

**Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos
Lamelares**

Fábio Lacerda Resende e Silva

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

Tese de Doutorado

**Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos
Lamelares**

Fábio Lacerda Resende e Silva

Orientadora: Prof^a. Ariete Righi

Belo Horizonte

Novembro de 2017

Resumo

Óxidos de titânio com estrutura cristalina lamelar têm se apresentado como materiais com grande potencial em importantes aplicações tecnológicas. Muitos são os estudos realizados que visam utilizá-los em diversas aplicações, tais como: fotocatalise, baterias, sensores, adsorção de poluentes, entre outras. Apesar disso, algumas propriedades físicas básicas desses materiais ainda são alvo de discussão. No presente trabalho, as propriedades vibracionais de uma série de amostras de titanatos lamelares com diferentes morfologias, estruturas e composições foram investigadas através das técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho. Os titanatos de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foram produzidos através da reação de estado sólido entre o dióxido de titânio na fase anatásio e o carbonato de sódio. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em microcristais isolados desses materiais, o que permitiu a determinação da simetria dos fônons ativos em Raman. Uma análise detalhada dos modos de vibração dessas amostras foi realizada comparando os resultados experimentais de infravermelho e Raman com cálculos obtidos por DFT. Além dessas duas amostras, nanofitas de titanato de sódio e de potássio foram também produzidas tratando hidrotermicamente o dióxido de titânio em uma solução alcalina de hidróxido de sódio e de potássio, respectivamente. Essas nanofitas foram tratadas em uma solução de ácido clorídrico para provocar a substituição dos íons de sódio e potássio por hidrogênio. A morfologia das nanofitas foi confirmada por imagens de microscopia eletrônica. Medidas de espectroscopia de absorção atômica (EAA) e EDS mostraram que as nanofitas de potássio apresentam menor capacidade de troca iônica do que as nanofitas de sódio. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato do titanato de potássio apresentar uma estrutura do tipo túnel. Obtivemos a dependência dos parâmetros de rede com a quantidade de átomos de sódio e potássio nas amostras por medidas de difração de raios X (DRX). Os eixos de zona, assim como o maior eixo de crescimento, foram determinados por difração de elétrons de área selecionada. Investigamos a influência da troca iônica nas propriedades vibracionais dessas nanofitas através de espectroscopia Raman e infravermelho.

Nanotubos de titanato com nanopartículas de ferrita de cobalto atachadas em suas superfícies foram produzidos. Esses nanotubos decorados foram produzidos em duas etapas: primeiramente as nanopartículas foram sintetizadas por coprecipitação química e depois incorporadas na síntese hidrotérmico dos nanotubos de titanato de sódio. Essa amostra apresentou um resultado promissor na adsorção do corante *Basic Green 1* (BG1), também conhecido como verde brilhante, sendo promissora para a utilização em remediação ambiental.

Abstract

Titanium oxides with lamellar structure have been shown to be important materials for technological applications. There are many papers concerning in the use of these materials in photocatalysis, batteries, sensors, dye adsorption and, others. Despite these advanced studies in applications, some fundamental physical properties of layered titanates are still under debate. In this work, the vibrational properties of layered titanates with different morphologies, crystalline structures and compositions were performed by Raman and infrared spectroscopy techniques. The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bulk samples were produced by solid-state reaction of titanium dioxide and sodium carbonate. Polarized Raman spectroscopy measurements were performed in isolated microcrystals, which allowed the assignment of the phonons symmetry. A detailed analysis of the vibrational modes of these samples was performed by comparing the experimental Raman and infrared (IR) results with first-principles calculations within the framework of density functional theory. Besides these two samples, sodium and potassium nanoribbons were produced by hydrothermal treatment from titanium dioxide in an alkaline solution of sodium hydroxide and potassium hydroxide, respectively. These nanoribbons were treated in a hydrochloric acid solution to promote the sodium and potassium proton exchange. The morphology of the nanoribbons was investigated by electron microscopy images. Measurements of atomic absorption (AAS) and energy dispersive (EDS) spectroscopies revealed that the potassium nanoribbons have a less ion exchange capacity than the sodium nanoribbons. This behavior can be related with the tunnel-like structure of potassium nanoribbons. The dependence between the lattice parameters and sodium/potassium quantities were obtained by X ray diffraction (XRD) data analysis. The zone axis and crystal growth direction were determined by selected area electron diffraction (SAED). The influence of the ion exchange in the vibrational properties of these samples was investigated by Raman and infrared spectroscopy techniques.

Titanate nanotubes decorated with cobalt ferrite nanoparticles have been prepared by a two-step synthesis process. Firstly, nanoparticles of CoFe_2O_4 were prepared by the coprecipitation method and added to a NaOH aqueous solution with titanium dioxide. In the next step, the mixture was hydrothermally treated yielding in the studied material. This sample showed good results in adsorption of Basic Green 1 dye (BG1) in aqueous solution, revealing that our sample is a very promising material for wastewater treatment.

Agradecimentos

À minha orientadora, Prof^a Ariete Righi, pela boa convivência em todos esses anos, pelos ensinamentos, paciência, profissionalismo, amizade e principalmente pelo exemplo de pessoa.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos/afilhados, por sempre estarem presente na minha caminhada e por sempre acreditarem em mim.

À Patrícia, pelo enorme carinho, apoio e pela paciência, principalmente nesse momento final de tese.

Ao Prof. Roberto Luiz Moreira, pela grande contribuição no trabalho e pelos ensinamentos sobre infravermelho e física em geral.

Ao Prof. Valder Nogueira Freire e aos membros de seu grupo pelos resultados de DFT e pela contribuição.

À Prof^a Karla Balzuweit pela grande contribuição com as medidas e resultados de microscopia eletrônica.

Ao Alexandre pelas medidas de difração de raios X

À Liliani Pacheco pelas medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Aos Professores Marcos Pimenta e Cristiano Fantini, por serem sempre prestativos no laboratório e pelos ensinamentos sobre teoria de grupos e física do estado sólido.

Aos demais membros do Laboratório de Espectroscopia Raman, pelas inúmeras ajudas e pela amizade.

Aos amigos da sala 3072, Leandra, Thiago e Alejandro. Desejo a vocês todo sucesso e felicidade do mundo.

Aos amigos de pós-graduação, em especial: Yuri, Erik, Ana Paula e Joilson.

À CAPES e CNPq pela bolsa de estudos.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Materiais à Base de Titânio.....	3
2.1	Dióxido de Titânio.....	3
2.2	Titanatos.....	5
2.3	Nanoestruturas Unidimensionais à Base de TiO ₂	10
3	Espectroscopias Vibracionais e Difração de Raios X.....	20
3.1	Espectroscopia Raman.....	25
3.2	Espectroscopia no Infravermelho.....	37
3.3	Difração de Raios X.....	41
3.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	45
4	Procedimentos Experimentais.....	47
4.1	Sínteses.....	47
4.1.1	Titanatos.....	48
4.1.2	Nanofitas de Titanato.....	48
4.1.3	Nanoestruturas de Titanato Decoradas com Ferrita de Cobalto.....	49
4.2	Técnicas Experimentais.....	51
4.2.1	Microscopia Eletrônica.....	51
4.2.2	Espectroscopia de Absorção Atômica.....	51
4.2.3	Termogravimetria.....	51
4.2.4	Espectroscopia Raman.....	51
4.2.5	Espectroscopia no Infravermelho.....	52
4.2.6	Difração de Raios X.....	52
4.2.7	Adsorção de Corante.....	52
5	Resultados e Discussões.....	54
5.1	Titanatos Volumétricos.....	54

5.1.1	Trititanato de Sódio	54
5.1.2	Hexatitanato de Sódio.....	67
5.2	Nanofitas de Titanato	79
5.2.1	Nanofitas de Titanatos de Sódio.....	79
5.2.2	Nanofitas de Titanato de Potássio	98
5.3	Titanatos Decorados com Nanopartículas de Ferrita de Cobalto.....	110
6	Conclusão	118
A	Teoria de Grupos em Titanatos Lamelares	121
A.1	Trititanato de Sódio.....	121
A.2	Hexatitanato de Sódio	123
A.3	Nanofitas de titanato de Sódio	125
B	Cálculos DFT	126
B.1	Trititanato de Sódio.....	126
B.2	Hexatitanato de Sódio	131
	Referências Bibliográficas	138

Lista de Figuras

- Figura 2.1: Célula unitária do TiO_2 nas fases (a) anatásio, (b) rutilo, (c) bruquita e seus octaedros, (d), (e) e (f), respectivamente. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis os átomos de titânio. As imagens foram geradas com base nas cartas cristalográficas ICSD-9852 [20], ICSD-167955 [40] e ICSD – 36408 [41], respectivamente. .4
- Figura 2.2: (a) Octaedro TiO_6 visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano ac. As imagens foram obtidas através da carta cristalográfica ICSD-250000 [48]...... 5
- Figura 2.3: Projeção da estrutura cristalográfica dos titanatos (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As esferas amarelas representam átomos de sódio, as roxas de potássio e as vermelhas de oxigênio. Os poliedros azuis representam os octaedros TiO_6 . As imagens foram geradas através das cartas cristalográficas ICSD-250000 [48], ICSD-426264 [47] e ICSD-23877 [50], respectivamente..... 7
- Figura 2.4: (a) Densidade parcial de estados eletrônicos para todos os átomos do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, modificada de [53], e para (b) os oxigênios mais reativos do TiO_2 na fase anatásio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, modificada de [49]...... 8
- Figura 2.5: Espectros Raman de amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtidos por Peng et al., adaptada de [55]...... 9
- Figura 2.6: Espectros Raman das amostras de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Figura adaptada de [58]. 9
- Figura 2.7: Esquema do processo de replicação utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [60]. 10
- Figura 2.8: Imagem de MET dos nanotubos produzidos por Kasuga et al. [61]. As amostras foram coletadas com o porta amostras inclinado, confirmando a forma cilíndrica das nanoestruturas. 11
- Figura 2.9: Diagrama morfológico para diferentes fases de TiO_2 usadas como precursor. Adaptado de [71]. 12
- Figura 2.10: Representação das possíveis secções transversais dos nanotubos à base de dióxido de titânio produzidos pelo método hidrotérmico. (a) Enrolamento de uma única folha formando

uma espiral e (b) encurvamento de um conjunto folhas formando uma secção transversal na forma de uma cebola cortada (b). Adaptado de Bavikyn et al. [66].	13
Figura 2.11: Esquema do modelo de formação dos nanotubos de $H_2Ti_3O_7$ proposto por Zhang et al. [67]. As esferas brancas representam átomos de hidrogênio, as pretas de oxigênio e as cinzas de sódio. (a) Uma superfície quase estequiométrica de $H_2Ti_3O_7$ em contato com muitos íons OH^- e Na^+ . (b) Vários íons H^+ são retirados pelas hidroxilas, ocorrendo a formação de moléculas de H_2O . (c) Quando a perda de hidrogênio superficial atinge um valor crítico, a energia de tensão superficial se torna maior do que a energia que mantém as folhas empilhadas, ocorrendo a esfoliação da mesma.	14
Figura 2.12: Modelo proposto por Bavykin et al. para explicar a formação dos nanotubos de titanato. Adaptado de [66].	15
Figura 2.13: (a) Difratoograma de raios X, adptado de Chen et al. [68], e de (b) elétrons, adaptado de Wang et al. [80] de nanotubos de titanato.	17
Figura 2.14: Modelo para a estrutura cristalina do titanato de sódio $NaTi_3O_6(OH) \cdot 2H_2O$ projetado no plano formado pelas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$, plano ac. A imagem foi gerada através da carta cristalográfica ISCD-261509 [87].	18
Figura 2.15: Espectros Raman dos nanotubos e nanofitas de titanato de sódio produzidos pelo método hidrotérmico para diferentes tempos de reação. Adaptado de Bellat et al. [90].	19
Figura 3.1: Relação de dispersão para um cristal diatômico linear. Os átomos possuem massa M e m . G é a constante elástica de interação entre eles.	23
Figura 3.2: Probabilidade de transição em função da frequência da perturbação.	32
Figura 3.3: Diagramas dos níveis de energia referentes aos espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.	34
Figura 3.4: Diagrama de Feynman para o espalhamento Stokes. Adaptado da referência [116]	35
Figura 3.5: Diagrama da diferença de caminho ótico entre feixes espalhados por dois átomos separados por um vetor d .	43
Figura 3.6: Reflexão de Bragg devido a dois planos adjacentes. O trajeto ABC representa a diferença de caminho ótico entre os dois feixes refletidos.	44
Figura 3.7: Diagrama vetorial da Equação (3.81).	44

Figura 4.1: Molécula do corante BG1.	53
Figura 5.1: Imagens de (a) MEV, (b) MET, (c) MET de alta resolução e (d) padrão de SAED da amostra $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	55
Figura 5.2: Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ projetada no (a) plano ac mostrando uma forma lamelar e degraus e (b) plano bc mostrando uma forma zig-zag. O losango representa a célula unitária. Essas figuras foram geradas através da carta cristalográfica ICSD-25000 [48].	56
Figura 5.3: Difratoograma de raios X do trititanato de sódio para a linha Cu- K_α . As barras representam as posições dos picos de difração obtidas a partir da carta cristalográfica ICSD-250000 [48]. O símbolo * significa dois picos de difração correspondentes à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [50].	57
Figura 5.4: (a) Espectro Raman experimental (círculos) e ajustado (linha vermelha) do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As curvas Lorentzianas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA e a energia de corte de.....	58
Figura 5.5: Espectros Raman polarizados e não polarizado de uma partícula de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As direções Y e V são as direções cristalográficas [010] e [101], respectivamente. Os asteriscos indicam os modos com baixa intensidade.	60
Figura 5.6: Diagrama dos modos normais de vibração Raman com números de onda experimentais em (a) 302, (b) 655, (c) 346, (d) 406, (e) 849 e (f) 884 cm^{-1} . Os deslocamentos dos átomos com amplitudes maiores são representados por setas.	62
Figura 5.7: (a) Espectro no infravermelho experimental (círculos) e ajustado (linha vermelha) do trititanato de sódio. As curvas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro no infravermelho simulado por DFT utilizando o funcional GGA e a energia de corte de 1000 eV.	64
Figura 5.8: Modos normais de vibração no Infravermelho com números de onda experimentais situados em (a) 302, (b) 472, (c) 852 e (d) 926 cm^{-1} . As setas representam os deslocamentos com maiores amplitudes dos átomos envolvidos na vibração.....	66
Figura 5.9: Imagens de (a) MEV, (b) MET, (c) MET de alta resolução e (d) SAED da amostra de hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	68
Figura 5.10: Célula unitária do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ no (a) plano ac e (b) plano ab. Estes desenhos foram gerados através da carta cristalográfica ICSD – 23877 [50].	69

Figura 5.11: Difratoograma de raios X do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para a linha do $\text{Cu-K}\alpha$. As barras representam as posições dos picos de difração obtidos pelo ICSD – 23877 [50].	70
Figura 5.12: (a) Espectro Raman ajustado do hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Os pontos experimentais são representados pelos círculos, as curvas Lorentzianas individuais pelas linhas pretas e a curva fitada pela linha contínua vermelha. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA-TS e a energia de corte de 600 eV.	71
Figura 5.13: Espectros Raman polarizados VV, YV e não polarizados de um microcristal de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As direções V e Y são as direções cristalográficas [001] e [210], respectivamente. Os asteriscos indicam os modos de de baixa intensidade.	73
Figura 5.14: Diagrama dos modos normais de vibração Raman com números de onda localizados em (a) 128 e (b) 871, (c) 135 e (d) 481 cm^{-1} . Os deslocamentos de maiores amplitudes dos átomos são representados pelas setas.	75
Figura 5.15: (a) Espectro infravermelho experimental (círculos abertos) e ajustado (linha vermelha) do hexatitanato de sódio. As curvas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA-TS e a energia de corte de 600 eV.	76
Figura 5.16: Desenhos dos modos normais de vibração no infravermelho com números de onda em (a) 280 e (b) 939, (c) 127 e (d) 657 cm^{-1} . Os deslocamentos dos átomos com maiores amplitudes são representados pelas setas.	78
Figura 5.17: Imagens de (a) MEV, (b) MET de alta resolução, (c) difração de elétrons de uma área selecionada da amostra Na11 e (d) microscopia ótica de uma fita isolada da amostra Na11 tratada a 110°C por 16 horas.	80
Figura 5.18: (a) Padrão de DRX da amostra (I) Na11 como preparada, (II) Na11 tratada a 110 °C por 16 horas e (III) simulada para o $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e (b) célula unitária no plano ac do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. As esferas amarelas, azuis e vermelhas representam os átomos de sódio, titânio e oxigênio, respectivamente. O padrão de DRX e a célula unitária foram construídas a partir do ICSD-261589 [87].	81
Figura 5.19: Isotérmica gravimétrica sob atmosfera de oxigênio da amostra Na11 (a) como preparada e (b) tratada a 110 °C por 16 horas.	83
Figura 5.20: Razões entre as intensidades $I_{\text{Na}}/I_{\text{Ti}}$ das linhas $\text{K}\alpha$ no EDS em função das quantidades de sódio nas amostras da série Na determinadas por EAA. Os quadrados cheios	

pretos representam as amostras da série Na e os losangos vazios vermelho e azul representam as amostras volumétricas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, respectivamente.	85
Figura 5.21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) Na1 e (b) NaK12.	86
Figura 5.22: Difratomogramas de raios X das amostras da série Na para a linha K_α do cobre nos intervalos entre (a) 7 e 14° e (b) entre 14 e 80°. Para as amostras Na6, Na3, Na1 e NaK12 o difratograma foi ampliado 3 vezes na figura (b).	87
Figura 5.23: Representação dos planos cristalográficos (a) (112) e (b) (961) na célula unitária do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ obtida segundo Andrusenko et al. [44].....	88
Figura 5.24: Espectros Raman da amostra Na11 como produzida (linha verde) e tratada a 110 °C (linha azul).....	89
Figura 5.25: Espectro Raman da amostra Na11-110°C nas polarizações (a) VV, (b) HV e (c) não polarizada. Os dados experimentais são representados pelos círculos, o ajuste pela curva vermelha e as curvas individuais pelas pretas.	90
Figura 5.26: Espectros Raman das amostras da série Na.	94
Figura 5.27: Posição dos modos Raman em função da quantidade de sódio nas amostras da série Na. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.	95
Figura 5.28: Posição dos modos Raman acima de 550 cm^{-1} em função da quantidade de sódio nas amostras da série Na. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.	96
Figura 5.29: Representação dos modos vibracionais ativos em Raman com número de onda situados em (a) 710 e (b) 920 cm^{-1}	97
Figura 5.30: Espectros Infravermelho das amostras da série Na.....	98
Figura 5.31: Imagens MET da amostra K12.	99
Figura 5.32: Padrão de DRX da amostra K12 para a linha K_α do cobre (a) experimental, (b) simulado para o $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ volumétrico e (c) simulado considerando efeitos de alargamento. Os padrões (b) e (c) foram obtidos a partir do ICSD-69878 [43].....	100
Figura 5.33: Espectro Raman da amostra K12. Os dados experimentais são representados pelos círculos, o ajuste pela curva vermelha e as curvas individuais pelas pretas.....	101

Figura 5.34: Célula unitária do $K_2Ti_8O_{17}$ no plano ac. O esquema foi gerado através da carta cristalográfica ICSD-69878 [43]. Os átomos estão numerados de acordo com a mesma carta.	102
Figura 5.35: Padrão de DRX das amostras da série K para a linha $K\alpha$ do cobre.	105
Figura 5.36: Espectros no infravermelho (a) distante e (b) médio das amostras da série K. .	106
Figura 5.37: Espectro no infravermelho da amostra K12 na região $(1400-3800) \text{ cm}^{-1}$	107
Figura 5.38: Espectros Raman das amostras da série K.	108
Figura 5.39: Posição dos picos Raman localizados em aproximadamente (a) 204 (b) 280 e (b) 660 cm^{-1} em função da concentração de potássio. Os círculos são referentes às amostras da serie K e o quadrado referente à amostra KNa12. As linhas vermelhas são curvas ajustadas.	109
Figura 5.40: Refinamento de Le Bail da amostra FeCo obtida com a linha Cu- $K\alpha$	111
Figura 5.41: Padrão de DRX da amostra NTFeCo (curva preta), padrão simulado pelo método Le-Bail considerando as fases $CoFe_2O_4$ e $NaTi_3O_6(OH)\cdot 2(H_2O)$ (curva azul) e padrões de DRX simulados dessas duas fases: barras vermelhas ICSD-184063 [146] e verdes ICSD-261589 [87], respectivamente.	112
<i>Figura 5.42: Imagens MET da amostra NT.</i>	113
Figura 5.43: Imagens MET da amostra NTFeCo.	114
Figura 5.44: Fotos do (a) corante BG1 puro, (b) misturado com a amostra NTFeCo após 30 minutos e (c) após 10 minutos de separação magnética.....	115
Figura 5.45: (a) Espectro e absorção UV-Vis, (b) concentração de corante e (c) capacidade de adsorção em função do tempo.	116

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Reagentes utilizados no presente trabalho.....	47
Tabela 4.2: Resumo das amostras produzidas no presente trabalho.....	50
Tabela 5.1: Números de onda experimental e teórico, as representações irredutíveis e suas respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman do trititanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.....	59
Tabela 5.2: Comparação modos com simetria Bg com maiores intensidades do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com outros titanatos lamelares. O símbolo * significa que os valores do número de onda foram estimados nos espectros da referência [78].	63
Tabela 5.3: Números de onda experimental e teórico, as suas respectivas representações irredutíveis e atribuições dos modos normais de vibração no infravermelho do trititanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.	65
Tabela 5.4: Números de onda experimental e teórico, representações irredutíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman do hexatitanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.	72
Tabela 5.5: Números de onda experimental e teórico, as respectivas representações irredutíveis e atribuições dos modos normais de vibração no infravermelho do hexatitanato de sódio. As larguras totais a meia altura (FWHM) das curvas individuais são também listadas.	77
Tabela 5.6: Quantidades de sódio e de potássio obtido por EAA das amostras da série Na. A razão entre as intensidades do sinal de EDS, Na/Ti e K/Ti também são apresentadas.	84
Tabela 5.7: Parâmetros de rede \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} e ângulo β das amostras da série Na.	88
Tabela 5.8: Número de onda, simetria e atribuições dos modos Raman da amostra Na11 tratada a 110 °C.	91
Tabela 5.9: Números de onda e atribuições dos modos Raman da amostra K12 e do $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ volumétrico apresentados por Bamberger et al. [58].....	103
Tabela 5.10: Concentração de sódio e potássio, composição química e distância referente ao plano (200) para a série K de nanofitas de titanato de potássio.	104

Tabela 5.11: Parâmetros de rede \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} e β das amostras da série K.....	105
Tabela A.1: Tabela de caracteres do grupo de espaço monoclinico $C2h2$ ($P21/m$).....	122
Tabela A.2: Tabela de caracteres do grupo de ponto $C2h3$ ($C2/m$).....	123
Tabela B.1: Parâmetros de rede experimental e teóricos obtidos por diferentes configurações dos cálculos DFT.....	126

Lista de Abreviaturas

DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	<i>Infrared</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDOS	<i>Partial Density of States</i>
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i>
TG	Termogravimetria
TS	Tkatchenko and Scheffler
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
wt %	<i>Weight Percent</i>

1 Introdução

O titânio é responsável por 0,63 % da massa terrestre sendo nono elemento mais abundante na terra [1]. Dentre os minerais que possuem titânio em suas composições, o TiO_2 é sem sombra de dúvidas o mais importante, sendo que sua principal utilização é como pigmento branco. Segundo a *United States Geological Survey* (USGS), em 2016 foram produzidos mais 7 milhões de toneladas de dióxido de titânio para essa finalidade [2]. Além de serem utilizados como pigmento, o TiO_2 apresenta propriedades físicas que o tornam um material adequado para uma série de aplicações, como em películas antirrefletoras, fotocatalise, células solares, componentes eletrônicos, entre outros.

Os óxidos de titânio com estrutura lamelar e composição $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, onde M é principalmente hidrogênio, lítio, sódio e potássio, também tem se mostrado promissores para serem utilizados em baterias recarregáveis [3, 4], fotocatalise [5, 6], sensores de gás [7-9], entre outras aplicações tecnológicas. Eles também podem ser sintetizados por diversas rotas de síntese, resultando em diferentes morfologias, tais como: microcristais, nanofitas e nanotubos. Em especial, os titanatos com dimensões nanométricas na forma de fitas e tubos podem ser facilmente produzidos pelo método hidrotérmico. Além das aplicações acima citadas, esses nanomateriais têm apresentado bons resultados em remediação ambiental para a captura de íons radioativos [10, 11] e uma infinidade de corantes [12-14].

Apesar dos inúmeros estudos focados nas aplicações tecnológicas dos titanatos lamelares, algumas propriedades físicas básicas desses materiais ainda são alvo de debate. Nesse contexto, as técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho têm se mostrado sensíveis às transições de fase [15] e mudanças estruturais devido à presença de diferentes íons metálicos em titanatos lamelares [16, 17], se mostrando técnicas apropriadas para o estudo desses materiais. Devido às suas estruturas cristalinas complexas, existe uma carência de estudos detalhados acerca das propriedades vibracionais desses materiais. O presente trabalho tem como interesse principal trazer novas contribuições para o entendimento das propriedades vibracionais desses titanatos, tanto em suas formas volumétricas quanto nanométricas.

Visando atingir tais objetivos, duas amostras volumétricas de titanatos de sódio foram sintetizadas pela reação de estado sólido entre policristais de TiO_2 na fase anatásio e carbonato de sódio. Além dessas amostras, nanofitas de titanato de sódio e potássio foram produzidas pelo método hidrotérmico. Essas nanofitas passaram por processos de lavagem em solução ácida e alcalina para produzir nanofitas com diferentes concentrações de sódio, potássio e hidrogênio.

A fim de investigar as propriedades vibracionais desses materiais, utilizamos as técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho conjuntamente com cálculos de DFT. A morfologia e parâmetros cristalinos desses materiais foram estudados por outras técnicas auxiliares, como difração de raios X e microscopia eletrônica. Uma amostra de nanotubos de titanato decorados com nanopartículas de ferita de cobalto também foi produzida através da adição de nanopartículas de ferrita de cobalto na síntese hidrotérmica. Esse material apresentou bons resultados na adsorção do corante verde brilhante, se mostrando um material interessante por possuir a capacidade de adsorção dos nanotubos de titanato e as propriedades magnéticas das ferritas de cobalto.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o dióxido de titânio, os titanatos lamelares e as nanoestruturas unidimensionais à base de dióxido de titânio. Primeiramente, os três principais polimorfos do dióxido de titânio, anatásio, rutilo e bruquita, são apresentados de forma breve. Em seguida, discutimos sobre algumas aplicações e propriedades físicas dos titanatos lamelares monoclinicos com composição $M_2Ti_nO_{2n+1}$, dando uma ênfase especial às propriedades estruturais e vibracionais desses materiais. Na última seção desse capítulo, apresentamos um breve resumo sobre a síntese de nanoestruturas unidimensionais produzidas a partir do dióxido de titânio, a influência dos parâmetros de síntese na formação desses materiais, os mecanismos que explicam a formação de nanotubos e nanofitas de titanato, além de suas propriedades estruturais e vibracionais. Também apresentamos alguns trabalhos que produziram nanotitanatos unidimensionais decorados com nanopartículas magnéticas e o interesse em utilizar esses materiais em remediação ambiental.

No terceiro capítulo apresentamos os conceitos teóricos acerca das principais técnicas de investigação utilizadas no trabalho. O capítulo 4 descreve as rotas de síntese empregadas na produção de nossas amostras além dos detalhes dos equipamentos e configurações das técnicas experimentais utilizadas. Nossos resultados são apresentados no capítulo 5. Inicialmente, é mostrado um estudo acerca das propriedades vibracionais dos titanatos volumétricos $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$, investigadas a partir das medidas de espectroscopia Raman e no infravermelho. Os resultados obtidos para as amostras de nanofitas de sódio e de potássio também foram apresentadas neste capítulo. Por último, o teste preliminar da aplicação dos nanotubos decorados com nanopartículas de ferrita de cobalto é apresentado. Finalmente, apresentamos as nossas conclusões no capítulo 6.

2 Materiais à Base de Titânio

2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta uma série de polimorfos, dentre eles, o anatásio, o rutilo e a bruquita são os mais estudados e podem ser encontrados na natureza. Todas as fases do TiO_2 são formadas por octaedros com um átomo de titânio central rodeado por seis átomos de oxigênio. O que diferencia uma estrutura da outra é a distorção dos octaedros e a maneira como eles estão agrupados. A célula unitária da fase anatásio é mostrada na Figura 2.1a. Ela foi gerada utilizando o *software* VESTA [18]. As demais figuras cristalográficas desse trabalho também foram geradas utilizando esse *software* e as cartas cristalográficas obtidas do banco de dados ICSD [19]. Ele apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado pertencendo ao grupo de espaço $I4_1/amd$ [20], enquanto a fase rutilo cristaliza em uma estrutura tetragonal simples, ilustrado na Figura 2.1b, do grupo de espaço $P4_2/mnm$. A bruquita apresenta um sistema cristalino ortorrômbico, conforme pode ser visto Figura 2.1c, pertencente ao grupo de espaço $Pbca$. Os octaedros do rutilo são alongados com as ligações equatoriais mais curtas, porém, não há distorções em seus ângulos, como pode ser visto na Figura 2.1e. No caso do anatásio, como pode ser observado na Figura 2.1d, além das distâncias entre as ligações Ti-O serem diferentes, o ângulo formado entre as ligações O-Ti-O é de aproximadamente 78° [20]. Os octaedros da bruquita são os mais distorcidos conforme mostrado na Figura 2.1f.

As fases anatásio e bruquita são metaestáveis, de forma que elas transitam para a fase rutilo quando aquecidas. A mudança de fase do anatásio para o rutilo é uma transição de fase de segunda ordem e foi observada em temperaturas variando entre 400 e 1200 °C [21]. Essa temperatura depende de fatores como tamanho de partículas [22], dopantes [23, 24] e mudanças na estequiometria [25]. A fase bruquita é de difícil síntese e raramente encontrada na natureza. A temperatura de fusão do rutilo é de 1840 °C [26]. Quando puro e estequiométrico, o TiO_2 apresenta alto índice de refração, aproximadamente 2,55 para o anatásio e 2,73 para o rutilo [27], propriedade física que, aliada à sua alta estabilidade química, o torna o principal pigmento branco utilizado na indústria.

Devido às suas propriedades semicondutoras, o dióxido de titânio também pode ser utilizado em fotocatalise para a produção de hidrogênio [28], degradação de corantes [29] e eliminação de bactérias [30, 31], dentre outras aplicações. Essa reação é causada pela absorção de radiação, provocando a criação de um par elétron-buraco. Os elétrons promovidos para a banda de condução são possivelmente doados, provocando a redução de elementos receptores,

enquanto os buracos podem provocar a oxidação de elementos doadores de elétrons, sendo capaz de decompor compostos químicos estáveis. Dentre os três principais polimorfos do TiO_2 , o anatásio é o que apresenta melhor atividade fotocatalítica. Isso ocorre pelo fato do anatásio ser semicondutor de *gap* indireto, o que acarreta em um tempo de vida maior do par elétron-buraco criado pela absorção da radiação. Além do mais, esses portadores de carga apresentam uma massa efetiva menor do que a apresentado pelo rutilo e bruquita, o que sugere uma maior mobilidade desse estado excitado para para a superfície do TiO_2 , região onde as reações fotocatalíticas ocorrem [32].

O fato do dióxido de titânio ser um material semicondutor com *gap* na região do ultravioleta, aproximadamente 3,05 eV para o rutilo [33] e 3,40 eV para o a fase anatásio [34], faz com que efeitos assistidos por radiação solar sejam, em muitos casos, pouco eficientes. Essa eficiência também pode estar relacionada com aspectos estruturais e morfológicos do material, como por exemplo, sua área superficial. Visando contornar esses problemas, bastante esforço tem sido empregado na produção de óxidos de titânio que possuem uma maior absorção na região visível [35-37] e maior área superficial [38, 39].

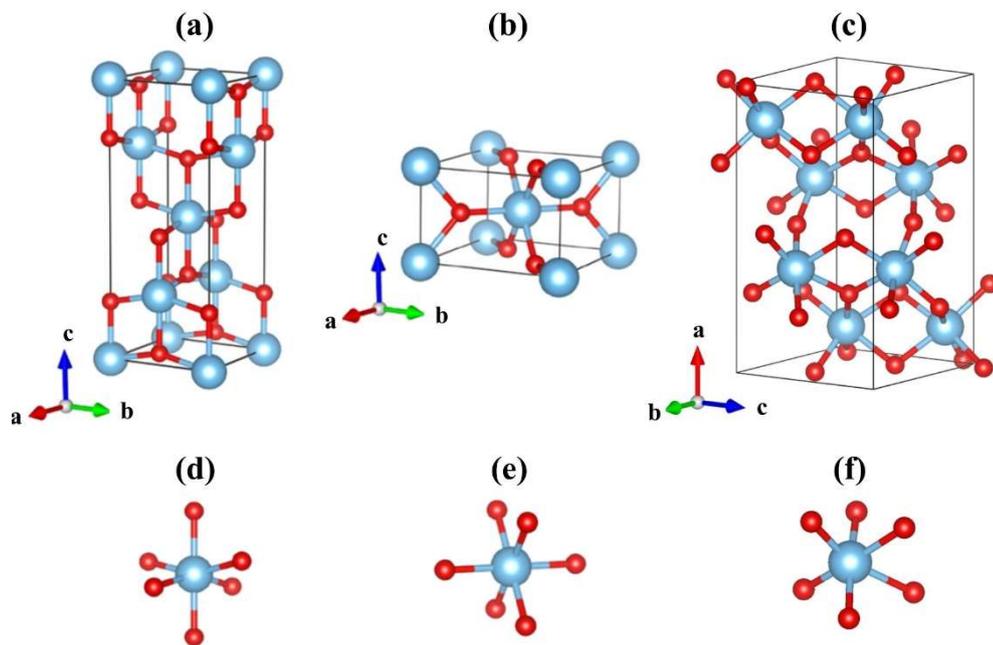


Figura 2.1: Célula unitária do TiO_2 nas fases (a) anatásio, (b) rutilo, (c) bruquita e seus octaedros, (d), (e) e (f), respectivamente. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis os átomos de titânio. As imagens foram geradas com base nas cartas cristalográficas ICSD-9852 [20], ICSD-167955 [40] e ICSD – 36408 [41], respectivamente.

2.2 Titanatos

Os titanatos formam um grande grupo de compostos inorgânicos e apresentam diferentes composições e simetrias. Eles podem apresentar por exemplo, uma estrutura do tipo perovskita como o titanato de bário BaTiO_3 [42], espinélio como o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [3], lepidocrocita, $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [43], onde \square representa uma vacância, dentre outras. Em especial, os titanatos monoclinicos com composição $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, onde M é metal alcalino e n varia entre 2 e 8, tem se mostrado materiais promissores em diversas aplicações tecnológicas, como, por exemplo, baterias recarregáveis [3] e sensores de gás [7, 8]. Esses materiais apresentam boa capacidade de troca iônica [44, 45], propriedade que os tornam adequados também para a utilização na remoção de elementos tóxicos presentes em água [46]. Assim como o dióxido de titânio, esses titanatos também são formados por octaedros TiO_6 distorcidos, como o apresentado na Figura 2.2a. Esses octaedros são agrupados de forma paralela dando origem a uma tira, conforme pode ser visualizado na Figura 2.2b. Esse agrupamento ocorre pelas arestas equatoriais, como pode ser visto Figura 2.2c. Para os titanatos com $n \leq 5$, o número de octaedros em cada tira é igual a n . Para $n > 5$, esse número é igual a $n/2$ quando n é par [47]. Para n igual a sete, existem tiras com três e quatro octaedros na célula unitária [47]. As tiras são interligadas umas às outras pelo oxigênio no vértice dos octaedros localizados em uma das extremidades, representado pelo átomo circulado de preto nos esquemas (c) e (d) da Figura 2.2, dando origem a uma estrutura na forma de degraus, que se estende ao longo da direção [100] ou [001]. Essa estrutura se repete em *zig zag* ao longo da direção [010], dando origem às lamelas.

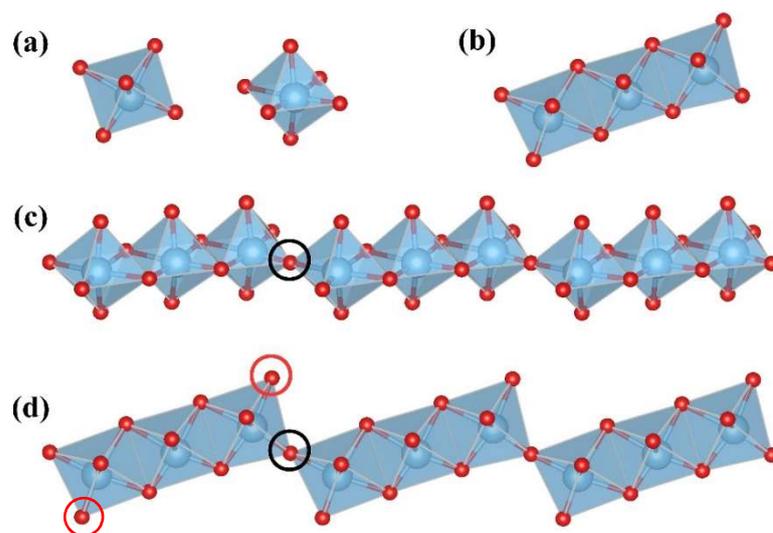


Figura 2.2: (a) Octaedro TiO_6 visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano ac . As imagens foram obtidas através da carta cristalográfica ICSD-250000 [48].

A Figura 2.3 apresenta três exemplos de titanatos lamelares: o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, o tetratitanato de potássio $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e o hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Como pode ser notado, as lamelas são empilhadas ao longo da direção [100] ou da [001] e os íons metálicos ocupam a região interlamelar. Os titanatos com $n \leq 5$, como o trititanato de sódio e o tetratitanato de potássio, apresentam uma estrutura lamelar aberta, como pode ser visto na Figura 2.3 a e b, respectivamente. Nesse caso, os oxigênios localizados nos dois vértices opostos da tira, destacados pelos círculos vermelhos na Figura 2.2d, possuem apenas um átomo de titânio como primeiro vizinho. Por possuírem uma estrutura aberta, esses materiais apresentam uma boa capacidade de troca iônica sem a perda de sua estrutura lamelar, como foi investigado por Izawa *et al.* [44]. Eles demonstraram que os derivados protônicos $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ podem ser produzidos a partir do tratamento das amostras $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ com HCl, respectivamente. Além disso, os átomos de oxigênio não coordenados podem ser hidroxilizados [43]. Para $n > 5$, como, por exemplo, o hexatitanato de sódio apresentado na Figura 2.3c, todos os átomos de oxigênio são coordenados por pelo menos dois átomos de titânio. Dessa maneira, as lamelas adjacentes são conectadas pelos oxigênios destacados em vermelho na Figura 2.2d, dando origem a uma estrutura semelhante a um túnel ao longo da direção [010], como pode ser observado pela região retangular ocupada pelos átomos de sódio na Figura 2.3c. Diferentemente do trititanato de sódio, Papp *et al.* [45] mostraram que o hexatitanato de sódio troca apenas 1% de seus átomos de sódio por hidrogênio quando tratado em ácido clorídrico. Segundo esses autores, somente os átomos de sódio superficiais e localizados em alguns canais abertos estão sujeitos a essa troca.

Como foi discutido por Wang *et al.* [49], os oxigênios com menor número de coordenação nos titanatos lamelares são mais reativos do que os com maior número de coordenação. Isso ocorre porque suas densidades parciais de estados eletrônicos (*Partial Density of States* – PDOS) dependem do ambiente no qual eles estão inseridos, de forma que os oxigênios com menor grau de coordenação apresentam as suas PDOS uma contribuição maior na região mais energética da banda de valência, enquanto os oxigênios com maior número de coordenação apresentam uma maior contribuição numa região menos energética. No caso do trititanato de sódio, por exemplo, como pode ser visto na Figura 2.4a, o oxigênio O3, situado na quina da tira de octaedros e coordenado por apenas um átomo de titânio, apresenta sua densidade parcial de estados eletrônicos situada principalmente na parte mais energética da banda de valência. Enquanto os oxigênios O5 e O7, coordenados por quatro átomos de titânio, apresentam suas respectivas PDOS distribuídas de forma mais homogênea em toda a banda de

valência. Os demais átomos do trititanato de sódio podem ser identificados pela Figura 5.6. A Figura 2.4b, apresentada por Wang *et al.* [49], mostra a PDOS apenas dos oxigênios mais reativos do TiO_2 para a fase anatásio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Como pode ser notado, esses oxigênios apresentam suas densidades parciais de estados eletrônicos com forte contribuição na região menos energética da banda de valência para o dióxido de titânio anatásio e para o hexatitanato de sódio, área demarcada em rosa. Os números de coordenação desses oxigênios são quatro e dois, respectivamente.

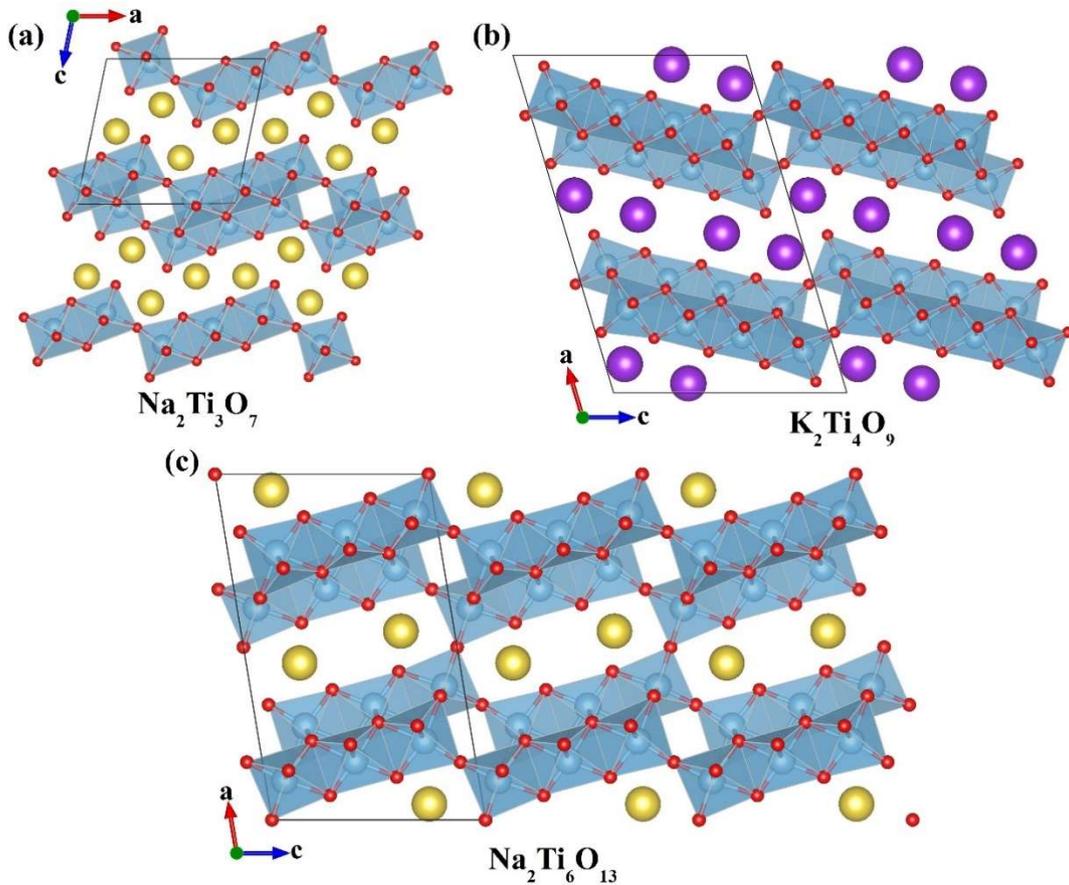


Figura 2.3: Projeção da estrutura cristalográfica dos titanatos (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ e (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As esferas amarelas representam átomos de sódio, as roxas de potássio e as vermelhas de oxigênio. Os poliedros azuis representam os octaedros TiO_6 . As imagens foram geradas através das cartas cristalográficas ICSD-250000 [48], ICSD-426264 [47] e ICSD-23877 [50], respectivamente.

Além do átomo de hidrogênio, outros elementos, tais como lítio, prata, magnésio e cobalto podem ser utilizados na troca iônica [3, 51, 52]. De forma semelhante ao método utilizado por Izawa *et al.* [44], Yang *et al.* [51] produziram várias amostras de trititanato de hidrogênio a partir de diferentes tamanhos nanométricos médios das partículas de TiO_2 .

Também trataram o trititanato de hidrogênio com uma solução de nitrato de prata. Para as amostras com maior tamanho de grão, eles observaram a existência de duas fases: titanato de prata, cuja a estequiometria não foi especificada pelos autores, e $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

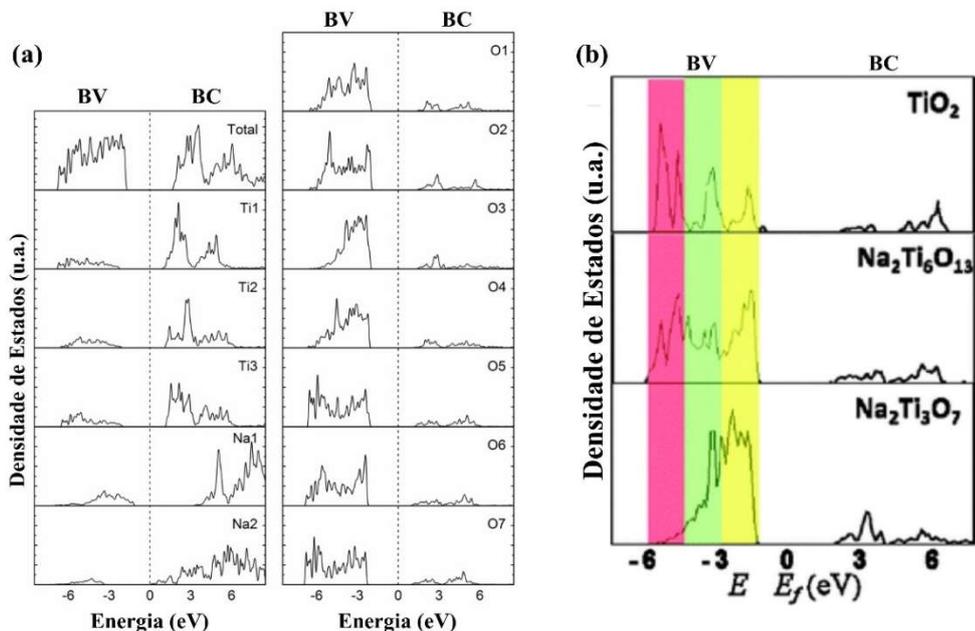


Figura 2.4: (a) Densidade parcial de estados eletrônicos para todos os átomos do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, modificada de [53], e para (b) os oxigênios mais reativos do TiO_2 na fase anatásio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, modificada de [49].

Com a potencialidade de ser utilizado como eletrodo em baterias recarregáveis, Chiba *et al.* [3] sintetizaram trititanato de lítio $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir do trititanato de sódio produzido por reação de estado sólido. Essa troca iônica do sódio pelo lítio foi realizada misturando os sais LiNO_3 e LiCl com partículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a uma temperatura de 260-280 °C. A relação Na/Li na amostra foi de aproximadamente 0,065, propondo a composição química de $\text{Li}_{1,877}\text{Na}_{0,123}\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Apesar de terem suas estruturas cristalinas bem estudadas [48, 50] e já terem apresentado bons resultados em diversas aplicações tecnológicas, algumas propriedades físicas fundamentais dos titanatos lamelares $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ainda são alvo de debate. Medidas de espectroscopia Raman e infravermelho desses materiais já foram reportados na literatura [54-57]. A título de ilustração, os espectros na Figura 2.5 foram apresentados por Peng *et al.* [55]. Devido à sua baixa simetria e grande número de átomos em sua célula primitiva, os espectros são compostos por um grande número de modos, principalmente na região de baixo

número de onda. Uma atribuição detalhada desses modos não foi reportada até o presente trabalho.

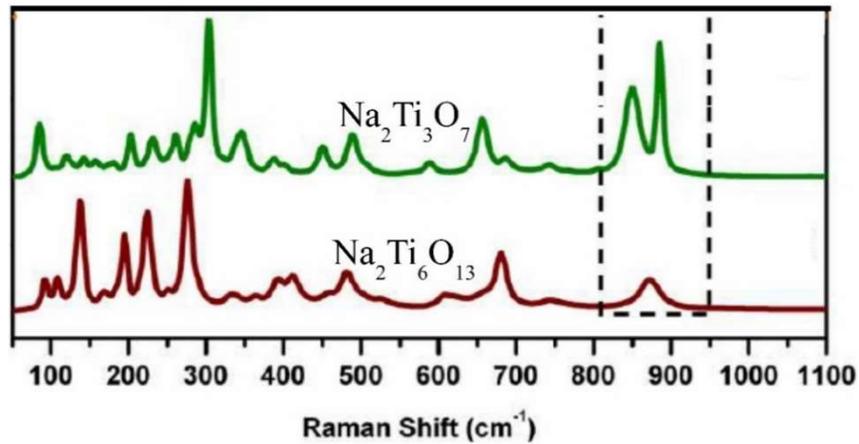


Figura 2.5: Espectros Raman de amostras de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtidos por Peng *et al.*, adaptada de [55].

Os espectros Raman do titanatos de potássio $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ foram reportados por Bamberger *et al.* [58] e são apresentados na Figura 2.6. Esses espectros são semelhantes, porém, nota-se que o espectro do $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ apresenta uma grande sobreposição de bandas abaixo de 200 cm⁻¹.

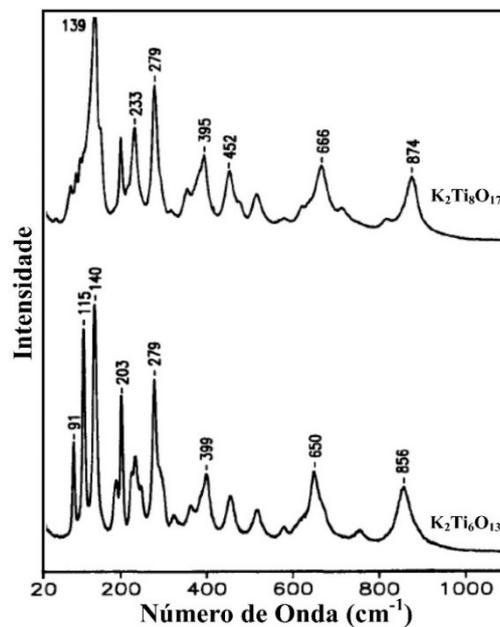


Figura 2.6: Espectros Raman das amostras de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Figura adaptada de [58].

O espectro no infravermelho do hexatitanato de potássio volumétrico foi apresentado por Shimizu *et al.* [59]. Os autores observaram os modos com número de onda em 365, 390, 465, 500, 700, 750 e 915 cm^{-1} . O espectro no infravermelho do octatitanato de potássio volumétrico não foi reportado na literatura até o momento.

2.3 Nanoestruturas Unidimensionais à Base de TiO_2

Os primeiros nanotubos à base de dióxido de titânio foram apresentados em 1996 por Hoyer [60]. O método utilizado está esquematizado na Figura 2.7. Ele consiste basicamente em preencher um molde poroso de óxido de alumínio com PMMA (polimetil-metacrilato). O molde é removido com uma solução alcalina, restando um filme com bastões do polímero orientados verticalmente, como pode ser visto no segundo passo da Figura 2.7. Em seguida, dióxido de titânio amorfo é depositado sobre o filme. O material resultante é lavado com acetona para a remoção do polímero, restando tubos de TiO_2 amorfo. Por fim, a amostra passa por um tratamento térmico a 450 $^\circ\text{C}$ por 1 hora para que ocorra a cristalização para a fase anatásio. O diâmetro interno dos nanotubos obtidos variou entre 70 e 100 nm e a largura de paredes entre 30 e 50 nm.

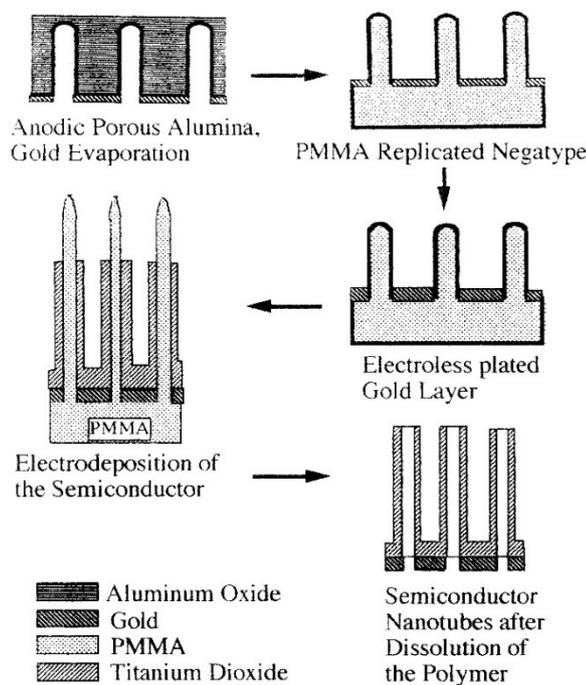


Figura 2.7: Esquema do processo de replicação utilizado na produção de nanotubos de dióxido de titânio [60].

Kasuga *et al.* [61] foram pioneiros na produção de nanotubos à base de TiO_2 pelo método hidrotérmico. Nesse trabalho, os autores dispersaram nanopartículas de titânia na fase anatásio em uma solução aquosa de hidróxido de sódio. A solução foi colocada em uma *autoclave* revestida em teflon e aquecida por 20 horas a diferentes temperaturas: 20, 60 e 110 °C. Em seguida, o material resultante foi lavado com uma solução de ácido clorídrico sucessivas vezes, até que a solução atingisse um pH mais neutro. Desse processo, os autores obtiveram nanotubos com paredes múltiplas e com diâmetro externo de 8 nm e comprimento de 100 nm, como pode ser visto na Figura 2.8.

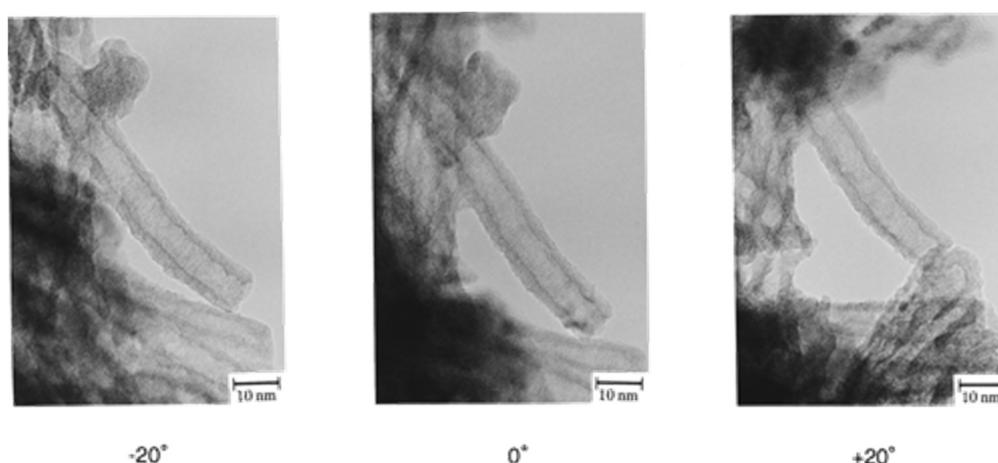


Figura 2.8: Imagem de MET dos nanotubos produzidos por Kasuga *et al.* [61]. As amostras foram coletadas com o porta amostras inclinado, confirmando a forma cilíndrica das nanoestruturas.

Nesse artigo pioneiro e em trabalhos posteriores, Kasuga *et al.* [61, 62] concluíram através de medidas de difração de raios X e de elétrons que esses nanotubos são formados por TiO_2 na fase anatásio. Outros autores também chegaram a essa mesma conclusão [63, 64]. Atualmente, são mais aceitos como pertencendo à classe dos titanatos lamelares do tipo $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ [65-68]. Alguns autores constataram através de medidas de difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG) a existência de moléculas de água entre as paredes dos nanotubos [69, 70].

Morgan *et al.* [71] fizeram um estudo detalhado sobre os efeitos da variação dos parâmetros: temperatura, concentração de hidróxido de sódio e o tipo de fase do precursor TiO_2 na formação de nanotubos de titanato. Os autores observaram por medidas de DRX, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET), que os nanotubos são formados nas sínteses realizadas acima de 100 °C com concentrações de NaOH de 5, 7,5, 9 e

10 mol.L⁻¹. As amostras produzidas em temperaturas maiores, dependendo o quanto alcalina é a solução utilizada na síntese, resultaram em nanofitas. O dióxido de titânio tratado em baixa temperatura e concentração de hidróxido de sódio não sofreu alteração. Todas as amostras foram submetidas ao processo hidrotérmico por 20 horas. Tendo em mãos essas informações, os autores construíram diagramas morfológicos de fase para os três polimorfos de dióxido de titânio usados como precursores na síntese hidrotérmica, que estão mostrados na Figura 2.9.

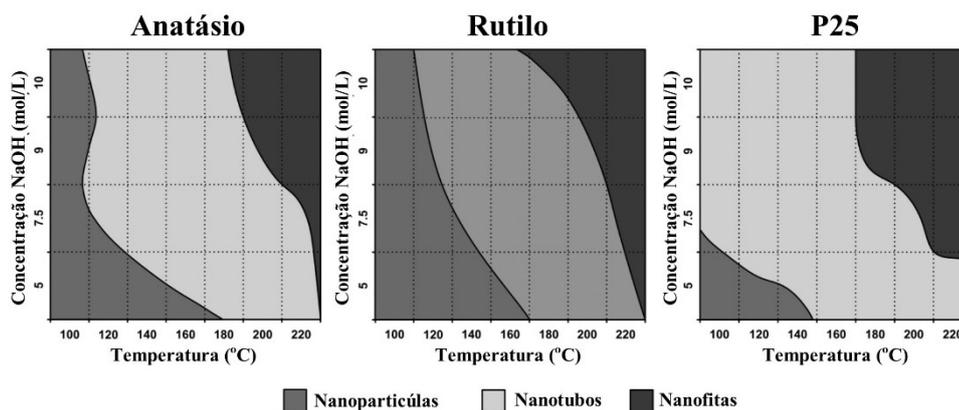


Figura 2.9: Diagrama morfológico para diferentes fases de TiO₂ usadas como precursor. Adaptado de [71].

A substituição do hidróxido de sódio pelo hidróxido de potássio na síntese hidrotérmica tende a resultar na formação de nanofitas [72-76]. Bavykin *et al.* [77] em 2007 reportaram a produção de nanotubos de titanato a partir da síntese hidrotérmica envolvendo uma mistura de partículas de TiO₂ em uma solução de KOH com concentração de 10 mol.L⁻¹. Diferente dos resultados reportados, os autores realizaram a síntese durante 12 dias utilizando uma temperatura de apenas 56 °C. Apesar dessas nanoestruturas possuírem uma morfologia similar àquelas apresentadas pelos nanotubos produzidos a partir da solução de hidróxido de sódio, o rendimento na formação dos nanotubos de titanato de potássio foi muito inferior quando comparado ao obtido para os nanotubos de titanato de sódio.

Como a síntese hidrotérmica dos nanotubos e nanofitas de titanato ocorrem em *autoclave*, a realização de medidas *in situ* é algo bastante complicado de ser realizado. Por esse motivo, o mecanismo de formação desses materiais ainda é algo bastante controverso na literatura. Uma grande parte dos modelos que explica a formação desses materiais, considera que a reação do TiO₂ precursor com a solução alcalina provoca a quebra das ligações Ti-O-Ti, formando uma fase bidimensional intermediária, que, em seguida, se enrolaria ou curvaria para formar os nanotubos. Essa fase intermediária já foi observada por diversos autores [65, 67, 71,

78, 79]. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão revelam que a secção transversal desses nanotubos pode ser do tipo espiral, como está ilustrado na Figura 2.10a, ou na forma de uma cebola cortada, de forma semelhante ao esquema apresentado na Figura 2.10b [66].

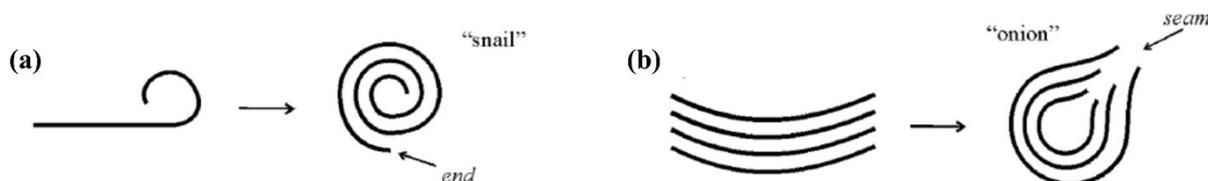


Figura 2.10: Representação das possíveis secções transversais dos nanotubos à base de dióxido de titânio produzidos pelo método hidrotérmico. (a) Enrolamento de uma única folha formando uma espiral e (b) encurvamento de um conjunto de folhas formando uma secção transversal na forma de uma cebola cortada (b). Adaptado de Bavikyn *et al.* [66].

Dentre os diversos modelos que procuram explicar a formação dos nanotubos à base de TiO_2 , um dos mais citados foi proposto por Zhang *et al.* [67]. Esses autores sintetizaram os nanotubos pelo mesmo método desenvolvido por Kasuga *et al.* [61] durante 72 horas. A amostra foi analisada a cada duas horas por microscopia eletrônica de transmissão e outras técnicas. Durante o processo, eles observaram empilhamento de folhas com poucas camadas, consideradas como sendo de trititanato de hidrogênio. Após 72 horas, todos os empilhamentos de folhas foram convertidos em nanotubos. Uma vez que as medidas de MET evidenciaram que os nanotubos foram formados a partir das folhas de titanato, os autores concluíram que, ao considerar as camadas internas do empilhamento, a ausência de carga no Ti_3O_7 é suprida pelos dois íons de H^+ existentes entre as lamelas do titanato. Nas camadas em contato com a solução alcalina, os íons H^+ podem interagir com a grande quantidade de hidroxilas na solução, resultando na formação de moléculas de água, como pode ser visto na imagem da Figura 2.11b. Cálculos *ab initio* revelaram que a liberação do hidrogênio superficial pode provocar uma contração das ligações Ti-O superficiais, e dessa forma, a falta de hidrogênio superficial introduz uma tensão que tende a curvar as camadas em contato direto com a solução alcalina. Segundo os autores, quando o número médio de hidrogênios “perdidos” por fórmula unitária, designado como δ , aproxima de 1, a energia associada à tensão superficial se torna maior do que a energia que mantém as camadas unidas, sendo assim, a camada se solta do empilhamento. Geralmente esta esfoliação se inicia pelas bordas, conforme esquematizado na imagem da Figura 2.11c.

Os autores simularam um fragmento do tipo $H_{2-\delta}Ti_3O_7$ e encontraram que um raio de curvatura de 4,3 nm minimizaria a energia do mesmo. Eles também calcularam a energia total em função do número de paredes dos nanotubos e encontraram um valor limite de quatro paredes. Esses valores estão de acordo com os resultados encontrados experimentalmente por microscopia eletrônica de transmissão em vários artigos [61, 68, 70, 78, 80].

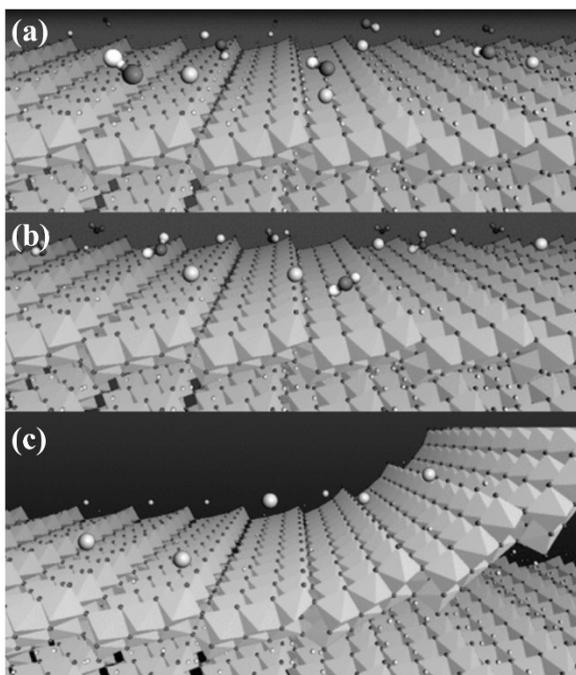


Figura 2.11: Esquema do modelo de formação dos nanotubos de $H_2Ti_3O_7$ proposto por Zhang et al. [67]. As esferas brancas representam átomos de hidrogênio, as pretas de oxigênio e as cinzas de sódio. (a) Uma superfície quase estequiométrica de $H_2Ti_3O_7$ em contato com muitos íons OH^- e Na^+ . (b) Vários íons H^+ são retirados pelas hidroxilas, ocorrendo a formação de moléculas de H_2O . (c) Quando a perda de hidrogênio superficial atinge um valor crítico, a energia de tensão superficial se torna maior do que a energia que mantém as folhas empilhadas, ocorrendo a esfoliação da mesma.

Outro modelo para a formação desses nanotubos foi apresentado por Bavykin *et al.* [66]. Os autores consideraram a existência de folhas de titanato com diferentes tamanhos empilhadas umas sobre as outras, como pode ser visto Figura 2.12b. Essa diferença de tamanho faria com que as folhas ficassem de forma arqueada, de maneira semelhante à apresentada na Figura 2.12c. Esse encurvamento tornaria a energia superficial menor, porém resultando no aparecimento de energia potencial elástica. Os cálculos apresentados pelos autores mostraram que esse arqueamento seria cerca de quinhentas vezes menos energético do que o empilhamento

com as folhas paralelas. Dessa forma, a pilha se curvaria e formaria nanotubos com a seção transversal do tipo cebola, como o desenho mostrado na Figura 2.10b.

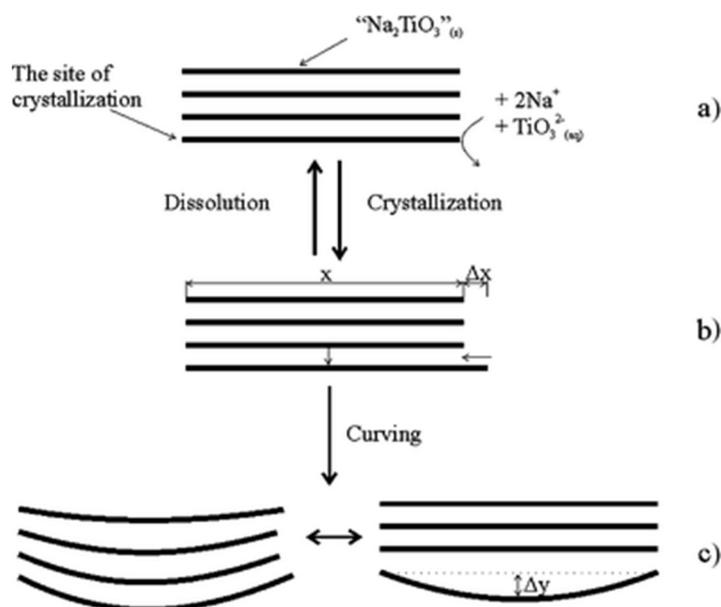


Figura 2.12: Modelo proposto por Bavykin *et al.* para explicar a formação dos nanotubos de titanato. Adaptado de [66].

Como foi apresentado por Morgan *et al.* [71] e Viana *et al.* [81], dependendo dos parâmetros utilizados durante a síntese hidrotérmica, pode-se ocorrer a formação de nanofitas de titanato no lugar de nanotubos. Essas nanofitas apresentam dimensões maiores e uma melhora na cristalinidade. Segundo Bavykin *et al.* [66], a utilização de uma temperatura mais elevada e uma maior concentração de NaOH na síntese hidrotérmica facilitaria a dissolução do TiO_2 precursor e, conseqüentemente, a formação de nanofolhas, como mostra a Figura 2.12a. Segundo os autores, essas nanofolhas estão sujeitas a dois fenômenos que competem durante a reação, o crescimento e o empilhamento em nanoestruturas multilamelares, além do encurvamento e/ou enrolamento em nanotubos com múltiplas paredes. A maior reatividade do dióxido de titânio quando submetido ao processo hidrotérmico com condições de síntese mais extremas, dissolve o TiO_2 mais prontamente, aumentando a disponibilidade das unidades de construção. Sendo assim, isso privilegiaria 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 assim nanotubos. Em outro trabalho, Koll *et al.* [82] produziram nanotubos e nanofitas de titanato

utilizando um forno de micro-ondas no lugar dos convencionais. As principais vantagens de se utilizar o forno de micro-ondas seriam que tanto o aquecimento quanto o resfriamento ocorrem de forma mais rápida. Os autores sintetizaram amostras nos tempos de síntese de 5, 10, 20, 30 e 120 minutos, sendo que apenas para o tempo maior, o material precursor foi completamente convertido em nanofitas. Baseando-se principalmente nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão, eles propuseram o seguinte modelo para a formação das nanofitas:

- I – Conversão do precursor em nanofolhas aglomeradas;
- II – Enrolamento das nanofolhas em nanotubos;
- III – Aglomeração orientada. À medida que o número de nanotubos aumenta, eles tendem a se orientar e aglomerar, formando as nanofitas;
- IV – Amadurecimento de Ostwald. As nanofitas crescem enquanto a quantidade de nanotubos diminui. Durante o processo, novas fitas são formadas até que não existam mais nanotubos;
- V – Crescimento e recristalização. Depois da formação das nanofitas, o recozimento acarreta no aumento das partículas e na melhora na qualidade cristalina.

Outros autores como Viana *et al.* [81] e Huang *et al.* [83] também explicaram a formação das nanofitas de forma semelhante. Em um trabalho recente, Sallen *et al.* [84] mostraram que a agitação utilizada durante a síntese hidrotérmico pode favorecer a formação de nanofitas mesmo em temperaturas inferiores às obtidas por Morgan *et al.* [71]. No citado trabalho, os autores produziram nanofitas de titanato a 150 °C utilizando uma solução de NaOH de 10 mol.L⁻¹ com apenas 16 horas de síntese. Os autores explicaram seus resultados baseando-se nos dois modelos descritos acima.

As técnicas convencionais utilizadas para o estudo das estruturas cristalinas, como difração de raios X e de elétrons, não têm se mostrado muito adequadas no estudo dos nanotubos de titanato. Isso ocorre pelo fato das amostras apresentarem tamanho reduzido, baixa cristalinidade e orientação preferencial [85], o que faz com que os difratogramas apresentem bandas largas com baixa intensidade, como pode ser visto na Figura 2.13. Além disso, as estruturas cristalinas dos nanotubos de titanato são monoclinicas, possuindo baixa simetria, além de possuírem um grande número de átomos por célula unitária. Esse conjunto de fatores dificulta consideravelmente a utilização de técnicas de refinamento para a determinação da estrutura cristalina desses materiais. Por esse motivo, várias estruturas cristalinas e composições foram propostas para os nanotubos de titanato, tais como: a fase anatásio do TiO₂ [61-64, 80],

trítitanato de hidrogênio [68], trítitanato misto $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [79, 86], trítitanato misto hidratado $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [70, 56], dentre outras.

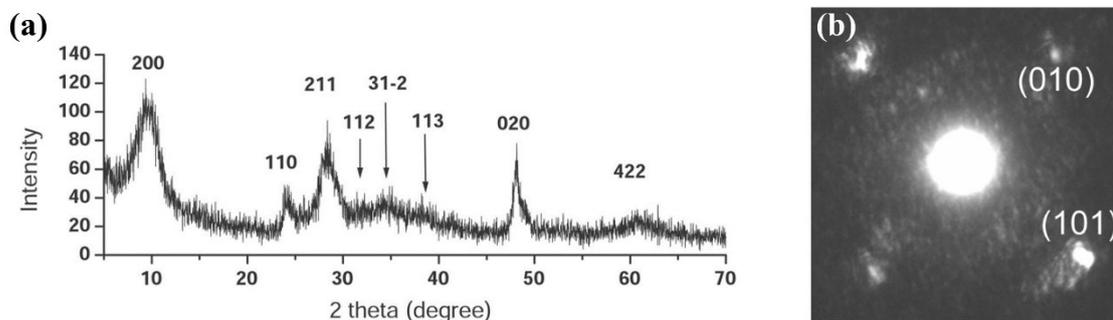


Figura 2.13: (a) Difrátograma de raios X, adaptado de Chen *et al.* [68], e de (b) elétrons, adaptado de Wang *et al.* [80] de nanotubos de titanato.

As medidas de difração de raios X e de espectroscopia Raman das nanofitas produzidas pelo método hidrotérmico apresentam linhas mais definidas do que as apresentadas pelos nanotubos. Esse comportamento é explicado pelo fato delas possuírem uma melhor cristalinidade e maiores tamanhos de grãos. Apesar dessas diferenças, as posições e as razões de intensidade dos picos são parecidas, o que sugere que estes dois materiais possuam estrutura cristalina e composição bem semelhantes.

As nanofitas de titanato de sódio apresentam difratogramas de raios X e de elétrons consideravelmente mais bem definidos do que os obtidos para os nanotubos. Andrusenko *et al.* [87] apresentaram uma caracterização estrutural mais detalhada em 2011. Nesse trabalho, eles produziram nanofitas de titanato de sódio com larguras variando entre 50 e 100 nm, utilizando um forno micro-ondas. Medidas de difração de elétrons foram realizadas utilizando um módulo chamado ADT (*Automated Diffraction Tomography*). De maneira simplificada, essa medida consiste em localizar uma pequena área da amostra com uma microsonda de STEM e coletar os elétrons difratados a cada 1° . Os autores concluíram que as nanofitas possuem uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo de espaço $C2/m$ e composição $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A estrutura cristalina desse titanato, no plano perpendicular ao eixo [010], é mostrada na Figura 2.14. A perda de massa devido às moléculas de água presentes no titanato $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é de 11,4%, porém, as medidas de termogravimetria (TG) mostraram uma perda de apenas 7%. Outros trabalhos também propõem a estrutura monoclinica $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para as nanofitas de titanato [82, 88].

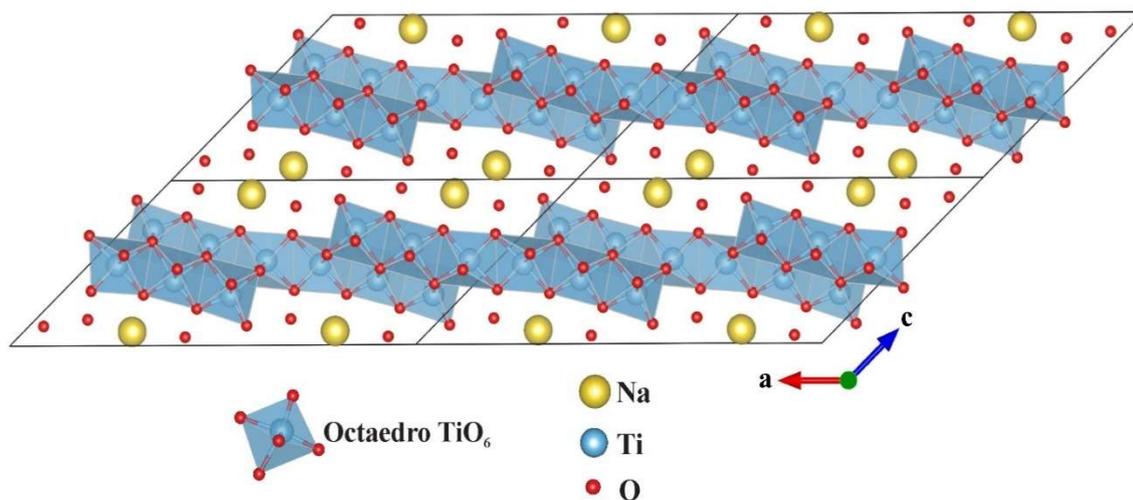


Figura 2.14: Modelo para a estrutura cristalina do titanato de sódio $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ projetado no plano formado pelas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$, plano ac . A imagem foi gerada através da carta cristalográfica ISCD-261509 [87].

Medidas de espectroscopia Raman e no infravermelho das nanoestruturas de titanato produzidas pelo processo hidrotérmico também já foram reportadas em diversos trabalhos [15, 16, 56, 81, 89, 90]. A Figura 2.15 apresenta alguns espectros Raman de amostras de nanotubos e nanofitas de titanato de sódio produzidos pelo método hidrotérmico utilizando-se diferentes tempos de síntese [90]. A amostra produzida em 4 horas é formada apenas por nanotubos. Como pode ser notado, seu espectro Raman é constituído por um número pequeno de bandas largas. Segundo Viana *et al.* [56], esse efeito é induzido pelo tamanho reduzido das amostras, que permite com que fônons fora do centro da zona de *Brillouin* possam contribuir com o espectro Raman, curvatura das paredes do tubos e defeitos. Os demais espectros apresentados na Figura 2.15 são referentes às nanofitas. Esses espectros apresentam bandas mais finas e em maior número, o que deve estar relacionado com um maior tamanho e melhor cristalinidade das amostras, porém, suas posições são bastante similares com as dos nanotubos, sugerindo que, apesar de suas diferenças morfológicas, nanotubos e nanofitas apresentam estruturas bastante próximas [56].

Vários trabalhos têm utilizado as nanoestruturas de titanato produzidas pelo método hidrotérmico na remoção de poluentes como íons radioativos [10, 11] e uma série de corantes [12-14]. Em todos esses trabalhos, o nanotitanato e o poluente capturado da solução aquosa é removido por centrifugação, método pouco viável para aplicações em larga escala. Uma boa

alternativa para contornar esse problema, seria a utilização de separação e filtragem magnética, que é considerada uma técnica rápida e eficiente para a utilização em larga escala [91, 92].

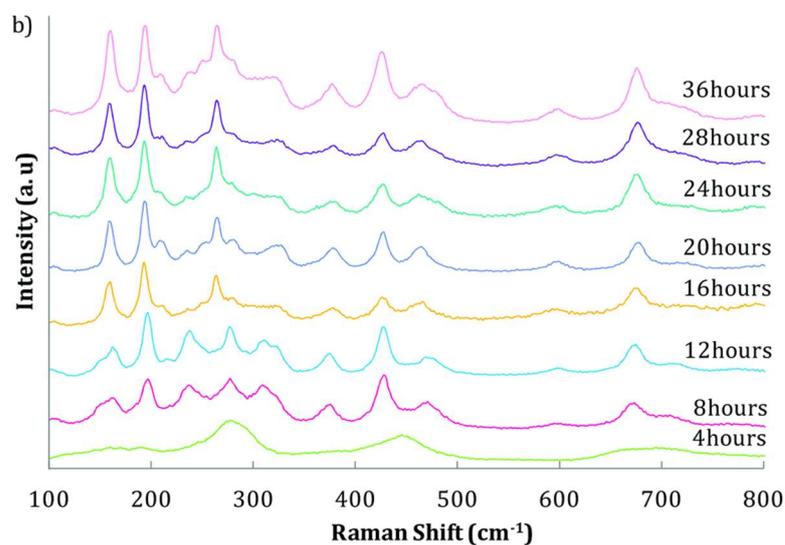


Figura 2.15: Espectros Raman dos nanotubos e nanofitas de titanato de sódio produzidos pelo método hidrotérmico para diferentes tempos de reação. Adaptado de Bellat *et al.* [90].

Nessa linha, Meidanchi *et al.* [93] produziram nanopartículas magnéticas de ferrita de zinco ligadas ao grafeno e, depois que os corantes alaranjado de metila e rodamina foram adsorvidos pelo material, esses separados magneticamente da solução. Gong *et al.* [94] utilizaram nanotubos de carbono com nanopartículas de óxido ferro para remover corantes ácidos em solução aquosa. Papa *et al.* [95] produziram nanotubos e nanofitas de titanato de sódio revestidas com nanopartículas de magnetita/maghemita superparamagnéticas (*Ultra Small Superparamagnetic Iron Oxide* – USPIO). Nos trabalhos recentes, Wang *et al.* [96] e Harsha *et al.* [97] sintetizaram nanopartículas de óxidos de ferro grudadas em nanotubos de titanato e utilizaram esses materiais na remoção de arsênio e azul de etileno em solução aquosa, respectivamente. Zhang *et al.* [98] produziram nanotubos de titanato com nanopartículas de ferrita de cobalto emaranhadas na rede de nanotubos. Esses materiais obtiveram bons resultados na adsorção de chumbo. A ferrita de cobalto apresenta boa estabilidade [99, 100], alta coercividade e moderada magnetização de saturação [101, 102], propriedades a tornam um bom material para a utilização no tratamento de resíduos em solução aquosa através de separação e/ou filtragem magnética. Além do mais, esse material pode ser facilmente produzido por coprecipitação química e suas propriedades físicas podem ser bem controladas pelos parâmetros de síntese [103-106].

3 Espectroscopias Vibracionais e Difração de Raios X

Muitos problemas no âmbito da física da matéria condensada podem ser estudados considerando um modelo, onde os átomos que constituem a matéria são estáticos. No caso de cristais, por exemplo, os átomos são considerados como fixos em um ponto da rede de *Bravais*. Apesar desse modelo ser suficiente para explicar uma série de propriedades físicas, como, por exemplo, condução em metais, estrutura de bandas e experimentos de difração, ele não consegue explicar propriedades como, o calor específico, a expansão térmica, a supercondutividade e o espalhamento inelástico da luz [107]. Um modelo mais realista assume que os átomos sofrem deslocamentos harmônicos em relação às suas posições de equilíbrio, de forma que as suas localizações na rede cristalina ou molécula devem ser descritas como $\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$, onde \vec{R} é a posição de equilíbrio e $\vec{u}(\vec{R})$ o desvio com relação a ela.

A energia potencial de interação entre dois átomos pode ser bem aproximada por um potencial $\phi(\vec{r})$ do tipo Morse ou Lennard-Jones, de maneira que podemos escrever a energia potencial total em um cristal ou molécula com N átomos na forma:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R,R'}^N \phi(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{R,R'}^N \phi(\vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{R}' - \vec{u}(\vec{R}')), \quad (3.1)$$

onde o somatório é realizado considerando todos os pares de átomos, localizados em $\vec{r}(\vec{R})$ e $\vec{r}(\vec{R}')$. Considerando que o deslocamento $\vec{u}(\vec{R})$ é pequeno, podemos expandir (3.1) em uma série de Taylor até segunda ordem em torno da posição de equilíbrio, resultando em:

$$U = \frac{N}{2} \sum_R \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2} \sum_{R,R'}^N (\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{4} \sum_{R,R'}^N [(\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}'). \quad (3.2)$$

Uma vez que os potenciais acima descritos tem um mínimo de energia no ponto de equilíbrio, o termo $\nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}')$ é nulo, restando apenas um termo constante, o potencial no equilíbrio, e

uma parte harmônica, o termo quadrático [107]. Podemos reescrever a energia potencial total na forma:

$$U = U_{eq} + U_{harm} , \quad (3.3)$$

onde U_{eq} é primeiro termo de (3.2) e U_{ha} o último.

Considerando um oscilador clássico, para temperaturas maiores que 0 K, cada átomo possui certa quantidade de energia térmica, sendo ela responsável por sua oscilação. Dessa forma, o modelo estático deve ser válido para o zero absoluto. Do ponto de vista quântico, devido ao princípio da incerteza, o modelo estático mesmo na temperatura zero se apresenta incorreto [108]. Algumas propriedades como a expansão e a condutividade térmica também não podem ser explicados pelo modelo harmônico [107]. Nesses casos, deve-se considerar os termos anarmônicos expandindo a Equação (3.2) até ordens mais altas. Porém, essa aproximação é suficiente para explicar a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman.

Um movimento qualquer de um sistema oscilatório com um número N de corpos pode ser descrito em termos de soluções particulares, onde todos os deslocamentos com relação à posição de equilíbrio oscilam com uma mesma frequência [109]. Essas soluções recebem o nome de modos normais de vibração. A utilização de coordenadas normais, no lugar das coordenadas cartesianas, é capaz de eliminar os termos cruzados da lagrangiana do sistema, como por exemplo, do termo harmônico da energia potencial apresentada na Equação (3.2), reduzindo-a em uma soma de lagrangianas de osciladores harmônicos independentes [109, 110]. As coordenadas normais de vibração são ortogonais e qualquer movimento do sistema pode ser descrito como uma combinação linear delas.

Considerando a aproximação harmônica, uma molécula com N átomos apresenta 3N graus de liberdades, de forma que 3 desses graus são de translação e 3 de rotação (no caso de moléculas lineares são 2 graus de rotação) [110]. Assim, os graus de liberdade vibracionais, ou modos normais de vibração, são 3N-6 e 3N-5 para moléculas não lineares e lineares, respectivamente. Esses modos normais de vibração podem ser classificados considerando suas invariâncias com relação às operações de simetria da molécula, de forma que cada um pode ser associado a uma representação irredutível do seu grupo de ponto [111].

Para determinar a representação irredutível dos modos normais, representados por $\Gamma_{vib.mol.}$, deve-se primeiramente identificar o grupo de ponto da molécula e, em seguida, encontrar os caracteres da representação de sítio atômico, representada por $\Gamma^{s.a.}$. Esses

caracteres são dados pelo número de átomos que permanecem fixos quando determinada operação de simetria é aplicada à molécula. A representação de sítio atômico é em geral redutível, logo, pode ser decomposta como uma combinação das representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula. Como os modos de vibração são o conjunto de deslocamentos dos átomos, eles envolvem transformações vetoriais [111]. A representação dos modos de vibração é dada pelo produto da representação de sítio atômico com a representação vetorial, porém deve-se subtrair os termos de rotação e translação. Logo, a representação irredutível dos modos normais pode ser escrita como:

$$\Gamma_{vib.mol.} = \Gamma^{s.a.} \otimes \Gamma_{vet.} - \Gamma_{trans.} - \Gamma_{rot.} . \quad (3.4)$$

Alguns exemplos da utilização desse método podem ser vistos na referência [111]. Feito isso, $\Gamma_{vib.mol.}$ deve ser escrito como uma combinação linear das representações irredutíveis. Vale lembrar que, pelo menos em primeira análise, o procedimento descrito não fornece informações do movimento vibracional em si. Ele fornece o número de modos de vibração e suas simetrias, assim como quais os modos que são ativos em infravermelho e Raman e em quais configurações de polarização eles devem ser observados.

Como será apresentado em mais detalhes, a radiação eletromagnética pode interagir com os modos normais de vibração de forma a produzir uma transição de momento de dipolo (absorção no infravermelho) ou o espalhamento inelástico da luz (efeito Raman). Para serem ativos em infravermelho, a vibração deve produzir uma variação no momento de dipolo elétrico. Já para ser ativo em Raman, deve produzir uma variação no tensor polarizabilidade. Em casos mais simples, como uma molécula linear como o CO₂, é simples observar se determinado modo normal de vibração é ativo em infravermelho ou Raman [112]. No caso de moléculas maiores, esse método de inspeção se torna mais complexo. Nesses casos, é mais conveniente analisar os modos ativos em infravermelho e Raman através da teoria de grupos.

Como os cristais são formados por um arranjo periódico de uma quantidade muito grande átomos, infinitos no caso ideal, eles apresentam um número de modos de vibração que tende ao infinito. Essas vibrações podem ser descritas como ondas se propagando no cristal e de maneira semelhante à estrutura de bandas eletrônica, é mais conveniente descrevê-las através de uma relação de dispersão no espaço recíproco. Essa curva de dispersão fornece a energia da vibração em função do vetor de onda. Devido à simetria de translação dos cristais, ela pode ser representada considerando apenas na primeira zona de *Brillouin*. Um exemplo dessa curva de

dispersão para um cristal diatômico linear, composto por dois átomos de massas \mathbf{M} e \mathbf{m} , é mostrado na Figura 3.1.

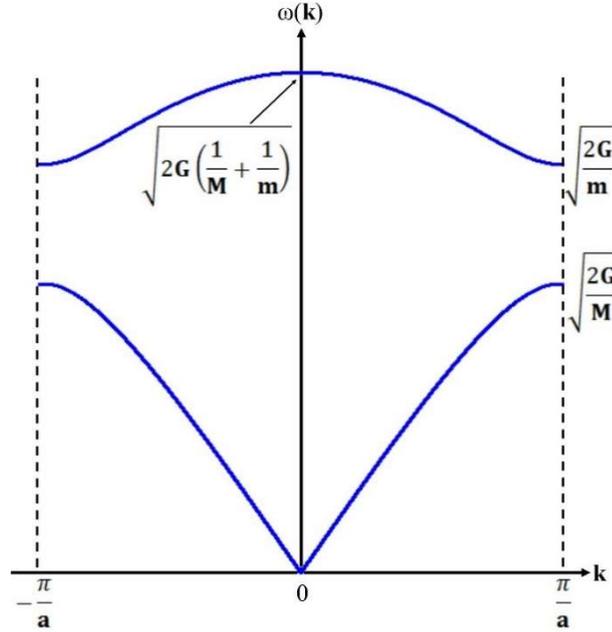


Figura 3.1: Relação de dispersão para um cristal diatômico linear. Os átomos possuem massa \mathbf{M} e \mathbf{m} . G é a constante elástica de interação entre eles.

Adotando a formulação quântica e a aproximação harmônica, o Hamiltoniano do sistema com N corpos para um dado modo de vibração pode ser descrito como:

$$H_o = -\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2}{dq_k^2} + \frac{\mu\omega_k^2 q_k^2}{2}, \quad (3.5)$$

onde μ é a massa reduzida, q_k a coordenada normal e ω_k a frequência de vibração.

Pela equação de *Schrödinger*, temos que as autoenergias desse Hamiltoniano são dadas por:

$$E_n = \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.6)$$

onde n é um número quântico que assume valores inteiros e positivos, E_n é a energia do n ésimo nível e ω_k a frequência do oscilador.

Considerando o caso não perturbado, o estado do sistema pode ser descrito por uma combinação linear de autoestados de H_o , que pode ser expresso na forma:

$$\Psi(t) = \sum_m c_m \Psi_m e^{-i \frac{E_m t}{\hbar}}, \quad (3.7)$$

onde Ψ_m são os polinômios de *Hermite*.

Como já foi discutido, um cristal apresenta um número muito elevado de modos normais de vibração, de forma que sua energia deve ser escrita na forma [107]:

$$E(k) = \sum_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}). \quad (3.8)$$

O somatório em (3.8) é sobre todos os \mathbf{k} 's de todos os ramos, representados pelo subscrito s , da curva de dispersão. O número quântico $n_{\mathbf{k}s}$ representa uma excitação do modo normal de vibração com vetor de onda \mathbf{k} no ramo s da curva de dispersão. Quando se trata da interação desses modos de vibração com a radiação eletromagnética por exemplo, essa descrição de onda propagando no cristal é comumente trocada por uma descrição corpuscular. De forma análoga ao fóton, esse quanta de vibração recebe o nome de fônon e possui momento e energia dada por uma curva de dispersão como a mostrada na Figura 3.1, que é chamada de curva de dispersão de fônons.

Ao interagir com os modos de vibração do cristal, a radiação eletromagnética pode criar ou aniquilar um fônon. Durante esse processo, tanto a energia quanto o momento devem ser conservados. As técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho utilizam fontes de radiação com vetor de onda da ordem de 10^5 cm^{-1} , valores bem menores do que os valores encontrados na borda da primeira zona de *Brillouin*, que são da ordem de 10^8 cm^{-1} . Por esse motivo, considerando apenas efeitos de primeira ordem, essas técnicas envolvem apenas fônons na vizinhança do centro da primeira zona de *Brillouin*, $\mathbf{k} \cong 0$. Nesse limite de grandes comprimentos de onda, o movimento dos átomos em diferentes células unitárias é praticamente idêntico. Dessa forma, esses modos de vibração podem ser analisados considerando apenas uma única célula primitiva [113], tendo uma relação estreita com as propriedades vibracionais dos sistemas moleculares discutidos anteriormente, porém, devemos considerar as simetrias de translação.

No caso de cristais, dois átomos são equivalentes quando estão espaçados de um múltiplo inteiro de parâmetros de rede. Assim, os caracteres da representação equivalente Γ^{eq} , representados por χ^{eq} , para cada classe de operação de simetria é dado pelo número de átomos que permanecem fixos ou são transladados de $\mathbf{R} = v_1 \mathbf{a}_1 + v_2 \mathbf{a}_2 + v_3 \mathbf{a}_3$, onde v_i 's são números

inteiros e os a_i 's são os parâmetros de rede, quando cada operação de simetria do grupo de espaço do cristal é aplicada. Os caracteres da representação equivalente podem ser facilmente encontrados sabendo-se as posições de *Wyckoff* de cada átomo que compõe o cristal. Essas posições indicam sobre quais operações de simetria do grupo de espaço determinado átomo é invariante. Para encontrar os caracteres dos modos de vibração no centro da primeira zona de *Brillouin*, deve-se fazer o produto:

$$\Gamma_{vib.red.} = \Gamma^{eq.} \otimes \Gamma_{vet.} . \quad (3.9)$$

No caso dos cristais, como os átomos oscilam em torno de um ponto fixo na rede cristalina, não existe nenhum grau de liberdade de rotação, por esse motivo, não se subtrai $\Gamma_{rot.}$ da Equação (3.9), como foi feito na Equação (3.4). Além do mais, existem $3N$ modos normais de vibração, onde N é o número de átomos na célula primitiva, no centro da primeira zona de *Brillouin*, de forma que cada um desses modos está localizado em um ramo da dispersão de fônons. Três desses modos, chamados de fônons acústicos, apresentam frequência nula em $\mathbf{k} = 0$ e são caracterizados por um movimento onde todos os átomos estão em fase, sendo equivalente às translações em moléculas. Por esse motivo, também não se subtrai $\Gamma_{trans.}$ da Equação (3.9).

Outro método bastante simples de determinar o número de modos vibracionais e suas simetrias pode ser visto no artigo de Rousseau *et al.* [114].

Assim como nas vibrações moleculares, a representação de vibrações da rede pode ser descrita em termos das representações irredutíveis do grupo de espaço cristalográfico. Essas representações fornecem informações com relação às simetrias dos modos vibracionais e, nas próximas seções nós discutiremos como esses modos interagem com a radiação eletromagnética.

3.1 Espectroscopia Raman

Modelo Clássico

Um cristal ou molécula, por ser eletricamente neutro, pode-se pensar, em um primeiro momento, que não sofreria nenhuma interação com um campo eletromagnético aplicado. Porém, como já é de conhecimento, os átomos são formados por um núcleo positivo e uma distribuição de carga negativa em torno dele. Assim estas duas regiões sofrem a influência do campo e as cargas de sinais contrários se deslocarão em sentidos opostos, induzindo assim um

momento de dipolo. Em aproximação de primeira ordem, o momento de dipolo induzido P_{ind} pode ser expresso na forma [115]:

$$\vec{P}_{ind} = \tilde{\alpha} \vec{E}, \quad (3.10)$$

onde $\tilde{\alpha}$ representa o tensor de polarizabilidade do meio e E o campo elétrico aplicado. A polarizabilidade é um tensor de ordem dois. Em muitos casos, o cristal ou molécula se polarizam mais em uma direção do que em outra e nem sempre na mesma direção do campo elétrico. Ela depende da estrutura do cristal ou molécula e dos átomos que o constituem, conseqüentemente, da densidade de carga do material. Como foi discutido, os átomos em uma rede vibram em torno de uma configuração de equilíbrio. Esse movimento oscilatório também altera a densidade de carga ρ e, conseqüentemente, a polarizabilidade $\tilde{\alpha}$, dessa forma, essas duas grandezas podem ser escritas em termos dessas vibrações. Como qualquer movimento harmônico pode ser descrito como uma combinação linear das coordenadas normais, as componentes do tensor polarizabilidade podem ser expandidas em série de *Taylor* em termos dessas coordenadas para pequenas oscilações em torno da configuração de equilíbrio. Assim, temos que:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(q_1, q_2, \dots, q_N) \\ = (\alpha_{ij})_o + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_m} \right)_o q_k q_m + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde os q_i 's representam as coordenadas normais de vibração associadas às frequências ω_i e N é o número de modos normais de vibração. O subscrito "o" indica que o termo é avaliado na condição de equilíbrio. O número de modos normais de vibração N vale $3n-5$ no caso de moléculas lineares e $3n-6$ em outros casos, onde n é número de átomos na molécula. No caso de cristais, o número de modos normais de vibração no ponto Γ é dado por $3n$, onde n é número de átomos por célula primitiva.

Considerando pequenas oscilações em torno do equilíbrio, podemos considerar apenas os dois primeiros termos da Equação (3.11), que pode ser escrita da forma:

$$\alpha_{ij}(q_1, q_2, \dots, q_N) \cong (\alpha_{ij})_o + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_k. \quad (3.12)$$

Como cada coordenada normal está associada com uma vibração harmônica, podemos escrever:

$$q_k = q_{ko} \cos(\omega_k t), \quad (3.13)$$

onde q_{ko} é a amplitude da coordenada normal. Substituindo a equação (3.13) em (3.12), temos:

$$\alpha_{ij}(q_1, q_2, \dots, q_N) \cong (\alpha_{ij})_o + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_{ko} \cos(\omega_k t). \quad (3.14)$$

Consideremos uma onda eletromagnética, em que o campo elétrico é definido pela equação $\vec{E} = \vec{E}_o \cos(\omega t)$, incide em um material com polarizabilidade $\tilde{\alpha}$. Como a frequência da radiação é muito maior do que a vibração do modo normal ω_k , além do fato do núcleo ser bem mais pesado do que os elétrons, podemos considerar que apenas os elétrons se movimentam com o campo elétrico incidente. Essa consideração recebe o nome de aproximação adiabática.

Substituindo (3.13) em (3.10), podemos escrever a componente i do momento de dipolo P como:

$$P_i = \sum_{j=1}^3 (\alpha_{ij})_o E_{jo} \cos(\omega t) + \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_{ko} \cos(\omega_k t) \cdot E_{jo} \cos(\omega t). \quad (3.15)$$

Utilizando a relação trigonométrica $2 \cos(A) \cos(B) = \cos(A+B) + \cos(A-B)$, podemos reescrever a equação (3.15) na forma:

$$P_i = \sum_{j=1}^3 (\alpha_{ij})_o E_{jo} \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_o q_{ko} E_{jo} \{ \cos[(\omega + \omega_k)t] + \cos[(\omega - \omega_k)t] \}. \quad (3.16)$$

Como a frequência da onda eletromagnética gerada por um dipolo oscilante é igual à frequência de oscilação do mesmo [115], teremos a emissão de radiação com três frequências distintas para um dado modo normal de vibração. O primeiro termo é referente à emissão com mesma frequência da radiação incidente, recebendo o nome de espalhamento *Rayleigh*. As

outras duas frequências da radiação espalhada são $\omega + \omega_k$ e $\omega - \omega_k$, chamado de espalhamento *anti-Stokes* e *Stokes*, respectivamente.

Podemos notar que, para que o espalhamento Raman ocorra para um determinado modo normal de vibração “ k ”, é necessário que a derivada com relação à coordenada normal q_k no ponto de equilíbrio de pelo menos um componente do tensor polarizabilidade seja não nula.

Considerando apenas os termos do espalhamento Raman da Equação (3.16), podemos reescrevê-la como:

$$\vec{P}_{Raman} = \tilde{R}\vec{E}, \quad (3.17)$$

onde \tilde{R} é chamado tensor Raman e correspondem as derivadas primeiras do tensor polarizabilidade com relação às coordenadas normais de vibração. Como um momento de dipolo só emite radiação na polarização em que ele oscila, o produto interno $\vec{E}_S \cdot \vec{P}_{Raman}$, onde \vec{E}_S é a radiação espalhada, também deve possuir componentes não nulas. A intensidade do espalhamento Raman pode ser escrita na forma [116]:

$$I \propto |\vec{E}_S \cdot \vec{P}_{Raman}|^2 = |\vec{E}_S \tilde{R}\vec{E}|^2, \quad (3.18)$$

O tensor Raman depende da simetria do material em questão e seus elementos não nulos são determinados por teoria de grupos. No Apêndice A, apresentamos os cálculos de teoria de grupo, e a equação (3.18) é aplicada para determinar a regra de seleção de alguns materiais estudados nesse trabalho.

Teoria da Perturbação Dependente do Tempo e a Regra de Ouro de Fermi

A interpretação quântica da interação entre a radiação eletromagnética e os fônons é descrita através da equação de *Schrödinger*:

$$H\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}, \quad (3.19)$$

onde $H = H_o + H'(t)$, H_o é o termo do Hamiltoniano não perturbado e $H'(t)$ é termo de perturbação. Essa equação pode ser tratada utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo, que consiste em encontrar soluções para $\Psi(t)$ descritas como uma combinação linear

das soluções da equação de *Schrödinger* não perturbada. O estado que satisfaz a equação (3.19) deve ser escrito na forma:

$$\Psi(t) = \sum_m c_m(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}}, \quad (3.20)$$

onde Ψ_m são as autofunções não perturbadas, c_m é a função com uma dependência temporal e o termo exponencial está relacionado com o operador evolução temporal [117].

Aplicando (3.20) em (3.19), temos:

$$\begin{aligned} & \sum_m c_m(t) H_0 \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} + \sum_m c_m(t) H'(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \\ &= i\hbar \left[\sum_m \dot{c}_m(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} - \frac{i}{\hbar} \sum_m E_m c_m(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} \right]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Pela equação (3.19) de *Schrödinger* não perturbada, podemos ver que o primeiro termo da esquerda é igual ao último termo do lado direito da equação. Dessa forma, a Equação (3.21) pode ser escrita na forma:

$$\sum_m c_m(t) H'(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} = i\hbar \sum_m \dot{c}_m(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}}. \quad (3.22)$$

Multiplicando (3.22) pela esquerda por $\Psi_n^* e^{i\frac{E_n t}{\hbar}}$ e integrando nas coordenadas, chegamos que:

$$\begin{aligned} & \sum_m c_m(t) \int \Psi_n^* e^{i\frac{E_n t}{\hbar}} H'(t) \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} dr \\ &= i\hbar \sum_m \dot{c}_m(t) \int \Psi_n^* e^{i\frac{E_n t}{\hbar}} \Psi_m e^{-i\frac{E_m t}{\hbar}} dr. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Utilizando a relação de ortonormalidade $\int \Psi_n^* \Psi_m dr = \delta_{nm}$, temos:

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = \sum_m c_m(t) H'_{nm} e^{i\frac{(E_n - E_m)t}{\hbar}}, \quad (3.24)$$

onde $H'_{nm} = \int \Psi_n^* H'(t) \Psi_m dr$.

Considerando que o sistema está inicialmente no autoestado Ψ_a , temos que $c_a(0) = 1$ e $c_m(0) = 0$ para $m \neq a$. Para perturbação de ordem zero, temos que $c_a^{(0)}(t) = 1$ e $c_m^{(0)}(t) = 0$ para $m \neq a$. Para a correção de primeira ordem, utilizando a Equação (3.15) e o fato de $c_a(t) = 1$ e os demais serem nulos, temos que:

$$i\hbar \frac{dc_a^{(1)}(t)}{dt} = H'_{aa} e^{i\frac{(E_a - E_a)t}{\hbar}}. \quad (3.25)$$

Logo:

$$c_a^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{aa} dt'. \quad (3.26)$$

Para $n \neq a$, para a correção de primeira ordem, considerando que somente $c_a^{(0)}(t) = 1$, os demais termos são nulos em ordem zero, temos:

$$i\hbar \frac{dc_n^{(1)}(t)}{dt} = c_a^{(0)}(t) H'_{na} e^{i\frac{(E_n - E_a)t}{\hbar}}. \quad (3.27)$$

Logo:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{na} e^{i\frac{(E_n - E_a)t'}{\hbar}} dt'. \quad (3.28)$$

Dessa forma, considerando apenas a correção de ordem um, o estado do sistema deve ser escrito como:

$$\Psi(t) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{aa} dt' \right] \Psi_a - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t H'_{na} e^{i\frac{(E_n - E_a)t'}{\hbar}} dt' \Psi_n. \quad (3.29)$$

Para encontrar a probabilidade de ocorrer uma transição do estado $\Psi(t)$ para um estado final Ψ_f , temos que fazer $|\int \Psi_f^* \Psi(t) dr|^2$, dessa forma, devido à relação de ortonormalidade, essa probabilidade é igual a $|c_f(t)|^2$.

Considerando que a perturbação é provocada pela interação da radiação com a matéria, o termo perturbativo $H'(t)$ pode ser expresso na forma [118]:

$$H'(t) = H'_o e^{\pm i\omega t}. \quad (3.30)$$

Podemos escrever a Equação (3.28) para o estado final na forma:

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t H'_{ofa} e^{\pm i\omega t'} e^{i\omega_{fa}t'} dt' \quad (3.31)$$

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} H'_{ofa} \frac{(e^{i[\omega_{fa} \pm \omega]t} - 1)}{i(\omega_{fa} \pm \omega)}, \quad (3.32)$$

onde $\omega_{fa} = \frac{(E_f - E_a)}{\hbar}$, ou seja, a frequência de ressonância da transição.

Logo:

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = |H'_{ofa}|^2 \left\{ \frac{2 - 2\cos[(\omega_{fa} \pm \omega)t]}{\hbar^2(\omega_{fa} \pm \omega)^2} \right\}. \quad (3.33)$$

Usando a propriedade trigonométrica $2\text{sen}^2(a) = 1 - \cos(2a)$, temos que a probabilidade de transição em primeira ordem para o estado Ψ_f é dada por:

$$|c_f^{(1)}(t)|^2 = P_{a \rightarrow f} = |H'_{ofa}|^2 \frac{4\text{sen}^2 \left[(\omega_{fa} \pm \omega) \frac{t}{2} \right]}{\hbar^2(\omega_{fa} \pm \omega)^2}. \quad (3.34)$$

Como pode ser visto na Figura 3.2, onde é representado a probabilidade de transição entre Ψ_a e Ψ_f da frequência da perturbação para um determinado tempo, a equação (3.34) apresenta um máximo em $\omega = \omega_{fa}$, ou seja, a transição de Ψ_a para Ψ_f ocorre com maior probabilidade quando a frequência de perturbação está em ressonância com a diferença de energia entre o estado final e inicial. No caso da interação da radiação com os modos de vibração de uma molécula ou cristal, essa diferença de energia está na faixa do infravermelho.

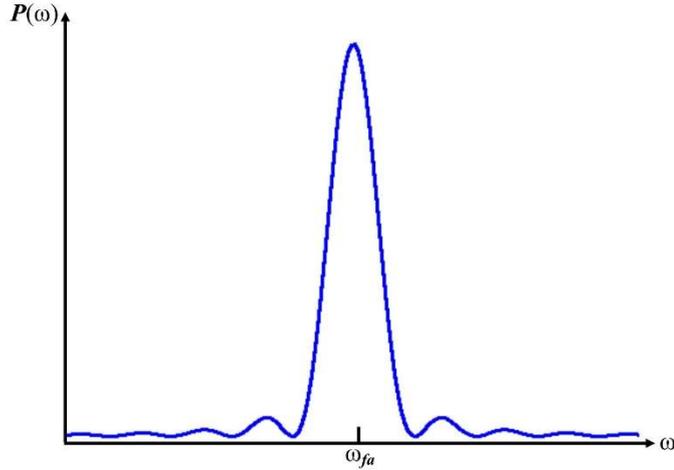


Figura 3.2: Probabilidade de transição em função da frequência da perturbação.

Uma vez que a probabilidade de transição apresenta uma dependência temporal, é interessante introduzir uma probabilidade de transição por unidade de tempo, que será chamada de W_m . Considerando que o termo perturbativo interaja com o sistema por um tempo t longo, temos pelo princípio da incerteza de Heisenberg que [118]:

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{t}. \quad (3.35)$$

Devemos considerar essa incerteza na energia na probabilidade de transição por unidade de tempo. Dessa forma, temos que:

$$W_f = \frac{1}{t} \sum_{f' \approx f} |c_{f'}^{(1)}(t)|^2, \quad (3.36)$$

onde o somatório ocorre somente em torno da incerteza na energia dada pela equação (3.35). No caso de cristais, temos uma dispersão contínua de energia, logo, o somatório na equação (3.36) pode ser substituído por uma integral considerando a densidade de estado $\rho(E_m)$ em torno da energia E_f .

$$W_f = \frac{4}{t\hbar^2} \int \rho(E_{f'}) (H'_{ofa})^2 \frac{\text{sen}^2 \left[(\omega_{f'a} \pm \omega) \frac{t}{2} \right]}{(\omega_{f'a} \pm \omega)^2} dE_{f'}. \quad (3.37)$$

Substituindo $\frac{(\omega_{f'a} \pm \omega)}{2}$ por ω' e $dE_{f'}$ por $2\hbar d\omega'$, (3.36) pode ser escrita como:

$$W_f = \frac{4}{t\hbar^2} \int \rho(E_{f'}) (H'_{ofa})^2 \frac{1}{4} \frac{\text{sen}^2[\omega't]}{\omega'^2} 2\hbar d\omega' . \quad (3.38)$$

Para $t \rightarrow \infty$ [117]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2[\omega't]}{t\omega'^2} = \pi\delta(\omega') . \quad (3.39)$$

Substituindo a equação (3.38) na (3.37), temos:

$$W_f = \frac{2\pi}{\hbar} \int \rho(E_{f'}) H'_{ofa}{}^2 \delta(\omega') d\omega' , \quad (3.40)$$

Logo:

$$W_f = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{f'}) \left| \int \Psi_f^* H'_o \Psi_a dr \right|^2 . \quad (3.41)$$

Essa relação recebe o nome de Regra de Ouro de Fermi, e pode ser escrita na notação de Dirac como:

$$W_f = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_{f'}) |\langle f | H'_o | a \rangle|^2 , \quad (3.42)$$

onde $|f\rangle$ e $|a\rangle$ representam os estados final e inicial, respectivamente.

A equação (3.42) mostra que, para que determinada transição ocorra, é necessário que $\langle f | H'_o | a \rangle$ seja diferente de zero. A Regra de Ouro de Fermi fornece a condição para que diversas formas de interação da radiação com a matéria ocorram, entre elas a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman. A regra de seleção para esses dois efeitos será discutida posteriormente.

Modelo Quântico

Do ponto de vista da mecânica quântica, o espalhamento Raman pode ser descrito em três etapas. Em um primeiro momento, um fóton incide no material criando um par elétron buraco. Em seguida, esse elétron é espalhado, podendo criar um fônon no caso do espalhamento

Stokes, ou aniquilar um fônon, espalhamento anti-Stokes. Considerando o momento da luz pequeno, esses fônons devem estar próximos da primeira zona de *Brillouin*. Por último, esse par elétron buraco se recombina, emitindo um fóton. Esse processo está esquematizado na Figura 3.3.

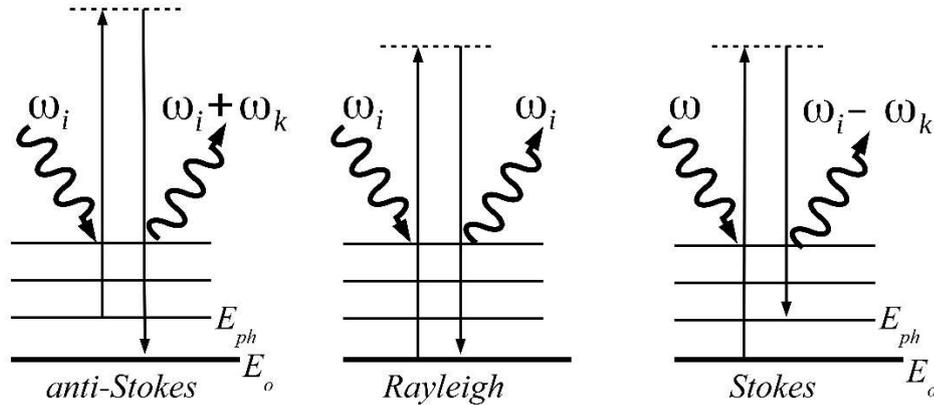


Figura 3.3: Diagramas dos níveis de energia referentes aos espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.

No espalhamento Stokes, considerando que o fóton incide com uma energia E_i dada por $\hbar\omega_i$, a energia do fóton espalhado será dada por $E_s = E_i - E_{ph}$, onde E_{ph} , que pode ser escrita como $\hbar\omega_k$, é a energia do fônon criado. Além da energia, os momentos também devem se conservar, logo, $\vec{k}_s = \vec{k}_i - \vec{k}_{ph}$, onde \vec{k}_s , \vec{k}_i e \vec{k}_{ph} são os momentos do fóton espalhado, fóton incidente e fônon, respectivamente. No espalhamento anti-Stokes, como um fônon é aniquilado, temos que $E_s = E_i + E_{ph}$ e $\vec{k}_s = \vec{k}_i + \vec{k}_{ph}$.

Como o espalhamento Raman é um processo que envolve três etapas, a probabilidade para que este ocorra é calculada através da teoria de perturbação de terceira ordem. Ou seja, o desenvolvimento realizado para chegar à Regra de Ouro de Fermi deve ser expandido até duas ordens superiores. Esse processo pode ser feito através de diagramas de Feynman. Nesses diagramas, as partículas ou quase-partículas envolvidas no processo são representadas por linhas, também chamadas de propagador. A interação entre essas partículas é representada pela interseção de propagadores, recebendo o nome de vértice, de forma que cada vértice possui um Hamiltoniano de interação.

A Figura 3.4 apresenta um diagrama de Feynman para o espalhamento Stokes descrito acima. Nesse exemplo, temos um estado inicial $|i\rangle$. Um fóton incidente com frequência ω_i interage com um elétron através do Hamiltoniano H_{eR} , criando um par elétron buraco, levando

o sistema para um estado $|n\rangle$. No segundo vértice, o par elétron buraco é espalhado através do Hamiltoniano H_{e-ion} , criando um fônon, mudando o sistema para um estado $|n'\rangle$. Finalmente, o par elétron buraco se recombina no terceiro vértice e um fóton com frequência ω_i é emitido, levando o sistema para o estado final $|f\rangle$. Esses quatro estados e suas respectivas energias podem ser expressos como [116]:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |n_i, 0, m, \varphi_o\rangle, \\ |n\rangle &= |n_i - 1, 0, m, \varphi_e\rangle, \\ |n'\rangle &= |n_i - 1, 0, m + 1, \varphi_e\rangle, \\ |f\rangle &= |n_i - 1, 1, m, \varphi_o\rangle, \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde os quatro termos no *ket* significam: número de fótons incidentes, número de fótons espalhados, número de fônons e estado eletrônico, respectivamente. As suas energias respectivas são:

$$\begin{aligned} E_i &= n_i \hbar \omega_i + m \hbar \omega_k + E_o, \\ E_n &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + m \hbar \omega_k + E_e, \\ E_{n'} &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + (m + 1) \hbar \omega_k + E_{e'}, \\ E_f &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (m + 1) \hbar \omega_k + E_o, \end{aligned} \quad (3.44)$$

onde $\hbar \omega_i$, $\hbar \omega_s$ e $\hbar \omega_k$ são as energias do fóton incidente, fóton espalhado e fônon, respectivamente e último termo de cada expressão representa a energia do estado eletrônico.

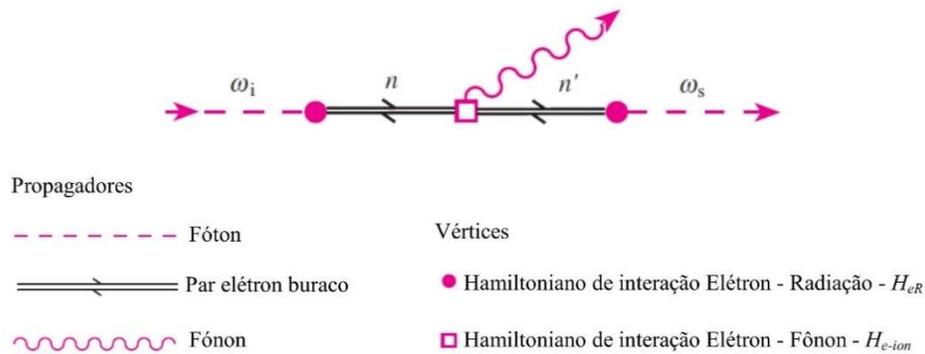


Figura 3.4: Diagrama de Feynman para o espalhamento Stokes. Adaptado da referência [116]

Para traduzir o diagrama da Figura 3.4 em probabilidade de espalhamento, devemos utilizar a Regra de Ouro de Fermi nesse diagrama. Isso é feito aplicando a Equação (3.42) em

cada vértice e multiplicá-los. No denominador, fazemos $E_i - E_n$. Por exemplo, no primeiro vértice da Figura 3.4 temos o seguinte termo:

$$\sum_n \frac{\langle n|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (E_e - E_o)]}. \quad (3.45)$$

Considerando o segundo vértice, multiplicamos a Equação (3.45) por $\langle n'|H_{e-ion}|n\rangle$ e dividimos por $E_i - E_n + (E_n - E_{n'})$, logo:

$$\sum_n \frac{\langle n'|H_{e-ion}|n\rangle\langle n|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (E_e - E_o)][\hbar\omega_i - (E_e - E_o) - \hbar\omega_k - (E_{e'} - E_e)]}, \quad (3.46)$$

que pode ser reescrita como:

$$\sum_n \frac{\langle n'|H_{e-ion}|n\rangle\langle n|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_o)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - (E_{e'} - E_o)]}. \quad (3.47)$$

Por último, considerando o terceiro vértice, temos que o termo no denominador é dado por:

$$\hbar\omega_i - (E_e - E_o) - \hbar\omega_k - (E_{e'} - E_e) - \hbar\omega_s - (E_o - E_{e'}). \quad (3.48)$$

Eliminando os termos comuns, a Equação (3.48) pode ser substituída por:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - \hbar\omega_s. \quad (3.49)$$

Considerando o terceiro vértice do diagrama da Figura 3.4, teremos que:

$$\sum_n \frac{\langle f|H_{eR}|n'\rangle\langle n'|H_{e-ion}|n\rangle\langle n|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (E_e - E_o)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - (E_{e'} - E_o)](\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - \hbar\omega_s)}. \quad (3.50)$$

Pela conservação da energia no espalhamento Raman, a Equação (3.49) é nula, a intensidade do espalhamento Raman, pode ser escrita como [116]:

$$I \propto \left| \sum_n \frac{\langle f | H_{eR} | n' \rangle \langle n' | H_{e-ion} | n \rangle \langle n | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_e - E_o)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - (E_{e'} - E_o)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_k - \hbar\omega_s). \quad (3.51)$$

A Equação (3.51) não fornece a probabilidade completa do processo Raman. Existem mais cinco processos que são dados pela permutação dos eventos do diagrama de Feynman da Figura 3.4, porém, o termo acima descrito possui a contribuição de um dos processos. Os demais processos podem ser vistos na referência [116].

Os resultados dos cálculos de DFT utilizados no presente trabalho nos forneceram a probabilidade do espalhamento para cada modo de vibração ativo em Raman. Para obtermos os espectros Raman teóricos, a intensidade de cada modo foi calculada pela equação [119]:

$$I = \frac{f(\omega_o - \omega_k)^4}{\omega_k(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}})} A_k, \quad (3.52)$$

onde f é um fator de escala comum, k_B a constante de Boltzman, T a temperatura ambiente e A_k o valor da probabilidade fornecida pela simulação DFT, também chamada de atividade Raman. Essa equação leva em consideração efeitos térmicos e fator de Rayleigh para o espalhamento.

3.2 Espectroscopia no Infravermelho

Como já foi discutido na seção anterior, a interação da radiação eletromagnética com os modos de vibração de um cristal pode ser analisada considerando apenas uma única célula primitiva. Considerando a aproximação harmônica, a descrição desse sistema tende a gerar equações acopladas. Porém, escrevendo em termo das coordenadas normais de vibração, temos que:

$$\mu \ddot{q}_k = -\mu \omega_k^2 q_k, \quad (3.53)$$

onde μ representa a massa efetiva, q_k a coordenada normal de vibração e ω_k a frequência do modo normal de vibração.

Para estudar a interação da radiação eletromagnética com os modos de vibração, devemos acrescentar na equação (3.53) um termo de interação eletromagnética entre a radiação e os átomos que compõem a célula primitiva e outro termo referente ao amortecimento. Temos então que:

$$\mu\ddot{q}_k + \mu\gamma_k\dot{q}_k + \mu\omega_k^2q_k = eE(x, t), \quad (3.54)$$

onde γ_k é o termo de amortecimento e está relacionado ao tempo de vida do fônon [113], e a carga efetiva e $E(t)$ o campo elétrico da radiação.

A solução da equação (3.54) é:

$$q_k = \frac{eE(x, t)}{\mu(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega)}. \quad (3.55)$$

Dessa forma, o momento de dipolo elétrico P do cristal pode ser escrito como:

$$P = q_k e = \frac{e^2 E(x, t)}{\mu(\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k\omega)} \frac{N}{V}, \quad (3.56)$$

onde N/V é o número de osciladores por unidade de volume. A equação (3.56) mostra o deslocamento dos átomos em relação às suas posições de equilíbrio, que podem produzir uma variação no momento de dipolo elétrico desde que sua carga efetiva seja diferente de zero. Para que a carga efetiva seja diferente de zero, é necessário que o cristal seja iônico e que o modo de vibração seja polar. Modos de vibração totalmente simétricos ou simétricos por inversão, por exemplo, não produzem variação no momento de dipolo elétrico.

O momento de dipolo elétrico pode ser escrito como $P = \epsilon_0 \chi E(t)$, onde χ é a suscetibilidade elétrica do material e ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo. A permissividade do material pode ser escrita como $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi)$ [115]. A suscetibilidade pode ser separada nas contribuições eletrônicas e iônicas, tendo sua relação com a constante dielétrica dada por [113]:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \chi_{elet} + \chi_{ion}, \quad (3.57)$$

onde $1 + \chi_{elet}$ fornece a contribuição de altas frequências para a constante dielétrica. A Equação (3.57) é usualmente escrita como:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \chi_{ion}. \quad (3.58)$$

Pela Equação (3.56), podemos escrever a constante dielétrica como:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{e^2}{\epsilon_0 \mu (\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \frac{N}{V} = \epsilon_\infty + \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.59)$$

O termo $\Delta\epsilon$ é chamado de força do oscilador e é dado por:

$$\Delta\epsilon = \frac{N}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0 \mu \omega_k^2}. \quad (3.60)$$

Podemos ainda separar a constante dielétrica $\epsilon_r(\omega)$ em uma parte real $\epsilon'(\omega)$ e uma parte imaginária $\epsilon''(\omega)$:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon (\omega_k^2 - \omega^2)}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (3.61)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon \gamma \omega}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (3.62)$$

Para $\omega = 0$, temos pela Equação (3.42) que $\Delta\epsilon = \epsilon'(0) - \epsilon_\infty$.

Considerando que a permeabilidade magnética no cristal é aproximadamente igual à permeabilidade magnética no vácuo, temos que a equação de onda no caso unidimensional é dada por:

$$\frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\epsilon_r(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2}, \quad (3.63)$$

onde $E(x, t)$ é o campo elétrico da onda e c é a velocidade da luz no vácuo. A solução de (3.63) é do tipo:

$$E(x, t) = E_0 e^{i(Kx - \omega t)}. \quad (3.64)$$

Substituindo a equação (3.64) em (3.63), temos que $K^2 = \epsilon_r(\omega) \omega^2 / c^2$. K também apresenta uma parte real e uma imaginária, podendo ser escrito na forma:

$$K = K' - iK'', \quad (3.65)$$

de forma que a parte imaginária de K que será responsável pela atenuação da onda. Elevando a equação (3.65) ao quadrado e comparando com a parte real e imaginária da constante dielétrica, temos que:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{c}{\omega} (K'^2 - K''^2) \quad (3.66)$$

e

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2c}{\omega} K' K'' . \quad (3.67)$$

Manipulando as equações (3.66) e (3.67), chegamos que:

$$K' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} + \epsilon'(\omega)}{2}} \quad (3.68)$$

e

$$K'' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega)}{2}} . \quad (3.69)$$

Uma vez que a intensidade da radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado do campo elétrico E^2 , a parte imaginária de K será responsável pela atenuação da onda. O coeficiente de absorção α é dado por [115]:

$$\alpha = 2K'' = 2 \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} - \epsilon'(\omega)}{2}} . \quad (3.70)$$

Em cristais com simetria monoclinica, adotando o eixo de simetria paralelo à direção [010], a constante dielétrica deve ser escrita como um tensor do tipo [120]:

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = \tilde{\epsilon}'(\omega) + i\tilde{\epsilon}''(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx}(\omega) & 0 & \epsilon_{xz}(\omega) \\ 0 & \epsilon_{yy}(\omega) & 0 \\ \epsilon_{zx}(\omega) & 0 & \epsilon_{zz}(\omega) \end{pmatrix} . \quad (3.71)$$

O tensor dielétrico pode ser decomposto em um escalar complexo ao longo do eixo cristalográfico \mathbf{b} , de forma que $\epsilon_{yy}(\omega) = \epsilon_b(\omega)$, e um tensor complexo bidimensional no plano definido pelos eixos cristalográficos \mathbf{ac} , o qual chamaremos de $\tilde{\epsilon}_{ac}(\omega)$ [120, 121].

Considerando um cristal monoclínico com n modos de vibração ativos em infravermelho e levando em conta as considerações feitas acima, as equações (3.61) e (3.62) podem ser escritas como [120, 121]:

$$\epsilon'_b(\omega) = \epsilon_{b\infty} + \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon_k (\omega_k^2 - \omega^2)}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2}, \quad (3.72)$$

$$\epsilon''_b(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon_k \gamma \omega}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2}, \quad (3.73)$$

$$\tilde{\epsilon}'_{ac}(\omega) = \tilde{\epsilon}_\infty + \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon_k (\omega_k^2 - \omega^2)}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2} \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha_k & \text{sen } \alpha_k \cos \alpha_k \\ \text{sen } \alpha_k \cos \alpha_k & \text{sen}^2 \alpha_k \end{pmatrix}, \quad (3.74)$$

e

$$\tilde{\epsilon}''_{ac}(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{\omega_k^2 \Delta\epsilon_k \gamma \omega}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2} \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha_k & \text{sen } \alpha_k \cos \alpha_k \\ \text{sen } \alpha_k \cos \alpha_k & \text{sen}^2 \alpha_k \end{pmatrix}. \quad (3.75)$$

Nessas equações $\Delta\epsilon_k$ é a força do k -ésimo oscilador com frequência angular ω_k e amortecimento γ_k . Para os modos no plano **ac**, α_k é o ângulo entre o momento de dipolo e o eixo **a**.

No presente trabalho, as medidas no infravermelho foram realizadas em nossas amostras. Os resultados teóricos obtidos por DFT nos forneceram os valores de $\omega_k^2 \Delta\epsilon_k$ para cada modo de vibração ativo no infravermelho, além dos valores do tensor $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$ no infinito e para $\omega = 0$. Com todas essas informações, encontramos as partes real e imaginária do tensor (3.71). Os valores médios das partes real e imaginária da constante dielétrica foram realizadas calculando os traços de $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ e $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ e dividindo por três. Os valores dos termos de amortecimento γ_k foram retirados da largura dos picos ajustados dos espectros experimentais. Tendo em mãos esses resultados, os valores médios de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ foram substituídos na equação (3.70), fornecendo assim os espectros infravermelhos simulados.

3.3 Difração de Raios X

Os raios X apresentam comprimento de onda que varia entre 0,1 e 100 Å, mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Quando uma frente de onda atinge uma barreira com

dimensões menores que seu comprimento, ondas circulares centradas nessa barreira são formadas. Um cristal é formado por um arranjo periódico de átomos que, ao interagir com os raios X, passam a funcionar como fontes pontuais de ondas esféricas, essas que por sua vez se interferem de maneira construtiva e destrutiva. Analisando os padrões de interferência criados por essa interação é possível obter informações sobre a estrutura desses cristais.

Para encontrar a condição de interferência construtiva, consideremos dois átomos separados por um vetor \vec{d} , como mostrado na figura 3.5. Um feixe de raios X colimado com um vetor de onda \vec{k} e direção \hat{n} incide sobre esses átomos, fazendo com que cada um deles atue como uma fonte de onda esférica com vetor de onda \vec{k}' e direção \hat{n}' . Como pode ser visto na Figura 3.5, a diferença de caminho óptico entre o feixe que incide nos dois átomos é dada por:

$$d \cos\theta + d \cos\theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}'). \quad (3.76)$$

Para que essa interferência seja construtiva, é necessário que a Equação (3.76) seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda, logo:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = n\lambda, \quad (3.77)$$

onde n é um número inteiro. Multiplicando (3.77) por $2\pi/\lambda$, temos:

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n. \quad (3.78)$$

Uma vez que os sítios em uma rede cristalina são espaçados por um vetor \vec{R} da rede de *Bravais*, podemos escrever a equação (3.78) como:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n. \quad (3.79)$$

Essa equação também pode ser escrita como:

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1. \quad (3.80)$$

Pela definição de espaço recíproco, a Equação (3.80) nos mostra que a interferência construtiva ocorre quando a diferença entre os vetores de \vec{k} e \vec{k}' é dada por um vetor da rede recíproca, que pode ser escrito como:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}, \quad (3.81)$$

onde \vec{K} é um vetor do espaço recíproco.

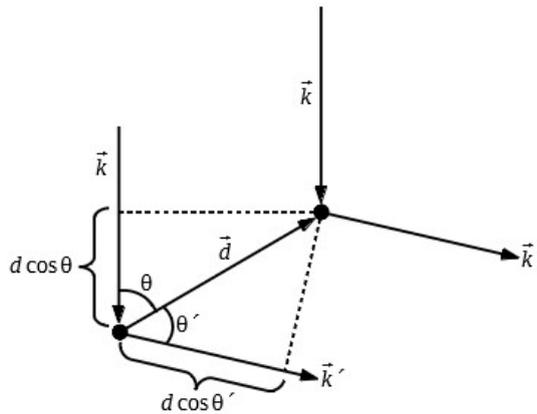


Figura 3.5: Diagrama da diferença de caminho óptico entre feixes espalhados por dois átomos separados por um vetor \vec{d} .

Um modelo mais simples que explica a difração de raios X por cristais considera que os átomos em uma rede cristalina formam planos paralelos que refletem a radiação incidente com o mesmo ângulo de incidência. Como pode ser visto na Figura 3.6, a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos é dada por $2d \sin\theta$, onde d é a distância entre os planos e θ o ângulo entre o feixe incidente e a superfície do cristal. Quando essa diferença for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X incidente, os dois feixes estarão em fase, logo, sofrerão interferência construtiva. Assim, para que ocorra interferência construtiva, a seguinte relação deve ser satisfeita:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (3.82)$$

onde n é um número inteiro e λ o comprimento de onda do raio X. A Equação (3.82) recebe o nome de lei de Bragg.

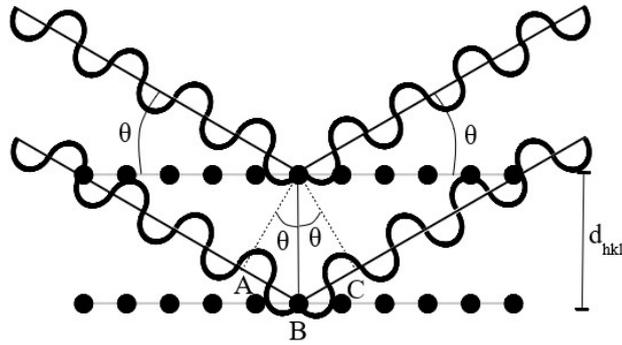


Figura 3.6: Reflexão de Bragg devido a dois planos adjacentes. O trajeto ABC representa a diferença de caminho óptico entre os dois feixes refletidos

Pela relação (3.81) e pelo fato dos vetores de onda \vec{k} e \vec{k}' apresentarem o mesmo módulo, eles fazem o mesmo ângulo θ com um plano perpendicular ao vetor \vec{K} , como pode ser visto na Figura 3.7. Como o módulo do vetor \vec{K} é dado por $2\pi n/d$, temos que $2|\vec{k}|\text{sen } \theta = 2\pi n/d$. Multiplicando por $\lambda/2\pi$, temos que $2d \text{sen } \theta = n\lambda$, mostrando a equivalência entre a formulação de Bragg e de Laue.

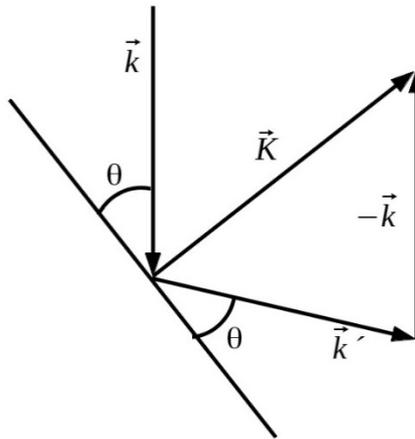


Figura 3.7: Diagrama vetorial da Equação (3.81).

Na difração de raios X em amostras policristalinas, a intensidade da radiação difratada depende de uma série de fatores, como por exemplo: fator de forma e estrutura, absorção, polarização, orientação preferencial dos cristalitos, entre outros [122], e as posições dos picos de difração dependem dos parâmetros de rede do material. O método de refinamento *Rietveld* leva em consideração todos esses fatores, além de outros que influenciam na largura dos picos de difração, como tamanho de cristalitos e defeitos. Esse método de refinamento fornece uma série de informações sobre a amostra, como por exemplo: parâmetros de rede, posições atômicas, número de ocupação, tamanho de grãos, defeitos, entre outros. Todavia, as amostras

estudadas no presente trabalho apresentam baixa simetria, um grande número de átomos por célula unitária, orientação preferencial e algumas delas também apresentam baixa dimensionalidade. Esses fatores dificultam consideravelmente a realização do refinamento *Rietveld* nessas amostras. Uma alternativa para contornar esse problema é a utilização do método *Le Bail*. Esse método de tratamento não considera as posições atômicas para calcular a intensidade, sendo adequado para o cálculo dos parâmetros de rede do material.

3.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

As propriedades de um sistema podem ser determinadas conhecendo a função de onda Ψ do mesmo, para isso, deve-se resolver a equação de Schrödinger. Essa equação nos fornece as autofunções e autoenergias do sistema, permitindo o cálculo das propriedades eletrônicas, óticas e vibracionais dos sólidos. Para um sistema com N elétrons, a equação de Schrödinger independente do tempo depende de $3N$ variáveis, isso sem contar as coordenadas de *spin*. Para sistemas com um valor de N elevado, como no caso dos cristais, o custo computacional para resolver esse tipo de equação é muito elevado, tornando sua solução inviável [123].

A metodologia *ab initio* mais utilizada na atualidade para o estudo de sólidos é a teoria do funcional da densidade (*Density functional Theory* - DFT). Nessa teoria, que foi sugerida por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [124], ao invés de se utilizar a função de onda para descrever as propriedades do sistema de N elétrons, utiliza-se a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. A densidade eletrônica depende apenas das três coordenadas espaciais, resultando em equações mais simples do que a equação de Schrödinger. Existem dois teoremas que mostram que as propriedades de átomos, moléculas e sólidos podem ser descritas em termos da densidade eletrônica [124]. Walter Kohn foi laureado com o Prêmio Nobel de química em 1998 pelo desenvolvimento do DFT.

Dessa maneira, a energia do sistema pode ser descrita como um funcional da densidade eletrônica, de forma que $E = E(\rho)$, e a densidade que resulta na menor energia do sistema é a densidade do estado fundamental do mesmo [123]. O funcional $E(\rho)$ pode ser escrito como a soma dos termos: $T(\rho)$, $U(\rho)$ e $V_{ext}(\rho)$, que representam as contribuições de energia cinética, interação elétron-elétron e o potencial núcleo-elétron, respectivamente. Os funcionais $T(\rho)$ e $U(\rho)$ são universais, sendo os mesmos para qualquer sistema. O funcional $V_{ext}(\rho)$ pode ser escrito na forma [123]:

$$V_{ext}(\rho) = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.83)$$

onde $v(\vec{r})$ é o potencial eletrostático produzido pelos núcleos. A soma $T(\rho) + U(\rho)$ pode ser escrita como $T(\rho) + J(\rho) + E_{ncl}(\rho)$, onde o segundo termo é a parte clássica da interação elétron-elétron e o terceiro a parte não clássica, incluindo os termos de troca e auto-interação [125]. Kohn e Sham [126] sugeriram ainda escrever a soma $T(\rho) + U(\rho)$ como $T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$, onde o primeiro termo é referente à energia cinética não interagente. Em outras palavras, o membro $E_{xc}(\rho)$, chamado de termo de troca e correlação, contém tudo que não sabemos explicitamente expressar como funcional da densidade eletrônica [125, 126].

A aproximação mais simples para o termo $E_{xc}(\rho)$ recebe o nome de aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* – LDA). Nessa aproximação, assume-se a energia de troca e correlação por elétron é igual à energia por elétrons em um gás de elétrons de mesma densidade $\rho(\vec{r})$ [123, 125], de forma que:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.84)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação para um gás de elétrons.

Outra aproximação também muito utilizada é denominada de aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA). Nesse caso, a energia de troca e correlação pelo gradiente da densidade de carga local, de forma que esse funcional é escrito na forma :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (3.85)$$

Existem inúmeras propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}(\rho)$ na aproximação GGA, diferindo-se da forma de $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$. No presente trabalho utilizou-se a aproximação Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [127] utilizando o software CASTEP [128].

4 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo apresentamos o processo de síntese das amostras estudadas no presente trabalho e as técnicas utilizadas no estudo das mesmas. As amostras de titanatos volumétricos foram produzidas por reação de estado sólido e as nanofitas de titanato de sódio e potássio foram sintetizadas pelo método hidrotérmico. Essas amostras foram submetidas a um processo de troca iônica através da lavagem em solução de ácido clorídrico hidróxido de sódio e potássio. Por último, uma amostra de ferrita de cobalto foi produzida pelo método de coprecipitação química e posteriormente submetida à síntese hidrotérmica com TiO_2 em solução de NaOH, resultado em nanotubos de titanatos decorados com essas nanopartículas.

As propriedades físicas desses materiais foram estudadas por microscopia eletrônica, difração de elétrons, difração de raios X, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia Raman e no infravermelho, termogravimetria e por cálculos de DFT. Os cálculos de DFT foram realizados em colaboração com o Prof. Valder Nogueira Freire do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A eficiência da amostra de nanotubos de titanato decoradas com ferrita de cobalto foi testada na adsorção do corante verde brilhante (BG1) em solução aquosa. A concentração de corante na solução foi determinada por medidas de absorção UV-Vis.

4.1 Sínteses

Todos os reagentes químicos utilizados nas sínteses estão listados na Tabela 4.1. Eles não passaram por nenhuma purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas utilizando água deionizada obtida de um sistema de purificação Merck Milipore.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados no presente trabalho.

Reagente	Fórmula	Laboratório	Pureza Mínima
Dióxido de Titânio-Anatásio	TiO_2	Sigma-Aldrich	99%
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	VETEC	99,5%
Hidróxido de Sódio	NaOH	VETEC	98,5%
Hidróxido de Potássio	KOH	VETEC	85%
Ácido Clorídrico	HCl	VETEC	37% P. A.
Cloreto de Cobalto (II) Hexahidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	98%
Cloreto de Ferro (III) Hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	F.maia	97%

4.1.1 Titanatos

Como foi apresentado na literatura, a estrutura e composição química dos nanotubos e nanofitas de titanatos estão ainda em discussão. Todavia, é praticamente unânime entre os trabalhos mais recentes que eles apresentam uma estrutura monoclinica lamelar e composição $M_2Ti_nO_{2n+1}$, onde M é um metal alcalino [56, 65-68, 70, 79, 86]. A fim de investigar as propriedades desses materiais, os titanatos volumétricos $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ foram preparados por reação de estado sólido, conforme descrito por Izawa *et al.* [44]. Um estudo detalhado das propriedades vibracionais desses dois materiais não foram reportadas na literatura até o momento, além do mais, esses estudos serviram para auxiliar na compreensão das propriedades vibracionais das nanoestruturas de titanato. O trititanato de sódio, $Na_2Ti_3O_7$, foi preparado calcinando em atmosfera ambiente uma mistura de 1,00 g Na_2CO_3 e 2,26 g de TiO_2 na fase anatásio com razão molar 1:3 por 20 horas a 800 °C. Em seguida, a amostra foi moída e novamente calcinada nas mesmas condições descritas anteriormente. Esse processo foi realizado em uma mufla. Para produção do hexatitanato de sódio, $Na_2Ti_6O_{13}$, o mesmo procedimento foi realizado utilizando 1,00 g de carbonato de cálcio e 4,52 g de dióxido de titânio.

4.1.2 Nanofitas de Titanato

As amostras apresentadas nesta seção foram produzidas a fim de estudarmos as propriedades estruturais e vibracionais de nanofitas de titanato de sódio e potássio. As amostras foram submetidas a tratamentos de lavagem ácida visando provocar a troca dos átomos de sódio e potássio por hidrogênio, resultando em amostras com diferentes concentrações desses íons. Por último, as amostras com menor quantidade de sódio e potássio foram submetidas a um processo de lavagem alcalina com KOH e NaOH, respectivamente. Esse processo foi realizado com o objetivo de inserir átomos diferentes dos originais na região interlamelar desses materiais. As propriedades estruturais e vibracionais das amostras acima descritas também foram investigadas.

As nanoestruturas de titanato foram sintetizadas pelo método hidrotérmico apresentado por Kasuga *et al.* [61]. Em um copo de teflon, 2,00 g de TiO_2 foram dispersos em 150 ml de uma solução aquosa de NaOH com concentração de 10 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada por 30 minutos e, em seguida, transferida para uma *autoclave* de aço. Depois de selada, a *autoclave* foi mantida por 4 dias a uma temperatura de 160°C. Durante todo o processo, a solução foi agitada magneticamente a 800 RPM. Depois disso, o produto foi lavado com água deionizada

inúmeras vezes por centrifugação para remover o excesso de sódio até que o pH do sobrenadante fosse de aproximadamente 11. O material foi secado por 16 horas a 60°C. Essa amostra foi denominada Na11. Para produção do nanotitanato de potássio, o procedimento descrito acima foi realizado utilizando uma solução aquosa de KOH, também na concentração de 10 mol.L⁻¹. Após o processo de lavagem, o pH do sobrenadante atingiu um valor de aproximadamente 12, resultando na amostra K12.

Para a produção dos nanotitanatos com diferentes quantidades de sódio, 0,50 g da amostra Na11 foi disperso em 40 ml de água deionizada. Em seguida, uma solução de HCl com 0,10 mol.L⁻¹ foi gotejada na mistura até que o pH do sobrenadante atingisse o valor de 9. O material foi lavado várias vezes para a remoção do NaCl e seco a 60°C por 16 horas, dando origem à amostra Na9. O mesmo procedimento foi realizado para os pH's 6, 3 e 1, originando as amostras Na6, Na3 e Na1, respectivamente.

A amostra Na1 foi submetida a um processo de lavagem em uma solução alcalina de KOH. Esse processo foi realizado com o objetivo de provocar a troca iônica H-K e estudar as possíveis mudanças morfológicas, estruturais e vibracionais provocadas por esse processo. Para isso, uma quantidade de 0,10 g da amostra Na1 foi dispersa em 40 ml de água e uma solução de KOH com concentração de 1 mol.L⁻¹ foi adicionada até que a solução atingisse o pH 12. Essa amostra foi seca a 60°C por 16 horas e nomeada como NaK12. O conjunto de amostras preparadas a partir da amostra Na11 será denominada como a série Na.

Com o objetivo de produzir amostras com diferentes porcentagens de potássio, a amostra K12 também foi tratada com ácido clorídrico. O processo utilizado foi o mesmo empregado na série Na, porém, os valores de pH alcançados foram de 8, 4 e 1, dando origem às amostras K8, K4 e K1, respectivamente. Esse grupo de amostras será tratado como série K. A amostra K1 foi tratada com uma solução de NaOH com concentração de 1 mol.L⁻¹, até que o pH do sobrenadante atingisse o valor de 12. Essa amostra foi nomeada como KNa12.

4.1.3 Nanoestruturas de Titanato Decoradas com Ferrita de Cobalto

Motivados em sintetizar nanoestruturas de titanato magnéticas, nanopartículas de ferrita de cobalto, CoFe₂O₄, foram produzidas pelo método de coprecipitação química, semelhante ao apresentado por Morais *et al.* [103]. A amostra foi produzida misturando 6,00 g de CoCl₂·6H₂O e 13,50 g de FeCl₃·6H₂O em 100 ml de água, obedecendo à relação Co/Fe=1/2. Essa mistura foi aquecida a 80°C e, depois de atingida essa temperatura, 100 ml de uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 5 mol.L⁻¹ foi rapidamente adicionada à solução. A mistura foi

mantida nessa temperatura por 30 minutos. Todo o processo ocorreu sob agitação magnética intensa. Após resfriar em temperatura ambiente, a amostra foi lavada com água deionizada repetidas vezes por centrifugação. Essa amostra foi denominada FeCo.

Para a produção de nanoestruturas de titanato decoradas com nanopartículas de ferrita de cobalto, 1,00 g da amostra FeCo foi dispersa em 50 ml de água por 10 minutos em ultrassom. Em seguida, a mistura foi adicionada a 150 ml de solução de hidróxido de sódio com concentração de 10 mol.L^{-1} contendo 2,00 g de TiO_2 . Essa mistura foi submetida ao tratamento hidrotérmico por 1 dia a 140°C . O material resultante foi lavado por centrifugação até que o pH do sobrenadante atingisse o valor de aproximadamente 11. Essa amostra é chamada de NTFeCo.

Para servir de comparação com a amostra NTFeCo, uma amostra de nanotubo de titanato de sódio, denominada NT, também foi preparada pelo método hidrotérmico utilizando o mesmo procedimento descrito acima, exceto pela presença da amostra FeCo na solução.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo com todas as amostras produzidas no presente trabalho.

Tabela 4.2: Resumo das amostras produzidas no presente trabalho.

Amostra	Série	Descrição
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	-	Trititanato de Sódio
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	-	Hexatitanato de Sódio
Na11	Na	Nanotitanato de Sódio
Na9		Amostra Na11 tratada com HCl até pH9
Na6		Amostra Na11 tratada com HCl até pH6
Na3		Amostra Na11 tratada com HCl até pH3
Na1		Amostra Na11 tratada com HCl até pH1
NaK12		Amostra Na1 tratada com KOH até pH12
K12	K	Nanotitanato de Potássio
K8		Amostra K12 tratada com HCl até pH8
K4		Amostra K12 tratada com HCl até pH4
K1		Amostra K12 tratada com HCl até pH1
KNa12		Amostra K1 tratada com NaOH até pH12
NT	-	Nanotubo de Titanato
FeCo	-	Ferrita de Cobalto
NTFeCo	-	Nanotubo de Titanato Decorado com Ferrita de Cobalto

4.2 Técnicas Experimentais

4.2.1 Microscopia Eletrônica

A morfologia, composição química e direção preferencial de crescimento das amostras foram investigadas através de microscopia eletrônica. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) foram realizadas em um microscópio Tecnai G2-20 SuperTwin FEI-200kV. As amostras foram dispersas em álcool etílico e gotejadas em uma grade de cobre de 100 *mesh* revestida com carbono. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva (EDS) foram coletados utilizando um microscópio Quanta 200 FEI. O material foi disperso em álcool etílico através de ultrassom, depois gotejado em uma placa de silício. A indexação dos padrões de difração de elétrons foram realizadas utilizando-se o *software Jems* [129]. Todas essas medidas foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

4.2.2 Espectroscopia de Absorção Atômica

A porcentagem de potássio e de sódio nas amostras foi determinada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA). As medidas foram realizadas no CDTN/CNEN utilizando um espectrômetro com chama de ar/acetileno modelo AA240FS da marca Varian. Para realização das medidas, as amostras foram aquecidas a 110 °C por 16 horas, em seguida, uma pequena quantidade de amostra foi pesada e diluída em ácido sulfúrico. O tratamento térmico foi realizado com o objetivo de desidratar o material, e assim podermos determinar a quantidade de sódio e potássio sem a influência das moléculas de água.

4.2.3 Termogravimetria

As medidas de termogravimetria (TG) foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG com um analisador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50. Essas medidas foram feitas visando estudar o efeito do tratamento térmico utilizado na preparação das amostras para as medidas de EAA. As amostras foram aquecidas por 16 horas a 110 °C em atmosfera de oxigênio.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro triplo Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. Utilizamos a linha

514,5 nm de um laser de íon Ar/Kr para excitar as amostras. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente com uma objetiva de 100x e com 3,5 mW de potência na amostra. As medidas de espectroscopia Raman polarizadas foram realizadas em partículas isoladas e orientadas. Os espectros foram coletados com a polarização da luz incidente perpendicular ou paralela ao eixo longo das partículas e a radiação espalhada perpendicular à essa direção.

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de infravermelho (IR) distante, região entre 50 e 700 cm^{-1} , foram realizadas em espectrômetro por transformada de Fourier Bruker IFS 113V utilizando um bolômetro de silício resfriado a 4K como detector. Os espectros de IR na região média foram obtidos em um espectrômetro Bruker Vertex 70 com um detector piroelétrico DLaTGS. As amostras foram misturadas em polietileno (para as medidas de IR distante) e iodeto de cério (para as medidas de IR médio) e prensadas a aproximadamente 3,8 ton/cm^2 para a formação de pastilhas.

4.2.6 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. Os padrões de difração foram coletados na configuração Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) utilizando um difratômetro PANanalytical Empyrean operado a 45 KV. As linhas utilizadas foram as $K\alpha$ do cobre, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

4.2.7 Adsorção de Corante

Os testes de adsorção de corante foram realizados diluindo 1,25 mg do corante verde brilhante (Basic Green 1 - BG1), cuja molécula é apresentada na Figura 4.1, em 50 ml de água deionizada. A solução foi mantida em ultrassom por 30 minutos. Depois da diluição, 60 mg da amostra NTFeCo foi adicionada à solução. A mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa durante todo o experimento. Uma alíquota da solução era extraída a cada 3 minutos, posteriormente, a amostra NTFeCo foi separada da solução com o auxílio de um ímã permanente. Após esse processo, uma pequena quantidade da suspensão foi extraída e transferida para um cubeta de quartzo para os experimentos de absorção ótica.

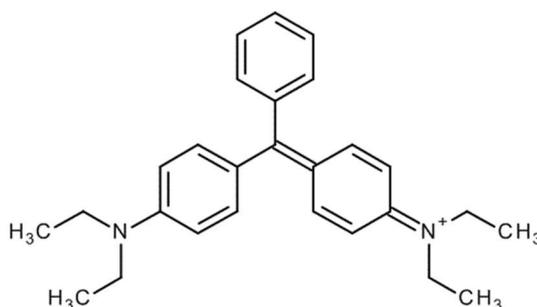


Figura 4.1: Molécula do corante BGI.

A concentração de BGI foi obtida através da intensidade da banda de absorção situada em aproximadamente 618 nm, que é referente ao corante. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente com um espectrômetro SHIMADZU UV-3600 no intervalo entre 200 e 800 nm.

A capacidade de adsorção do corante BGI para um tempo t foi calculado pela expressão:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (4.1)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante, C_t a concentração em um tempo t , V é o volume da solução e m a massa da amostra NTFeco.

A cinética de adsorção foi analisada utilizando o pseudo modelo cinético de segunda ordem (pseudo-second-order kinetic model) [12, 13, 14, 130]. Nesse modelo, a dependência temporal de q_t é dado pela equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2, \quad (4.2)$$

onde q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio e k é uma constante de proporcionalidade do modelo. Considerando as condições de contorno e resolvendo (4.2), obtemos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (4.3)$$

Essa equação foi utilizada no ajuste dos dados experimentais envolvendo a capacidade de adsorção q_t e o tempo.

5 Resultados e Discussões

5.1 Titanatos Volumétricos

A presente seção apresenta os resultados relacionados ao trititanato e hexatitanato de sódio. Ambas as amostras foram produzidas pelo método de síntese de estado sólido, conforme descrito na seção 4.1.1. Visando fazer uma atribuição detalhada dos modos de vibração, os resultados experimentais dessas duas amostras foram comparados com os resultados teóricos obtidos por cálculos de DFT.

5.1.1 Trititanato de Sódio

A morfologia da amostra de trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ produzida pela reação de estado sólido da mistura de TiO_2 e NaCO_3 , conforme descrito na Seção 4.1.1, foi investigada por microscopia eletrônica. A Figura 5.1a apresenta uma imagem de MET dessa amostra, que revela partículas com alguns micrômetros de comprimento e com uma largura variando entre 500 nm e alguns micrômetros. A imagem de MET mostrada na Figura 5.1b mostra um único microcristal de aproximadamente 2,3 μm de comprimento e 570 nm de largura. Uma imagem de MET de alta resolução desse mesmo cristalito é apresentada na Figura 5.1c, em que podemos observar uma boa cristalinidade e homogeneidade dessa amostra. Um padrão de SAED dessa mesma partícula é apresentada na Figura 5.1d. Os *spots* de difração foram indexados através do programa *Jems* [129] considerando a estrutura monoclinica C_{2h}^2 do trititanato de sódio através da carta cristalográfica ICSD-25000 [48]. Essa análise revelou que o eixo de zona desse cristalito é paralelo à direção cristalográfica $[\bar{1}01]$ e que a direção de maior crescimento é ao longo do eixo $[010]$.

A estrutura cristalina do trititanato de sódio foi determinada primeiramente por Anderson *et al.* [131] e está apresentada na Figura 5.2. Essa amostra cristaliza-se na forma monoclinica pertencente ao grupo de espaço C_{2h}^2 ($P2_1/m$) com duas formulas por célula unitária. Todos os átomos estão localizados na posição de *Wyckoff* 2e, sendo invariantes por transformação unitária e reflexão por um plano horizontal σ_h . Essa estrutura possui átomos de titânio em três posições cristalográficas não equivalentes, cada um com seis oxigênios como primeiros vizinhos, formando octaedros TiO_6 distorcidos. Esses octaedros formam tiras $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$, conectadas umas às outras pelo oxigênio equatorial em seu vértice, circulado em preto nas Figura 2.2c e Figura 2.2d. Essas tiras formam uma estrutura lamelar semelhante a degraus

de tiras de $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$. Ao longo da direção cristalográfica $[010]$, essas lamelas apresentam uma forma do tipo *zig-zag*, como pode ser visto na Figura 5.2b. Os átomos de sódio ocupam a região interlamelar em duas posições não equivalentes.

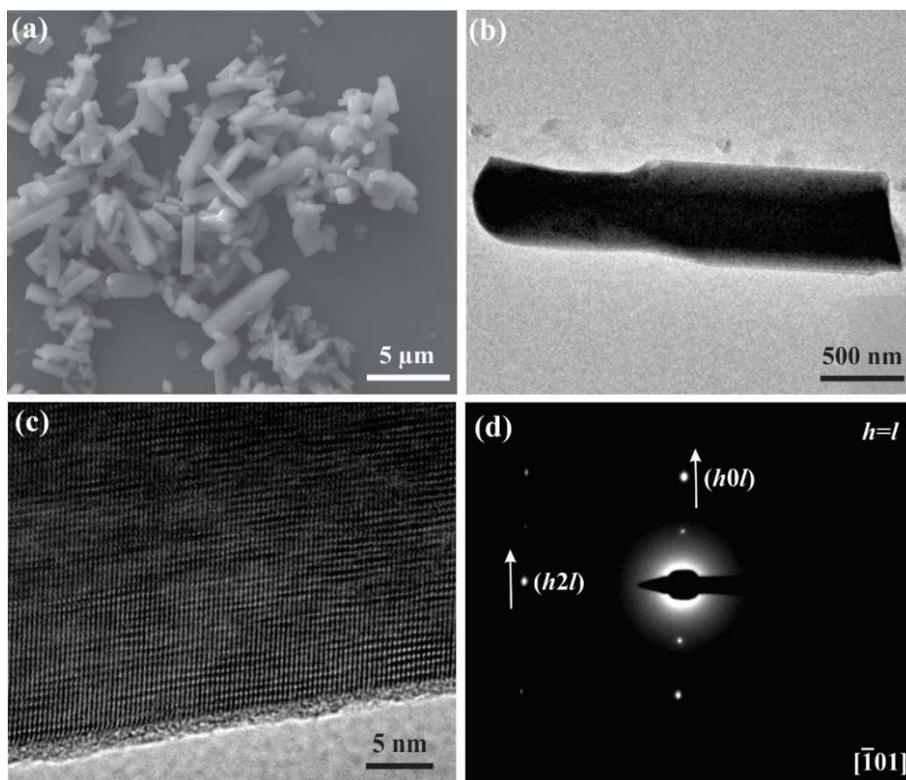


Figura 5.1: Imagens de (a) MEV, (b) MET, (c) MET de alta resolução e (d) padrão de SAED da amostra $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Com o objetivo de confirmar a simetria monoclinica, obtivemos seu padrão de DRX, apresentado na Figura 5.3. Os parâmetros de rede da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ determinados pelo método *Le Bail* foram $\mathbf{a} = 9,1281(1) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 3,80222(5) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 8,56254(9) \text{ \AA}$ e $\beta = 101,603(5)^\circ$, valores que estão de acordo com os reportados na literatura [48, 44, 50]. Os fatores de qualidade do ajuste foram $R_{\text{wp}} = 0,140$ e $R_p = 0,108$. Esse resultado confirma que ela é formada principalmente pelo trititanato de sódio, todavia, os dois picos de difração em $11,8^\circ$ e $14,1^\circ$, destacados pelo símbolo * na Figura 5.3, são referentes aos planos cristalográficos (200) e $(20\bar{1})$ do hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. A presença dessa segunda fase também foi reportada na literatura [56, 132] e se deve a dificuldade de sintetizar uma fase pura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

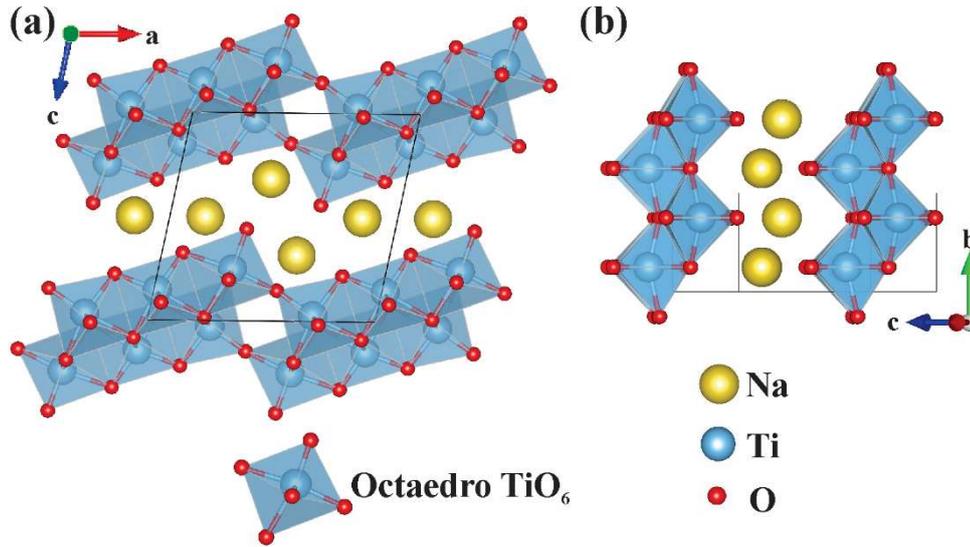


Figura 5.2: Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ projetada no (a) plano ac mostrando uma forma lamelar e degraus e (b) plano bc mostrando uma forma zig-zag. O losango representa a célula unitária. Essas figuras foram geradas através da carta cristalográfica ICSD-25000 [48].

O trititanato de sódio possui 24 átomos em sua célula primitiva, que resulta em 72 modos normais de vibração no ponto Γ da primeira zona de *Brillouin*. Conforme é mostrado em detalhes no Apêndice A.1, esses modos vibracionais podem ser descritos em termos das representações irredutíveis da seguinte maneira:

$$\Gamma_{Lat.Mod.} = 24A_g + 12A_u + 12B_g + 24B_u. \quad (5.1)$$

Os modos óticos são descritos em termos das representações irredutíveis: $24A_g + 11A_u + 12B_g + 22B_u$, sendo os modos A_g e B_g ativos em Raman e os modos A_u e B_u em infravermelho. Os modos $A_u + 2B_u$ são acústicos. Os modos Raman são simétricos por inversão, sendo aqueles com simetria A_g completamente simétricos e os com simetria B_g antissimétricos pelas operações de simetria $\{C_2|\tau_b\}$ e $\{\sigma_h|0\}$. Os modos ativos no infravermelho são antissimétricos por inversão, sendo os modos A_u antissimétricos pela operação $\{\sigma_h|0\}$ e os B_u pelo eixo $\{C_2|\tau_b\}$. Essas informações podem ser vistas na tabela de caracteres do grupo C_{2h}^2 ($P2_1/m$), mostrada no Apêndice A.1.

O espectro Raman da amostra de trititanato de sódio é apresentado na Figura 5.4a. Esse espectro é semelhante aos apresentados por Peng *et al.* [55] e Viana *et al.* [56], porém eles não realizaram um estudo detalhado do espectro Raman desse material. De acordo com a previsão de teoria de grupos, o espectro Raman foi ajustado com 36 linhas Lorentzianas. Na Tabela 5.1

estão listados os números de onda desses fônons e suas respectivas larguras. Os modos mais intensos estão localizados em 83, 302, 849 e 884 cm^{-1} .

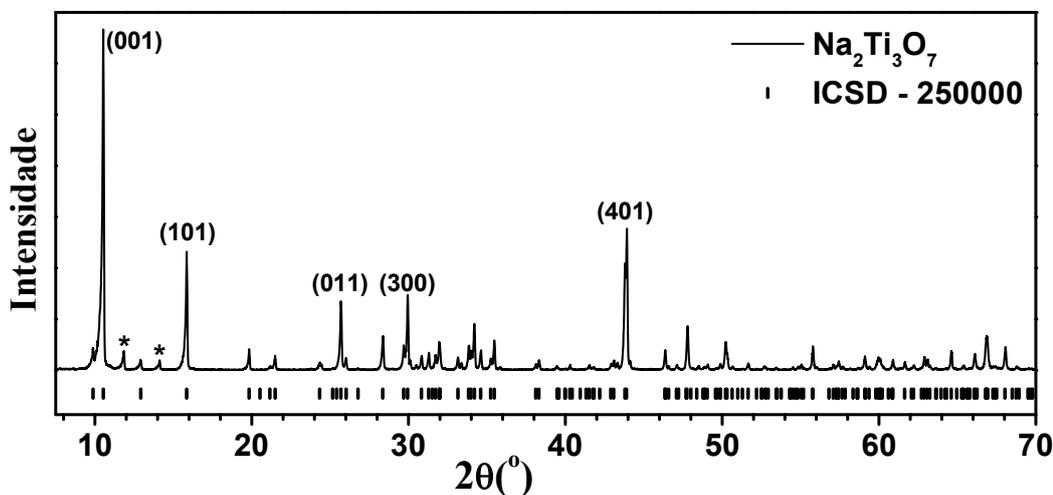


Figura 5.3: Difratoograma de raios X do trititanato de sódio para a linha $\text{Cu-K}\alpha$. As barras representam as posições dos picos de difração obtidas a partir da carta cristalográfica ICSD-250000 [48]. O símbolo * significa dois picos de difração correspondentes à fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [50].

Para um melhor entendimento das propriedades vibracionais do trititanato de sódio, nossos resultados experimentais foram comparados com os teóricos obtidos por DFT. Para assegurar a qualidade dos resultados teóricos, nossos colaboradores utilizaram os funcionais LDA e GGA e três energias de corte diferentes: 530, 830 e 1000 eV. Os parâmetros de rede obtidos pelas diferentes configurações do cálculo DFT são apresentados na Tabela B.1 no Apêndice B.1. Como pode ser notado, os valores estão próximos dos encontrados na literatura [44, 48, 50]. Dentre os parâmetros de rede obtidos por DFT, os valores que foram gerados utilizando o funcional GGA com as energias de corte de 830 eV e 1000 eV estão em melhor concordância com os nossos resultados experimentais e os apresentados na literatura [44, 48, 50]. Dentre os cálculos realizados, nós utilizaremos as propriedades vibracionais teóricas simuladas utilizando o funcional GGA e o corte de energia de 1000 eV. Os parâmetros de rede encontrados nessas condições foram $\mathbf{a} = 9,19 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 3,79 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 8,65 \text{ \AA}$ e $\beta = 101,75^\circ$. É importante mencionar que a simulação DFT-GGA descreve bem as propriedades eletrônicas e óticas do trititanato de sódio, como são mostradas no trabalho recentemente publicado em colaboração com o grupo do Prof. Valder Nogueira Freire [53]. Os números de onda dos modos Raman teóricos e suas respectivas simetrias obtidos por essa simulação estão listados na Tabela

5.1. A atribuição dos modos vibracionais também é apresentada na Tabela 5.1. As notações utilizadas foram: ν estiramento (*stretching*), δ deformação (*bending*), ω abano (*wagging*), σ tesoura (*scissoring*), τ torção (*twisting*), ρ balanço (*rocking*) e α uma vibração da rede que não se encaixa nas anteriores. Os subscritos *s* e *a* referem-se a movimentos simétricos e antissimétricos, respectivamente. Todos os modos vibracionais do trititanato de sódio estão ilustrados no Apêndice B.1.

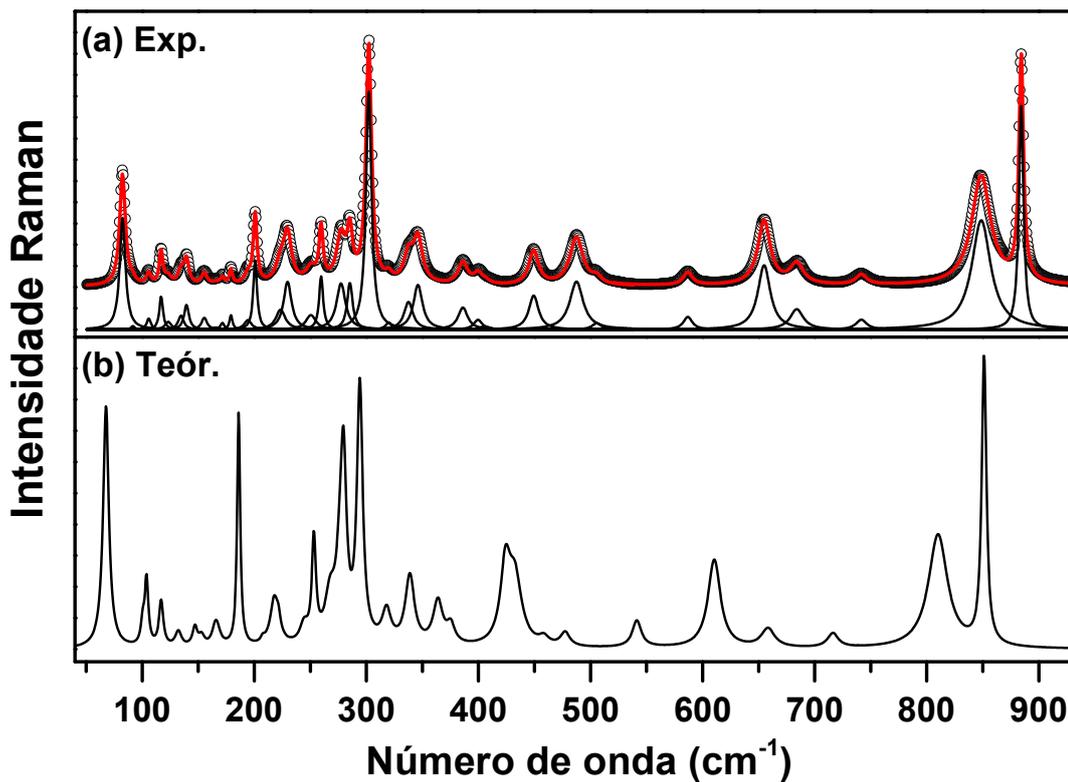


Figura 5.4: (a) Espectro Raman experimental (círculos) e ajustado (linha vermelha) do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As curvas Lorentzianas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA e a energia de corte de 1000 eV.

Visando identificar a simetria dos fônons Raman, medidas de espectroscopia Raman polarizadas foram realizadas em microcristais isolados. Os espectros polarizados foram obtidos nas configurações *VV* e *YV* apresentadas na Figura 5.5, onde *V* e *Y* correspondem às direções cristalográficas [101] e [010], respectivamente. Para efeito de comparação, o espectro Raman não polarizado também está mostrado nesta Figura 5.5. Os tensores Raman do grupo de espaço C_{2h}^2 ($P2_1/m$) revelam que os modos com simetria A_g e B_g devem ser observados nas configurações *VV* e *YV*, respectivamente. Uma análise detalhada desses tensores é apresentada

no Apêndice A.1. O espectro VV apresenta os 24 modos Raman A_g previstos por teoria de grupos, apesar do surgimento de alguns modos B_g devido aos problemas de orientação do microcristal de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em relação às orientações das direções de polarização da radiação da luz incidente espalhada. No espectro YV nós observamos a presença dos 12 modos previstos na equação (5.1).

Tabela 5.1: Números de onda experimental e teórico, as representações irredutíveis e suas respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman do trititanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.

Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição	Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição
83	6,0	A_g	68	αNa1	285	5,8	B_g	280	$\omega\text{O3-Ti2-O4}$
92	4,0	B_g	101	$\tau\text{Na1-Na2}$	302	6,0	B_g	294	$\omega\text{O2-Ti2-O3}$
106	3,9	B_g	117	$\tau\text{O3-Na1-O6}$	320	7,0	A_g	296	$\delta_a\text{O4-Ti1-O5}$
117	4,6	A_g	104	$\alpha\text{Na2,Ti2}$	338	9,6	A_g	318	$\nu_a\text{O2-Ti2-O4}$
123	6,7	A_g	132	αNa2	346	9,8	A_g	339	$\sigma\text{O2-Ti2-O3}$
135	5,2	B_g	153	$\omega\text{O1-Na2-O4}$	386	10,4	A_g	364	$\delta_a\text{O6-Ti3-O7}$
140	6,0	A_g	147	$\rho\text{O2-Ti2-O3}$	400	9,0	A_g	375	$\nu_s\text{O4-Ti2-O5}$
155	5,9	A_g	165	αNa2	406	10,7	A_g	424	$\delta_a\text{O6-Ti3-O7}$
166	8,0	B_g	166	$\tau\text{Ti1-O1-Ti3}$	449	14,5	A_g	458	$\sigma\text{O5-Ti1-O4}$
172	3,2	A_g	208	αNa2	488	10,4	B_g	433	$\nu_a\text{Ti2-O6}$
179	4,2	B_g	186	$\tau\text{O4-Ti2-O5}$	506	9,9	A_g	477	$\nu\text{Ti1-O7}$
194	7,8	A_g	217	$\delta_a\text{Na1-O3}$	524	9,6	A_g	548	$\sigma\text{O1-Ti1-O4}$
201	10,2	B_g	222	$\tau\text{O1-Ti3-O2}$	587	76,0	B_g	541	$\nu_a\text{Ti1-O7}$
223	4,0	A_g	219	$\delta_a\text{O3-Ti2-O4}$	655	13,5	B_g	610	$\nu_a\text{Ti1-O7}$
230	8,6	A_g	244	$\delta_a\text{Na1-O3}$	684	14,4	A_g	658	$\delta_a\text{O4-Ti1-O1}$
251	4,4	A_g	268	$\delta_a\text{O1-Ti3-O2}$	742	11,6	A_g	716	$\nu_s\text{O1-Ti1-O4}$
260	10,8	B_g	253	$\tau\text{Ti1-O1-Ti3}$	849	20,5	A_g	810	$\nu\text{Ti1-O4}$
277	9,7	A_g	277	$\tau\text{O5-Ti2-O6}$	884	5,0	A_g	851	$\nu_s\text{O3-Ti2-O5}$

Como pode ser visto através da comparação entre o espectro não polarizado e o espectro Raman VV na Figura 5.5, os fônons Raman localizados em 201, 260, 285, 302, 488, 587 e 655 cm^{-1} (marcados com asterisco) apresentam intensidades relativas baixas no espectro VV . Por outro lado, os modos posicionados em aproximadamente 83, 117, 140, 230, 449, 684, 742, 849 e 884 cm^{-1} , apresentam intensidades relativas muito similares quando comparadas com as observadas no espectro não polarizado. Esse resultado sugere que o primeiro grupo de modos possuem simetria A_g , enquanto que o segundo grupo de modos devem possuir simetria B_g . O

espectro YV corrobora com essas informações, uma vez que os modos Raman B_g acima apresentam baixa intensidade relativa nesse espectro, enquanto os oito modos localizados em 179, 201, 260, 285, 302, 488, 587 e 655 cm^{-1} apresentam um comportamento inverso.

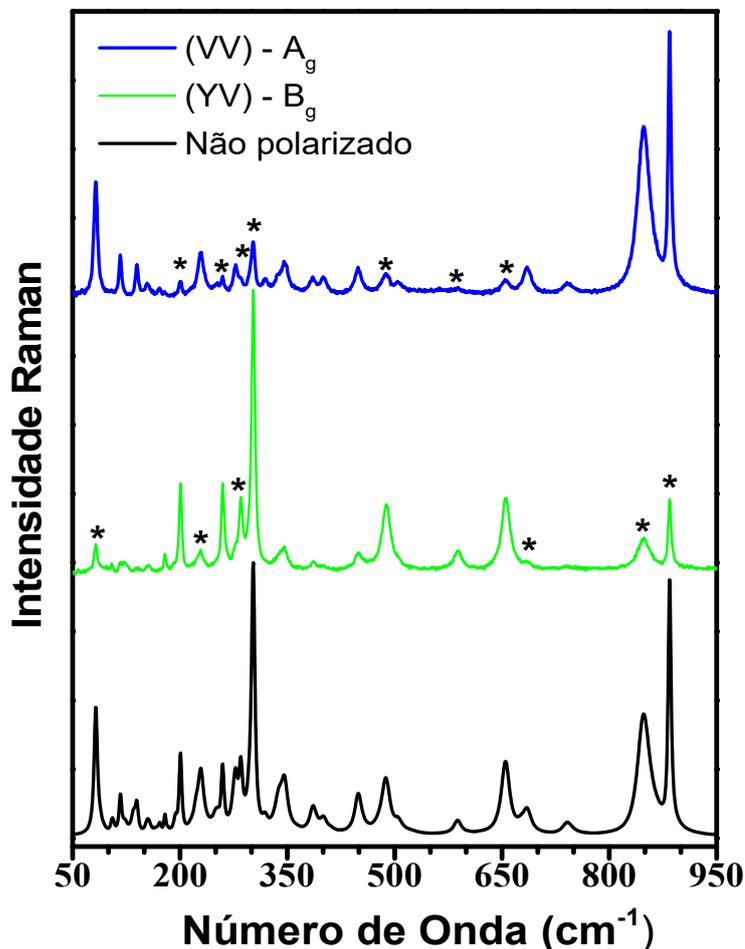


Figura 5.5: Espectros Raman polarizados e não polarizado de uma partícula de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. As direções Y e V são as direções cristalográficas $[010]$ e $[101]$, respectivamente. Os asteriscos indicam os modos com baixa intensidade.

Após identificação da simetria dos modos Raman a partir dos espectros polarizados, a relação entre os resultados experimental e teórico foi estabelecida considerando suas frequências, simetrias e atividade Raman obtidos pelo método DFT. Para obter o espectro teórico, a intensidade Raman foi calculada pela Equação (3.52), a partir do parâmetro atividade Raman de cada modo. As intensidades obtidas através da Equação (3.52) foram consideradas como proporcional à área dos picos experimentais e, atribuindo aos modos teóricos a mesma largura obtida pelo ajuste dos dados experimentais, o espectro Raman teórico foi determinado, como pode ser observado na Figura 5.4b. Obtivemos uma boa concordância com o espectro

experimental. Todavia, o espectro Raman não polarizado apresenta uma maior contribuição das direções cristalográficas $YY+YV+VV$, devido ao caráter alongado das partículas de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ao longo da direção [010]. Entretanto, o espectro simulado apresenta uma contribuição de todas as orientações igualmente, o que pode explicar algumas diferenças entre as intensidades de alguns modos experimental e teórica. Łuczynska-Szymczak *et al.* [133] publicaram um trabalho de cálculo DFT para o cristal $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ utilizando o funcional LDA. Esses autores mantiveram os parâmetros de rede experimentais fixos durante otimização das coordenadas atômicas durante a realização dos cálculos das propriedades vibracionais. No presente trabalho, visando obter resultados mais condizentes com os experimentais, os parâmetros de rede foram otimizados durante os cálculos de DFT.

Alguns modos experimentais principais localizados em 83, 302 e 884 cm^{-1} apresentam uma diferença dos valores teóricos de 18%, 2,6% e 3,7%, respectivamente. Na Figura 5.6 apresentamos diagramas das vibrações de alguns modos Raman. Os demais modos vibracionais estão ilustrados no Apêndice B.2. Os átomos são numerados de acordo com a carta cristalográfica ICSD-250000 [48], como pode ser visualizado nas ilustrações (a) e (c) da Figura 5.6. Nota-se que os modos de vibração envolvendo os movimentos com maiores amplitudes dos átomos de sódio ocorrem na região de baixa energia. O modo mais intenso localizado em 230 cm^{-1} , está associado principalmente a uma deformação assimétrica envolvendo os átomos Na1-O3. Na região entre 400 e 900 cm^{-1} , apenas os modos situados em 489 e 590 cm^{-1} estão relacionados com deslocamentos dos átomos de sódio, porém, com as amplitudes de vibração bastante pequenas. Duas bandas intensas localizadas em 280 e 310 cm^{-1} no trititanato de sódio são atribuídas por alguns autores a um estiramento simétrico envolvendo as ligações Na-Ti-O [15-17], o que está em discordância com os nossos resultados.

Dois exemplos de modos de vibração com simetria B_g são apresentados nos desenhos (a) e (b) da Figura 5.6. O primeiro, referente ao modo intenso situado em 302 cm^{-1} , está principalmente relacionado à vibração do tipo abano envolvendo os átomos O2-Ti2-O3. O segundo modo localizado em 655 cm^{-1} é devido ao estiramento antissimétrico das ligações Ti1-O7 e Ti3-O5. Os modos vibracionais A_g são simétricos sobre todas as operações de simetria do grupo de espaço do trititanato de sódio. Obviamente, esses modos são simétricos por reflexão, logo os movimentos atômicos desse grupo de vibrações devem ser paralelos aos planos (010). As últimas quatro ilustrações da Figura 5.6 representam alguns modos A_g . O modo de vibração localizado a 849 cm^{-1} é atribuído principalmente aos estiramentos das ligações Ti1-O4 e Ti3-O2. Alguns autores atribuem esse modo Raman situado em torno de 900 cm^{-1} em alguns óxidos

de titânio a um estiramento simétrico das ligações Ti-O de curta distância no octaedros TiO_6 [134, 135]. O menor comprimento de ligação Ti-O no trititanato de sódio é 1,72 Å, que se refere aos átomos Ti2-O3. O oxigênio O3 está localizado no vértice dos octaedros $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{2-}$. A descrição dos movimentos dos átomos do fônon Raman mais energético, localizado em 884 cm^{-1} , é mostrada na Figura 5.6f. Esse modo está associado principalmente ao estiramento simétrico envolvendo o oxigênio O3, confirmando os trabalhos anteriores [134, 135].

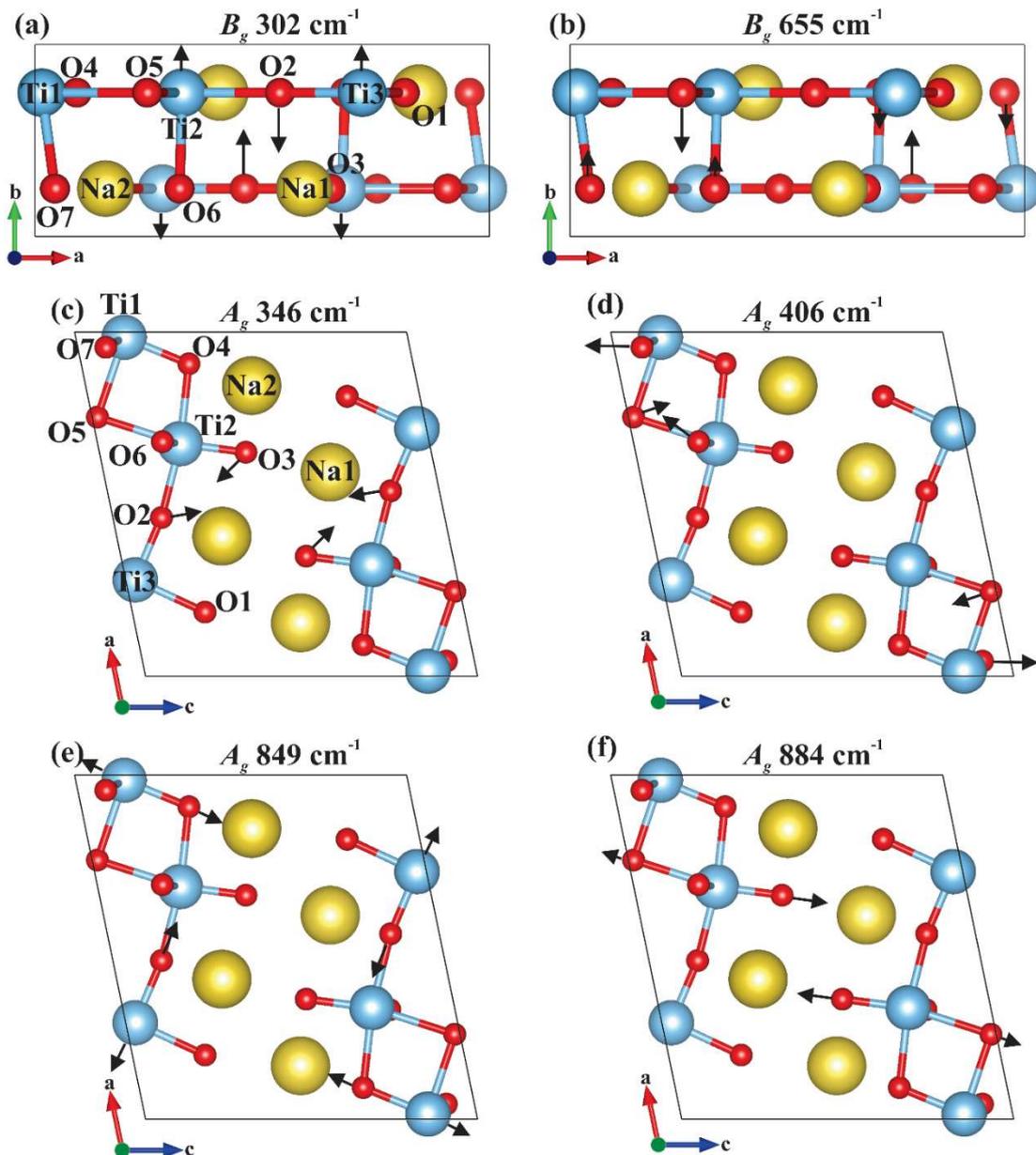


Figura 5.6: Diagrama dos modos normais de vibração Raman com números de onda experimentais em (a) 302, (b) 655, (c) 346, (d) 406, (e) 849 e (f) 884 cm^{-1} . Os deslocamentos dos átomos com amplitudes maiores são representados por setas.

Como pode ser visto pelo espectro polarizado YV na Figura 5.5, o trititanato de sódio apresenta quatro bandas intensas com simetria B_g em 201, 302, 488 e 655 cm^{-1} . É interessante notar que os titanatos lamelares com composição $M_2Ti_nO_{2n+1}$ também apresentam bandas intensas praticamente nessas mesmas posições. Por exemplo, o $K_2Ti_4O_9$ apresenta bandas em 206, 302, 478 e 663 cm^{-1} [58], nanofitas de titanato de sódio apresentam bandas por volta de 199, 280, 475 e 675 cm^{-1} [56] e nanofitas de potássio em 204, 280, 472 e 662 cm^{-1} [136]. A título de comparação, os valores dos modos de alguns titanatos estão mostrados na Tabela 5.2. Como pode ser visto nos esquemas 5.6a e 5.6b e no Apêndice B.1, nenhum desses quatro modos Raman do trititanato de sódio citados acima estão relacionados com vibrações de forte amplitude dos átomos de sódio. Além disso, seus movimentos atômicos ocorrem na direção [010]. Dessa maneira, acreditamos que esses modos devem possuir uma dependência fraca com o tipo de íon interlamelar, tendo uma dependência maior com o valor de n na fórmula $M_2Ti_nO_{2n+1}$. Lembrando que esse número n está relacionado com o número de octaedros nas fitas que formam a estrutura lamelar desses titanatos. Por esses motivos, esperamos que os titanatos lamelares devam apresentar modos B_g intensos com energias similares.

*Tabela 5.2: Comparação modos com simetria B_g com maiores intensidades do $Na_2Ti_3O_7$ com outros titanatos lamelares. O símbolo * significa que os valores do número de onda foram estimados nos espectros da referência [78].*

$Na_2Ti_3O_7$	Nanofita de Na [56]	Nanofita de K [136]	$K_2Ti_4O_9$ [58]	$K_2Ti_6O_{13}$ [58]	$K_2Ti_8O_{17}$ [58]
201	201	204	206	203	200*
302	280	280	302	279	279
488	475	450	478	462*	452
655	671	662	662	650	666

A Figura 5.7a apresenta o espectro de absorvância da amostra de trititanato de sódio nas regiões média e distante no infravermelho. Acima de 250 cm^{-1} , esse espectro é semelhante ao apresentado na literatura [56, 132], porém a região espectral abaixo desse valor está sendo apresentada pela primeira vez na literatura. O espectro no infravermelho foi ajustado com 33 modos, que estão de acordo com a previsão da teoria de grupos. Os modos vibracionais com números de onda superiores a 600 cm^{-1} foram ajustados com curvas Lorentzianas e abaixo desse valor com curvas Gaussianas. Linhas Lorentzianas são esperadas para descrever modos com pequeno amortecimento, por corresponderem ao alargamento intrínseco dos modos, enquanto

algumas linhas mais largas são mais suscetíveis a não-homogeneidades da amostra, demonstrando conseqüente alargamento gaussiano. As curvas individuais são representadas pelas linhas pretas na Figura 5.7a.

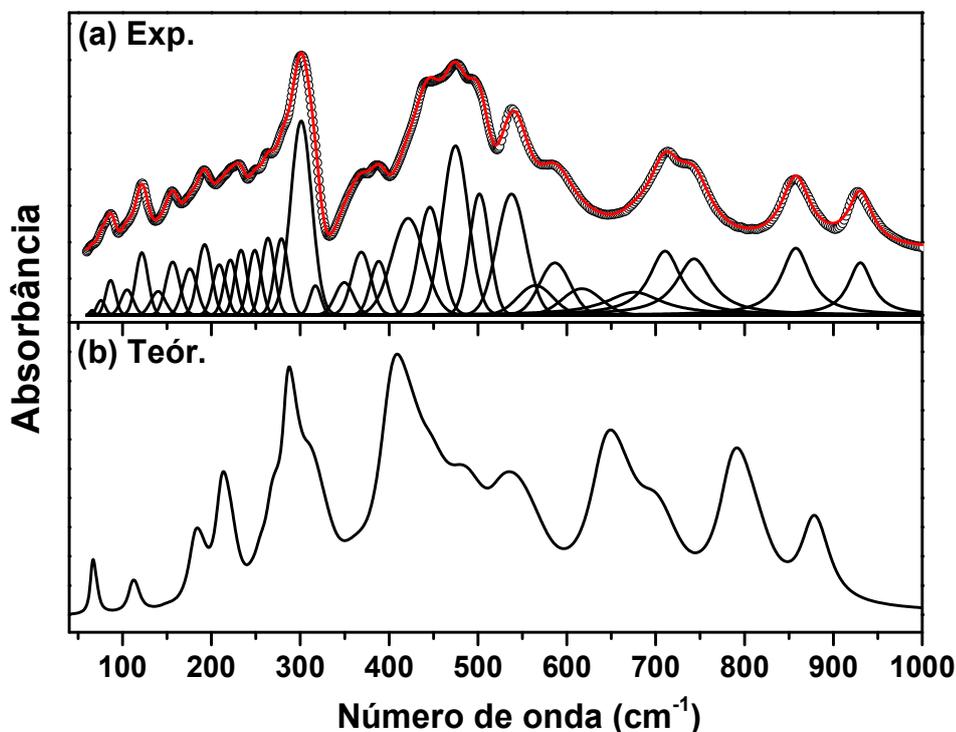


Figura 5.7: (a) Espectro no infravermelho experimental (círculos) e ajustado (linha vermelha) do trititanato de sódio. As curvas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro no infravermelho simulado por DFT utilizando o funcional GGA e a energia de corte de 1000 eV.

O espectro no infravermelho é composto por 17 bandas abaixo de 350 cm^{-1} , destacando-se uma banda bastante intensa em 301 cm^{-1} , 11 bandas na região entre 350 e 650 cm^{-1} , com uma banda mais intensa em 475 cm^{-1} e cinco bandas entre 690 e 950 cm^{-1} . A lista de todos os modos vibracionais ativos em infravermelho é apresentada na Tabela 5.3. Os resultados experimentais no infravermelho foram comparados com os simulados por DFT-GGA, cujo espectro no infravermelho simulado está apresentado na Figura 5.7b. Esse espectro foi calculado conforme está reportado na Seção 3.2. Devido à ausência de medidas no infravermelho polarizadas, que não conseguimos realizar em nossos microcristais, a simetria de cada modo no infravermelho não pode ser determinada experimentalmente. Dessa maneira, a relação entre os modos de vibração experimentais e teóricos foi feita considerando apenas a sequência de energia, conforme pode ser observado na Tabela 5.3. Caso a simetria dos modos Raman fosse

determinada considerando somente as sequencias dos números de onda entre resultados experimentais e teóricos, desconsiderando as medidas polarizadas, teríamos cometido apenas seis atribuições incorretas dentre os 36 modos Raman. Esses modos são: 106 (117) cm^{-1} , 135 (153) cm^{-1} , 172 (208) cm^{-1} , 194 (217) cm^{-1} e 449 (458) cm^{-1} , sendo os valores experimentais e os teóricos entre parênteses, respectivamente. Isso representaria um acerto de mais de 80%. Dessa maneira, acreditamos que a validade da atribuição dos modos no infravermelho esteja por volta de 80%.

Tabela 5.3: Números de onda experimental e teórico, as suas respectivas representações irredutíveis e atribuições dos modos normais de vibração no infravermelho do trititanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.

Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição	Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
66	6,1	B_u	66	αNa1	350	23,9	B_u	287	$\delta_a\text{O5-Ti2-O6}$
76	10,9	B_u	110	αNa2	369	25,1	B_u	308	$\sigma\text{O2-Ti2-O3}$
87	13,0	A_u	114	αNa1	388	21,9	B_u	313	$\delta_a\text{O5-Ti1-O7}$
105	16,2	A_u	115	αNa2	421	43,2	B_u	362	$\delta_a\text{O5-Ti1-O7}$
122	16,2	B_u	146	$\rho\text{O2-Ti2-O3}$	446	30,0	B_u	387	$\delta_a\text{O5-Ti2-O4}$
140	18,9	A_u	151	$\alpha\text{Na2,O3}$	475	34,1	A_u	400	$\delta_a\text{O5-Ti1-O7}$
156	18,2	B_u	181	αNa2	502	26,4	B_u	444	$\nu_a\text{O1-Ti3-O6}$
176	19,0	A_u	187	$\tau\text{Ti2-O2-Ti3}$	538	38,2	B_u	465	$\nu\text{Ti1-O5}$
192	18,4	B_u	189	$\alpha\text{Na1},\rho\text{O2-Ti2-O3}$	565	46,1	A_u	479	$\nu_a\text{Ti1-O7}$
209	17,3	B_u	210	αNa2	587	40,4	B_u	523	$\sigma\text{O1-Ti1-O4}$
221	16,4	A_u	219	$\omega\text{O1-Ti3-O2}$	617	51,1	B_u	538	$\delta_s\text{O6-Ti3-O7}$
233	16,3	B_u	246	$\rho\text{O1Ti3-O6}$	676	76,4	A_u	585	$\nu_a\text{Ti2-O6}$
249	16,8	A_u	255	$\tau\text{O1-Ti3-O2}$	711	43,6	B_u	640	$\nu_a\text{O1-Ti1-O4}$
264	17,1	B_u	266	$\alpha\text{Na1-O3}$	743	48,7	B_u	695	$\nu_s\text{O1-Ti1-O4}$
279	18,2	B_u	273	$\rho\text{Ti2-O2-Ti3}$	858	39,6	B_u	783	$\nu_a\text{O2-Ti2-O3}$
301	27,6	A_u	273	$\omega\text{O3-Ti2-O4}$	930	32,8	B_u	874	$\nu_s\text{O2-Ti2-O3}$
317	14,4	A_u	284	$\omega\text{O2-Ti2-O3}$	-	-	-	-	-

Comparando os números de onda dos fônons teóricos e experimentais do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, observa-se que a maior diferença de valores ocorre para o modo vibracional experimental em 676 cm^{-1} e o teórico calculado em 585 cm^{-1} , representando uma discordância de 14%. Os modos no infravermelho mais intensos, experimentalmente localizados em 301, 475, 711 e 930 cm^{-1}

diferenciam de seus valores teóricos de 9, 16, 10 e 6%, respectivamente. A atribuição de todos os modos vibracionais no infravermelho é mostrada na Tabela 5.3. De maneira semelhante aos resultados Raman, os modos envolvendo grandes deslocamentos dos átomos de sódio estão situados abaixo de 270 cm^{-1} .

Dois exemplos dos modos A_u e B_u são apresentados na Figura 5.8. Os desenhos (a) e (b) da Figura 5.8 são referentes aos modos com simetria A_u mais intensos do espectro, situados em 301 e 475 cm^{-1} . Esses modos de vibração estão relacionados principalmente a uma vibração do tipo balanço envolvendo os átomos Ti2-O2-Ti3 e à deformação antissimétrica entre os átomos O5-Ti1-O7, respectivamente. Os diagramas 5.8c e 5.8d representam dois modos de vibração de simetria B_u com números de onda 858 e 930 cm^{-1} , respectivamente. Esses dois modos estão relacionados principalmente com o estiramento antissimétrico e simétrico das ligações mais curtas Ti-O dos octaedros TiO_6 (O2-Ti2-O3), respectivamente.

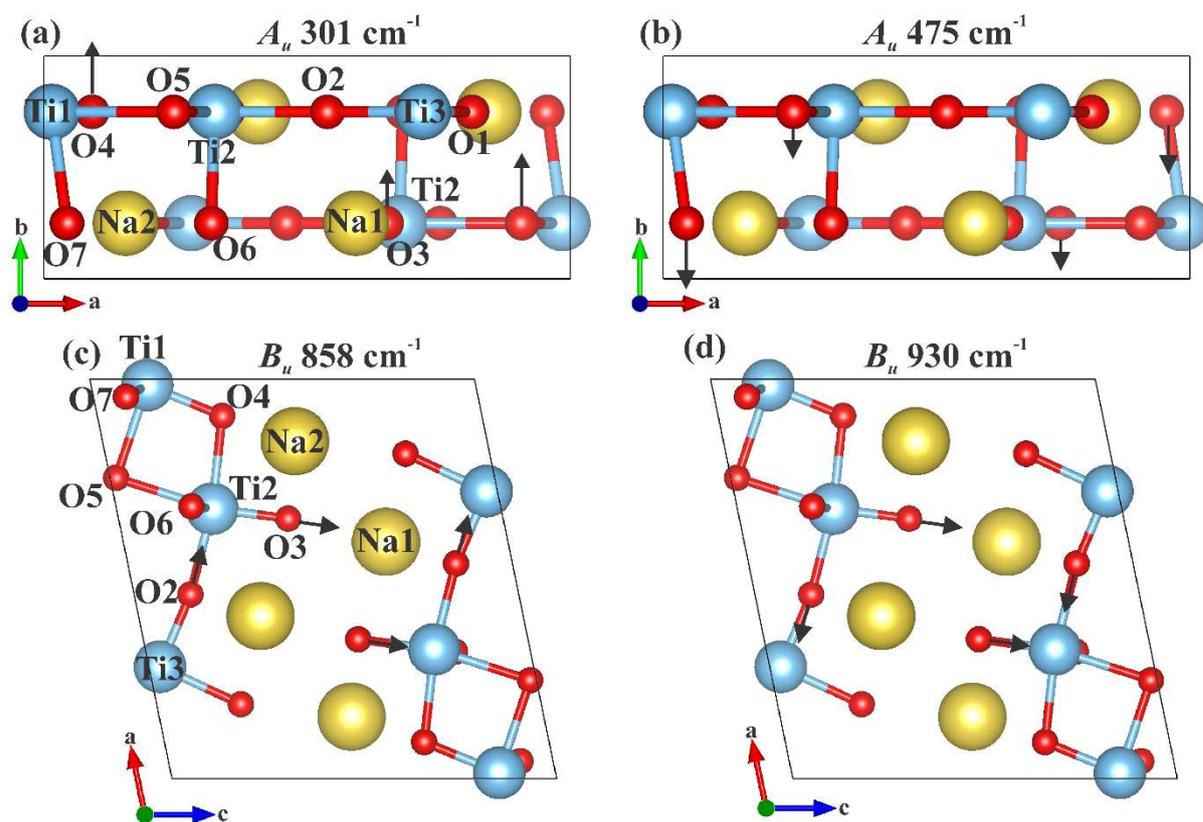


Figura 5.8: Modos normais de vibração no Infravermelho com números de onda experimentais situados em (a) 302 , (b) 472 , (c) 852 e (d) 926 cm^{-1} . As setas representam os deslocamentos com maiores amplitudes dos átomos envolvidos na vibração.

Esse estudo foi publicado na revista *Journal of Raman Spectroscopy* com título *Polarized Raman, FTIR and DFT Study of Na₂Ti₃O₇ microcrystals* [137].

5.1.2 Hexatitanato de Sódio

As propriedades vibracionais do hexatitanato de sódio Na₂Ti₆O₁₃ também foram estudadas neste trabalho a partir das técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho. A morfologia dos microcristais, produzidos através da reação de estado sólido utilizando a razão molar Na₂CO₃ e TiO₂ de 1:6, foi investigada pelas técnicas de microscopias MEV e MET. Conforme pode ser observado na imagem de MEV da Figura 5.9a, podemos notar uma grande quantidade de micropartículas aglomeradas de forma alongada com alguns micrômetros de comprimento e centenas de nanômetros de largura. Essa amostra apresenta dimensões e forma semelhantes às observadas para a amostra de trititanato de sódio. Na imagem de MET apresentada na Figura 5.9b é possível observar mais detalhadamente alguns desses microcristais, em que a temos uma dispersão de tamanho de partículas. Uma imagem de MET de alta resolução dessa amostra é apresentada na Figura 5.9c, em que podemos observar sua boa cristalinidade e homogeneidade. Nela podemos ver as franjas de interferência na direção perpendicular à direção alongada da partícula. Essas franjas apresentam uma distância de (8,92±0,16) Å. A Figura 5.9d mostra um difratograma de SAED dessa mesma partícula. Uma análise desse padrão de difração utilizando o software *Jems* [129] e a carta cristalográfica ICSD-23877 [50] referente ao Na₂Ti₆O₁₃, permitiu a indexação dos *spots* de difração. Essa análise revela que, diferentemente do eixo de zona obtido para o trititanato de sódio, essa amostra não cresce mais rapidamente na direção cristalográfica [010]. A indexação dos *spots* resultou em dois prováveis eixos de zona, sendo eles: [012] e $[\bar{1}20]$. Considerando a primeira opção de orientação cristalográfica [012], a direção perpendicular ao eixo mais longo das partículas seria a direção [100], enquanto para a segunda opção seria a direção [001]. Como já foi discutido, a distância entre as franjas de interferência observadas na imagem MET de alta resolução da Figura 5.9c é (8,92±0,16) Å, valor mais próximo dos 9,03 Å referente à distância entre os planos cristalográficos (001) do que os 7,47 Å referente aos planos (100). Dessa maneira, a escolha do eixo de zona $[\bar{1}20]$ e, conseqüentemente, a direção de maior crescimento [210] nos parece mais plausível. Outros autores também encontraram orientações próximas para o hexatitanato de sódio [138] e outros titanatos lamelares com estrutura do tipo túnel [139].

A estrutura cristalina do Na₂Ti₆O₁₃ foi determinada por Anderson e Wadsley [50] e sua célula unitária é apresentada na Figura 5.10. O hexatitanato de sódio cristaliza na forma

monoclínica de base centrada pertencendo ao grupo de espaço C_{2h}^3 (C2/m). Um dos átomos de oxigênio ocupa a posição de *Wyckoff* 2a (posição [000]), sendo invariante por todas as operações de simetria do grupo. Os demais átomos estão localizados na posição 4i, sendo invariantes por transformação unitária e reflexão no plano horizontal σ_h .

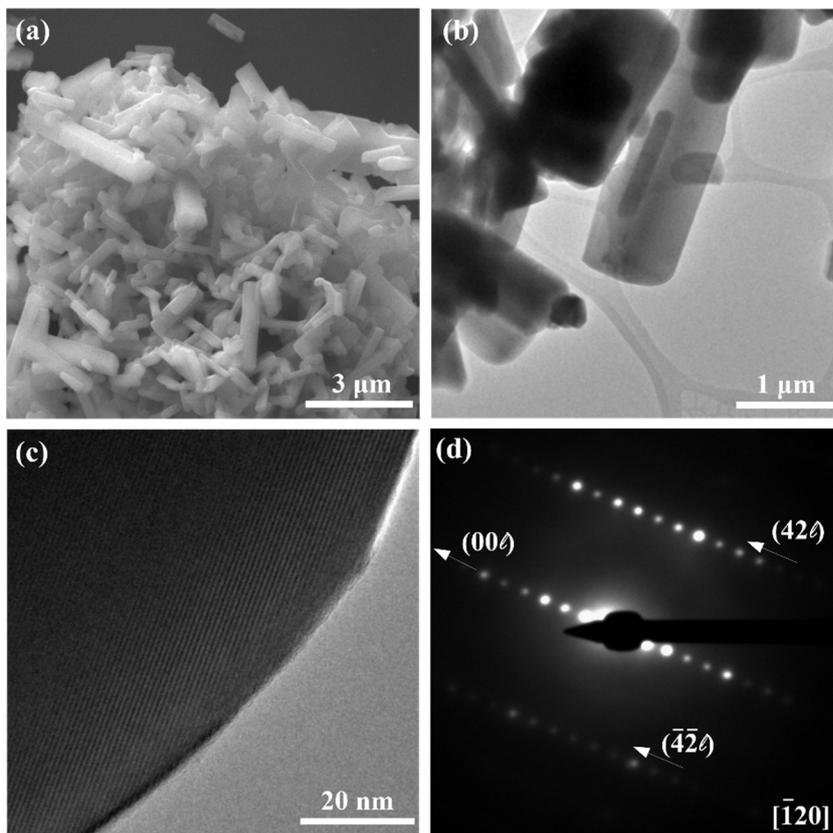


Figura 5.9: Imagens de (a) MEV, (b) MET, (c) MET de alta resolução e (d) SAED da amostra de hexatitanato de sódio $Na_2Ti_6O_{13}$.

O hexatitanato de sódio possui três átomos de titânio em posições não equivalentes, sendo que cada um deles possui seis átomos de oxigênio como primeiro vizinhos, resultando em octaedros TiO_6 distorcidos. Esses octaedros são agrupados formando tiras de $\{Ti_3O_7\}^{-2}$, conforme pode ser visualizado na Figura 2.2. Essas tiras são conectadas pelo oxigênios localizados no vértice das tiras, que estão circulados em preto na Figura 2.2c e Figura 2.2d. Diferentemente do que ocorre com o trititanato de sódio e os demais titanatos do tipo $M_2Na_nTi_{2n+1}$ para $n \leq 5$, o hexatitanato e os titanatos com $n > 5$ tem todos os átomos de oxigênios coordenados ao menos por dois átomos de titânio. Dessa maneira, as lamelas adjacentes são conectadas pelo oxigênio circulado em vermelho na Figura 2.2d, dando origem a uma estrutura lamelar do tipo túnel ao longo da direção [110]. Os átomos de sódio ocupam a

região interlamelar. Ao longo da direção [010], como pode ser visto na Figura 5.10b, as tiras de $\{\text{Ti}_3\text{O}_7\}^{-2}$ se agrupam formando uma espécie de *zig-zag*, porém, deslocados de meio parâmetro de rede quando comparado com a estrutura do trítitanato de sódio, conforme pode ser notado na Figura 5.2b. Essa característica faz o hexatitanato possuir o eixo de simetria C_2 , enquanto o trítitanato apresenta um eixo parafuso C_2 .

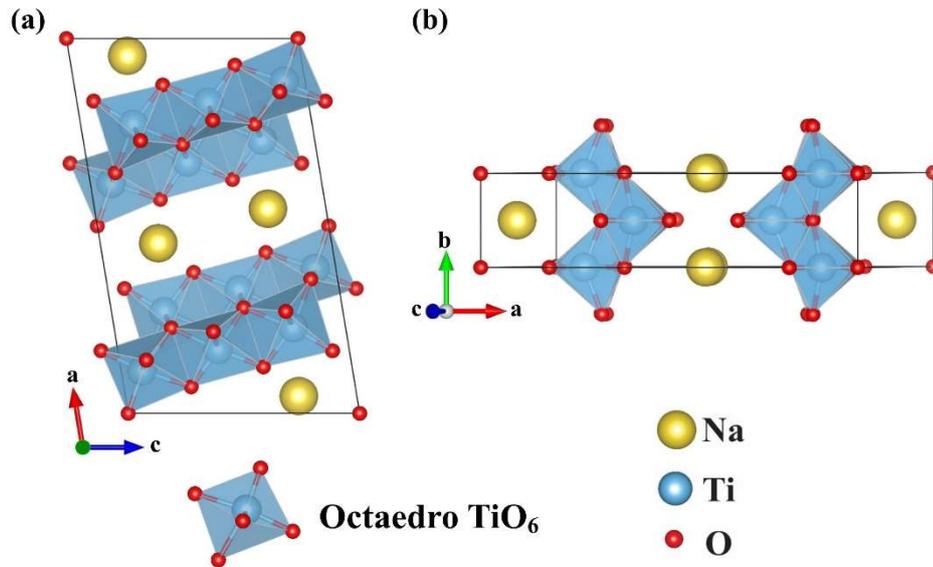


Figura 5.10: Célula unitária do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ no (a) plano ac e (b) plano ab . Estes desenhos foram gerados através da carta cristalográfica ICSD – 23877 [50].

Visando confirmar a estrutura da amostra, o padrão de DRX foi obtido e está apresentado na Figura 5.11. Esse padrão foi analisado pelo método *Le Bail* utilizando o *software* GSAS-Expegui [140, 141], confirmando que a amostra é composta somente pelo hexatitanato de sódio. Os parâmetros de rede são $\mathbf{a} = 15,1077(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 3,74681(6) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 9,1741(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 99,006(1)^\circ$, estando de acordo com valores reportados na literatura [139, 142]. Os parâmetros de qualidade do refinamento são $R_{wp} = 0,185$ e $R_p = 0,103$.

O hexatitanato de sódio apresenta 42 átomos por célula unitária constituindo uma rede de base centrada, porém a célula primitiva possui um total de 21 átomos, resultando em 63 modos de vibração no ponto Γ da primeira zona *Brillouin*. Como é apresentado em detalhes no Apêndice A.2, esses modos podem ser escritos em termos das representações irredutíveis da seguinte maneira:

$$\Gamma_{Lat.Mod.} = 20A_g + 11A_u + 10B_g + 22B_u \quad . \quad (5.2)$$

Os modos óticos e acústicos são representados por:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{ótic.}} &= 20A_g + 10A_u + 10B_g + 20B_u \\ \Gamma_{\text{acúst.}} &= A_u + 2B_u.\end{aligned}\quad (5.3)$$

Como já foi discutido na Seção 5.1.1, os modos de vibração com simetrias A_g e B_g são ativos em Raman e os com simetrias A_u e B_u são ativos em infravermelho. Os modos A_g e B_u simétricos por reflexão estão relacionados com movimentos dos átomos no plano ac , enquanto os modos antissimétricos B_g e A_u a essa operação de simetria são devidos aos movimentos na direção $[010]$. As operações de simetria, nas quais os modos de vibração são invariantes, podem ser vistas na Tabela A.2 de caracteres do grupo C_{2h}^3 .

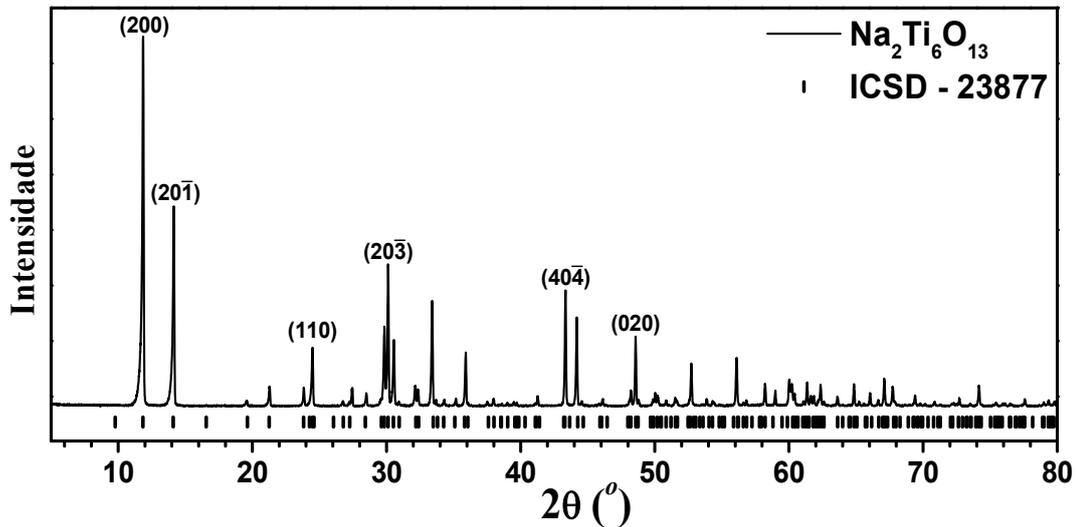


Figura 5.11: Difratoograma de raios X do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para a linha do $\text{Cu-K}\alpha$. As barras representam as posições dos picos de difração obtidos pelo ICSD – 23877 [50].

A Figura 5.12a apresenta o espectro Raman da amostra de hexatitanato de sódio. Esse espectro é similar ao apresentado na literatura para o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [54, 56] e para o $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [58]. Apesar de já terem sido reportados na literatura, uma atribuição detalhada das bandas desses espectros ainda não foi apresentada. Conforme foi previsto por teoria de grupos na Equação (5.3), esse espectro Raman foi ajustado com 30 linhas *Lorentzianas*, como pode ser observado na Figura 5.12a. Os números de onda e as suas respectivas larguras dos modos Raman ajustados estão listadas Tabela 5.4.

Visando um melhor entendimento das propriedades vibracionais do hexatitanato de sódio, nossos resultados experimentais foram comparados com resultados teóricos obtidos por

cálculos DFT. Nesse caso, nossos colaboradores utilizaram o funcional GGA-TS e a energia de corte de 600 eV. Os parâmetros de rede teóricos foram $a = 15,21 \text{ \AA}$, $b = 3,71 \text{ \AA}$, $c = 9,20 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,66^\circ$. O parâmetro atividade Raman e número de onda fornecido pelos cálculos de DFT, além das larguras totais a meia altura (FWHM) experimentais, foram utilizados para gerar o espectro Raman teórico a partir da equação (3.75). Os números de onda e as simetrias respectivas dos modos de vibração são mostrados na Tabela 5.4. Os movimentos de todos os modos Raman podem ser visualizados nos desenhos apresentadas no Apêndice B.2. Uma atribuição desses modos, considerando apenas os movimentos atômicos com maior amplitude, pode ser visualizada na Tabela 5.4. A notação utilizada foi a mesma descrita para o trititanato de sódio.

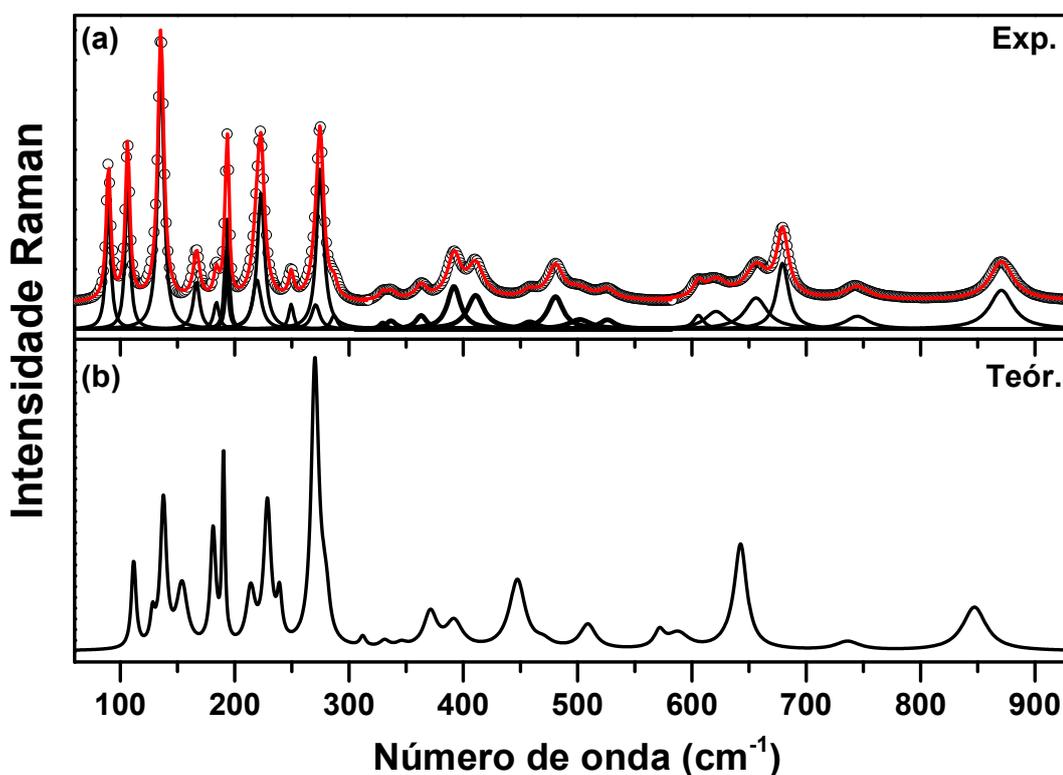


Figura 5.12: (a) Espectro Raman ajustado do hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Os pontos experimentais são representados pelos círculos, as curvas Lorentzianas individuais pelas linhas pretas e a curva fitada pela linha contínua vermelha. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA-TS e a energia de corte de 600 eV.

Para identificar a simetria dos fônons ativos Raman e assim obter uma relação entre os modos teóricos e experimentais, espectros de Raman polarizados também foram realizados em um microcristal isolado dessa amostra, que estão apresentados na Figura 5.13. Essas medidas

foram realizadas com a polarização da radiação da luz incidente e espalhada perpendiculares ao eixo mais longo da partícula, ou seja, configuração VV . Também obtivemos o espectro com a polarização da radiação de luz incidente paralela à direção de maior crescimento da partícula e a polarização da luz espalhada perpendicular à mesma, configuração YV . No padrão de SAED apresentado na Figura 5.9d, a direção V é o eixo $[001]$ e a direção Y o eixo $[210]$. O espectro não polarizado também está presente na Figura 5.13 para comparação. Conforme pode ser visto na Seção A.2, os tensores Raman do grupo C_{2h}^3 mostram que apenas os modos com simetria A_g são esperados no espectro VV , enquanto que na configuração YV são previstos tanto os modos de simetria A_g quanto de simetria B_g , porém, suas respectivas intensidades dependem dos elementos dos tensores Raman de cada modo de vibração. De qualquer forma, como pode ser notado na Figura 5.13, as intensidades dos modos de vibração presentes nas configurações YV e VV apresentam comportamentos opostos. Dessa forma, o espectro VV apresenta somente os modos Raman A_g , como previsto pela análise dos tensores Raman. Já o espectro YV , apesar de apresentar modos com as duas simetrias, favoreceu os modos com simetria B_g .

Tabela 5.4: Números de onda experimental e teórico, representações irreduzíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman do hexatitanato de sódio. A largura total à meia altura (FWHM) das linhas Lorentzianas estão também listadas.

Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição	Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição
-	-	B_g	101	α Na1	330	6,2	A_g	312	ν_a O4-Ti3-O5
90	4,7	A_g	112	α Ti2-O5-Ti3	337	10,5	A_g	331	α O6-Ti3-O7
106	4,6	A_g	128	α Na1	363	11,4	A_g	346	α O4-Ti3-O6
135	6,3	B_g	138	α O2-Ti1-O3	392	13,9	A_g	371	ρ O2-Ti2-O4
167	6,6	A_g	154	ρ O6-Ti3-O7	411	17,5	A_g	392	ν O2-Ti1
184	5,6	B_g	181	τ Ti2-O5-Ti3	458	16,4	A_g	445	σ O2-Ti1-O3
192	3,7	A_g	192	α Na1	481	16,2	B_g	447	ν O6-Ti1
194	2,8	B_g	190	α O3-Ti2-O5	502	23,4	A_g	470	ν O4-Ti2
219	9,0	A_g	214	ρ O6-Ti3-O7	526	16,5	A_g	509	ν_a O5-Ti3-O6
223	7,4	B_g	229	τ O5-Ti3-O7	606	10,6	B_g	572	ν O4-Ti2
250	5,4	A_g	239	α TiO ₆	621	23,0	A_g	588	ν O5-Ti3
271	8,5	A_g	271	α TiO ₆	656	23,5	A_g	638	ν_a O3-Ti2-O5
275	6,3	B_g	270	ω O3-Ti2-O5	679	12,7	B_g	643	ν O4-Ti2
278	9,2	A_g	278	σ O5-Ti3-O2	745	25,4	A_g	736	ν_s O3-Ti2-O5
287	6,0	B_g	281	τ O3-Ti1-O7	871	25,0	A_g	847	ν Ti3-O7

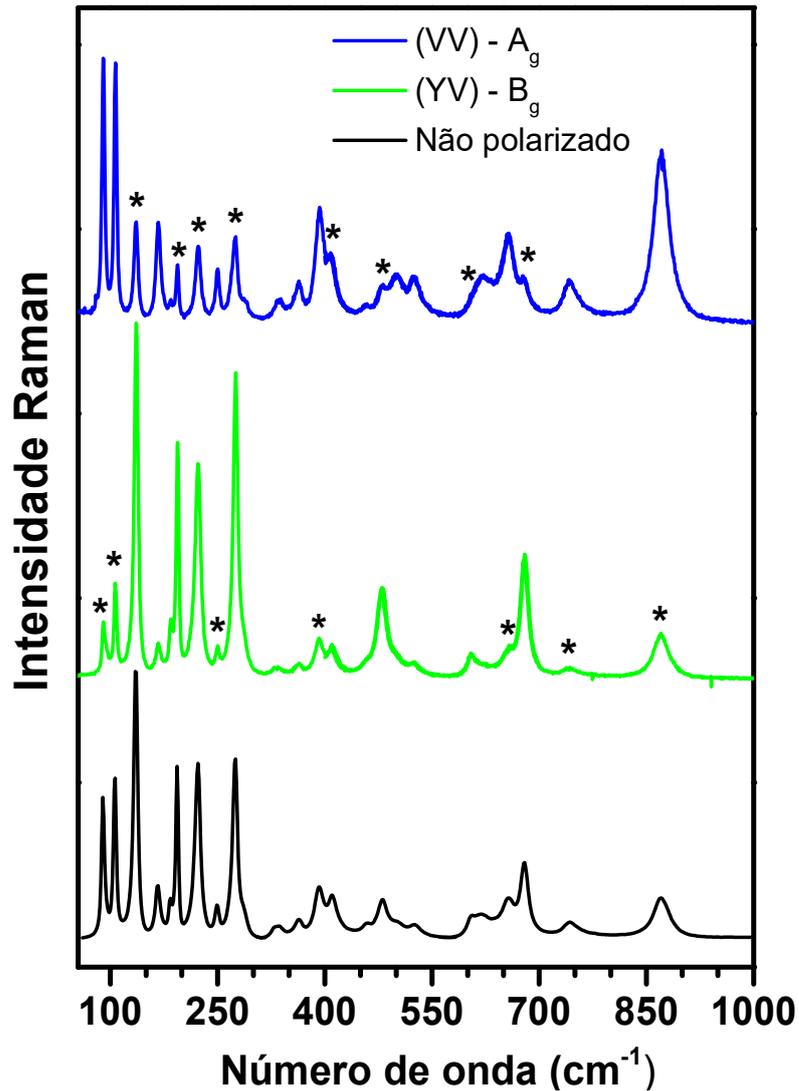


Figura 5.13: Espectros Raman polarizados VV , YV e não polarizados de um microcristal de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As direções V e Y são as direções cristalográficas $[001]$ e $[210]$, respectivamente. Os asteriscos indicam os modos de de baixa intensidade.

Comparando os espectros não polarizado e na configuração VV , nota-se que um grupo de sete modos Raman com os números de onda localizados em 135, 190, 229, 270, 481, 606 e 679 cm^{-1} , marcados com asterisco, apresentam intensidade relativas mais baixas no espectro VV . Em contrapartida, os doze picos localizados aproximadamente em 90, 106, 167, 250, 337, 363, 392, 502, 526, 656, 745 e 871 cm^{-1} apresentam intensidades relativas semelhantes ao observado no espectro não polarizado. Esse resultado sugere que estes últimos modos possuem simetria A_g , enquanto que os sete modos do primeiro grupo citado neste parágrafo devem possuir simetria B_g . No espectro YV , observa-se que esses dois grupos de modos apresentam um comportamento invertido do que visto no espectro VV . A não extinção completa dos picos nas medidas polarizadas deve estar relacionada com os problemas de orientação da amostra,

conforme também foi discutido para o microcristal de trititanato de sódio. Comparando detalhadamente os espectros da Figura 5.13, os 30 modos Raman do hexatitanato de sódio foram classificados quanto a sua simetria, como é mostrado na Tabela 5.4.

Uma vez identificada a simetria dos modos experimentais ativos em Raman, suas atribuições foram feitas relacionando-os com os modos teóricos. Essa relação foi estabelecida considerando as simetrias e os números de onda desses modos, resultado que pode ser visualizado na Tabela 5.4. Para obter o espectro teórico, o parâmetro atividade Raman obtido pelos cálculos DFT foi considerado como proporcional à área de cada pico. Dessa maneira, atribuindo às bandas teóricas a mesma largura das bandas experimentais, as intensidades Raman foram determinadas a partir da Equação (3.75). O espectro Raman simulado está mostrado na Figura 5.12b e apresenta boa concordância com o espectro experimental.

Alguns modos Raman mais intensos, como por exemplo, os localizados experimentalmente em 106, 275, 679 e 871 cm^{-1} , apresentam uma diferença de 17%, 2%, 6% e 3% com os valores obtidos por DFT, respectivamente. A representação de dois modos A_g e dois B_g são apresentados na Figura 5.14. Os átomos estão numerados de acordo com a carta cristalográfica ICSD – 23877 [50]. O modo de vibração representado na Figura 5.14a é relacionado principalmente com uma vibração da rede envolvendo o sódio interlamelar. Esse modo apresenta uma intensidade muito forte e está localizado em 128 cm^{-1} . O modo de vibração apresentado na Figura 5.14b possui número de onda em 871 cm^{-1} e é o modo Raman mais energético. Assim como o modo observado em 884 cm^{-1} para o trititanato de sódio, esse modo está associado principalmente ao estiramento da ligação mais curta Ti-O, nesse caso, os átomos O1 e Ti1. Os modos B_g esquematizados nas Figura 5.14c e 5.14d são referentes principalmente a uma vibração da rede envolvendo os átomos O2, Ti1 e O3 e um estiramento da ligação atômica O6-Ti1, respectivamente. Os demais modos de vibração estão representados no Apêndice B.2.

Nota-se que poucos modos vibracionais Raman estão relacionados com movimentos de amplitude elevada do sódio interlamelar, como pode ser visto na Tabela 5.4, todos abaixo de 200 cm^{-1} . Assim como observamos para o trititanato de sódio e outros titanatos lamelares reportados na literatura, o hexatitanato de sódio também apresenta modos Raman intensos com simetria B_g localizados em 194, 287, 481 e 679 cm^{-1} , conforme discutimos na Seção 5.1.

Os modos de vibração com simetria A_u e B_u do hexatitanato de sódio foram estudados através da espectroscopia infravermelho. Um espectro de absorbância no infravermelho dessa amostra é apresentado na Figura 5.15a. Acima de 250 cm^{-1} , esse espectro é similar ao

apresentado na literatura [56, 132]. Abaixo desse valor, o espectro no infravermelho ainda não foi reportado na literatura. Esse espectro foi ajustado com 26 modos, quatro picos a menos do que o previsto por teoria de grupos. Essa discrepância pode estar associada ao grande número de bandas próximas e a intensidade fraca de algumas delas. Abaixo de 300 cm^{-1} , o espectro apresenta um total de 10 bandas, destacando três bandas intensas em 162 , 209 e 280 cm^{-1} , 11 bandas entre 300 e 600 cm^{-1} , com bandas mais intensas em 384 , 440 e 502 cm^{-1} e quatro bandas acima de 600 cm^{-1} , sendo que mais energética possui um número de onda de 969 cm^{-1} . Todos os modos observados podem ser visualizados pelas linhas pretas na Figura 5.15a. Os números de onda e suas respectivas larguras estão listados na Tabela 5.5.

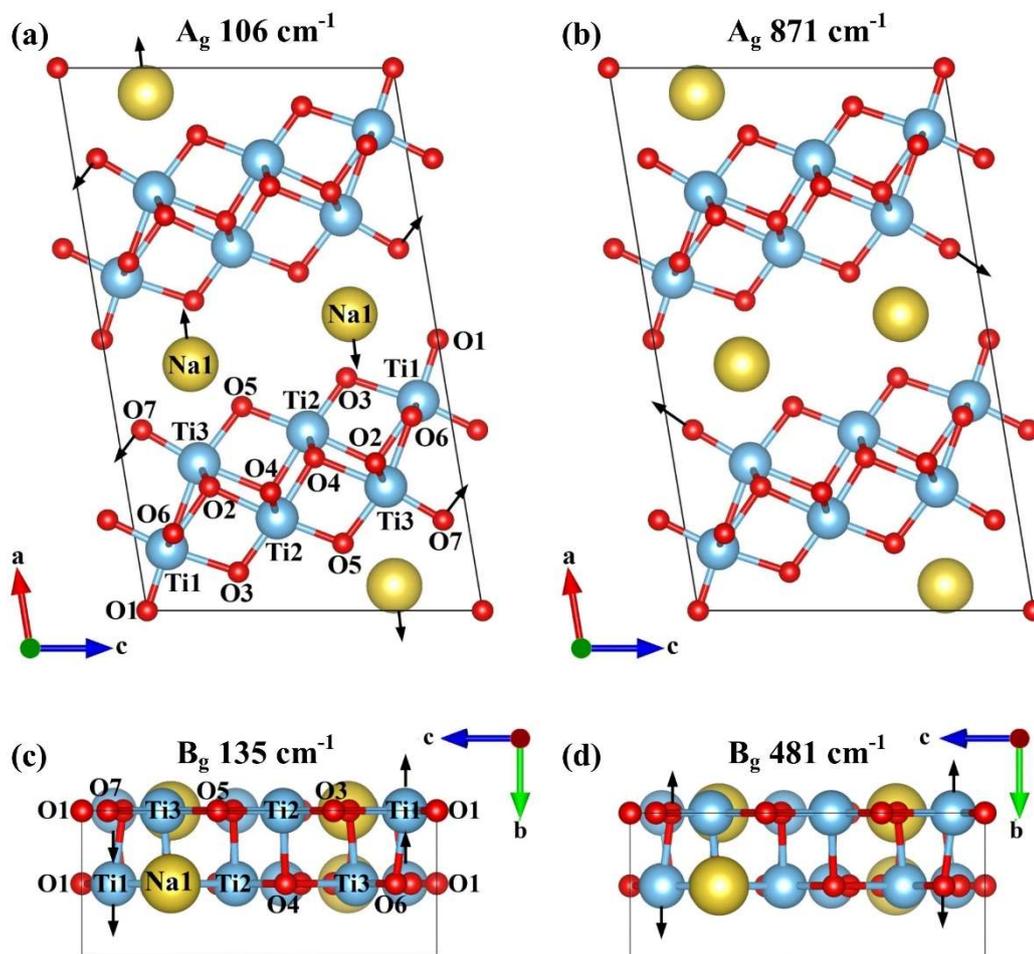


Figura 5.14: Diagrama dos modos normais de vibração Raman com números de onda localizados em (a) 128 e (b) 871 , (c) 135 e (d) 481 cm^{-1} . Os deslocamentos de maiores amplitudes dos átomos são representados pelas setas.

Visando realizar a atribuição dos modos vibracionais no infravermelho, os modos obtidos experimentalmente da amostra de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ foi comparado com o obtido por cálculos

DFT. O espectro no infravermelho teórico foi calculado conforme está descrito na Seção 3.2, e está mostrado Figura 5.15b. Devido à impossibilidade de realizarmos medidas de infravermelho polarizadas nos microcristais, a discriminação entre os modos A_u e B_u não pode ser determinada experimentalmente. Por esse motivo, a relação entre os modos vibracionais experimentalmente e teóricos foi estabelecida considerando apenas a sequência de energia, como é mostrado na Tabela 5.5. Como o espectro da Figura 5.15b foi ajustado somente com 26 linhas, quatro modos teóricos não foram relacionados com o experimental. Comparando os modos vibracionais Raman obtidos experimentalmente e por cálculos de DFT para o hexatitanato de sódio apenas pela sequência de energia, teríamos cometido três atribuições incorretas, sendo elas referentes aos modos experimentais (teóricos): 192 (192) cm^{-1} , 271 (271) cm^{-1} e 445 (470) cm^{-1} , o que representaria 90% de acerto. Dessa forma, considerando também os quatro modos não observados no espectro experimental, acreditamos que a validade da atribuição apresentada na Tabela 5.5 seja de aproximadamente 80%.

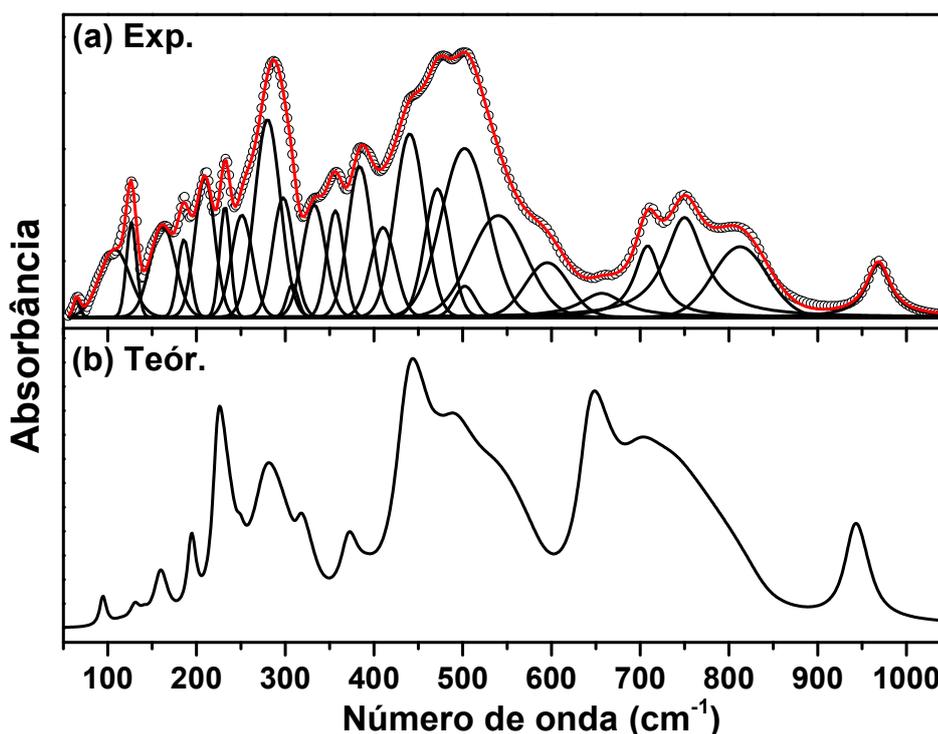


Figura 5.15: (a) Espectro infravermelho experimental (círculos abertos) e ajustado (linha vermelha) do hexatitanato de sódio. As curvas individuais são representadas pelas linhas pretas. (b) Espectro Raman simulado por DFT utilizando o funcional GGA-TS e a energia de corte de 600 eV.

Comparando os números de onda experimentais e teóricos de alguns modos mais intensos no infravermelho, o modo com simetria A_u que apresenta uma contribuição principal de um movimento do tipo torção envolvendo os átomos Ti2-O4-Ti3, apresenta números de onda experimental e teórico de 209 e 183 cm^{-1} , o que representa uma discordância de 18%. Já o modo mais energético localizado no espectro experimental em 960 cm^{-1} e no teórico em 939 cm^{-1} , apresenta uma discordância de um pouco mais de 2%. Este modo é devido ao estiramento simétrico envolvendo as ligações O1-Ti3-O7, sendo a ligação Ti-O a mais curta da estrutura.

Tabela 5.5: Números de onda experimental e teórico, as respectivas representações irredutíveis e atribuições dos modos normais de vibração no infravermelho do hexatitanato de sódio. As larguras totais a meia altura (FWHM) das curvas individuais são também listadas.

Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição	Exp. (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Rep. Irred.	Teór. (cm^{-1})	Atribuição
65	8,6	B_u	94	ν Na1-O7	384	31,2	B_u	316	τ O1-Ti1-O6
108	40,4	A_u	115	α Na1, α O7	-	-	B_u	321	ω O1-Ti1-O6
127	13,3	A_u	130	α O1, α Ti1	410	32,9	B_u	370	α O4-Ti3-O5
162	33,4	B_u	141	α Na1, α TiO ₆	440	39,5	B_u	391	α O1-Ti1-O3
186	16,5	B_u	158	α Na1	472	34,0	A_u	435	ω O2-Ti2-O4
209	26,1	A_u	183	τ Ti2-O4-Ti3	502	62,0	B_u	439	ν Ti3-O6
232	14,2	B_u	193	ρ O1-Ti1-O3	502	27,1	B_u	469	ν Ti3-O4
251	27,9	A_u	218	τ O3-Ti2-O5	540	74,2	B_u	484	σ O4-Ti2-O5
280	33,8	B_u	223	α TiO ₆	-	-	A_u	485	τ O4-Ti3-O6
298	27,6	B_u	248	α TiO ₆	595	57,7	B_u	530	ρ O4-Ti2-O5
-	-	A_u	249	τ O5-Ti3-O7	657	60,1	A_u	620	ω O4-Ti3-O6
308	15,0	B_u	265	α O2, α O6	708	35,2	B_u	640	ν Ti3-O7
333	30,5	A_u	274	ω O2-Ti2-O5	750	54,2	B_u	694	ν_a O3-Ti2-O5
-	-	A_u	280	ω O2-Ti1-O7	813	72,1	B_u	731	ν_s O3-Ti2-O5
356	22,4	B_u	282	ν_s Ti1-O2-Ti2	969	32,8	B_u	939	ν_s O1-Ti3-O7

A Figura 5.16 apresenta os diagramas dos movimentos atômicos mais pronunciados de alguns modos de vibração com simetria A_u e B_u . Os dois primeiros modos B_u nas figuras 5.16a e 5.16b possuem número de onda de 280 e 939 cm^{-1} , respectivamente. Esses fônons são referentes a uma vibração da rede dos octaedros TiO₆ e ao estiramento simétrico das ligações O1-Ti3-O7, respectivamente. O diagrama desenhado na Figura 5.16c referente ao modo A_u localizado a 127 cm^{-1} , está associado a uma vibração da rede envolvendo principalmente os átomos O1 e Ti1. Enquanto o modo vibracional apresentado na Figura 5.16d com número de

onda a 657 cm^{-1} está relacionando com a vibração do tipo abano envolvendo os átomos O4, Ti3 e O6. Os diagramas dos demais modos estão ilustrados no Apêndice B.2.

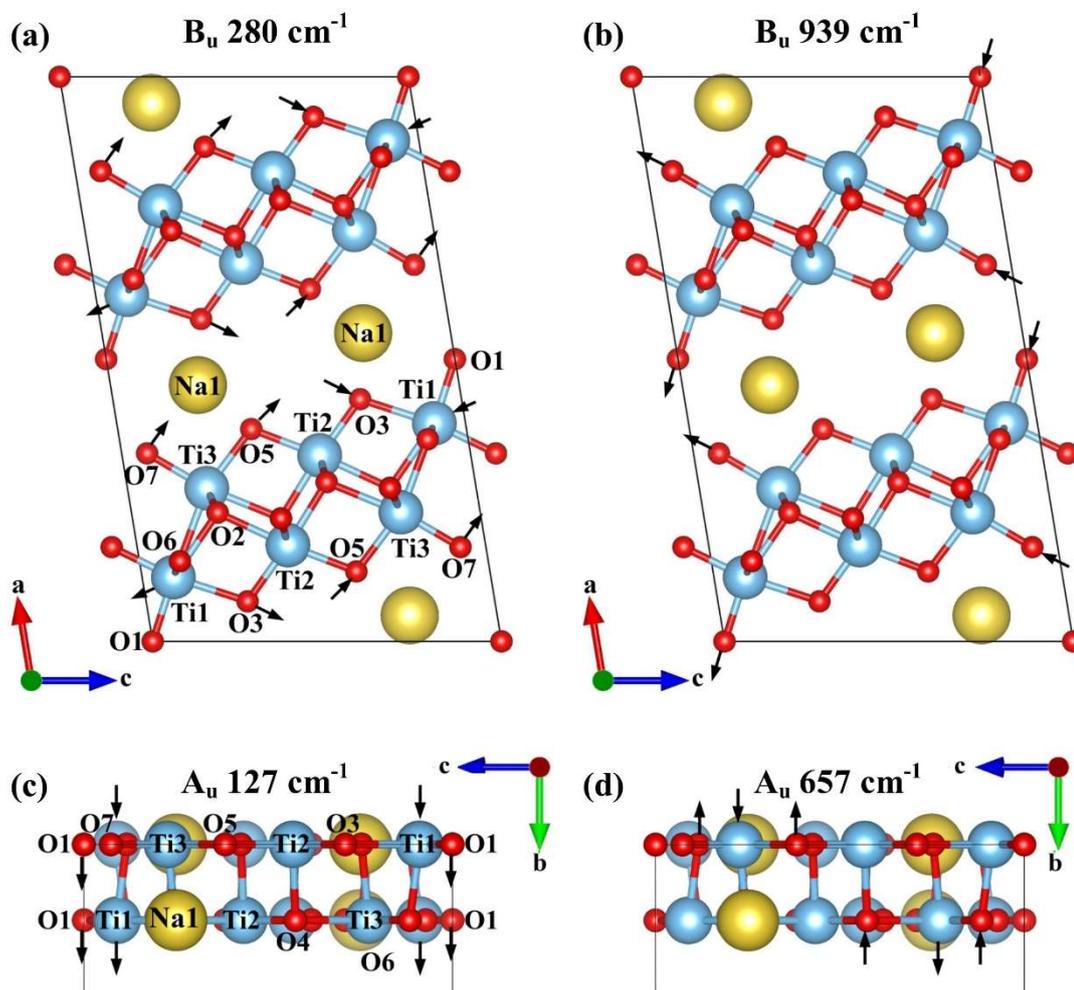


Figura 5.16: Desenhos dos modos normais de vibração no infravermelho com números de onda em (a) 280 e (b) 939, (c) 127 e (d) 657 cm^{-1} . Os deslocamentos dos átomos com maiores amplitudes são representados pelas setas.

Como foi discutido na Seção 2.2, apesar de se apresentarem como materiais promissores em uma série de aplicações tecnológicas, os titanatos lamelares $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ apresentam propriedades físicas fundamentais que ainda não são bem compreendidas. O bom entendimento dessas propriedades é de extrema importância para o desenvolvimento de novas aplicações. Nesse contexto, as propriedades vibracionais desses materiais foram estudadas. A boa relação entre os resultados experimentais e teóricos permitiu atribuição de todos os modos de vibração do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e dos principais modos do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

5.2 Nanofitas de Titanato

Nesta seção iremos apresentar um estudo das propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais de nanofitas de titanato de sódio e de potássio produzidas pelo método hidrotérmico. Esses materiais tem apresentado bons resultados em remediação ambiental [5, 6, 10], baterias [4], sensores [9], entre outras aplicações. As amostras sintetizadas foram submetidas a um processo de troca iônica e as mudanças desse processo nas citadas propriedades físicas foram investigadas. As amostras foram produzidas conforme apresentado na seção 4.1.2.

5.2.1 Nanofitas de Titanatos de Sódio

A morfologia das amostras de nanofitas de sódio foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A Figura 5.17a apresenta uma imagem de MEV da amostra Na11, que foi produzida pela síntese hidrotérmico envolvendo uma mistura de TiO_2 e NaOH em solução aquosa, processo descrito na Seção 4.1.2. Essa imagem revela que a amostra é formada por fitas com larguras que variam entre 50 e 300 nm e com alguns micrômetros de comprimento. A Figura 5.17b apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra Na11, mostrando que a amostra é homogênea e apresenta boa cristalinidade. Um padrão de difração de SAED dessa amostra é apresentado na Figura 5.17c. Os *spots* de difração foram indexados conforme a estrutura monoclinica do titanato $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ através do arquivo CIF ICSD-261589 [87] utilizando o software *Jems* [129]. Como mostra a Figura 5.17c, o eixo de zona desse padrão é paralelo à direção cristalográfica $[\bar{1}10]$ e a direção de maior crescimento da fita $[110]$. Esse resultado é diferente do obtido para o trititanato de sódio, mostrado na Seção 5.1.1 e próximo do eixo $[210]$ encontrado para o hexatitanato de sódio, apresentado na Seção 5.1.2. Morgado *et al.* [70] também encontraram esse mesmo eixo de maior crescimento para nanofitas produzidas a partir do tratamento térmico de nanotubos de titanato de sódio. Além disso, os resultados de Andrusenko *et al.* [87], que fizeram um estudo bastante detalhado por difração de elétrons das nanofitas de titanato de sódio revelam que as nanofitas não crescem na direção $[010]$, uma vez que eles obtiveram imagens de MET de alta resolução ao longo dessa mesma direção. A Figura 5.17d mostra uma imagem ótica de uma fita isolada da amostra Na11 tratada a 110 °C. A possibilidade de se isolar uma fita e visualizá-la em um microscópio ótico é de suma importância para a realização de medidas de espectroscopia Raman polarizadas.

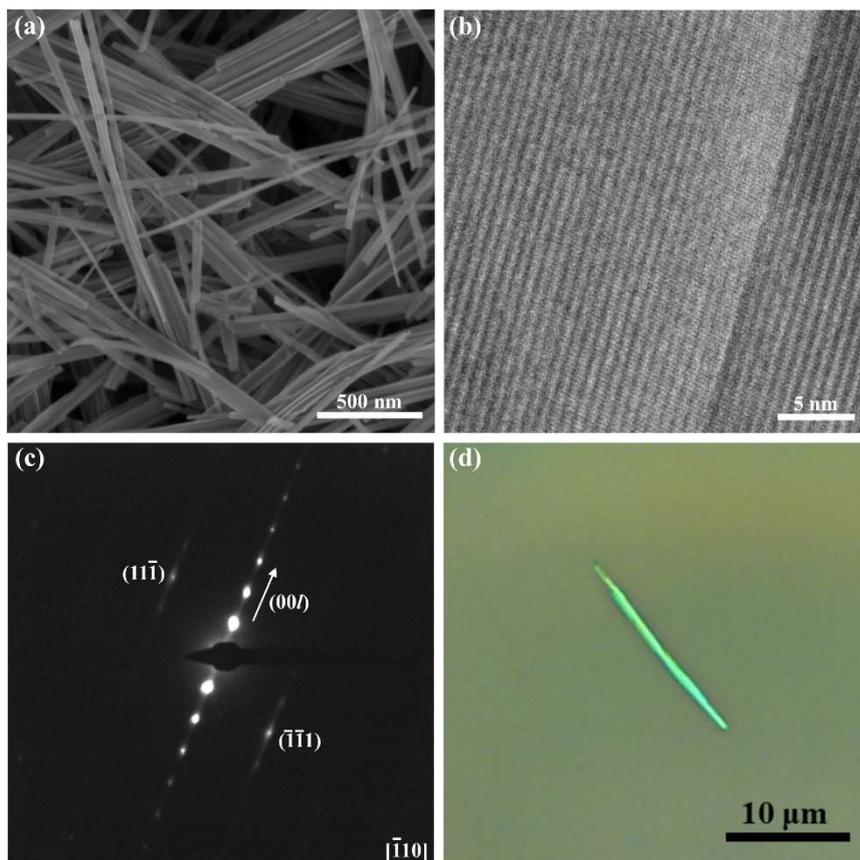


Figura 5.17: Imagens de (a) MEV, (b) MET de alta resolução, (c) difração de elétrons de uma área selecionada da amostra Na11 e (d) microscopia ótica de uma fita isolada da amostra Na11 tratada a 110°C por 16 horas.

Os padrões de difração de raios X da amostra (a) Na11 como preparada, (b) tratada a 110 °C por 16 horas e do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (ICSD-261589) [87], simulado utilizando o programa *Mercury* [143] são apresentados na Figura 5.18a. Os picos de difração simulados foram alargados representando efeitos de tamanhos de grãos e defeitos cristalinos dos materiais. Analisando o padrão de difração I da Figura 5.18, nota-se que amostra Na11 apresenta menor cristalinidade do que as nanofitas apresentadas por Andrusenko *et al.* [87] e Shipour *et al.* [88]. O motivo dessa diferença deve estar relacionado com a baixa temperatura utilizada em nossa síntese. Como já foi mostrado por Morgan *et al.* [71], a síntese hidrotérmico realizada a 160 °C e com uma concentração de 10 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio em solução aquosa, tende a gerar nanotubos no lugar das nanofitas. Geralmente, nanofitas são produzidas em temperaturas superiores a 180 °C. Na presente situação, a formação das nanofitas em mais baixa temperatura deve ter ocorrido devido à agitação magnética intensa utilizada durante síntese, como foi descrito na Seção 4.1.2. Recentemente Sallen *et al.* [84] confirmaram que os dois parâmetros de síntese, a temperatura e a agitação mecânica durante o processo hidrotérmico, influenciam

fortemente na morfologia dos titanatos obtidos. Esses autores produziram nanofitas em vez de nanotubos em um processo dinâmico com uma agitação de 10 min/h a 150 °C e tempo de reação de 16 h. As medidas de espectroscopia Raman apresentadas por Łuczyńska-Szymczak *et al.* [133] sugerem que os autores também obtiveram nanofitas em temperatura por volta de 150 °C utilizando agitação magnética.

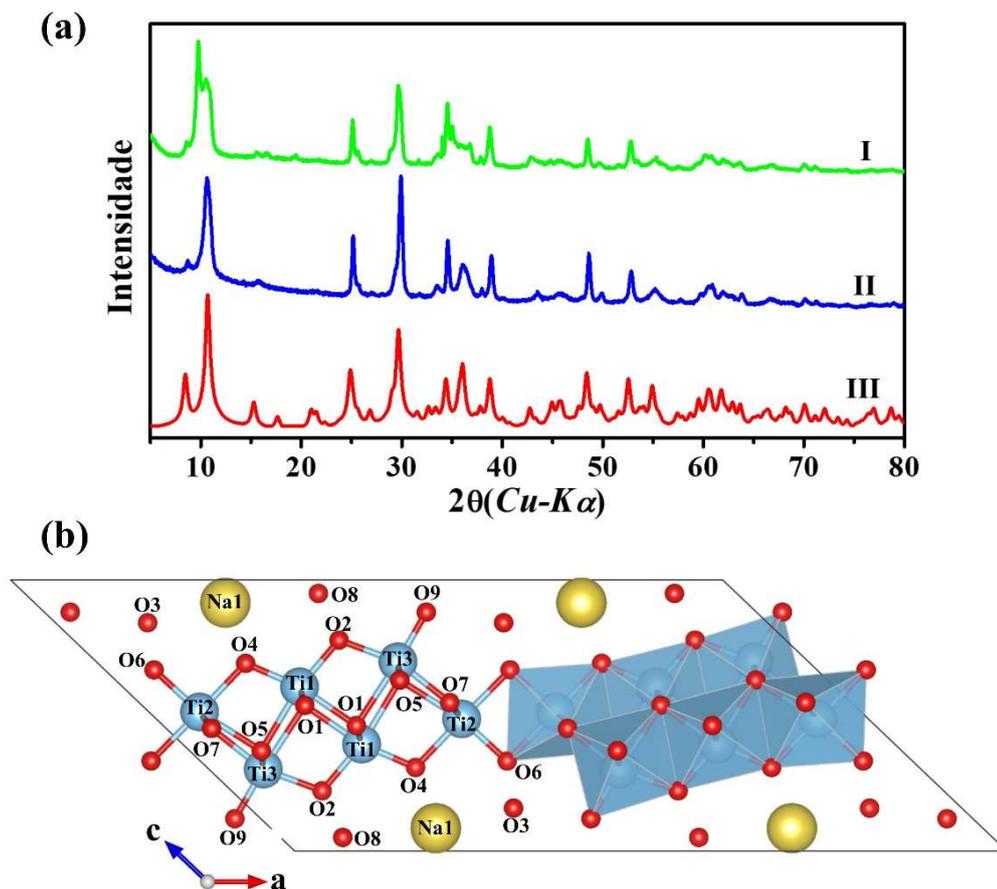


Figura 5.18: (a) Padrão de DRX da amostra (I) Na11 como preparada, (II) Na11 tratada a 110 °C por 16 horas e (III) simulada para o $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e (b) célula unitária no plano *ac* do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. As esferas amarelas, azuis e vermelhas representam os átomos de sódio, titânio e oxigênio, respectivamente. O padrão de DRX e a célula unitária foram construídas a partir do ICSD-261589 [87].

Ao comparar os difratogramas da Figura 5.18a, é possível notar que a amostra Na11 apresenta a mesma simetria do titanato $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, apresentado por Andrusenko *et al.* [87]. Esse titanato pertencente ao grupo de espaço $C2/m$ [82, 87, 88], apresentando uma estrutura lamelar, composta por degraus formados por octaedros TiO_6 , sendo esses ligados pelas arestas paralelas aos planos (0 1 0). A região interlamelar é ocupada pelos átomos de sódio e de

hidrogênio e por moléculas de água. A projeção dessa estrutura no plano formado pelas direções cristalográficas *a* e *c* pode ser visualizada na Figura 2.14 e sua célula unitária é apresentada na Figura 5.18b.

Apesar da grande semelhança entre os padrões de difração da amostra Na11 e do titanato monoclinico $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, alguns picos mais bem pronunciados surgem em aproximadamente $9,8^\circ$ e $35,0^\circ$ nessa amostra. Tratando termicamente a amostra a 110°C por 16 horas, ela passa a apresentar linhas de difração mais bem definidas, comportamento atribuído a uma melhoria da sua cristalinidade e eliminação destes picos extras presentes no difratograma. Comparando com os resultados das amostras apresentadas por Andrusenko *et al.* [87] e Shipour *et al.* [88] constatamos que o difratograma II da Figura 5.18 está de acordo com aqueles obtidos por estes autores. Acreditamos que esses picos sejam devido a alguma impureza presente na amostra ou uma mudança de fase estrutural. Os difratogramas das amostras Na6, Na3 e Na1, apresentados na Figura 5.22, também não apresentam nenhum pico nessa região, sugerindo que a lavagem ácida também remove essa impureza. Algumas das amostras de Morgan *et al.* [71] também apresentaram esses picos de difração. Os autores também não apresentam uma identificação de sua origem.

Bavykin *et al.* [144] mostraram por ressonância magnética nuclear que a perda de água estrutural em nanotubos de titanato de sódio ocorre para temperaturas inferiores a 140°C e que esse é um processo reversível. Afim de descobrirmos se as nanofitas de titanato de sódio também apresentam esse comportamento, a amostra Na11 foi submetida às medidas de isoterma gravimetria. Nesse experimento, a amostra foi aquecida até 110°C e mantida sob essa temperatura durante 16 horas sob atmosfera de oxigênio. Esse tratamento térmico foi o mesmo empregado no preparo das amostras para as medidas de EAA, realizado com o objetivo de desidratar o material. A Figura 5.19a apresenta uma isoterma gravimétrica da amostra Na11. Como pode ser observado, ocorreu um aumento de massa de 1,2% devido a um processo de oxidação, o qual acreditamos estar envolvido com a impureza observada pela medida de DRX, mostrada na Figura 5.22a. Porém, essa suposição precisa ser mais bem investigada. Durante o experimento, a amostra sofreu um decréscimo de 9,2% em sua massa. Esse valor é próximo do esperado teoricamente para a perda de moléculas de água do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que é de 11,4%, sugerindo que essa perda de massa é referente à perda de água estrutural. Para averiguar se o processo de desidratação é reversível, a amostra Na11, após ser tratada a 110°C por 16 horas, foi submetida à mesma de medida de isoterma gravimétrica, resultado mostrado na Figura 5.19b. Como pode notado, a amostra tratada termicamente apresentou um decréscimo

de 7,3% em sua massa, valor próximo dos observados por Andrusenko *et al.* [87] e Peng *et al.* [55], que realizaram medidas de TG acima de 800 °C. Esses autores atribuíram esse decréscimo na massa à perda de água. Dessa maneira, acreditamos que o decréscimo de massa observada nas medidas de isoterma gravimétrica é realmente devido à perda das moléculas de água estrutural e que esse processo é reversível, assim como foi constatado por Bavykin *et al.* [144].

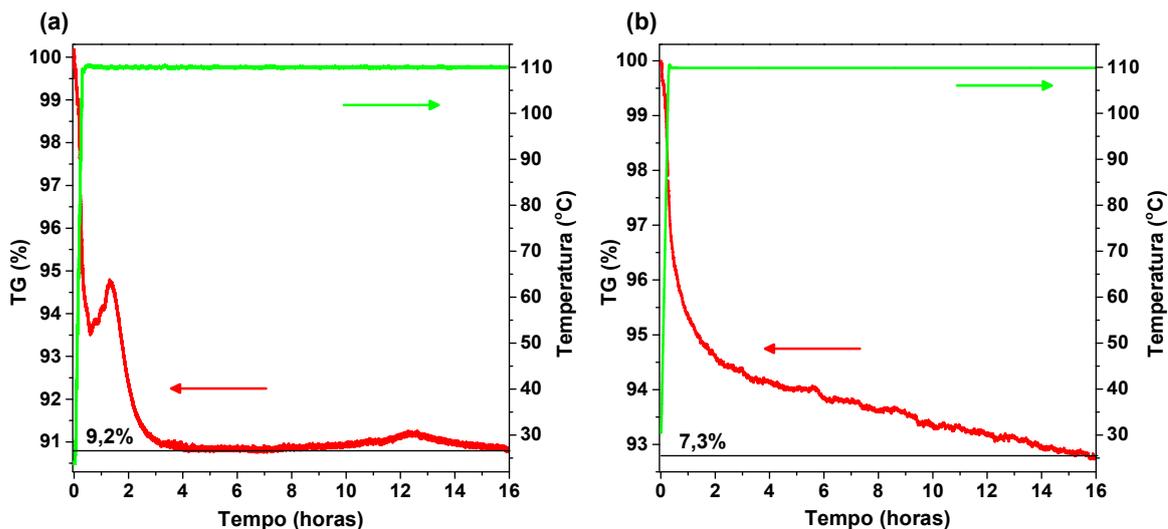


Figura 5.19: Isotérmica gravimétrica sob atmosfera de oxigênio da amostra Na11 (a) como preparada e (b) tratada a 110 °C por 16 horas.

As quantidades de sódio e de potássio nas amostras foram determinadas através de medidas de espectroscopia de absorção atômica e os resultados são apresentados na Tabela 5.6. Como já foi apresentado na literatura para os nanotubos de titanato [70], o processo de lavagem ácida provocou uma troca iônica Na-H nas nanofitas, resultando em amostras com diferentes quantidades de sódio. A amostra Na11 apresenta 15,65 wt% de sódio, valor maior do que os 7,28 wt% calculados para o $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Já a amostra Na1 apresenta apenas 0,31 wt% de sódio, mostrando que o processo de lavagem ácida removeu a maior parte do sódio da amostra.

As quantidades de sódio nos materiais também foram analisadas através da razão entre as intensidades das linhas $K\alpha$ do sódio e do titânio ($I_{\text{Na}}/I_{\text{Ti}}$) através da técnica de EDS, conforme pode ser visto na Tabela 5.6. Os espectros foram coletados em seis regiões distintas em cada amostra e uma média entre as razões das intensidades foi feita. As análises de EAA e EDS, em conjunto com as medidas de DRX, sugerem que as amostras da série Na possuem uma estrutura e composição similares ao titanato $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, porém com diferentes quantidades de sódio. Como foi mostrado para os nanotubos de titanato [70], a quantidade de água presente

no material pode possuir uma dependência com a quantidade de sódio. Dessa forma, devemos considerar que as amostras Na11, Na9, Na6, Na3 e Na1 devem ser expressas na forma $\text{Na}_x\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, onde os valores de x e n dependem do processo de lavagem no qual a amostra foi submetida.

Tabela 5.6: Quantidades de sódio e de potássio obtido por EAA das amostras da série Na. A razão entre as intensidades do sinal de EDS, Na/Ti e K/Ti também são apresentadas.

Amostra	EAA (wt)		EDS		$\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x-y})$	
	%Na	%K	$I_{\text{Na}}/I_{\text{Ti}}$	$I_{\text{K}}/I_{\text{Ti}}$	x	Y
Na11	15,7(8)	-	0,60(7)	-	2,1(1)	-
Na9	11,8(6)	-	0,46(7)	-	1,49(9)	-
Na6	5,7(3)	-	0,32(8)	-	0,68(4)	-
Na3	1,47(7)	-	0,12(4)	-	0,17(1)	-
Na1	0,31(2)	-	0,04(1)	-	0,04(1)	-
NaK12	0,32(2)	10,4(5)	0,04(1)	0,31(8)	0,04(1)	0,77(4)

Como é mostrado na Figura 5.20, a relação entre quantidade de sódio determinada por EAA e a razão entre as intensidades dos sinais de EDS de sódio e titânio apresentam um comportamento linear. Por motivo de comparação, os resultados da análise de EDS das amostras $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ também são apresentados nesta figura. Podemos ver que eles também apresentam uma boa concordância com a reta que relaciona a razão $I_{\text{Na}}/I_{\text{Ti}}$ com a quantidade de sódio nas amostras.

Como pode ser observado na última linha da Tabela 5.6, o teor de potássio da amostra NaK12 é de 10,4%, mostrando que o processo de lavagem alcalina com hidróxido de potássio também provocou uma troca iônica H-K na amostra Na1. Este comportamento revela que o processo de troca iônica pode ser realizado tanto no sentido de trocar um íon maior por um menor, Na-H, quanto o processo inverso H-K. Nota-se também, que a porcentagem de sódio nas amostras Na1 e NaK12 é praticamente a mesma, sugerindo que apenas os átomos de hidrogênio são trocados por potássio. Dessa forma, por também possuir cerca de 0,32% de sódio em sua estrutura, a amostra NaK12 deve ser expressa na forma $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x-y}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, onde os valores de x , y e n dependem do processo de lavagem no qual a amostra foi submetida.

Como era de se esperar, a razão do sinal EDS Na/Ti permaneceu inalterada para as amostras Na1 e NaK12.

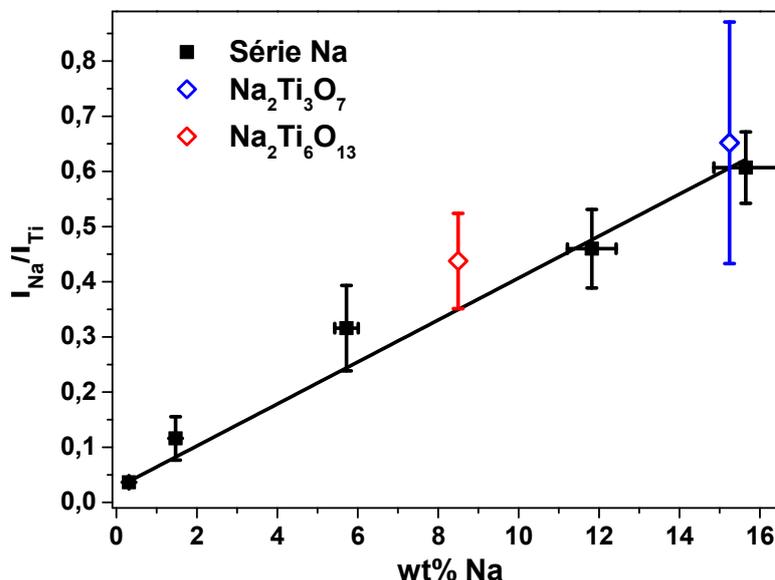


Figura 5.20: Razões entre as intensidades I_{Na}/I_{Ti} das linhas $K\alpha$ no EDS em função das quantidades de sódio nas amostras da série Na determinadas por EAA. Os quadrados cheios pretos representam as amostras da série Na e os losangos vazios vermelho e azul representam as amostras volumétricas $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$, respectivamente.

Como foi constatado pelas medidas de TG, as amostras da série não possuem água estrutural imediatamente após o tratamento térmico de 16 horas a 110 °C, por isso, imediatamente após esse tratamento, as amostras Na11, Na9, Na6, Na3 e Na1 podem ser descritas como $Na_xH_{2-x}Ti_3O_7$ e a amostra NaK12 como $Na_xK_yH_{2-x-y}Ti_3O_7$. Dessa forma, foi possível calcular os valores de x e y a partir da fórmula química $Na_xK_yTi_3O_6(OH_{2-x-y})$. Esses valores são mostrados na Tabela 5.6. Para exemplificar, as amostras Na11 e Na6 devem ser escritas como $Na_2Ti_3O_6 \cdot n(H_2O)$ e $Na_{0,68}Ti_3O_6(OH_{1,32}) \cdot n(H_2O)$, respectivamente. A amostra NaK12 pode ser representada como $Na_{0,04}K_{0,77}Ti_3O_6(OH_{1,19}) \cdot n(H_2O)$. Vale lembrar que, como mostra a Figura 5.19b, essas amostras voltam a reabsorver água se deixadas à temperatura ambiente, mostrando ser higroscópicas.

As imagens de MEV (a) e (b) da Figura 5.21 são referentes às amostras Na1 e NaK12, respectivamente. Estas imagens mostram que elas também são formadas por fitas com largura entre 50 e 300 nm e alguns micrômetros de comprimento, revelando que o processo de lavagem ácida não altera a morfologia das amostras. Esse comportamento também foi observado para os nanotubos de titanato produzidos pela rota hidrotérmico [70].

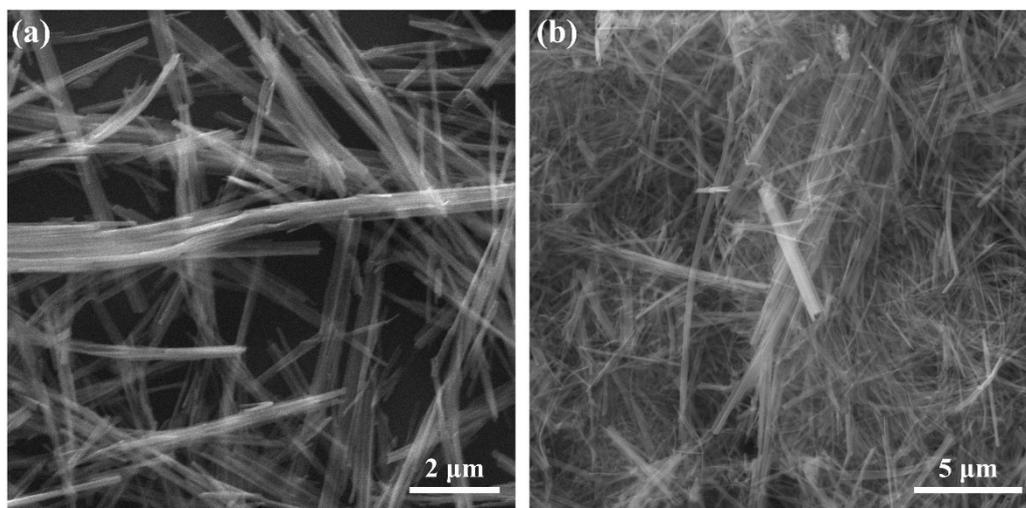


Figura 5.21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) Na1 e (b) NaK12.

Os padrões de difração de raios X das amostras da série Na são apresentados na Figura 5.22. Nessas amostras, o pico de difração localizado em aproximadamente em $10,5^\circ$ é referente à distância interlamelar, planos (001) nos titanatos monoclinicos com composição $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x-y}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Como foi comentado, os padrões de difração das amostras Na6, Na3, Na1 e NaK12 não apresentam nenhum pico de difração em $9,8^\circ$, sugerindo que o processo de lavagem ácida, assim como o tratamento térmico a 110°C , removeu a impureza presente na amostra. Pela Figura 5.22a, nota-se que no primeiro momento, o processo de troca iônica Na-H faz com que a distância entre os planos (001) diminua, passando de $8,33 \text{ \AA}$ na amostra Na11 para $7,96 \text{ \AA}$ na amostra Na6. Esse comportamento pode estar relacionado simplesmente com a menor quantidade de sódio, íon com maior raio e/ou com perda de água interlamelar, como também foi observado para os nanotubos com diferentes quantidades de sódio por Morgado *et al.* [70]. Nas duas amostras com menor quantidade de sódio, esse comportamento não é observado, sendo que a amostra Na1 apresenta uma distância interlamelar de $8,14 \text{ \AA}$. A amostra NaK12 apresenta uma distância interlamelar de aproximadamente $8,36 \text{ \AA}$, o que é esperado pelo fato do potássio ter raio iônico maior do que o do sódio. O primeiro pico de difração presente nos padrões de difração da Figura 5.22a é referente ao plano cristalográfico $(20\bar{1})$ e desloca-se para a esquerda durante a troca iônica Na-H. Ele está localizado em $8,6^\circ$ na amostra Na11, distância interplanar de $10,20 \text{ \AA}$, e $8,0^\circ$ na amostra Na1, distância interplanar de $11,00 \text{ \AA}$. Na amostra NaK12, esse pico está localizado em $8,12^\circ$, distância de $10,87 \text{ \AA}$.

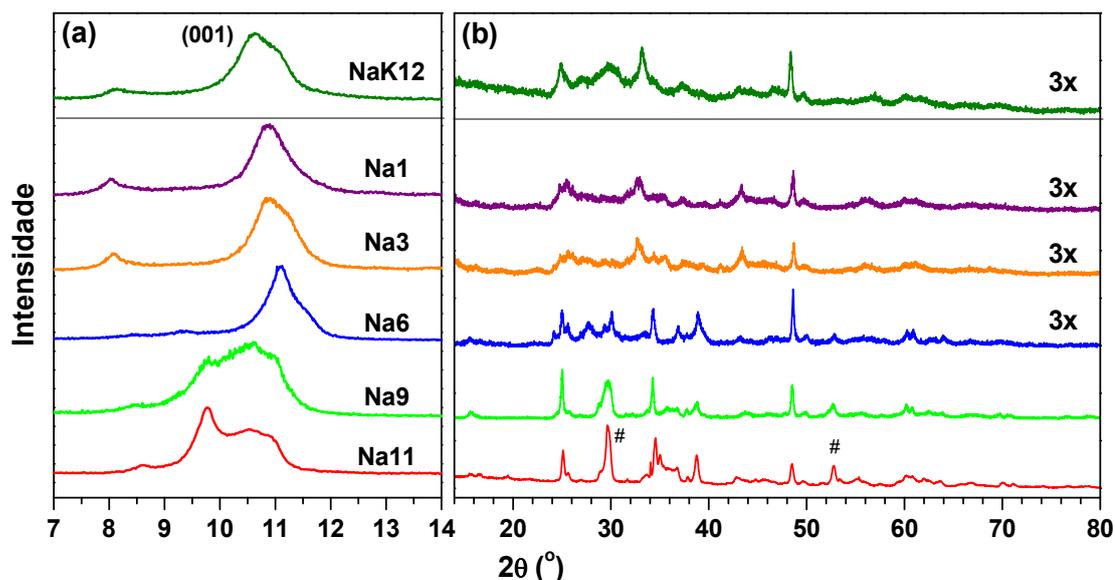


Figura 5.22: Difratogramas de raios X das amostras da série Na para a linha $K\alpha$ do cobre nos intervalos entre (a) 7 e 14° e (b) entre 14 e 80°. Para as amostras Na6, Na3, Na1 e NaK12 o difratograma foi ampliado 3 vezes na figura (b).

A Figura 5.22b apresenta os difratogramas de raios X das amostras da série Na para o intervalo angular entre (14 a 80)°. Nota-se que os picos de difração localizados aproximadamente em 30° e 52°, destacados pelo símbolo #, perdem intensidade durante a substituição de sódio por hidrogênio Na-H até que são quase imperceptíveis nas amostras Na3 e Na1. Esses dois picos são referentes aos planos cristalográficos $(11\bar{2})$ e $(96\bar{1})$, respectivamente. A representação desses dois planos cristalográficos na célula unitária do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ é apresentada na Figura 5.23 e, como pode ser observado, ambos possuem os átomos de sódio na região interlamelar. Assim, é de se esperar que as intensidades desses picos de difração diminuam devido à troca iônica Na-H, uma vez que o fator de forma atômico do hidrogênio é pequeno. Além disso, uma simulação do padrão de DRX do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, porém, retirando-se os átomos de sódio para simular um titanato do tipo $\text{HTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, que seria semelhante à amostra Na1, revela que a intensidade dos picos referentes aos planos $(11\bar{2})$ e $(96\bar{1})$ sofrem uma queda na razão de intensidade com o pico mais intenso (001) de aproximadamente 50%.

Apesar da diminuição na distância interlamelar, que nos leva a supor que ocorra uma redução no parâmetro de rede c devido à troca Na-H, o aumento na distância referente ao plano cristalográfico $(20\bar{1})$ revela que ocorrem mudanças em todos os parâmetros de rede. Dessa forma, os parâmetros de rede de todas as amostras da série Na foram calculados através das distâncias entre os planos cristalográficos $(20\bar{1})$, (001), (402) e (020). Os valores

encontrados foram substituídos na equação (5.1) [145], gerando um sistema de quatro equações. Os valores encontrados para os parâmetros de rede a partir das resoluções desses sistemas são apresentados na Tabela 5.7.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right), \quad (5.1)$$

Como é mostrado na Tabela 5.7, exceto para a amostra Na6, o parâmetro de rede **c** aumenta devido à troca de Na por H, simultaneamente ocorre um aumento no ângulo β , sendo esse o responsável pela diminuição da distância interlamelar. O parâmetro de rede **b** permanece praticamente constante durante a troca iônica, enquanto o parâmetro **a** cresce com a diminuição da quantidade de sódio na amostra. e atinge um valor intermediário na amostra NaK12.

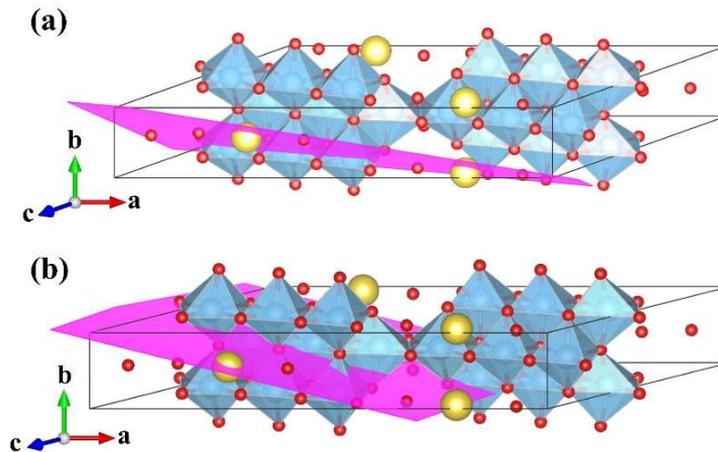


Figura 5.23: Representação dos planos cristalográficos (a) $(11\bar{2})$ e (b) $(96\bar{1})$ na célula unitária do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ obtida segundo Andrusenko et al. [44].

Tabela 5.7: Parâmetros de rede **a**, **b**, **c** e ângulo β das amostras da série Na.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Na11	20,822	3,744	12,054	136,32
Na9	21,214	3,756	12,341	137,42
Na6	22,111	3,739	11,543	136,38
Na3	22,621	3,739	12,267	138,45
Na1	22,728	3,748	12,321	138,65
NaK12	22,180	3,765	12,566	138,27

Os espectros Raman da amostra Na11 como produzida e tratada por 16 horas a 110°C são mostrados na Figura 5.24. Os espectros são semelhantes aos apresentados na literatura para nanofitas de titanato produzidas pelo método hidrotérmico [15, 17, 56, 71, 88]. Todavia, o espectro da amostra não tratada termicamente apresenta dois picos, destacados por asteriscos, em aproximadamente 124 e 175 cm^{-1} não presentes na amostra Na11-110°C. Assim como observamos dois picos de difração mais pronunciados em 9,8° e 35,0°, esses dois modos também devem estar associados à impureza presente na amostra. Dessa forma, os modos Raman observados na amostra Na11 tratada a 110°C são somente devidos à fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

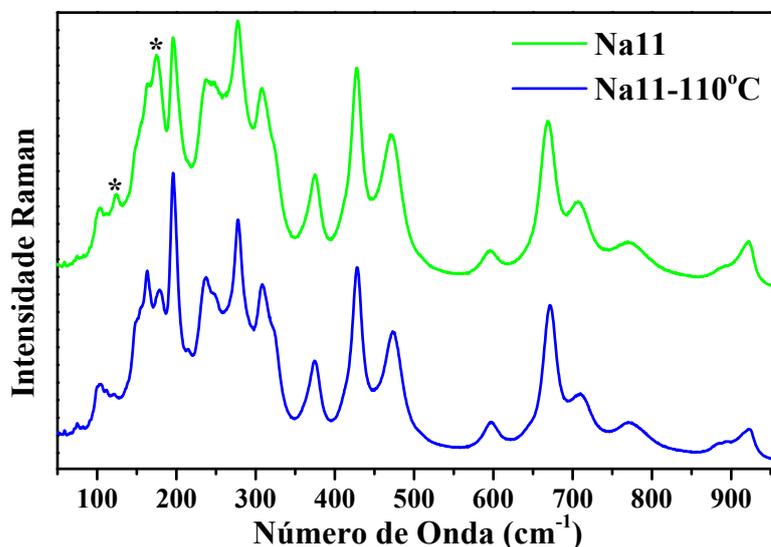


Figura 5.24: Espectros Raman da amostra Na11 como produzida (linha verde) e tratada a 110 °C (linha azul).

Visando uma análise detalhada do espectro Raman das nanofitas de titanato de sódio, o espectro da amostra Na11-110°C foi ajustado utilizando 27 linhas *Lorentzianas*, mostrado pelas curvas pretas na Figura 5.25c. Os números de onda desses modos estão apresentados na Tabela 5.8. Abaixo de 350 cm^{-1} , o espectro Raman da amostra Na11 é formado por um grande número de bandas sobrepostas, o que acaba dificultando sua análise. Acima desse valor, ele é bastante similar ao espectro do trititanato de sódio, conforme pode ser comparado com o espectro da Figura 5.4.

Com o objetivo de determinar as simetrias das bandas Raman apresentadas na Figura 5.25c e na Tabela 5.8, medidas de espectroscopia Raman polarizadas foram realizadas em fitas isoladas da amostra Na11-110°C, mostradas nos espectros (a) e (b) da Figura 5.25. O espectro

não polarizado é apresentado na Figura 5.25c por motivo de comparação. Essas fitas foram depositadas sobre grafite, uma vez que se usássemos lâmina de microscópio o sinal deste se sobrepunha ao sinal da amostra. As medidas foram feitas com a polarização da radiação incidente e espalhada perpendicular à direção de maior crescimento da fita, configuração *VV* e com a polarização da radiação incidente paralela à direção de maior crescimento da fita e a espalhada perpendicular à mesma, configuração *HV*. Essa amostra não apresenta sinal Raman tão intenso quanto o apresentado pelas amostras volumétricas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, o que acarretou em espectros mais ruidosos, dificultando sua interpretação, principalmente na região de mais baixa energia.

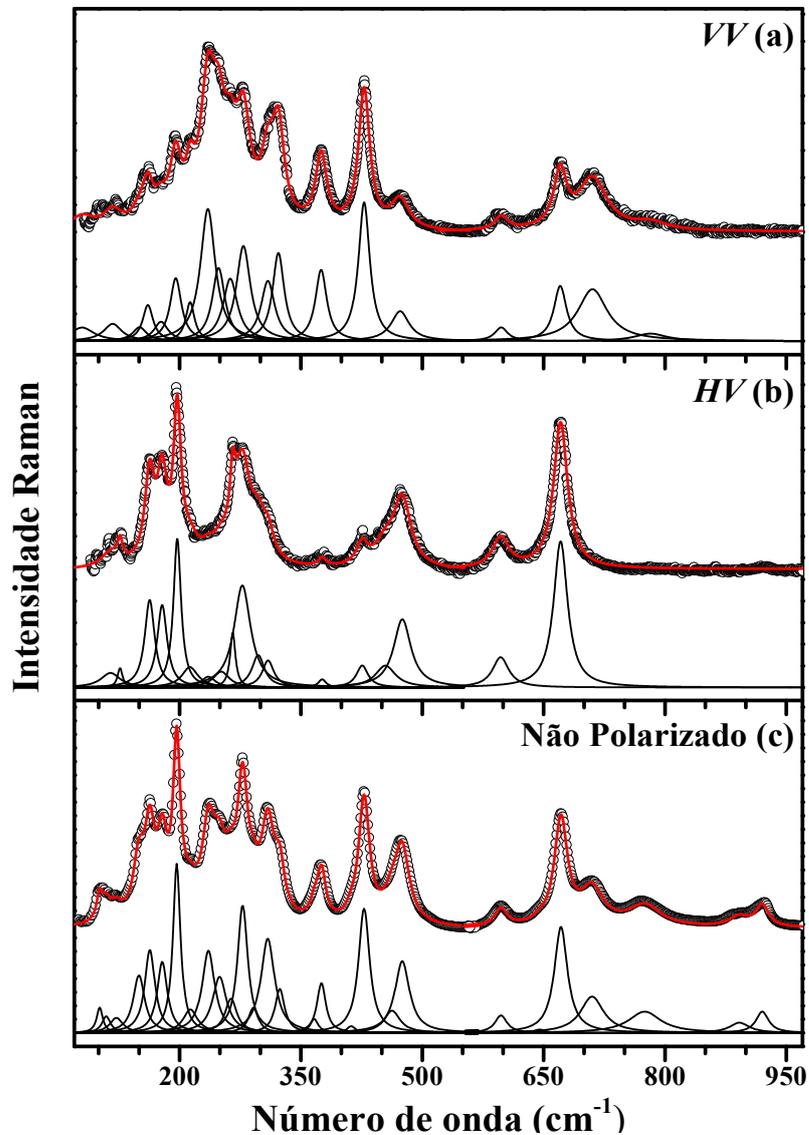


Figura 5.25: Espectro Raman da amostra $\text{Na11-110}^\circ\text{C}$ nas polarizações (a) *VV*, (b) *HV* e (c) não polarizada. Os dados experimentais são representados pelos círculos, o ajuste pela curva vermelha e as curvas individuais pelas pretas.

Adotando as direções cristalográficas obtidas pelo padrão de difração de elétrons da Figura 5.17c, a análise por teoria de grupos apresentada no Apêndice A.3, revela que apenas os modos Raman com simetria A_g devem ser observados nas medidas Raman VV , enquanto que nas medidas em HV , tanto os modos A_g quanto B_g são previstos. De toda forma, como também ocorreu com a amostra de hexatitanato de sódio, a medida na configuração HV parece ter favorecido os modos com simetria B_g . Uma possibilidade para que isso tenha ocorrido é que os valores do elemento f do tensor Raman apresentado no Apêndice A.3 tenha um valor mais elevado do que o elemento d .

Tabela 5.8: Número de onda, simetria e atribuições dos modos Raman da amostra Na11 tratada a 110 °C.

Núm. de onda (cm ⁻¹)	Simetria	Atribuição	Núm. de onda (cm ⁻¹)	Simetria	Atribuição
101	-	-	324	A_g	$\sigma_{O7-Ti3-O9}$
110	-	-	367	A_g	$\nu_s O1-Ti3-O2$
122	-	-	375	A_g	$\delta_a O5-Ti2-O6$
150	A_g	αNa	412	-	-
163	B_g	$\tau Ti1-O4-Ti2$	428	A_g	$\sigma_{O4-Ti1-O5}$
179	B_g	$\tau O1-Ti3-O2$	463	B_g	-
197	B_g	$\tau O5-Ti2-O6$	475	B_g	$\nu_a Ti1-O1$
213	-	-	597	B_g	$\nu_a Ti1-O1$
236	A_g	$\delta_a Na-O9$	645	-	-
250	A_g	$\delta O5-Ti2-O9$	671	B_g	$\nu_a Ti1-O1$
264	B_g	$\tau Ti1-O4-Ti2$	710	A_g	$\delta_a O2-Ti1-O4$
278	B_g	$\omega O7-Ti3-O9$	775	A_g	$\nu_s O2-Ti1-O4$
291	A_g	-	892	A_g	$\nu Ti1-O2$
309	A_g	$\nu_a O2-Ti3-O7$	920	A_g	$\nu_s O1-Ti3-O9$

Conforme foi mencionado, o espectro Raman da amostra Na11 na região abaixo de 350 cm⁻¹ é formado por um grande número de bandas sobrepostas, dificultando a interpretação do mesmo. Apesar dessa dificuldade, é possível notar que as bandas em 163, 179, 197, 264 e 278 cm⁻¹ aparecem com maior intensidade no espectro com polarização cruzada, logo, devem possuir simetria B_g , estando relacionado com movimentos atômicos ao longo da direção cristalográfica [010]. Essas bandas têm energia próxima dos modos B_g com número de onda em

166, 179, 201, 260 e 279 cm^{-1} do trititanato de sódio, respectivamente. Dessa maneira, os movimentos atômicos desses modos normais de vibração devem ser semelhantes aos acima citados para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, conforme foi atribuído na Tabela 5.8. Essa atribuição foi feita relacionando os átomos dessas duas estruturas de acordo com sua coordenação. Por exemplo, o oxigênio O3 não coordenado do trititanato de sódio seria equivalente ao oxigênio não coordenado do $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (O9) e seu titânio Ti2 mais próximo seria equivalente ao Ti3 nas nanofitas, e assim por diante. É interessante notar que o modo em 279 cm^{-1} está associado com o movimento do tipo abano (*wagging*) envolvendo a ligação Ti-O oxigênio mais curta, átomos Ti3 e O9 designados na Figura 5.18b. Como foi apresentado na literatura [49, 53], os oxigênios com menor grau de coordenação apresentam sua densidade parcial de estados eletrônicos na região mais energética da banda de valência, por esse motivo eles são mais reativos do que os oxigênios com maior grau de coordenação. Dessa forma, os modos de vibração relacionados com os oxigênios localizados no vértice das tiras de TiO_6 em titanatos lamelares com estrutura aberta, como o oxigênio destacado pelo círculo vermelho na Figura 2.2c, o oxigênio O3 nas Figura 5.6 e 5.8 e o oxigênio O9 na Figura 5.18b, devem ser mais afetados pela troca dos íons metálicos presentes na região interlamelar. Os modos em 150, 236, 250, 309 e 324 cm^{-1} são observados no espectro com polarização paralela, logo, apresentam simetria A_g e estão associados com movimentos atômicos no plano (101). Esses modos de vibração são comparáveis aos modos A_g Raman do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com números de onda em 155, 230, 251, 338 e 346 cm^{-1} . Dessa forma, os movimentos atômicos principais desses cinco modos foram determinados comparando-os com o espectro do trititanato de sódio. Vale destacar que o modo Raman da amostra Na11-110°C em 324 cm^{-1} está principalmente relacionado com uma vibração do tipo tesoura envolvendo a ligação Ti-O oxigênio mais curta (O7-Ti3-O9). Os demais modos nessa região, por apresentarem baixa intensidade ou terem baixo número de onda, não puderam ser discriminados quanto à suas simetrias pelas medidas de espectroscopia Raman polarizada.

Acima de 350 cm^{-1} , o espectro Raman da amostra Na11-110°C é bastante semelhante ao apresentado pelo trititanato de sódio, facilitando a atribuição dos modos ativos em Raman. Nota-se que as duas bandas localizadas em 367 e 375 cm^{-1} aparecem na medida com polarização paralela (simetria A_g) e são bastante similares às bandas A_g do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ localizadas em 386 e 400 cm^{-1} . Dentre os quatro modos situados entre 400 e 500 cm^{-1} , os dois mais intensos, com números de onda em 428 e 475 cm^{-1} são observados nos espectros com polarizações VV e HV , respectivamente. O modo 428 cm^{-1} está principalmente relacionado ao estiramento

antissimétrico das ligações Ti-O ao longo da direção [010] (simetria B_g) e o modo 475 cm^{-1} às vibrações do tipo tesoura ao longo do plano (010) (simetria A_g).

O modo Raman em 671 cm^{-1} é observado no espectro Raman com polarização cruzada, apresentando simetria B_g , e é devido ao estiramento antissimétrico das ligações Ti-O ao longo da direção [010], de forma semelhante ao modo localizado 655 cm^{-1} no $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. O modo Raman localizado a 710 cm^{-1} é principalmente devido à deformação dos octaedros TiO_6 e é observado no espectro da Figura 5.25a, possuindo simetria A_g , da mesma forma que o modo em 684 cm^{-1} do trititanato de sódio. O modo Raman com número de onda em 772 cm^{-1} está relacionado ao estiramento simétrico dos octaedros TiO_6 e modo de vibração em 892 cm^{-1} deve estar associado principalmente ao estiramento dos átomos $\text{Ti}_3\text{-O}_7$ e $\text{Ti}_1\text{-O}_2$. O modo Raman mais energético do espectro da Figura 5.25, localizado em 920 cm^{-1} , deve estar associado principalmente ao estiramento simétrico envolvendo ligações Ti-O mais curtas dos octaedros TiO_6 , conforme já foi proposto em outros trabalhos [134, 135]. No caso das nanofitas de titanato, assim como foi observado para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, está localizada no vértice da tira de octaedros, átomos Ti_3 e O_9 da Figura 5.18b.

O modo Raman observado em 597 cm^{-1} é observado com boa intensidade tanto no espectro com polarização VV quanto no espectro com polarização HV . Porém, como pode ser observado na Figura 5.5, o espectro Raman do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresenta um modo de vibração em 587 cm^{-1} com simetria B_g muito semelhante ao modo em 597 cm^{-1} da amostra $\text{Na11-110}^\circ\text{C}$. Além disso, calculando a razão de intensidade entre os modos em Raman $597/671\text{ cm}^{-1}$ e $597/710\text{ cm}^{-1}$ no espectro não polarizada, tem-se como resultado 6,07 e 2,08, respectivamente. Para a medida com polarização HV , tem-se que a razão entre os modos $597/671$ é 4,82, enquanto a razão $597/710$ na medida com configuração VV é 3,80. Comparando esses resultados, considerando que o modo em 597 cm^{-1} tem simetria B_g , tem-se uma concordância de quase 80%, enquanto considerando que ele tem simetria A_g , de 55%. Devido aos dois fatos citados acima, acreditamos que esse modo tenha simetria B_g , e, assim como o modo em 587 cm^{-1} no $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, está relacionado principalmente ao estiramento antissimétrico da ligação $\text{Ti}_1\text{-O}_1$.

Conforme foi discutido nas Seções 5.1.1 e 5.1.2, os titanatos lamelares apresentam modos vibração ativos em Raman com simetria B_g intensos com números de onda em aproximadamente $200, 290, 470$ e 670 cm^{-1} . Como foi apresentado, a amostra $\text{Na11-110}^\circ\text{C}$ apresenta picos Raman bem destacados em $197, 278, 475$ e 671 cm^{-1} . Dessa maneira, a suposição feita nas Seções 5.1.1 e 5.1.2 e apresentada na Tabela 5.2 mostra-se verdadeira para as nanofitas de titanato de sódio produzidas pelo método hidrotérmico.

A Figura 5.26 apresenta os espectros Raman das amostras da série Na. Esses espectros são semelhantes aos apresentados na literatura [15, 17, 56, 71, 86]. Eles são compostos por sete grupos de bandas localizados em aproximadamente 100, 175, 275, 375, 450, 700 e 900 cm^{-1} . Todos os espectros foram ajustados com linhas *Lorentzianas*. Da mesma forma que foi observado pelas medidas de difração de raios X apresentadas na Figura 5.22, os modos em 124 e 175 cm^{-1} observados na amostra Na11, marcados com * na Figura 5.24, que acreditamos ser devido à presença de impureza na amostra, perdem intensidade na amostra Na9 e são completamente extintos na amostra Na6 e nas amostras seguintes da série. Este resultado sugere que o processo de troca iônica removeu a impureza presente na amostra.

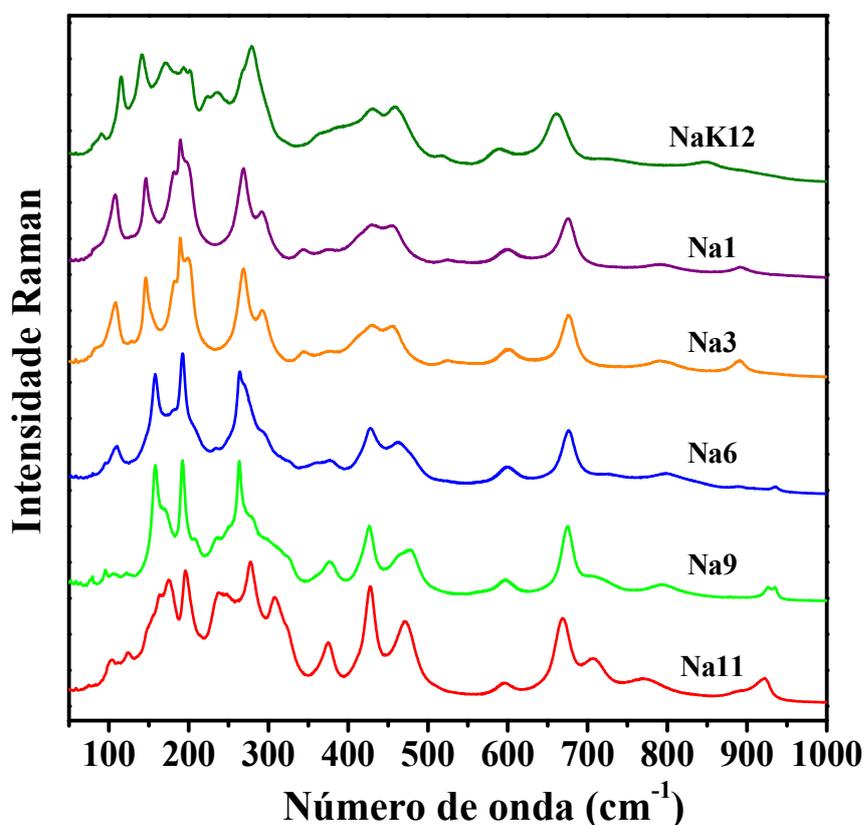


Figura 5.26: Espectros Raman das amostras da série Na.

Como pode ser observado nos espectros Raman apresentados na Figura 5.26, os modos Raman das amostras da série Na na região de mais baixa energia, inferiores a 550 cm^{-1} , são mais afetados pelo processo de troca iônica. É possível notar, por exemplo, o aumento na intensidade de um modo em aproximadamente 109 cm^{-1} , o desaparecimento de um modo em aproximadamente 150 cm^{-1} , um decréscimo em frequência de 17 cm^{-1} em um modo localizado em 163 cm^{-1} na amostra Na11. Observa-se também um deslocamento para menores energia e

um aumento na intensidade de um modo localizado em 213 cm^{-1} na amostra Na11 e 199 cm^{-1} na amostra Na1. As posições dos modos abaixo de 550 cm^{-1} em função da quantidade de sódio nas amostras são mostrados na Figura 5.27.

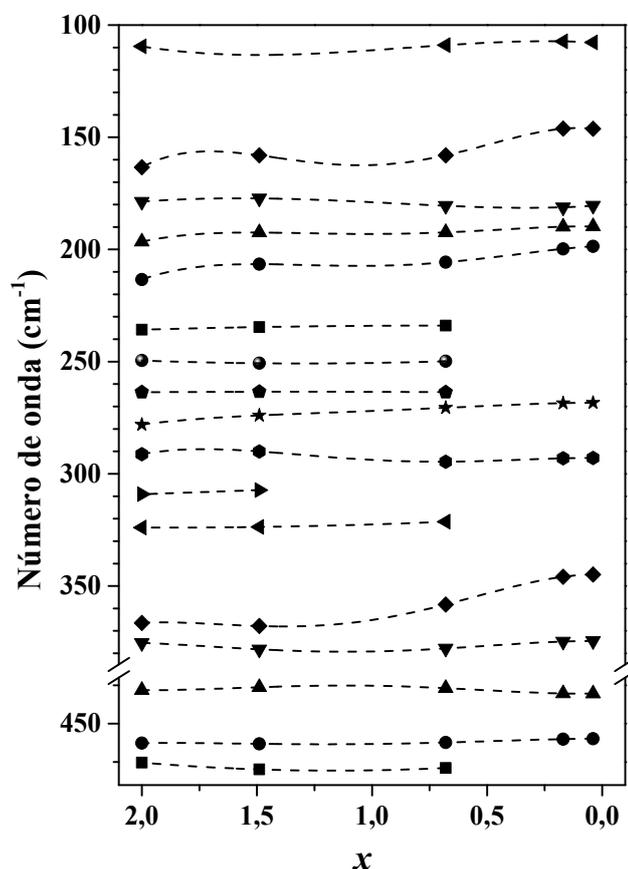


Figura 5.27: Posição dos modos Raman em função da quantidade de sódio nas amostras da série Na. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

Os modos Raman da amostra Na11 com números de onda 236 , 250 e 324 cm^{-1} sofrem uma diminuição de suas intensidades até que não são mais observados a partir da amostra Na3. O modo em 278 cm^{-1} na amostra Na11 assume um valor de 268 cm^{-1} na amostra Na1. Como pode ser visto na Tabela 5.8, todos esses modos de vibração estão relacionados principalmente às vibrações envolvendo o oxigênio O9, este que, conforme foi apresentado na literatura, apresenta alta reatividade. Dessa maneira, como foi relatado, espera-se que esses modos sejam significativamente alterados com a quantidade de sódio na amostra. Os modos entre 360 e 480 cm^{-1} também perdem intensidade e tendem a deslocar para mais baixa energia.

Na região acima de 550 cm^{-1} , as mudanças nos espectros Raman provocadas pela variação na quantidade de sódio, são menores do que na região de mais baixa energia. A relação

entre o número de onda desses modos e valor de x na fórmula química $\text{Na}_x\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ é apresentada na Figura 5.28. Os modos em aproximadamente 600, 675, 775 e 890 cm^{-1} , sofrem pequenos deslocamentos em relação às suas posições iniciais, sendo que o mais pronunciado passa de 772 cm^{-1} na amostra Na11 para 792 cm^{-1} na amostra Na1. Esse comportamento é devido ao fato desses modos não estarem relacionados a movimentos que envolvem o oxigênio O9, o mais reativo da célula unitária, os metais interlamelares e átomos próximo a eles.

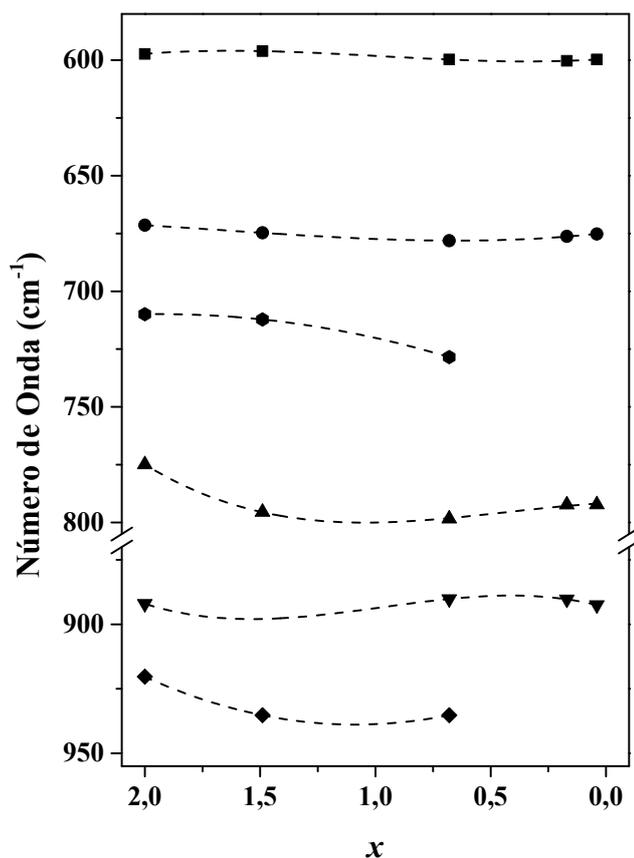


Figura 5.28: Posição dos modos Raman acima de 550 cm^{-1} em função da quantidade de sódio nas amostras da série Na. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

Os modos ativos em Raman com número de onda em 710 e 920 cm^{-1} na amostra Na11 desaparecem nas amostras Na3 e Na1. Os movimentos atômicos principais desses dois modos vibracionais estão representados na Figura 5.29. O modo com número de onda em 710 cm^{-1} está relacionado principalmente com uma deformação antissimétrica dos átomos O2-Ti1-O4. Como pode ser observado na Figura 5.29a, o oxigênio O4 é próximo ao sódio interlamelar. Dessa forma, a troca Na-H deve ser responsável pela diminuição na intensidade Raman desse modo de vibração. O modo Raman em 920 cm^{-1} , como já foi discutido, envolve principalmente o estiramento simétrico das ligações Ti-O mais curtas, nesse caso, os átomos Ti3 e O9, como

mostra o esquema da Figura 5.29b. O oxigênio O9 está localizado no vértice da tira de octaedros e possui alta reatividade. Dessa forma, espera-se que sua nuvem eletrônica seja mais afetada pelo processo de troca iônica e, conseqüentemente, sua intensidade Raman seja alterada.

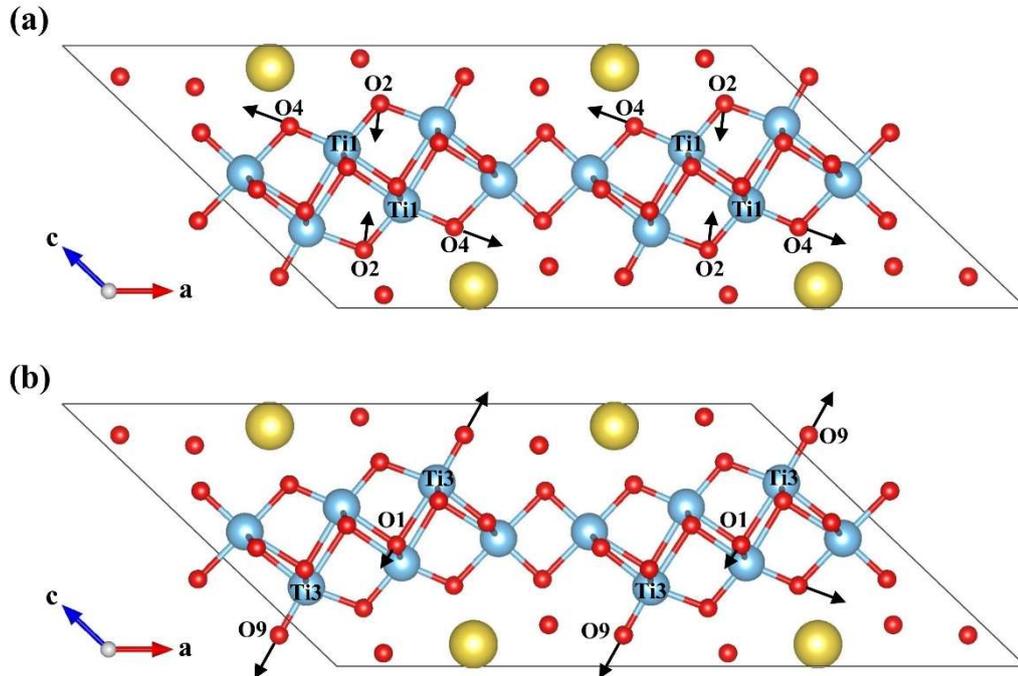


Figura 5.29: Representação dos modos vibracionais ativos em Raman com número de onda situados em (a) 710 e (b) 920 cm^{-1} .

A Figura 5.30a apresenta os espectros no infravermelho das amostras da série Na entre 100 e 600 cm^{-1} . Medidas de infravermelho abaixo de 250 cm^{-1} ainda não foram reportadas na literatura para esses materiais. Os espectros são formados por um conjunto de modos até aproximadamente 300 cm^{-1} , uma banda larga e intensa em 338 cm^{-1} na amostra Na11 e que perde sua intensidade até desaparecer na amostra Na3 e um conjunto de bandas entre 400 e 500 cm^{-1} . Comparando esses espectros com o do trititanato de sódio, acreditamos que esse modo em 338 cm^{-1} na amostra Na11 seja semelhante ao modo com simetria B_u associado principalmente a uma vibração do tipo balanço envolvendo os átomos Ti1-O4-Ti3 da Figura 5.18b.

Os espectros de infravermelho entre 600 e 1000 cm^{-1} das amostras da série Na são mostrados na Figura 5.30b. O espectro da amostra Na11 nessa região é semelhante ao previamente apresentado por Viana *et al.* [56, 89] e é composto por uma sobreposição de bandas, sendo as principais situadas por volta de 667, 710, 779, 848 e 907 cm^{-1} . Duas bandas referentes às moléculas de água presente no material também foram observadas por volta de 1630 e 3400 cm^{-1} . Essas bandas foram também observadas em todas as amostras da série Na,

estando de acordo com a presença de água interlamelar nas amostras de titanato produzidas pelo método hidrotérmico [69, 70]. O modo em 907 cm^{-1} , assim como o modo em 930 cm^{-1} observado no espectro no infravermelho do trititanato de sódio, deve estar associado principalmente com o estiramento envolvendo a ligação Ti-O mais curta, nesse caso, o oxigênio O9 e o titânio Ti3.

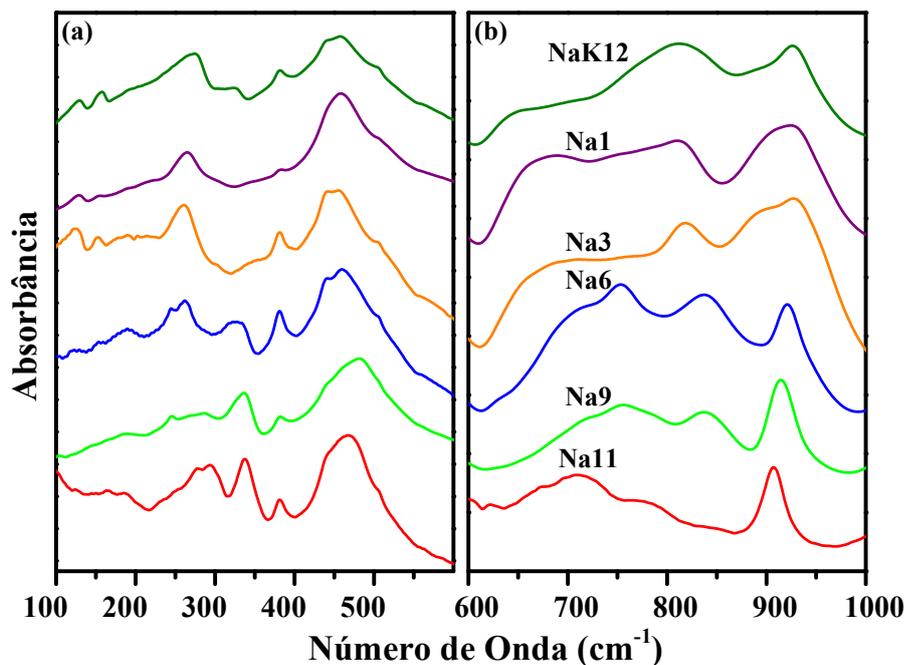


Figura 5.30: Espectros Infravermelho das amostras da série Na.

5.2.2 Nanofitas de Titanato de Potássio

Um estudo das propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais de nanofitas com diferentes concentrações de átomos de potássio será apresentado nesta seção. Essas amostras foram sintetizadas conforme está descrito na Seção 4.1.2. Primeiramente, mostraremos um estudo das propriedades físicas de uma amostra com mais alto teor de átomos de potássio, chamada de K12, e em seguida, de amostras com diferentes concentrações desse átomo. Esse conjunto de amostras foi denominado como série K. Esse estudo foi publicado na revista *Vibrational Spectroscopy* [136].

A Figura 5.31a apresenta uma imagem MET típica da amostra K12, mostrando que ela é composta por nanofitas com uma pequena dispersão de tamanho. As fitas possuem alguns micrômetros de comprimento e um diâmetro médio de 50 nm. A morfologia dessa amostra é similar àquelas apresentadas por outros autores para as nanofitas de titanato de potássio produzidas pelo método hidrotérmico [72, 75]. Todas as amostras da série K apresentam a

mesma morfologia, mostrando que a troca de átomos de potássio por hidrogênio, e posteriormente, de sódio, não alterou a forma das nanofitas. É possível ver na Figura 5.31b, uma única nanofita com aproximadamente 65 nm de diâmetro.

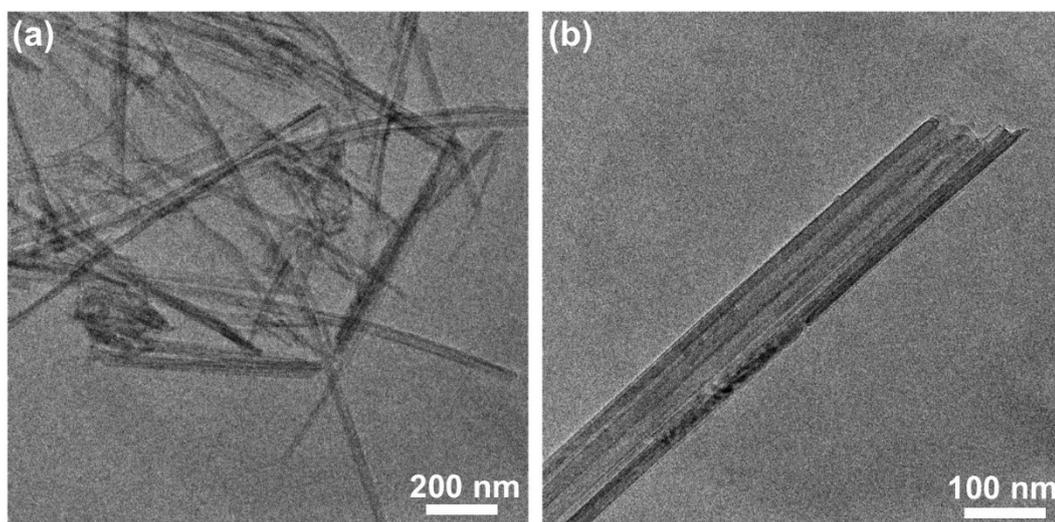


Figura 5.31: Imagens MET da amostra K12.

O padrão de DRX da amostra K12 é apresentado na Figura 5.32a e é semelhante aos apresentados na literatura [72-76]. Apesar dos inúmeros trabalhos a respeito das nanofitas de titanato de potássio sintetizadas pelo método hidrotérmico, não existe um consenso na literatura com relação à sua estrutura cristalina. O octa ($K_2Ti_8O_{17}$) [72-74] e o hexatitanato ($K_2Ti_6O_{13}$) [75, 76] de potássio são os dois candidatos mais aceitos, ambos com estrutura monoclinica pertencente ao grupo de espaço C_{2h}^3 ($C2/m$). Devido à semelhança dessas duas fases, somente medidas cristalográficas não tem se mostrado suficiente para definir a verdadeira composição química das nanofitas de titanato de potássio.

Visando resolver esse problema, nós realizamos medidas de espectroscopia Raman da amostra K12 e a comparamos com os espectros de titanatos de potássio volumétrico citados acima. Os espectros desses dois titanatos são mostrados na Figura 2.6. A Figura 5.33 apresenta o espectro Raman dessa amostra na região entre 50 e 1000 cm^{-1} . As posições dos modos Raman foram determinadas através do ajuste do espectro com linhas *Lorentzianas*, como pode ser visto pelas curvas pretas na Figura 5.33. Comparando esse espectro com os apresentados por Bamberger *et al.* [58] para o octatitanato e o hexatitanato de potássio nas formas volumétricas, nota-se que o espectro Raman do $K_2Ti_8O_{17}$ está em melhor concordância com a medida apresentada na Figura 5.33. A Tabela 5.9 apresenta uma comparação entre o número de onda dos fônons Raman da amostra K12 e do octatitanato de potássio volumétrico. Nem todos os

números de onda dos modos ativos em Raman foram apresentados por Bamberger *et al.* [58]. Dessa forma, os modos marcados com o símbolo * foram estimados a partir da figura do citado trabalho.

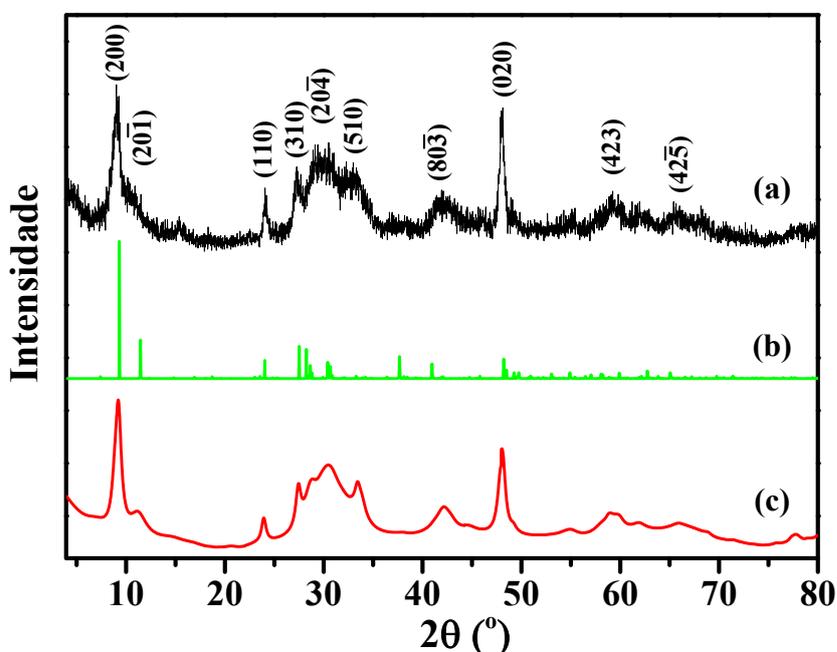


Figura 5.32: Padrão de DRX da amostra K12 para a linha $K\alpha$ do cobre (a) experimental, (b) simulado para o $K_2Ti_8O_{17}$ volumétrico e (c) simulado considerando efeitos de alargamento. Os padrões (b) e (c) foram obtidos a partir do ICSD-69878 [43].

A fim de confirmar que o octatitanato de potássio é o candidato mais provável para a amostra K12 induzido pelas medidas de DRX e de espectroscopia Raman, o padrão DRX foi simulado através da carta cristalográfica ICSD-69878 [43] através do método Le Bail. O difratograma da Figura 5.32b apresenta a simulação do octatitanato de potássio com os nossos parâmetros de rede obtidos pelo método Le Bail, porém sem o alargamento das linhas. Como pode ser observado, a posição dos picos de difração da amostra K12 e da simulação estão em boa concordância. Os parâmetros de rede encontrados são $\mathbf{a} = 19,005(5)\text{\AA}$, $\mathbf{b} = 3,771(2)\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 11,938(1)$ e $\beta = 94,5(1)^\circ$. O de DRX da amostra K12 foi simulado utilizando o *software* GSAS [140, 141] e a estrutura do $K_2Ti_8O_{17}$, resultado apresentado na Figura 5.32c. A presença de picos largos deve estar associada a efeitos de tamanho de grãos, baixa cristalinidade da amostra e/ou presença de defeitos.

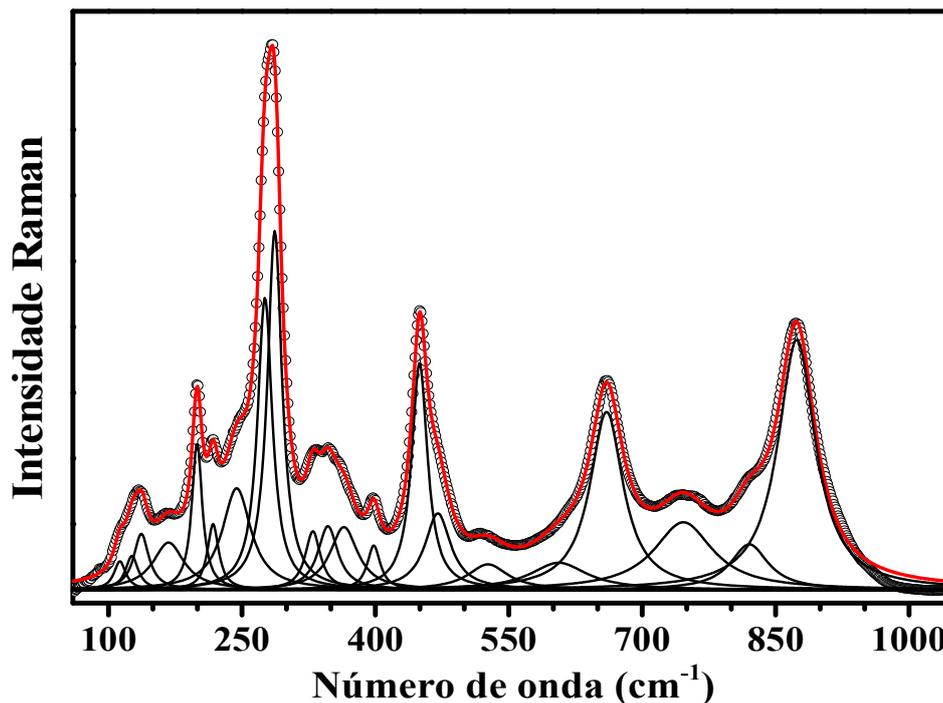


Figura 5.33: Espectro Raman da amostra K12. Os dados experimentais são representados pelos círculos, o ajuste pela curva vermelha e as curvas individuais pelas pretas.

Como é mostrado na Figura 5.34, o octatitanato de potássio possui uma estrutura lamelar do tipo túnel com quatro átomos de titânio em posições distintas, cada um rodeado por seis átomos de oxigênio, formando octaedros TiO_6 distorcidos, como foi mostrado por Sasaki *et al.* [139]. Esses octaedros são agrupados paralelamente por suas arestas equatoriais, formando fitas semelhantes às apresentadas na Figura 2.2b, porém, com quatro octaedros. Todos os oxigênios são coordenados por pelo menos dois átomos de titânio, o que mantém as lamelas unidas e dá origem à estrutura do tipo túnel ao longo da direção cristalográfica [010]. Os átomos de potássio são distribuídos em dois sítios distintos, chamados de K1 e K2 na Figura 5.34. Seus números de ocupação são 0,68 e 0,32, respectivamente.

Com o objetivo de estudar o efeito do processo de lavagem ácida, que consiste na substituição de átomos de potássio por hidrogênio, nós realizamos medidas de EAA nas amostras da série K. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.10. A amostra K12 apresenta um total de 16,63 wt% de potássio, valor maior do que os 10,66 wt% esperados para o $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Essa discrepância pode ser explicada pelo fato de que, durante o processo de síntese, a quantidade de átomos de potássio é aproximadamente sessenta vezes maior do que a necessária para converter os 2,00 g do TiO_2 precursor em 3,38 g de $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Todavia, mesmo com as repetidas lavagens com água deionizada, o pH da solução era da ordem de 12, revelando uma

quantidade considerável de KOH na solução. Dessa forma, a quantidade de potássio encontrado nas medidas de EAA não é referente somente ao potássio presente nas nanofitas, mas também uma quantidade de átomos remanescentes na solução.

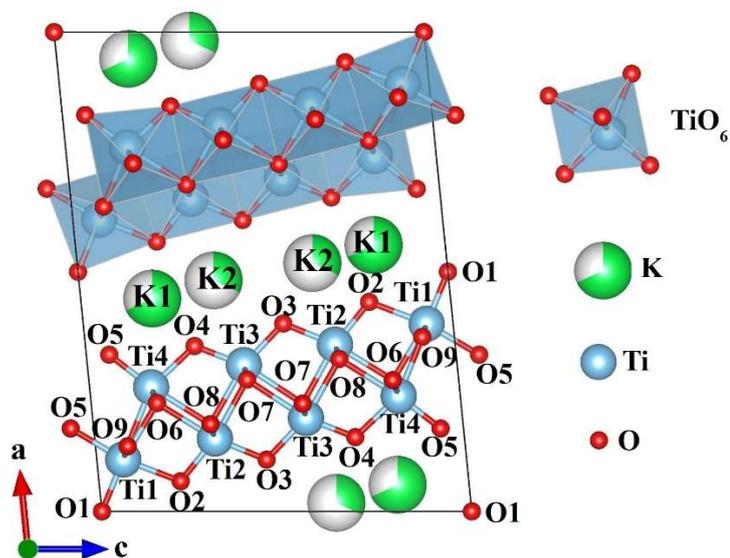


Figura 5.34: Célula unitária do $K_2Ti_8O_{17}$ no plano ac . O esquema foi gerado através da carta cristalográfica ICSD-69878 [43]. Os átomos estão numerados de acordo com a mesma carta.

Os resultados das medidas de EAA para as outras amostras, mostram que o processo de lavagem com ácido clorídrico provoca a troca entre os átomos K em H (K-H). Esse tipo de comportamento já foi observado para outros titanatos lamelares [44, 70], porém Papp *et al.* [45] mostraram que $Na_2Ti_6O_{13}$ perde apenas 1% dos seus átomos de sódio quando tratado em solução ácida de HCl. Esses autores concluíram que apenas os átomos de sódio superficiais localizados em alguns canais abertos poderiam ser trocados por átomos de hidrogênio. Apesar de sua estrutura lamelar tipo túnel, nós observamos que as nanofitas de titanato de potássio apresentam uma boa capacidade de troca iônica. Nós propomos que essa característica se deve à pequena dimensão das amostras, que resulta em uma elevada área superficial. Essa propriedade deve ser responsável por uma maior quantidade de canais abertos e de potássio superficial. Além do mais, o parâmetro de rede a , relacionado com a distância interlamelar das nanofitas, é consideravelmente maior do que do octatitanato de potássio volumétrico, de forma que os átomos de potássio devem estar mais fracamente ligados, o que também deve favorecer o processo de troca iônica.

Tabela 5.9: Números de onda e atribuições dos modos Raman da amostra K12 e do $K_2Ti_8O_{17}$ volumétrico apresentados por Bamberger et al. [58].

$K_2Ti_8O_{17}$	K12	Rep. Irred.	Atribuição	$K_2Ti_8O_{17}$	K12	Rep. Irred.	Atribuição
-	113	-	-	375*	365	-	-
-	126	-	-	395	398	A_g	ρ O7-Ti3-O8
139	137	B_g	α O2-Ti1-O6	452	450	B_g	ν O9-Ti1
-	168	A_g	ρ O5-Ti4-O9	475*	470	A_g	ν O7-Ti3
200*	200	A_g	α K	517*	527	A_g	ν_a O4-Ti4-O9
233	218	B_g	τ O4-Ti4-O5	620*	611	A_g	ν_a O4-Ti3-O3
-	244	A_g	α TiO ₆	666	660	B_g	ν O7-Ti3
279	276	B_g	ω O3-Ti3-O4	715*	746	A_g	ν_s O4-Ti4-O6
290*	287	A_g	σ O4-Ti4-O6	815*	820	-	-
-	330	-	-	874	874	A_g	ν Ti1-O5

*posições estimadas dos dados reportados

As nanofitas com potássio e hidrogênio podem ser expressas pela fórmula química $K_xH_{2-x}Ti_8O_{17}$, onde o valor de x depende do processo de lavagem ácida. Como foi discutido acima, os valores de x para as amostras da série K não podem ser determinados através das medidas EAA, devido ao potássio remanescente. De qualquer forma, esses valores para todas as amostras são apresentados na Tabela 5.10. A amostra KNa12 foi sintetizada, conforme descrita na Seção 4.1.2, com o objetivo de investigar a inserção de átomos com raio iônico maior no espaço interlamelar após este possuir um valor menor pela substituição por átomos de hidrogênio. Essa amostra pode ser designada pela fórmula $K_xNa_yH_{2-x-y}Ti_8O_{17}$, onde os valores de x e y dependem do processo de lavagem com HCl e NaOH. Os valores encontrados de x e y para essa amostra são 0,8 e 1,4, respectivamente. Apesar de que a soma desses valores seja maior do que dois, a composição química da amostra KNa12, se considerarmos seus respectivos erros, pode ser expressa na forma $K_{0,7}Na_{1,3}Ti_8O_{17}$, resultado que sugere que não existe quase nenhum átomo de hidrogênio na estrutura. A quantidade de potássio nas amostras K1 e KNa12 é praticamente a mesma, ou seja, sugerimos que somente esses átomos não foram substituídos por átomos de sódio durante o processo com lavagem em solução alcalina de NaOH. Esse resultado sugere que apenas os átomos de hidrogênio podem ter sido trocados pelos átomos de sódio. Dessa maneira, assim como foi proposto por Papp *et al.* [45], existem regiões nos titanatos tipo túnel que estão sujeitas à troca iônica, como por exemplo, na região superficial.

Tabela 5.10: Concentração de sódio e potássio, composição química e distância referente ao plano (200) para a série K de nanofitas de titanato de potássio.

Amostra	EAA (wt %)		$K_xNa_yH_{2-x-y}Ti_8O_{17}$		$d_{(200)}$ (Å)
	K	Na	x	y	
K12	16,6(8)	-	3,3(5)	-	9,47(1)
K8	13,0(7)	-	2,5(5)	-	9,30(1)
K4	5,6(3)	-	1,0(2)	-	8,71(1)
K1	4,1(2)	-	0,7(2)	-	8,80(2)
KNa12	4,2(2)	4,5(2)	0,8(2)	1,4(4)	9,35(5)

Os padrões de DRX das amostras com diferentes quantidades de potássio são apresentados na Figura 5.35. Seus parâmetros de rede foram determinados pelo método Le Bail utilizando o *software* GSAS [140, 141]. Esses resultados estão sintetizados na Tabela 5.11. É interessante notar que as trocas iônicas K-H e K-Na não provoca mudanças na simetria da fase estrutural, diferente do que ocorre com o trititanato de sódio [44]. Esse comportamento pode ser compreendido pelo fato dos titanatos lamelares do tipo túnel possuírem suas lamelas adjacentes conectadas pelos oxigênios terminais, destacado pelo círculo vermelho na Figura 2.2c, que resulta em uma construção mais rígida e estável. O pico localizado por volta de 9° é típico dos titanatos lamelares e se refere à distância interlamelar, planos (200). Para as nossas nanofitas, essa distância é próxima de 9,0 Å, valor consideravelmente maior do que os aproximadamente 7,8 Å reportado para o $K_2Ti_8O_{17}$ [43]. Essa diferença já foi observada nos nanotubos de titanato de sódio e atribuída à presença de moléculas de água entre as lamelas [69, 70]. A Figura 5.35 mostra que o pico referente ao plano (200) se desloca para maiores ângulos à medida que a quantidade de potássio decresce. A distância interlamelar passa de 9,47 Å na amostra K12 para 8,80 Å na amostra K1. Essa contração na distância interplanar (200) é explicada pelo fato do hidrogênio apresentar um raio iônico menor do que o potássio, diminuindo a distância entre as lamelas. A distância interlamelar para a amostra KNa12 encontrada foi de 9,35 Å, valor intermediário aos encontrados para as amostras K12 e K1. Esse resultado é bastante razoável, uma vez que o valor do raio atômico do sódio está entre o do potássio e do hidrogênio. As distâncias interlamelares de todas as amostras da série K estão apresentadas na Tabela 5.10. É interessante notar que os outros picos de difração também apresentam um comportamento similar. A distância referente aos planos (110) apresenta um pequeno deslocamento durante a inserção do hidrogênio, passando de 4,0 Å em K12 para 3,7

Å em K1. O pico (020) também é afetado pela troca iônica, deslocando de $48,0^\circ$ para $48,4^\circ$. A distância interlamelar (200) é a mais afetada no processo de troca iônica. O ângulo β passa de $94,5^\circ$ na amostra Na12 para $100,4^\circ$ na amostra K1.

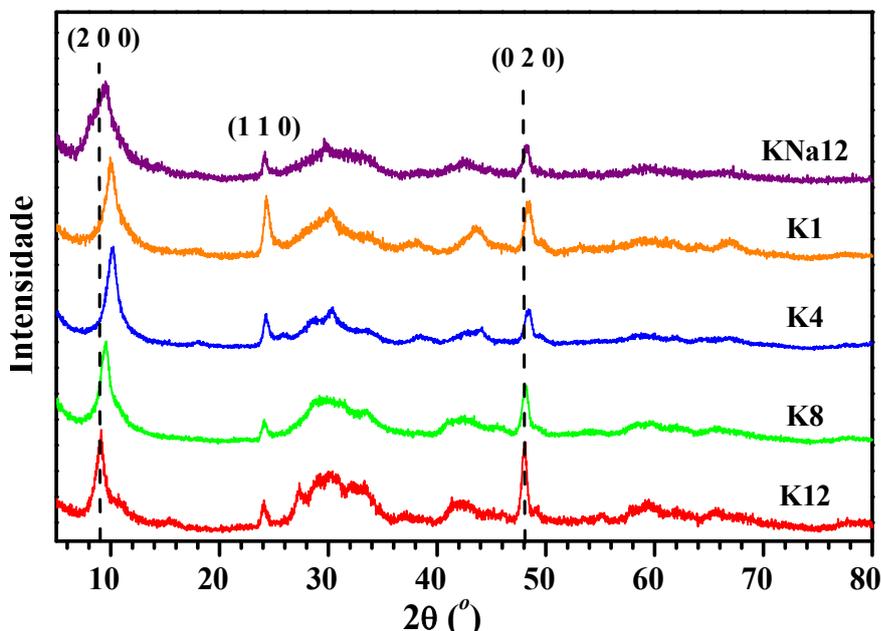


Figura 5.35: Padrão de DRX das amostras da série K para a linha $K\alpha$ do cobre.

Como pode ser visto pela Tabela 5.11, os parâmetros de rede das amostras da série K, exceto pelo ângulo β , sofrem uma diminuição com troca de átomos de potássio por hidrogênio K-H, fato este que está relacionado com o menor raio dos átomos de hidrogênio. Já a troca H-Na, provocou um aumento dos parâmetros **a**, **b** e **c** e uma diminuição do ângulo β , de forma que os parâmetros de rede da amostra KNa12 são próximos dos parâmetros da amostra K12.

Tabela 5.11: Parâmetros de rede **a**, **b**, **c** e β das amostras da série K.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β ($^\circ$)
K12	19,005(5)	3,771(2)	11,938(1)	94,5(1)
K8	18,15(7)	3,7729(5)	12,380(9)	96,29(8)
K4	17,404(6)	3,7532(5)	12,64(1)	101,42(7)
K1	17,520(6)	3,7506(4)	12,77(2)	100,40(9)
KNa12	18,39(1)	3,763(3)	11,22(2)	94,7(2)

O octatitanato de potássio possui uma fórmula química por célula primitiva e apresenta 81 modos normais de vibração. Por análise de teoria de grupos, os modos vibracionais óticos

são descritos em termos de suas representações irredutíveis da seguinte forma: $\Gamma_{\text{ótic.}} = 26A_g + 13A_u + 13B_g + 26B_u$. Os modos A_u e B_u são ativos no infravermelho e os A_g e B_g em Raman.

Os espectros no infravermelho distante e médio de todas as amostras da série K são apresentados na Figura 5.36. Os espectros das amostras com diferentes quantidades de sódio são bastante parecidos, sugerindo, assim como as medidas de DRX, que elas possuem a mesma simetria monoclinica. Estes são semelhantes ao apresentado pela amostra de hexatitanato de sódio volumétrica, mostrado na Figura 5.7a da Seção 5.1.2. Entretanto, eles possuem bandas mais largas do que o da referida amostra, que possui dimensões consideravelmente maiores. Provavelmente esse alargamento é devido aos efeitos de tamanho de grãos [56], baixa cristalinidade e às superposições dos modos. Uma análise detalhada dos espectros revelou a presença de 30 modos A_u e B_u , valor menor do que o previsto por teoria de grupos, 39 modos no infravermelho.

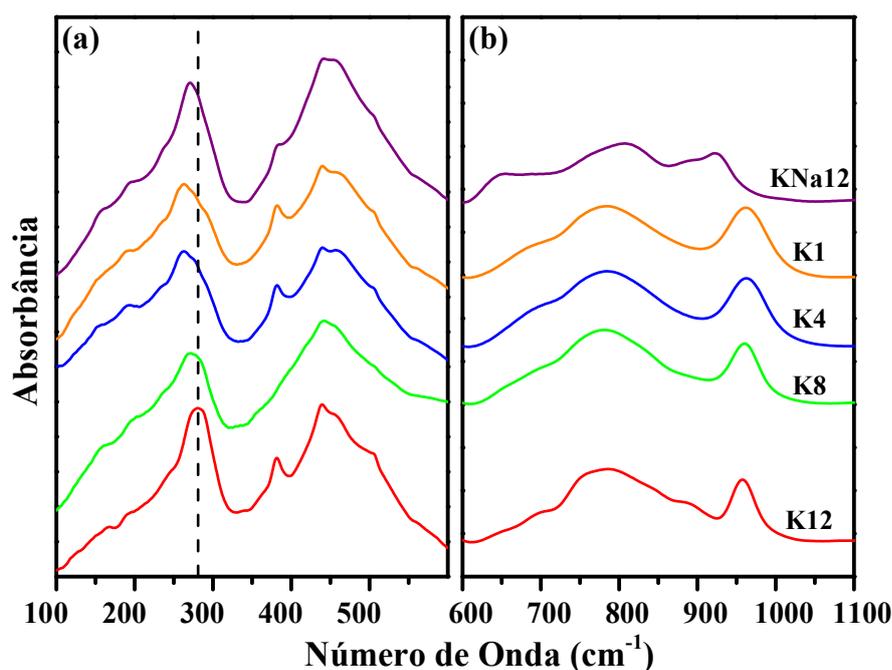


Figura 5.36: Espectros no infravermelho (a) distante e (b) médio das amostras da série K.

A Figura 5.36a apresenta os espectros no infravermelho distante de todas as amostras da série K. Os espectros são apresentados na região entre 100 e 600 cm^{-1} . O nosso artigo, resultante desse trabalho, foi o primeiro a apresentar medidas de infravermelho nessa região espectral para as nanofitas de titanato de potássio produzidas pelo método hidrotérmico. Todas as amostras apresentam um espectro bastante semelhante. Comparando-os com o espectro da amostra $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, o modo em torno de 288 cm^{-1} deve apresentar simetria B_u e é referente a

uma vibração da rede envolvendo os octaedros TiO_6 . Podemos observar claramente que esse fônon se desloca para menores valores de energia com a substituição dos átomos de potássio por hidrogênio. O modo estreito em aproximadamente 380 cm^{-1} deve apresentar simetria A_u e está relacionado principalmente com uma vibração do tipo torção entre os átomos O1-Ti1-O9, que pode ser visto na Figura 5.34. O modo mais intenso entre 400 e 600 cm^{-1} , que possui um número de onda de 438 cm^{-1} na amostra K12, tem uma contribuição de um movimento complexo dos átomos O1-Ti1-O2.

Os espectros no infravermelho médio estão de acordo com aqueles apresentados por Yuan *et al.* [72] para as nanofitas de titanato de potássio. Eles também observaram cinco modos principais localizados em torno de $700, 750, 790, 897$ e 958 cm^{-1} . O modo mais energético está relacionado com o estiramento simétrico dos átomos O1-Ti-O5.

A fim de verificarmos a existência de água adsorvida nas nanofitas da amostra K12, realizamos medidas de infravermelho na região de 1400 a 3800 cm^{-1} , como mostrado na Figura 5.37. Observamos duas bandas largas posicionadas em torno de 1630 e 3400 cm^{-1} . Essas duas bandas se referem às vibrações H-O-H do tipo *bending* e ao estiramento O-H das moléculas de água, respectivamente. Essa constatação está de acordo com a observação da presença de moléculas de água na região interlamelar nos titanatos de potássio produzidos pelo método hidrotérmico [69, 70]. O elevado valor da distância entre as lamelas das nanofitas da série K, quando comparado com o $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ volumétrico [43], constatado pelos padrões de DRX, está em concordância com a presença de moléculas de água interlamelar.

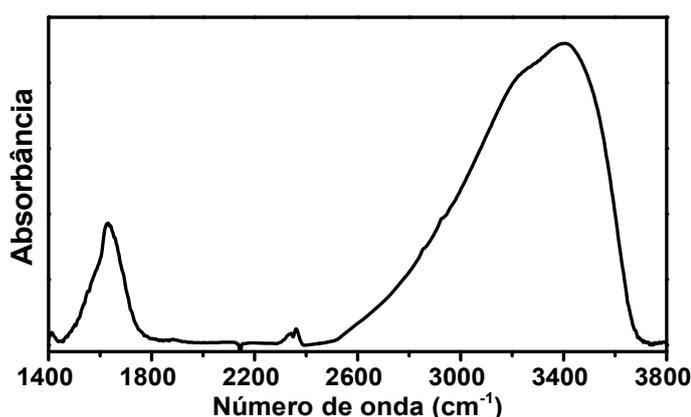


Figura 5.37: Espectro no infravermelho da amostra K12 na região (1400 - 3800) cm^{-1} .

Os espectros Raman de todas as amostras da série K são apresentados na Figura 5.38 e são semelhantes ao apresentado por Bamberger *et al.* [54] para o octatitanato de potássio

volumétrico. Eles são compostos por sete grupos de bandas localizado por volta de 220, 280, 370, 450, 670, 755 e 870 cm^{-1} . Os ajustes detalhados dos espectros revelaram um total de 21 curvas *Lorentzianas*, em vez dos 39 modos previsto por teoria de grupo. A diferença entre o número de modos Raman previstos por teoria de grupos e o número de modos observados se dá principalmente pela dificuldade de resolver a sobreposição de bandas. O espectro Raman da amostra K12 foi comparado com o espectro do hexatitanato de sódio volumétrico, o que permitiu uma atribuição dos modos encontrados pelo seu ajuste. Essa atribuição é mostrada na Tabela 5.9.

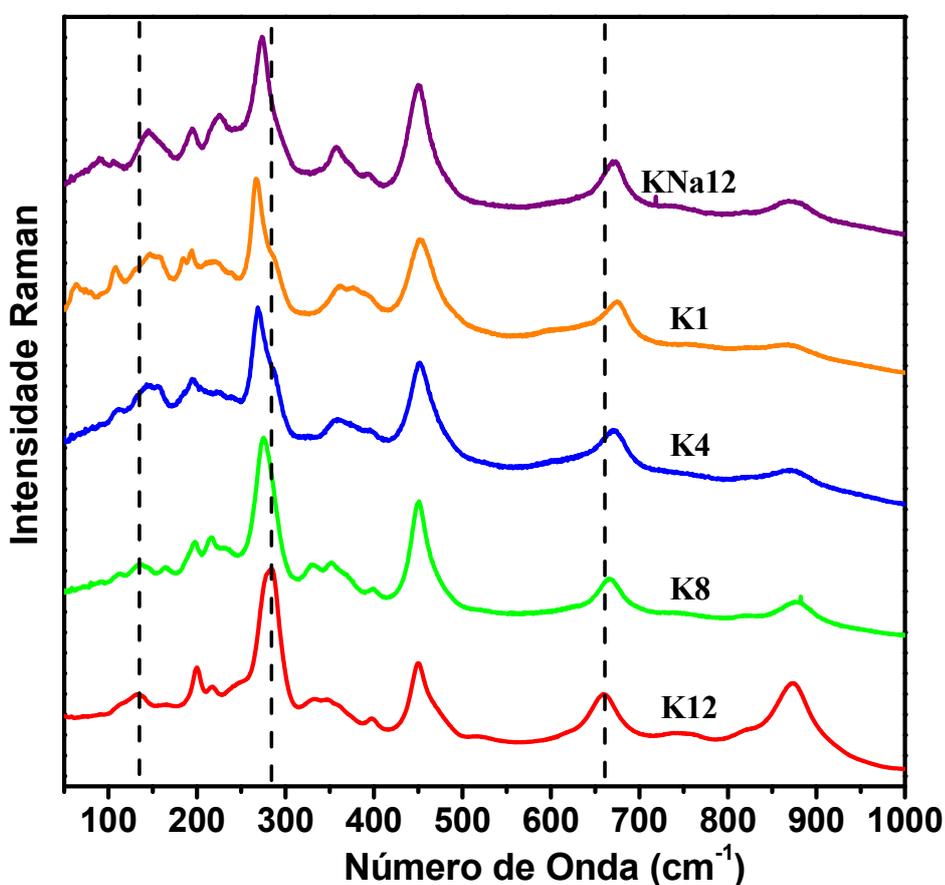


Figura 5.38: Espectros Raman das amostras da série K.

Assim como os resultados de DRX e infravermelho, os espectros Raman das amostras da série K também são bastante semelhantes entre si. Porém, as intensidades relativas e posições de alguns modos Raman tem uma dependência com a concentração e tipo dos íons localizados entre as lamelas. É possível ver que os modos menos energéticos são mais afetados pela troca iônica, em especial, o modo com simetria A_g e com um número de onda de 200 cm^{-1} na amostra K12, que está relacionado ao movimento dos átomos de potássio na estrutura. Esse modo

desloca-se para 192 cm^{-1} na K1 e assume um valor de 195 cm^{-1} na amostra KNa12. O modo em 276 cm^{-1} na amostra K12 também se desloca para valores de menor energia. O comportamento desses dois modos é apresentado nas Figura 5.39a e 5.39b, respectivamente. É possível também notar que as bandas em torno de 360 cm^{-1} se deslocam para maiores valores de número de onda. Os modos localizados acima de 400 cm^{-1} são menos afetados pela troca iônica, indicando que esses modos estão mais relacionados com vibrações envolvendo principalmente os octaedros TiO_6 . Essa situação pode ser ilustrada pelo modo situado em 670 cm^{-1} , que mantém sua intensidade relativa quase inalterada e sofre um pequeno deslocamento durante a troca iônica, que pode ser visto na Figura 5.39c.

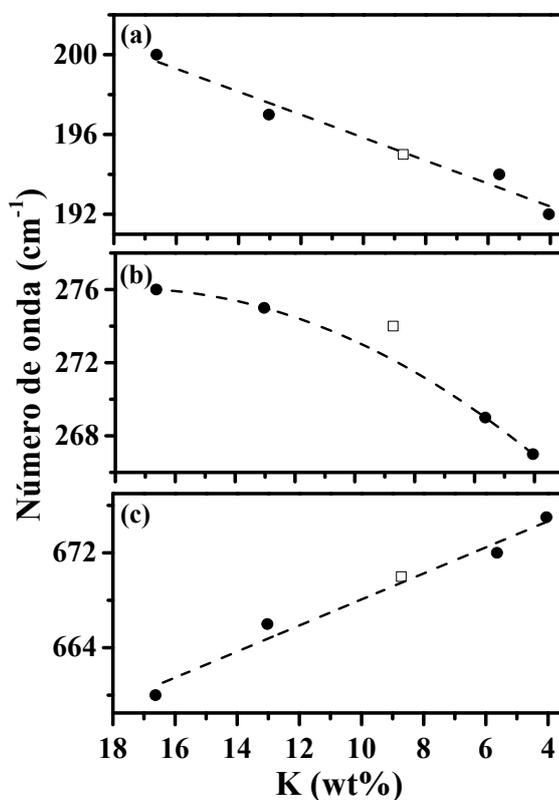


Figura 5.39: Posição dos picos Raman localizados em aproximadamente (a) 204 (b) 280 e (b) 660 cm^{-1} em função da concentração de potássio. Os círculos são referentes às amostras da serie K e o quadrado referente à amostra KNa12. As linhas vermelhas são curvas ajustadas.

Os modos Raman mais energéticos em titanatos lamelares são atribuídos às vibrações que envolvem principalmente os átomos Ti-O mais próximos [15, 89] e tendem a ter sua energia consideravelmente modificada pelos íons interlamelares em nanotubos de titanato de sódio [89]. Nesse caso, a menor distância da ligação Ti-O envolve os oxigênios não coordenados por átomos de titânio, posicionados no vértice da fita formada pelo octaedros TiO_6 , como o

destacado pelo círculo vermelho na Figura 2.2c. Como foi discutido por Wang *et al.* [49], os oxigênios com menor coordenação apresentam sua densidade parcial de estados eletrônicos principalmente situada numa região mais energética do que os oxigênio mais coordenados. Por isso, eles são mais reativos e suas nuvens eletrônicas são mais afetadas por mudanças dos metais localizados na região interlamelar. Nas nanofitas de titanato de potássio e nos outros titanatos tipo túnel, todos os átomos de oxigênio são coordenados por pelo menos dois átomos de titânio e apresentam suas densidades de estado eletrônicos principalmente localizadas na região de menor energia [49], conseqüentemente, eles são menos reativos. Essa propriedade deve ser responsável pela semelhança entre os espectros Raman das amostras da série K, principalmente para os modos mais energéticos.

A frequência de alguns modos Raman, como os apresentados na Figura 5.39, podem ser utilizados como um indicador da quantidade de potássio nas amostras de nanofitas produzidas hidrotermicamente através da mistura de dióxido de titânio em uma solução alcalina de KOH. A quantidade de potássio para a amostra KNa12 apresentada na Figura 5.39 foi calculada somando a quantidade de potássio e sódio. É interessante notar que a posição dos picos Raman apresentados na Figura 5.39 para essa amostra se ajusta bem com o encontrado para as amostras que não possuem sódio. A diferença existente deve estar relacionada com a diferença entre as massas do sódio e potássio.

5.3 Titanatos Decorados com Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

Nesta seção mostraremos um estudo morfológico e de uma promissora aplicação de nanoestruturas de titanato de sódio decoradas com nanopartículas de ferrita de cobalto NTFeCo. O método de produção está descrito na Seção 4.1.3. Para sintetizar a amostra NTFeCo, nanopartículas de ferrita de cobalto foram produzidas pelo método de coprecipitação química. O padrão de DRX dessa amostra é mostrado na Figura 5.40, que revela a presença apenas da estrutura espinel cúbica do CoFe_2O_4 , que pertence ao grupo de espaço $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$. O parâmetro de rede determinado pelo método de *Le Bail*, utilizando o *software* GSAS-Expegui [140, 141] e a carta cristalográfica ICSD-184063 [146], foi $a = 8,3445(1) \text{ \AA}$. Os fatores de qualidade do ajuste foram $R_{wp} = 0,113$ e $R_p = 0,081$.

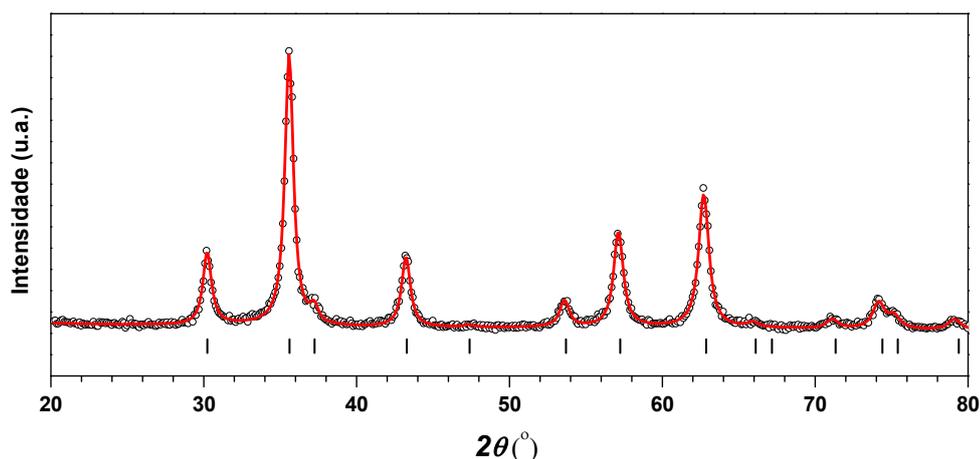


Figura 5.40: Refinamento de Le Bail da amostra FeCo obtida com a linha Cu-K α .

O padrão de DRX da amostra NTFeCo é apresentado na Figura 5.41. Apesar da grande controvérsia com relação a estrutura e a composição dos nanotubos de titanato produzidos pelo método hidrotérmico [61-64, 147], eles são mais aceitos como titanatos lamelares com uma estrutura monoclinica e composição $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ [56, 67, 69, 70, 86], onde x depende do processo de lavagem. Na figura 5.41, nós também mostramos os difratogramas de raios X simulados para a ferrita de cobalto e o titanato monoclinico $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ pertencente ao grupo de espaço C_{2h}^2 (C2/m) [87]. Estes padrões foram gerados com base nas cartas cristalográficas ICSD-184063 [146] e ICSD-261589 [87], respectivamente. Como podemos ver, a amostra NTFeCo é composta por essas duas fases.

O pico de difração localizado por volta de 9° é característico dos titanatos lamelares e está associado à distância interlamelar. O pico localizado em aproximadamente 48° é referente ao plano cristalino (020) e frequentemente atribuído à direção de crescimento dos nanotubos de titanatos [67, 68]. O padrão de difração da amostra NTFeCo foi simulado utilizando o programa GSAS [140, 141] pelo método *Le-Bail* considerando que ela seja formada pelas duas fases descrita acima. Os parâmetros de rede encontrados para a fase $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram $\mathbf{a} = 21,61(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 3,772(3) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 12,21(3) \text{ \AA}$ e $\beta = 134,90(7)^\circ$, valores próximos dos reportados na literatura [87, 88]. O parâmetro de rede da ferrita de cobalto foi $\mathbf{a} = 8,351(1) \text{ \AA}$, valor que também está de acordo com a literatura [104, 106] e com o nosso obtido para as nanopartículas de ferrita de cobalto isoladas. O alargamento dos picos deve estar associado a efeitos de tamanho de grão, cristalinidade, defeitos e sobreposição dos picos de difração.

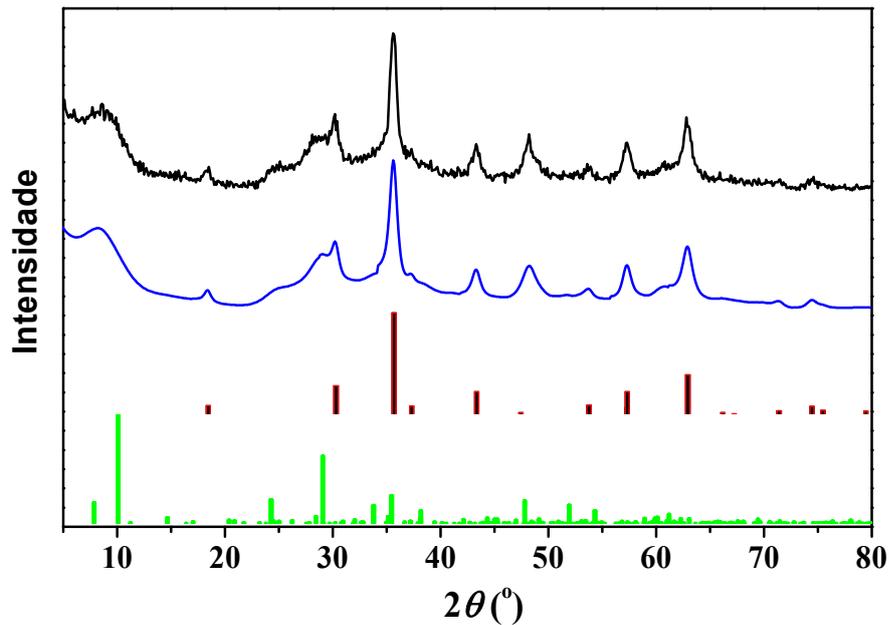


Figura 5.41: Padrão de DRX da amostra NTFeCo (curva preta), padrão simulado pelo método Le-Bail considerando as fases CoFe_2O_4 e $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (curva azul) e padrões de DRX simulados dessas duas fases: barras vermelhas ICSD-184063 [146] e verdes ICSD-261589 [87], respectivamente.

A Figura 5.42 apresenta duas imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NT sintetizada pelo método hidrotérmico sem a adição das nanopartículas de ferrita de cobalto. As imagens revelam que a amostra é formada por nanotubos multicamadas com diâmetros interno e externo de aproximadamente 4 e 10 nm, respectivamente. A maioria dos tubos possui três paredes, porém, nanotubos com duas e quatro paredes também foram vistos. A distância entre as paredes é de aproximadamente 0,80 nm.

A imagem de MET (a) apresentada na Figura 5.43 revela que a amostra NTFeCo é formada por estruturas alongadas com nanopartículas decorando suas superfícies. O diâmetro das nanopartículas variam entre 5 e 20 nm. Uma análise detalhada das imagens MET mostraram que poucas nanopartículas estão desprendidas das superfícies das nanoestruturas alongadas. A maioria dessas estruturas apresentam morfologia tubular, porém, algumas nanofitas também foram observadas. A maior parte dos nanotubos apresenta diâmetro externo entre 7 e 11 nm, valores típicos encontrados na literatura [61, 98, 147], porém alguns nanotubos com diâmetro entre 15 e 20 nm também foram observados, como pode ser visto na Figura 5.43b. Papa *et al.* [95] também observaram nanotubos com diâmetro externo maior do que o convencional. O nanotubo mostrado na imagem de MET da Figura 5.43b possui um diâmetro externo de aproximadamente 16 nm e um número de paredes variando entre 4 e 7 nm. Nota-se também a

existência de duas nanopartículas esféricas grudadas em sua superfície. Também é possível perceber que o número de paredes não é simétrico ao longo do nanotubo, fato já observado em outros trabalhos [66, 68], sugerindo que eles são formados a partir do enrolamento de folhas de titanato [67]. Observamos que a distância entre as paredes dos nanotubos é de aproximadamente 7,5 Å, análogo aos valores encontrados em outros trabalhos [68, 70, 79, 148]. Acreditamos que essa distância esteja associada com a distância interlamelar dos titanatos do tipo $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, conforme proposto por outros autores [68, 70, 79, 148]. As imagens de MET de alta resolução apresentadas nas Figura 5.43c e Figura 5.43d mostram em uma escala ampliada as duas nanopartículas observadas na Figura 5.43b. É possível notar as franjas de interferência nessas duas nanopartículas destacadas por linhas brancas. Na Figura 5.43c, a distância entre essas franjas é de aproximadamente 4,9 Å e na Figura 5.43d, da ordem de 3,1 Å. Esses valores são muito próximos das distâncias referentes aos planos (111) e (220) da ferrita de cobalto que são 4,83 e 2,95 Å [146], respectivamente. Esse resultado sugere que essas nanopartículas são compostas por CoFe_2O_4 .

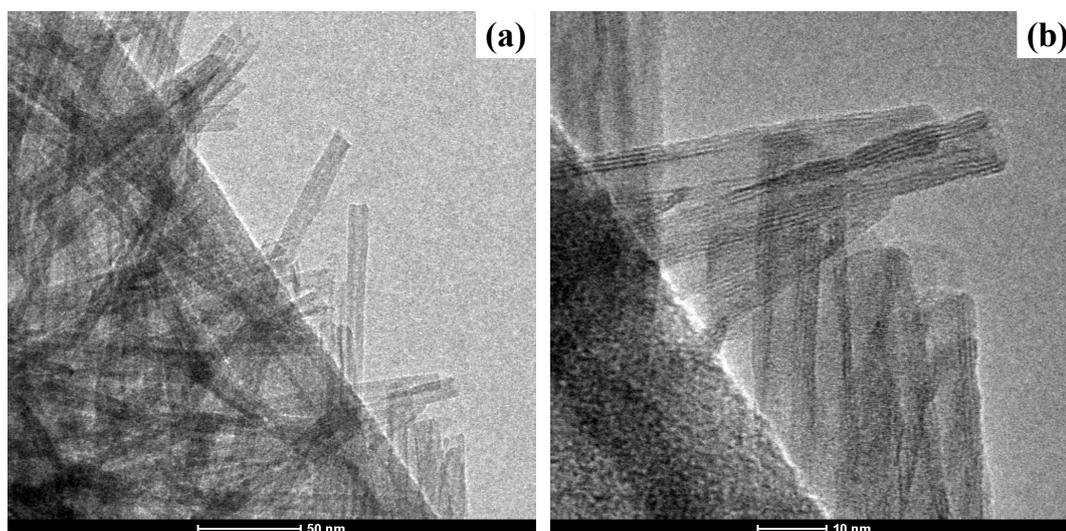


Figura 5.42: Imagens MET da amostra NT.

Também é possível observar nas imagens (c) e (d) da Figura 5.43, um material aparentemente amorfo cobrindo as nanopartículas, sugerindo que as mesmas estejam incorporadas ao nanotubo. Zhang *et al.* [98] produziram amostras semelhantes a essa, porém eles sintetizaram os nanotubos e as nanopartículas juntos durante o processo hidrotérmico. Acreditamos que o seu método apresenta desvantagens em relação ao nosso, pois ele dificulta o controle das propriedades físicas das nanopartículas, como por exemplo, o tamanho dos grãos,

característica que influencia nas propriedades magnéticas do material. Além do mais, segundo os próprios autores, as nanopartículas estão somente emaranhadas na rede nanotubos. No presente trabalho, as nanopartículas de ferrita de cobalto são sintetizadas por coprecipitação química, método já bastante estudado e que proporciona um bom controle das propriedades físicas do material resultante [103, 104]. Em seguida, essas nanopartículas são submetidas ao processo hidrotérmico, sendo incorporadas à superfície dos nanotubos. Dessa forma, o método aqui utilizado, apresenta algumas vantagens em relação ao apresentado por Zhang *et al.* [98].

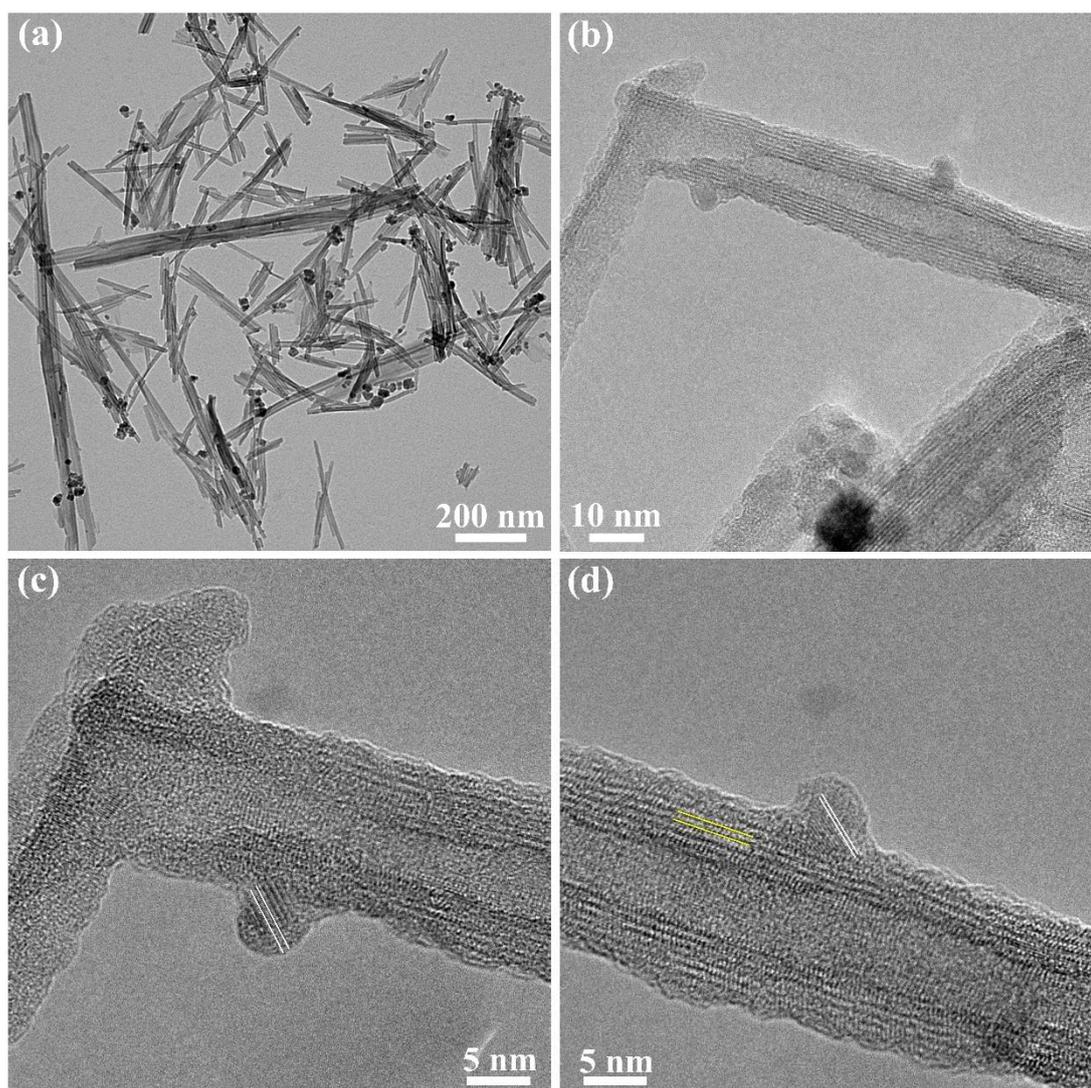


Figura 5.43: Imagens MET da amostra NTFeCo.

Como já foi discutido na Seção 2.3 do presente trabalho, vários autores têm utilizado as nanoestruturas de titanato como adsorvente de poluentes como corantes [12-14, 130] e íons radioativos em solução [10, 11]. Depois de adsorvidos, os titanatos são retirados da solução por

meio de centrifugação, método atualmente considerado inviável para aplicações em larga escala. Uma maneira de contornar esse problema seria a produção de amostras de titanato com propriedades magnéticas. Dessa forma, o material poderia ser retirado da solução através da aplicação de campo magnético.

Visando testar a utilização da amostra NTFeCo na remoção de poluentes presentes em solução aquosa, realizamos um teste preliminar de adsorção do corante *Basic Green 1* (BG1). Este corante é comumente chamado de verde brilhante e sua molécula está ilustrada na Figura 4.1. Nesse teste qualitativo, a nossa amostra NTFeCo foi misturada em uma solução do corante BG1 nas quantidades descritas na Seção 4.2.7. Uma imagem da solução de corante é mostrada na Figura 5.44a. A amostra NTFeCo foi adicionada à solução de corante em um béquer e mantida sob agitação mecânica intensa durante 30 minutos, resultando em uma solução marrom escura, apresentada em Figura 5.44b. Após este procedimento, nós submetemos a amostra a um campo magnético externo durante 10 minutos. O resultado desse processo é apresentado na Figura 5.44c, em que obtemos uma solução de coloração quase transparente.

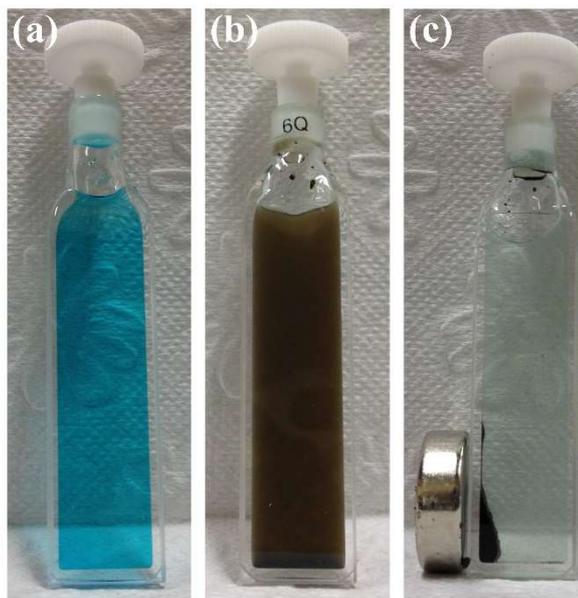


Figura 5.44: Fotos do (a) corante BG1 puro, (b) misturado com a amostra NTFeCo após 30 minutos e (c) após 10 minutos de separação magnética.

A fim de obtermos informações quantitativas a respeito da eficiência da amostra NTFeCo na remoção do corante BG1 em solução aquosa, medimos a absorbância do corante em função do tempo, conforme descrito na Seção 4.2.7. A Figura 5.45a mostra a evolução temporal da absorção óptica da solução mista, contendo o corante BG1 e NTFeCo, após a

separação magnética. Como pode ser observado, o valor da absorbância da banda a 618 nm decresce consideravelmente com apenas 3 minutos. A concentração de corante normalizada C/C_0 em função do tempo é apresentada na Figura 5.45b, que foi determinada pela razão da absorbância da banda a 618 nm em um determinado tempo t e no estado inicial C_0 do mesmo. Como pode ser observado na Figura 5.45b, a concentração de corante decai 37% com 3 minutos de experimento e 72% após 60 minutos.

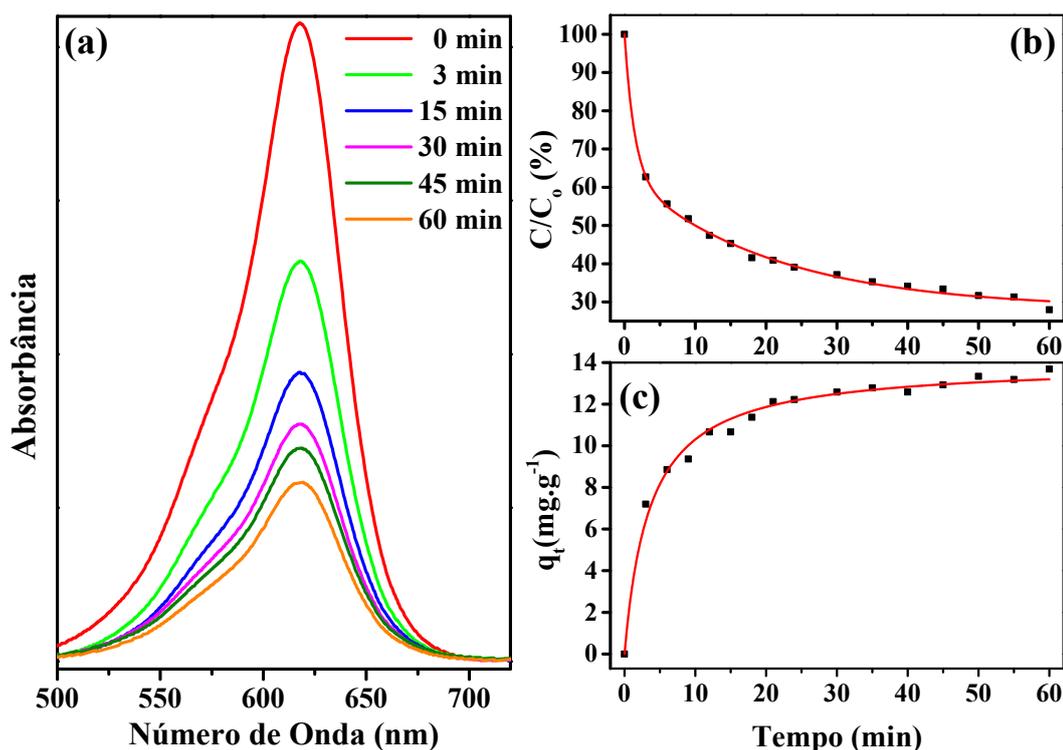


Figura 5.45: (a) Espectro e absorção UV-Vis, (b) concentração de corante e (c) capacidade de adsorção em função do tempo.

A capacidade de adsorção q_t para os diferentes intervalos de tempo foi calculada utilizando a Equação (5.1). Esses resultados são apresentados na Figura 5.45c. O estudo da cinética de adsorção foi realizado utilizando o pseudomodelo cinético de segunda ordem [12, 13, 14, 130]. O coeficiente q_t em função do tempo foi ajustado pela Equação (5.3), mostrado pela curva vermelha na Figura 5.45c. O coeficiente de adsorção no equilíbrio q_e e a constante de proporcionalidade k encontrados foram $(14,0 \pm 0,2)$ mg.g⁻¹ e $(0,020 \pm 0,002)$ g.min⁻¹, respectivamente. Outros autores obtiveram valores maiores do coeficiente de adsorção no equilíbrio do que os obtidos no presente trabalho para o corante azul de metileno utilizando nanotubos de titanato convencionais [149, 150]. Essa diferença de desempenho, como foi proposto por Lee *et al.* [13], deve ser devido ao tamanho maior da molécula de BG1, ilustrada

na Figura 4.1, quando comparada com a molécula do azul de metileno. Todavia, nossos resultados são próximos dos obtidos por Hsieh *et al.* [151] para adsorção do corante BV10, que também apresenta uma molécula maior do que a do azul do metileno, por nanotubos de titanato de sódio dopado com cobalto. A amostra NTFeCO apresentou bom resultado na adsorção do corante BG1, todavia, estudos visando a utilização desse material na adsorção de diferentes corantes, metais pesados e outros poluentes devem ser realizados.

6 Conclusão

Os resultados apresentados foram divididos em três partes. Na primeira delas, investigamos as propriedades vibracionais de microcristais de dos titanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Essas duas amostras foram produzidas através da síntese de estado sólido a partir das misturas de TiO_2 e NaCO_3 . As medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão revelaram que ambas são formadas por partículas alongadas com alguns micrômetros de comprimento e centenas de nanômetros de largura. Medidas de DRX confirmaram que esses microcristais apresentam simetria monoclinica e suas direções de maior crescimento foram determinadas por difração de elétrons, sendo que o trititanato de sódio cresce preferencialmente na direção cristalográfica [010] e o hexatitanato de sódio na direção [210]. Os espectros Raman polarizados em microcristais isolados dessas amostras permitiram distinguir entre os modos com simetria A_g e B_g . A comparação dos resultados experimentais com resultados teóricos obtidos por cálculos de DFT, possibilitou a realização das atribuições de todos os modos de vibração da amostra $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e a maioria dos 60 modos do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ previstos por teoria de grupos.

Na segunda parte dos resultados, foi apresentado o estudo de duas séries de amostras, nanofitas de titanato de sódio e de titanato de potássio, denominadas série Na e série K, respectivamente. Essas amostras foram produzidas pelo tratamento do dióxido de titânio policristalino na fase anatásio em solução alcalina de hidróxido de sódio e potássio. Em seguida, essas amostras foram submetidas a processos de troca iônica visando obter materiais com diferentes composições e estequiometrias. A amostra precursora da série Na, denominada Na11 e com maior concentração de sódio, apresenta uma morfologia de fitas com uma largura variando entre 50 e 300 nm e com alguns micrômetros de comprimento. Medidas de difração de raios X mostraram que essa amostra possui uma estrutura monoclinica e pertence ao grupo de espaço $C2/m$. Foi constatado por medidas de SAED que essas nanofitas crescem preferencialmente ao longo da direção cristalográfica [110]. A nanofita de sódio Na11 foi tratada em uma solução de ácido clorídrico com diferentes pH's visando realizar a troca iônica de átomos de sódio por hidrogênio em diferentes proporções. Estas substituições atômicas foram confirmadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção atômica e EDS, em que se observou uma diminuição da quantidade de sódio de 15,7 para 0,32 wt%. A amostra com menor quantidade de sódio foi tratada com uma solução de hidróxido de potássio, o que acarretou na troca iônica de hidrogênio por potássio. Esta troca confirma que, após a inserção de átomos de

hidrogênio da rede, o que acarreta uma diminuição da distância interlamelar, átomos com maiores raios iônicos podem ser novamente inseridos nesta região interlamelar. As composições dessas amostras foram propostas como $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ti}_3\text{O}_6(\text{OH}_{2-x-y})$, onde os valores de x e y dependem do processo de lavagem no qual as amostras foram submetidas. Imagens de MEV mostraram que troca iônica não provocou mudanças morfológicas nas amostras, porém elas provocaram mudanças nos parâmetros de rede. A principal mudança observada nos difratogramas de raios X é a diminuição da distância interlamelar.

Os espectros Raman polarizados obtidos da amostra Na11 possibilitaram realizar a distinção entre os modos de vibração com simetrias A_g e B_g . Esses resultados foram comparados com os resultados obtidos para o trititanato de sódio, o que permitiu a atribuição da maioria dos seus modos vibracionais. Com relação aos espectros Raman das amostras com diferentes quantidades de sódio, observamos que os modos de vibração menos energéticos são mais afetados pelo processo de troca iônica. Isso ocorre pelos fatos desses modos estarem relacionados fortemente com movimentos que envolvem os íons interlamelares.

De forma semelhante ao realizado na amostra Na11, a amostra inicial da série K, denominada K12, também foi submetida a um processo de lavagem em HCl com o objetivo de provocar as trocas K-H. A amostra com menor concentração de potássio foi tratada em solução de NaOH para provocar a troca H-Na. Medidas de DRX e espectroscopia Raman revelaram que as amostras pertencem ao grupo de espaço monoclinico $C2/m$ e possuem a composição $\text{K}_x\text{Na}_y\text{H}_{2-x-y}\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, onde x e y dependem do processo de lavagem. Esse titanato K12 possui uma estrutura do tipo túnel. Segundo trabalhos encontrados na literatura, esse tipo de titanato apresenta baixa capacidade de troca iônica. Entretanto, nossas medidas de espectroscopia de absorção atômica revelaram que a concentração de potássio nessa amostra passou de 16,6 para 4,1 wt%. Acreditamos que esse comportamento se deve à elevada área superficial dessas amostras. As propriedades vibracionais dessas amostras também foram comparadas com os resultados obtidos para a amostra de hexatitanato de sódio. Os espectros Raman e no infravermelho dessas amostras são menos afetados pelo processo de troca iônica do que os modos das nanofitas de sódio. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato dos oxigênios em titanatos do tipo túnel serem menos reativos, dessa forma, as suas nuvens eletrônicas são menos afetadas pela troca iônica.

Por último, nanotubos de titanato de sódio foram decorados com nanopartículas de ferrita de cobalto. Os difratogramas de DRX confirmaram que a amostra é composta por duas fases, o titanato $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). As imagens de MET

revelaram que a amostra é formada principalmente por nanotubos decorados com nanopartículas de ferrita de cobalto. Esse material foi testado na adsorção do corante BG1, também chamado de verde brilhante e a cinética de adsorção foi analisada por um pseudo modelo cinético de segunda ordem. Nossos resultados mostram que esse material possui uma boa capacidade de adsorção, sendo semelhante aos observados para nanotubos puros na adsorção de corantes similares. Os rejeitos foram retirados da solução através da aplicação de um campo magnético, método de separação promissor a ser utilizado na indústria. Esses nanotubos decorados mostraram-se como materiais promissores para aplicações ambientais.

Apêndice A

Teoria de Grupos em Titanatos Lamelares

A.1 Trititanato de Sódio

O trititanato de sódio cristaliza em uma rede monoclinica primitiva pertencente ao grupo de espaço $C_{2h}^2 (P2_1/m)$. Esse grupo é não-simórfico e apresenta as operações de simetria; unitária $\{E|0\}$, centro de inversão $\{i|0\}$, espelho no plano ac com $y = b/4 \{\sigma_h|0\}$ e um eixo parafuso (*screw axis*) $\{C_2|\tau_b\}$, onde τ_b é uma translação de meio parâmetro de rede na direção \hat{j} . O $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possui duas fórmulas por célula unitária $Z = 2$, logo, 24 átomos por célula primitiva, totalizando 72 modos de vibração, incluindo os modos acústicos. A tabela de caracteres do grupo de ponto C_{2h} é apresentada na Tabela A.1 [111].

Todos os 24 átomos na célula unitária estão localizados na posição de *Wyckoff* $2e$ e são invariantes por transformação unitária e reflexão. Dessa forma, os caracteres da representação equivalente $\chi^{eq.}$ de todos os átomos serão unitários para as operações $\{E|0\}$ e $\{\sigma_h|0\}$ e nulos para $\{i|0\}$ e $\{C_2|\tau_b\}$. Os caracteres dessa representação estão apresentados na última linha da Tabela A.1.

Decompondo $\chi^{eq.}$ em termos das representações irredutíveis do grupo C_{2h}^2 , temos:

$$\Gamma^{eq.} = 12A_g + 12B_u \quad (\text{A.1})$$

Como a representação das vibrações da rede cristalina é da pelo produto entre a representação equivalente e as representações vetoriais, como mostrado na Equação (3.9), temos que:

$$\Gamma_{vib.red.} = \Gamma^{eq.} \otimes \Gamma_{vet.} = (12A_g + 12B_u) \otimes (A_u + 2B_u) \quad (\text{A.2})$$

resultando em:

$$\Gamma_{vib.red.} = 24A_g + 12A_u + 12B_g + 24B_u \quad (\text{A.3})$$

A representação irreduzível dos modos óticos e acústicos são $24A_g + 11A_u + 12B_g + 22B_u$ e $A_u + 2B_u$, respectivamente.

Pelas funções base mostradas na Tabela A.1, temos que os modos A_g e B_g são ativos em Raman e os A_u e B_u são ativos em infravermelho.

Tabela A.1: Tabela de caracteres do grupo de espaço monoclinico C_{2h}^2 ($P2_1/m$).

C_{2h}^2			{E 0}	{C ₂ τ _b }	{σ _h 0}	{i 0}	
x^2, y^2, z^2, xz	R_y	A_g	1	1	1	1	
	y	A_u	1	1	-1	-1	
xy, yz	R_x, R_y	B_g	1	-1	-1	1	
	x, z	B_u	1	-1	1	-1	
			$\chi^{eq.}$	24	0	24	0

Os tensores Raman dos modos A_g e B_g são dados por:

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}, B_g = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Como as medidas de difração de elétrons de área selecionada mostraram, os cristalitos de trititanato de sódio crescem ao longo da direção [010], logo, um vetor geral perpendicular a essa direção é dado por $[x0z]$. As medidas de espectroscopia Raman polarizadas foram feitas com a radiação incidente e espalhada perpendicular à direção [010], configuração VV , e com a luz incidente paralela à direção [010] e a espalhada perpendicular a ela, configuração HV . Aplicando a condição da configuração VV nos tensores Raman, temos que:

$$VA_gV = (x \ 0 \ z) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = x(ax + dz) + z(dx + cz) \quad (\text{A.5})$$

$$VB_gV = (x \ 0 \ z) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = 0$$

Podemos notar que apenas os modos de vibração com simetria A_g devem ser observados em medidas Raman na configuração VV . Para a configuração HV :

$$\begin{aligned}
YA_gV &= (0 \quad 1 \quad 0) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = 0 \\
YB_gV &= (0 \quad 1 \quad 0) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ z \end{pmatrix} = ex + fz
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Logo, apenas os modos B_g são previstos para aparecer na configuração HV .

A.2 Hexatitanato de Sódio

O hexatitanato de sódio pertence ao grupo de espaço monoclinico simórfico C_{2h}^3 ($C2/m$) e possui duas fórmulas químicas por célula unitária, resultando em 42 átomos. Por possuir uma estrutura monoclinica de base centrada, o volume de sua célula primitiva é metade do volume de sua célula unitária, apresentando um total de 63 modos de vibração.

O grupo espacial do $Na_2Ti_6O_{13}$ possui quatro operações de simetria, apresentadas na Tabela A.2 junto com sua tabela de caracteres. Todos os átomos de sódio e titânio estão localizados na posição de *Wyckoff* $4i$, sendo eles invariantes por transformação unitária e por reflexão. Um átomo de oxigênio está posicionado em $[000]$, posição $2a$, que é um sítio invariante com todas as operações de simetria do grupo. Os demais oxigênios também estão na posição $4i$. Diante disso, os caracteres da representação equivalente do hexatitanato de sódio são apresentados na última linha da Tabela A.2. Decompondo-a em termos das representações irredutíveis:

$$\Gamma^{eq.} = 11A_g + 10B_u \tag{A.7}$$

Tabela A.2: Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{2h}^3 ($C2/m$).

C_{2h}^3			E	C_2	σ_h	I
x^2, y^2, z^2, xz	R_y	A_g	1	1	1	1
	y	A_u	1	1	-1	-1
xy, yz	R_x, R_y	B_g	1	-1	-1	1
	x, z	B_u	1	-1	1	-1
$\chi^{eq.}$			21	1	21	1

Pela Equação (3.9), a decomposição dos modos vibracionais em termo das representações irreduzíveis do grupo de ponto C_{2h} fica na forma:

$$\Gamma_{vib.red.} = (11A_g + 10B_u) \otimes (A_u + 2B_u) = 20A_g + 11A_u + 10B_g + 22B_u \quad (A.8)$$

Os modos acústicos e óticos decompostos são separados em:

$$\Gamma_{\acute{o}tic.} = 20A_g + 10A_u + 10B_g + 20B_u \text{ e } \Gamma_{acust.} = B_g + 2B_u \quad (A.9)$$

Os modos A_g e B_g são ativos em Raman e os A_u e B_u em infravermelho. Então temos 30 modos vibracionais previstos em Raman e 30 em infravermelho.

Considerando a orientação cristalográfica encontrada a partir do padrão de difração de elétrons de área selecionada apresentado na Figura 5.9d, a direção de polarização V e Y são paralelas às direções cristalográficas $[001]$ e $[210]$, respectivamente. Dessa forma, aplicando a condição da configuração VV nos tensores Raman, temos que:

$$\begin{aligned} VA_gV &= (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c, \\ VB_gV &= (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (A.10)$$

Temos pela Equação (A.10) que apenas os modos com simetria A_g são previstos nas medidas na polarização VV .

Considerando as medidas realizadas na polarização cruzada YV , temos que:

$$\begin{aligned} YA_gV &= (2 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 2d \\ YB_gV &= (2 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = f \end{aligned} \quad (A.11)$$

Logo, tanto os modos com simetria A_g quanto B_g devem ser observados nessa configuração, todavia, suas respectivas intensidades dependem dos elementos dos d e f do tensor Raman.

A.3 Nanofitas de titanato de Sódio

A estrutura cristalina das nanofitas de sódio também pertence ao grupo de espaço monoclinico $C2/m$ (C_{2h}^3), mesma simetria do hexatitanato de sódio. Dessa maneira, sua tabela de caracteres é a mesma apresenta na Tabela A.2 e seus tensores Raman são os mesmos apresentados na Equação (A.4). Considerando as configurações nas quais as medidas Raman polarizadas foram realizadas para a amostra Na11-110 °C e as direções de crescimento obtidas pelo padrão de SAED mostrado na Figura 5.17c, temos que a direção V é paralela ao eixo cristalográfico $[001]$ e a direção H o eixo $[110]$. Aplicando a Equação (3.65) nos tensores Raman dos modos A_g e B_g , considerando a configuração VV , teremos:

$$\begin{aligned} VA_gV &= (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c. \\ VB_gV &= (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Logo, apenas os modos com simetria A_g são esperados nessa configuração.

Repetindo o mesmo procedimento, porém agora para a configuração HV , temos:

$$\begin{aligned} HA_gV &= (1 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = d, \\ HB_gV &= (1 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = f. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Como pode ser notado pelas Equações (A.13), tanto os modos A_g quanto B_g são previsto na configuração de medida HV .

Apêndice B

Cálculos DFT

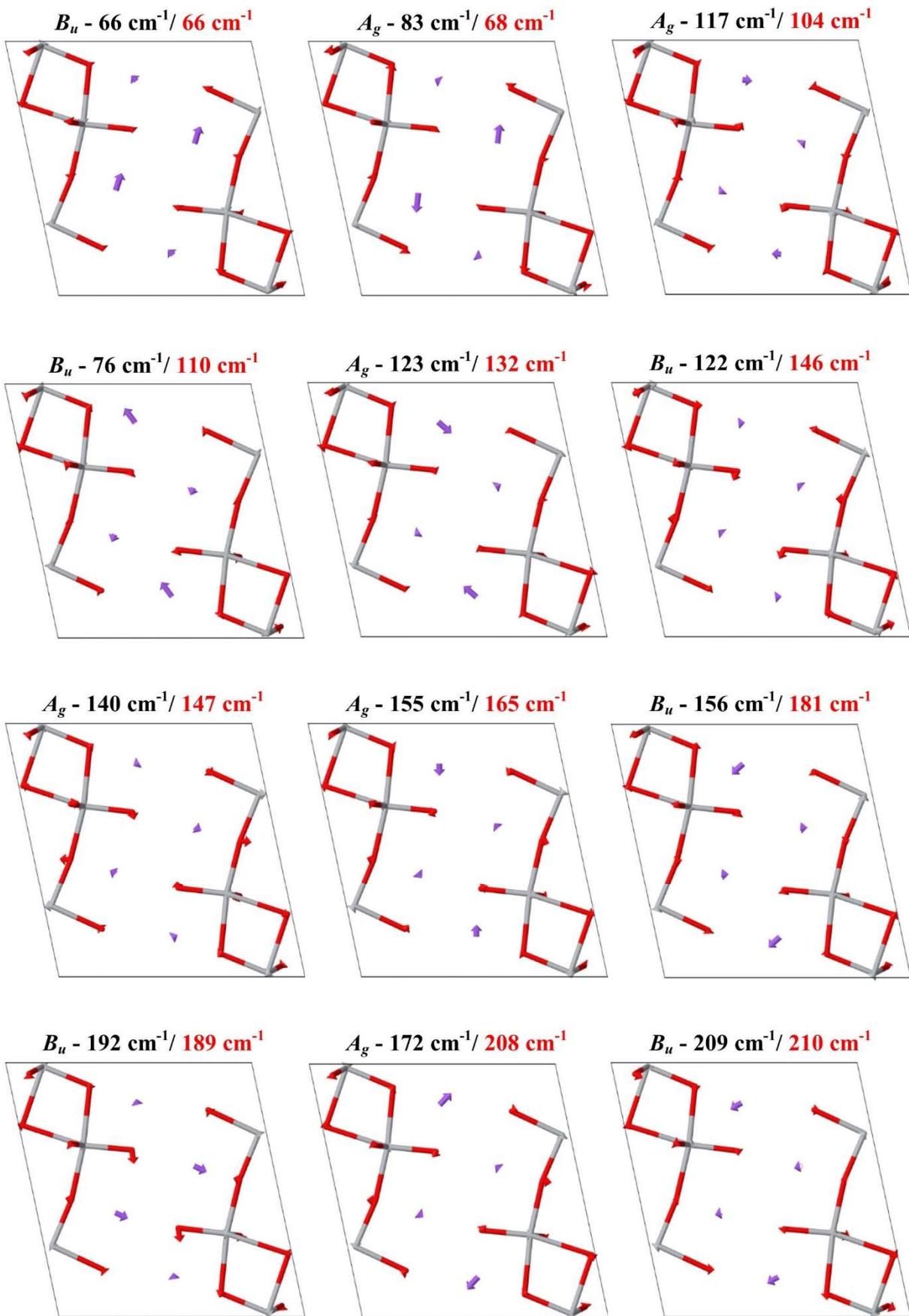
B.1 Trititanato de Sódio

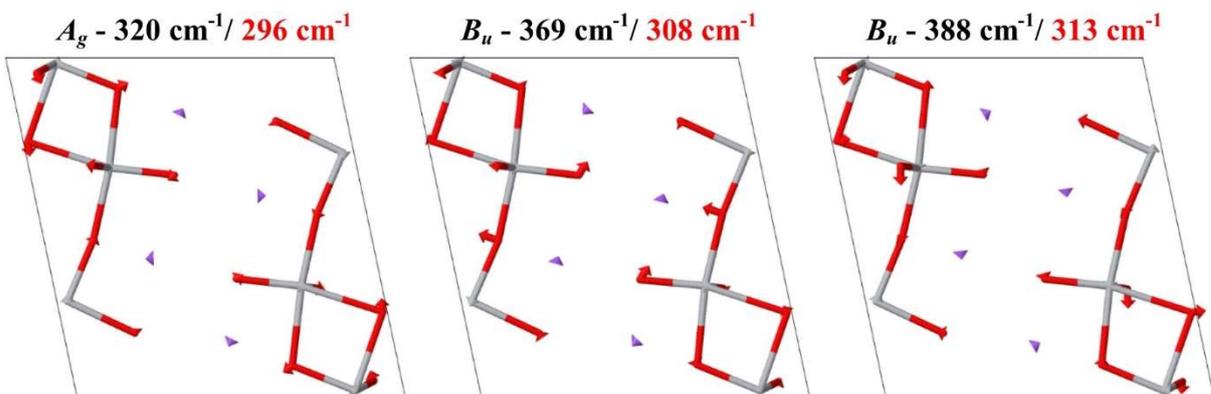
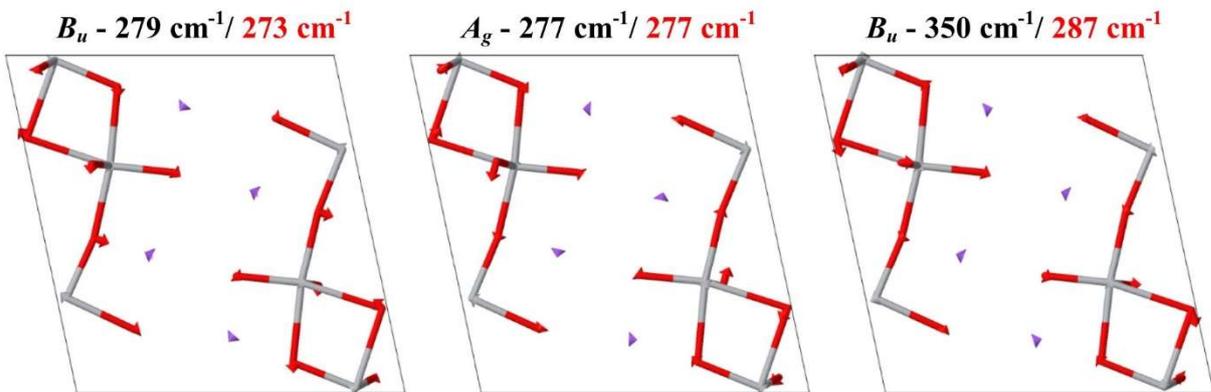
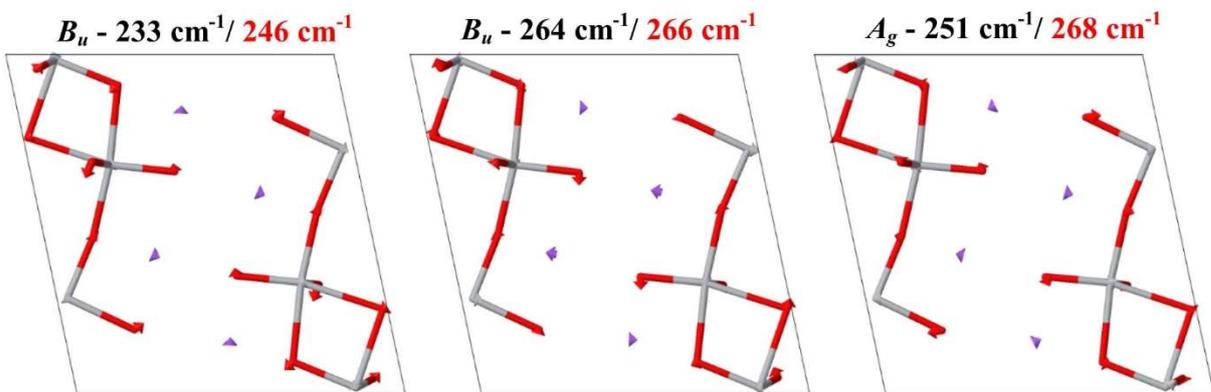
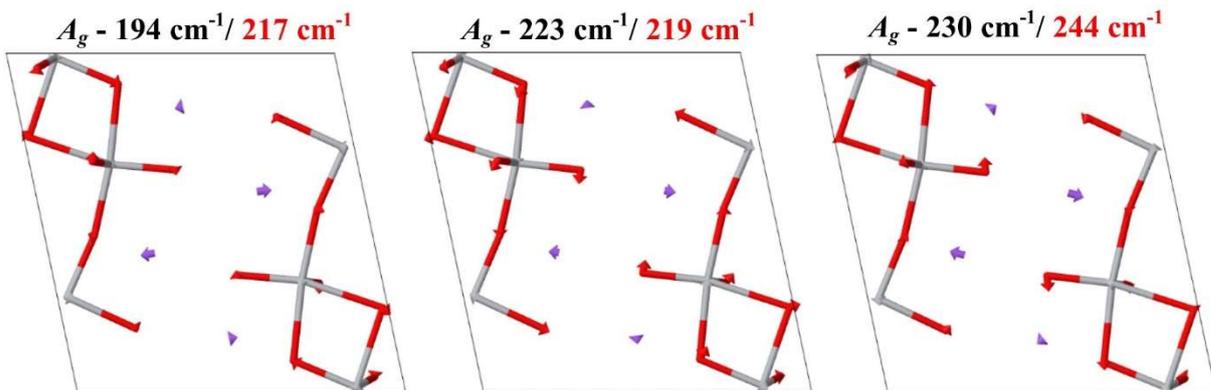
Com o objetivo de obter resultados teóricos, dois funcionais diferentes (LDA e GGA) e três energias de corte (530, 830 e 1000 eV) foram usados para calcular as propriedades vibracionais e eletrônicas do trititanato de sódio. Esses resultados são apresentados na Tabela B.1. As propriedades vibracionais utilizadas neste trabalho foram os resultados obtidos utilizando o funcional GGA e a energia de corte de 1000 eV. Os detalhes desses cálculos podem ser consultados no artigo intitulado *Polarized Raman, FTIR and DFT Study of Na₂Ti₃O₇ microcrystals*, aceito para publicação no Journal of Raman Spectroscopy [137].

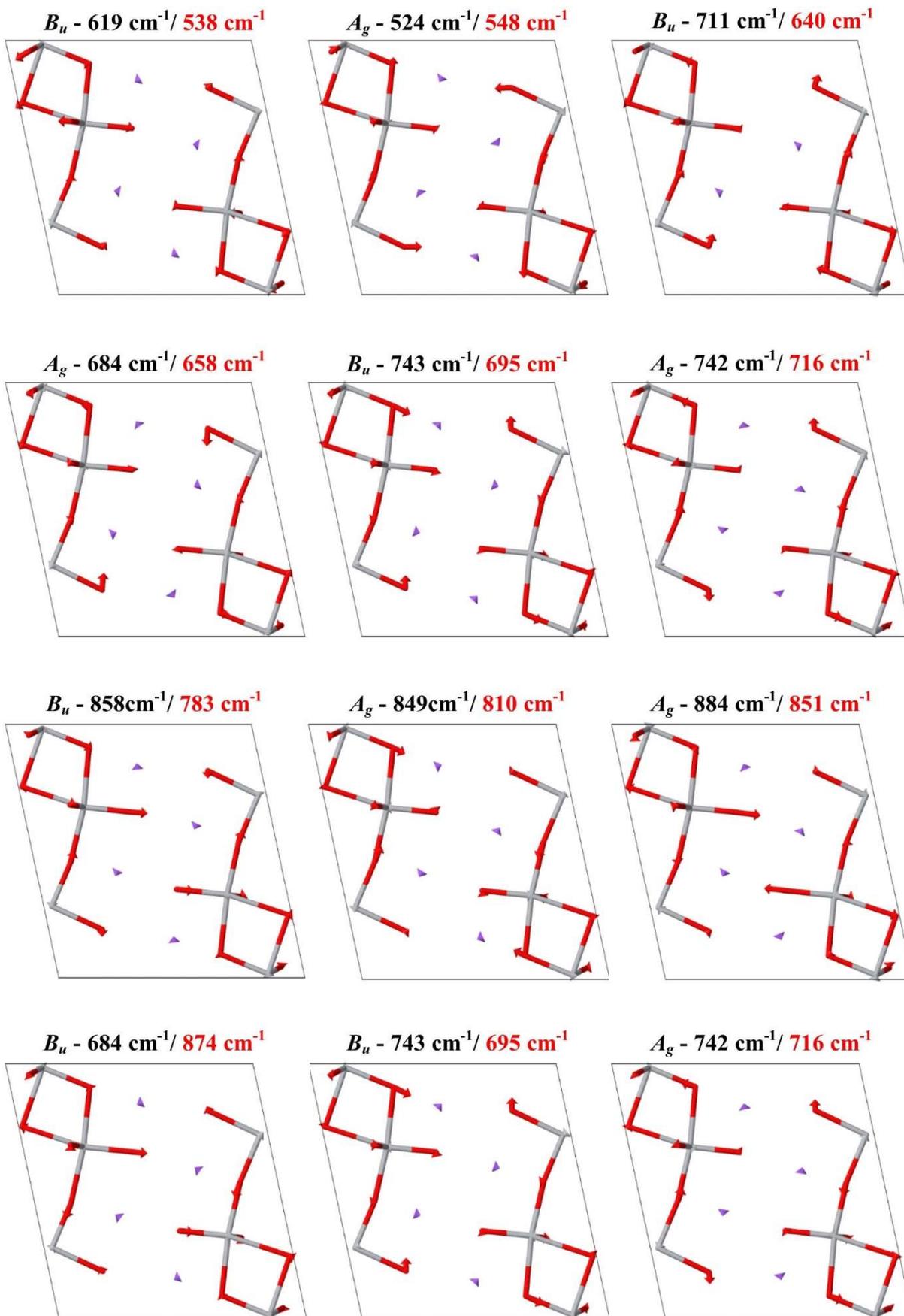
Tabela B.1: Parâmetros de rede experimental e teóricos obtidos por diferentes configurações dos cálculos DFT.

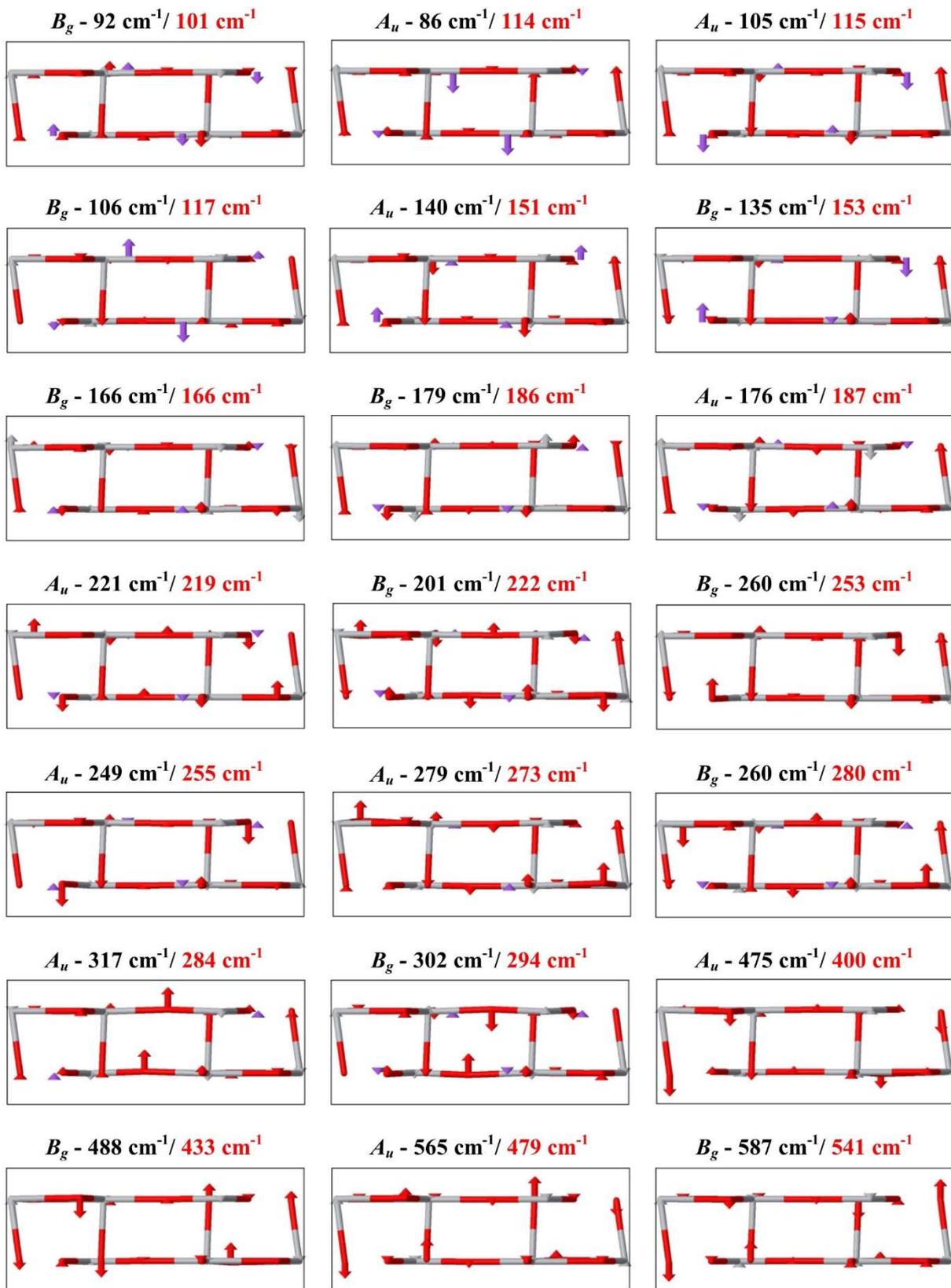
DFT Level	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	B (°)
LDA 530 eV	9.04	3.73	8.53	282.26	101.89
LDA 830 eV	8.96	3.72	8.42	275.70	101.85
LDA 1000 eV	8.96	3.72	8.42	275.70	101.86
GGA 530 eV	9.34	3.78	8.79	303.93	103.93
GGA 830 eV	9.19	3.79	8.65	295.34	101.75
GGA 1000 eV	9.19	3.79	8.65	295.34	101.75
Experimental	9.14	3.80	8.56	291.70	101.57

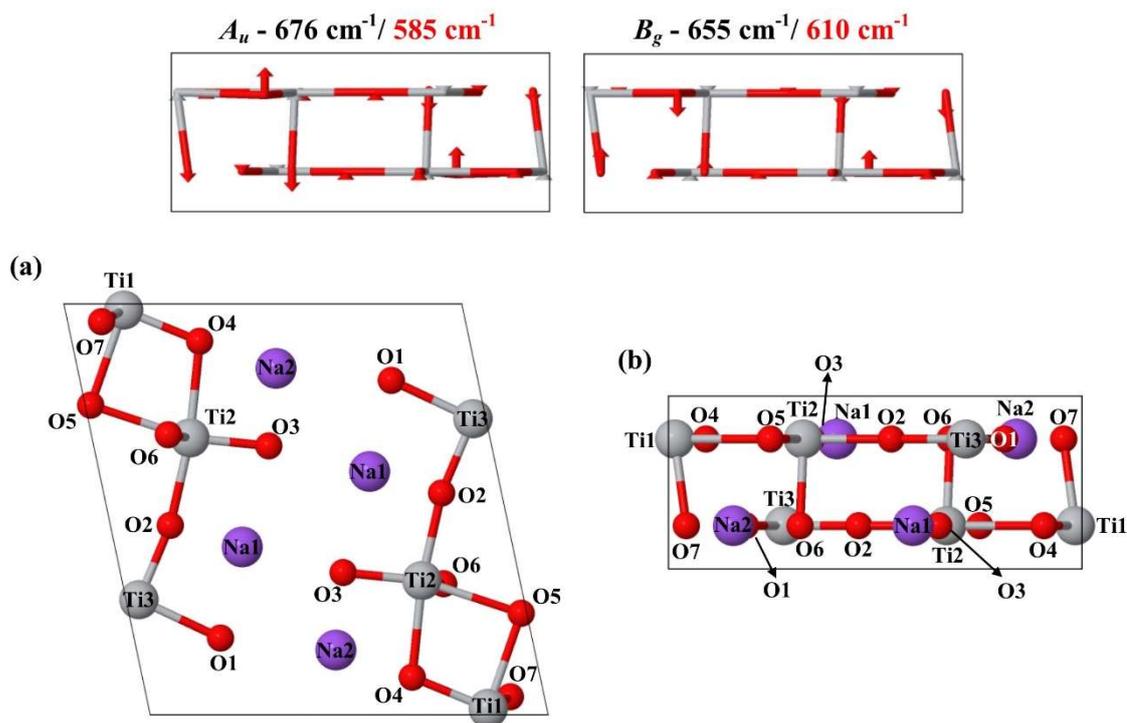
As figuras abaixo apresentam os movimentos atômicos de todos os modos óticos do trititanato de sódio. Esses modos foram gerados pelo arquivo *.phonon* gerado pelo Castep [128] e as figuras pelo *software* Jmol [152].





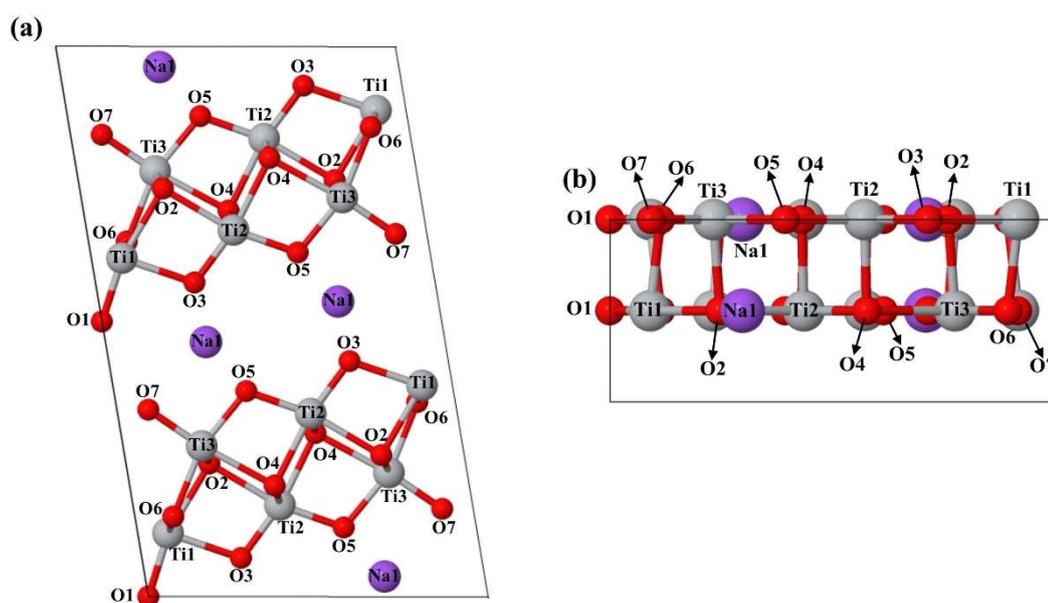


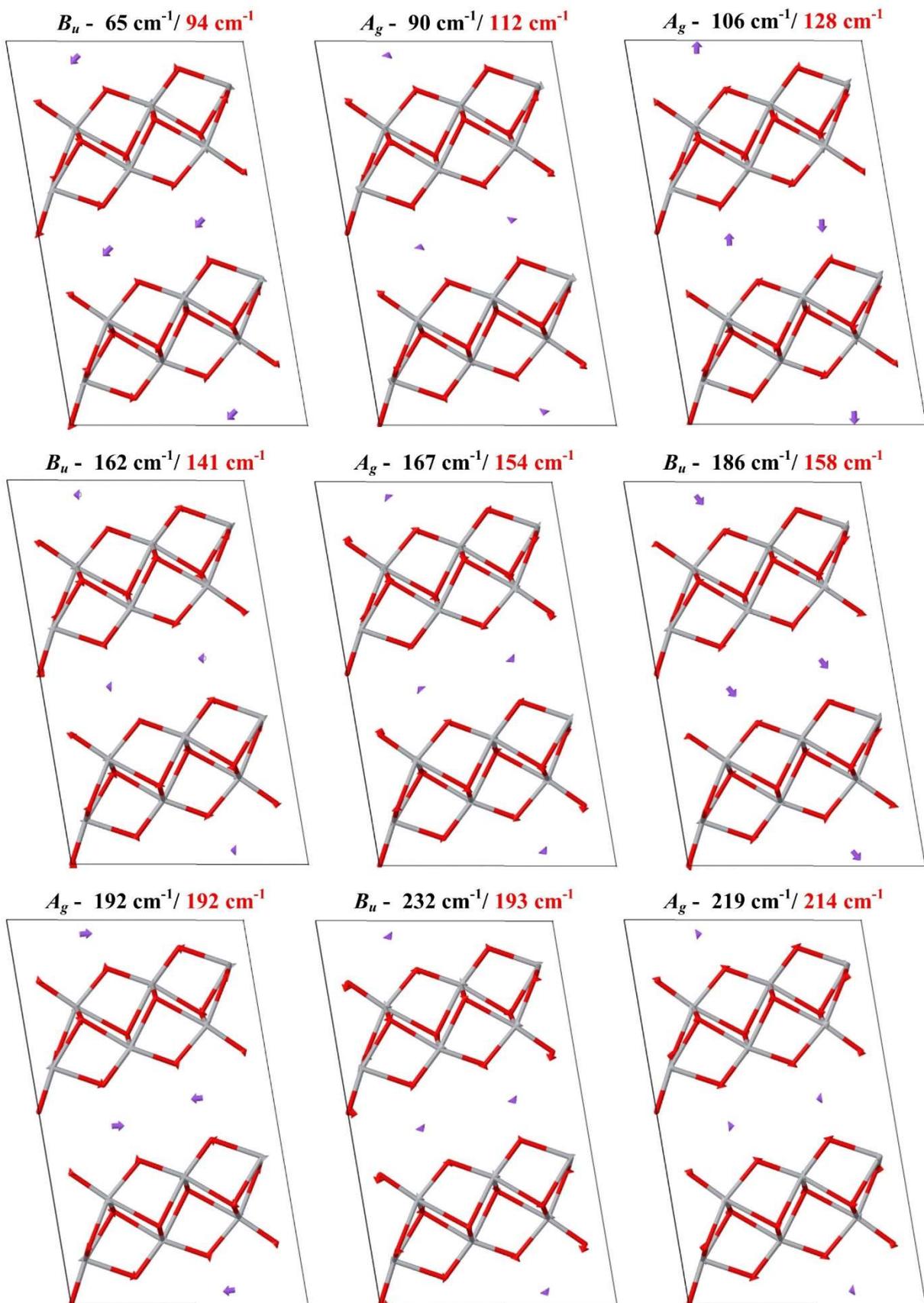


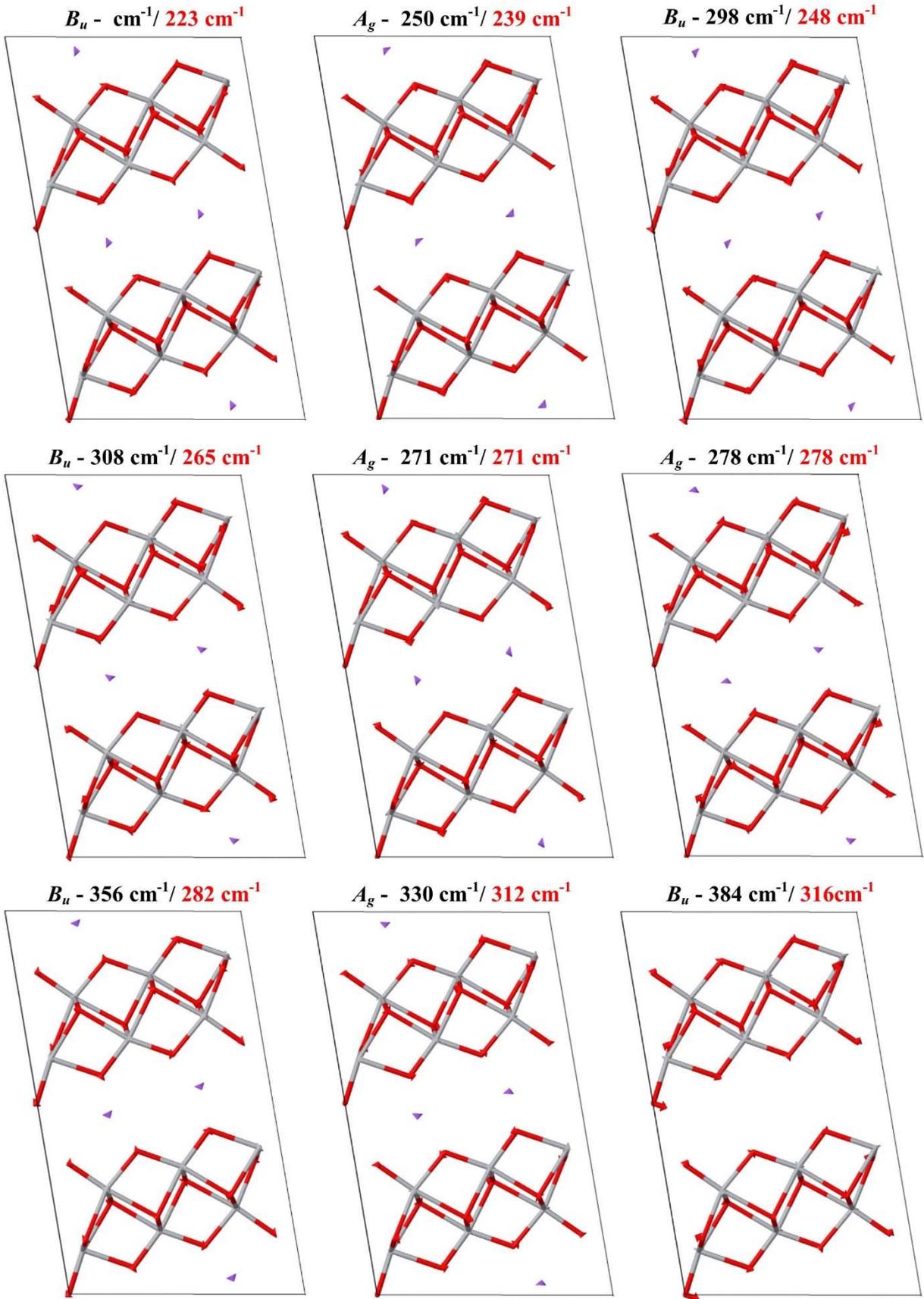


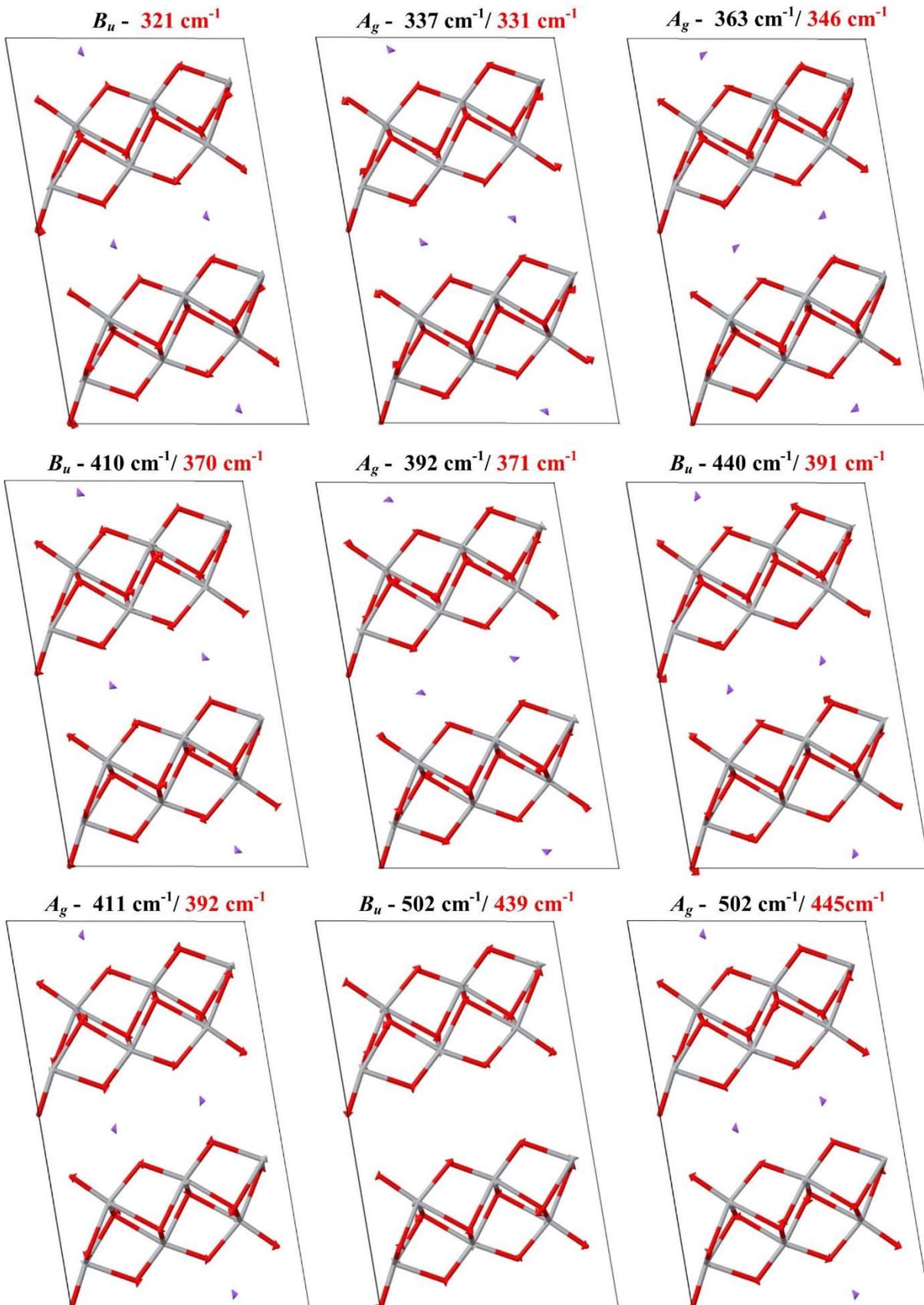
B.2 Hexatitanato de Sódio

As propriedades vibracionais do hexatitanato de sódio foram obtidas utilizando o funcional GGA+TS com uma energia de corte de 600 eV. As figuras abaixo apresentam os movimentos atômicos de todos os modos óticos do trititanato de sódio. Esses modos foram gerados pelo arquivo *.phonon* gerado pelo Castep [128] e as figuras pelo *software* Jmol [152].

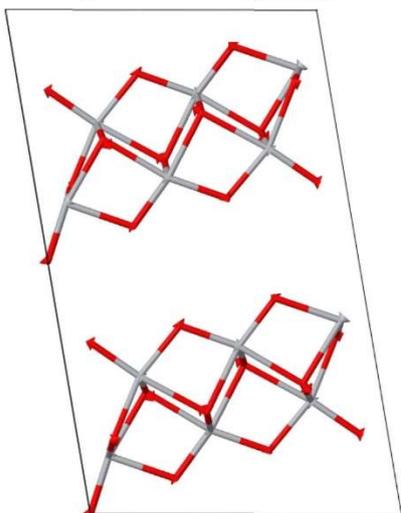




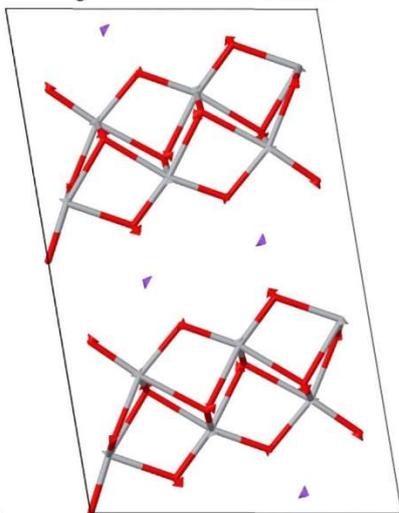




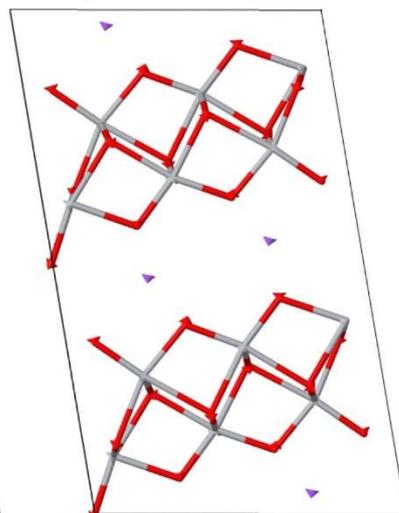
B_u - 502 cm^{-1} / 469 cm^{-1}



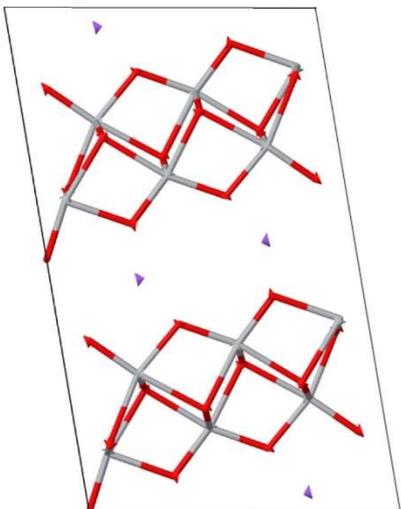
A_g - 458 cm^{-1} / 470 cm^{-1}



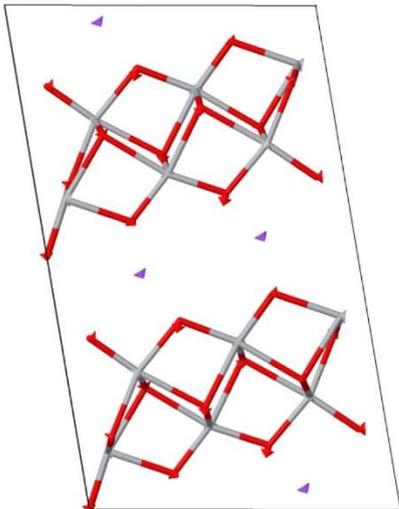
B_u - 540 cm^{-1} / 484 cm^{-1}



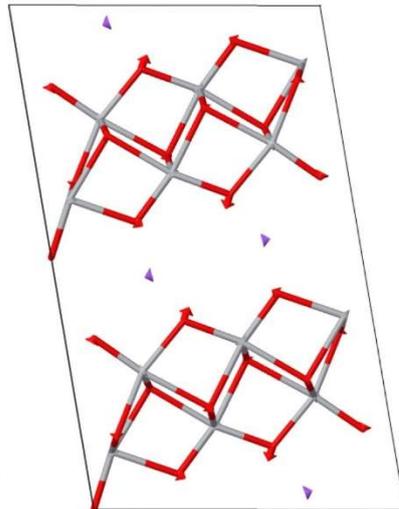
A_g - 526 cm^{-1} / 509 cm^{-1}



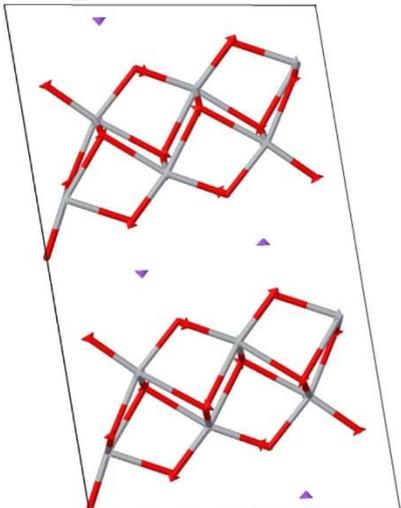
B_u - 595 cm^{-1} / 530 cm^{-1}



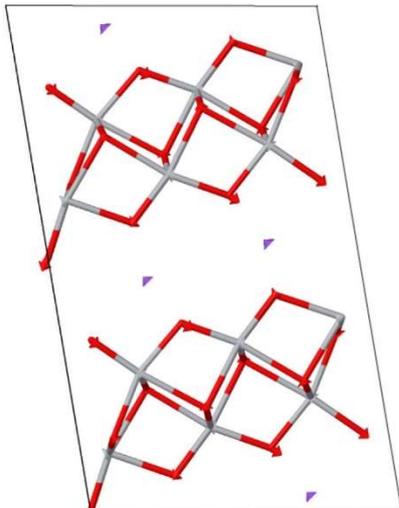
A_g - 621 cm^{-1} / 588 cm^{-1}



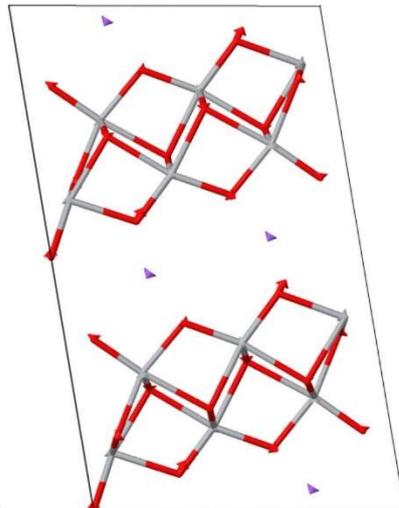
A_g - 656 cm^{-1} / 638 cm^{-1}

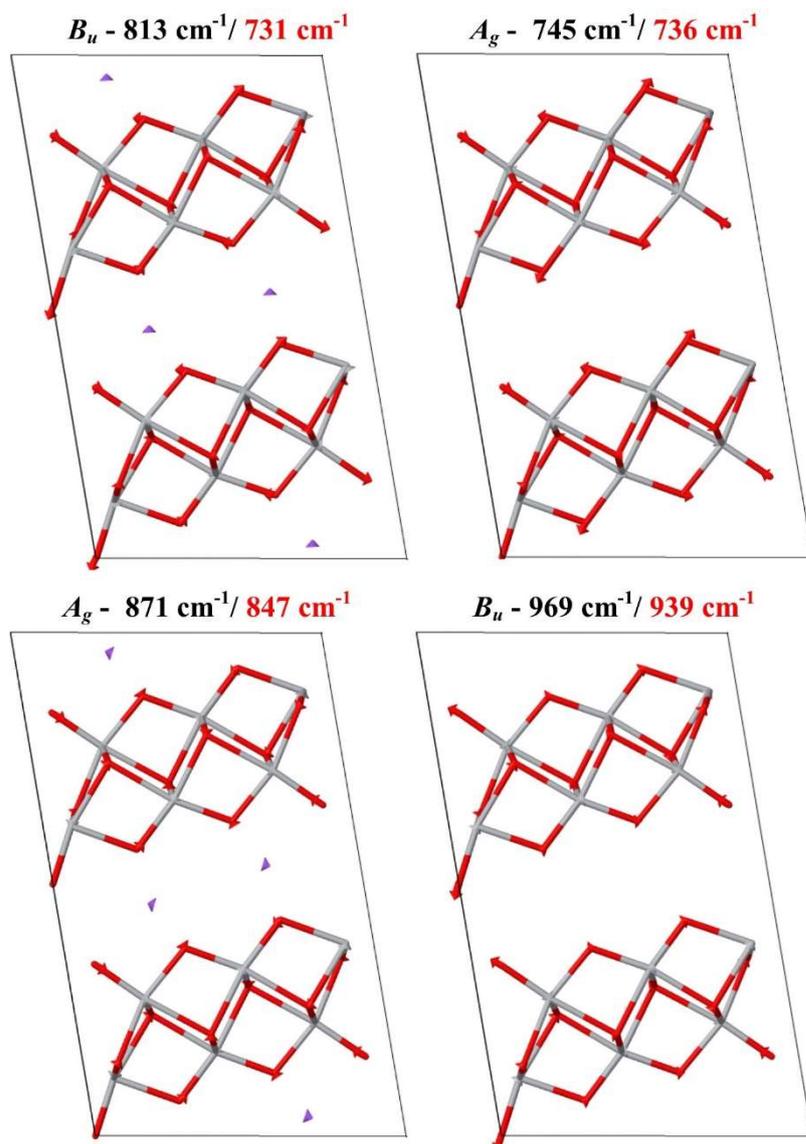


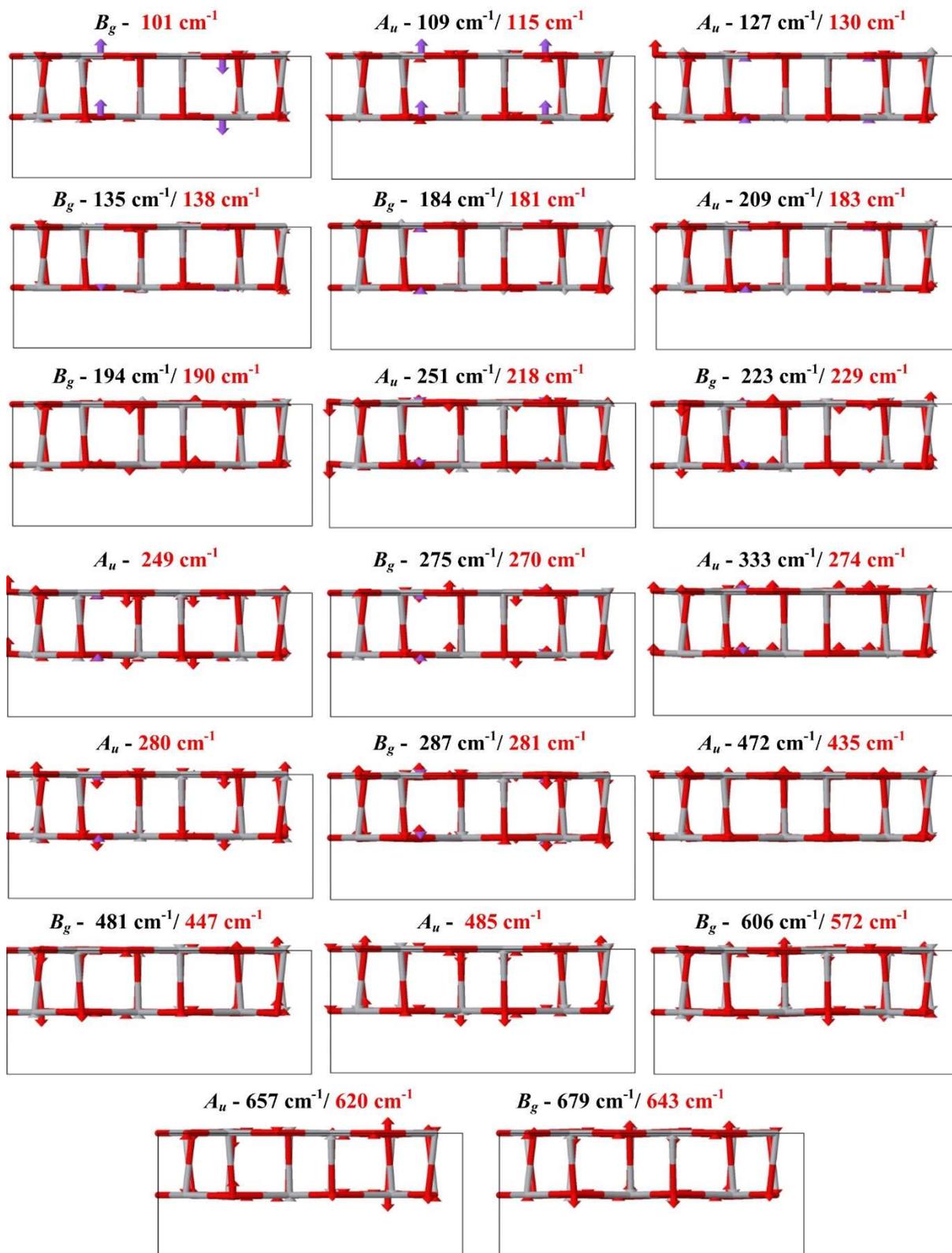
B_u - 708 cm^{-1} / 640 cm^{-1}



B_u - 750 cm^{-1} / 694 cm^{-1}







Referências Bibliográficas

- [1] “<https://www.britannica.com/science/titanium>,” [Online]. [Acesso em 11 Janeiro 2018].
- [2] “<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2017-titan.pdf>,” [Online]. [Acesso em 11 Janeiro 2018].
- [3] K. Chiba, N. Kijima, Y. Takahashi, Y. Idemoto e J. Akimoto, *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 1725-1730, 2008.
- [4] J. Li, Z. Tang e Z. Zhang, *Chemical Physics Letters*, vol. 418, p. 506–510, 2006.
- [5] F. Jiang, S. Zheng, L. An e H. Chen, *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7188-7194, 2012.
- [6] M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya e I. Kiricsi, *Chemical Physics Letters*, vol. 399, pp. 512-515, 2004.
- [7] J. Ramírez e S. P. Fabry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 82, pp. 34-39, 2002.
- [8] M. Holzinger, J. Maier e W. Sitte, *Solid State Ionics*, Vols. %1 de %286-88, pp. 1055-1062, 1996.
- [9] D. Liu, T. Liu, C. Lv e W. Zeng, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, p. 576–581, 2012.
- [10] D. J. Yang, Z. F. Zheng, H. Y. Zhu, H. W. Liu e X. P. Gao, *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 2777-2781, 2008.
- [11] D. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith e S. Komarneni, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, p. 10594–10598, 2011.
- [12] C.-K. Lee, K.-S. Lin, C.-F. Wu, M.-D. Lyu e C.-C. Lo, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, pp. 494-503, 2008.
- [13] C.-K. Lee, S.-S. Liu, L.-C. Juang, C.-C. Wang, M.-D. Lyu e S.-H. Hung, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 30, pp. 756-760, 2007.
- [14] C.-K. Lee, C.-C. Wang, L.-C. Juang, M.-D. Lyu, S.-H. Hung e S.-S. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 317, pp. 164-173, 2008.
- [15] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, X. Ke, E. Waclawik, H. Zhu e R. L. Frost, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, pp. 1331-1337, 2010.

- [16] H. Liu, D. Yang, E. R. Waclawik, X. Ke, Z. Zheng, H. Zhu e R. L. Frost, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, p. 1792–1796, 2010.
- [17] H. Liu, Z. Zheng, D. Yang, E. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, S. Palmer e R. L. Frost, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, pp. 1601-1605, 2010.
- [18] K. Momma e F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272-1276, 2011.
- [19] “www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html,” [Online]. [Acesso em Novembro 2017].
- [20] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger e E. P. Meagher, *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 136, pp. 273-281, 1972.
- [21] D. A. H. Hanaor e C. C. Sorrell, *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 855-874, 2011.
- [22] N. Satoh, T. Nakashima e K. Yamamoto, *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1959, 2013.
- [23] J. Kim, K. C. Song, S. Foncillas e S. E. Pratsinis, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2863-2872, 2001.
- [24] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike e M. Inagaki, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 170, pp. 39-47, 2003.
- [25] C. Rath, P. Mohanty, A. C. Pandey e N. C. Mishra, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 205101, 2009.
- [26] P. D. S. S. Pierre, *Journal American Ceramic Society*, vol. 35, p. 188, 1952.
- [27] http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf.
- [28] Q. Xiang, J. Yu e M. Jaroniec, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 6575-6578, 2012.
- [29] A. R. Khataee e M. B. Kasiri, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 328, pp. 8-26, 2010.
- [30] Y.-H. Tsuang, J.-S. Sun, Y.-C. Huang, C.-H. Lu, W. H.-S. Chang e C.-C. Wang, *Artificial Organs*, vol. 32, pp. 167-174, 2008.
- [31] R. Sadowski, M. Strus, M. Buchalska, P. B. Heczko e W. Macyk, *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 14, pp. 514-519, 2015.
- [32] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu e J. Yu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 20382-20386, 2014.

- [33] D. Cronemeyer, *Physical Review*, vol. 87, pp. 876-886, 1952.
- [34] T. Sekiya, S. Kamei e S. Kutira, *Journal of Luminescence*, vol. 87, pp. 1140-1142, 2000.
- [35] V. N. Kuznetsov e N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 25203-25209, 2006.
- [36] T. Ihara, M. Miyoshi, M. Ando, S. Sugihara e Y. Iriyama, *Journal of Materials Science*, vol. 36, pp. 4201-4207, 2001.
- [37] M. Anpo e M. Takeuchi, *Journal of Catalysis*, vol. 216, pp. 505-516, 2003.
- [38] C. Su, K.-F. Lin, Y.-H. Lin e B.-H. You, *Journal of Porous Materials*, vol. 13, pp. 251-258, 2006.
- [39] T. Fröschl, U. Hörmann, P. Kubiak, G. Kučerová, M. Pfanzelt, C. K. Weiss, R. J. Behm, N. Hüsing, U. Kaiser, K. Landfester e M. Wohlfahrt-Mehrens, *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 5313-5360, 2012.
- [40] D. M. Tobaldi, A. Tucci, A. S. Skapin e L. Esposito, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 2481-2490, 2010.
- [41] E. P. Meagher e G. A. Lager, *Canadian Mineralogist*, vol. 17, pp. 77-85, 1979.
- [42] R. H. Buttner e E. N. Maslen, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, vol. 48, pp. 764-769, 1992.
- [43] T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi e S. Takenouchi, *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 1001-1007, 1995.
- [44] H. Izawa, S. Kikkawa e M. Kolzumi, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, pp. 5023-5026, 1962.
- [45] S. Papp, L. Kőrösi, V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant e I. Dékány, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 1614-1619, 2005.
- [46] N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang e H. Wang, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 835-841, 2012.
- [47] M. Catti, I. Pinus e A. Scherillo, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 205, pp. 64-70, 2013.
- [48] O. Yakubovich e V. Kireev, *Kristallografiya*, vol. 48, pp. 29-33, 2003.
- [49] Y. Wang, T. Sun, D. Yang, H. Liu, H. Zhang, X. Yao e H. Zhao, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 2333-2338, 2012.

- [50] S. Andersson e A. D. Wadsley, *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 194-201, 1962.
- [51] J. Yang, D. Li, X. Wang, X. Yang e L. Lu, *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 2907-2911, 2003.
- [52] K. Ikenaga, H. K. M.-a. Ohshima, K. Sugiyama e H. Miura, *Journal of Ion Exchange*, vol. 16, pp. 10-17, 2005.
- [53] A. A. Araújo-Filho, F. L. R. Silva, A. Righi, M. B. Silva, B. P. Silva, E. W. Caetano e V. N. Freire, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 250, pp. 68-74, 2017.
- [54] C. E. Bamberger e G. M. Begun, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, pp. C48-C51, 1987.
- [55] C.-W. Peng, M. Richard-Plouet, T.-Y. Ke, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu, C. Marhic, E. Puzenat, F. Lemoigno e L. Brohan, *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 7228-7236, 2008.
- [56] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. S. Filho, J. M. Filho e O. L. Alves, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 20, pp. 167-175, 2009.
- [57] G. W. Peng e H. S. Liu, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 42, pp. 264-275, 1995.
- [58] C. E. Bamberger, G. M. Begun e C. S. MacDougall, *Applied Spectroscopy*, vol. 44, pp. 30-37, 1990.
- [59] T. Shimizu, T. Morita, H. Yanagida e K. Hashimoto, *Journal of Ceramic Society of Japan*, vol. 85, pp. 189-193, 1977.
- [60] P. Hoyer, *Langmuir*, vol. 12, pp. 1411-1413, 1996.
- [61] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino e K. Niihara, *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160-3163, 1998.
- [62] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino e K. Niihara, *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 1307-1311, 1999.
- [63] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang e N. Wang, *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 281-283, 2003.
- [64] L. Qian, Z.-L. Du, S.-Y. Yang e Z.-S. Jin, *Journal of Molecular Structure*, vol. 749, pp. 103-107, 2005.
- [65] Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, G. Radnóczy, Z. Kónya e I. Kiricsi, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 17781-17783, 2005.

- [66] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin e F. C. Walsh, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 3370-3377, 2004.
- [67] S. Zhang, L. -M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson e W. Z. Zhou, *Physical Review Letters*, vol. 91, pp. 256103 1-256103 4, 2003.
- [68] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang e L. -M. Peng, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 58, pp. 587-593, 2002.
- [69] Y. Suzuki e S. Yoshikawa, *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 982-985, 2004.
- [70] E. Morgado Jr, M. A. S. Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo e A. S. Araújo, *Solid State Sciences*, vol. 8, pp. 888-900, 2006.
- [71] D. L. Morgan, H.-W. Liu, R. L. Frost e E. R. Waclawik, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 101-110, 2010.
- [72] Z. -Y. Yuan, X. -B. Zhang e B. -L. Su, *Applied Physics A*, vol. 78, pp. 1063-1066, 2004.
- [73] X. Sun, X. Chen e Y. Li, *Inorganic Chemistry*, vol. 41, pp. 4996-4998, 2002.
- [74] B. L. Wang, Q. Chen, J. Hu, H. Li, Y. Hu e L. -M. Peng, *Chemical Physics Letters*, vol. 406, pp. 95-100, 2005.
- [75] J. Zhang, Y.-a. Wang, J. Yang, J. Chen e Z. Zhang, *Materials Letters*, vol. 60, pp. 3015-3017, 2006.
- [76] G. H. Du, Q. Chen, P. D. Han, Y. Yu e L. -M. Peng, *Physical Review B*, vol. 67, pp. 0353231-0353237, 2003.
- [77] D. V. Bavykin, B. A. Cressey e F. C. Walsh, *Australian Journal of Chemistry*, vol. 60, pp. 95-98, 2007.
- [78] T. Gao, H. Fjellvåg e P. Norby, *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 1423-1432, 2009.
- [79] X. Sun e Y. Li, *Chemistry - A European Journal*, vol. 9, pp. 2229-2238, 2003.
- [80] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun e Q. K. Xue, *Chemical Physics Letters*, vol. 365, pp. 427-431, 2002.
- [81] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza, A. A. Hidalgo, J. M. Filho e O. L. Alves, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 3259-3265, 2011.
- [82] D. Koll, I. Andrusenko, E. Mugnaioli, A. Birkel, M. Panthöfer, U. Kolb e W. Tremel, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 639, pp. 2521-2526, 2013.

- [83] J. Q. Huang, Y. G. Cao, Q. F. Huang, H. He, Y. Liu, W. Guo e M. C. Hong, *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 3632-3637, 2009.
- [84] F. Sallem, R. Chassagnon, A. Megriche, M. E. Maaoui e N. Millot, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 722, p. 785–796, 2017.
- [85] U. Kolb, T. Gorelik e E. Mugnaioli, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, vol. 1184, pp. GG01-04, 2009.
- [86] R. Yoshida, Y. Suzuki e S. Yoshikawa, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 409-416, 2005.
- [87] I. Andrusenko, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, D. Koll, M. Panthöfer, W. Tremel e U. Kolb, *Acta Crystallographica Section B*, vol. 67, pp. 218-225, 2011.
- [88] M. Shirpour, J. Cabana e M. Doeff, *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 2538-2547, 2013.
- [89] B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. S. Filho, A. A. Hidalgo, J. M. Filho e O. L. Alves, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 55, pp. 183-187, 2011.
- [90] V. Bellat, R. Chassagnon, O. Heintz, L. Saviot, D. Vandroux e N. Millot, *Dalton Transactions*, vol. 44, pp. 1150-1160, 2015.
- [91] A.-F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote e V. Cabuil, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 8, p. 963–970, 2005.
- [92] M. D. Kaminski e L. Nuñez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 194, pp. 31-36, 1999.
- [93] A. Meidanchi e O. Akhavan, *Carbon*, vol. 69, pp. 230-238, 2014.
- [94] J.-L. Gong, B. Wang, G.-M. Zeng, C.-P. Yang, C.-G. Niu, Q.-Y. Niu, W.-J. Zhou e Y. Liang, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, p. 1517–1522, 2009.
- [95] A.-L. Papa, L. Maurizi, D. Vandroux, P. Walker e N. Millot, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 19012-19017, 2011.
- [96] Y. Wang, W. Liu, T. Wang e J. Ni, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 440, pp. 253-262, 2015.
- [97] N. Harsha, K. V. S. Krishna, N. K. Renuka e S. Shukla, *RSC Advances*, vol. 5, pp. 30354-30362, 2015.
- [98] L. Zhang, X. Wang, H. Chen e F. Jiang, *Clean-Soil Air Water*, vol. 42, pp. 947-955, 2014.

- [99] S. W. d. Silva., T. Melo, M. A. G. Soler, E. Lima, M. d. Silva e P. Morais, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 39, pp. 2645-2647, 2003.
- [100] S. Kamali, M. Pouryazdan, M. Ghafari, M. Itou, M. Rahman, P. Stroeve, H. Hahn e Y. Sakurai, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 404, p. 143–14, 2016.
- [101] F. Nakagomi, S. W. d. Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, A. F. Júnior e E. C. D. Lima, *Journal Of Applied Physics*, vol. 101, p. 09M514, 2007.
- [102] H. T. Yang, C. M. Shen, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao e Y. G. Wang, *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 4729-4731, 2003.
- [103] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva e E. C. D. Lima, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 225, pp. 37-40, 2001.
- [104] P. P. C. Sartoratto, M. A. G. Soler, T. M. Lima, F. L. R. Silva, T. V. Trufini, V. K. Garg, A. C. Oliveira e P. C. Morais, *Physics Procedia*, vol. 9, pp. 10-14, 2010.
- [105] P. C. Morais, R. L. Santos, A. C. M. Pimenta, R. B. Azevedo e E. C. D. Lima, *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 266–270, 2006.
- [106] M. A. G. Soler, E. C. D. Lima, S. W. Silva, T. F. O. Melo, A. C. M. Pimenta, J. P. Sinnecker, R. B. Azevedo, V. K. Garg, A. C. Oliveira, M. A. Novak e P. C. Morais, *Langmuir*, vol. 23, p. 9611–9617, 2007.
- [107] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole, 1976.
- [108] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer-Verlag, 1982.
- [109] N. A. Lemos, *Mecânica Analítica*, Livraria da Física, 2007.
- [110] A. Fazzio e K. Watari, *Introdução à Teoria de Grupos Aplicada em Moléculas e Sólido*, Ed. UFSM, 2009.
- [111] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e A. Jorio, *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*, Springer-Verlag, 2008.
- [112] J. R. Ferraro e K. N. C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
- [113] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press Inc., 2010.
- [114] D. L. Rousseau, R. P. Bauman e S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 10, pp. 253-297, 1991.
- [115] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Prentice Hall, 1999.

- [116] P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer, 2010.
- [117] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [118] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito e G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley, 2011.
- [119] P. L. Polavarapu, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, pp. 8106-8112, 1990.
- [120] R. L. Moreira, R. P. S. M. Lobo e A. Dias, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 188, pp. 276-284, 2018.
- [121] T. Möller, P. Becker, L. Bohatý, J. Hemberger e M. Grüninger, *Physical Review B*, vol. 90, p. 155105, 2014.
- [122] Y. Waseda, E. Matsubara e K. Shinoda, *X-Ray Diffraction: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, 2011.
- [123] J. S. Araújo, *Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno por Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado, 2011.
- [124] P. Hohenberg e W. Kohn, *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [125] S. S. Carara, *Estudo da Interação entre Metais e Nanoestruturas de Carbono por Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado, 2010.
- [126] W. Kohn e L. J. Sham, *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [127] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [128] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark e M. C. Payne, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2717-2744, 2002.
- [129] P. Stadelmann, “JEMS - EMS java version,” <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemswebsite/jems.html> , 2004.
- [130] Y. Ho e G. McKay, *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [131] S. Andersson e A. D. Wadsley, *Acta Crystallographica*, vol. 14, pp. 1245-1249, 1961.
- [132] G.-W. Peng, S.-K. Chen e H.-S. Liu, *Applied Spectroscopy*, vol. 49, pp. 1646-1651, 1995.

- [133] K. Łuczyńska-Szymczak, W. Starosta e K. Druźbicki, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 116, pp. 646-650, 2013.
- [134] G. Blasse e G. V. D. Heuvel, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 10, pp. 206-210, 1974.
- [135] S.-H. Byeon, S.-O. Lee e H. Kim, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 130, pp. 110-116, 1997.
- [136] F. L. R. Silva e A. Righi, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 88, pp. 77-82, 2017.
- [137] F. L. R. Silva, A. A. A. Filho, M. B. Silva, K. Balzuweit, J.-L. Bantignies, E. W. S. Caetano, R. L. Moreira, V. N. Freire e A. Righi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018.
- [138] J. C. Pérez-Flores, F. García-Alvarado, M. Hoelzel, I. Sobrados, J. Sanz e A. Kuhn, *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 14633-14642, 2012.
- [139] T. Sasaki, M. Watanabe, Y. K. Yoshinori Fujiki e M. Yokoyama, *Solid State Chemistry*, vol. 92, pp. 537-542, 1991.
- [140] A. Larson e R. V. Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 1994.
- [141] B. H. Toby, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 210-213, 2001.
- [142] K. Kataoka, J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, K.-I. Ohshima e J. Akimoto, *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 2344-2352, 2011.
- [143] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler e J. V. Streek, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, pp. 453-457, 2006.
- [144] D. V. Bavykin, M. Carravetta, A. N. Kulak e F. C. Walsh, *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 2458-2465, 2010.
- [145] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [146] K. Verma, A. Kumar e D. Varshney, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 526, pp. 91-97, 2012.
- [147] R. Ma, Y. Bando e T. Sasaki, *Chemical Physics Letters*, vol. 380, pp. 577-582, 2003.
- [148] D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen e N. Ming, *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 547-553, 2006.
- [149] M. Jose, M. P. Haridas e S. Shukla, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, p. 1980-1988, 2014.

- [150] L. Xiong, Y. Yang, J. Mai, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen e J. Ni, *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, p. 313–320, 2010.
- [151] C.-T. Hsieh, W.-S. Fan, W.-Y. Chen e J.-Y. Lin, *Separation and Purification Technology*, vol. 67, p. 312–318, 2009.
- [152] “Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D,” [Online]. Available: <http://www.jmol.org/>. [Acesso em 30 June 2017].