

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA

**ANÁLISE DAS DIFERENÇAS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO:
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO
RAMAN (RAMAN)**

**VARGINHA – MG
2020**

MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA

ANÁLISE DAS DIFERENÇAS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO: DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN (RAMAN)

Monografia de especialização apresentada ao programa de Pós-graduação em Modelagem em Ciência e Tecnologia do Instituto de Ciências Sociais Aplicadas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Especialista em Modelagem em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Modelagem em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Nilton César da Silva

FICHA CATOLOGRÁFICA

MAURÍCIO PEREIRA FERREIRA

**ANÁLISE DAS DIFERENÇAS DOS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO:
DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO
RAMAN (RAMAN)**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Monografia apresentada como parte dos requisitos para a obtenção de título de Especialista em Modelagem em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovado em ___ de _____ de 20__.

Prof. Dr. Nilton César da Silva
Centro Federal de Educação Tecnológica
de Minas Gerais – Campus VIII/ Varginha

Assinatura:

Prof. Dr. André Rodrigues Monticeli
Centro Federal de Educação Tecnológica
de Minas Gerais – Campus VIII/ Varginha

Assinatura:

Prof. Dr. Paulo César Mappa
Centro Federal de Educação Tecnológica
de Minas Gerais – Campus VIII/ Varginha

Assinatura:

Dedicatória

Dedico esse trabalho a Deus, a meu filho Johann, a minha esposa Leopoldina, ao meu falecido pai Eliziário, a minha mãe Natália, a meu falecido sogro José Sacconi e a minha sogra Marilza.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu Deus sempre presente na minha vida, à minha esposa Leopoldina Ap. da Costa Sacconi Ferreira e ao meu filho Johann Estevão Sacconi Ferreira, ambos sempre me apoiaram nos meus estudos. Agradeço à minha mãe Natália Pereira da Conceição Ferreira e ao meu falecido pai Eliziário Laudino Ferreira que me proporcionaram os meus estudos durante a minha infância até a formação profissionalizante no SENAI.

Agradecimento em especial ao Prof. Dr. Nilton César da Silva, pela força concedida e pelo incentivo.

Agradeço a todos os professores membros do MCT, pelos ensinamentos e incentivo ao longo dessa etapa. E claro, a todos os colegas que estiveram comigo nesse período.

Agradeço ao Prof. Hugo Bonette de Carvalho, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, pelas amostras de TiO_2 , juntamente com as medidas de espectroscopia de espalhamento Raman. Também agradeço ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto, do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas, pelas medidas de difração de raios X.

A todos vocês, manifesto meu profundo apreço.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

Porque a sabedoria serve de defesa, como de defesa serve o dinheiro; mas a excelência do conhecimento é que a sabedoria dá vida ao seu possuidor.

(Bíblia Sagrada - Eclesiastes 7:12)

RESUMO

Nesse trabalho revita-se os conceitos e as teorias que fundamentam as técnicas de caracterização de materiais por difração de raios X e por espectroscopia de espalhamento Raman. Tais técnicas foram aplicadas para o refino das amostras nanoestruturadas de TiO_2 . Os resultados obtidos foram utilizados para estabelecer a eficácia e a eficiência do emprego das técnicas na identificação de várias propriedades de interesse nos materiais. Além disso, o objetivo perseguido foi o levantamento das diferenças significativas entre as técnicas, visando estabelecer os limites e as restrições para o uso de cada uma delas, visto que a execução de muitos projetos de pesquisa podem enfrentar dificuldades de naturezas diversas, tais como: restrições orçamentárias para a compra de equipamentos ou tempo de processamento das informações pertinentes à caracterização dos materiais.

Palavras-chaves: difração de raios X. espectroscopia de espalhamento Raman. dióxido de titânio.

ABSTRACT

In this work, we review the concepts and theories that establish the techniques for characterizing materials by X-ray diffraction and by Raman scattering spectroscopy. Such techniques were applied for the refining of nanostructured samples of TiO_2 . The results obtained were used to establish the effectiveness and efficiency of the use of techniques in the identification of various properties of interest in the materials. Moreover, the objective pursued was to survey the significant differences between the techniques, aiming to establish the limits and restrictions for the use of each one, since the execution of many research projects may face difficulties of different natures, such as: budgetary restrictions for the purchase of equipment or processing time of information relevant to the characterization of materials.

Keywords: X-ray diffraction. Raman scattering spectroscopy. titanium dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Representação esquemática do modelo atômico de Bohr.....	16
Figura 2 -	Comparação entre os modelos atômicos de (a) Bohr e (b) mecânico-ondulatório.....	17
Figura 3 -	Um sólido bidimensional e duas escolhas de célula unitária. Todo o cristal é reproduzido pelo deslocamento translacional de qualquer das células unitárias, mas (b) é, geralmente, escolhida em relação a (a), por ser menor..	19
Figura 4 -	Os sete sistemas cristalinos.....	20
Figura 5 -	Estruturas cristalinas cúbicas. (a) cúbica simples (CS), (b) cúbica de corpo centrado (CCC) e (c) cúbica de face centrada (CFC).....	20
Figura 6 -	As 14 redes de Bravais agrupadas em sete sistemas cristalinos.....	21
Figura 7 -	(a) Coordenadas de pontos selecionados na célula unitária. Cada número refere-se à distância em relação a origem. (b) e (c) Direções e coordenadas cristalográficas.....	22
Figura 8 -	Planos paralelos dos átomos do Cloreto de Sódio (NaCl).....	23
Figura 9 -	Representações em perspectiva tridimensional das células unitárias de TiO ₂ nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio em azul.....	24
Figura 10 -	Amostras de TiO ₂ sinterizadas em um forno do tipo mufla sem atmosfera de O ₂ (Ar), nas temperaturas de 400 °C e 650 °C por um período de 4 h. (a) Difratogramas das amostras de TiO ₂ , (b) Espectros Raman das amostras de TiO ₂	25
Figura 11 -	Produção de raios X a nível atômico. O elétron acelerado (elétron altamente energético) vindo do catodo atinge o alvo (átomo do anodo) (a), um elétron da camada K (átomo do material) é liberado na forma de fotoelétron, produzindo uma vacância nessa camada (b). Um elétron, de maior energia, vindo de uma camada mais externa ocupa a vacância deixada pelo elétron ejetado (d), liberando energia na forma de um fóton de raios X.....	27
Figura 12 -	Representação esquemática de um tubo de raios X selado.....	28
Figura 13 -	Diagrama ilustrativo da Lei de Bragg.....	29
Figura 14 -	(a) Distribuição Lorentziana, também conhecida como distribuição Cauchy, e (b) Distribuição Gaussiana, também conhecida como distribuição normal.....	35

Figura 15 -	A origem dos espectros Raman. (a) Excitação a um nível virtual j e subsequente reemissão de um fóton de energia menor (esquerda) ou maior (direita). (b) Espectros <i>Stokes</i> , <i>anti-Stokes</i> e <i>Rayleigh</i>	38
Figura 16 -	Representação esquemática do espectrômetro Raman Confocal.....	40
Figura 17 -	Imagem ilustrativa de um monocromador da Horiba Jobinyvon – iHR550, utilizado na espectroscopia de espalhamento Raman.....	41
Figura 18 -	Difratômetro de raios X. A imagem à direita é de um difratômetro da marca: Rigaku, modelo: Ultima IV. À esquerda temos a representação esquemática do difratômetro.....	42
Figura 19 -	(a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman do puff precursor da amostra de TiO_2 . Nota-se que em ambas as técnicas a amostra apresenta característica de material amorfo	43
Figura 20 -	(a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra de TiO_2 . No diagrama de raios X, as barras em laranja representam a fase anastásio (ICSD nº 9852) e ciano a fase rutilo (ICSD nº 64987). No espectro de espalhamento Raman, temos apenas os modos fundamentais ativos na fase anatásio.....	44
Figura 21 -	Refinamento Rietveld da amostra de TiO_2 . Todos os picos pertencem à estrutura tetragonal do TiO_2	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de estados eletrônicos disponíveis nas camadas e subcamadas eletrônicas.....	18
Tabela 2 - Os 14 tipos de redes em três dimensões.....	22
Tabela 3 - Parâmetros e características das formas polimórficas do dióxido de titânio anatásio e rutilo.....	25
Tabela 4 - Fontes (alvos) geradores de raios X mais comuns.....	27
Tabela 5 - Programas computacionais mais populares, utilizados pelas universidades para o refinamento de estruturas cristalinas utilizando o Método de Rietveld.....	36
Tabela 6 - Dados estruturais obtidos via refinamento Rietveld para amostra TiO_2 : a e c são os parâmetros de rede da estrutura wurtzita, V é o volume da célula unitária, χ^2 e RB são os parâmetros de qualidade do refinamento. $Occ\text{-Ti}$ e $Occ\text{-O}$ correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti e O, respectivamente.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
Cu	Cobre
DRX	Difração de Raios X
E_g	Energia de <i>Gap</i>
EG	Etilenoglicol
ICSD	(<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>) Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas
Ti	Titânio
W	Tungstênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Estruturas Cristalinas	15
2.1.1	Estrutura Atômica	15
2.1.2	Arranjos Atômicos	18
2.1.3	Coordenadas e direções na célula unitária	22
2.2	Dióxido de titânio TiO_2	23
2.3	Difração de Raios X (DRX).....	26
2.3.1	Difração de raios X: Geração.....	26
2.3.2	Difração de raios X: Princípios	28
2.3.3	Difração de Raios X: Identificação	30
2.4	Método de Rietveld	31
2.4.1	Indicadores da qualidade do refinamento	34
2.4.2	Forma do perfil.....	35
2.4.3	Programas Computacionais para o Refinamento Rietveld	36
2.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	36
2.5.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman: Geração	37
2.5.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman: Princípios	38
2.5.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman: Sistema Raman	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Difratometria de raios X e Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	43
4.2	Difratometria de Raios X: Refinamento Rietveld.....	45
5	CONCLUSÃO	47
6	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Os materiais, tais como, cerâmicas, polímeros, metais e minerais têm suas propriedades definidas por sua composição química e estrutural que apresentam. A análise dessas propriedades tem como base o desenvolvimento de metodologias específicas em análises químicas [1] e físicas, microscopia (óptica e eletrônica) [2], difração de raios X [3], difração de nêutrons [4], espectroscopia de espalhamento Raman [5, 6], entre outras.

A caracterização da estrutura cristalina constitui a base para a identificação das fases, estrutura, porosidade, distribuição de estabilizantes e avaliação do desempenho de materiais. No que se refere à distribuição atômica, densidade e dimensões da célula unitária, a caracterização contribui para o controle do processo de fabricação [1].

A difração de raios X é um método de análise muito utilizado na caracterização de materiais, sendo uma técnica simples e rápida, não destrutiva e com alto grau de confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, sendo possível tanto a análise qualitativa, quanto quantitativa. Para a análise quantitativa, se faz necessário que a difração de raios X esteja associada à técnica de refinamento estrutural Rietveld. O método Rietveld realiza, simultaneamente, análise de microestrutura, refinamento de estrutura cristalina, refinamento de célula unitária, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. É importante ressaltar que essa técnica de caracterização é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presentes na amostra, pois na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda (λ) dos raios X [8].

Outro método de análise largamente utilizada é a espectroscopia de espalhamento Raman, sendo possível identificar os tipos de ligação, fornecendo o grau de desordem da rede cristalina. Com recursos de microfocalização, as investigações são muito precisas, possibilitando a identificação de formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras [6]. A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de caráter versátil, rápida e não destrutiva, sendo baseada no processo de interação entre a radiação e a matéria (espalhamento de luz pela matéria). O espectro Raman fornece-nos uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio. Esses, por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes da amostra [9].

A espectroscopia de espalhamento Raman também tem sido utilizada na determinação da natureza de pigmentos em papiros, manuscritos, pinturas e cerâmicas, possibilitando, assim a autenticação de obras de autoria duvidosa ou datação imprecisa, e também, uma melhor compreensão sobre a metodologia de preparação e uso desses materiais [10]. As análises qualitativas são mais frequentes nas técnicas de espectroscopia em geral. Por outro lado, obter resultados quantitativos é um processo um pouco mais complexo. Contudo, é possível utilizar a espectroscopia de espalhamento Raman para quantificar determinadas propriedades de materiais como, por exemplo, o diâmetro de um nanotubo de carbono [11].

O presente trabalho possui a finalidade de investigar as diferenças entre as técnicas de caracterização por difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman, sendo organizado da seguinte forma: na seção 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos tópicos e metodologias utilizadas neste trabalho. Na seção 3, apresentam-se os métodos e na seção 4, os resultados e discussões a respeito das diferenças entre as duas técnicas de caracterização. Na seção 5, encontram-se as conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção, apresenta-se uma revisão sobre os principais temas pertinentes a elaboração e execução dessa monografia. Inicialmente, expõem-se as características gerais das redes cristalinas e, em seguida, as propriedades do dióxido de titânio (TiO_2), pois as análises foram feitas com a amostra de TiO_2 . Por último, discorre-se sobre as técnicas de difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman.

2.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS

A estrutura dos materiais cristalinos é a base para a compreensão de muitas propriedades físicas, tais como dureza, densidade, ponto de fusão, e de propriedades ópticas, como o índice de refração. Atualmente, o conhecimento acerca do tamanho atômico e iônico, da natureza das ligações químicas nos cristais se deve à determinação precisa das estruturas cristalinas [12]. Os modos pelos quais os átomos que formam os cristais estão organizados são descritos pela Cristalografia [13].

2.1.1 Estrutura Atômica

A física do estado sólido é uma vasta área da física quântica que trata da compreensão das propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, térmicas e ópticas dos sólidos [14]. Essas propriedades são primordialmente determinadas pelo efeito dos elétrons do material [15]. A natureza elétrica dos materiais está associada à sua facilidade de conduzir uma corrente elétrica, denominada de condutividade elétrica (σ). Esses materiais são classificados em três grupos: os condutores, os isolantes e os semicondutores [16].

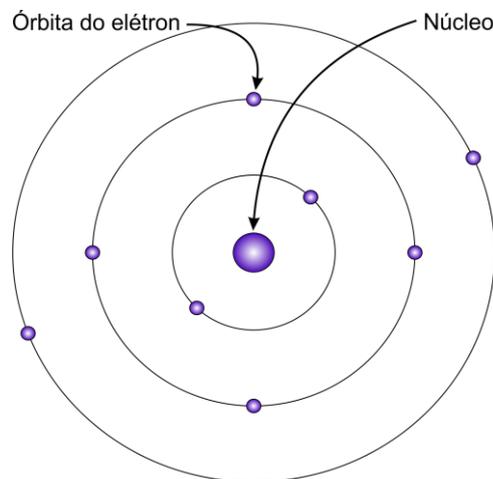
Antes de adentrar nas estruturas cristalinas, trataremos, de forma bem resumida, a estrutura atômica e, em seguida, as estruturas cristalinas.

O modelo atômico de *Bohr* foi um dos precursores na mecânica quântica, no qual se assume que os elétrons circulam ao redor do núcleo atômico em órbitas discretas, onde a posição de qualquer elétron está parcialmente bem definida em seu orbital. A Figura 1 está representando esse modelo de átomo [17]. O núcleo contém nêutrons e prótons (partículas carregadas positivamente), apresentando uma carga resultante positiva. Os elétrons (partículas carregadas negativamente) são mantidos próximos ao núcleo por meio da atração eletrostática

[18]. Em cada átomo neutro, o núcleo atômico de um elemento equivale ao número de elétrons ou prótons. Como exemplo, tem-se o átomo de ferro, que possui 26 prótons, tendo o número atômico 26. Para ser eletricamente neutro, o átomo como um todo precisa possuir o número de prótons igual ao de elétrons [18].

Dentro do átomo, os elétrons ocupam níveis discretos de energia, sendo que cada elétron possui energia específica e não mais que dois elétrons têm a mesma energia em cada átomo. Como cada elemento apresenta um diferente conjunto desses níveis de energia, as diferenças entre eles também são únicas [18].

Figura 1 - Representação esquemática do modelo atômico de Bohr



Fonte: Adaptado da referência [19].

Um princípio importante na mecânica quântica estipula que as energias dos elétrons são quantizadas, onde se torna conveniente pensar nessas energias eletrônicas permitidas como estados associados aos níveis ou estados de energia. Na Figura 2-a estão representados os estados de energia para o átomo de hidrogênio de *Bohr*. Contudo, esse modelo foi considerado como tendo algumas limitações, pois não era capaz de explicar vários fenômenos envolvendo os elétrons. Esse problema foi resolvido com o surgimento do modelo mecânico-ondulatório. Nesse modelo, o elétron não é mais abordado como uma partícula que se move em um orbital discreto, mas sim, considera-se a posição do elétron como sendo a probabilidade de um elétron estar em vários lugares ao redor do núcleo, ou seja, a posição do elétron é descrita pela densidade de probabilidade, ou uma nuvem eletrônica. Na Figura 2 temos a comparação entre os dois modelos para o átomo de hidrogênio [20].

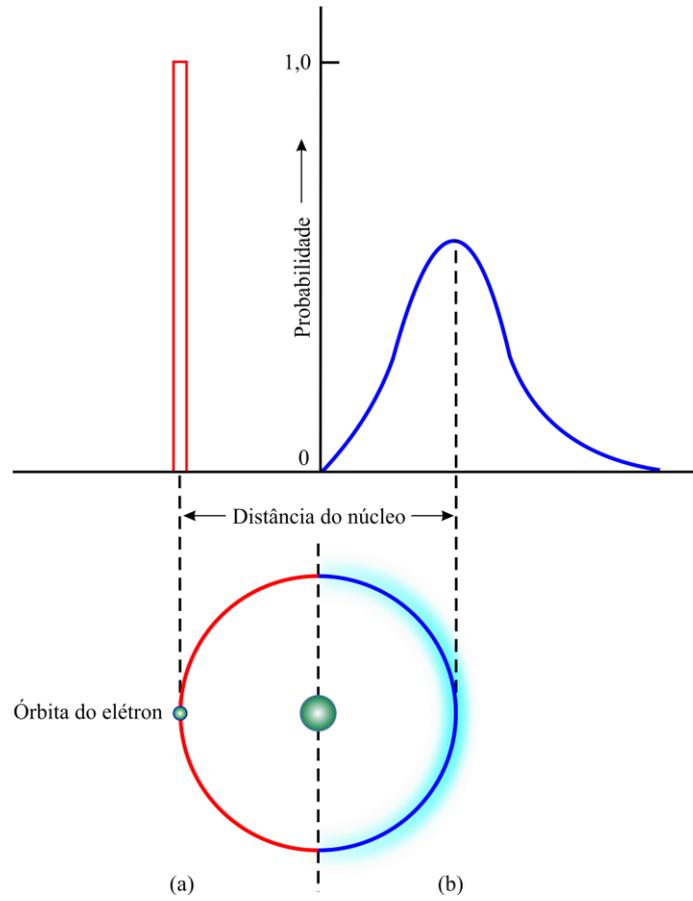


Figura 2 - Comparação entre os modelos atômicos de (a) *Bohr* e (b) mecânico-ondulatório
 Fonte: Adaptado da Referência [19].

Utilizando o modelo mecânico-ondulatório, cada elétron em um átomo é caracterizado por quatro parâmetros denominados de números quânticos. De forma a complementar o modelo de *Bohr*, os níveis energéticos se desmembraram em subcamadas eletrônicas, enquanto os números quânticos definem o número de estados de cada camada. Os níveis de energia são discretos de forma individual, sendo estes indexados em camadas *K*, *L*, *M*, ..., associados ao número quântico principal $n = 1, 2, 3, \dots$, respectivamente, e em subcamadas *s*, *p*, *d*, *f*, ..., também conhecido como subníveis, associadas ao número quântico orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$, respectivamente. Para cada valor de l , existe um total de $2l + 1$ valores para o número quântico magnético m_l , sendo que para um dado valor de l , m_l assume os valores $-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. O orbital é constituído da combinação desses três números quânticos (n, l e m_l), sendo que cada orbital pode acomodar dois elétrons de *spin* oposto, com número quântico de *spin* $m_s = \pm 1/2$. Ao conjunto desses números, denomina-se de estado quântico, como indicado na Tabela 1.

Número quântico principal (n)	Designação da camada	Subcamadas (l)	Números de Estados (m_l)	Número de elétrons subcamada	Número de elétrons camada
1	K	s	1	2	2
2	L	s p	1 3	2 6	8
3	M	s p d	1 3 5	2 6 10	18
4	N	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	32
5	O	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	32
6	P	s p d	1 3 5	2 6 10	18
7	Q	s p	1 3	2 6	8

Tabela 1 - Número de estados eletrônicos disponíveis nas camadas e subcamadas eletrônicas
Fonte: Adaptado da referência [21].

Observa-se que os elétrons em uma banda completamente preenchida não podem transportar corrente elétrica. Este resultado é a base para a distinção entre metais e isolantes. No estado fundamental de um isolante, todas as bandas estão completamente vazias, enquanto no estado fundamental de um metal, pelo menos uma faixa é parcialmente preenchida. Os isolantes podem ser caracterizados pelo *gap* de energia, também conhecido como banda proibida (BP) [19].

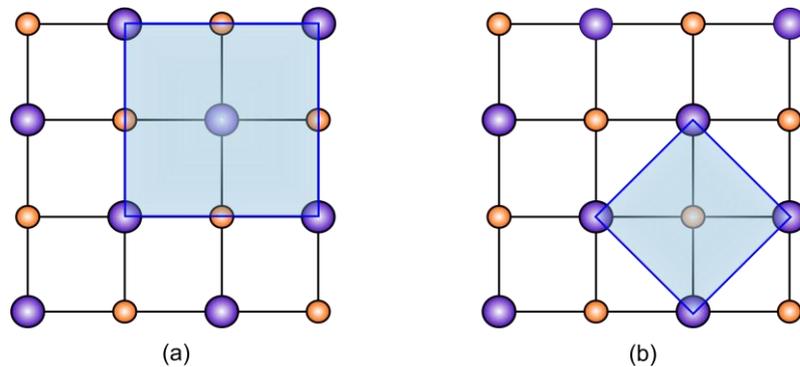
A Física do Estado Sólido se refere, em grande parte, ao estudo dos cristais e dos elétrons nos cristais. Como uma extensão da Física Atômica, o estudo do estado sólido começou após a descoberta da difração dos raios X e, após a publicação de uma série de artigos contendo previsões e cálculos referentes às propriedades cristalinas [22]. Na vida cotidiana, os materiais no estado cristalino são comuns e desempenham um papel importante. Como exemplos, têm-se o uso doméstico do sal de cozinha e do açúcar; na indústria, o germânio; e pedras preciosas, como o diamante e a esmeralda [23].

2.1.2 Arranjos Atômicos

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos, íons ou moléculas dispostas em um padrão periódico em três dimensões. Contudo, nem todo sólido é cristalino; alguns são amorfos, como o vidro. Pensando em cristais, é conveniente ignorar os átomos,

íons ou moléculas, e concentrar-se na geometria da matriz periódica. O cristal é, então, representado como uma rede, que é uma matriz tridimensional de pontos [24]. Pode-se considerar que um cristal de um elemento, ou de um composto, é construído a partir de elementos estruturais que se repetem regularmente, podendo ser íons, átomos ou moléculas. Desta forma, a rede cristalina é o padrão formado pelos pontos, sendo utilizada para representar as posições destes elementos estruturais [25]. O teste de cristalinidade não se refere à aparência superficial de uma amostra grande qualquer, mas sim, sua disposição dos íons em uma matriz periódica no nível microscópico [26].

Figura 3 - Um sólido bidimensional e duas escolhas de célula unitária. Todo o cristal é reproduzido pelo deslocamento translacional de qualquer das células unitárias, mas (b) é, geralmente, escolhida em relação a (a), por ser menor



Fonte: Adaptado da referência [25].

A subdivisão de um cristal é denominada de célula unitária, sendo esta uma região imaginária, de lados paralelos (um paralelepípedo). São várias as possibilidades de escolhas para as células unitárias, geralmente a mais escolhida é a menor célula que exibe a maior simetria. Assim, no padrão bidimensional apresentado na Figura 3, várias células unitárias podem ser escolhidas, onde cada uma das quais translada para repetir exatamente o conteúdo da caixa [25].

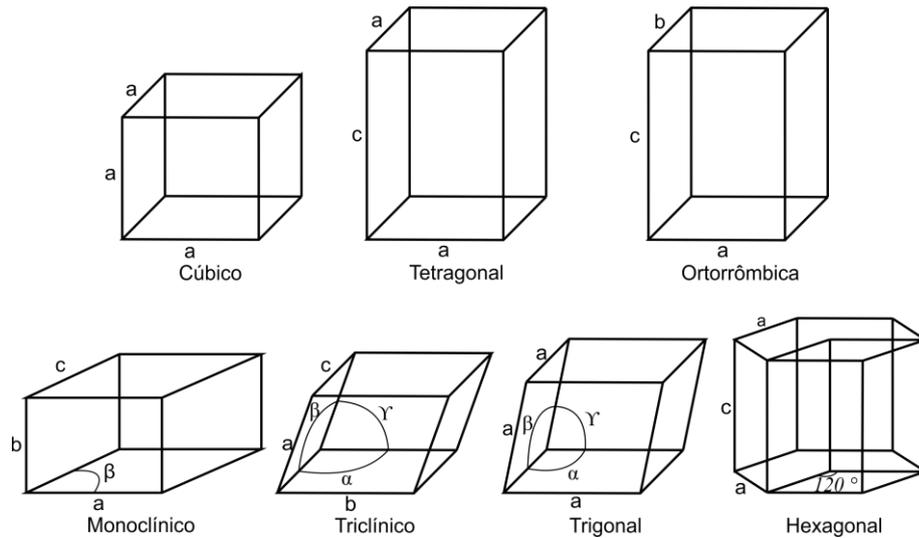
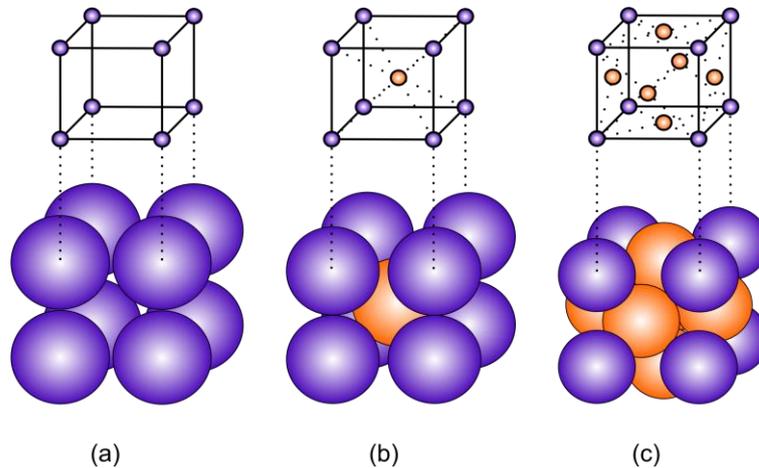


Figura 4 - Os sete sistemas cristalinos
Fonte: Adaptado da referência [25].

Abaixo são apresentadas as três estruturas cristalinas cúbicas, a cúbica simples (CS ou SC – do inglês: *Simple Cubic*), cúbica de corpo centrado (CCC ou BCC – do inglês: *Body-Centered Cubic*) e cúbica de face centrada (CFC ou FCC – do inglês: *Face-Centered Cubic*).

Figura 5 - Estruturas cristalinas cúbicas. (a) cúbica simples (CS), (b) cúbica de corpo centrado (CCC) e (c) cúbica de face centrada (CFC)

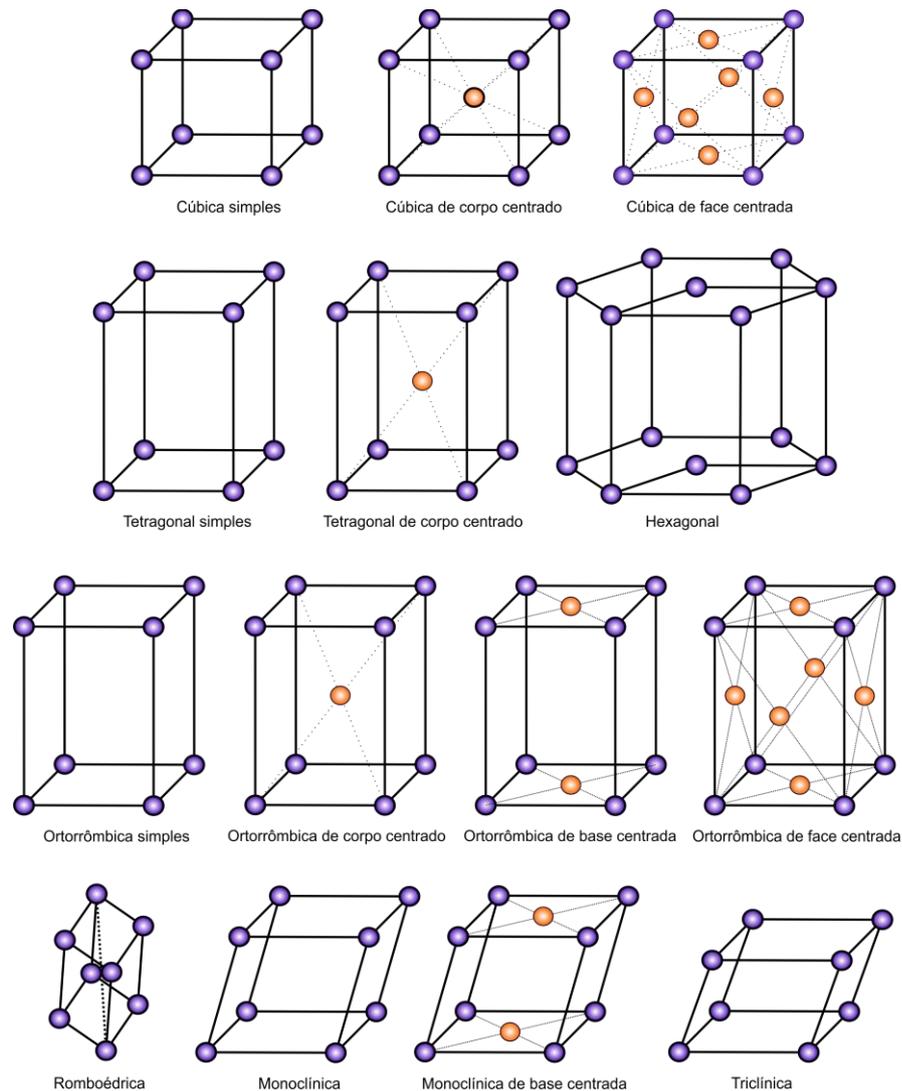


Fonte: Adaptado da referência [27].

A *rede de Bravais* é um conceito fundamental que descreve qualquer sólido cristalino, sendo possível especificar a matriz periódica, na qual, as unidades repetidas do cristal são organizadas [26]. Uma *rede de Bravais* é um conjunto infinito de pontos discretos que possui um arranjo e orientação que representa a rede cristalina.

Em três dimensões, os grupos de simetria pontuais necessitam de 14 tipos diferentes de redes (Figura 6 e Tabela 2), onde são agrupados, convenientemente, em 7 sistemas cristalinos (Figura 4), de acordo com os 7 tipos convencionais de células unitárias: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Como mencionado anteriormente, há três redes no sistema cúbico: rede Cúbica Simples (CS), rede Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e rede Cúbica de Face Centrada (CFC) [27].

Figura 6 - As 14 *redes de Bravais* agrupadas em sete sistemas cristalinos



Fonte: Adaptado das referências [27-29].

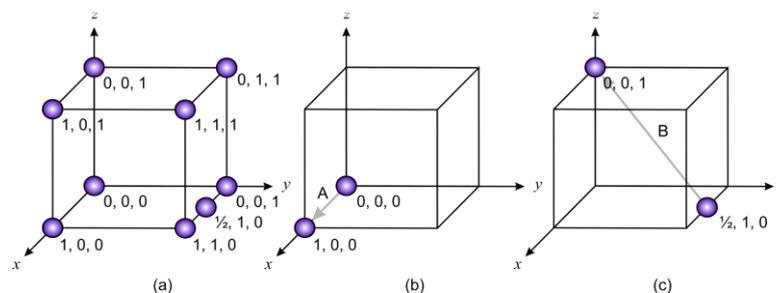
	Número de redes	Símbolo da rede	Restrições para a célula convencional, para os eixos e para os ângulos
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	P ou CS I ou CCC F ou CFC	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Tabela 2 - Os 14 tipos de redes em três dimensões
Fonte: Adaptado das referências [22, 27, 30].

2.1.3 Coordenadas e direções na célula unitária

Na célula unitária é possível localizar pontos, como posições de átomos, construindo um sistema de coordenadas orientadas. A Figura 7-a apresenta um sistema de coordenadas, onde essas são expressas por (x, y, z) . A distância é medida em razão do número de parâmetros de rede que é preciso mover em cada uma das coordenadas. Algumas direções presentes na célula unitária são fundamentais, sendo essas denominadas de índices de Miller. Os índices de Miller referentes à direção constituem a notação abreviada que se utiliza para descrever estas direções [27]. Os índices de uma fase são sempre atribuídos para que seus três números se refiram respectivamente aos eixos x, y e z [31].

Figura 7 - (a) Coordenadas de pontos selecionados na célula unitária. Cada número refere-se à distância em relação a origem. (b) e (c) Direções e coordenadas cristalográficas



Fonte: Adaptado da Referência [27].

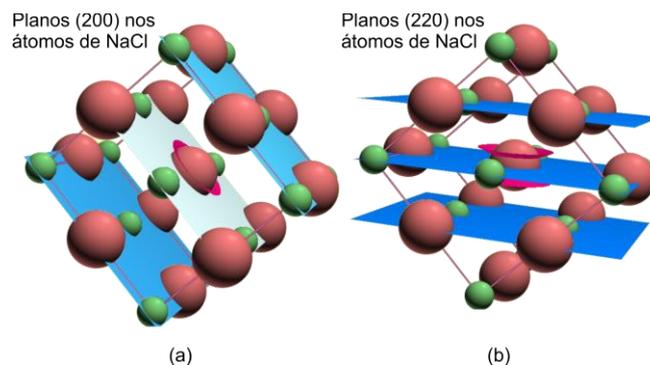
A seguir, o procedimento para encontrar os índices de Miller, referente às direções [27]:

1. Determine as coordenadas de dois pontos situados na mesma direção, com o auxílio de um sistema de coordenadas;
2. Subtraia as coordenadas do ponto final com as do ponto inicial, com o propósito de obter o número de parâmetro de rede percorrido na direção de cada eixo do sistema de coordenadas;
3. Para obter os menores números inteiros, elimine as frações, dividindo/multiplicando o resultado do passo anterior;
4. Coloque os índices em colchetes []. Caso haja algum sinal negativo, represente-o com uma barra sobre o número negativo. Os índices não são separados por vírgula.

Utilizando o procedimento anterior e aplicando na Figura 7-b e Figura 7-c, onde se têm dois exemplos de determinação do índice de Miller, encontra-se as direções $[100]$ e $[\bar{1}\bar{2}2]$, respectivamente.

Os planos paralelos dos átomos que cruzam a célula unitária definem as direções e distâncias no cristal. Na Figura 8, têm-se os planos (200) e (220) do átomo no cloreto de sódio (NaCl) [30].

Figura 8 - Planos paralelos dos átomos do Cloreto de Sódio (NaCl)



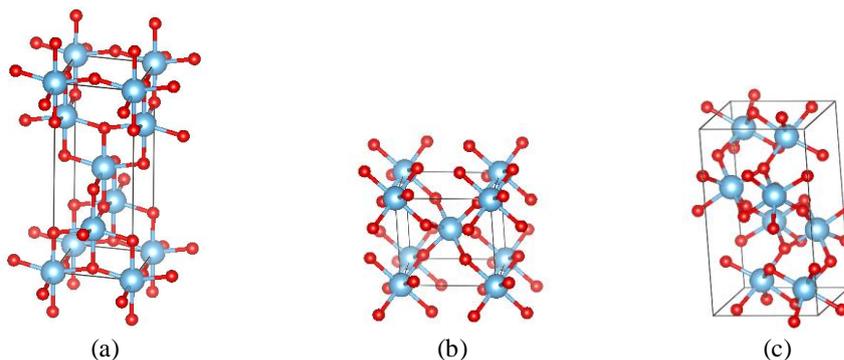
Fonte: Adaptado da Referência [30].

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO TiO_2

Devido as suas excelentes propriedades como fotocatalisador, e a enorme variedade de aplicações na área de optoeletrônica, o TiO_2 vem sendo extremamente estudado [32]. O TiO_2

é um polimorfo¹, existente em três fases: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), conforme ilustrado na Figura 9. A fase rutilo é formada em elevadas temperaturas ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) sendo a mais estável, enquanto a anatásio é formada em baixas temperaturas ($\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) e é metaestável. Já a bruquita, normalmente é instável e de baixo interesse [33]. Em temperaturas elevadas, a fase anatásio transforma-se irreversivelmente na fase rutilo, envolvendo a quebra e a formação de novas ligações, contraindo o eixo c e diminuindo o volume da célula em aproximadamente 8% [34]. Essa transformação de fase anatásio-rutilo não apresenta uma única temperatura, e é dependente dos processos envolvidos na sua síntese, e também de outras características, tais como forma e tamanho da partícula [35].

Figura 9 - Representações em perspectiva tridimensional das células unitárias de TiO_2 nas fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. Os átomos de oxigênio estão representados em vermelho enquanto os átomos de titânio em azul



Fonte: Autor.

Quanto a sua estrutura cristalina, o TiO_2 nas fases anatásio, com grupo espacial $I4_1/amd$, e rutilo, com grupo espacial $P4_2/mnm$, indicam em comum, a estrutura tetragonal, sendo que cada átomo de titânio é disposto octaedricamente e rodeado seis oxigênios, TiO_6 , sendo que na fase anatásio, tem-se quatro oxigênios ligados a uma distância de $1,90\text{ \AA}$ do titânio, enquanto os outros dois estão a uma distância de $1,99\text{ \AA}$, e na fase rutilo os quatro oxigênios estão a uma distância de $1,95\text{ \AA}$ do titânio, enquanto os outros dois oxigênios estão a uma distância de $1,98\text{ \AA}$ [35]. Parâmetros estruturais, eletrônicos e propriedades, tais como, a solubilidade, a dureza, entre outras do TiO_2 , são significativamente dependentes da fase cristalina, como apresentado na Tabela 3.

Sendo a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco, o TiO_2 é estável quimicamente, não apresentando toxicidade, e é de custo relativamente baixo.

¹ Capacidade de adotar diferentes formas cristalinas sob diferentes condições de temperatura e pressão.

Aliás, o TiO_2 apresenta comprimento de onda de absorção de $\lambda = 365$ nm, tornando-o atrativo para aplicações diversas, tais como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas [36].

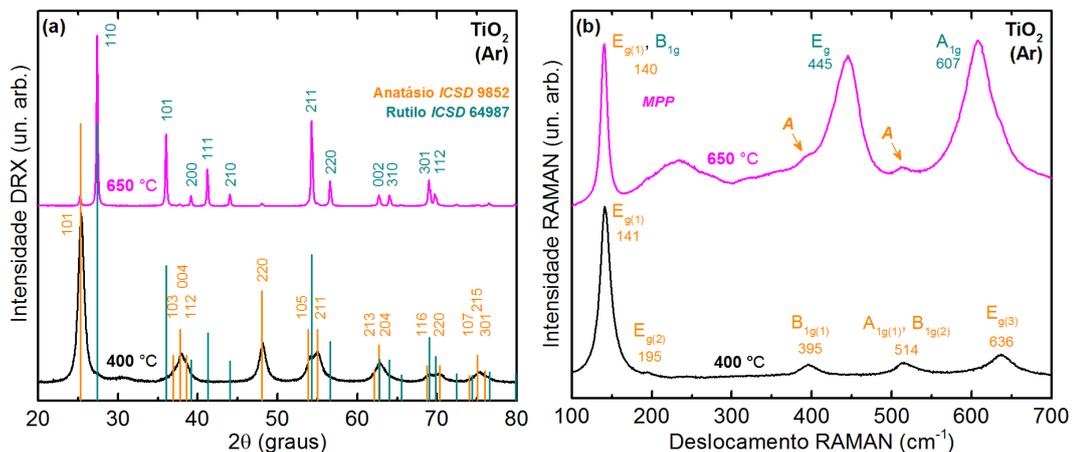
Tabela 3 - Parâmetros e características das formas polimórficas do dióxido de titânio anatásio e rutilo

Parâmetros	Anatásio	Rutilo
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por Célula Unitária (Z)	4	2
Grupo Espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$
Parâmetros Rede (Å)	a = 3,786 c = 9,514	a = 4,594 c = 2,959
Volume da Célula Unitária (Å ³)	136.300	62.449
Densidade (Kg.m ⁻³)	3894	4250
E_g Calculada Imediatamente		
(eV)	3,23 – 3,59	3,02 – 3,24
(nm)	345,4 – 383,9	382,7 – 410,1
E_g experimental		
(eV)	~ 3,2	~ 3,0
(nm)	~ 387	~ 413
Índice de Refração	2,54 – 2,49	2,79 – 2,903
Solubilidade em HF	Solúvel	Insolúvel
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel
Durezas (Mohs)	5,5 – 6,0	6,0 – 6,5

Fonte: Adaptado da referência [35].

As fases anatásio e rutilo do TiO_2 podem ser identificadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento RAMAN. Na Figura 10-a, temos os difratogramas e, na Figura 10-b, os espectros RAMAN característicos para as fases anatásio e rutilo. Observa-se claramente que tanto os padrões de difração de raios X, quanto os espectros RAMAN, são dissemelhantes para as duas fases.

Figura 10 - Amostras de TiO_2 sinterizadas em um forno do tipo mufla sem atmosfera de O_2 (Ar), nas temperaturas de 400 °C e 650 °C por um período de 4 h. (a) Difratogramas das amostras de TiO_2 , (b) Espectros Raman das amostras de TiO_2



Fonte: Referência [37].

Um dos fatores que influencia no processo termodinâmico e cinético de transição de fase entre anatásio e rutilo é o tamanho da partícula de pó de TiO_2 , que se trata de um processo de crescimento e nucleação [35]. Quando esse tamanho atinge escalas nanométricas, com valores muito baixos, a energia livre total na fase anatásio é menor que na fase rutilo. A estabilidade dessas se inverte, devido à contribuição de volume e superfície, sendo a fase rutilo menos estável que na fase anatásio [38]. A presença ou não de impurezas, a área superficial da amostra, a atmosfera e a taxa de aquecimento são outros fatores que interferem na transição de fase. Contudo, tais fatores são influenciados pelos parâmetros de tempo e temperatura, onde normalmente variam de acordo com os diferentes tipos de síntese, e pelos processos de obtenção do TiO_2 anatásio/rutilo [35].

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Em um cristal, a radiação incidente é espalhada de vários modos. Se o comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética for da mesma ordem da distância entre os átomos do cristal, o espalhamento, denominado de *difração*, resultará em um conjunto de feixes difratados bem definidos (*padrão de difração*) [39].

No estudo cristalográfico de uma amostra, o método mais comum utilizado emprega filmes fotográficos. Contudo, há detectores que se baseiam em ionização de sólidos e gases, e também de cintilação. Os detectores mais comuns são os de cintilação. Esses se fundamentam no fato de que alguns materiais, quando irradiados com raios X, emitem fótons, podendo esses serem analisados quantitativamente por uma fotomultiplicadora. Tais detectores, exceto os filmes fotográficos, são aplicados nos procedimentos de raios X e fluorescência de raios X [28].

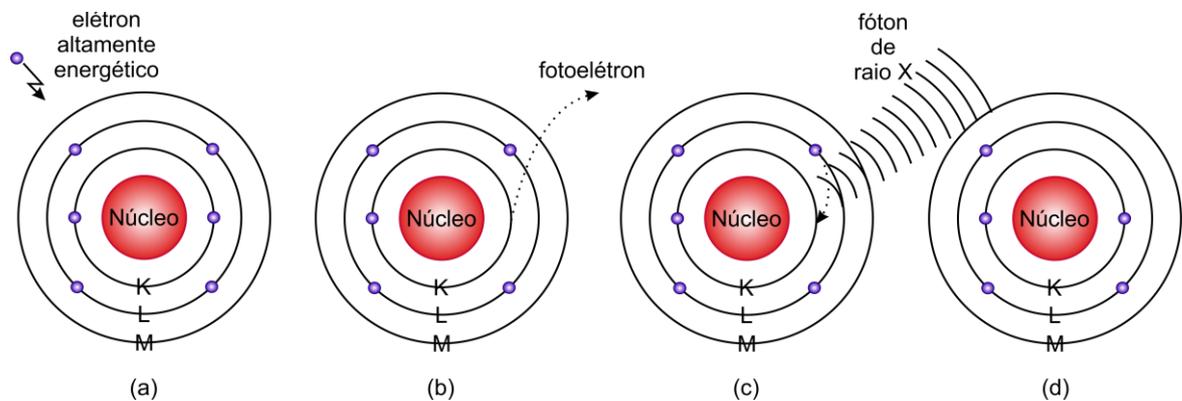
2.3.1 Difração de raios X: Geração

O raio X foi descoberto por Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923) em 1859, que em 1901 recebeu o primeiro Nobel em Física, por essa descoberta [40]. Os raios X são ondas eletromagnéticas (radiação eletromagnética) de comprimento de onda curto (intervalo de 10^{-5} Å à 10^2 Å), produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia, ou pela transição eletrônica de elétrons dos orbitais internos nos átomos [41].

A produção de raios X (Figura 11) ocorre pelo bombardeamento de um alvo com elétrons de alta energia, que ao incidirem sobre o alvo, provocam a emissão de fótons de

radiação X, com características dependentes do alvo, tais como comprimento de onda e intensidade. Como o alvo (emissor de raios X) é atingido pelo feixe de elétrons de alta energia, elétrons, do alvo, próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron que foi ejetado da camada K, e, ao fazer isso, libera energia na forma de um fóton de radiação X [28].

Figura 11 - Produção de raios X a nível atômico. O elétron acelerado (elétron altamente energético) vindo do catodo atinge o alvo (átomo do anodo) (a), um elétron da camada K (átomo do material) é liberado na forma de fotoelétron, produzindo uma vacância nessa camada (b). Um elétron, de maior energia, vindo de uma camada mais externa ocupa a vacância deixada pelo elétron ejetado (d), liberando energia na forma de um fóton de raios X



Fonte: Adaptado da Referência [42].

Fontes (alvos) geradores de radiação X (raios X) mais comuns são apresentadas na tabela a seguir:

Tabela 4 - Fontes (alvos) geradores de raios X mais comuns

Fonte	Comprimento de onda $K\alpha$ (Å)	Filtro
Cobre (Cu)	1,541	Níquel (Ni)
Molibdênio (Mo)	0,709	Zircônio (Zr)
Cobalto (Co)	1,789	Ferro (Fe)
Crômio (Cr)	2,289	Vanádio (V)

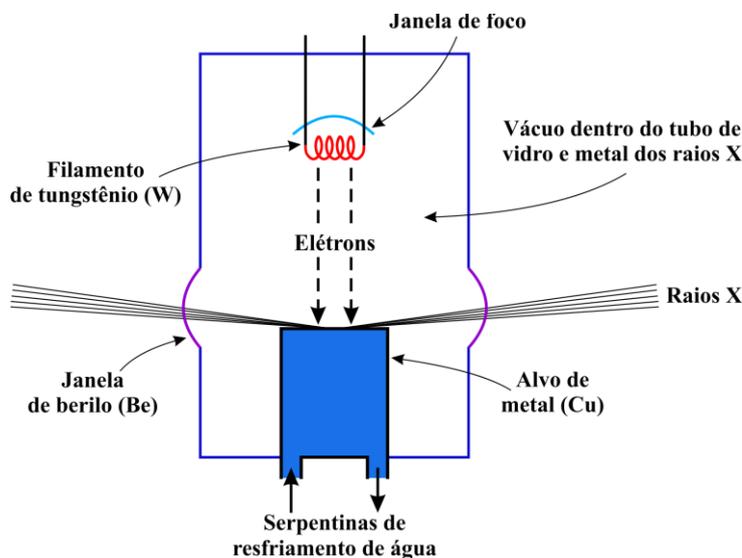
Fonte: Adaptado da Referência [28].

Os raios X são produzidos a partir de tubos de vidro sob vácuo (Figura 12), onde se encontra um filamento de tungstênio (W) que é utilizado como catodo², sendo esse submetido a uma diferença de potencial elétrico, produzindo assim um feixe de elétrons acelerados em

² Catodo: eletrodo no qual há redução (ganho de elétrons)

direção a um anodo³ metálico. Após ser bombardeado pelos elétrons provenientes do catodo, o anodo emite uma radiação eletromagnética X. Devido ao aquecimento produzido pelo bombeamento de elétrons, o anodo é resfriado por um sistema de circulação de água [43, 44].

Figura 12 - Representação esquemática de um tubo de raios X selado



Fonte: Adaptado da Referência [43].

Quando a radiação eletromagnética X (raios X) passa por uma amostra, o vetor elétrico da radiação eletromagnética interage com os elétrons da matéria produzindo o espalhamento [41].

2.3.2 Difração de raios X: Princípios

A técnica de difração de raios X (DRX), dentre as técnicas de caracterização de materiais, é a mais indicada para a determinação da periodicidade dos cristais, pois, na maior parte dos sólidos (cristais), possuem uma distância interatômica da mesma ordem que o comprimento de onda dos raios X [22]. Essa técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, pelos cristais (estruturas organizadas), permitindo realizar estudos morfológicos, determinando tanto a sua estrutura cristalina, quanto a sua fração cristalina [28].

Os raios X são difratados (espalhados) pelos elétrons dos átomos da amostra [39]. Uma vez espalhados pela rede cristalina, ocorrem interferências destrutivas e construtivas entre os raios espalhados. Isso ocorre devido às distâncias entre os centros de espalhamento

³ Anodo: eletrodo no qual há oxidação (perda de elétrons)

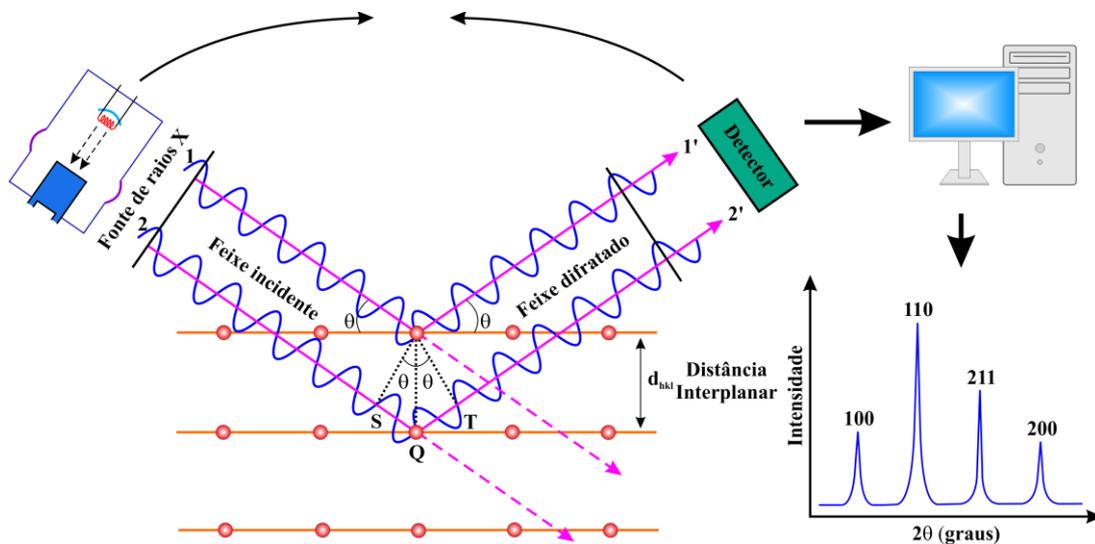
serem da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O resultado desse processo é a difração [41, 45].

A difração depende tanto da estrutura do material, quanto do comprimento de onda utilizado. Aplicando comprimentos de onda na faixa de $5 \times 10^3 \text{ \AA}$, no espectro visível, que é muito maior que a constante de rede do cristal, um único feixe difratado é produzido devido a superposição das ondas espalhadas elasticamente pelos átomos do material, que obedece as leis da difração óptica clássica [46]. Contudo, quando se utiliza um feixe de raios X com o comprimento de onda da mesma ordem ou menor que a constante da rede do cristal, podem aparecer feixes difratados em todas as direções [27, 46]. Abaixo segue a Lei de *Bragg*, que apenas é satisfeita em comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (1)$$

onde n é um inteiro conhecido, λ o comprimento de onda, d_{hkl} a distância entre os planos paralelos (distância interplanar) e θ é o ângulo de incidência [21, 27, 45-51]. Assim, tem-se uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe de raios X difratado [21, 47].

Figura 13 - Diagrama ilustrativo da Lei de *Bragg*



Fonte: Adaptado da Referência [21].

Uma vez satisfeita a Lei de *Bragg*, ocorrerá um feixe difratado de máxima intensidade, um pico de difração, que é dependente do número de elétrons no átomo. Por outro lado, se essa Lei não for satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva, produzindo um feixe difratado de baixíssima intensidade [21, 47]. Quando uma amostra é preparada sob a forma de pó fino, sempre haverá algumas partículas de pó (cristais) com planos (hkl)

orientados segundo o ângulo θ adequado, de modo que satisfaça a Lei de *Bragg*, gerando um feixe difratado com ângulo 2θ em relação ao feixe incidente [27]. Em um *difratômetro*, um detector móvel de raios X registra os ângulos 2θ , conforme o feixe é difratado, fornecendo um padrão de difração característico da amostra do material [21, 27, 47, 50]. Assim, sua identificação é possível através das posições angulares e intensidades relativas entre os picos difratados.

2.3.3 Difração de Raios X: Identificação

Utilizando um banco de dados é possível identificar os picos de difração. Os bancos de dados são continuamente atualizados, sendo possível identificar os compostos cristalinos por comparação dos difratogramas com padrões de difração de fases individuais disponibilizados. A relação única entre esses padrões, e as estruturas cristalinas, fornece uma ferramenta poderosa para identificação química dos pós e materiais policristalinos [21, 47]. A seguir apresentamos três bancos de dados de difração:

- i. O ICDD (*International Center for Diffraction Data*) é um banco de dados, com sede nos Estados Unidos da América, que contém informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. Atualmente estão disponíveis mais de 1 milhão de conjunto de dados de materiais exclusivos [52];
- ii. O CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Center*) é um banco de dados de compostos orgânicos e organometálicos, com sede na Inglaterra. Atualmente, o banco de dados estruturais de Cambridge possui mais de 1 milhão de estruturas [53];
- iii. O ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) é um banco de dados de compostos inorgânicos, com sede na Alemanha. O ICSD contém uma lista quase exaustiva de estruturas cristalinas inorgânicas conhecidas, publicadas desde 1913 (mais de 210.000 estruturas), incluindo suas coordenadas atômicas [54].

O Laboratório Cristalográfico (LabCri) do Departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) disponibiliza o acesso ao CCDC e ICSD. Desde janeiro de 2014 o acesso irrestrito tanto ao CCDC, quanto ao ICSD é disponibilizado pela CAPES através do portal DOTLIB [55].

2.4 MÉTODO DE RIETVELD

Nessa seção, será feita uma descrição teórica fundamentada na referência [56]. Hugo Rietveld (1932 – 2016) foi um cristalógrafo, pioneiro na difração de nêutrons monocristalinos. Sua experiência com coleta e refinamento manual de dados o convenceu da necessidade de informatizar tais tarefas. Em um artigo de 1966, Rietveld já havia usado intensidades da sobreposição de Bragg, onde, com sucesso limitado, tentou ajustar vários picos às regiões sobrepostas. Contudo, em 1967 foi que surgiu a ideia de refinar a estrutura cristalina, juntamente com os parâmetros que descrevem tanto as posições, quanto os perfis dos picos todos juntos, onde publicou os resultados em 1969. Entretanto, Terry Sabine em 1978, foi quem batizou a técnica de refinamento por “método Rietveld”, apoiado nos novos programas de computador. No entanto, R. A. Young e colegas aplicaram o método à difração de pó por raios X, a partir de 1977, levando a um crescimento rápido do número de publicações, onde hoje temos, todos os anos, milhares de publicações de raios X usando o refinamento de Rietveld [57].

O método Rietveld é amplamente reconhecido como valioso em análises estruturais de quase todas as classes de materiais cristalinos [56]. Tal método é utilizado para refinar o modelo de estrutura cristalina de um material, podendo ser utilizado para a identificação quantitativa de fase, parâmetros de rede e cálculo de tamanho de cristalitos, podendo ainda determinar as posições e ocupações dos átomos [30], sendo uma ferramenta poderosa associada à difração de raios X.

Em conformidade com o modelo estrutural, o método de Rietveld é fundamentado na construção de um padrão de difração calculado, onde tal padrão é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, tais como: (i) parâmetros de rede, (ii) posições atômicas, (iii) posições de ocupação e (iv) simetria do grupo espacial [58]. Para a análise quantitativa, atualmente o método de Rietveld é o mais indicado, desde que conheça a estrutura cristalina de todas as fases presentes no material. O potencial mais interessante e exclusivo desse método é o fato de abrir mão da curva de calibração, exceto nos casos onde se deseja calcular a fração de material amorfo [59].

Tem-se que no método de Rietveld, os dados experimentais são as intensidades obtidas, utilizando o processo por varredura passo a passo, com incrementos em 2θ , com tempo de medida constante. A quantidade a ser minimizada no refinamento por mínimos quadrados é o resíduo, S_y [56, 60]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ei})^2, \quad (2)$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo ponto, ou passo; e y_{ei} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto, ou passo 2θ .

Normalmente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade, y_i , observada em qualquer ponto escolhido arbitrariamente, i . As intensidades calculadas, y_{ei} , são determinadas a partir do módulo ao quadrado do fator de estrutura, $|F_K|^2$, do modelo estrutural, pelo somatório das contribuições calculadas das reflexões vizinhas de Bragg somando à intensidade da linha de base (radiação de fundo ou ruído) no i -ésimo ponto, y_{bi} :

$$y_{ei} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}, \quad (3)$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller (hkl) para a reflexão de Bragg, L_K contém os fatores de multiplicidade e polarização de Lorentz, ϕ é a função de perfil de reflexão, P_K é a função para corrigir orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de estrutura para o K -ésimo reflexão de Bragg e y_{bi} é a intensidade do *background* (radiação de fundo ou ruído) no i -ésimo ponto.

O fator de estrutura, F_K , que é o termo mais importante no cálculo das intensidades, para cada plano da família (hkl) de uma célula unitária do cristal, é definido da seguinte maneira

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j) \quad (4)$$

onde N_j é a taxa de ocupação do j -ésimo átomo, f_j é o fator de forma atômico ou fator de espalhamento, que corresponde a intensidade do raio X difratado por um único átomo do cristal, h , k , l são os índices de Miller, x_i , y_i , z_i são as coordenadas do j -ésimo átomo da célula unitária, e, por fim, M_j é dado por

$$M_j = 8\pi u_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2; \quad (5)$$

em que, u_j^2 é o valor quadrático médio do deslocamento térmico (fator de temperatura) do j -ésimo átomo da célula unitária e λ é o comprimento de onda. Esse parâmetro é inserido para contabilizar uma atenuação do raio X difratado em razão da temperatura.

É possível entender a relação existente entre refinamentos estruturais obtidos de dados de difração de nêutrons e de raios X, analisando as equações (3) e (4). A única diferença significativa está no fator f_j introduzido na equação (4). Os nêutrons são espalhados pelos núcleos atômicos devido às forças nucleares de curto alcance, enquanto os raios X são

espalhados quase que exclusivamente pelos elétrons entorno do núcleo atômico, ou seja, em uma região da ordem de alguns angstroms de diâmetro. Em vista disso, a região de espalhamento dos raios X é da ordem de 10^4 vezes maior que a região na qual os nêutrons são espalhados. O fator de espalhamento, em ambos os casos, possui a forma da transformada de Fourier da distribuição de carga da região espalhadora⁴. O resultado é que o fator de espalhamento para os raios X varia bruscamente dentro da faixa $\sin\theta/\lambda$, onde observações típicas são realizadas, com comprimento de onda que variam de 0,5 à 2,5 Å. Contudo, considerando a região muito mais compacta para o espalhamento dos nêutrons, a transformada de Fourier não varia tanto assim dentro da faixa de observação, logo, o fator de espalhamento (atômico nesse caso) para os nêutrons, é efetivamente constante.

Usada para modelar a forma dos picos, a função ϕ leva em consideração efeitos instrumental e características da amostra. Estão presentes diversas funções nos programas de refinamento, e a seguir, descreveremos a função pseudo-Voigt que tem sido amplamente utilizada com sucesso. Tal função consiste em uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, sendo definida da seguinte forma

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (6)$$

Onde η (termo de mistura) é um parâmetro refinável, L e G são as funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente. Nas equações (7) e (8) apresentamos tais funções

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1}, \quad (7)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]. \quad (8)$$

Onde $C_1 = 4$ e $C_0 = 4 \ln 2$ (ambas são constantes de normalização) e H_K corresponde a largura à meia altura (FWHM) do K -ésimo pico de Bragg, sendo dada pela equação de Caglioti

$$H_K^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W. \quad (9)$$

Aqui U , V , e W são parâmetros refináveis. É possível modificar a função pseudo-Voigt, onde a principal diferença está no cálculo da largura à meia altura. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada possui uma expressão análoga à equação (9) para cada

⁴ Explicitamente é dado por $f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rho_j(\vec{r}) d\vec{r}$. Portanto, depende não só do comprimento de onda, mas também dos detalhes da distribuição de carga do íon que ocupa uma determinada posição na rede cristalina.

componente lorentziana (H_{KL}) e gaussiana (H_{KG}), permitindo relacionar o alargamento dos picos com características físicas da amostra (tamanho do cristalito e deformações na rede).

2.4.1 Indicadores da qualidade do refinamento

Crítérios para avaliar se o refinamento está procedendo de forma satisfatória, ainda são necessários, por isso, os usuários do método Rietveld desenvolveram alguns parâmetros que podem ser usados para determinar a qualidade do ajuste. De um ponto de vista estritamente matemático, o mais relevante de todos é o parâmetro R_{wp} (os índices vêm do inglês *weight pondered*) que é dado por

$$R_{wp}(\%) = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (10)$$

É possível observar que R_{wp} possui no numerador o termo S_y . Outro fator muito utilizado é o chamado “*Goodness of Fit*”,

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P} \quad (11)$$

onde N é o número de pontos usados no refinamento e P corresponde ao número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo da unidade (refinamento perfeito), melhor a qualidade do ajuste, portanto, esse fator deve diminuir à medida que o refinamento avance. Entretanto, tanto R_{wp} quanto χ^2 apesar de fornecer informações a respeito do perfil do difratograma ajustado, nenhum deles está relacionado com a qualidade do modelo estrutural. Para isso, é necessário calcular o parâmetro R_B . Este parâmetro é função das intensidades integradas e está diretamente associado com a estrutura cristalina, sendo definido por

$$R_B(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i}. \quad (12)$$

Onde I_i e I_{ci} são as intensidades integradas observadas e calculadas do i -ésimo pico, respectivamente. Também é também indiscutível o uso de critérios gráficos para a análise da qualidade do ajuste. Isso permite identificar, imediatamente, erros grosseiros (como um modelo estrutural errado) que não seriam verificados apenas com tabelas numéricas. E por último, compete ao experimentador tomar certos cuidados durante a obtenção dos dados de difração, tais como: se certificar que a amostra está bem pulverizada no porta amostra para

evitar efeitos de orientação preferencial, realizar a medida em um amplo intervalo 2θ e o passo angular pequeno com um alto tempo de contagem.

2.4.2 Forma do perfil

O perfil de linha de difração é o resultado da convolução⁵ de várias formas de contribuições independentes, algumas simétricas e outras assimétricas, podendo ser divididas em três categorias: (i) perfil intrínseco, (ii) distribuição espectral, e (iii) contribuição instrumental [56, 61]. O perfil intrínseco de um feixe de raios X em um cristal perfeito resume-se em uma largura inerente no cristal. Essa largura pode ser aumentada pela diminuição do tamanho do cristalito, estabelecido pela equação de Scherrer ((13) [56],

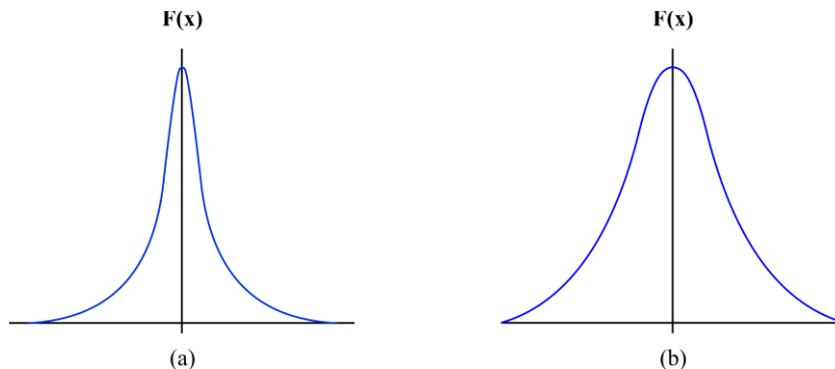
$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cdot \cos \theta} \quad (13)$$

onde τ é a o tamanho do cristalito de raios X. Também pode ter seu alargamento induzido pelas microtensões, conforme a equação abaixo

$$\beta = k \cdot \varepsilon \cdot \tan \theta \quad (14)$$

onde ε representa a microtensão, e k é uma constante. A distribuição espectral da fonte mais comum de raios X (tubo de raios X, alvo de Cu), demonstra uma forma muito aproximada da função Lorentziana (Figura 14-a), apesar de não ser completamente simétrico [56].

Figura 14 - (a) Distribuição Lorentziana, também conhecida como distribuição Cauchy, e (b) Distribuição Gaussiana, também conhecida como distribuição normal



Fonte: Adaptado da Referência [56].

No perfil instrumental, dependendo do arranjo, há cinco principais contribuições: (i) fonte de raios X, em um sistema de tubo fechado, o perfil pode ser aproximado com uma

⁵ Em matemática, convolução é um operador linear que, a partir de duas funções dadas, resulta em uma terceira que mede a soma dos produtos dessas funções ao longo da região submetida pela superposição destas funções do deslocamento existente entre elas.

curva Gaussiana simétrica (Figura 14-b), (ii) influência da amostra plana, (iii) divergência axial do feixe incidente, (iv) transparência da amostra, que produz uma certa assimetria, e a (v) fenda recebedora, que produz uma contribuição simétrica ao perfil observado [56].

Se combinado essas três contribuições, como consequência, o perfil de difração nos difratômetro de raios X de tubos selados será mais assimétrico, enquanto na difração de nêutrons e alguns instrumentos de raios X de sincrotron, será mais simétrico, quase modelado pela função Gaussiana [56, 62], que são: Gaussiana, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Person VII.

2.4.3 Programas Computacionais para o Refinamento Rietveld

Desde quando foi desenvolvido por Rietveld, a versão original do programa computacional [63] foi extensamente modificado. O programa, na versão original, tem que criar um modelo que acuradamente descreva as formas, larguras e todos os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg em um espectro de raios X [62].

Atualmente, existe um grande número de programas de computador que realizam o refinamento Rietveld. A seguir, na Tabela 5, encontram-se alguns programas, atualmente bem conhecidos e amplamente distribuídos.

Tabela 5 - Programas computacionais mais populares, utilizados pelas universidades para o refinamento de estruturas cristalinas utilizando o Método de Rietveld

Programas Computacionais	Autores	Ano	Ref.
DBW	Wiles e Young	1981	[64]
XRS-82 (baseado no Sistema de raios X 'X-RAY 72')	Baerlocher	1982	
GSAS – <i>Generalized Structure Analysis System</i>	Larson e Dreele	1985	[65]
LHPM (descendente distante do DBW)	Hill e Howard	1986	
FullProf	Rodrigues-Carvajal	1990	[66]
RIETAN (padrão no Japão)	Izumi	1990	[67]
DBWS (descendente distante do DBW)	Sakthivel e Young	1992	[68]

Fonte: Adaptado da Referência [69].

2.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Se uma radiação eletromagnética (luz) incide sobre a superfície de um material, uma fração da radiação é refletida e o restante é transmitido para dentro. Da parcela da radiação que é transmitida através da superfície, uma fração é absorvida na forma de calor, enquanto a outra é retransmitida na forma de radiação espalhada. A radiação emergente apresenta em seu

interior uma pequena parcela composta por frequências diferentes da radiação incidente. Tal processo recebe o nome de espalhamento Raman [9].

Em 1928, o físico indiano *Chandrasekhara Venkata Raman* descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação eletromagnética espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente, e que os deslocamentos em comprimentos de onda dependem das estruturas químicas das moléculas responsáveis pelo deslocamento [70]. Raman utilizou, nessa época, a luz solar como fonte, um telescópio como coletor, e o detector foi seu olho [71]. Isso lhe rendeu o Prémio Nobel de física em 1931 [70, 72].

Antes dos anos 60, utilizavam como fontes de luz lâmpadas de vapor de mercúrio (Hg: $\lambda = 4358 \text{ \AA}$) [73]. Com o surgimento do Laser como uma fonte de alta intensidade de luz coerente e monocromática, as lâmpadas de vapor de mercúrio foram substituídas. Isso proporcionou um aumento significativo nas amplitudes detectadas do sinal Raman, permitindo, sobretudo, um grande progresso no estudo do espalhamento Raman [74].

2.5.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman: Geração

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se a amostra com uma fonte de laser potente de radiação eletromagnética monocromática visível ou infravermelho-próximo (IR-próximo) [75], fornecendo indicações dos tipos de ligações que estão presentes em um sólido [51]. Utilizando um espectrômetro apropriado, mede-se o espectro da radiação espalhada em um dado ângulo, frequentemente 90° [70, 75]. Na Figura 15, ilustra uma amostra que é irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{\text{ex}}$. Como o comprimento de onda de excitação é bem distante de uma banda de absorção, então podemos considerar que a excitação envolve um *estado virtual* de nível de energia j . Uma molécula no nível vibracional fundamental ($\nu = 0$) pode absorver um fóton de energia $h\nu_{\text{ex}}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, ou seja, a radiação espalhada é de frequência menor que a radiação de excitação. Essa radiação é chamada de *espalhamento Stokes*. Contudo, uma molécula no nível vibracional excitado ($\nu = 1$) pode também espalhar radiação inelasticamente e produzir um sinal Raman de energia $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$, ou seja, a radiação espalhada é de frequência maior que a radiação de excitação. Essa radiação é chamada de *espalhamento anti-Stokes* [70, 71, 76].

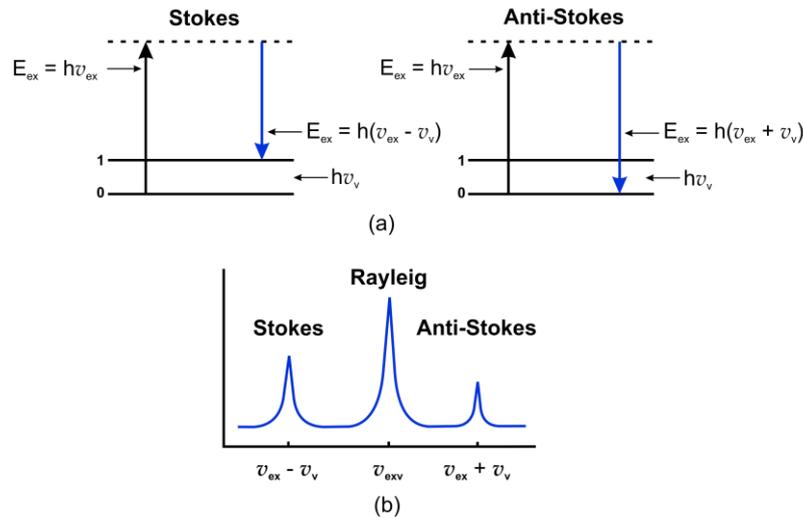


Figura 15 - A origem dos espectros Raman. (a) Excitação a um nível virtual j e subsequente reemissão de um fóton de energia menor (esquerda) ou maior (direita). (b) Espectros *Stokes*, *anti-Stokes* e *Rayleigh*

Fonte: Adaptado da referência [70].

Também ocorre o espalhamento elástico com emissão de um fóton de mesma energia daquela do fóton de excitação, $h\nu_{ex}$, ou seja, tem a mesma frequência do feixe incidente. Essa radiação é chamada de *espalhamento Rayleigh* [70, 71, 76], e não revela nenhuma informação sobre o material analisado [73].

2.5.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman: Princípios

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz que incide sobre moléculas da amostra [5, 77], ou estrutura cristalina [5]. Tal espalhamento desloca o comprimento (altera a frequência) devido à interação da vibração das moléculas da amostra com os fótons incidentes [77].

Em uma descrição abreviada, pode-se dizer que no efeito Raman o espalhamento ocorre através da interação (troca de energia) entre a luz monocromática e as moléculas de uma amostra [5]. Quando a luz monocromática incide sobre a matéria, ocorre uma alteração no comprimento de onda de uma pequena porção da radiação eletromagnética espalhada pelas moléculas, com uma frequência diferente da radiação incidente, podendo ser maior ou menor. Tal mudança é chamada de espalhamento inelástico da luz. O efeito Raman permite obter informações sobre a ligação molecular, a estrutura, simetria e ambiente eletrônico da molécula [78]. As macromoléculas ou moléculas simples são constituídas de átomos,

formando uma estrutura tridimensional. Tal estrutura molecular é responsável pelas diferentes propriedades moleculares [79].

É costume em espectroscopia vibracional se referir à posição da banda do espectro por frequência normal ao invés do número de ondas. É permitido a troca da linguagem porque ambos os termos são proporcionais à energia de vibração normal [79].

$$\Delta E_{\text{vib}} = h \cdot \nu \rightarrow \nu = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{h}, \quad (15)$$

onde ν é expresso em frequência (Hz) e h é a constante de Planck.

$$\Delta E_{\text{vib}} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu} = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{h \cdot c}, \quad (16)$$

onde $\tilde{\nu}$ é expresso em número de ondas (cm^{-1}), e c é a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3,0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

As frequências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, geometria da molécula, massa dos átomos, natureza das ligações e ambiente físico/químico [79].

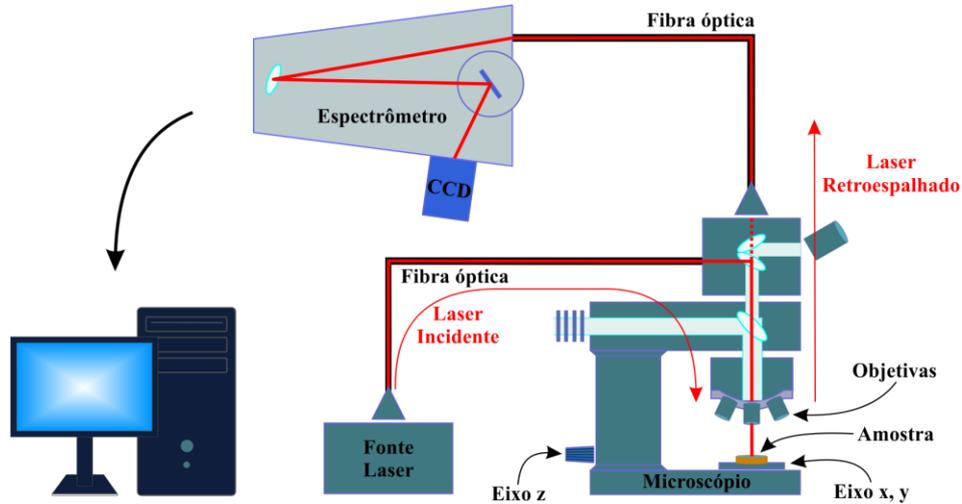
2.5.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman: Sistema Raman

A espectroscopia Raman está rapidamente se tornando um método popular para investigar estruturas e composição químicas [80].

O sistema Raman é composto por: espectrômetro, Laser (fonte de luz monocromática), microscópio, detector e computador. Quando a luz monocromática incide sobre a amostra, a luz é espalhada em várias direções e parte dela é direcionada para o espectrômetro, que separa as diferentes frequências da luz, com a finalidade de produzir o espectro Raman. O espectrômetro separa as diferentes frequências da luz, a fim de produzir o espectro Raman. A luz que é espalhada pela amostra possui componentes elásticos e inelásticos, sendo os componentes inelásticos o espalhamento Raman. Como o componente elástico da luz é mais intenso que o inelástico, é necessário um filtro óptico e grade de dispersão para atenuar tal componente, potencializando assim a detecção da fração Raman. Uma CCD (*Charge-Coupled Device*) é utilizada para detectar esse processo de dispersão. A CCD possui menor ruído eletrônico e alta eficiência quântica, se comparado com os detectores de Germânio (Ge) que são utilizados nos sistemas com Transformada de Fourier (FT-Raman) [78].

Na espectroscopia Raman confocal⁶ (Figura 16), a amostra a ser estudada é incidida por um laser. O laser passa por uma objetiva em um microscópio onde é possível focá-lo sobre a amostra. O sinal Raman é retroespalhado e reorientado para uma abertura, que funciona como um filtro. Após ser filtrado, o sinal é direcionado para o espectrômetro, onde será disperso em um detector CCD, o qual produzirá o espectro [81].

Figura 16 - Representação esquemática do espectrômetro Raman Confocal



Fonte: Adaptado da Referência [82].

⁶ O foco da luz detectada coincide com o foco da objetiva.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de pó nanoestruturado de TiO_2 , assim como os resultados, foram cedidas pelo Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, coordenador do Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas – LPOE da Universidade Federal de Alfenas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os espectros de espalhamento Raman foram realizados no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas – LPOE da Universidade Federal de Alfenas, coordenado pelo Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho, onde utilizou-se um monocromador da Horiba Jobinyvon – iHR550 (Figura 17), um laser em estado sólido da BW&TEK ($\lambda = 532,07 \text{ nm}$), ajustado a potência em 1 mW, na configuração de retroespalhamento com objetiva de 10x que nos dá resolução espacial menor que $20 \mu\text{m}$. O ajuste da fenda ficou em $150 \mu\text{m}$ e o espectrofotômetro em 450 cm^{-1} , enquanto a aquisição ficou com duração de 5s por 6x, em 20 pontos.

Figura 17 - Imagem ilustrativa de um monocromador da Horiba Jobinyvon – iHR550, utilizado na espectroscopia de espalhamento Raman

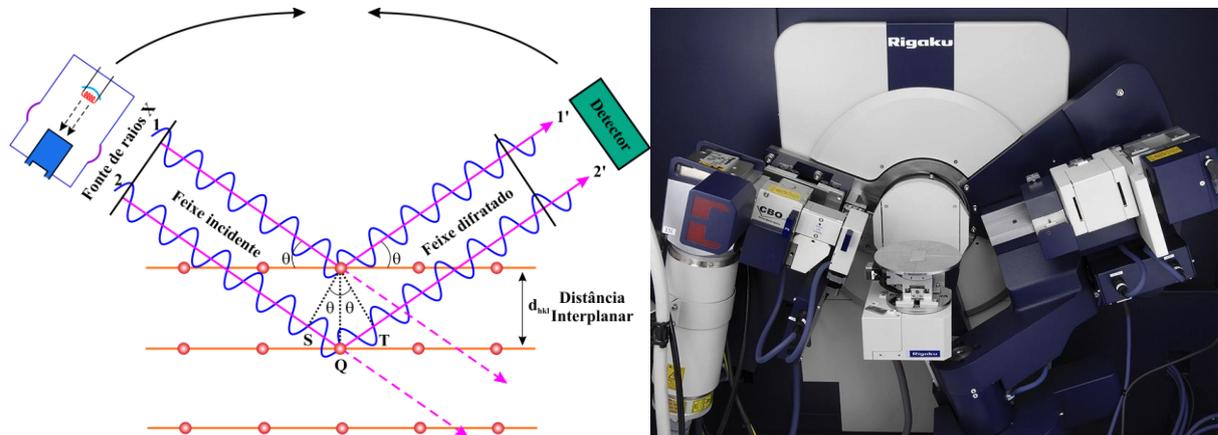


Fonte: Referência [80].

Realizaram-se as medidas de DRX no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Utilizou-se um difratômetro Rigaku Ultima IV (Figura 17), geometria θ - 2θ , empregando a radiação $\text{Cu-}\alpha$ (λ

= 1,5418 Å). Os dados do DRX foram obtidos a temperatura controlada à 16 °C, na faixa de $2\theta = 15^\circ - 100^\circ$, com uma taxa de $0,02^\circ/10\text{ s}$.

Figura 18 - Difratorômetro de raios X. A imagem à direita é de um difratorômetro da marca: Rigaku, modelo: Ultima IV. À esquerda temos a representação esquemática do difratorômetro



Fonte: Adaptado da Referência [83].

Para a realização do refinamento Rietveld em um difratograma, se deve seguir algumas especificações experimentais para a boa qualidade do ajuste e precisão nos parâmetros envolvidos: O intervalo de contagem em 2θ deve ser grande (determinar os fatores de temperatura com maior significância física); o passo angular deve ser pequeno para uma boa definição dos picos difratados; a amostra deve estar bem pulverizada no porta amostra, para se evitar orientação preferencial; e os dados devem ser digitalizados, de forma que o programa computacional possa interpretá-los.

Demonstra-se a princípio, a título de ilustração, o cálculo do tempo para a realização de uma medida da amostra de TiO_2 :

- Difração de raios X:

$$t = \frac{2\theta}{\text{passo}} \cdot \frac{t.\text{exposição} + 0,5}{3600} = \frac{100 - 15}{0,02} \cdot \frac{10,5}{3600} = 12,40 \text{ horas} = 12:24 \text{ (hh:mm)} \quad (17)$$

- Espectroscopia de espalhamento Raman:

$$t = t.\text{exposição} \cdot \text{quant.} \cdot \text{pontos} = 5\text{s} \cdot 6 \cdot 20 = 0,16 \text{ horas} \sim 0:10 \text{ (hh:mm)} \quad (18)$$

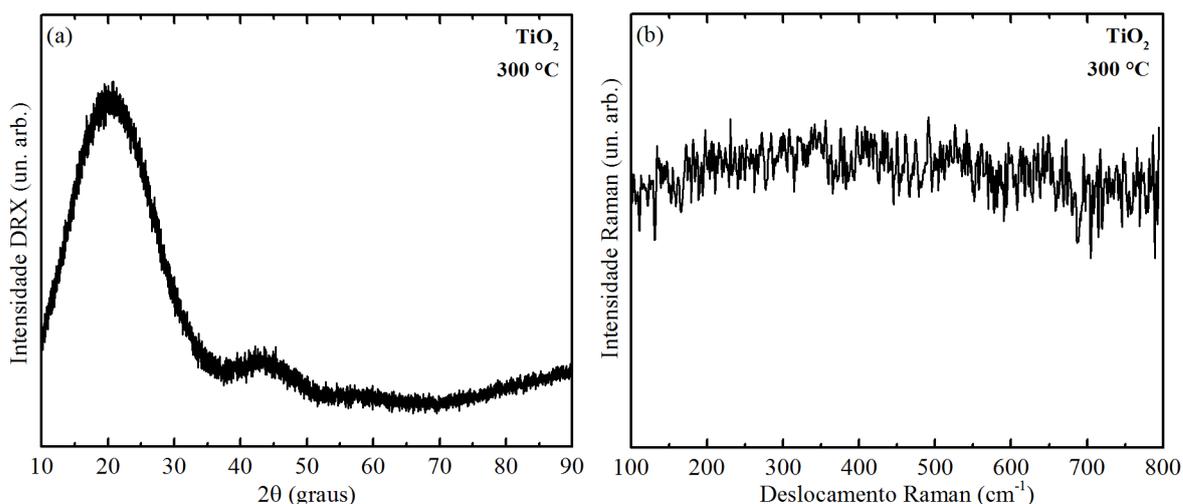
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados obtidos da amostra de TiO_2 e nossas considerações.

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Inicia-se a apresentação dos resultados experimentalmente obtidos pelos difratogramas de raios X e espectros de espalhamento Raman dos *puffs* precursores dos pós de TiO_2 , a serem estudados nesta monografia (Figura 19).

Figura 19 - (a) Difratograma e (b) espectro de espalhamento Raman do *puff* precursor da amostra de TiO_2 .

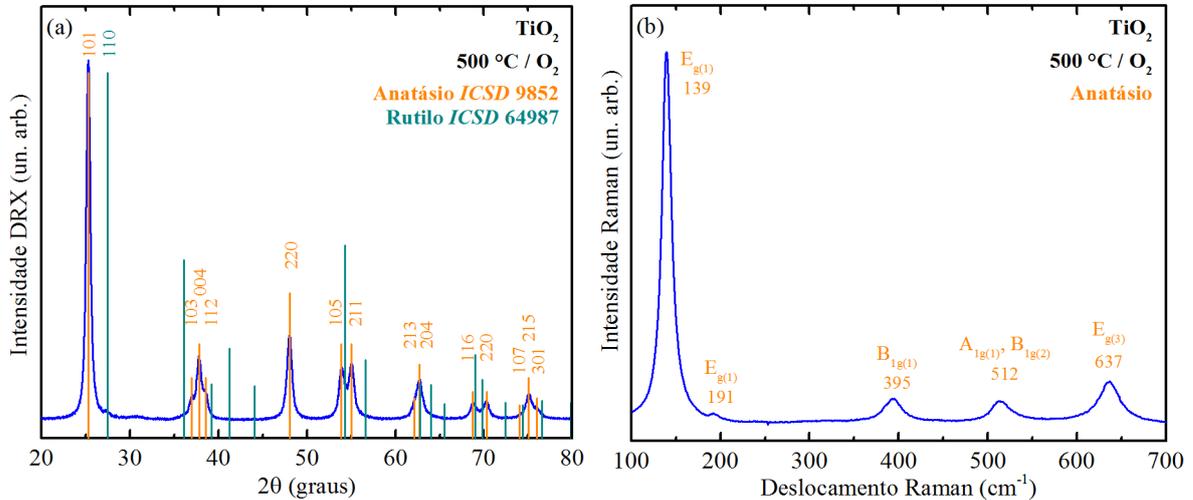


Fonte: Autor.

Como se pode observar, tanto o resultado da DRX (Figura 19-a), quanto da espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 19-b), o *puff* apresenta característica de material amorfo, como é desejado na síntese pelo método dos precursores poliméricos.

Na Figura 20-a apresenta-se o difratograma obtido do pó nanoestruturado de TiO_2 . Destaca-se, primeiramente, que se identificam apenas os picos de difração da estrutura anatásio de acordo com a ficha cristalográfica ICSD nº 9852. Destaca-se que, dentro do limite de detecção da técnica, observam-se apenas os picos de difração da fase anatásio. De modo geral, também observa-se que os picos de difração são relativamente largos evidenciando o caráter nanométrico dos pós.

Figura 20 - (a) Difratoograma e (b) espectro de espalhamento Raman da amostra de TiO_2 . No diagrama de raios X, as barras em laranja representam a fase anatásio (ICSD n° 9852) e ciano a fase rutilo (ICSD n° 64987). No espectro de espalhamento Raman, temos apenas os modos fundamentais ativos na fase anatásio



Fonte: Autor.

Na Figura 20-b apresenta-se o espectro representativo obtido por espectroscopia de espalhamento Raman para as amostras de TiO_2 . Os resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman corroboram e complementam os resultados obtidos por difração de raios X. Na fase anatásio, o TiO_2 apresenta 15 modos ópticos distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo espacial $I4_1/amd$ como $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos em espectroscopia de espalhamento Raman e os modos A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho, sendo o modo B_{2u} , um modo inativo em ambas as técnicas de espalhamento. Na fase rutilo, têm-se os seguintes modos: $A_{1g} + B_{1g} + B_{2u} + E_g$. Pode-se notar na Figura 20-b, o espectro de espalhamento Raman é distinto, nos permitindo identificar a fase sem ambiguidade [84, 85]. Para a fase anatásio, os modos fundamentais ativos na espectroscopia de espalhamento Raman são: três modos E_g centrados em aproximadamente, 144 , 197 e 637 cm^{-1} (designados de $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$ e $E_{g(3)}$, respectivamente), dois modos B_{1g} em 399 e 519 cm^{-1} (designados de $B_{1g(1)}$ e $B_{1g(2)}$, respectivamente) e um modo A_{1g} em 513 cm^{-1} [85]. Para o rutilo, o modo $E_{g(1)}$ corresponde a vibração angular simétrica da rede, também característico da fase anatásio. Contudo, o modo B_{1g} é detectado próximo a frequência de 143 cm^{-1} , o modo E_g em 447 cm^{-1} , o modo A_{1g} em 612 cm^{-1} e o modo B_{2g} em 826 cm^{-1} [86]. Com base nessas informações, pode-se concluir que os espectros de espalhamento Raman obtidos para os pós nanoestruturados de TiO_2 , em concordância com os dados obtidos por difração de

raios X, indicam a presença apenas da fase anatásio do TiO_2 , sem a observação de qualquer modo relacionado a outra estrutura.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X: REFINAMENTO RIETVELD

No Método Rietveld, o fundamento é fazer o refinamento da estrutura ajustando-se os parâmetros refináveis até o resíduo, definido na Equação (2), ser minimizado. Esse é o melhor ajuste dos padrões calculados com os padrões observados [69], ou seja, tal método consiste em um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com o padrão de difração medido [87]. Vários são os critérios para avaliar tal ajuste, sendo também indicadores se o refinamento está sendo conduzido de modo apropriado a se obter o melhor resultado.

Para o refinamento Rietveld do difratograma da amostra de TiO_2 utilizou-se o programa GSAS – *General Structure Analysis System program* (versão de 25 de abril de 2006) [88]. Foi utilizado como interface o programa EXPEGUI (versão 1.80) [89]. Durante o refinamento, os picos foram ajustados por meio de uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada [90]. Observa-se na Figura 21, que há uma boa concordância entre as curvas teóricas do refinamento e as curvas obtidas pela difração de raios X. Na Tabela 6, se encontram os seguintes resultados do refinamento Rietveld: o volume, as dimensões da célula unitária (a , b), os parâmetros de ocupação dos átomos e os índices de qualidade do refinamento (χ^2 e R_B).

Tabela 6 - Dados estruturais obtidos via refinamento *Rietveld* para amostra TiO_2 : a e c são os parâmetros de rede da estrutura wurtzita, V é o volume da célula unitária, χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento. *Occ-Ti* e *Occ-O* correspondem às taxas de ocupação dos sítios cristalinos do Ti e O, respectivamente

Amostra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R_{Bragg}	<i>Occ-Ti</i>	<i>Occ-O</i>
TiO_2	3,7823(1)	9,4933(4)	135,810(9)	2,1	2,3	0,998(1)	0,992(6)

Fonte: Autor.

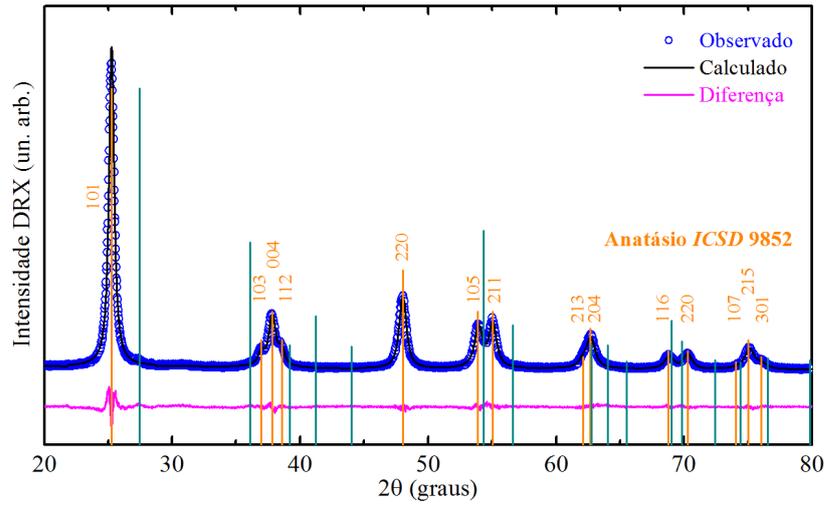


Figura 21 - Refinamento Rietveld da amostra de TiO_2 . Todos os picos pertencem à estrutura tetragonal do TiO_2

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Nessa monografia, apresenta-se o estudo referente às diferenças entre as técnicas de difração de raios X (DRX), associada à técnica de refinamento estrutural Rietveld, e Espectroscopia de Espalhamento Raman, a partir da referência [37]. Como os raios X são espalhados quase que exclusivamente pelos elétrons entorno do núcleo atômico, enquanto que nos espectros Raman a radiação espalhada é de frequência maior que a radiação de excitação. Portanto, tem-se que na difração de raios X permite a identificação de compostos por meio de sua estrutura cristalina, enquanto que na espectroscopia de espalhamento Raman, tal identificação é possível através de diferenças entre os níveis energéticos vibracionais destes compostos. A técnica de caracterização por difração de raios X, associada à técnica de refinamento estrutural Rietveld, apresenta mais resultados que a espectroscopia de espalhamento Raman, pois informações tais como o volume e taxa de ocupação dos sítios cristalinos dos elementos não são possíveis. Portanto, a técnica de caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman corroboram com a técnica de difração de raios X. Outra diferença entre as técnicas de caracterização foram os tempos para a realização das medidas da amostra de TiO_2 , onde na difração de raios X levou-se aproximadamente 12:24 horas contra aproximadamente 10 minutos na espectroscopia de espalhamento Raman.

Por fim, é importante ainda destacar que o trabalho desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo dessa monografia tem sua competência fundamentada, não somente nos resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento das principais diferenças entre as duas técnicas de caracterização.

6 REFERÊNCIAS

1. FANCIO, E., *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X*, in Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 1999, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 172.
2. GONÇALVES, T.A.R. and A.E.C. PERES, *Técnica de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura automatizada (QEMSCAN) aplicadas a diferentes tipologias de minério de ferro*. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, 2015. **12**(4): p. 342-349.
3. MARTINS, R.M., *A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Röntgen*. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 1998. **20**(4): p. 373.
4. PARENTE, C.B.R. and V.L. MAZZOCCHI, *A difração de neutrons e suas aplicações*, in *Fundamentos da física de nêutrons* C.B. ZAMBONI, Editor. 2007, Livraria da Física: São Paulo. p. 103-123.
5. SANTOS, A.R., et al., *Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção*. *Química Nova*, 2019. **42**(5): p. 489-496.
6. LOBO, A.O., et al., *Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman*. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, 2008. **24**(2): p. 98-103.
7. BLEICHER, L. and J.M. SASAKI, *Introdução à difração de raios X em cristais*, in *Universidade Federal do Ceará*. 2000: Fortaleza. p. 20.
8. LIMA, D.A., *Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld*, in *Centro de Ciências Exatas e da Terra*. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.
9. RODRIGUES, A.G. and J.C. GALZERANI, *Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2012. **34**(4): p. 1-9.
10. DE FARIA, D.L.A., M.C. AFONSO, and H.G.M. EDWARDS, *Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais*. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, 2002(12): p. 249-267.
11. FERREIRA, E.H.M. *Uso da espectroscopia Raman na metrologia de materiais*. in *VI Congresso Brasileiro de Metrologia*. 2011. Rio de Janeiro: INMETRO.
12. KLEIN, C. and B. DUTROW, *Aspectos das Estruturas dos Cristais*, in *Manual de ciência dos minerais*. 2012, Bookman Editora: Porto Alegre. p. 92-115.
13. TILLEY, R.J.D. and F.R.D. ANDRADE, *Cristais e Estruturas Cristalinas*, in *Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas* 2014, Oficina de Textos: São Paulo. p. 11-26.
14. EISBERG, R. and R. RESNICK, *Sólidos—Condutores e Semicondutores*, in *Física Quântica*. 1979, Editora Campus: Rio de Janeiro.
15. SWART, J.W., *Teoria do elétron livre em metais*, in *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. 2009, Editora Unicamp: Campinas.
16. KITTEL, C., *Materiais semicondutores*, in *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2013, LTC: Rio de Janeiro.
17. CALLISTER, W.D., *Estrutura atômica e ligação interatômica*, in *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 2015, LTC: Rio de Janeiro.
18. ASKELAND, D.R. and W.J. WRIGHT, *Estrutura atômica*, in *Ciência e engenharia dos materiais*. 2015, Cengage Learning: São Paulo.
19. ASHCROFT, N.W. and N.D. MERMIN, *Homogeneous semiconductor*, in *Solid State Physics*. 1976, Booke/Cole: USA.

20. SWART, J.W., *Conceitos Básicos para Semicondutores*, in *Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações*. 2009, Editora Unicamp: Campinas.
21. SILVA, R.T., *Caracterização Estrutural e Magnética de Semicondutores Magnéticos Diluídos Nanoestruturados a Base de ZnO Dopado com Co*, in *Instituto de Ciências Exatas*. 2015, Universidade Federal de Alfenas: Alfenas. p. 89.
22. KITTEL, C., *Estrutura Cristalina*, in *Física do Estado Sólido*. 2006, LTC: Rio de Janeiro.
23. WOOLFSON, M.M., *The Geometry of the Crystalline State*, in *An Introduction to X-Ray Crystallography* 1997, Cambridge University Press: United Kingdom.
24. CULLITY, B.B. and S.R. STOCK, *Geometry of Crystals*, in *Elements of X-Ray Diffraction*. 2001, Prentice Hall: New Jersey.
25. SHRIVER, D.F., et al., *As estruturas dos sólidos simples*, in *Química Inorgânica*. 2008, Bookman: Porto Alegre. p. 93-132.
26. ASHCROFT, N.W. and N.D. MERMIN, *Crystal Lattice*, in *Solid State Physics*. 1976, Booke/Cole: USA. p. 63-84.
27. ASKELAND, D.R. and W.J. WRIGHT, *Arranjos atômicos e iônicos*, in *Ciência e engenharia dos materiais*. 2015, Cengage Learning: São Paulo.
28. CANEVAROLO JR, S.V., *Raio X*, in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, Editor. 2003: São Paulo. p. 41-60.
29. TILLEY, R.J.D. and F.R.D. ANDRADE, *Retículo, Planos e Direções*, in *Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas* 2014, Oficina de Textos: São Paulo. p. 29-53.
30. SPEAKMAN, S.A. *Basics of X-Ray Powder Diffraction*. Disponível em:<<http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf>> 2011 Acesso em 25 de Março de 2020].
31. KLEIN, C. and B. DUTROW, *Cristalografia: A Simetria Externa do Minerais*, in *Manual de ciência dos minerais* 2012, Bookman Editora: Porto Alegre. p. 135-168.
32. MANCA, M., et al., *TiO₂ nanorod-based photoelectrodes for dye solar cells with tunable morphological features*. Thin Solid Films, 2014. **568**: p. 122-130.
33. CASTANEDA, L., et al., *Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(3): p. 938-944.
34. BATIZILL, M., E.H. MORALES, and U. DIEBOLD, *Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase*. Physical review letters, 2006. **96**(2): p. 026103.
35. HANAOR, D.A.H. and C.C. SORRELL, *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials science, 2011. **46**(4): p. 855-874.
36. SALEIRO, G.T., et al., *Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic)*. Cerâmica, 2010. **56**(338): p. 162-167.
37. FERREIRA, M.P., *Preparação e caracterização estrutural de nanopartículas de TiO₂ dopado com lantanídeos (Ti_{1-x}Gd_xO₂ e Ti_{1-x}La_xO₂) para aplicações fotocatalíticas* in *Instituto de Ciências Exata*. 2020, Universidade Federal de Alfenas: Alfenas.
38. ZHANG, H. and J.F. BANFIELD, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(9): p. 2073-2076.
39. TILLEY, R.J.D. and F.R.D. ANDRADE, *Difração e Estruturas Cristalinas*, in *Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas* 2014, Oficina de Textos: São Paulo. p. 126-171.
40. MARTINS, R.M., *A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen*. Revista Brasileira de Ensino de Física vol, 1998. **20**(4): p. 373.

41. HOLLER, F.J., D.A. SKOOG, and S.R. CROUCH, *Espectroscopia de Raios X*, in ***Princípios de Análise Instrumental***. 2009, Bookman: Porto Alegre.
42. BLEICHER, L. and J.M. SASAKI, *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará, 2000: p. 1-20.
43. KLEIN, C. and B. DUTROW, *Métodos Analíticos e de Imagem na Ciência dos Minerais*, in ***Manual de ciência dos minerais***. 2012, Bookman Editora: Porto Alegre. p. 333-356.
44. ANTONIASSI, J.L., *A Difração de Raios X com o Método de Rietveld Aplicada a Bauxitas de Porto Trombetas, PA*, in *Escola Politécnica*. 2010, Universidade de São Paulo: São Paulo.
45. ASHCROFT, N.W. and N.D. MERMIN, *Determination of Crystal Structures by X-Ray Diffraction*, in ***Solid State Physics***. 1976, Brooks/Cole: Belmont, USA.
46. KITTEL, C., *Difração de Ondas e Rede Recíproca*, in ***Introdução à Física do Estado Sólido***. 2006, LTC: Rio de Janeiro.
47. GOMES, P.H., *Preparação e Caracterização de TiO₂:Co:Sb Nanoestruturado*, in *Instituto de Ciências Exatas*. 2016, Universidade Federal de Alfenas: Alfenas. p. 106.
48. FAHLMAN, B.D., *Solid-State Chemistry*, in ***Materials Chemistry***. 2011, Springer: Dordrecht.
49. SHACKELFORD, J.F., *Crystalline Structure-Perfection*, in ***Introduction to materials science for engineers***. 2009, Pearson Prentice Hall.
50. ATKINS, P., L. JONES, and L. L., *Líquidos e Sólidos*, in ***Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente***. 2011, Bookman.
51. ALLCOCK, H.R., *Structure Determination and Special Techniques for Material Characterization*, in ***Introduction to materials chemistry***. 2008, John Wiley & Sons: New Jersey.
52. ICDD. Disponível em: <<http://www.icdd.com>>. Acesso em: 20 de março de 2020.
53. CCDC. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk>>. Acesso em: 20 de março de 2020.
54. ICSD, Disponível em: <<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/en>>. Acesso em: 20 de março de 2020, FIZ - Karlsruhe: Germany.
55. LABCRI. Disponível em: <<http://www.labcri.ufmg.br/sccdc.php>>. Acesso em: 20 de março de 2020.
56. YOUNG, R.A., ***The Rietveld Method*** 1993, New York: Oxford University Press 298.
57. HEWAT, A., W.I. DAVID, and L.V. EIJCK, ***Hugo Rietveld (1932–2016)***. Journal of Applied Crystallography, 2016. **49**(4): p. 1394-1395.
58. FANCIO, E., *Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X*, in *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*. 1999, Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 172.
59. YOUNG, R.A., A.C. LARSON, and C.O. PAIVA-SANTOS, ***Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns***, in *Atlanta (GA): School of Physics, Georgia Institute of Technology*. 2000, School of Physics, Georgia Institute of Technology: Atlanta (GA).
60. FONTES, M.P.F. *Aplicação do método de Rietveld na determinação quantitativa de minerais de solos brasileiros*. in ***XXX Congresso Brasileiro de Ciências do Solo***. 2005. Recife.
61. SNYDER, R.L. and D.L. BISH, *Quantitative Analysis*, in ***Reviews in Mineralogy: Modern Powder Diffraction*** D.L. BISH, J.E. POST, and editors, Editors. 1989, The Mineralogical Society of America: Washington, D.C. p. 101-144.
62. POST, J.E. and D.L. BISH, *Rietveld Refinement of Crystal Structures using Powder X-Ray Diffraction Data*, in ***Review in Mineralogy: Modern Powder Diffraction***, D.L.

- Bish, J.E. Post, and editors, Editors. 1989, The Mineralogical Society of America: Washington, D.C p. 278-308.
63. RIETVELD, H.M., *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. Journal of applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
 64. WILES, D.B. and R.A. YOUNG, *A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns*. Journal of Applied Crystallography, 1981. **14**(2): p. 149-151.
 65. LARSON, A.C. and R.B. VON DREELE, *GSAS - General Structural Analysis System*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1985.
 66. RODRIGUES-CARVAJAL, J., *An introduction to the program FullProf*. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
 67. KIM, Y.I. and F. IZUMI, *Structure Refinements with a new version of the Rietveld-Refinement program RIETAN*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1994. **102**(1184): p. 401-404.
 68. SAKTHIVEL, A. and R.A. YOUNG, *DBWS-9006PC: Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. 1992, Georgia Institute of Technology: Atlanta, GA.
 69. YOUNG, R.A., *Introduction to the Rietveld Method*, in *The rietveld method*. 1993, Oxford University Press: New York.
 70. HOLLER, F.J., D.A. SKOOG, and S.R. CROUCH, *Espectroscopia Raman*, in *Princípios de Análise Instrumental*. 2009, Bookman: Porto Alegre.
 71. FERRARO, J.R., *Basic Theory*, in *Introductory Raman Spectroscopy*. 2003, Elsevier.
 72. HAGE, D.S. and J.D. CARR, *Espectroscopia Molecular*, in *Química analítica e análise quantitativa*. 2012, Pearson Prentice Hall: São Paulo.
 73. ALMEIDA, M.R., *Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia*, in *Instituto de Química*. 2015, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
 74. Pereira, M.K., *Ressonância de Plásmom de superfície localizado e espalhamento Raman em soluções coloidais de ouro*, in *Instituto de Física*. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
 75. KNEIPP, K., et al., *Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy*. Chemical reviews, 1999. **99**(10): p. 2957-2976.
 76. LEVINE, I.N., *Spectroscopy and Photochemistry*, in *Physical Chemistry*. 2009, McGraw-Hill: New York.
 77. SANTANA, R.A. *Introdução ao estudo de espectrometria Raman em minerais*. in *XVI Jornada de Iniciação Científica - CETEM*. 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
 78. PINTO, L.P., *Análise dos efeitos do processo de glicação na pele humana através da espectroscopia Raman confocal in vivo*, in *Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento*. 2014, Universidade do Vale do Paraíba: São José dos Campos.
 79. CANEVAROLO JR, S.V., *Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho*, in *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, Editor. 2003: São Paulo. p. 17-39.
 80. HORIBA.COM. *iHR Series: Mid-Focal Length Imaging Spectrometers*. Acesso em: 20 de fevereiro de 2020.
 81. DAS, R.S. and Y.K. AGRAWAL, *Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications*. Vibrational spectroscopy, 2011. **57**(2): p. 163-176.
 82. FRAZEN, L. and M. WINDBERGS, *Applications of Raman spectroscopy in skin research - From skin physiology and diagnosis up to risk assessment and dermal drug delivery*. Advanced drug delivery reviews, 2015. **89**: p. 91-104.

83. RIGAKU.COM. *Ultima IV* Acesso em: 12 de fevereiro de 2020.
84. BETSCH, R.J., H.L. PARK, and W.B. WHITE, *Raman spectra of stoichiometric and defect rutile*. Materials research bulletin, 1991. **26**(7): p. 613-622.
85. SWAMY, V., et al., *Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂*. Physical Review B, 2005. **71**(18): p. 184302.
86. PORTO, S.P.S., P.A. FLEURY, and T.C. DAMEN, *Raman spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂*. Physical Review, 1967. **154**(2): p. 522.
87. Leite, W.C., *Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo*. 2012, Universidade Estadual de Ponta Grossa: Ponta Grossa.
88. LARSON, A.C. and R.B. VON DREELE, *GSAS - general structural analysis system*, in *Los Alamos National Laboratory*. 1985: Los Alamos.
89. TOBY, B.H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Journal of applied crystallography, 2001. **34**(2): p. 210-213.
90. THOMPSON, P., D.E. COX, and J.B. HASTINGS, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 1987. **20**(2): p. 79-83.