



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE  
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
FACULDADE DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RUBENS MACIEL MIRANDA PINHEIRO

SÍNTESE E PROPRIEDADES NO INFRAVERMELHO DISTANTE DE PÓ DE  
TiO<sub>2</sub> NANOESTRUTURADO

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Thomas Dumelow

Mossoró

Abril de 2012  
RUBENS MACIEL MIRANDA PINHEIRO

SÍNTESE E PROPRIEDADES NO INFRAVERMELHO DISTANTE DE PÓ DE TiO<sub>2</sub>  
NANOESTRUTURADO

Dissertação apresentada à  
Universidade do Estado do Rio  
Grande do Norte como  
requisito parcial à obtenção do  
grau de MESTRE em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Thomas Dumelow

Mossoró  
Abril de 2012

RUBENS MACIEL MIRANDA PINHEIRO

SÍNTESE E PROPRIEDADES NO INFRAVERMELHO DISTANTE DE PÓ DE TiO<sub>2</sub>  
NANOESTRUTURADO

Dissertação apresentada à  
Universidade do Estado do Rio  
Grande do Norte como  
requisito parcial à obtenção do  
grau de MESTRE em Física.

Aprovada em: 30/04/2012

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. José Alzamir Pereira Costa (UERN)  
Orientador

---

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa  
Examinador Externo

---

Prof. Dr. Thomas Dumelow  
Examinador Interno

A minha família, em especial a  
minha mãe, Maria Lucineuda  
Miranda Barbosa, pela  
educação e criação que me  
deu.

# Agradecimentos

São muitas as pessoas que deviam ser citadas neste espaço, pessoas que contribuíram para a realização deste sonho, sei que se trata de um sonho não apenas meu, mas sim um sonho coletivo. Dentre um universo de pessoas alguns merecem destaques:

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por ele ter me capacitado e dado força pra vencer todas as barreiras que se colocavam a minha frente, obrigado Deus;

Agradeço a toda minha família. Minha mãe Maria Lucineuda Miranda Barbosa, mesmo sem a presença do meu pai biológico, ela foi um exemplo de como se deve criar um filho e muito me orgulho de ser o seu filho. A meus avós: Raimundo Almir de Miranda e Ana Augusta de Miranda, esta vitória também lhes pertence. A meus tios biológicos e irmãos de coração: Eudo, Ana Miranda, César, Luciano (in memoriam), Ezequiel e Laércio. Hoje podemos festejar;

A minha noiva Denise Silva do Amaral: Obrigado por todo o incentivo e apoio, mesmo nos momentos mais difíceis estivestes ao meu lado. Sei que você é um presente de Deus;

Ao Professor Dr. José Alzamir da Costa Pereira, pela orientação que culminou com a realização deste trabalho e principalmente pela amizade a mim dispensada;

Ao Professor Dr. Thomas Dumelow, que com sua habilidade no Fortran, origin e látex, além de sua incansável disponibilidade em discutir resultados, muito contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao professor Dr. R omulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela disponibilidade em fazer parte da banca avaliadora deste trabalho;

Ao Professor Dr. João Maria Soares pelas discussões e ajuda na utiliza o dos equipamentos do Lamop, bem como nas discussões de alguns resultados;

A todos os professores do Colegiado do mestrado de Física da UERN, em especial aqueles que ministraram as disciplinas para que pudéssemos adquirir o conhecimento necessário. Muito obrigado professores: Idalmir Júnior, José Ronaldo, Vamberto Dias, Marco Morales;

Aos amigos que estiveram ao meu lado nesta longa caminhada: Vladson, De Assis, César, Adan, Ana Kátia, Eloise, Kl eber, Magno, Dilene e Dgerson;

Aos amigos com os quais divide apartamento: Mackson, Adriano, Jucileuda, Rafael, Holanda Júnior, Lessandro e Daniele;

Ao CNPq e a UERN - que me concederam o apoio financeiro, fato que contribuiu e muito para o desenvolvimento desta disserta o. Deixo aqui meus sinceros agradecimentos.

Aos secretários do PPGF de Física Emanuella Veras (ex-secretária) e Thiago Martins.

“Filho meu, não te esqueças da minha lei, e o teu coração guarde os meus mandamentos. Porque eles aumentarão os teus dias e te acrescentarão anos de vida e paz. Não te desamparem a benignidade e a fidelidade; ata-as ao teu pescoço; escreve-as na tábua do teu coração. E acharás graça e bom entendimento aos olhos de Deus e do homem.”

Provérbios 3:1-4

# Resumo

Nosso objeto de estudo foi o  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado, os quais têm sido objeto de intensa investigação devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas e quando comparados em suas formas “bulk”. Os fenômenos induzidos pela redução do tamanho são interessantes por si só e abrem oportunidades singulares, não somente para o uso dessas propriedades em várias aplicações, mas também para o aprimoramento da tecnologia corrente. Neste trabalho estudamos a síntese de  $\text{TiO}_2$  pelo método de reação por coordenação iônica (RCI). A caracterização do pó obtido foi feita inicialmente através de análise térmica o que mostrou os diferentes intervalos de perda de massa e a indicação da temperatura ideal de calcinação que foi de  $450^\circ\text{C}$ . Após calcinação fez-se caracterização estrutural por meio de difração de Raios-X onde se verificou que as partículas possuíam tamanho aproximado de 12nm na fase anatase. Foi feita então um estudo das propriedades físicas deste pó usando-se a Refletância na região de fônons no infravermelho distante, bem como o espalhamento Raman. Para analisar a refletância fizemos o cálculo da função dielétrica usando os modelos para materiais nanoestruturados, denominados modelo do meio efetivo de Bruggeman bem como o modelo de Bruggeman estendido, no qual introduzimos efeitos devido a aglomerados, o que resultou numa melhor concordância com o resultado. O resultado do Espalhamento Raman mostrou que se obteve um pó bastante puro e cuja fase é o ( $\text{TiO}_2$ ) anatase, além de mostrar um alargamento e uma mudança nos picos do deslocamento Raman que são característicos de materiais nanoestruturados.

**Palavras Chave:** dióxido de titânio, espectroscopia infravermelho, meio efetivo, modelo de Bruggeman

# ABSTRACT

This work had the objective to obtain and to study nanostructured TiO<sub>2</sub>, which have been the subject of intense research in the last years mainly due to their remarkable physical and chemical properties when compared with the "bulk" material. The phenomena induced by reducing the size are interesting and opens opportunities not only for the use of these properties in various applications but also for the improvement of current technology. In this study the synthesis method to obtain nanostructured TiO<sub>2</sub> was the method of reaction by ionic coordination (RCI). The characterization of the powder were initially made by thermal analysis which showed that there are four different ranges of weight loss and the indication that the system at about unique 450o whit should be the ideal temperature for calcination. The structural characterization by X-ray diffraction shown that the particles had a size of approximately 12nm in the anatase phase. It was then made a study of the physics properties of the powder using reflectance in the region of phonons (far infrared) and Raman scattering. To examine the reflectance, the dielectric function was calculated using the models for nanostructured materials, called Bruggeman effective medium approximation and the extended Bruggeman approximation, in which effects due to agglomerates were introduced resulting in better agreement with the experimental results. The experimental results of Raman scattering showed that a powder obtained is very pure and the phase is anatase (TiO<sub>2</sub>), in addition it shown an asymmetric peak broadening

and a change in the peak position of few  $\text{cm}^{-1}$  characteristic nanostructured materials.

**Keywords:** titanium dioxide, infrared spectroscopy, Bruggeman effective medium.

### Catálogo da Publicação na Fonte.

Pinheiro, Rubens Maciel Miranda.

Síntese e propriedades no infravermelho distante de pó de  $\text{TiO}_2$  nano estruturado. / Rubens Maciel Miranda Pinheiro. – Mossoró, RN, 2012.

93 f

Orientador(a): Prof. Dr. José Alzamir Pereira Costa.

Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Física.

1. Física - Dissertação. 2. Dióxido de titânio. 3. espectroscopia infravermelho. I. Costa, José Alzamir Pereira. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 530

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1	Características estruturais do $TiO_2$	4
2.2	Propriedades Elétricas e Óticas	7
2.3	Propriedades Vibracionais	12
2.4	Material Nanoestruturado	13
2.5	Dinâmica da Rede Cristalina	14
2.5.1	Modos Normais de Vibração	14
2.5.2	Cadeia Linear Monoatômica: Modo Acústico	17
2.5.3	Cadeia Linear Diatômica: Modo Ótico	19
2.5.4	O Potencial da Rede: Aproximação harmônica	21
2.5.5	Fônons	22
2.6	Função Dielétrica	23
2.7	Teoria do Meio Efetivo	27
2.7.1	Campo de Despolarização de uma Partícula no Vácuo	27
2.7.2	Fator de Despolarização numa Partícula Esférica no Vácuo	29

2.7.3	Partículas Esféricas Dentro do Meio Efetivo . . . . .	30
2.7.4	Teorema de Maxwell-Garnett . . . . .	32
2.7.5	Teoria de Bruggeman . . . . .	33
2.7.6	Ressonância na Função Dielétrica . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>38</b>
3.1	Preparações das Amostras de Nanopartículas . . . . .	38
3.1.1	Preparação da solução de quitosana . . . . .	39
3.1.2	Método RCI (Reação por Coordenação Iônica) . . . . .	39
3.1.3	Prensagem das Amostras . . . . .	42
3.2	Análise térmica . . . . .	43
3.3	Área Superficial BET . . . . .	44
3.4	Difração de Raio X . . . . .	48
3.5	Espectroscopia Raman . . . . .	51
3.6	Espectroscopia . . . . .	52
3.6.1	Histórico . . . . .	52
3.6.2	Aplicações da espectroscopia no infravermelho . . . . .	55
3.6.3	Princípios da espectroscopia no infravermelho . . . . .	57
3.6.4	Reflectância Especular . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>62</b>
4.1	Análise Térmica . . . . .	62
4.2	Área Superficial . . . . .	64
4.3	Difração de Raios-X . . . . .	65

4.3.1	Refinamento Rietveld . . . . .	67
4.4	Espectroscopia Raman . . . . .	70
4.5	Análise da Espectroscopia de Refletividade de Nanopartículas de Dióxido de Titânio . . . . .	72
4.5.1	Modelo de Bruggeman para partículas esféricas anisotrópicas	74
4.5.2	Modelo de Bruggeman Generalizado . . . . .	77
4.5.3	Modelo de Bruggeman Generalizado: Efeito de Aglomerado	79
4.5.4	Discussões da Espectroscopia de Refletividade . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas para Trabalhos Futuros</b>	<b>83</b>
5.1	Conclusões . . . . .	83
5.2	Perspectivas para futuros trabalhos . . . . .	84

# Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina da anatase e rutila . . . . .	5
2.2	Padrão do DRX para o $TiO_2$ fase anatase [28] . . . . .	6
2.3	Estrutura Eletrônica do $TiO_2$ [34] . . . . .	9
2.4	Cristais de rutila em diferentes estados de oxidação [44] . . . . .	11
2.5	Espectros Raman do $TiO_2$ "bulk" cristalizado nas formas anatase e rutila . . . . .	13
2.6	Massas $m_1$ e $m_2$ acopladas a molas com constantes elásticas $k_1$ , $k_2$ e $k$ . Esta última representa uma interação entre as massas [49] . .	15
2.7	Cadeia Monoatômica Linear. . . . .	17
2.8	Gráfico de $\omega$ vs. $q$ . [49] . . . . .	18
2.9	Modos acústicos e ótico em uma cadeia diatômica unidimensional.	20
2.10	Gráfico de $\varepsilon(\omega)$ para o cristal iônico com $\Gamma=0$ (Sem amoretamento)	26
2.11	Partícula na presença de um campo elétrico $\mathbf{E}_2$ . . . . .	28
2.12	Partícula Esférica . . . . .	29
2.13	Partícula Esférica Imersa num Meio de Constante Dielétrica $\varepsilon_2$ . .	31
2.14	Sistema de partículas esféricas $\varepsilon_1$ no meio com constante dielétrica $\varepsilon_2$ . . . . .	32

2.15	Esquema simétrico da microestrutura da teoria de Bruggeman, onde temos dois componente misturados . . . . .	34
2.16	Modo de Frohlich localizado entre $\omega_T$ e $\omega_L$ . . . . .	36
3.1	Cadeia Estrutural da Quitosana . . . . .	39
3.2	Forno Tubular . . . . .	41
3.3	Esboço de como funciona o processo experimental do RCI . . . . .	41
3.4	Esquema da prensa utilizada . . . . .	42
3.5	Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDT; $V$ é o volume de gás adsorvido, $P_0$ é a pressão de saturação e $P/P_0$ é a pressão relativa. . . . .	47
3.6	Fenômenos envolvidos na difração de raios-X: espalhamento dos raios-X pelos átomos de um cristal; espalhamento de raios-X por cristalinos: (Método do Pó); condições para que ocorra inter- ferência construtiva entre feixes espalhados e representação do ângulo $2\theta$ [62] . . . . .	50
3.7	Espectro Eletromagnético [63] . . . . .	55
3.8	Ilustração do sistema de análise de reflectância especular . . . . .	61
3.9	Aparelhamento utilizado na medida de reflectância especular . . . . .	61
4.1	Curva ATG característica da amostra de $TiO_2$ . . . . .	63
4.2	Curva Volume Adsorvido(Azul)/desorção(Vermelho) X Pressão Re- lativa . . . . .	65
4.3	Imagem do difratômetro utilizado. . . . .	66

4.4	(a) parte interna do aparelho de raios-x, (b) esquema funcional do aparelho de Raios-X. . . . .	67
4.5	Difratograma de Raio-X amostra calcinada a $450^{\circ}C$ . . . . .	68
4.6	Difratograma de Raio-X amostra calcinada a $900^{\circ}C$ . . . . .	69
4.7	Espectro Raman em função do deslocamento Raman da amostra calcinada a $450^{\circ}C$ . . . . .	71
4.8	Espectrômetro de Infravermelho Distante . . . . .	73
4.9	Espectro de refletividade do $TiO_2$ . . . . .	74
4.10	Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman para Partículas Esféricas Anisotrópicas . . . . .	77
4.11	Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman Generalizado . . . . .	78
4.12	Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados . . . . .	80

# Lista de Tabelas

2.1	Dados Cristalográficos da Anatase e Rutila . . . . .	7
4.1	Fônons Raman ativos da Anatase . . . . .	71
4.2	Dados relacionados a pastilha de $TiO_2$ . . . . .	73
4.3	Parâmetros da Anatase [75] . . . . .	76
4.4	Parâmetros de Amortecimento Transversal . . . . .	76
4.5	Parâmetros de Amortecimento Longitudinal . . . . .	76

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos houve significativo crescimento das pesquisas na área de nanotecnologia. A principal motivação para este aumento se deve ao fato de nanopartículas apresentarem, em geral, propriedades físicas e químicas bem diferentes daquelas apresentadas por materiais em maior escala (tipo bulk), gerando desta forma uma gama de novas aplicações em diversos campos tecnológicos [1].

A motivação em sintetizar e caracterizar pós de  $TiO_2$  decorre do fato de o dióxido de titânio ser um óxido polimorfo, atóxico e quimicamente inerte, além disso, vem sendo amplamente utilizado em diversas aplicações tecnológicas [2, 3]. Algumas das suas propriedades tornam-se mais interessante quando o material apresenta porosidade ou granulometria nanométrica de modo a apresentar uma grande área superficial específica, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável. O  $TiO_2$  é encontrado na natureza em diferentes fases. A rutila e a anatase apresentam estruturas tetragonais, enquanto a fase bruquita, é ortorrômbica. Geralmente a fase bruquita

é instável e de baixo interesse [4].

Neste trabalho iremos sintetizar, utilizando o método de Reação por Coordenação Iônica e verificar as propriedades no Infravermelho Distante, de pós nanoestruturados de dióxido de titânio. A dissertação é composta de cinco capítulos. No segundo capítulo, revisão bibliográfica, é apresentado um estudo sobre materiais nanoestruturados, características estruturais, propriedades elétricas e óticas do dióxido de titânio a dinâmica da rede cristalina, a função dielétrica e por fim a teoria do meio efetivo. O capítulo três descreve os materiais e métodos empregados para a síntese dos pós e sua posterior análise por meio das técnicas de Área superficial BET, Análise Térmica, difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Refletância no infravermelho distante.

No capítulo 4, apresentaremos a caracterização dos pós e discutiremos os dados adquiridos.

Finalmente nos capítulos 5 são apresentadas as conclusões e sugestões para estudos dos desdobramentos deste trabalho.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

O dióxido de titânio é um material semicondutor muito utilizado por ser atóxico e quimicamente inerte e tem sido utilizado em varias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas [2], células solares [5], purificação de meio ambiente [3], em dielétricos de elevadas constantes dielétricas e altas resistências elétricas [6, 7, 8, 9, 10], na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio [11].

Uma das funções mais interessantes do filme de  $TiO_2$  ocorre na oncologia, ciência que estuda o câncer. Por meio da decomposição das moléculas orgânicas, a fotocatalise causa o rompimento da membrana citoplasmática e auxilia nos tratamentos de câncer, sem necessidade de quimioterapia ou radioterapia. Experimentos bem sucedidos já foram realizados em ratos [12]. Além disso o  $TiO_2$  é um material com um alto índice de refração ( $n \approx 2,2 - 2,5$ ) na região próximo de visível e no infravermelho, motivo pelo qual é utilizado na fabricação da maioria dos lasers

que operam nessa região do espectro [13, 14].

Suas propriedades tornam-se superiores se apresentar alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométricas, alta homogeneidade e fase com composição química estável [15].

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção dos pós. Filmes finos de  $TiO_2$  têm sido preparados por diferentes métodos, tais como sol-gel [16, 17], condensação à gás inerte [18], evaporação por plasma [19], pirolise spray ultrassônico [20], técnicas hidrotérmicas [21], deposição química a vapor [22] e processo aerosol [23].

## 2.1 Características estruturais do $TiO_2$

São três as formas cristalinas em que o dióxido de titânio pode ser encontrado. Na figura 2.1 apresentamos as células unitárias da fase rutilo e da fase anatase. Em ambas as estruturas cada átomo de Ti está ligado com seis átomos de oxigênio formando um octaedro com leves distorções de uma estrutura perfeita.

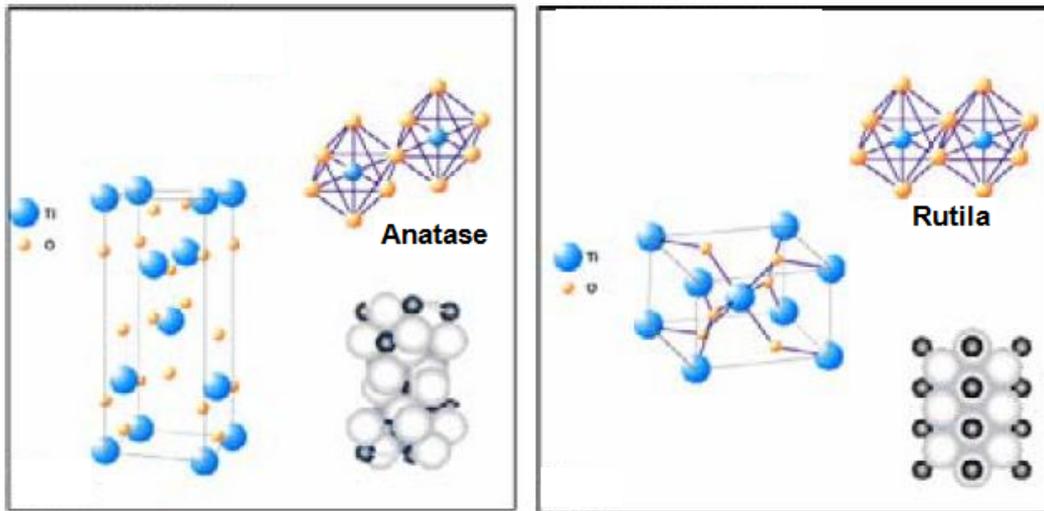


Figura 2.1: Estrutura cristalina da anatase e rutila

Observamos que os comprimentos das ligações na estrutura anatase e rutilo são similares, no entanto na fase anatase se observa uma maior distorção nos ângulos das ligações (numa estrutura sem distorções, os comprimentos das ligações  $Ti-O$  são iguais e os ângulos  $O-Ti-O$  são de  $90^\circ$ ). Portanto a fase anatase apresenta uma estrutura mais aberta o que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade. A rutila (tetragonal) [24], anatase (também tetragonal) [25] e brookita (ortorrômbica) [26]. A fase rutila termodinamicamente falando é a fase mais estável em altas temperaturas, enquanto que anatase e a brookita são obtidas a menores temperaturas que a rutila.

Na Figura 2.2 temos um padrão do DRX para o  $TiO_2$  fase anatase. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a fase mais estudada em aplicações de nanotecnologia. Juntamente com a fase rutilo, estas são as fases mais importantes do ponto de vista tecnológico e serão o foco neste trabalho. Vários trabalhos mostram que no entorno de  $800^\circ C$  o anatase sofre uma mudança

da fase formando a rutila, todavia isto ainda é muito polêmico e ainda não existe um parecer finalizado [27], parece que não forma uma rutila perfeita.

A temperatura de transição é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos no bulk e na superfície, tamanho de partículas e pressão.

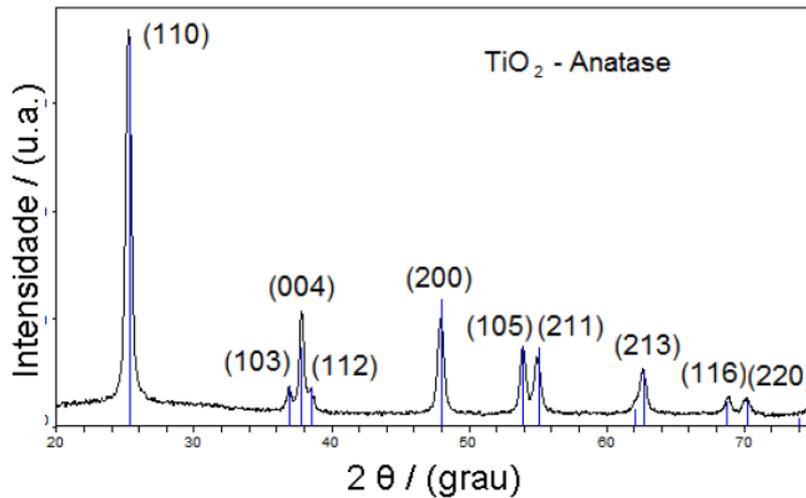


Figura 2.2: Padrão do DRX para o  $TiO_2$  fase anatase [28]

Formalmente, o  $TiO_2$  é constituído de íons de  $Ti^{4+}$  no centro de um octaedro formado por seis íons de  $O^{2-}$ . Os íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) e titânio ( $Ti^{4+}$ ) que constituem os cristais de anatase e rutila têm raios iônicos de 0,066 e 0,146 Å, respectivamente. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes.

As estruturas da rutila e da anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. De forma que a simetria local nos sítios de titânio é de  $D_{2h}$  para a rutila e  $D_{2d}$  para a anatase. Os cristais de rutila e anatase tem simetria tetragonal e são descritos pelos eixos cristalográficos a e c. A célula unitária da anatase contém quatro moléculas de  $TiO_2$ , enquanto na rutila

existem duas moléculas por célula unitária. Porém, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula da rutila, desta forma, a anatase é menos densa que a rutila. Na Tabela 2.1 são resumidos os dados cristalográficos de anatase e rutila

Tabela 2.1: Dados Cristalográficos da Anatase e Rutila

Estrutura Cristalina	Simetria	Grupo de espaço	Eixo $a, b$ ( $nm$ )	Eixo $c$ ( $nm$ )	Densidade ( $g/cm^3$ )
Rutila	tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	4.584	2.953	4.240
Anatase	tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	3.733	9.57	3.830

## 2.2 Propriedades Elétricas e Óticas

A grande maioria do conhecimento das propriedades elétricas do  $TiO_2$  foi obtida a partir dos dados experimentais de medidas elétricas em amostras monocristalinas de rutila. Este material geralmente exibe propriedades semicondutoras tipo  $n$  e pouco é conhecido sobre as propriedades do material tipo  $p$  [29]. As propriedades elétricas da fase anatase ainda são pouco conhecidas e existem muitas controvérsias na literatura [30]. A fase anatase tem atraído grande interesse dos pesquisadores pela vasta aplicação do material na forma nanoestruturada.

Uma das causas para que amostras de rutila sejam mais estudadas decorre do fato de que cristais de anatase com qualidade sejam mais raras de se encontrar na natureza e de sintetizar em laboratório. Além disso, as informações mais conclusivas sobre a condução eletrônica na rutila foram obtidas em amostras reduzidas por exibirem maior condutividade elétrica, o que gera maior perda

dielétrica [31].

A condução eletrônica neste tipo de amostra é bem explicada para temperaturas abaixo de  $3K$  em termos do mecanismo de *hopping* entre estados criados por defeitos doadores. Provavelmente, estados localizados formados por titânios intersticiais que introduzem um nível de energia em torno de  $5meV$  abaixo da banda de condução. Por outro lado, a condução acima de  $4K$  tem sido interpretada através de vários métodos envolvendo *small* e *large* polarons e condução em bandas de impurezas [32].

Desta forma, os dados das propriedades elétricas se limitam às informações sobre os elétrons no material e ainda existem vários valores para a mobilidade e massa efetiva dos portadores de carga para as diferentes faixas de temperatura, concentração de defeitos e fases cristalinas. Contudo, existe certo consenso de que o  $TiO_2$  é um semicondutor onde os elétrons dos orbitais  $3d$  são os responsáveis pela condução e apresentam baixa mobilidade (cerca de duas ordens menos), quando comparado com outros óxidos que possuem a mesma estrutura, tal como,  $SnO_2$ . Alguns trabalhos indicam que a mobilidade de elétrons na rutila é menor que na anatase, com valores em torno de  $1$  e  $10cm^2/Vs$  para a rutila e anatase, respectivamente [33].

Na Figura 2.3 apresentamos a estrutura eletrônica do  $TiO_2$ . Observamos que o topo da banda de valência é composto de orbitais  $2p$  de  $O$ , enquanto que o fundo da banda de condução é composto de orbitais  $3d$  do  $Ti$ . Observa-se também que os elétrons  $3d$  do  $Ti$  participam das ligações  $Ti - O$  contribuindo para os estados da banda de valência.

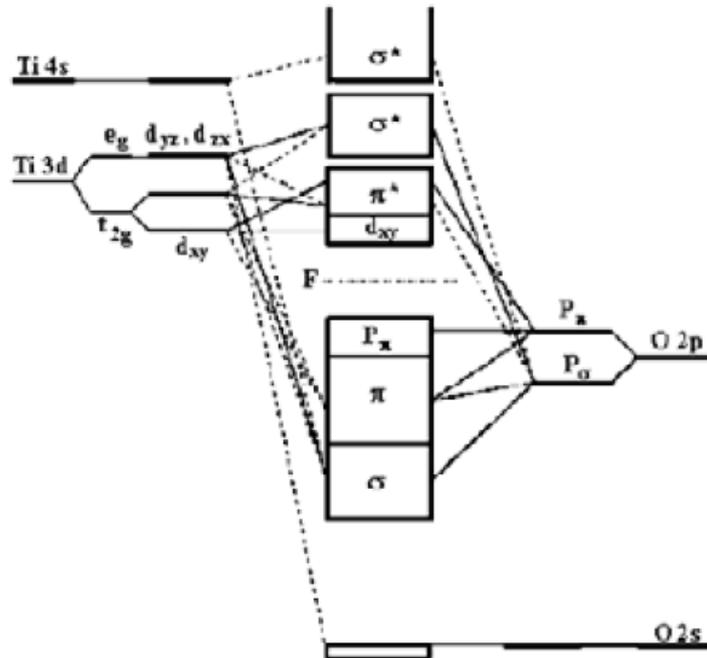


Figura 2.3: Estrutura Eletrônica do  $TiO_2$  [34]

Em decorrência da semelhança das duas estruturas, a banda de energia proibida fundamental do  $TiO_2$ , o gap, é semelhante em ambas fases e perto de  $3eV$  ( $3.2 - 3.3eV$  para anatase e entre  $3.0 - 3.1$  para rutila) [35, 36]. As excitações ópticas através do gap direto são proibidas pelas regras de seleção de dipolo [37]. Na rutila, há evidências de que o limiar de absorção é determinado por transições indiretas [35] (as quais são permitidas pelas regras de seleção). Em todo caso, cálculos teóricos mostram que ambos gaps (o direto e o indireto) tem a mesma largura dentro da precisão prevista [37].

No caso dos filmes finos, é sabido que a estrutura do material obtido depende dos parâmetros de deposição. A maioria das pesquisas apresentam os resultados obtidos, mas poucos grupos tentam ir além disso e explicar qual o mecanismo ou mecanismos que promovem o crescimento de uma determinada fase cristalina

e qual é a relação entre os parâmetros de deposição e esses mecanismos. Há evidências na literatura, no entanto, de que o motivo da formação de uma determinada fase ou mistura de fases no  $TiO_2$  pode ser a maior estabilidade de uma fase ou outra durante o crescimento [38].

A energia de formação da rutila e da anatase é de  $-212.6$  e  $-211.4 Kcal/mol$ , respectivamente [36]. Resultados experimentais na obtenção de filmes nanoestruturados pela técnica sol-gel também mostram que em partículas pequenas ( $14nm$ ) a estrutura cristalina predominante é a anatase ( $A$ ) enquanto que em partículas maiores a fase rutila ( $R$ ) tende a predominar [38].

Esses resultados foram interpretados a partir de princípios termodinâmicos levando em consideração a contribuição de energia superficial  $ES$ , na energia total de formação  $E$  da estrutura (a saber:  $E = SES + VEV$ , onde  $EV$  é a energia de formação por unidade de volume,  $S$  é a área e  $V$  é o volume da estrutura de formação). Atribui-se uma menor energia superficial de formação à fase anatase do que à fase rutila ( $ES(A) < ES(R)$ ), assim, devido à maior razão  $A/V$  para partículas pequenas, a contribuição de  $ES$  ao total da energia de formação seria maior, tornando a fase anatase mais estável do que a rutila.

Da mesma forma, as propriedades óticas do dióxido de titânio foram extensamente estudadas em amostras de rutila [39, 40, 41], mas recentemente T. Sekiya e colaboradores conseguiram produzir cristais de anatase relativamente puros via chemical vapor transport ( $CVT$ ) e realizaram medidas de absorção em cristais tratados em diferentes atmosferas [42].

Os cristais de anatase e rutila podem apresentar cores e tons diversos, desde

vermelho, amarelo, verde, azul e preto (Figura 2.4). A cor amarela e a cor vermelha estão associadas a impurezas de ferro e cromo, contaminantes frequentemente encontrados nos materiais naturais. Cristais verdes e azuis são obtidos pelo tratamento do material em atmosferas com caráter redutor (ultra-alto vácuo, argônio e hidrogênio).

Estes tratamentos geram materiais com alta deficiência em oxigênio e criam defeitos intrínsecos, tais como, titânio intersticial e vacância de oxigênio. A formação destes defeitos esta associada à produção de elétrons livres que introduzem uma banda de absorção larga na região do infravermelho, o que confere uma cor azulada ao material [43]. Aumentado o grau de redução é possível obter cristais completamente negros (ver Figura 2.4). O interessante é que o processo de mudança de cor é reversível, tanto nos cristais de anatase quanto na rutila, e cristais transparentes podem ser obtidos pela oxidação das amostras reduzidas [42].

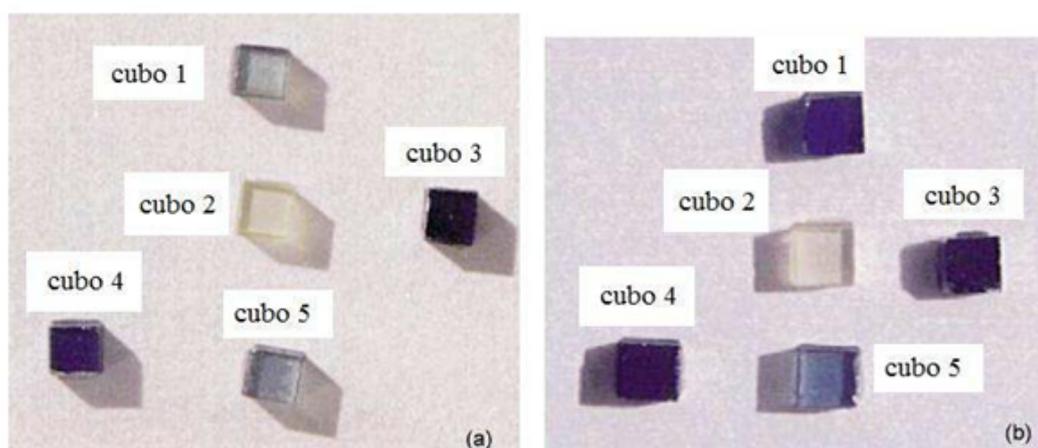


Figura 2.4: Cristais de rutila em diferentes estados de oxidação [44]

Outra propriedade ótica do dióxido de titânio que se destaca é o alto índice

de refração com valores de 2,53 ( $\parallel \mathbf{a}$ ) e 2,49 ( $\parallel \mathbf{c}$ ) para a anatase e 2,62 ( $\parallel \mathbf{a}$ ) e 2,90 ( $\parallel \mathbf{c}$ ) para rutila [45], para efeito de comparação o MgO, óxido muito utilizado como filme antirefletor em lentes, tem índice de refração de 1.72 [46]. Na literatura são encontrados trabalhos com valores para a constante dielétrica na anatase variando dentro de uma ampla faixa de 19 a 97 [47], na rutila encontra-se o valor de 86 [44].

## 2.3 Propriedades Vibracionais

As propriedades vibracionais do  $TiO_2$  "bulk" podem ser determinadas através da teoria de grupos. Na fase anatase, o  $TiO_2$  apresenta modos óticos distribuídos nas representações irredutíveis do grupo espacial  $I4_1/amd$  como  $1A_{1g} + B_{2g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$ . Para rutila cujo grupo espacial é  $P4_2/mnm$  existem quatro modos Raman ativos ( $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ ). Para broquita são 36 os modos Raman ativos ( $9A_{1g} + 9B_{1g} + 9b_{2g} + 9b_{3g}$ ). Para anatase os modos  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $E_g$  são Raman ativos e os modos  $A_{2u}$  e  $E_u$  são infravermelhos ativos. O modo  $B_{2u}$  é um modo silencioso sendo inativo em ambas as técnicas de espalhamento Raman e absorção infravermelho.

As assinaturas espectrais das fases anatase e rutila do  $TiO_2$  são distintas e o espectro Raman pode ser usado para identificá-las. Os espectros Raman do  $TiO_2$  policristalinos ("bulk") nas fases anatase e rutila são mostrados na Figura 2.5.

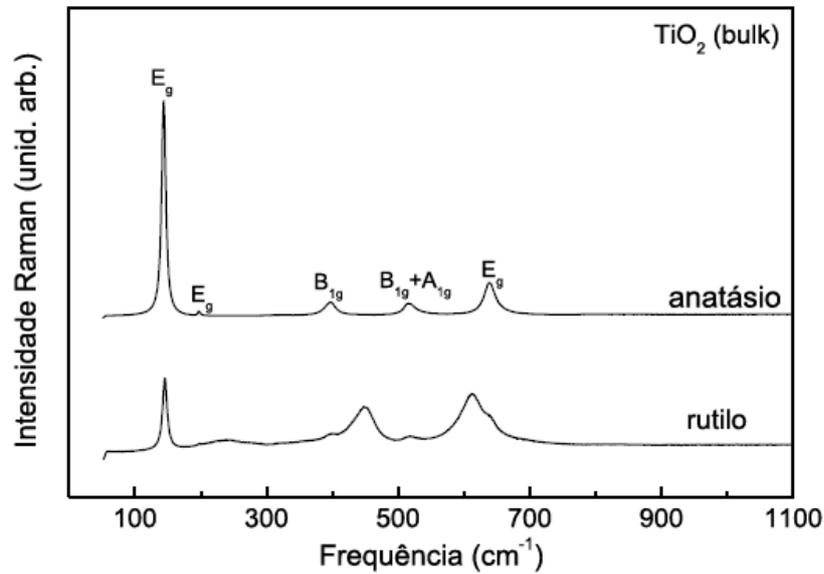


Figura 2.5: Espectros Raman do  $TiO_2$  "bulk" cristalizado nas formas anatase e rutila

## 2.4 Material Nanoestruturado

Materiais nanoestruturados estão atualmente no centro do desenvolvimento tecnológico. Com a redução do tamanho das partículas é possível alterar as propriedades macroscópicas do material de forma a aprimorar e criar novas aplicações.

Efeitos relacionados ao tamanho da partícula aparecem quando o tamanho característico das partículas é reduzido a um ponto que este seja comparável, por exemplo, ao comprimento de coerência e livre caminho médio dos elétrons e fônons no material. Para o  $TiO_2$  e em outros materiais esses efeitos ocorrem quando o tamanho médio das partículas é menor que  $10nm$  [36].

No âmbito dos processos que envolvem a absorção de luz, tal como na fotocatalise e em células fotovoltaicas, o tamanho de partículas é um parâmetro de extrema importância. Reduzindo o tamanho das partículas a área superficial

de um volume fixo de material aumenta enormemente, o que acarreta na melhoria dos processos de transferência de cargas pela superfície e na minimização da recombinação dos portadores de carga no *bulk*.

Além disso, parâmetros de suma importância para as características óticas, elétricas e magnéticas são alteradas. Por exemplo, a energia do *gap* cresce quando se reduz o tamanho das partículas, nanopartículas de  $TiO_2$  na forma anatase com tamanho médio de  $5 - 10nm$  têm a energia do *gap* aumentada em  $0,1 - 0,2eV$  [48].

Mesmo em partículas maiores que  $10nm$ , nos quais não ocorrerem efeitos de confinamento quântico, muitas mudanças são observadas em relação de um cristal infinito. Defeitos com função de onda estendida (defeitos rasos) que possuem níveis próximos de partículas e interagem com defeitos de superfície.

## 2.5 Dinâmica da Rede Cristalina

As propriedades físicas dos sólidos podem ser divididas entre aquelas que são determinadas pelos elétrons, como no magnetismo, a condutividade elétrica e outros, e aquelas devido ao movimento dos íons que formam a rede cristalina, como a expansão térmica, a temperatura, e em parte a supercondutividade.

### 2.5.1 Modos Normais de Vibração

O paradigma para descrição do movimento dos íons em uma rede cristalina é o oscilador harmônico.

A Figura 2.6 descreve a situação. Duas massas  $m_1$  e  $m_2$  estão acopladas por molas de constantes elásticas  $k_1, k$  e  $k_2$ . A mola de constante  $k$  representa a interação entre as duas massas.

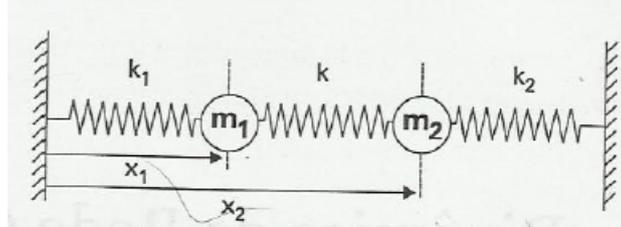


Figura 2.6: Massas  $m_1$  e  $m_2$  acopladas a molas com constantes elásticas  $k_1, k_2$  e  $k$ . Esta última representa uma interação entre as massas [49]

onde  $x_1$  e  $x_2$  são os deslocamentos das massas 1 e 2, respectivamente, e  $p_1$  e  $p_2$  seus momentos.

Logo o Hamiltoniano do sistema é dado pela Equação 2.1:

$$H = \frac{P_1^2}{2m_1} + \frac{P_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}(k + k_1)x_1^2 + \frac{1}{2}(k + k_2)x_2^2 - kx_1x_2 \quad (2.1)$$

A solução deste hamiltoniano fornece quatro raízes:

$$\omega_1 = \pm \sqrt{\frac{3k}{m}} \quad (2.2)$$

e

$$\omega_2 = \pm \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.3)$$

Substituindo  $\omega = \omega_1$  na equação de autovalores, obtemos o primeiro autovetor:

$$X^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} x_{20} \quad (2.4)$$

Repetindo o procedimento para  $\omega=\omega_2$  obtemos:

$$X^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} x_{20} \quad (2.5)$$

as duas massas oscilando com uma defasagem de  $180^\circ$  é o que representa a solução primeira com frequência  $\omega_1 = (3k/m)^{1/2}$ , enquanto que na segunda solução a defasagem é zero e a frequência  $\omega_2 = (k/m)^{1/2}$ . Estes são os chamados modos normais de oscilação do sistema. As frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são chamadas as autofrequências do sistema. Qualquer movimento das massas do sistema pode ser escrito como uma superposição dos modos normais. Quando o sistema se move em um desses modos ele se comporta como um oscilador simples. Para ver isto podemos substituir  $x_1 = x_2$ , onde  $x_1 = x_{10} \exp^{i\omega_1 t}$  no hamiltoniano:

$$H^{(1)} = \frac{p^2}{m} + m\omega_1^2 x_1^2 \quad (2.6)$$

ou da mesma forma:

$$H^{(2)} = \frac{p^2}{m} + m\omega_2^2 x_2^2 \quad (2.7)$$

que são hamiltonianos de osciladores simples.

Isto acontece da mesma forma para uma cadeia contendo N osciladores. E neste caso haverá N equações de movimento acoplado, e como consequência, N modos normais. A quantidade de modos normais varia com as dimensões do sistema, e novos modos surgem se existirem massas diferentes. Em todo o caso, o modo normal não exprime o movimento de uma massa individualizada, mais

sim o movimento coletivo do sistema.

## 2.5.2 Cadeia Linear Monoatômica: Modo Acústico

Consideremos agora o caso de uma cadeia linear com  $N$  átomos idênticos, ligados por molas de constantes  $k$  conforme mostrado na figura 2.7.

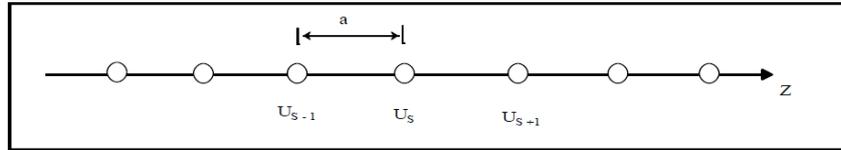


Figura 2.7: Cadeia Monoatômica Linear.

A distância entre os átomos é  $a$ . Um átomo na posição  $x_n$  está submetido a uma força de intensidade igual a:

$$F = m\ddot{x}_n = k(x_{n+1} - x_n) - k(x_n - x_{n-1}) = k(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1}) \quad (2.8)$$

Esta equação tem a forma da equação de uma onda que se propaga ao longo da direção  $x$  e tem como solução a Equação 2.9:

$$x_n = x_n^0 \exp^{i(qna - \omega t)} \quad (2.9)$$

Substituindo na equação de movimento, obtemos:

$$\omega^2 m = -k(\exp^{iqa} - 2 + \exp^{-iqa}) = 2k[1 - \cos(qa)] \quad (2.10)$$

Esta relação entre  $\omega$  e  $q$  é chamada relação de dispersão. Na Figura 2.8 temos o gráfico de  $\omega$  vs  $q$ . Pelo fato de  $\omega(k)$  ser uma função periódica, os únicos valores

de  $q$  fisicamente distinguíveis estão no intervalo entre  $\pm\Pi/a$ , ou seja, dentro da primeira zona de Brillouin.

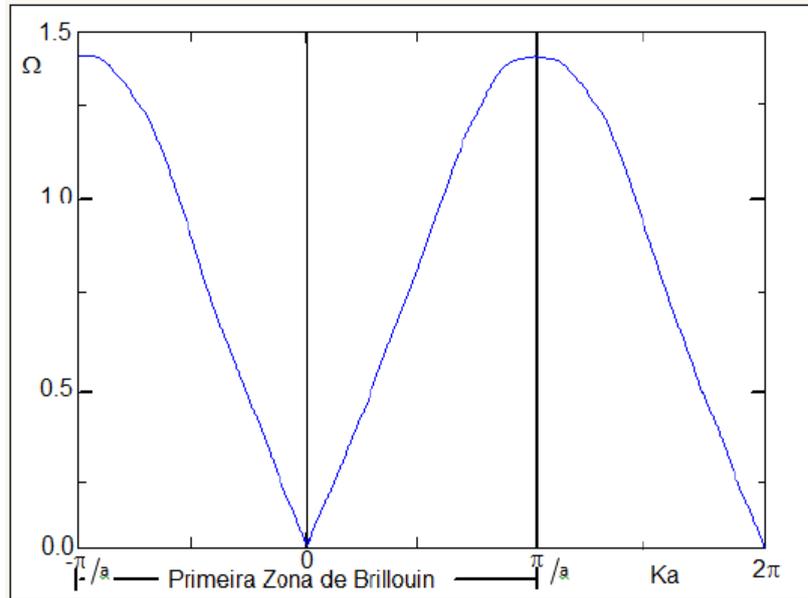


Figura 2.8: Gráfico de  $\omega$  vs.  $q$ . [49]

A velocidade de grupo da onda, definida como  $v_g = d\omega/dq$  neste caso será dado pela Equação 2.11:

$$v_g = a\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\omega}{q} \quad (2.11)$$

ou seja,

$$\omega = v_g q \quad (2.12)$$

Este resultado é também derivado da teoria da propagação de ondas acústicas em meios contínuos. Por este motivo, esse modo de vibração da rede para o qual  $\omega \propto q$  no limite de longos comprimentos de onda, é chamado de *modo acústico de vibração*.

### 2.5.3 Cadeia Linear Diatômica: Modo Ótico

Considere agora uma cadeia linear, porém com dois tipos de átomos, com massas  $m_1$  e  $m_2$ , mas com a mesma constante elástica  $K$ . Chamemos de  $u_n$  os deslocamentos dos átomos de massa  $m_1$  e  $v_n$  os dos átomos de massa  $m_2$ . Teremos então duas equações acopladas (Equações 2.13 e 2.14):

$$m_1 \ddot{u}_n = k(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (2.13)$$

e

$$m_2 \ddot{v}_n = k(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (2.14)$$

No limite de longos comprimentos de onda,  $qa \ll 1$ , as raízes dessa equação se tornam:

$$\omega^2 = \frac{1/2k}{m_1 + m_2} q^2 a^2 \quad (2.15)$$

e

$$\omega^2 = 2K \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (2.16)$$

No modo ótico os átomos vibram em sentidos opostos em relação ao centro de massa, até por que o seu centro de massa não se move. Entretanto, se os átomos possuem cargas opostas, como mostra a Figura 2.9, podemos excitar as vibrações com o campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética, logo este ramo é chamado de modo ótico. No modo acústico os átomos e o seu centro de massa se

movem no mesmo sentido, como uma partícula de uma onda acústica clássica, logo este ramo é chamado de ramo acústico [50].

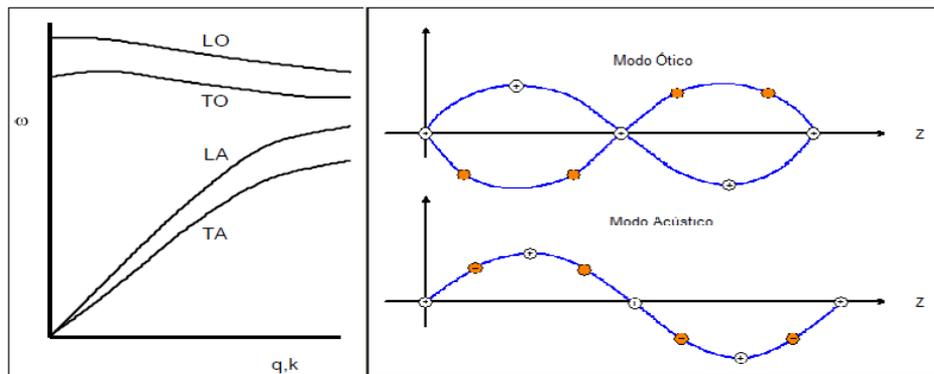


Figura 2.9: Modos acústicos e ótico em uma cadeia diatômica unidimensional.

Fica fácil ver que nos limites da primeira zona de Brillouin, isto é,  $q = \pm\Pi/a$ , teremos:

$$\omega^2 = \frac{2k}{m_1} \quad (2.17)$$

e

$$\omega^2 = \frac{2k}{m_1} \quad (2.18)$$

existe um hiato entre os ramos óticos e acústicos em que  $q = \pm\Pi/a$ . Também verifica-se que para o ramo ótico teremos a seguinte relação entre as amplitudes de movimento das duas massas:

$$\frac{u}{v} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (2.19)$$

## 2.5.4 O Potencial da Rede: Aproximação harmônica

Nos casos tratados nos itens anteriores, a interação entre os átomos da cadeia foi representada por uma mola de constante elástica  $K$ . Em um cristal real, os átomos estão ligados quimicamente entre si através de um ou mais mecanismos. Qualquer que seja o tipo de ligação química, podemos fazer uma aproximação para o potencial do tipo do oscilador harmônico. Por esta razão, essa aproximação é chamada de aproximação harmônica. Com esta aproximação podemos descrever propriedades importantes dos sólidos.

Vamos chamar de  $\mathbf{R}$  a posição de equilíbrio de um átomo na rede. Se o átomo se desloca de  $\mathbf{u}(\mathbf{R})$  em relação à sua posição de equilíbrio, sua coordenada se torna:

$$r(R) = R + u(R) \quad (2.20)$$

A energia potencial total do cristal é:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \Phi[r(R) - r(R')] = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \Phi[R - R' + u(R) - u(R')] \quad (2.21)$$

e a energia total do cristal:

$$H = \sum_R \frac{P^2}{2m} + U \quad (2.22)$$

A força que atua no átomo na posição de equilíbrio  $\mathbf{R}$ , na direção  $\mu$  será:

$$F_\mu(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_\mu(R)} = -\sum_{R',v} D_{\mu,v}(R - R')u_v(R') \quad (2.23)$$

A partir daí temos a forma mais geral para a equação de autovalores na Equação 2.24:

$$m\ddot{u}_\mu(R) + \sum_{R',v} D_{\mu,v}(R - R')u_v(R') = 0 \quad (2.24)$$

As raízes desta equação fornece todos os ramos óticos e acústicos do espectro de vibração de um cristal.

### 2.5.5 Fônons

De forma análoga à quantização das oscilações eletromagnéticas (fótons), as vibrações elásticas da rede podem ser quantizadas, dando origem aos fônons. Um fônon é um *quantum* de um modo de vibração. Se a frequência de oscilação de um modo normal for  $\omega(q)$ , a energia do fônon será  $\hbar\omega(q)$ . Sendo as energias de um oscilador harmônico (autovalores da equação de Schrodinger):

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.25)$$

Em um sólido temos não apenas 1 mas um número muito grande de osciladores harmônicos, cada um representado por um modo normal de oscilação. Um fônon é um quantum de energia desses modos. Se existirem  $n_q$  fônons com energia  $\hbar\omega(q)n_q$ , a energia total dos fônons será (Equação 2.26):

$$E = \sum_q \hbar\omega(q) \left( n_q + \frac{1}{2} \right) \quad (2.26)$$

Esta expressão será importante para o cálculo da contribuição de fônons ao

calor específico dos sólidos.

## 2.6 Função Dielétrica

A função dielétrica é a resposta do sistema a um campo elétrico externo, e é de fundamental importância no estudo dos modos eletromagnéticos acoplados, como polaritons de fônons, plasmons e éxcitons [51]. Em um meio com invariância translacional, a dependência na posição e no tempo da função dielétrica que é descrita conforme Equação 2.27 em termos do campo elétrico,  $\vec{E}(r, t)$  e do vetor deslocamento elétrico,  $\vec{D}(r, t)$ :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int \varepsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \vec{E}(\vec{r}', t') d^3 r' dt' \quad (2.27)$$

por invariância translacional queremos dizer que  $\varepsilon$  é função da diferença  $\vec{r} - \vec{r}'$  e não de  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  separadamente. A equação anteriormente escrita pode ser escrita de forma mais conveniente em termos da sua transformada de Fourier para o vetor de onda  $k$  e para frequência  $\omega$  como:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (2.28)$$

Assim,  $\varepsilon$  é, em geral, uma função inicial do vetor de onda  $k$  e da frequência  $\omega$ . Contudo, No entanto, o regime de polarização corresponde a um vetor de onda  $k$  muito pequeno. Essencialmente, esta é a causa do phonon e das excitações no cristal possuírem energias comparáveis.

Além disso, no caso de meios anisotrópicos onde os vectores  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  não são

necessariamente no mesmo sentido, notamos que  $\vec{E}(\omega)$  será um tensor (ou matriz) em vez de uma quantidade escalar. Em particular, para um material uniaxial, terá a forma:

$$\vec{\epsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix}$$

em termo do eixo principal. As funções  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  e  $\epsilon_{\parallel}(\omega)$  descrevem respectivamente, a resposta do dielétrico ao campo elétrico transversal e longitudinal uniaxial.

Para determinamos a função dielétrica para cristais iônicos usaremos a aproximação harmônica. A teoria quântica foi desenvolvido independentemente por Fano e Hopfield e produz um resultado idêntico.

Consideremos uma rede diatômica infinita e unidimensional em que se alternam massas  $m_1$  e  $m_2$ . O vetor de polarização  $\vec{P}$  envolve um termo proporcional ao deslocamento relativo  $\vec{u}$  e outro proporcional ao campo elétrico  $\vec{E}$ , isto na Equação 2.29:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\alpha \vec{u} + \chi \vec{E}), \quad (2.29)$$

onde  $\chi$  é a suscetibilidade eletrônica. Aqui  $\vec{E}$  é o campo elétrico macroscópico médio, com estes dados podemos encontrar o seu valor usando um campo médio local  $\vec{E}_{loc}$  sobre as células unitárias.

Por outro lado, a equação de movimento para o deslocamento  $\vec{u}$  fica:

$$(-\omega^2 - i\omega\Gamma)\vec{u} = -\omega_T^2\vec{u} + \beta\vec{E}_{loc} \quad (2.30)$$

onde  $\Gamma$  refere-se ao amortecimento e  $\omega_T$  é a frequência transversal ótica (TO) dos fônons (o polariton surge nesta frequência) e  $\omega_L$  a frequência longitudinal ótica (LO) que não se aclopa com a luz no interior do cristal. A relação entre  $\vec{E}$  e o campo local  $\vec{E}_{loc}$  é linear. E podemos escrever da seguinte forma:

$$(\omega^2 + i\omega\Gamma)\vec{u} = \omega_T^2\vec{u} - \gamma\vec{E} \quad (2.31)$$

Resolvendo as Equações 2.29 e 2.31 em  $\vec{P}$ , temos a Equação 2.32:

$$\vec{P} = \varepsilon_0[\alpha\gamma(\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)^{-1}\hat{u} + \chi\vec{E}] \quad (2.32)$$

onde  $\hat{u}$  é o vetor unitário na direção do vetor deslocamento  $\vec{u}$ .

Agora juntando a Equação 2.27 com a Equação 2.32 temos:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[ 1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right] \quad (2.33)$$

podemos escrever a equação 2.33 dá seguinte forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left( \frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right) \quad (2.34)$$

onde  $\omega_\infty = 1 + \chi$ , e:

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \alpha\gamma/\varepsilon_\infty \quad (2.35)$$

sendo  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica de alta frequência. Quando consideramos o fator de amortecimento igual a zero a Equação 2.33 simplifica-se para:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left( \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) \quad (2.36)$$

A Figura 2.10 mostra o comportamento de  $\varepsilon(\omega)$  em função da frequência reduzida ( $\omega/\omega_T$ ) para  $\varepsilon(0) = 4$  e  $\varepsilon_\infty = 1$ .

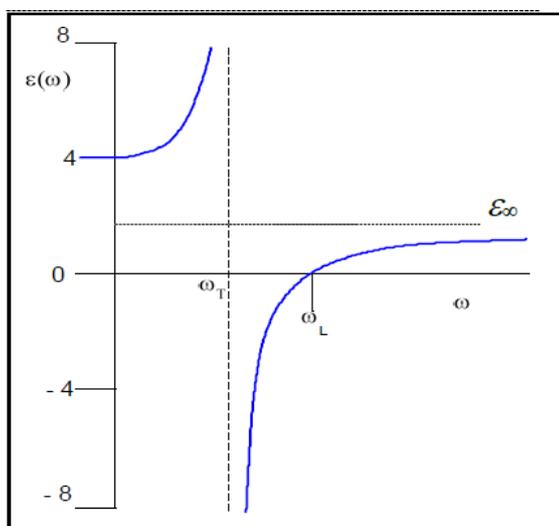


Figura 2.10: Gráfico de  $\varepsilon(\omega)$  para o cristal iônico com  $\Gamma=0$  (Sem amortecimento)

Para frequência nula o valor de  $\varepsilon(\omega)$  é:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty (\omega_L^2 / \omega_T^2) \quad (2.37)$$

esta é a relação de Lyddane-Sachs-Teller (SLT).

## 2.7 Teoria do Meio Efetivo

Quando estamos trabalhando com compósitos que possuem mais de um tipo de substância, não é interessante considerar a interação da radiação com cada partícula individualmente. Podemos aplicar a teoria do meio efetivo nos casos em que o tamanho das partículas é bem menor que o comprimento de onda, dessa forma podemos tratar a mistura como sendo apenas um meio. Existem muitas teorias deste tipo, que se mostram eficientes em condições distintas. Todavia, as duas teorias mais utilizadas são a teoria de Maxwell-Garnett e de Bruggeman, que podem ser aplicadas em diversas situações.

A teoria do meio efetivo de Maxwell-Garnett descreve as propriedades óticas de matérias compostas, quando se tem uma baixa quantidade de partículas esféricas distribuídas uniformemente numa matriz dielétrica e não considerando a interação entre as partículas. Também leva em conta outras formas de partículas, não apenas esféricas. Já a teoria de Bruggeman é mais adequada para concentrações maiores, e considera cada tipo de partícula da mesma maneira. Cada partícula sente um campo médio ao seu redor [52].

Neste trabalho utilizaremos as duas teorias com o intuito de aplicá-las aos resultados experimentais.

### 2.7.1 Campo de Despolarização de uma Partícula no Vácuo

Antes de iniciarmos nas teorias de Maxwell-Garnett e Bruggeman, consideremos os campos dentro de uma partícula na presença de um campo externo.

Começamos com a análise da partícula no vácuo [52]. O campo externo  $E_2$  induz uma polarização  $\mathbf{P}$  na partícula, provocando cargas superficiais na mesma. Essas cargas induzem um campo de despolarização  $\mathbf{E}_d$  (vide Figura 2.11).

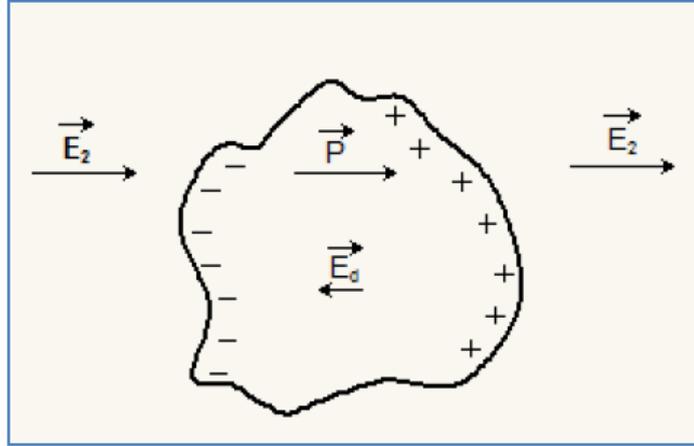


Figura 2.11: Partícula na presença de um campo elétrico  $\mathbf{E}_2$

O campo total dentro da partícula é dado através da Equação 2.38:

$$\vec{E} = \vec{E}_2 + \vec{E}_d \quad (2.38)$$

Para partículas elipsoidais com eixos principais  $x$ ,  $y$  e  $z$ ,  $\mathbf{E}_d$  e  $\mathbf{P}$  são uniformes dentro dela. Podemos então definir fatores de despolarização  $N_x$ ,  $N_y$  e  $N_z$  relacionando o campo da despolarização com a polarização:

$$E_{dx} = -\frac{N_x P_x}{\epsilon_0} \quad (2.39)$$

$$E_{dy} = -\frac{N_y P_y}{\epsilon_0} \quad (2.40)$$

$$E_{dz} = -\frac{N_z P_z}{\varepsilon_0} \quad (2.41)$$

Os valores dos fatores de polarização dependem das razões entre as dimensões da partícula ao longo dos eixos principais, mas no caso de partículas alipsoidais, sempre temos:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.42)$$

### 2.7.2 Fator de Despolarização numa Partícula Esférica no Vácuo

Tomemos por base um campo elétrico induzido  $\mathbf{E}_d$  que é calculado devido à decomposição de uma esfera, que é polarizada pelo vetor  $\mathbf{P}$ . Calculamos  $\mathbf{E}_d$  no centro da esfera.

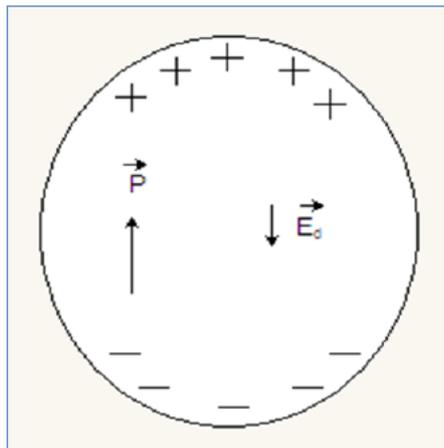


Figura 2.12: Partícula Esférica

Calculando  $\mathbf{E}_d$ , explicitamente teremos:

$$\mathbf{E}_d = -\mathbf{P}/3\epsilon_0 \quad (2.43)$$

Para qualquer direção dos campos. Este resultado dá:

$$N_x = N_y = N_z = 1/3 \quad (2.44)$$

De acordo com a equação 2.43. O campo  $\mathbf{E}_1$  dentro da partícula é descrito pela expressão:

$$E_1 = E_2 - P/3\epsilon_0 \quad (2.45)$$

Daí podemos escrever:

$$E_1 = \frac{3}{2 + \epsilon} E_2 \quad (2.46)$$

### 2.7.3 Partículas Esféricas Dentro do Meio Efetivo

A Equação 2.46 serve para descrever o campo dentro de uma partícula esférica no vácuo. Agora consideremos as mudanças necessários para descrever o campo dentro de uma partícula em um meio dielétrico com constante dielétrica  $\epsilon_2$  esboçado na Figura 2.13.

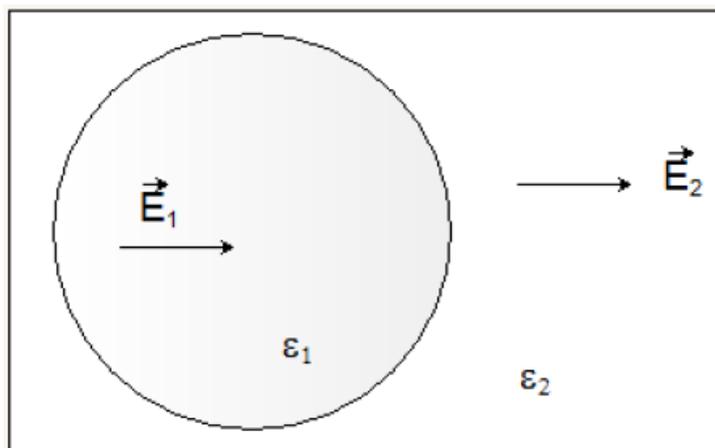


Figura 2.13: Partícula Esférica Imersa num Meio de Constante Dielétrica  $\epsilon_2$

O campo interno  $\mathbf{E}_1$  depende das condições de contorno, que podemos resolver em componentes paralelos ( $\parallel$ ) e perpendiculares ( $\perp$ ) à superfície:

$$E_{\parallel,1} = E_{\parallel,2} \quad (2.47)$$

para a componente paralela. E

$$\epsilon_1 E_{\perp,1} = \epsilon_2 E_{\perp,2} \quad (2.48)$$

para a componente perpendicular.

Estas equações mostram que o campo  $\mathbf{E}_1$  não depende explicitamente nos valores de  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  mas somente na razão  $\epsilon_1/\epsilon_2$ . A Equação 2.47 agora pode ser reescrita:

$$E_1 = \frac{3\epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} E_2 \quad (2.49)$$

Esta relação entre os dois campos pode ser usada em ambas as teorias, de Maxwell-Garnett e de Bruggeman, na análise de partículas esféricas em meios

misturados.

### 2.7.4 Teorema de Maxwell-Garnett

A teoria do meio efetivo de Maxwell-Garnett é usada para descrever as propriedades óticas de compósitos constituídos de pouca concentração de partículas esféricas distribuídas numa matriz dielétrica. Esta teoria despreza as interações entre as partículas [53].

Consideremos partículas esféricas pequenas, como concentração baixa  $p$ , imersas aleatoriamente numa matriz dielétrica como mostra a Figura 2.14, Supondo um campo elétrico uniforme  $E_2$  na matriz dielétrica, o campo  $E_1$  dentro das esferas é dado pela equação 2.49.

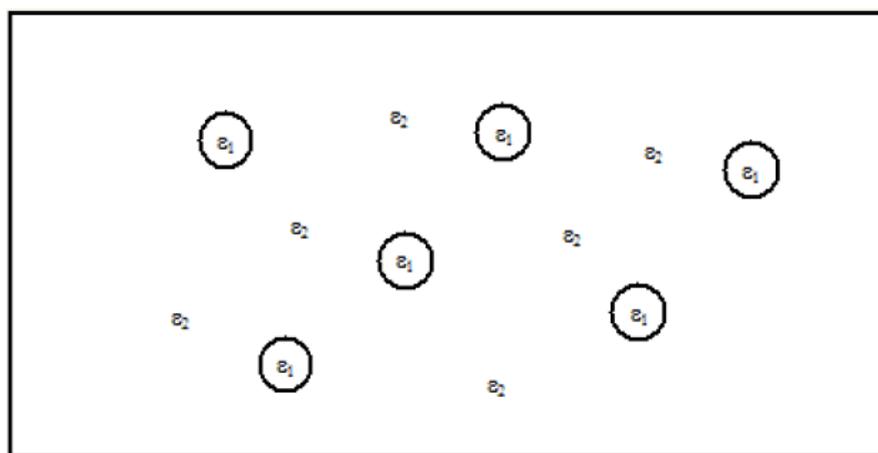


Figura 2.14: Sistema de partículas esféricas  $\epsilon_1$  no meio com constante dielétrica  $\epsilon_2$

A constante dielétrica efetiva  $\epsilon_e$  pode ser representada pela razão entre o campo de deslocamento  $\langle D \rangle$  e o campo elétrico médio  $\langle E \rangle$  dentro do composto.

Logo teremos:

$$\varepsilon_e = \frac{\langle D \rangle}{\varepsilon_0 \langle E \rangle} = \frac{p\varepsilon_0\varepsilon_1 \langle E_1 \rangle + (1-p)\varepsilon_0\varepsilon_2 \langle E_2 \rangle}{\varepsilon_0[p \langle E_1 \rangle + (1-p) \langle E_2 \rangle]} \quad (2.50)$$

Substituindo  $E_1$  da equação 2.49, obtemos a expressão para a teoria de Maxwell-Garnett:

$$\varepsilon_e = \frac{\varepsilon_1(1+2p) + 2\varepsilon_2(1-p)}{\varepsilon_1(1-p) + \varepsilon_2(2+p)} \varepsilon_2 \quad (2.51)$$

ou

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_2}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_2} = p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (2.52)$$

Esta teoria aplica-se a uma baixa concentração de partículas tipo 1 dentro de uma matriz tipo 2.

### 2.7.5 Teoria de Bruggeman

A teoria de Bruggeman faz uma nova abordagem dos cálculos de um composto de dois componentes semelhantes, abordagem esse que recebeu o nome de teoria do meio efetivo ou teoria de Bruggeman. Na Figura 2.15 temos um esquema da microestrutura da teoria de Bruggeman:

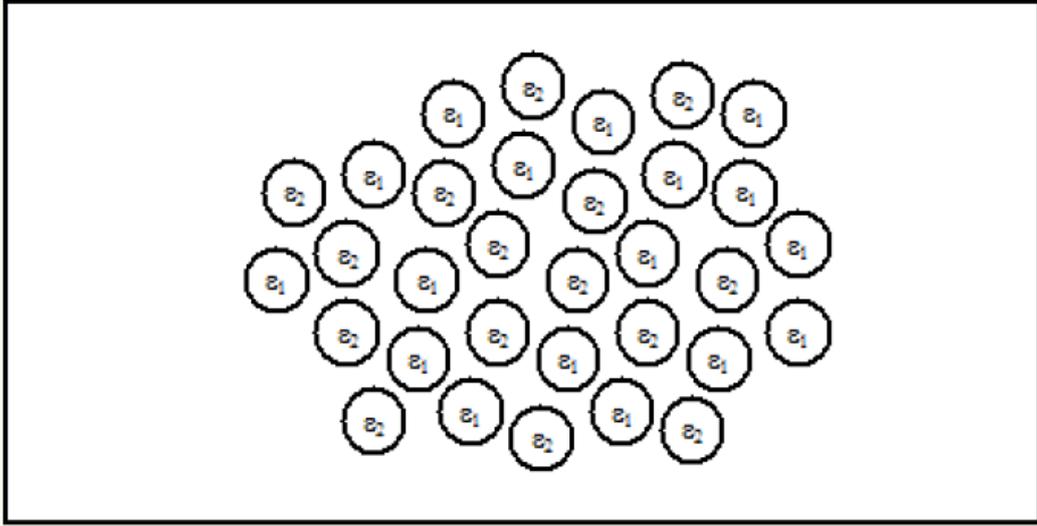


Figura 2.15: Esquema simétrico da microestrutura da teoria de Bruggeman, onde temos dois componente misturados

A teoria de Bruggeman considera cada partícula como sendo inserido dentro de um meio uniforme, com campo efetivo  $E_0$  que inclui o efeito das outras partículas. Assim os campos dentro dos dois tipos de partículas são:

$$E_1 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} E_0 \quad (2.53)$$

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} E_0 \quad (2.54)$$

Todavia, o campo efetivo  $E_0$  é simplesmente o campo dentro do composto. Assim, se a proporção da componente 1 for  $p$ , e do componente 2 for  $(1 - p)$ , temos:

$$pE_1 + (1 - p)E_2 = E_0 \quad (2.55)$$

Substituindo os valores de  $E_1$  e  $E_2$  na equação a 2.55, temos:

$$p \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + (1 - p) \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} = 1 \quad (2.56)$$

Reorganizando a Equação 2.56:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + (1 - p) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} = 0 \quad (2.57)$$

A Equação 2.57 representa uma resposta simétrica entre os dois tipos de partículas. Para mais que dois tipos, é necessário estender a soma na esquerda da equação para todos os tipos. Observamos que as partículas esféricas estão ocupando todo o espaço nesta teoria.

### 2.7.6 Ressonância na Função Dielétrica

Analisamos agora a condição de ressonância em meios efetivos. Consideramos o caso da partículas, de função dielétrica  $\varepsilon_1$ , diluídas em um meio dielétrico de função dielétrica  $\varepsilon_2$ , obedecendo as condições necessárias para utilizar o modelo de Maxwell-Garnett. Assim podemos aplicar a equação 2.52 [54]. Nas frequências das ressonâncias,  $\varepsilon_e$  se torna infinita (ignorando o amortecimento). Então teríamos:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} = 1 \quad (2.58)$$

ou então:

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_2 \frac{(2+p)}{1-p} = 0 \quad (2.59)$$

No limite de  $p$  tendendo a zero temos:

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_2 \quad (2.60)$$

A ressonância neste tipo de condição recebe o nome de modo de Fröhlich que é também considerado como tipo de modo de superfície. Para compreender melhor Figura 2.16 mostra claramente a frequência  $\omega_f$  do modo de Fröhlich na região dos fônons óticos das partículas dentro de um meio com função dielétrica constante e positiva.

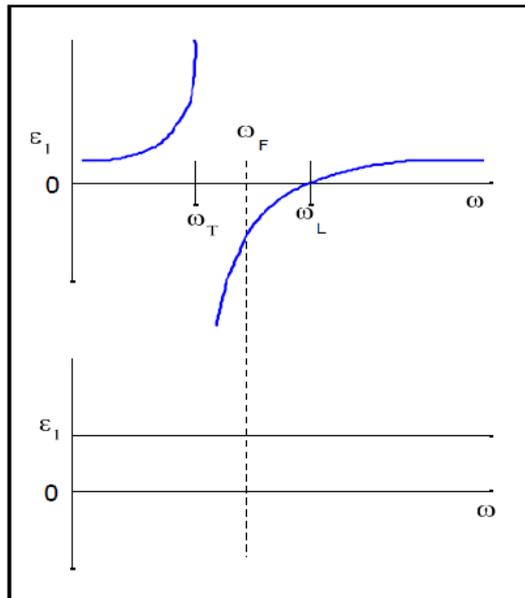


Figura 2.16: Modo de Fröhlich localizado entre  $\omega_T$  e  $\omega_L$

Analisando a Figura 2.16, podemos ver que no intervalo entre  $\omega_T$  e  $\omega_L$  temos uma ressonância do tipo Fröhlich.

Para o caso de nanopartículas com dimensões de poucas constantes de rede, efeitos microscópicos como confinamento de fônons também podem afetar a resposta dielétrica [55]

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo iremos descrever a técnica utilizada no processo de preparação, caracterização estrutural e as medidas espectroscópicas feitas nas amostras. Estudamos nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). As nanopartículas foram preparadas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMOp) da UERN, utilizando o procedimento RCI (reação por coordenação iônica). A caracterização estrutural foi feita no LAMOp e as medidas espectroscópicas foram feitas nos laboratórios do Departamento de Física da UFC, enquanto que as medidas de MEV, BET e Análises Térmicas foram realizadas no Departamento de Química da UFRN.

### 3.1 Preparações das Amostras de Nanopartículas

Foram preparada amostras utilizando o procedimento experimental RCI (Reação por Coordenação Iônica), porém o objetivo central da preparação das

amostras era obter dióxido de titânio, fato obtido com sucesso.

### 3.1.1 Preparação da solução de quitosana

Inicialmente preparamos uma solução de quitosana [56]. A quitosana é facilmente encontrada na natureza, fator que faz com que ela possua baixo custo comercial. A quitosana é produzida industrialmente através da desacetilação da quitina que é proveniente da casca de crustáceos como camarão, caranguejo e lagosta, entre outros.

A quitosana é obtida pelo processo de hidrólise básica, onde a quitina é desacetilada, ganhando assim a cadeia estrutural mostrado na Figura 3.1.

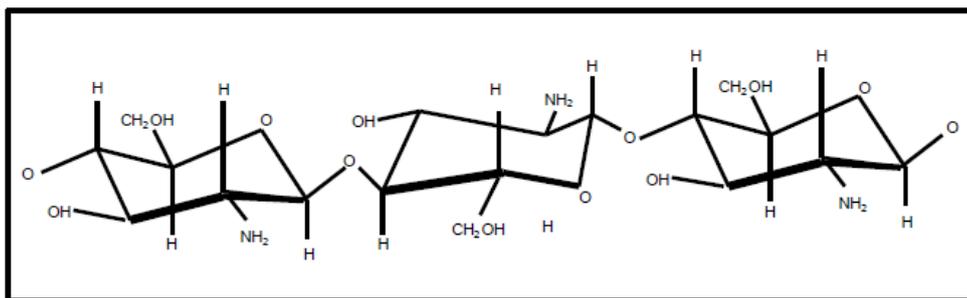


Figura 3.1: Cadeia Estrutural da Quitosana

A solução de quitosana foi preparada numa solução aquosa de ácido cítrico a 5% acrescentando-se 2% de quitosana, sendo agitada por 24hs, após esse período a solução foi filtrada para retirada de resíduos indesejados.

### 3.1.2 Método RCI (Reação por Coordenação Iônica)

A reação por coordenação iônica (RCI) é um método que consiste na utilização de uma solução polimérica. Em nosso caso, utilizamos a solução de quitosana [57].

No caso da preparação de dióxido de titânio, pegamos  $5mL$  de Tetrabutóxido de Titânio ( $Ti(OC_4H_9)_4$ ) à 95% de pureza com  $7,0mL$  de Ácido Clorídrico em agitação por 5 minutos até ficar uma solução bem homogênea. Após este período retiramos  $3mL$  da mistura de Tetrabutóxido de Titânio/Ácido Clorídrico e em agitação à adicionamos à  $15mL$  de quitosana. Após verificar que a mistura esta totalmente homogênea foi adicionado  $5mL$  de glutardialdeído. Em seguida, colocamos a solução para descansar em temperatura ambiente por 24 horas. Durante este período ela ficou gelificando.

Após 24 horas de descanso no béquer, pegamos a solução gelificada e extraímos a água e as substâncias residuais, oriundas do glutardialdeído e da quitosana. Logo depois, com uma espátula golpeamos o gel até ficar em pedaços bem pequenos. Depois colocamos o gel em pedaços para queimar a uma temperatura de aproximadamente de  $100^\circ C$  por um tempo aproximado de 4 horas na placa aquecedora.

Este processo foi realizado para retirar a maior parte da matéria orgânica presente na amostra. Em seguida deslocamos a amostra para forno tubular (Figura 3.2) a uma temperatura de  $450^\circ C$ . Utilizamos este procedimento para eliminarmos qualquer tipo de impureza que porventura ainda estivesse presente na amostra, durante este procedimento ocorrem também a iniciação do processo de oxidação da substância.



Figura 3.2: Forno Tubular

O procedimento experimental é esboçado na Figura 3.3.

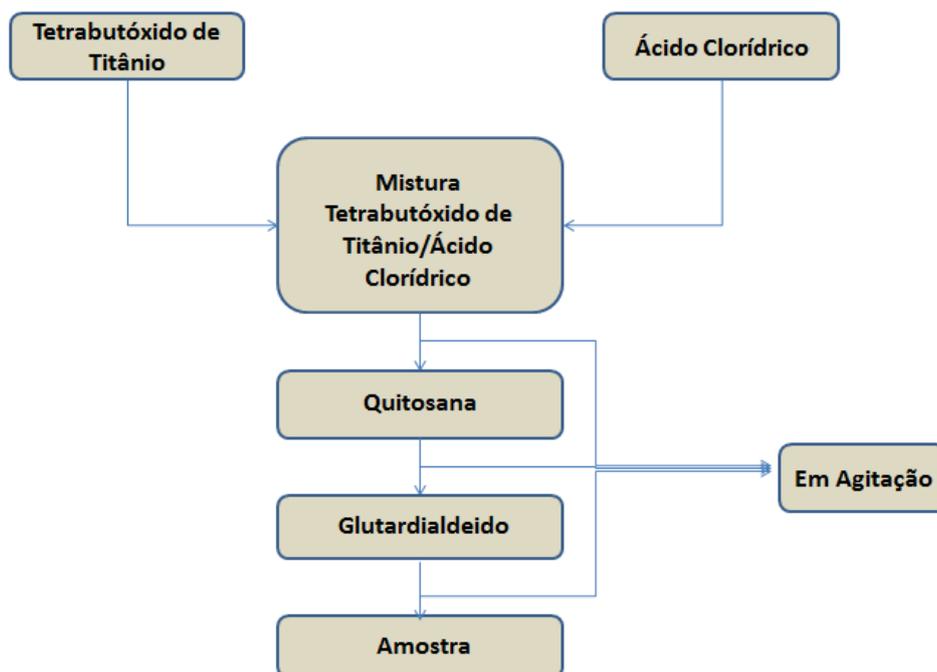


Figura 3.3: Esboço de como funciona o processo experimental do RCI

### 3.1.3 Prensagem das Amostras

Na preparação da amostra para medidas de refletividade, área superficial (BET) e medidas Raman, o pó foi prensado em prensa hidráulica uniaxial, com uma prensagem de 8 toneladas por 5 minutos para a retirada parcial do ar. Após o tempo de prensagem obtivemos a pastilha.

A pastilha obtida apresenta o formato de discos com aproximadamente 1,35cm de diâmetro e espessura de 0,058cm. Em seguida foram realizados os estudos de refletividade. A medida foi feita em reflexão especular.

Na Figura 3.4 temos um esboço da prensa utilizada para a obtenção das pastilhas.

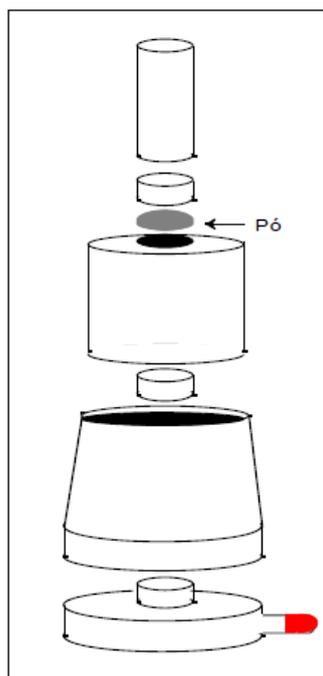


Figura 3.4: Esquema da prensa utilizada

## 3.2 Análise térmica

A técnica de análise térmica é utilizada para verificar o comportamento térmico que as amostras sofrem ao longo do seu aquecimento e verificar a estimativa da temperatura de cristalização. Os materiais analisados são aqueles obtidos após a pirolise (*"puff"*) com o intuito de estimar as temperaturas de eliminação de material orgânico e mudanças de fases [59].

A análise termogravimétrica baseia-se no monitoramento da perda de massa, na qual as mudanças de peso são registradas como função da temperatura. De modo ideal, se ocorrem perdas sucessivas com o aumento da temperatura, a curva termogravimétrica mostra uma etapa de peso constante (patamar) e uma brusca perda de peso, isto ocorre para cada etapa de decomposição. Nos casos reais, a velocidade de reação é uma função da temperatura, neste caso as perdas de massa ocorrem ao longo de um intervalo térmico.

Assim, dependendo da natureza da sequência de reações, como por exemplo, uma série de decomposições, utiliza-se a análise térmica diferencial como instrumento de apoio na interpretação da curva [60].

De acordo com o autor, a análise térmica diferencial é uma técnica termoanalítica onde a variação de temperatura entre amostra e um material de referência é monitorado. A temperatura do sistema, célula de ensaio, varia a taxa constante no aquecimento ou resfriamento. O material de referência deve a priori ser termicamente inerte.

Qualquer variação química ou física que conduza a uma variação na capa-

cidade calorífica da amostra é registrada como função de temperatura diferencial, diferença de temperatura entre amostra e referência. Como por exemplos fenômenos físicos com características endotérmicas tem a transição cristalina, a fusão, a vaporização e a absorção, e com características exotérmicas temos a adsorção. Os fenômenos químicos de natureza endotérmica são a desidratação, redução em atmosfera gasosa e reações no estado sólido, aqueles de caráter exotérmico são adsorção química, degradação oxidativa, oxidação em atmosfera gasosa, reações de óxido redução e reações no estado sólido.

### 3.3 Área Superficial BET

O método de adsorção gasosa é uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás ( $V_m$ ) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido [58].

Conhecendo-se a área  $S$  ocupada por moléculas do gás adsorvente, a área superficial ( $S_w$ ) do material estudado pode ser determinada pela Equação 3.1.

$$S_w = \frac{V_m S N}{M} \quad (3.1)$$

onde  $N$  é o número de Avogrado e  $M$  o volume molecular do gás.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido ( $V_m$ ) em função da pressão relativa, como descrito pela Equação 3.2 que é aplicado para o caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume ( $v$ ) adsorvido a uma temperatura ( $T$ ) depende somente da pressão de equilíbrio ( $P$ ), de tal forma:

$$V = f(P/P_0)T \quad (3.2)$$

Sendo  $P_0$  a pressão de saturação do gás.

Dentre os vários modelos descritos na literatura o de maior destaque é o tratamento considerado de Braunauer, Emmet e Teller (BET) para determinação da área superficial específica a partir de isotermas de adsorção.

Segundo o modelo BET a equação 3.2 pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0} \quad (3.3)$$

onde  $V$  é o volume da gás adsorvido à pressão  $P$ ,  $P_0$  é a pressão de saturação do gás adsorvido e  $C$  é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (3.4)$$

onde  $E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida,  $E_2$  é o calor de liquefação do gás adsorvente,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura em Kelvin.

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na su-

perfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isto torna a equação 3.2 válida somente para o intervalo de pressões relativas ( $P/P_0$ ) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a variação linear de  $P/[V(P_0/P)]$  em função de  $(P/P_0)$  permite determinar os valores de  $V_m$  e  $C$  a partir dos coeficientes angular ( $b$ ) e linear ( $a$ ) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (3.5)$$

e

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (3.6)$$

A área específica  $S_{BET}$  é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em  $V_m$ . Assim sendo, tomando-se o valor de  $V_m$  nas condições normais de temperatura ( $273K$ ) e pressão ( $760mmHg$ ) e considerando a adsorção do nitrogênio a  $77K$ , tem-se:

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,35.V_m \quad (3.7)$$

Para pressões relativas entre 0,05 e 0,35 a equação de  $BET$  descreve satisfatoriamente os cinco tipos de isotermas representadas na Figura 3.5. no entanto é importante ressaltar que a determinação da área específica a partir desse modelo

é válida somente para as isotermas do tipo *II* e *IV*.

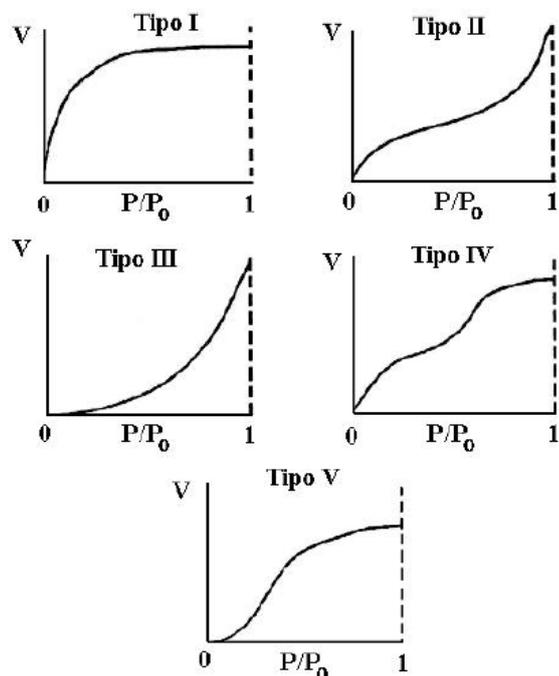


Figura 3.5: Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDT;  $V$  é o volume de gás adsorvido,  $P_0$  é a pressão de saturação e  $P/P_0$  é a pressão relativa.

O valor de  $S_{BET}$  não representa a área superficial real dos sólidos que apresentam isotermas do tipos *I*, *III* e *V*. Isotermas do tipo *I* caracterizam sólidos microporosos, com dimensões próximas a do gás adsorvente e as isotermas do tipo *III* e *IV* são características de sistemas com calor de adsorção quase nulo, envolvendo pequenos volumes de gás, sendo frequentemente observadas em corpos sinterizados com área inferior a  $5m^2/g$ .

### 3.4 Difração de Raio X

Provavelmente a técnica mais usada para caracterização de materiais cerâmicos seja a difração de raios  $X$ . Isto pode ser atribuído a grande quantidade de informações que se pode obter desta técnica. Uma dessas informações seria o tipo de fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo assim avaliar se o material apresenta a estrutura desejada e se contém também fases deletérias [61].

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios-X) pelos materiais, em particular os catalisadores, podem informar sobre as estruturas superficiais ou do "bulk" e do tamanho de partículas [62].

Os raios-X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos. Logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons, resultando numa emissão contínua de raios-X. neste processo, cada elétron que colide com um átomo do alvo é desacelerado e um fóton de energia na região dos raios-X é produzido [63]. Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro [64].

A linha  $K\alpha$  do cobre de energia  $8,04eV$  e comprimento de onda  $0,15418nm$  é constantemente usado para produção de raios-X. Tal fenômeno ocorre pela criação de um "buraco" na camada  $K$  que ao ser preenchido por um elétron da camada  $L$ , emitem um quanta de raio-X. A radiação  $K\alpha$  é emitida quando este buraco é

preenchido por um elétron da camada  $M$ .

O processo de difração de raios-X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina [63]. Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um sólido cristalino, num determinado ângulo  $\theta$ , uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais.

As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal é dada pela lei de Bragg (Equação 3.8):

$$n.\lambda = 2D.\text{sen}\theta \quad (3.8)$$

em que:

$n$  = número inteiro;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente;

$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406\text{nm}$

$D$ =diâmetro médio dos cristalitos ( $\text{\AA}$ );

$\theta$ = ângulo de incidência de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento  $D$  [65].

A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde outra fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada, como está representada na Figura 3.6. Para que ocorra a difração de raios-X, o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da ordem de radiação incidente e os centros espalhadores devem estar distribuídos em um caminho regular [64].

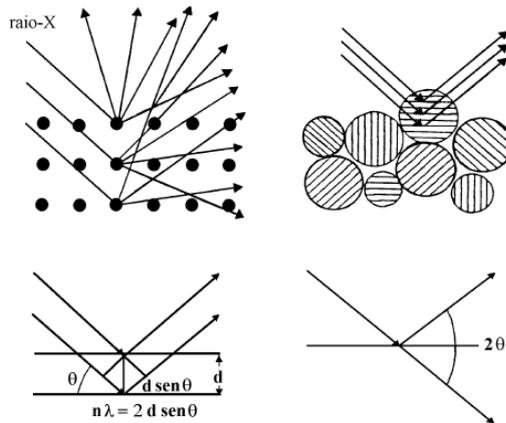


Figura 3.6: Fenômenos envolvidos na difração de raios-X: espalhamento dos raios-X pelos átomos de um cristal; espalhamento de raios-X por cristalinos: (Método do Pó); condições para que ocorra interferência construtiva entre feixes espalhados e representação do ângulo  $2\theta$  [62]

A medida mais simples de difração de raios X é feita de modo  $\theta - 2\theta$  (teta-2teta). Nesta configuração, os movimentos do detector são acoplados aos movimentos da amostra, enquanto o primeiro gira em um ângulo de  $2\theta$  a amostra gira  $\theta$ . Este modo é útil para materiais de orientação aleatória, pois todos os planos de difração da amostra deveriam ser observados. Isto permite a identificação de padrões de difração de raios-X de vários materiais policristalinos [61]

O tamanho das partículas foi obtido através da Equação de Debye-Scherrer:

$$g = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.9)$$

onde:  $g$  = tamanho médio das partículas

$\lambda$  = o comprimento de onda da radiação de linha  $K\alpha$  do Cu

$\beta$  = a largura do pico mais intenso

$\theta$  = o ângulo de radiação

### 3.5 Espectroscopia Raman

Um das mais importantes aplicações da espectroscopia Raman na caracterização de catalisadores está na identificação de grupos químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. Além disso, pode ser usada no estudo de espécies adsorvidas (moléculas sonda) e sua interação com sítios de adsorção (ácidos ou básicos) [68]. O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial destes grupos são, em princípio, responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores [68, 69].

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no Infravermelho, informa sobre os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula. A regra de seleção, para a observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas. Deste modo, alguns modos (vibracionais ou rotacionais) podem ser apenas detectados por Raman (Raman ativo) e outros somente por Infravermelho (infravermelho ativo). Sendo assim, as técnicas em diversos casos tornam-se complementares.

As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no Infravermelho ou através do espalhamento de fótons, como na espectroscopia Raman. Este espalhamento é inelástico devido à perda de energia do fóton com a excitação de modos vibracionais na amostra. A seguir será apresentado um resumo do processo físico envolvido.

Os fótons com frequência  $\nu$  de uma radiação eletromagnética, podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia  $E_0 = h.\nu$  correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, este processo é um espalhamento elástico, chamado de Efeito Rayleigh. Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originando uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo este fenômeno chamado de Efeito Raman.

## 3.6 Espectroscopia

### 3.6.1 Histórico

A origem da espectroscopia no infravermelho data do início do século dezanove com o trabalho pioneiro do músico e astrônomo alemão Frederick William Herschel. A astronomia, de início um passatempo, passou a motivá-lo à realização de estudos sérios que consistiam essencialmente no mapeamento dos corpos celestes. Destes estudos resultaram a descoberta de várias estrelas e nebulosas. No entanto, sua grande descoberta no campo da astronomia foi o planeta Urano em 1781. O interesse pela astronomia despertou a curiosidade de Herschel com relação às propriedades físicas da radiação eletromagnética na região do visível, acreditando que a compreensão destas propriedades poderia ajudá-lo em seus

estudos a respeito dos corpos celestes.

Em 1800, durante a execução de um experimento que consistia na utilização de um prisma para separação das faixas espectrais associadas à região do visível, Herschel observou que uma das cores decompostas pelo prisma apresentava uma quantidade de energia distinta e para monitorar a quantidade de energia associada a cada cor utilizou um termômetro, verificando que abaixo do vermelho, onde não havia mais luz visível, era a região que apresentava maior temperatura [70].

O experimento realizado por Herschel foi importante, não somente pela descoberta da radiação infravermelha mas, também, por demonstrar que existem formas de luz que não podem ser observadas pelo olho humano. A partir de seus estudos, outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando faixas espectrais como o infravermelho próximo, médio e distante e também a região do ultravioleta [70].

A espectroscopia na região do infravermelho alcançou grande desenvolvimento devido à potencialidade que a técnica apresentou na caracterização e quantificação de diferentes espécies químicas. Inicialmente, devido às limitações instrumentais, os trabalhos envolvendo espectroscopia em química restringiram-se basicamente à identificação e quantificação de algumas poucas espécies químicas em casos bem específicos [71]. Posteriormente, com o desenvolvimento de equipamentos mecânicos e ópticos mais precisos as aplicações foram ampliadas [63].

Em uma primeira fase, as aplicações qualitativas concentraram-se principalmente na faixa espectral do infravermelho médio, uma vez que nessa região é possível a observação de bandas de absorção de grupos orgânicos específicos como N-H, C-H, O-H, C-C, entre outros. Assim, esta técnica foi largamente empregada

pelos químicos orgânicos para auxiliar a caracterização de diversas substâncias químicas [70].

A partir dos anos setenta uma nova fase de estudos espectroscópicos foi iniciada, agora também no campo das análises quantitativas, promovido pelo desenvolvimento dos espectrofotômetros com Transformada de Fourier, da informática, do interfaceamento de instrumentos eletrônicos com computadores e a introdução de recursos matemáticos mais sofisticados.

Com essas inovações tecnológicas, os estudos quantitativos expandiram suas fronteiras para as regiões espectrais no infravermelho próximo e médio. Isso desencadeou um surpreendente interesse de vários grupos acadêmicos de pesquisas, governamentais e industriais, na tentativa de desenvolver metodologias de análise, trazendo como consequência o impacto direto no crescimento da produção e produtividade industrial, redução de gastos e da quantidade de resíduos industriais [70].

A primeira aplicação da espectroscopia no infravermelho foi para monitorar a qualidade e controlar a produção na indústria petroquímica, por ocasião da segunda guerra mundial. Os principais compostos monitorados foram combustíveis, lubrificantes e polímeros e os equipamentos utilizados, projetados pelas maiores companhias químicas da época como, Dow, Shell e Cyanamid, eram configurados somente para medidas de absorção na região do infravermelho médio [72].



principalmente nas análises quantitativas, equipamentos modernos, em sua maioria interferométricos com Transformada de Fourier, vêm sendo desenvolvidos especificamente para análises nesta região e já se encontram disponíveis acessórios para análises de amostras sólidas, líquidas e gasosas [70].

A região do infravermelho médio é provavelmente onde se encontra a maioria das pesquisas desenvolvidas e o maior número de aplicações. Esta região começou a ser utilizada no final dos anos 50 para a análise qualitativa de compostos orgânicos devido à grande quantidade de informação que pode ser utilizada para a caracterização funcional de compostos orgânicos. Para esta região, até o início dos anos 80, a maioria dos instrumentos era do tipo dispersivo baseados em redes de difração.

A partir de então, com o surgimento dos equipamentos interferométricos, a maior parte dos instrumentos atuais é baseada na Transformada de Fourier. Essa mudança aumentou significativamente o número de aplicações do MID, tanto na área qualitativa como na quantitativa<sup>20</sup>. Entretanto, ainda hoje, a maioria das aplicações do MID consiste na identificação de compostos orgânicos pois nessa região ocorrem essencialmente transições fundamentais e existe uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital ( $1200$  a  $700\text{cm}^{-1}$ ).

Nessa região pequenas alterações na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção do espectro que são relacionados com a estrutura da molécula. De posse destas informações, a identificação de compostos pode ser realizada pela comparação do seu espectro MID com bancos de dados existentes [63].

A utilização da região do infravermelho distante teve seu uso limitado em tempos passados devido às limitações instrumentais, pois são poucas as fontes para este tipo de radiação e, ainda, para essa região, é necessária a utilização de filtros de interferência para evitar que radiações de ordens superiores atinjam o detector. O desenvolvimento dos espectrofotômetros com Transformada de Fourier resolve grande parte do problema encontrado nessa região e a tornou muito mais acessível para o desenvolvimento de aplicações e pesquisas.

O FAR é útil principalmente para estudos de compostos inorgânicos, onde as absorções devido à vibrações de estiramento e deformação angular de átomos metálicos e ligantes, tanto inorgânicos como orgânicos, podem ser observados abaixo de  $650\text{cm}^{-1}$ . Moléculas compostas apenas por átomos leves também absorvem no FAR, desde que estas possuam modos de deformação angular da estrutura que envolva mais de dois átomos que não sejam o hidrogênio.

Outras aplicações da região consistem ainda no estudo de gases que apresentem momentos de dipolo permanentes como por exemplo  $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $HCl$  e  $AsH_3$  [63]. Para as regiões do infravermelho, em geral, é possível realizar medidas de amostras em todos os estados e formas como, gases, líquidos, sólidos, sistemas binários e terciários como as amostras semi-sólidas, pastas, géis e outras [72].

### 3.6.3 Princípios da espectroscopia no infravermelho

A radiação infravermelha não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas e a absorção desta radiação está muito restrita a espécies moleculares que possuem diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e

rotacionais. Para absorver radiação infravermelha a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga.

Quando uma molécula que possui essa variação do momento dipolar vibra, uma variação regular do momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular e a consequência é a absorção de radiação.

Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação. Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como  $O_2$ ,  $N_2$  ou  $Cl_2$  e, conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho [72, 63].

Em uma molécula, as posições relativas dos átomos não estão fixas variando continuamente em consequência dos tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Para uma molécula diatômica ou triatômica simples é possível definir com certa facilidade o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las às energias de absorção. Entretanto, para moléculas constituídas de muitos átomos possuindo um grande número de centros de vibração, como

também para moléculas apresentando interações entre vários centros, é muito difícil definir o número e a natureza das vibrações envolvidas e relacioná-las às suas respectivas energias de absorção [63].

As vibrações são divididas em duas categorias: estiramentos e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos podendo acontecer de forma simétrica ou assimétrica, enquanto que as deformações angulares são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. Além desses tipos de vibração, interações ou acoplamentos de vibrações podem ocorrer se as vibrações envolverem ligações de um mesmo átomo central e o resultado disso é uma variação nas características das vibrações envolvidas [63].

Considerando que as vibrações acontecem de forma isolada em uma molécula, estas podem ser representadas por um modelo mecânico simples e conhecido como oscilador harmônico. As características da vibração de estiramento pode se aproximar às de um modelo mecânico consistindo de duas massas ligadas por uma mola e as frequências fundamentais de quaisquer dois átomos ligados podem ser calculadas assumindo que a energia segue o comportamento de um oscilador harmônico que obedece a Lei de Hooke.

Assim as massas representam os átomos e a mola representa a ligação química entre eles. Uma perturbação de uma das massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração denominada de movimento harmônico simples e a força restauradora é proporcional ao deslocamento (lei de Hooke) e tende a restaurar

as massas para sua posição original. A frequência da vibração é dada por [70]:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.10)$$

em que:  $v$  é a frequência da vibração,  $k$  é a constante de força da ligação e  $\mu$  é a massa reduzida dos dois átomos de massas  $m_1$  e  $m_2$ , definida como:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.11)$$

Este modelo funciona bem para o cálculo de frequências fundamentais de moléculas diatômicas simples apresentando resultados que não ficam muito distantes dos valores médios encontrados para o estiramento de uma ligação entre dois átomos em uma molécula poliatômica. Contudo, essa aproximação fornece apenas a média ou a frequência central de transições de estados vibracionais e rotacionais de ligações diatômicas.

Em moléculas poliatômicas os elétrons sofrem influência de átomos ou grupos vizinhos e isso influencia o estiramento, o comprimento da ligação, o ângulo da ligação e conseqüentemente a frequência da vibração das ligações químicas. Estas diferenças específicas que ocorrem devido a essas interações são o que proporcionam que cada substância apresente um espectro característico. Os valores da constante de força da ligação ( $k$ ) variam muito e proporcionam diferenças de energia que podem ser utilizadas para a interpretação dos espectros [70].

### 3.6.4 Reflectância Especular

Mostramos o esquema de funcionamento do aparato usado para medidas de reflectância especular na Figura 3.8. No desenho temos a posição da porta amostra em relação aos espelhos e o caminho percorrido pelos raios.

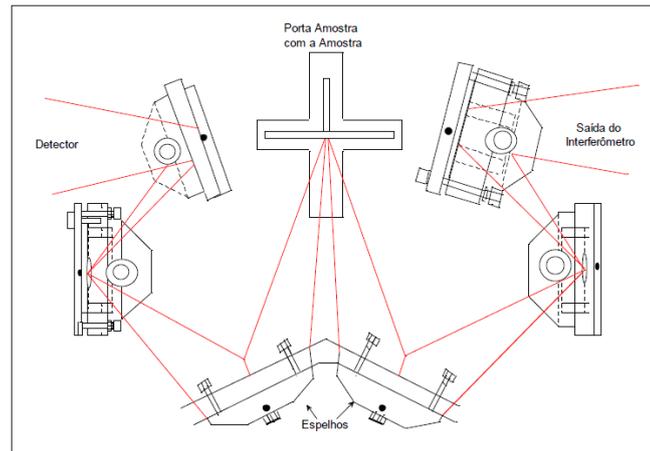


Figura 3.8: Ilustração do sistema de análise de reflectância especular

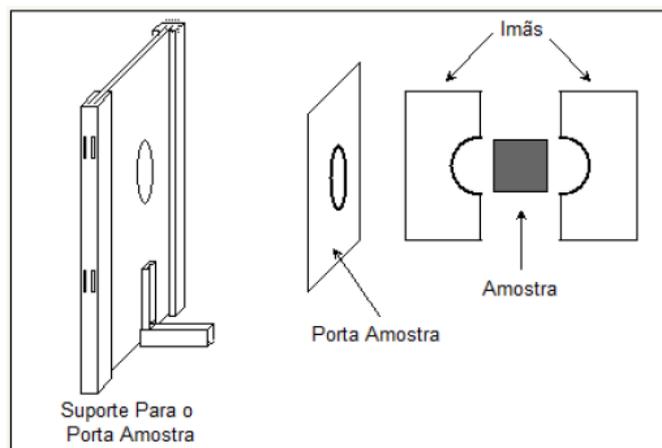


Figura 3.9: Aparelhamento utilizado na medida de reflectância especular

As medidas foram feitas com as amostras presas sobre um suporte, com ímãs flexíveis segurando as amostras presas ao suporte, assim ficando firme, pronta para ser analisada, esquema ilustrado na Figura 3.9.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo estaremos realizando as análises e discussões sobre os diferentes resultados obtidos através dos vários métodos a que foi submetida a amostra.

### 4.1 Análise Térmica

O pó de  $TiO_2$  foi submetido à análise termogravimétrica afim de se verificar o comportamento térmico que a amostra apresenta ao longo do aquecimento.

A Figura 4.1 traz o gráfico de ATG característico da amostra.

Foram submetidas a análise térmica 19,88mg de pó de  $TiO_2$  sendo que o aquecimento da amostra foi realizado até a temperatura de  $900^{\circ}C$ . Com uma variação fixa de  $20,0^{\circ}C.min^{-1}$ .

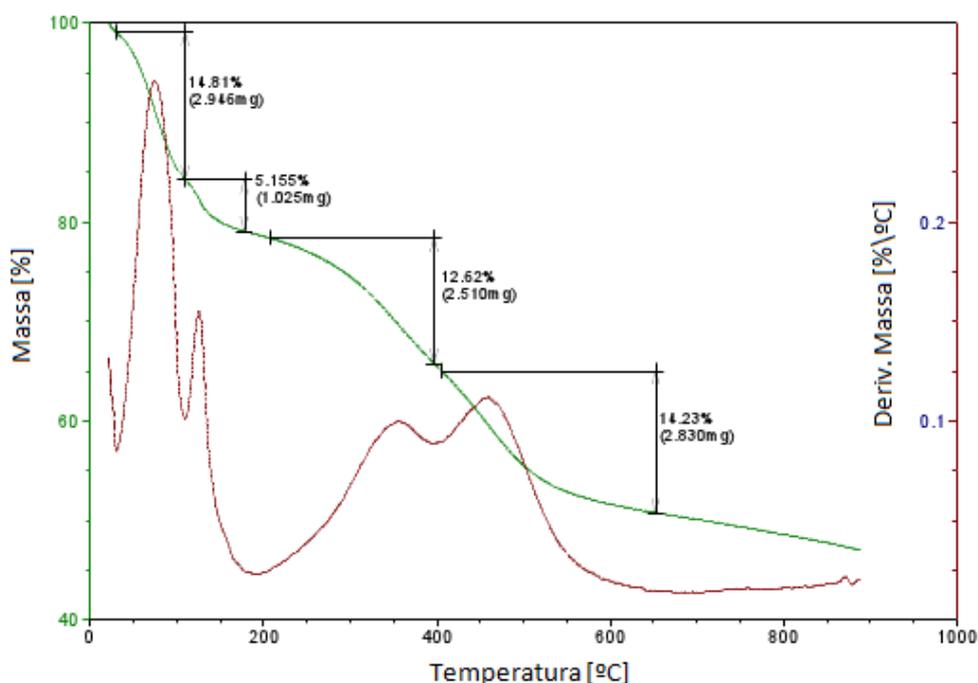


Figura 4.1: Curva ATG característica da amostra de  $TiO_2$

No gráfico podemos perceber quatro fases em que ocorre perda significativa de massa. Entre os valores de temperatura de  $30^{\circ}C$  a  $100^{\circ}C$  perda de 14,8%(1ª fase). Entre  $120^{\circ}C$  e  $180^{\circ}C$  perda de 5,15%(2ª fase). Entre  $200^{\circ}C$  e  $390^{\circ}C$  tem-se perda de 12,62% (3ª fase) e para faixa de temperatura que vai de  $400^{\circ}C$  a  $650^{\circ}C$  obteve-se perda de 14,23%(4ª fase). Ao final do processo verificou-se que houve uma perda total de massa de aproximadamente 47%.

Na 1ª fase a perda da massa de forma significativa justifica-se, pois é nesta fase que ocorre a liberação da água. Acima de  $100^{\circ}C$ , entre  $100^{\circ}C$  e  $150^{\circ}C$  ocorre um pico provavelmente associado a algum resíduo de HCl (temperatura de ebulição é  $110^{\circ}C$ ) mais alguma parcela de água associada a resíduos.

Por volta de  $180^{\circ}C$  ocorre outra perda de massa associada ao glutardialdeído (temperatura de ebulição  $180^{\circ}C$ ) e o restante da matéria orgânica ocorre em

torno da temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  oriunda da queima da quitosana.

Já a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  a perda de massa se torna menos expressiva o que é um indício que nesta temperatura a amostra não possui impurezas e resíduos orgânicos.

## 4.2 Área Superficial

A amostra alcinada à  $450^{\circ}$  foi analisada utilizando-se o equipamento Quantachrome Corporation modelo NOVA-2000 Versão 6.11 o instrumento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Na figura 4.2 tem-se o gráfico do volume adsorvido *versus* pressão relativa da amostra de  $\text{TiO}_2$ .

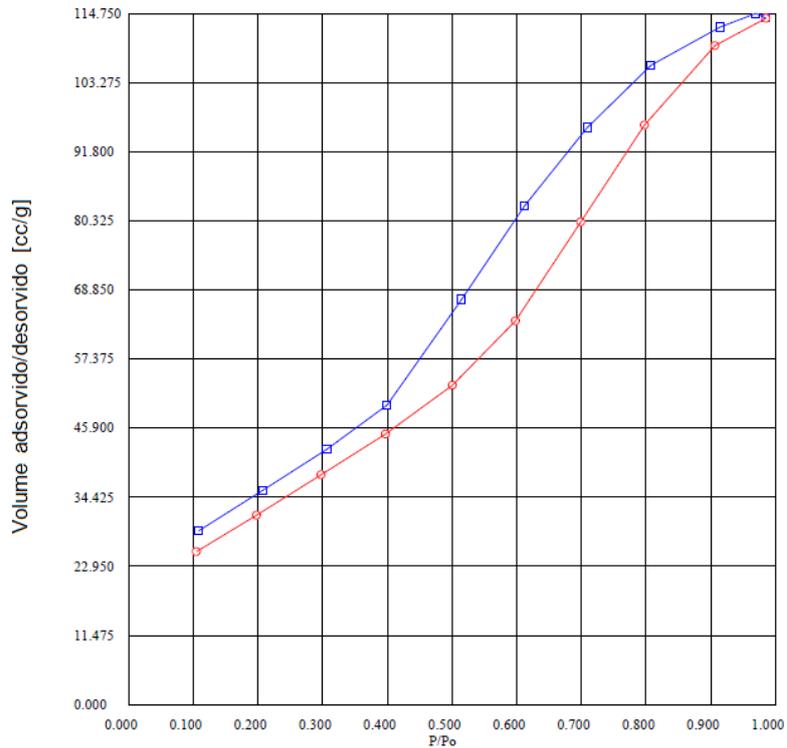


Figura 4.2: Curva Volume Adsorvido(Azul)/desorção(Vermelho) X Pressão Relativa

Percebe-se que a curva de adsorção/desorção encaixa-se no tipo de isoterma II da Figura 3.5 desta forma podemos afirmar que trata-se de sistema mesoporoso que apresenta poros com tamanhos que variam de 2 a 5nm e contando com área superficial de aproximadamente  $125,08m^2/g$ , tornando-o altamente atrativo na utilização com fins fotocatalíticos.

### 4.3 Difração de Raios-X

As amostras de  $TiO_2$  foram submetidas à difração de raio-X afim de se verificar as fases existentes, bem como densidade e tamanho.

Os pós nanoestruturados tratados termicamente foram caracterizados por difração de raios-X (*DRX*). Os difratogramas foram obtidos em um equipamento com a geometria Bragg-Bretano no difratômetro MiniFlex II (Figura 4.3 e 4.4). A identificação das fases foi realizada com o auxílio do software PDXL disponibilizado pela empresa Rigaku. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Tal equipamento se encontra no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) do departamento de Física na UERN.



Figura 4.3: Imagem do difratômetro utilizado.

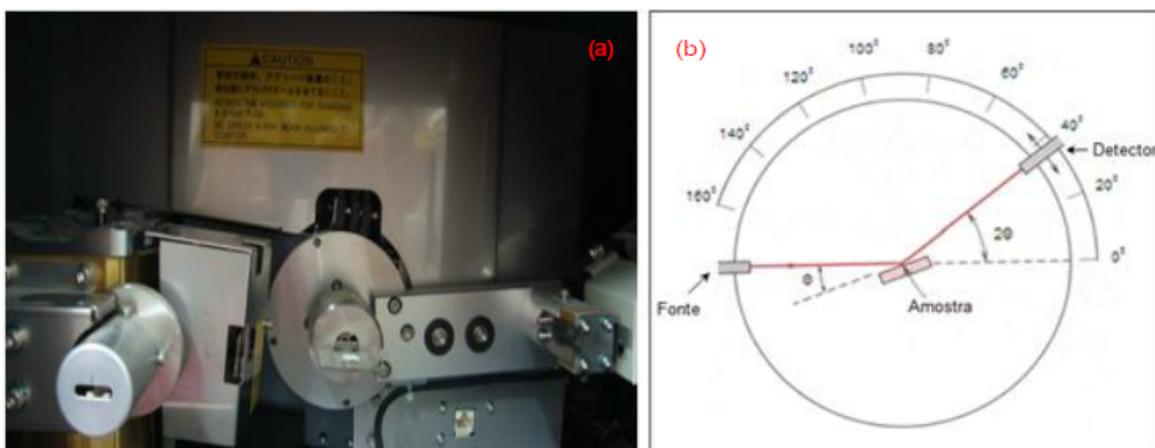


Figura 4.4: (a) parte interna do aparelho de raios-x, (b) esquema funcional do aparelho de Raios-X.

### 4.3.1 Refinamento Rietveld

Os resultados das medidas de DRX foram refinados utilizando o método Rietveld, por se tratar de um método que envolve o refinamento que é feito através do método de mínimos quadrados, onde o difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental.

O software utilizado para o refinamento foi o MAUD (Material Analysis Using Diffraction) que tem distribuição gratuita na internet, programa criado por Luca Lutterotti, no software acrescentamos os arquivos experimentais a serem ajustados seguidos da carta cristalográfica apropriada para cada amostra.

Os padrões de difração do material estudado encontra-se na figura 4.5. Os índices apresentados na imagem referem-se aos índices de Muller e os picos são referentes a fase anatase do  $TiO_2$ .

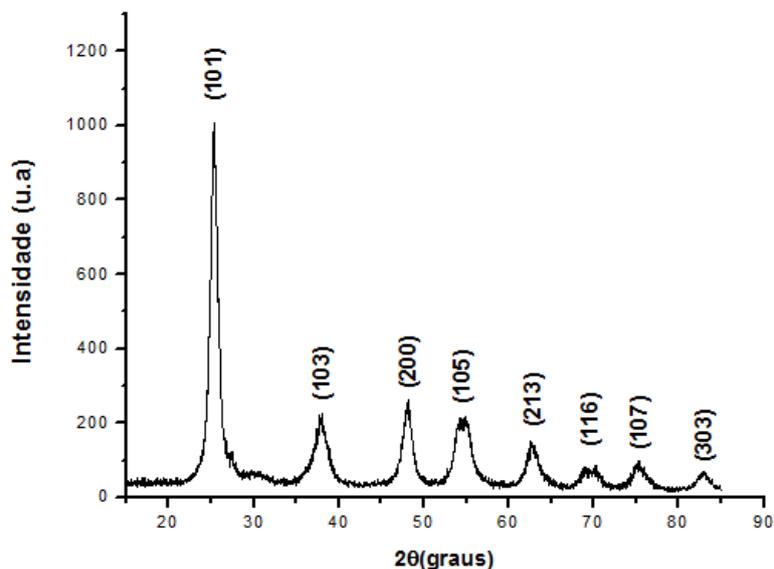


Figura 4.5: Difratoograma de Raio-X amostra calcinada a  $450^{\circ}C$

Podemos observar, que na calcinação a temperatura de  $450^{\circ}C$  tem-se a formação quase que exclusivamente de anatase. Segundo dados extraídos do MAUD apenas 2,5% do material corresponde a fase rutila, sendo que as partículas apresentam 11,9nm de tamanho e densidade igual a  $3,91g.cm^{-3}$ .

A amostra apresenta picos de baixa intensidade. O aparecimento destes picos, mesmo em baixa intensidade, é um indicativo de periodicidade do sistema e do início da formação da fase cristalina.

Na figura 4.6 temos os padrões de difração de uma amostra submetida a temperatura de  $900^{\circ}C$ .

A calcinação desta amostra foi realizada em três etapas: (1<sup>a</sup>) elevação da temperatura a  $300^{\circ}C$  com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}C.min^{-1}$  e permanência durante 2 horas; (2<sup>a</sup>) elevação da temperatura à  $900^{\circ}C$ , com variação de  $10^{\circ}C.min^{-1}$  e permanência de 3 horas; (3<sup>a</sup>) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa

de resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

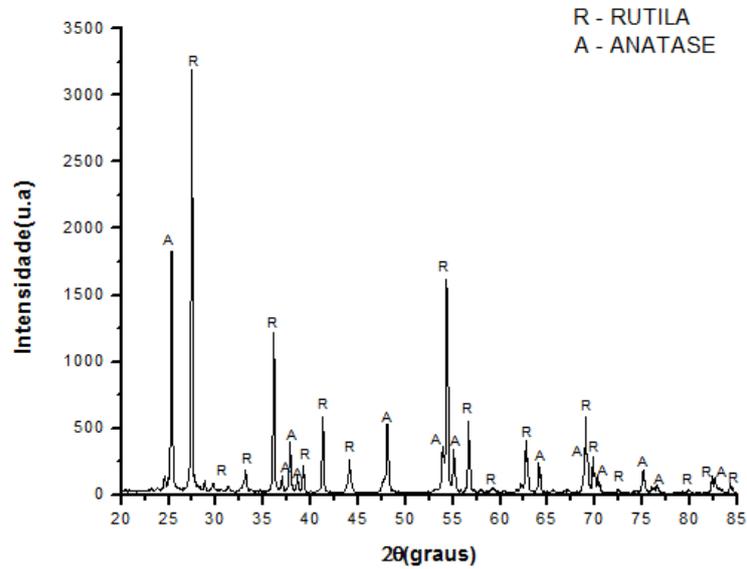


Figura 4.6: Difratoograma de Raio-X amostra calcinada a  $900^{\circ}\text{C}$

Podemos observar que o aumento da temperatura promove o aparecimento dos picos de difração referentes à evolução térmica da fase cristalina do material.

Se na temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$  tem-se a formação, prioritária, da fase anatase na temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  há formação da fase rutila, com um percentual de 60% para rutila e 40% da fase anatase, todavia, diferentemente do que afirmam muitos artigos na temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  ainda existe a presença significativa da fase anatase, mesmo sendo a rutila uma fase mais estável em altas temperaturas, uma provável causa para que a anatase ainda esteja presente pode ser consequência do tempo de calcinação ter sido insuficiente à total mudança de fase.

## 4.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman têm sido desde o advento do laser largamente utilizada para o estudo de simetria e estrutura em sólidos, também é útil para o estudo acerca de transição de fase em diferentes tipos de materiais. Assim, o grau de ordem e desordem estrutural a curta distância da estrutura atômica do material foi analisada por espectrometria Raman.

A medida de espalhamento Raman foi feita a temperatura ambiente, usando um espectrômetro Jobin-Yvon modelo *T64000* equipado com um microscópio Olympus modelo *BX40* e uma CCD resfriada por nitrogênio líquido, com resolução de  $1024 \times 512$  pixels. A fonte de excitação foi um laser de argônio operando com a linha  $514,5\text{nm}$ . O espectro foi obtido em uma configuração de retroespalhamento, e o espectrômetro foi configurado em uma combinação que consiste de dois estágios subtrativos e um espectrógrafo. O equipamento encontra-se no Laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Na Figura 4.7 temos o espectro Raman do pó de  $TiO_2$  calcinado a uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$ .

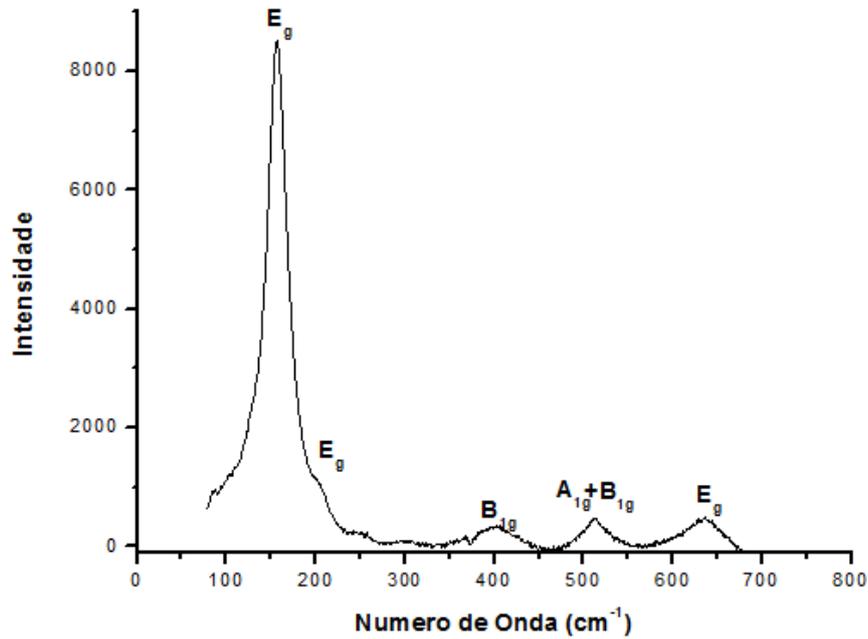


Figura 4.7: Espectro Raman em função do deslocamento Raman da amostra calcinada a  $450^{\circ}C$ .

Na Tabela 4.1 temos os valores das posições dos picos retirados do artigo de T. Ohsaka [67] com os valores da nossa amostra e os valores das larguras a meia altura dos picos.

Tabela 4.1: Fônons Raman ativos da Anatase

Modo Raman	Posição referência( $cm^{-1}$ )	Posição na amostra( $cm^{-1}$ )	Shift em ( $cm^{-1}$ )	Largura do pico( $cm^{-1}$ )
$E_g$	144	153	9	30
$E_g$	197	210	13	-
$B_{1g}$	399	403	4	38
$A_{1g}$	514	513	-1	28
$B_{1g}$	514	513	-1	28
$E_g$	639	636	-3	45

As diferentes fases cristalinas do  $TiO_2$  possuem modos vibracionais distintos e, conseqüentemente, apresentam espectros de espalhamento Raman diferentes. Desta forma, observa-se que os picos mais intensos localizados por volta

de  $144\text{cm}^{-1}$  e  $635\text{cm}^{-1}$  são a assinatura espectral da fase anatase do dióxido de titânio. Desta forma conclui-se que os nanocristais estão cristalizados na fase anatase, fato que também foi constatado na difração de raio-X.

Observa-se no espectro definição dos modos fonônicos, apesar dos mesmos se encontrarem bem alargados. Na temperatura de calcinação ( $450^\circ\text{C}$ ) é possível a identificação de todos os modos fonônicos característicos da anatase. O espectro apresenta pequenos deslocamentos nos picos e um alargamento simétrico dos mesmos fatos justificável devido a granulometria dos poros.

Outro fato observado, é que a região de baixa frequência, que ocorre até  $400\text{cm}^{-1}$ , é característica das ligações  $O - Ti - O$ , enquanto que a região de alta frequência, entre  $400$  e  $700\text{cm}^{-1}$ , é dominada pelas vibrações do octaedro,  $Ti - O_6$ .

## 4.5 Análise da Espectroscopia de Refletividade de Nanopartículas de Dióxido de Titânio

As medidas de refletividade foram feitas usando um espectrômetro Bruker Vertex 70 de infravermelho, o equipamento encontra-se no Laboratório de Física da Universidade Federal do Ceará, (Figura 4.8) .



Figura 4.8: Espectrômetro de Infravermelho Distante

Com este instrumento medimos os espectros de refletância e de transmitância das amostras. As medidas foram feitas usando uma abertura de  $3\text{mm}$ , com uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , a duração de cada análise foi de aproximadamente 30 minutos. Neste intervalo de tempo foram feitas um total de 128 varreduras. No início da análise foi necessário fazer uma purga do espectrômetro para tentar diminuir as absorções devido à umidade dentro do espectrômetro. O detector usado foi DTGS, com a fonte globalar.

A amostra de  $\text{TiO}_2$  foi medida usando o método refletância especular. Abaixo temos a Tabela 4.2 com algumas informações sobre a pastilha.

Tabela 4.2: Dados relacionados a pastilha de  $\text{TiO}_2$ .

Peso em grama	Espessura em cm	Diâmetro em cm	Densidade em $\text{g}/\text{cm}^3$	Proporção de anatase	Proporção de rutila
0.1398	0.058	1.35	1.685	0.42	0.01

o cálculo das proporções foi obtido através dos dados extraído do programa MAUD e da densidade obtida a partir do volume e da massa da pastilha.

O espectro da amostra encontra na Figura 4.9.

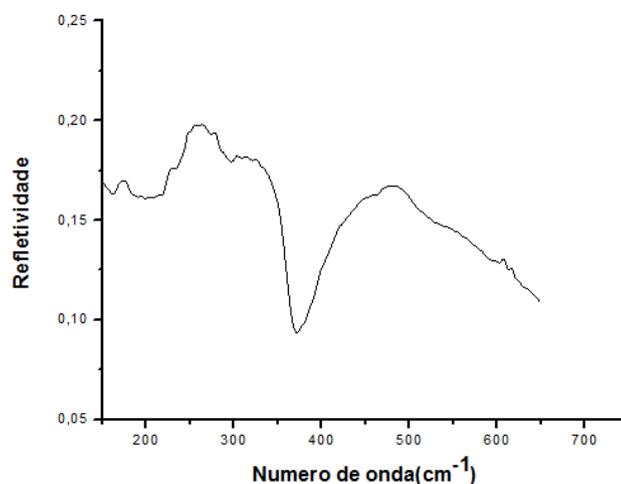


Figura 4.9: Espectro de refletividade do  $TiO_2$

O Espectro experimental obtido da pastilha de  $TiO_2$  foi analisado utilizando os modelos de Bruggeman para partículas esféricas anisotrópicas, Bruggeman Generalizado e Bruggeman Genaralizado com Aglomerados.

#### 4.5.1 Modelo de Bruggeman para partículas esféricas anisotrópicas

Como as partículas que compõem o pó que utilizamos para obtenção da pastilha possuem dimensões menores que o comprimento de onda e podem ser consideradas compostas por partículas de rutila, anatase e ar faz-se necessário utilizar um modelo do meio efetivo, o primeiro modelo utilizado foi o modelo de Bruggeman para partículas esféricas anisotrópicas, onde consideramos todas as partículas de uma forma equivalente e esféricas, inclusive o ar, para obtermos a função dielétrica efetiva da pastilha que é descrita na Equação 4.1. As modificações no modelo de

Bruggeman para partículas com tensor dielétrico anisotrópico são discutido por Sushko [74] .

$$\begin{aligned}
& p_{ana} \left( \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\perp ana} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\perp ana} + 2\varepsilon_e} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel ana} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\parallel ana} - 2\varepsilon_e} \right) \\
& + p_{rut} \left( \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\perp rut} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\perp rut} + 2\varepsilon_e} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel rut} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{\parallel rut} - 2\varepsilon_e} \right) \\
& + p_{ar} \left( \frac{\varepsilon_{ar} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{ar} + 2\varepsilon_e} \right) = 0
\end{aligned} \tag{4.1}$$

onde  $p_{ana}$  é a proporção de anatase,  $p_{rut}$  a proporção de rutila e  $p_{ar}$  a proporção do ar no compósito e  $\varepsilon_{\perp}$  é componente do tensor dielétrico perpendicular ao unieixo, enquanto que  $\varepsilon_{\parallel}$  refere-se a componente paralela do tensor dielétrico paralelo ao unieixo. .

A Equação 4.1 é complexa e usamos o método de Downhill na sua resolução para acharmos as raízes. Após acharmos o  $\varepsilon_e$  podemos encontrar o coeficiente complexo da reflexão especular com incidência normal que é dado pela Equação 4.2:

$$r = \frac{\varepsilon_1^{1/2} - \varepsilon_2^{1/2}}{\varepsilon_1^{1/2} + \varepsilon_2^{1/2}} \tag{4.2}$$

onde  $\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do ar, que é igual a 1 e  $\varepsilon_2 = \varepsilon_e$ .

Os parâmetros dos fônons de anatase e foram retirados do artigo de Gonzalez [75]. Na Tabela 4.3 estes valores encontram-se discriminados.

Tabela 4.3: Parâmetros da Anatase [75]

Direção	$n$	$\varepsilon_\infty$	$\omega_T$	$\omega_L$
$\perp$	$n2$	5,82	262	366
	$n1$		435	871
$\parallel$	$n1$	5,41	367	755

Na Tabela 4.4 temos os parâmetros de amortecimentos transversais de referência utilizados nos trabalhos de Gonzalez [75] e os valores utilizados neste trabalho para o modelo de Bruggeman, Bruggeman Generalizado e Bruggeman Generalizado com aglomerados:

Tabela 4.4: Parâmetros de Amortecimento Transversal

Direção	$\Gamma_T$			
	Referência	Bruggeman	Bruggeman Generalizado	Bruggeman com Aglomerados
$\perp$	36	10	10	36
	32	100	100	100
$\parallel$	68	100	68	100

e para o amortecimento longitudinal temos os valores expressos na Tabela 4.5:

Tabela 4.5: Parâmetros de Amortecimento Longitudinal

Direção	$\Gamma_L$			
	Referência	Bruggeman	Bruggeman Generalizado	Bruggeman com Aglomerados
$\perp$	4,1	50	30	10
	33	100	100	100
$\parallel$	79	100	79	100

Na Figura 4.10 temos a comparação dos espectros experimental e teórico calculado usando a função dielétrica efetiva, obtidas através do modelo de Bruggeman:

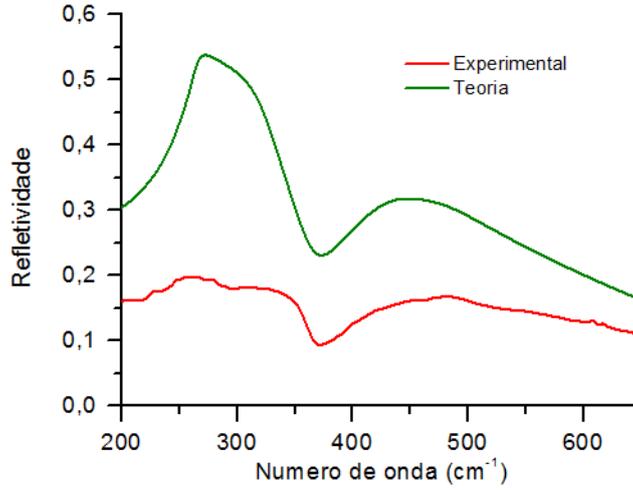


Figura 4.10: Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman para Partículas Esféricas Anisotrópicas

Como podemos ver que para frequências acima de 350, a forma geral do espectro é semelhante, todavia na intensidade temos uma discrepância considerável, além de aparecer uma estrutura que não está presente no modelo teórico. Este caso discutiremos posteriormente.

#### 4.5.2 Modelo de Bruggeman Generalizado

Nesta seção consideramos também todas as partículas de uma forma equivalente, além disso, não são consideradas perfeitamente esféricas, para este caso a Equação 4.1 da função dielétrica efetiva deve ser escrita da seguinte forma.

$$\begin{aligned}
 & p_{ana} \left( \frac{2 \varepsilon_{\perp ana} - \varepsilon_e}{3 \varepsilon_{\perp ana} + y \varepsilon_e} + \frac{1 \varepsilon_{\parallel ana} - \varepsilon_e}{3 \varepsilon_{\parallel ana} - y \varepsilon_e} \right) \\
 & + p_{rut} \left( \frac{2 \varepsilon_{\perp rut} - \varepsilon_e}{3 \varepsilon_{\perp rut} + y \varepsilon_e} + \frac{1 \varepsilon_{\parallel rut} - \varepsilon_e}{3 \varepsilon_{\parallel rut} - y \varepsilon_e} \right)
 \end{aligned}$$

$$+p_{ar} \left( \frac{\varepsilon_{ar} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{ar} + y\varepsilon_e} \right) = 0 \quad (4.3)$$

onde  $y$  representa o chamada parâmetro de blindagem e o valor que surtiu melhor resultado comparado com o experimental foi de  $y = 0.9$ .

Os dados referentes aos valores de amortecimento, tanto longitudinais como transversais, usados no modelo de Bruggeman Generalizado podem ser verificados na Tabela 4.5 e 4.4.

Na Figura 4.11 temos a comparação dos espectros experimental e teórico calculado usando a função dielétrica efetiva das pastilhas, obtidas através do modelo de Bruggeman Generalizado:

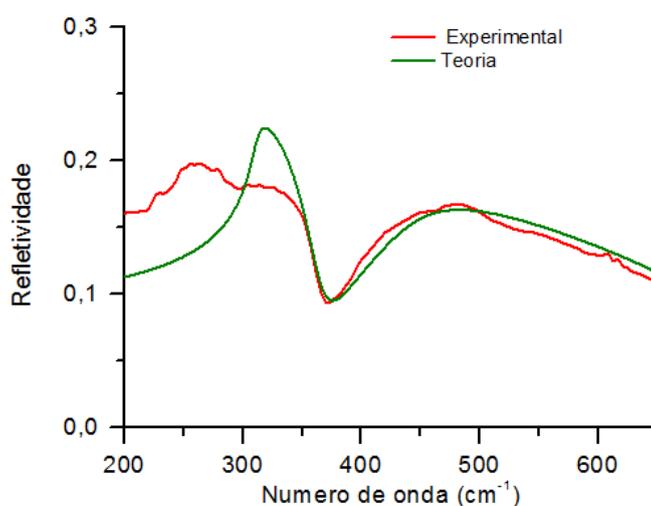


Figura 4.11: Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman Generalizado

Como podemos ver houve uma melhora significativa no que concerne a intensidade. Porém a forma do espectro para frequências abaixo de 300 continuam apresentando uma discrepância significativa.

### 4.5.3 Modelo de Bruggeman Generalizado: Efeito de Aglomerado

Nesta seção modelou-se como se tivéssemos dois tipos de partícula, uma como sendo feita de aglomerados de anatase e rutila e outra de ar para modelar o meio efetivo de aglomerados usamos o modelo de Bruggeman para partículas esféricas. Equação 4.1 da função dielétrica efetiva agora deve ser escrita da seguinte forma (Equação 4.4):

$$p_{ana} \left( \frac{2 \varepsilon_{\perp ana} - \varepsilon_{agl}}{3 \varepsilon_{\perp ana} + 2\varepsilon_{agl}} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel ana} - \varepsilon_{agl}}{\varepsilon_{\parallel ana} - 2\varepsilon_{agl}} \right) + p_{rut} \left( \frac{2 \varepsilon_{\perp rut} - \varepsilon_{agl}}{3 \varepsilon_{\perp rut} + 2\varepsilon_{agl}} + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel rut} - \varepsilon_{agl}}{\varepsilon_{\parallel rut} - 2\varepsilon_{agl}} \right) = 0 \quad (4.4)$$

onde  $\varepsilon_{agl}$  é a função dielétrica do aglomerado. O valor de  $\varepsilon_{agl}$  assim calculado será utilizado no modelo de Bruggeman Generalizado para calcular função dielétrica efetiva do compósito que forma a pastilha. Que agora deve ser escrita da seguinte forma:

$$p_{agl} \left( \frac{\varepsilon_{agl} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{agl} + y\varepsilon_e} \right) + (1 - p_{agl}) \left( \frac{\varepsilon_{ar} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{ar} + y\varepsilon_e} \right) = 0 \quad (4.5)$$

onde  $p_{agl}$  é a proporção do aglomerado.

Na Figura 4.12 temos os espectros experimental e teórico calculado usando a função dielétrica efetiva, obtida através do modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados.

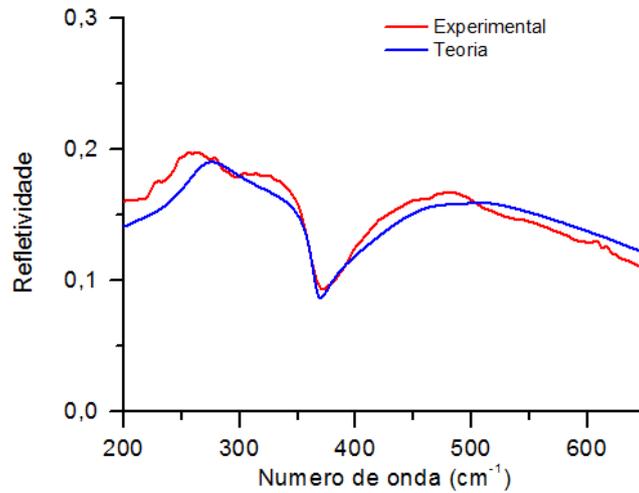


Figura 4.12: Espectro Experimental e Teórico - Modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados

onde  $y$  representa o parâmetro de blindagem e o valor que surtiu melhor resultado comparado com o experimental foi de  $y = 1.0$ .

Os dados referentes aos valores de amortecimento, tanto longitudinais como transversais, usados no modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados encontram-se discriminados na Tabela 4.5 e 4.4.

Podemos perceber através da Figura 4.12 que a concordância entre os modelos teóricos e o resultados experimental quando utilizamos o modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados foi significativamente melhor que os demais modelos. Isto indica que o efeito de agregado é importante e deve ser levado em consideração em análises deste tipo de medida, onde para isto informações com microscopia eletrônica serão de extrema importância. Vale salientar que as estruturas presentes na região em torno de 200 a 280 provavelmente estão ligados a fatores como a rugosidade do material.

#### 4.5.4 Discussões da Espectroscopia de Refletividade

Conforme mostrado na Figura 4.10 para frequências acima de  $350\text{cm}^{-1}$  embora tenha-se obtido gráficos que apresentam formas semelhantes há grande divergência no que se refere a intensidade da refletividade. Também percebe-se que para frequências abaixo de  $350\text{cm}^{-1}$  aparecem estruturas que não são verificadas no modelo teórico de Bruggeman para partículas esféricas e anisotrópicas. Deste forma conclui-se que este modelo não é o melhor para explicar o tipo de estrutura presente na nossa amostra.

Quando utilizou-se o modelo de Bruggeman Generalizado considerou-se o sistema como sendo formado a partir de partículas equivalentes, todavia não considerando-as totalmente esféricas e também anisotrópicas. Neste modelo verificou-se que ocorreu uma melhora expressiva com respeito a intensidade da refletividade. Contudo a forma do espectro principalmente para frequências abaixo de  $300\text{cm}^{-1}$  continua apresentando uma discrepância significativa este fato pode estar ligado a rugosidade do sistema (Figura 4.11).

Como mostram as medidas de BET o sistema é composto de mesoporos com grande porosidade e área superficial relativa alta, logo é de se esperar que formem grandes aglomerados anisotrópicos. Devido este fato fez-se uma tentativa de incluir no modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados que considera o sistema como sendo formado por dois tipos de partículas, uma composta de aglomerados de anatase e rutila e a outra de ar.

Desta forma analisando os dados contidos nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 podemos perceber que o modelo que melhor se adequou ao sistema de nanopartículas

de  $TiO_2$  foi o modelo de Bruggeman Generalizado com Aglomerados. Uma forma de se verificar que o modelo condiz com esse tipo de estrutura é através das imagens obtidas através a microscopia eletrônica de varedura.

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas para Trabalhos Futuros

### 5.1 Conclusões

O método de Reação por Coordenação Iônica mostrou-se eficaz para fins de síntese de nanopartículas de dióxido de titânio;

As análises termogravimétrica e mostraram a degradação do polímero e a formação do cristalino por volta da temperatura de  $450^{\circ}C$ ;

O método BET mostrou que a estrutura formada é mesoporosa com poros apresentando valores entre 2 e  $5nm$  e área superficial com valor relativamente alto ( $\simeq 125m^2/g$ ) o que viabiliza a utilização do pó obtido por este método para fins de fotocatalise;

A análise de difração de raios-X mostrou a formação da fase anatase de forma prioritária para o pó calcinado a  $450^{\circ}C$  e rutila para o pó calcinado a  $900^{\circ}C$ , além de verificar que se trata de uma estrutura com tamanho aproximado de  $12nm$  e densidade aproximadamente igual  $3,91g.cm^{-3}$ ;

Através da espectroscopia Raman pode-se verificar que os picos apresentados, embora alargados, eram referentes a fase anatase, uma possível causa deste alargamento deve-se ao fato da granulometria dos poros;

Por meio do confronto entre os dados da espectroscopia de infravermelho e os dados obtidos através dos modelos de Bruggeman para partículas esféricas e isotrópicas, Bruggeman Generalizado e Bruggeman Generalizado com Aglomerados, podemos constatar que o modelo que melhor se aplica ao sistema formado pelas partículas de  $TiO_2$  obtidas pelo método de reação por coordenação iônica foi aquele que considera o sistema como sendo formado por dois tipos de partículas uma composta por anatase e rutila e a outra como sendo o ar.

## 5.2 Perspectivas para futuros trabalhos

Realizar a síntese através da mesma rota variando os parâmetros afim de obter diferentes granulometrias;

Verificar como pode ser controlada propriedades como a porosidade;

Realizar teste da atividade fotocatalítica;

# Referências Bibliográficas

- [1] ALIVISATOS, A.P.; HARRIS, A.L.; LEVINOS,N.J.; STEIGERWALD, M.L.;BRUS,L.E.; Electronic states of semiconductor cluters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical-spectrum. **Journal of Chemical Physics**. V.89, n.7, p.4001 – 4011, 1998.
- [2] SANKAPAL, B. R., LUX-STEINER, M. C., ENNAOUI, A.; Appl. Surf. Sci. **239**, 2 (2005) 165.
- [3] IKEZAWA, S.; HOMYARA, H.; KUBOTA, T.; SUZUKI, R.; KOH, S.; MUTUGA, F.; YOSHIOKA, T.; NISHIWAKI, A.; NINOMIYA, Y.; TAKAHASHI, M.; BABA, K.; KIDA, K.; HARA, T.; FAMA KINWA, T.; Thin Solid Films **386** (2001) 173.
- [4] COSTA,A.C.F.M.; VILAR,M.A.;LIRA,H.L.;KIMINAMI,R.H.A.;GAMA,L.; Síntese e Caracterização de nanoparticulas de  $TiO_2$ . Cerâmica. v.52, n.324, p.255 – 259, 2006.
- [5] O'REGAN, B.; Grätzel, M.; Nature **335** (1991) 737.

- [6] WANG, B.; LI, Y.; WANG, Q.; CHEM. J. Chinese Universities **19** (1998) 685.
- [7] LI, J.; HAI, S.; Chem. Ind. **21** (1995) 30.
- [8] YUAN, Q.; LUO, N. Adv. Chem. Ind. Chem. Ind. **5** (1997) 5.
- [9] CHENG, H.; MA, J.; ZHAO, Z.; Chem. Mater. **7**, (1995), 663.
- [10] GOPAL, M.; MOBERLY CHAM, W. J.; J. Mater. Sci. **32** (1997) 6001
- [11] FOX, M. A.; DULAY, M. T. Chem. Rev. **93** (1993) 341.
- [12] FUJISHIMA, AKIRA, RAO, TATA N, TRYK DONALD A. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews, *v.1 p.1 – 21* 2000.
- [13] RAO, K. N.; MOHAN, S. J.; Journal Vac. Sci. Technol. A **8** (1990) 3260.
- [14] BALSUBRAMANIAN, K.; HAN, X.F.; GUENTHER, K. H.; Appl. Opt. **32** (1993), 5594.
- [15] TANG, Z.; ZHANG, J.; CHENG, Z.; ZHANG, Z.; Mater. Chem. Phys. **77** (2002) 314.
- [16] AKHTAR, M. K.; VEMURY, S.; Pratsinis, Nanostruct. Mater. **4** (1994) 537.
- [17] BU, S. J.; JIN, Z. G.; LIU, X. X.; YANG, L. R.; CHENG, Z. J. J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 673.

- [18] HAHN, H.; R. S. Averback, *Nanostruct. Mater.* **1** (1992) 95.
- [19] HUANG, H.; YAO, X.; *Surf. Coat. Tech.* **191** (2005) 54.
- [20] BLESIC, M. D.; SAPONJIC, Z. V.; NEDELJKOVIC, J. M.; USKOKOVIC, D. P.; *Mater. Lett.* **54** (2002) 298.
- [21] HUANG, H.; LUO, H. J.; YAO, X.; *Acta Phys. Sin.* **51** (2002) 1881.
- [22] GAUTHIER, V.; BOURGEOIS, S.; SIBILLOT, P.; MAGLIONE, M.; SACIOTTI, M.; *Thin Solid Films* **340**, (1999), 175.
- [23] TERWILLINGER, C. D.; CHIANG, Y. M.; *Nanostruct. Mater.* **2** (1993) 37.
- [24] QUORZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICOU, Y.; *J. of Colloid and Interface Sci.*, **286** (2005) 621.
- [25] GMAT, F.A.; *Ver. Mod. Phys.*, **31** (1949) 646.
- [26] SAMSONOV, G.V.; *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [27] WETCHAKUN, N.; PHANICHPHANT, S. "Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method". *Current Applied Physics*, p.343 – 346, 2008.
- [28] FICHA CRISTALOGRÁFICA JCPDS – PDF 21 – 1272

- [29] BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C.C. J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 1069.
- [30] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P. Sol. State Ionics **177** (2006) 229.
- [31] KIM, D. W.; KO, K. H.; KWON, D. K.; HONG, K. S. "Origin of microwave dielectric loss in  $ZnNb_2O_6 - TiO_2$ ". Journal of the American Ceramic Society, vol.85, n. 5, p. 1169-1172, 2002.
- [32] YAGI, E.; HASIGUTI, R.R.; AONO, M. Phys. Rev. B, **54** (1996) 7945.
- [33] KAVAN, L.; GRATZEL, M.; GILBERT, S.E.; KLEMENZ, C.; SCHEEL, H.J.; J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 6716.
- [34] ASAHI, R.; TAGA, Y.; MANNSTADT, W.; FREEMAN, A. J.; Phys. Rev. B **61** (2000), 7459.
- [35] TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F.; Journal Appl. Phys. **75** (1994) 2042.
- [36] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T.; Chem. Ver. **95** (1995) 735.
- [37] GLASSFORD, K. M.; CHELIKOWSKY, J. R.; Phys. Rev. B **46** (1992).
- [38] ZHANG, H.; BANFIELD, J. F.; Journal Mater Chem. **8** (1998) 2073.
- [39] CRONEMEYER, D.C. Phys. Rev. **87**, (1952), 876.
- [40] KHOMENKO, V.M.; LANGER, K.; RAGER, H.; FETT, A. Phys. Chem. Min. **25** (1998) 338.

- [41] GRANT, F. A. *Rev. Mod. Phys.* **31** (1959) 646.
- [42] SEKIYA, T.; YAGISAWA, T.; KAMIYA, N.; DAS MULMI, D.; KURITA, S.; SZCZYRBOWSKI, J.; *Surf. Coat. Tech.* **112** (1999) 261.
- [43] CRONEMEYER, D.C. *Phys. Rev.* **113**, (1959), 1222.
- [44] DIEBOLD, U. *Surf. Sci. Rep.* **48**, (2003), 53.
- [45] SZCZYRBOWSKI, J., *Surf. Coat. Tech.* **112** (1999) 261.
- [46] BABA, S.; MORO, I.; NAKANO, T.; *Vacuum* **59** (2000) 531.
- [47] ES-SOUNI, M.; OJA, I.; KRUNKS, M.; *J. Mat. Science: Mat. in Elec.*, **15**, (2004), 341.
- [48] REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R.; *Mater. Chem. Phys.* **78** (2003) 239.
- [49] OLIVEIRA, I. S; JESUS, V. L. B. *Introdução À Física do Estado Sólido 1<sup>a</sup> Edição*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [50] PINES, D., *Elementary Excitations In Solids* (University of Illinois, 1964)
- [51] ASHOCROFT, N. W. e Mermin, N. D., *Solid State Physics*, 1975.
- [52] HUANG, J.P., Enhanced nonlinear optical responses of materials: composite effects, *Physics Reports* 431, 2006, p. 82 – 172.
- [53] MAXWELL-GARNETT, J.C., *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions.II.*, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.*, A, v.203, p237 – 239, 1904.

- [54] IRMER, G e MONECKE, J. Light Scattering of Semiconducting Nanoparticles, em Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, American Scientific Publishers. V.4,p.561 – 586, 2004.
- [55] MARTIN, T. P., Lattice Dynamics of Ionic Microcrystals, Physical Review B, v.7, p3906, 1973.
- [56] SOARES, J. M., DE ARAÚJO, J. H., CABRAL, F. A. O., GINANI, M. F., "Processo para produção de hexaferritas nanocristalinas" depósito de patente ao INPI, *PI0401224 – 0* (2004).
- [57] VASILEVSKIY, M.I., Dipolar Vibrational modes in spherical semiconductor quantum dots. Physical Review B 66, 195326, 2002.
- [58] LOWELL, S.; Introduction to Power Surface Area and Porosity; 2<sup>a</sup> ed., Champion and Haal, London (1982).
- [59] LIMA, R. C. de; Pigmentos nanométricas de alumina dopada com ferro, níquel e manganês. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2006.
- [60] NOBRE, M. A. L.; Estudo da formação de fases no sistema  $ZnOSb_2O_3$  por síntese química e efeitos de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1995.

- [61] ALBARACI, V. C.; Síntese e caracterização de pós de  $Li_2TiSiO_5$  e  $Na_2TiSiO_5$ . Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2004.
- [62] NIEMANTSVERDRIET, J. W.; Spectroscopy in catalysis: Na Introduction, VHC, Weinheim (1995).
- [63] SKOOG, DOUGRAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, TIMOTHY A. Princípios de Análise Instrumental. 5 Ed. Bookman, 2002.
- [64] KITTEL, C.; Introduction to state solid physics - 5<sup>a</sup> ed.; John Wiley e Sons, Inc..
- [65] CASALI, G. P.; Pigmentos de  $TiO_2$  dopado com os metais de transição cromo e manganês. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2001.
- [66] HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa 6<sup>Ed</sup>. LTC, 2005.
- [67] OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y.; J. Raman Spectrosc. 7, 321 (1978).
- [68] BUSCA, G.; Catalysis Today, **41**, 191 – 206 (1998)
- [69] IMELIK, B; VEDRINE, J. C.; Catalyst characterization: Physical techniques for solid materials - Plenum press, New York and London (1993).
- [70] BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. Handbook of Near-Infrared Analysis. New York: Marcel Dekker, 2001.

- [71] WORKMAN Jr, J. J. Interpretative spectroscopy for near infrared, *Applied Spectroscopy Review*. 1996, **31**, 3, 251 – 320.
- [72] COATES, J. A review of current new technology: Used in instrumentation for industrial vibrational spectroscopy, *Spectroscopy*. 1999, **14**, 10, 21 – 34.
- [73] MAMBRINI, G.P.; Síntese de nanocristais coloidais de  $TiO_2$  via método solvotermal. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2008.
- [74] SUSHKO, Ya. M.; Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42,p.155410, 2009.
- [75] GONZALEZ, R. J., ZALLEN, R.; Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase  $TiO_2$ . *Physical Review B*, **55** (1997) 11.