,66	28,22	3,16	48,37	1,88
NT1	10,10	8,76	24,46	3,64	-	-	48,50	1,88

A Figura 5.15 apresenta os padrões de difração de raios X das amostras NF11, NF7 e NF1. Devido à sua baixa intensidade, os dados de difração da amostra NF1 no intervalo entre 13 e 80° foram multiplicados por sete para uma melhor visualização. Diferentemente dos nanotubos, o processo de troca protônica apresentou algumas mudanças consideráveis nos padrões de difração das nanofitas, a principal delas é o aparecimento de três novos picos a aproximadamente a 23, 27° e 46,5°, mostrados com um asterisco na Figura 5.15. O aparecimento destes novos picos sugere a ocorrência de uma transição de fase, porém, como será reforçado pelas medidas de espectroscopia Raman, sem alteração da simetria da amostra.

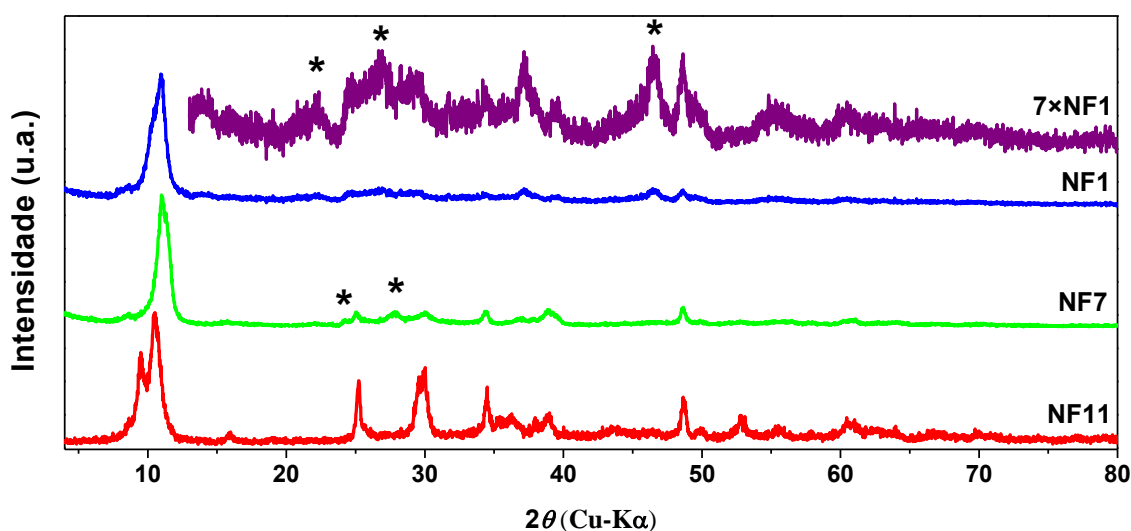


Figura 5.15: Difratomogramas das amostras NF11, NF7 e NF1.

Diferentemente das amostras NT_x, as amostras NF_x não apresentaram uma diminuição sistemática da distância interlamelar à medida que a troca sódio-hidrogênio é ocorre. Esse comportamento pode ser devido à mudança de fase observada. Outro fato que pode contribuir para este comportamento é que, como já foi discutido anteriormente, que a diferença nas distâncias interlamelares medidas por TEM e DRX sugere que as nanofitas possuem menos água entre suas lamelas do que os nanotubos, a diminuição na quantidade dessa água devido ao processo de protonação não altera significativamente a distância interlamelar a ponto de ser percebida nas medidas de DRX.

Outra diferença interessante sobre o efeito da protonação nos difratogramas dos nanotubos e nanofitas é a razão entre a intensidade do pico referente à distância interlamelar com o restante do difratograma. Enquanto os nanotubos com baixo teor de sódio possuem o pico referente aos planos (0 0 1) com uma intensidade da mesma ordem de grandeza do restante do espectro, o difratograma da amostra NF1 apresenta o mesmo pico muito mais

intenso do que o restante do padrão de difração. Podemos compreender esse comportamento considerando que são dois fatores que influenciam na intensidade deste pico: a presença de sódio (pico com alta intensidade) ou hidrogênio (pico com baixa intensidade) e o número de lamelas, ou seja, número de planos espalhadores. Enquanto a amostra NT1 apresenta os dois fatores que tendem a gerar picos menos intensos, pequeno número de lamelas com média de três por tubo, e átomos de hidrogênio ocupando o espaço entre as paredes. Por outro lado, a amostra NF1, apesar da presença de átomos de hidrogênio, possui um número de lamelas muito superior ao encontrado nos tubos, logo é de se esperar que o pico referente aos planos (0 0 1) sejam mais intensos para as nanofitas.

5.3 Propriedades Vibracionais

A Figura 5.16 apresenta os espectros Raman das amostras NT11, 4NT11, NT11Agt e NF11, no intervalo de 100-1000 cm^{-1} para três regiões diferentes de cada amostra. Analisando os espectros, nota-se que estes são extremamente parecidos para qualquer uma das três regiões, sugerindo uma boa homogeneidade das amostras.

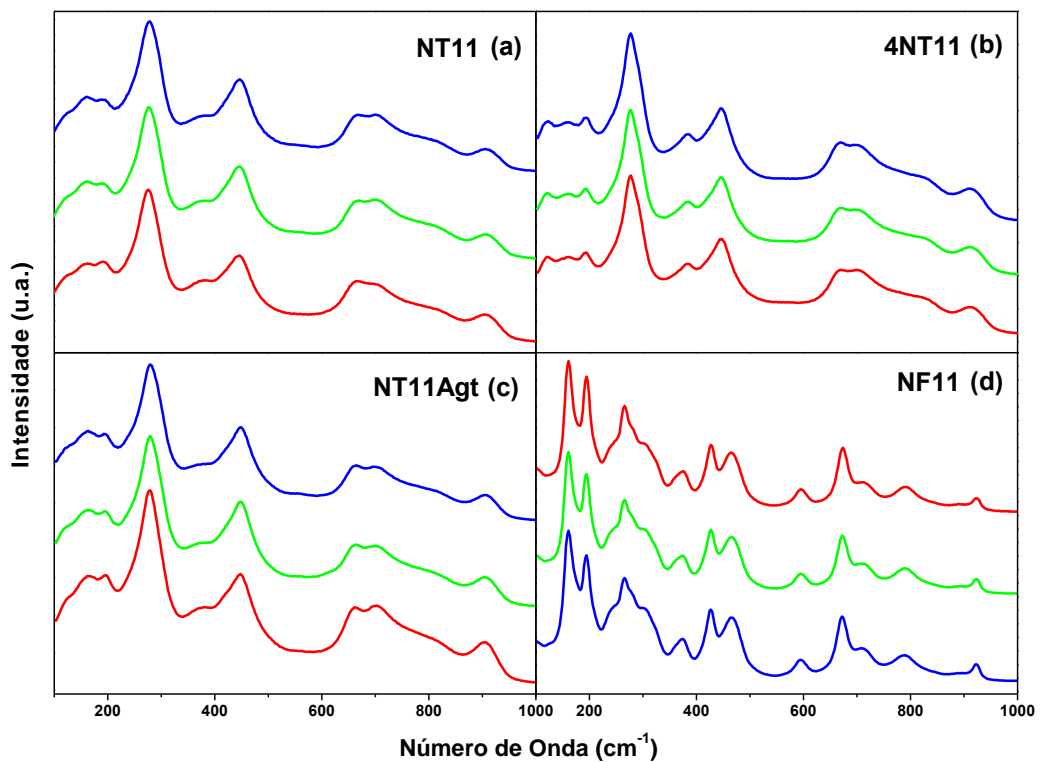


Figura 5.16: Espectros Raman das amostras (a) NT11 , (b) 4NT11 , (c) NT11Agt e (d) NF11 em três regiões distintas das amostras.

Podemos observar que as amostras de nanotubos, NT11, NT11Agt e 4NT11, possuem espectros bastante similares, porém a amostra 4NT11 possui bandas mais finas, sugerindo que o tempo de síntese provocou uma melhora na cristalinidade dos nanotubos. No caso da amostra NT11Agt, o fato de possuir um maior número de camadas não influenciou nas características dos espectros Raman.

Os espectros Raman das amostras NT11, NF11 e TTNa no intervalo de 100-1000 cm^{-1} são apresentados na Figura 5.17, que são similares aos encontrados na literatura [30, 35, 48, 52, 73].

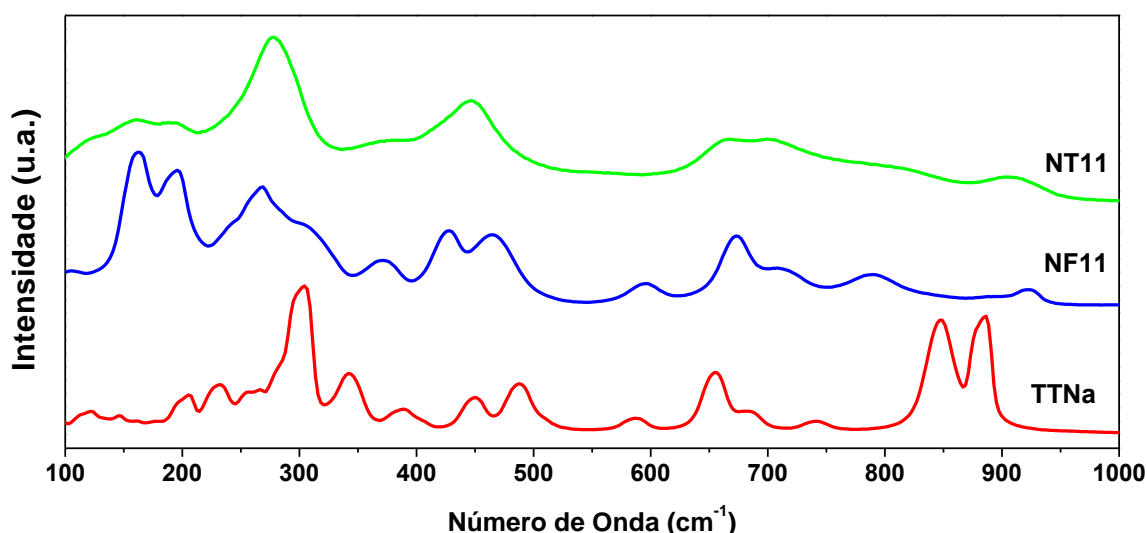


Figura 5.17: Espectros Raman das amostras NT11, NF11 e TTNa.

Para uma melhor análise dos resultados Raman, os espectros foram ajustados utilizando o programa *PeakFit*. O trititanato de sódio pertence ao grupo de espaço $P2_1/m$ (C_{2h}^2) com $Z=2$. Por teoria de grupos, este material apresenta 69 modos ópticos, sendo 36 ativos em Raman. Um ajuste do espectro da amostra TTNa com linhas Lorentzianas revelou os 36 modos Raman previstos. Os espectros das amostras NT11 e NF11 foram ajustados utilizando linhas Gaussianas, sugerindo uma menor cristalinidade das amostras. Enquanto a amostra NT11 foi fitada com doze modos, a amostra NF11 foi ajustada com dezenove. O posicionamento dos modos Raman das amostras TTNa, NT11 e NF11 são apresentados na Tabela 5.4. Os ajustes feitos para as amostras NF11 e NT11 podem ser vistos nas Figuras 5.18 e 5.23b.

Tabela 5.4: Modos Raman observados nas amostras TTNa, NT11 e NF11.

Amostra	TTNa	NT11	NF11
	104,61	-	-
	120,06	122,74	-
	123,86	-	-
	144,53	-	-
	149,85	-	-
	157,74	157,46	161,24
	171,31	-	-
	183,39	-	178,05
	196,49	196,49	193,90
	204,41	-	209,33
	231,09	234,92	247,51
	263,67	-	264,21
	270,17	-	-
	280,87	278,67	276,66
	288,98	-	-
	306,02	-	304,85
	329,47	-	-
	341,50	-	-
	350,10	-	-
	366,01	374,61	372,65
	389,90	-	-
	404,32	-	425,25
	452,69	446,67	-
	463,54	-	466,03
	491,60	-	-
	509,06	-	-
	529,74	-	-
	552,68	-	-
	591,63	-	595,63
	659,85	666,39	648,90
	686,36	-	672,32
	721,31	709,16	708,14
	746,57	746,43	
	761,46	-	789,25
	851,44	812,63	840,63
	888,62	-	894,64
		908,84	923,43

Posicionamento
dos modos Raman
(cm⁻¹)

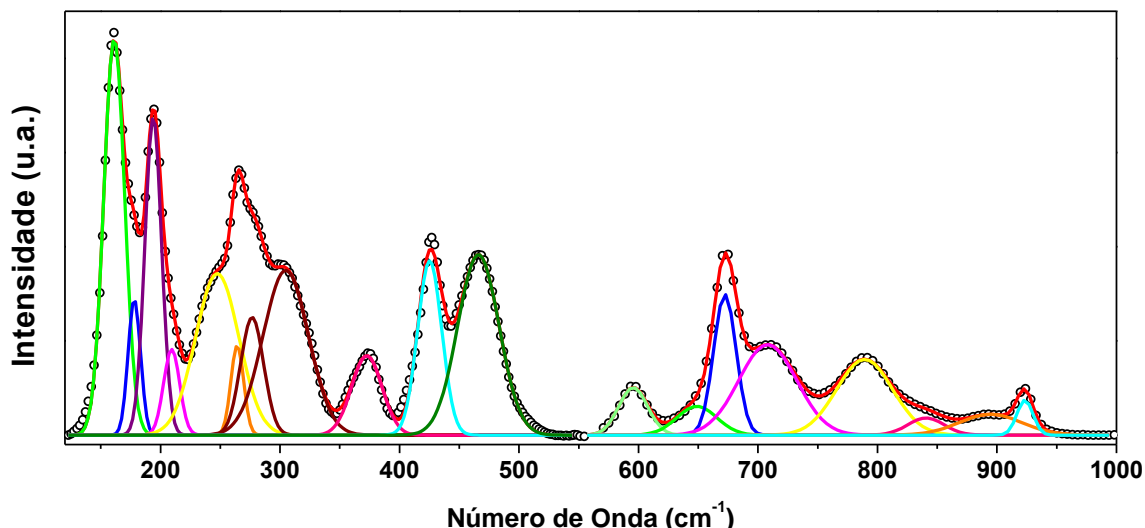


Figura 5.18: Ajuste do espectro Raman da amostras NF11.

O espectro Raman da amostra NF11 apresenta bandas mais resolvidas e em maior número do que o espectro da amostra NT11, porém, eles se assemelham bastante no que diz respeito às regiões em que estas são encontradas. A melhor definição das bandas no espectro Raman das nanofitas deve ser devido à sua melhor cristalinidade. Ao contrário da amostra NT11, a amostra NF11 apresenta duas bandas bastante intensas a 160 e 193 cm^{-1} e uma nova banda a aproximadamente a 595 cm^{-1} . Outra diferença notável entre os espectros destas duas amostras é a presença de mais bandas nas regiões a aproximadamente 275 e 445 cm^{-1} na amostra NF11.

Como pode ser observado nas Figuras 2.30 e 5.19, o $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ é formado por três octaedros TiO_6 distorcidos de formas diferentes, sendo que as ligações entre os átomos Ti-O fora do plano equatorial não são perpendiculares ao mesmo. As distâncias entre os átomos de titânio e oxigênio nestas ligações assumem os valores $1,96$, $1,97$ e $1,98\text{ \AA}$, muito próximo do valor encontrado, $1,98\text{ \AA}$, para o rutilo. Um fato bastante interessante é que o dióxido de titânio na fase rutilo apresenta um modo Raman com simetria E_g a aproximadamente 447 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 2.3c, valor muito próximo dos modos encontrados $446\text{-}453\text{ cm}^{-1}$ para as amostras NTx. Quando se possui um maior número de lamelas e uma menor distância entre elas, como ocorre nas amostras NFx, a interação entre as lamelas adjacentes é mais intensa, o que pode provocar mudanças nas distâncias e ângulos entre as ligações Ti-O, provocando a quebra de algumas degenerescências, como por exemplo, do modo E_g do rutilo. Este raciocínio pode explicar o desdobramento das bandas a aproximadamente 275 e 445 cm^{-1} nos espectros Raman das nanofitas. Uma variação hipotética das distâncias entre os átomos de titânio e oxigênio e dos

ângulos das ligações O-Ti-O provocada pela aproximação de lamelas adjacentes é apresentada na Figura 5.20.

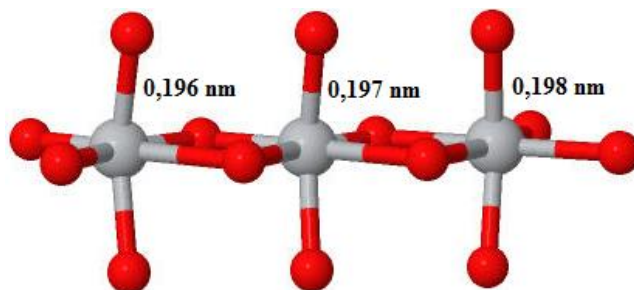


Figura 5.19: Representação dos três octaedros TiO_6 que compõem o $NaTi_3O_6(OH) \cdot 2(H_2O)$. Pela ilustração é possível perceber que eles são distorcidos de formas diferentes e que a distâncias entre os átomos Ti-O também assumem valores distintos. A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 261589) [53] utilizando o programa Jmol [7].

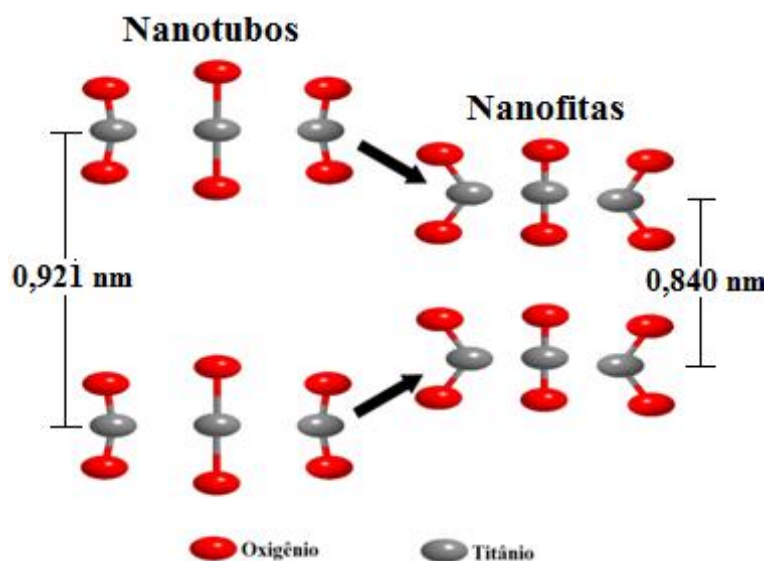


Figura 5.20: Mudanças hipotéticas nas distâncias entre os átomos de titânio e oxigênio e nos ângulos das ligações O-Ti-O provocadas pela diminuição da distância interlamelar. As distâncias representadas estão fora de escala.

Os espectros Raman das amostras NT_x são apresentados na Figura 5.21. Através da análise dos mesmos, é possível perceber que o processo de troca protônica sódio-hidrogênio não provocou o aparecimento de nenhum modo Raman adicional, sugerindo, assim como foi observado pelas medidas de DRX, que este processo não provocou grandes mudanças estruturais nos nanotubos. A principal diferença entre os espectros é aumento entre a razão

nas intensidades das bandas situadas a aproximadamente 190 e 275 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 5.22. A relação entre estas intensidades pode ser usada como um parâmetro para determinar da quantidade de sódio nos nanotubos de titanato.

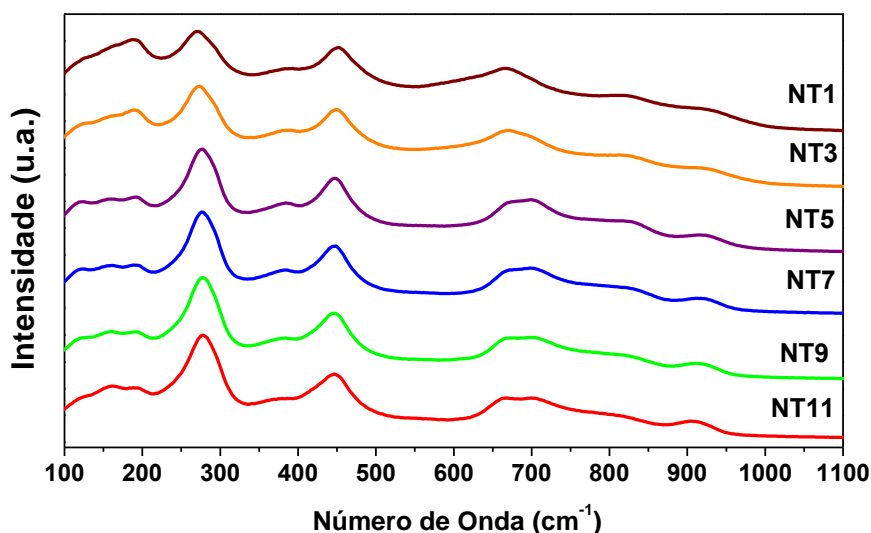


Figura 5.21: Espectros Raman das amostras NTx.

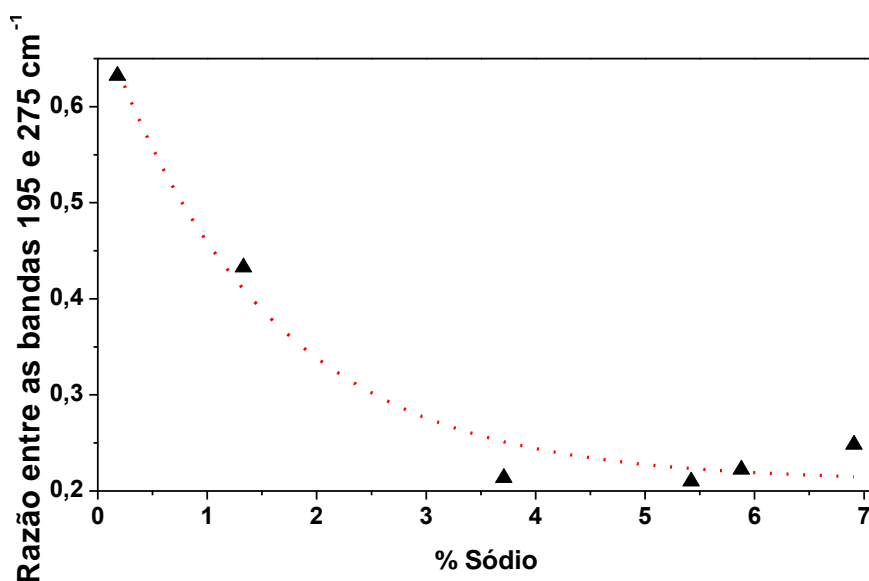


Figura 5.22: Razão entre as intensidades das bandas a 195 e 275 cm^{-1} em função do teor de sódio. A linha pontilhada serve de guia para os olhos.

Viana *et al.* [48] atribuíram os modos Raman observados a aproximadamente 155 e 190 cm^{-1} à vibrações das ligações Na-O-Ti. Como pode ser notado pelos espectros mostrados na Figura 5.21 e pelos ajustes presentes na Figura 5.23, a intensidade destas duas bandas aumenta à medida que o teor de sódio diminui, assumindo valores máximos para apenas

0,18% de sódio. Dessa forma, nossos resultados não estão de acordo com a proposta de Viana *et al.* [48].

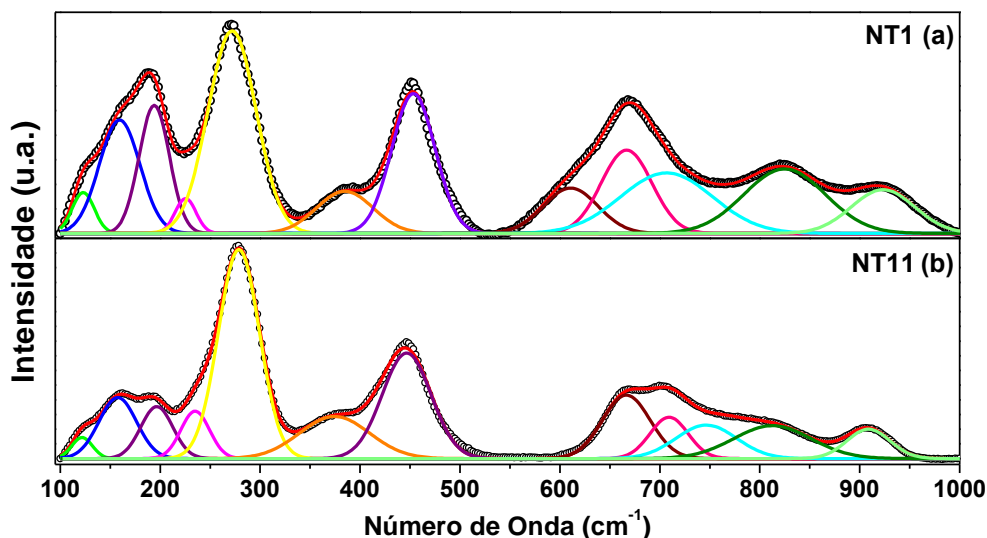


Figura 5.23: Ajuste dos espectros Raman das amostras (a) NT1 e (b) NT11. Os círculos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes com linhas Gaussianas.

Como a troca sódio-hidrogênio não provocou nenhuma grande mudança nos espectros Raman, é bem provável que os modos Raman observados nas amostras NT x , exceto o modo a aproximadamente 910 cm^{-1} , atribuído a vibrações das ligações Ti-O terminais não compartilhadas [4, 45, 48, 51], nas amostras NT x estejam relacionados apenas com vibrações das ligações Ti-O dos octaedros TiO_6 [28]. Porém, como pode ser observado na Figura 5.24, o deslocamento de algumas bandas mostra que a energia destes modos é influenciada pela protonação. Este deslocamento pode ser explicado pela diminuição da distância interlamelar provocada pela troca protônica sódio-hidrogênio, confirmada pelas medidas de difração de raios X, e também pelo fato dos átomos de sódio e hidrogênio vizinhos aos octaedros influenciarem na energia dos modos de vibração dos mesmos. Acreditamos que os dois casos devem provocar alterações nas distâncias e ângulos entre os átomos de titânio e oxigênio no octaedro TiO_6 .

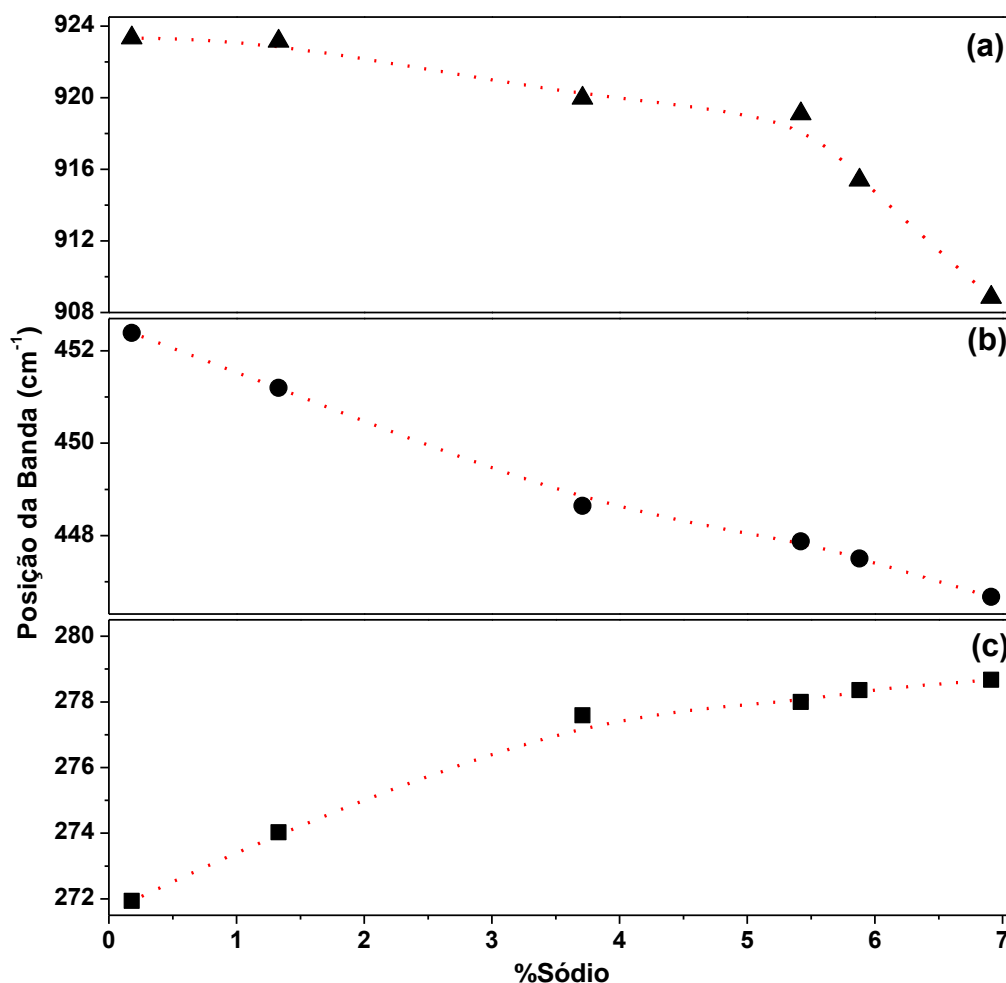


Figura 5.24: Posição das bandas a aproximadamente (a) 910, (b) 450 e (c) 275 cm^{-1} em função da porcentagem de sódio. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

A Figura 5.25 apresenta os espectros Raman das amostras NF x . Por possuir duas bandas bastante intensas entre 140 e 215 cm^{-1} não é possível ver claramente, como é observado para as amostras NT x , o aumento da razão entre as bandas situadas a aproximadamente 195 e 275 cm^{-1} , porém, analisando os espectros pode-se ver claramente o aumento na intensidade de uma banda a aproximadamente 170 cm^{-1} . Fazendo analogia com as amostras NT x , é de esperar que, apesar da diferença na posição, assim como de toda região inicial do espectro, que esta banda a 170 cm^{-1} tenha a mesma origem da banda observada a aproximadamente 195 cm^{-1} nas amostras NT x .

Diferentemente do ocorrido com os nanotubos, o processo de troca protônica provocou o desaparecimento de uma banda localizada a aproximadamente 300 cm^{-1} nas amostras de nanofitas com maior teor de sódio e o aparecimento de duas bandas pouco intensas aproximadamente a 110 e 523 cm^{-1} nas amostras com menor teor de sódio, marcadas

pelas setas na Figura 5.25. Esse comportamento sugere uma transição de fase nas nanofitas provocada pela troca protônica por volta do pH7, como foi observado também pelas medidas de DRX. Como não sofreram grandes mudanças nos espectros Raman, acreditamos que essa transição de fase não produziu mudanças na simetria das nanofitas.

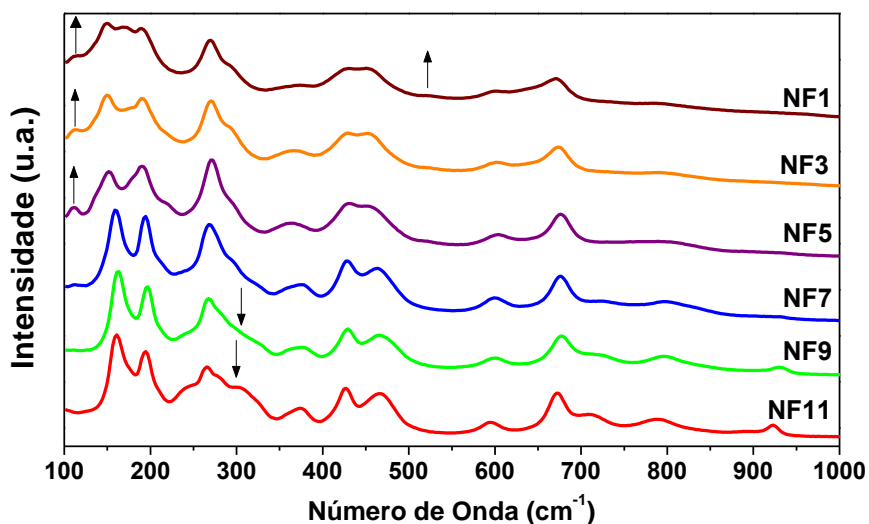


Figura 5.25: Espectros Raman das amostras NF_x.

A banda situada por volta de 910 cm^{-1} nas amostras NT_x é observada a 923 cm^{-1} na amostra NF11. Como este modo de vibração é referente às ligações Ti-O terminais, é de se esperar que a diminuição na distância interlamelar comprima essas ligações superficiais e, pensando que o potencial entre os átomos desta ligação é do tipo oscilador harmônico, que essa compressão aumente a constante de mola, logo, aumente a energia da vibração. Apesar de não ser perceptível na Figura 5.25, através do ajuste com curvas Gaussianas, é possível ver que este pico também está presente nas amostras de nanofitas com menor quantidade de sódio, apesar disso, esse efeito precisa ser melhor analisado. Outro ponto interessante sobre este modo Raman é que ele é mais pronunciado nas amostras NT, indicando que existem mais ligações terminais nos nanotubos do que nas nanofitas, o que é de esperar, uma vez que os nanotubos possuem maior área superficial.

Através da análise dos espectros Raman, foi possível concluir que:

- ✓ As amostras possuem boa homogeneidade.
- ✓ A amostra 4NT11 apresentou bandas Raman mais finas, sugerindo que o maior tempo de síntese provocou uma melhora na cristalinidade dos nanotubos.

- ✓ O espectro Raman da amostra de nanofitas apresenta mais bandas Raman do que as amostras de nanotubos. Esta diferença pode ser devido a uma melhor cristalinidade ou à quebra de alguma degenerescência, provocada pela menor distância interlamelar das nanofitas.
- ✓ A troca protônica não provocou o aparecimento de nenhum modo Raman adicional nos espectros dos nanotubos. A principal diferença entre os espectros é aumento entre a razão nas intensidades das bandas situadas a aproximadamente 190 e 275 cm^{-1} , esta que pode ser utilizada como um parâmetro para determinar o teor de sódio no material.
- ✓ A troca sódio-hidrogênio alterou a energia de alguns modos Raman dos nanotubos. Em especial, a banda com número de onda acima de 900 cm^{-1} , referente às vibrações das ligações Ti-O terminais, desloca-se para valores de maior energia. Comportamento explicado pela diminuição da distância interlamelar provocada pela diminuição na quantidade de sódio no material.
- ✓ O processo de troca sódio-hidrogênio produziu no espectro Raman das amostras de nanofitas um aumento na intensidade da banda situada a 170 cm^{-1} , além do aparecimento de duas bandas pouco intensas a aproximadamente 110 e 525 cm^{-1} e o desaparecimento de uma terceira situada a 300 cm^{-1} .
- ✓ O modo Raman referente às vibrações das ligações Ti-O terminais são mais energéticos nas nanofitas do que nanotubos, o que é explicado pela menor distância interlamelar das nanofitas.

6 Conclusões

No presente trabalho, sintetizamos nanoestruturas à base dióxido de titânio pelo método hidrotermal e estudamos o efeito de dois parâmetros de síntese, tempo de reação e agitação da solução, assim como o da troca protônica sódio-hidrogênio, nas propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais destes materiais.

Através de medidas de microscopia eletrônica, mostramos que as nanoestruturas sintetizadas por um dia, resultaram em nanotubos multilamelares. A agitação magnética fez com que estes nanotubos apresentassem, em média, um maior número de paredes, além de maior diâmetro interno e externo, do que as amostras produzidas estaticamente. A amostra sintetizada estaticamente durante quatro dias também resultou em nanotubos, porém, a produzida sob agitação magnética resultou em nanofitas com dimensões consideravelmente maiores do que os nanotubos. Todas as amostras apresentaram uma distância entre suas paredes de aproximadamente 0,8 nm.

Duas amostras, uma de nanotubos e outra de nanofitas, foram submetidas a um pós-tratamento em solução de ácido clorídrico para provocar a troca dos átomos de sódio por hidrogênio. A troca foi confirmada por medidas de espectroscopia de absorção atômica e não provocou nenhuma mudança morfológica nas amostras, como confirmado pelas medidas de microscopia.

Medidas de DRX mostraram que tanto os nanotubos quanto as nanofitas possuem a mesma estrutura cristalina apresentada pelo $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, pertencente sistema monoclinico com o grupo de espaço $C2/m$.

A comparação entre os valores obtidos para as distâncias interlamelares pelas técnicas MET e DRX nos levaram a concluir que os nanotubos armazenam mais águas entre suas lamelas do que as nanofitas.

Através dos padrões de DRX, observamos que a troca protônica sódio-hidrogênio provoca nos nanotubos uma diminuição na distância interlamelar, justificada pelo fato dos

nanotubos com baixo teor de sódio possuem menor quantidade água entre suas lamelas [43, 72]. Essa constatação, em conjunto com as medidas de espectroscopia de absorção atômica, nos levou a atribuir a estas estruturas a composição $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, onde x e n dependem do processo de lavagem.

O mesmo comportamento não foi observado para as nanofitas. Porém, o processo de protonação parece provocar uma transição de fase.

Medidas de espectroscopia Raman, realizadas em regiões distintas das amostras, sugeriram uma boa homogeneidade das mesmas. Os nanotubos sintetizados por quatro dias apresentam bandas Raman mais finas do que os demais nanotubos, sugerindo que o maior tempo de síntese acarretou em uma amostra com melhor cristalinidade. O espectro Raman da amostra de nanofitas apresenta bandas mais bem resolvidas e em maior número do que o espectro das amostras de nanotubos.

Nas amostras de nanotubos, a troca sódio-hidrogênio provocou um aumento entre a razão das intensidades das bandas situadas a aproximadamente 190 e 275 cm^{-1} , sugerindo que a relação entre estas intensidades pode ser usada como um parâmetro para determinar a quantidade de sódio nos nanotubos de titanato. Outra mudança nos espectros Raman provocada pela troca protônica, foi o deslocamento de algumas bandas Raman, justificado pela diminuição na distância interlamelar e pelo fato dos átomos vizinhos aos octaedros influenciarem na energia dos seus modos de vibração.

O processo de troca protônica produziu no espectro Raman das nanofitas um aumento na intensidade de uma banda situada a aproximadamente 170 cm^{-1} , além do aparecimento de duas novas bandas Raman e o desaparecimento de uma terceira, sugerindo, assim como as medidas de DRX, uma transição de fase.

Como continuação deste estudo, a fim de determinarmos com mais precisão a estrutura cristalina e composição química destas amostras, propomos determinar a razão Na/Ti e Ti/O por XPS, e aprofundarmos na atribuição dos modos Raman.

Referências Bibliográficas

- [1] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **5**, 22, 1960.
- [2] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56, 1991.
- [3] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino e K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160, 1998.
- [4] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino e K. Niihara, *Advan. Mater.* **11**, 1307, 1999.
- [5] D. M. Tobaldi, A. Tucci, A. S. Skapin e L. Esposito, *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 2481, 2010.
- [6] *FullProf: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, by J. Rodriguez-Carvajal.
- [7] *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. [http://www.jmol.org/..](http://www.jmol.org/)
- [8] S. P. S. Porto, P. A. Fleury e T. C. Damen, *Phys. Rev.* **154**, 522, 1967.
- [9] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger e E. P. Meagher, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 124, 1970.
- [10] T. Ohsaka, F. Izumi e Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321, 1978.
- [11] M. Giarola, A. Sanson, F. Monti, G. Mariotto, M. Bettinelli, A. Speghini e G. Salviulo, *Phys. Rev. B*, **81**, 174305, 2010.
- [12] I. Djerdj e A. M. Tonejc, *J. Alloy. Comp.* **413**, 159, 2006.
- [13] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers e J. M. Seakins, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 57, 1995.
- [14] D. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **87**, 876, 1952.
- [15] T. Sekiya, S. Kamei e S. Kutira, *J. Lumin.* **87-89**, 1140, 2000.

- [16] http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf.
- [17] F. D. Brandão, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2008.
- [18] U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E. L. D. Hebenstreit e W. Hebenstreit, *Surf. Rev. Lett.* **7**, 613, 2000.
- [19] W. F. Zhang, M. S. Zhang e Z. Yin, *Phys. Stat. Sol.* **179**, 319, 2000.
- [20] G. A. Prinz, *Science*, **282**, 1660, 1998.
- [21] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara e H. Koinuma, *Science*, **291**, 854, 2001.
- [22] O. V. Yakubovich e V. V. Kireev, *Kristallografiya*, **48**, 24, 2003.
- [23] K. Kataoka, J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, K.-I. Ohshima e J. Akimoto, *Chem. Mat.* **23**, 2344, 2011.
- [24] S. Anderson e A. D. Wadsley, *Acta Chem. Scand.* **15**, 663, 1962.
- [25] T. P. Feist e P. K. Davies, *J. Sol. Stat. Chem.* **101**, 275, 1992.
- [26] S. H. Byeon, S. O. Lee e H. Kim, *J. Sol. Stat. Chem.* **130**, 110, 1997.
- [27] C. C. Tsai e H. Teng, *Langmuir*, **24**, 3434, 2008.
- [28] T. Gao, H. Fjellvag e P. Norby, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9400, 2008.
- [29] P. Hoyer, *Langmuir*, **12**, 141, 1996.
- [30] D. L. Morgan, H. W. Liu, R. L. Frost e E. R. Waclawik, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 101, 2010.
- [31] Q. Deng, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, B. Ye e K. Wei, *Chem. Commun.* **31**, 3657, 2008.
- [32] S. J. Kim, Y. U. Yun, H. J. Oh, S. H. Hung, C. A. Roberts, K. Routray e I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 130, 2010.
- [33] D. Wu, Y. Chen, J. Liu, X. Zhao, A. Li e N. Ming, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112501, 2005.
- [34] L. Deng, S. Wang, D. Liu, B. Zhu, W. Huang, S. Wu e S. Zhang, *Catal. Lett.* **129**, 513,

2009.

- [35] X. Sun e Y. Li, *Chem. Eur. J.* **9**, 2229, 2003.
- [36] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun e Q. K. Xue, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 427, 2002.
- [37] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo e Z. Zhang, *Dalton Trans.* **20**, 3898, 2003.
- [38] Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya e I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17781, 2005.
- [39] D. V. Bavykin, V. N. Parmonb, A. A. Lapkina e F. C. Walshc, *J. Mater. Chem.* **14**, 3370, 2004.
- [40] R. Ma, Y. Bando e T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2115, 2004.
- [41] S. Zhang, L. -M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson e W. Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256103, 2003.
- [42] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang e L. -M. Peng, *Acta Cryst. B***58**, 587, 2002.
- [43] E. Morgado Jr, *Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2007.
- [44] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang e N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 281, 2003.
- [45] L. Qian, Z. -L. Du, S. -Y. Yang e Z. -S. Jin, *J. Mol. Struct.* **749**, 103, 2005.
- [46] G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan e L. -M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3701, 2001.
- [47] R. Yoshida, Y. Suzuki e S. Yoshikawa, *Mat. Chem. Phys.* **91**, 409, 2005.
- [48] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. S. Filho, J. M. Filho e O. L. Alves, *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 167, 2009.
- [49] E. Morgado Jr, M. A. S. d. Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim e A. S. Araujo, *Chem. Mater.* **19**, 665, 2007.

- [50] R. Ma, Y. Bando e T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 577, 2003.
- [51] R. Ma, K. Fakuda, T. Sasaki, M. Osada e Y. Bando, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6210, 2005.
- [52] T. Gao, H. Fjellvag e P. Norby, *Inorg. Chem.* **48**, 1423, 2009.
- [53] I. Andrusenko, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, D. Koll, M. Panthöfer, W. Tremel e U. Kolb, *Acta. Cryst. B*, **67**, 218, 2011.
- [54] F. Jiang, S. Zheng, L. An e H. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7188, 2012.
- [55] C.-K. Lee, K.-S. Lin, C.-F. Wu, M.-D. Lyu e C.-C. Lo, *J. Hazard. Mater.* **150**, 494, 2008.
- [56] W. Q. Han, W. Wen, Y. Ding, Z. X. Liu, M. M. Maye, L. H. Lewis, J. C. Hanson e O. Gang, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14339, 2007.
- [57] X. Ding, X. G. Xu, Q. Chen e L.-M. Peng, *Nanotechnology*, **17**, 5423, 2006.
- [58] D. Liu, T. Liu, C. Lv e W. Zeng, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **23**, 576, 2012.
- [59] M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya e I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 512, 2004.
- [60] A. Smekal, *Naturwissenschaften*, **11**, 873, 1923.
- [61] C. V. Raman e K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501, 1928.
- [62] S. P. S. Porto e D. L. Wood, *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 251, 1962.
- [63] J. Ferraro, K. Nakamoto e C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2003.
- [64] M. A. S. Oliveira, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais*, 1995.
- [65] G. B. Alcântara, *Tese de Doutorado, Universidade de Brasília*, 2011.
- [66] H. Izawa, S. Kikkawa e M. Koizumi, *J. Phys. Chem.* **86**, 5023, 1982.
- [67] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen e N. Ming, *Chem. Mater.* **18**, 547, 2006.
- [68] K. R. Zhu, Y. Yuan, M. S. Zhang, J. M. Hong, Y. Deng e Z. Yin, *Solid State Commun.*

144, 450, 2007.

- [69] K. Kiatkittipong, C. Ye, J. Scott e R. Amal, *Cryst. Growth Des.* **10**, 3618, 2010.
- [70] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler e J. V. d. Streek, *J. Appl. Cryst.* **39**, 453, 2006.
- [71] Y. Suzuki e S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.* **19**, 982, 2004.
- [72] E. Morgado Jr, M. A. S. Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo e A. S. Araújo, *Sol. Stat. Scien.* **8**, 888, 2006.
- [73] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, X. Ke, E. Waclawik, H. Zhu e R. L. Frost, *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1331, 2010.