

# Uso das Técnicas de Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X para o Entendimento do Processo de Ordenamento Estrutural do Dióxido de Titânio

## Use of Raman Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Techniques to Understand the Titanium Dioxide Structural Ordering Process

Natali Amarante da Cruz<sup>\*a</sup>; Ana Karoline da Silva Garcia<sup>a</sup>; Maria Conceição Miranda Saracho<sup>a</sup>; Alberto Adriano Cavalheiro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados de Naviraí. MS, Brasil.

\*E-mail: nataliamarante19@gmail.com

---

### Resumo

O semicondutor dióxido de titânio é usado como fotocatalisador de oxidação avançada para descontaminação de água. Vários processos de síntese do material são usados, mas o controle de fases e a cristalinidade desempenham papéis fundamentais na eficiência. A fase tetragonal de baixa simetria denominada anatase é mais eficiente quando apresenta reduzida quantidade de feições estruturais, o que pode conseguir promovendo o ordenamento estrutural do material. Entretanto, no limite deste ordenamento, que ocorre geralmente logo acima de 600 °C, também começa a ocorrer uma transição de fases irreversível, formando uma nova fase tetragonal de maior simetria, denominada rutilo, com reduzida eficiência fotônica para aplicações em fotocatalise. Neste trabalho, buscou-se demonstrar como as técnicas de Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios X são utilizadas para entender o ordenamento estrutural deste material obtido pelo Método Sol-Gel e submetido a tratamento térmico em várias temperaturas. Como suporte para este entendimento, foram também utilizadas as técnicas de Análise Térmica e de Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis.

**Palavras-chave:** Semicondutor. Ordenamento estrutural. Transição de fase. Fotônica.

### Abstract

*Titanium dioxide semiconductor is used as advanced oxidation photocatalyst for water decontamination. Several synthesis processes are used, but the phase control and crystallinity play fundamental roles in the efficiency. The tetragonal phase with low symmetry called anatase is more efficient when almost absent of structural effects, which it can achieve by structural ordering of the material. However, at the limit of this ordering, which generally occurs just above 600 °C, an irreversible phase transition also begins to occur, forming a new tetragonal phase with high symmetry and reduced photonic efficiency for applications in photocatalysis, called rutile. In this work, we sought to demonstrate how the techniques of Raman Spectroscopy and X-ray Diffractometry are used to understand the structural ordering of this material obtained by Sol-Gel Method and undergone to heat treatment at various temperatures. As support for this understanding, the techniques of Thermal Analysis and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy were also used.*

**Keywords:** Semiconductor. Structural ordering. Phase transition. Photonic.

---

### 1 Introdução

Uma das aplicações mais comuns do dióxido de titânio TiO<sub>2</sub> é como pigmento branco devido a seu brilho e alto índice de refração, por isso ele é usado na forma de pó para obtenção de compósitos na fabricação de papéis e plásticos e é o mais importante pigmento na fabricação de tintas a base látex. Por este motivo, o controle da morfologia do pó se torna muito importante, tanto para manter a reologia controlada das tintas quanto para outras aplicações, em especial quando é usado em cosméticos, protetores solares e alimentos, (BRAUN et al., 1992; ALMEIDA et al., 2007; CHEN et al., 2007).

Devido a sua propriedade semicondutora, o dióxido de titânio acabou por se tornar o mais importante material aplicado como fotocatalisador heterogêneo para descontaminação de poluentes orgânicos em água destinada a consumo humano direto ou tratamento de efluentes (NAINANI; THAKUR, 2016), mas outras aplicações avançadas estão sendo

largamente investigadas, como seu uso em componentes e dispositivos eletroeletrônicos e eletroópticos e também em sensores químicos diversos (DUTA, 2016; TELEKI et al., 2008; PENA, 2016; ZHAO, 2016).

Do ponto de vista de sua aplicação como material fotocatalisador, o dióxido de titânio deve possuir uma das características intrínsecas aos semicondutores, que é possuir um valor de energia de bandgap suplantável pela energia fornecida por radiações. No caso do dióxido de titânio, o valor de bandgap correspondente à frequência de radiação mais energética da região UV-Vis, centrada na faixa do UV-A (385 nm), mas é eficiente também em comprimento menores, como o UV-B (320 nm) e maiores, apresentando ainda alguma atividade fotônica mesmo na região do azul (420 nm). Fora desta faixa de comprimento de ondas, o processo é inadequado por razões diferentes, ou seja, se forem usadas radiações de maiores comprimentos de onda que o azul, a energia não é capaz de promover as separações de cargas com potencial

suficiente para as reações redoxes. Se forem usadas radiações com comprimentos de onda menores que 320 nm (faixa UV-C), o processo se torna perigoso para ser usado sem a supervisão de profissionais altamente qualificados (AHMED, 2012; SILVA et al., 2013; SHAROTRI; SUD, 2016).

Considerando o processo de obtenção do dióxido de titânio, há possibilidade de obtê-lo em três tipos ordenamento cristalino diferente, formando diferentes fases, a saber: anatase e rutilo (ambas de simetria tetragonais, mas com grupos espaciais distintos) e a fase bruquita, de simetria ortorrômbica, de baixa estabilidade e difícil obtenção em condições ambientes (JCPDS-ICDD, 2000; COSTA et al., 2006; DAMBOURNET et al., 2010). A fase anatase é facilmente obtida através de metodologias químicas contendo água na solução precursora e é estável até certo patamar de temperatura, geralmente 600 °C. Por outro lado, a fase rutilo, é a mais estável de todas as fases do dióxido de titânio e apesar de poder ser obtida em baixa temperatura em condições anidras e de alta energia, ela é facilmente obtida quando o material é tratado em temperaturas maiores que 750 °C. (OVENSTONE; YANAGISAWA, 1999; ORENDORZ et al., 2007; CAVALHEIRO et al., 2017).

A fase cristalina de maior eficiência fotocatalítica é a Anatase, devido a suas características da superfície favoráveis em comparação com as apresentadas pela fase rutilo, mas há outro fenômeno que afeta a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio, que é as diferentes simetrias cristalinas, pois a energia reticular afeta a transferência de cargas de superfície para o meio reacional. Devido sua maior simetria, a fase rutilo se comporta como um semicondutor de transição direta, exigindo maior potencial para transferência de cargas. Já a fase anatase possui transição indireta, o que significa menor barreira de transferência de cargas para o meio reacional (ZHANG et al., 2014).

Um dos maiores problemas para o controle estrutural do dióxido de titânio durante os processos de obtenção é a ocorrência uma transição de fases irreversível da fase anatase, estável em baixas temperaturas, para a fase rutilo, estável em altas temperaturas. Devido as características do processo de obtenção da fase anatase em meio aquosa e baixas temperaturas, o material resultante possui grande quantidade de resíduos de síntese e defeitos estruturais que afetam sobremaneira a eficiência fotocatalítica. Por isso, uma das etapas posteriores à obtenção do material com fase anatase é promover um tratamento térmico em temperaturas as mais altas possíveis, mas ainda abaixo da temperatura de transição para a fase rutilo, o que geralmente é feito entre 550 e 600 °C (MOURÃO; MENDONÇA, 2009; CRUZ et al., 2017).

Dependendo do tipo de resíduo de síntese, mesmo este patamar de temperatura pode não ser suficiente, como no caso de resíduos carbonáceos, em especial, aqueles oclusos nos poros do material precursor. Por isso, usar métodos químicos com baixa quantidade de matéria orgânica inicial

é mais vantajoso e um dos mais utilizados para obtenção de dióxido de titânio com morfologia controlada é o Método Sol-Gel. Este processo se destaca por permitir a obtenção de precursores com maior pureza e homogeneidade química, além da baixa carga de resíduos carbonáceos estáveis, o que facilita a cristalização da fase anatase em baixas temperaturas durante a etapa de tratamento térmico (CHEN, 2009; WANG et al., 2016).

É possível que outros métodos químicos de síntese, como da autocombustão ou dos precursores poliméricos, também originem precursores homogêneos quimicamente, pois eles partem de soluções de complexos organometálicos, similar ao método Sol-Gel (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA et al., 1995; DE CARLI et al., 2016; BARBOSA et al., 2018). No entanto, durante a eliminação da carga orgânica residual, no precursor gel, quase a totalidade de seus resíduos de síntese são componentes voláteis elimináveis até 200 °C (OZAWA et al., 2006; LIDE, 2007). Já nos outros métodos, por originarem resíduos orgânicos polimerizados, eles não podem ser volatilizados em temperaturas moderadas, requerendo alta demanda de oxigênio durante o tratamento térmico, nunca abaixo de 450 °C para a completa combustão da matéria orgânica residual. O problema, é que invariavelmente este tipo de queima de matéria orgânica em abundância de oxigênio acarreta em flutuações de temperatura in loco, provocando a coalescência de partículas e ultrapassando a barreira energética da transição da fase anatase para rutilo, gerando material sem qualquer controle estrutural ou morfológico (ALEMANY et al., 2000; ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Uma das técnicas de caracterização mais úteis para acompanhar o processo de ordenamento estrutural do dióxido de titânio durante a obtenção de pós precursores e também ao longo do tratamento térmico é a Difractometria de Raios-X. Os padrões de difração de pós são capazes de revelar diversas características do ordenamento estrutural de longo alcance, permitindo determinar quais fases cristalinas compõem o material, de acordo com tratamento térmico, processamento ou presença de modificadores. O uso de refinamento estrutural, em especial o Método de Rietveld (1969), permite determinar com grande acurácia o ordenamento estrutural, como distâncias interplanares, vacâncias de rede, substituições atômicas, microdeformação e tamanho de cristalito. Por outro lado, a Espectroscopia Raman é capaz de detectar o ordenamento de curta distância, pois correlacionam os modos vibracionais quando um cristal ou molécula respondem ativamente a radiação incidente na amostra. O espalhamento e a absorção em diversas frequências são característicos da estrutura, de modo que pode complementar os dados de difração de raios X (HOLLAS, 2004).

Quando materiais fotônicos são investigados, entretanto, é necessária uma técnica adicional que permita correlacionar as variações estruturais de curta e longa distâncias com as propriedades finais destes semicondutores. É uma técnica

que pode ser utilizada com grande eficiência neste caso é Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), em especial, associada à técnica de refletância difusa utilizando esferas de integração. Assim, Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis pode mensurar intervalos de frequência onde há aproveitamento fotônico para o processo fotocatalítico, permitindo também, determinar com acurácia variações de energia de bandgap em transições diretas ou indiretas (KARTOÛM, 1969).

Tendo em vista estas premissas trabalhadas na parte introdutória, buscamos apresentar neste trabalho como comparar as variações dos padrões de difração de raios X com os espectros Raman de amostras de dióxido de titânio obtidas pelo método Sol-Gel submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico com monitoramento por Análise Térmica e usar estas informações para compreender as variações nas propriedades fotônicas finais através de espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis.

## 2 Material e Métodos

Para obter o precursor de dióxido de titânio a ser estudado neste trabalho, primeiramente foi preparada uma solução precursora contendo um complexo de acetato de titânio em meio etanólico. Esta solução é preparada adicionando-se em ácido acético o precursor alcóxido de titânio, especificamente, tetraisopropóxido de titânio, na razão de 1 mol de metal para 4 mols de ácido acético, de acordo com a formação do complexo de acetato de titânio esperado  $Ti(Ac)_4$ . Esta mistura preliminar é mantida em constante agitação por 30 minutos sem aquecimento, antes de receber etanol absoluto para promover a diluição a 50% da concentração inicial, para reduzir a agregação de partículas acentuada no precursor xerogel a ser obtido.

A solução etanólica de acetato de titânio é estável até a adição de água, por isso, para que a hidrólise se processe de modo controlado, foi utilizada água acidificada, usando um volume correspondente a 15 mols para cada mol de titânio e adicionado ácido nítrico até obter pH em torno de 2,5. Esta água acidificada foi adicionada depois de 30 minutos do início da preparação da solução etanólica de acetato de titânio.

A solução etanólica de acetato de titânio, agora acrescida de água acidificada ficou em agitação por 1 hora para impedir a formação das ligações cruzadas prematura e depois foi deixada em repouso em temperatura ambiente por 24 horas, com o recipiente tampado com filme plástico. O gel fresco obtido no dia seguinte foi então levado à estufa a 100 °C por 24 horas para remoção de solventes, excesso de água e outros componentes voláteis, obtendo-se o precursor xerogel.

O precursor xerogel foi então triturado em almofariz de porcelana e levado novamente a secagem a 100 °C por 24 horas, obtendo a amostra de dióxido de titânio denominada T100. Depois de retirada uma alíquota para monitoramento por Análise Térmica, a amostra T100 foi dividida em 4 partes, sendo cada parte submetida a tratamento em uma temperatura

(500, 600, 700 e 800 °C) durante 4 horas, sendo as amostras denominadas T500, T600, T700 e T800, respectivamente.

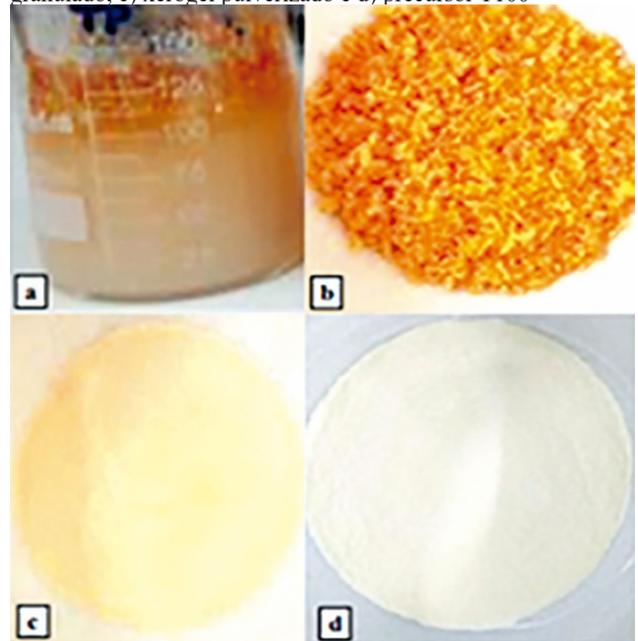
Cada amostra foi finalmente triturada em almofariz de porcelana e levada a caracterização por Espectroscopia Raman com laser de 532 nm e potência de 80 mW, Difractometria de Raios X com radiação K-alfa de cobre filtrado com níquel e varredura teta/2-teta com passo 0,02 °(2 $\theta$ ) e Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis na faixa de comprimento de onda entre 300 e 600 nm.

## 3 Resultados e Discussão

A sequência de imagens do processo de obtenção do material precursor T100 é mostrada na Figura 1. Na imagem 1.a é mostrado o gel fresco obtido por hidrólise ácida em temperatura ambiente, o qual foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas, obtendo-se o xerogel granulado (imagem 1.b). Na imagem 1.c é mostrado o xerogel pulverizado em almofariz de porcelana e na imagem 1.d, o precursor T100 já novamente seco em estufa a 100 °C por 24 horas e trituração finalmente em almofariz de porcelana.

Durante a sequência de etapas foi possível notar que o material gelatinoso que constitui o gel fresco apresentava-se com leve coloração alaranjada na superfície e, apesar do forte odor de álcoois e ácido acético, não apresentava qualquer tipo de líquido percolado, o que caracteriza boa homogeneidade da estrutura gel precursora do sólido. Esta coloração alaranjada é atribuída à oclusão de óxidos de nitrogênio nos poros do gel, provenientes da redução do nitrato em presença de álcoois (LIDE, 2007).

**Figura 1** - Sequência de imagens do xerogel precursor antes do processo de tratamento térmico: a) gel fresco, b) xerogel granulado, c) xerogel pulverizado e d) precursor T100



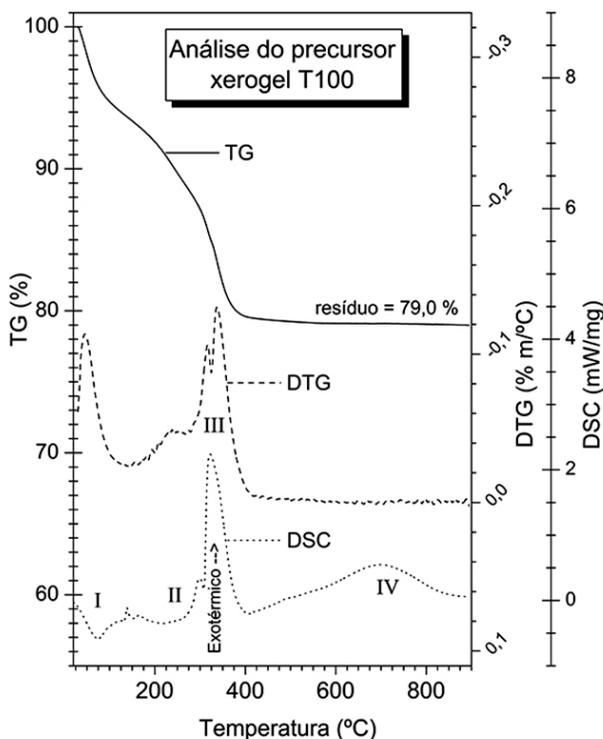
Fonte: Os autores

É possível notar nas imagens da Figura 1 que na primeira etapa de secagem (imagem 1.b), o material apresentou-se

ressequido e poroso, com a coloração alaranjada dispersa homogeneamente por todo o material, mas *não foi notado* odor de álcoois, permanecendo apenas o odor de ácido acético. Durante a trituração do xerogel em almofariz, parte dos óxidos de nitrogênio é liberada pela quebra de grânulos do xerogel, com consequente abertura de poro, causando o esmaecimento do material devido à eliminação de grande parte destes gases residuais (imagem 1.c). Observe que mesmo havendo apenas a trituração em almofariz de porcelana, o sofre grande esmaecimento e o tom amarelo residual observado é provavelmente devido a um resíduo de gás adsorvido na superfície das partículas, é facilmente eliminado na segunda secagem a 100 °C por 24 horas com trituração final em almofariz de porcelana (imagem 1.d).

O material observado na imagem 1.d é denominado de precursor T100 e uma alíquota deste precursor foi caracterizada por Análise Térmica, mostrada na Figura 2. O gráfico nesta figura combina as curvas de porcentagem de perda de massa TG e sua derivada à primeira (DTG) e a curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O primeiro evento térmico (I) é associado à eliminação de resíduos voláteis, em especial, etanol solvente (p.e. 78,4 °C), isopropanol (p.e. 82,5 °C) proveniente do tetraisopropóxido de titânio, água (p.e. 100 °C) e ácido acético (p.e. 117,9 °C). A perda de massa destes componentes totalizam 6,6 % e ocorre desde a temperatura ambiente até a temperatura de 150 °C.

**Figura 2** - Análise Térmica (TG/DTG/DSC) observada para o xerogel precursor obtido por secagem do gel fresco a 100 °C por 24 horas



Fonte: Os autores.

Observe que o pico endotérmico na curva DSC está entre 90 °C, acima, portanto, do pico DTG correspondente (50

°C), indicando haver arraste dos voláteis pelo gás de análise. Assim, a amostra se resfria com a perda de massa e provoca a resposta do equipamento para compensação de temperatura, gerando o pico DSC em temperatura acima da perda de massa. O alargamento tanto da curva DTG como da DSC para logo acima de 100 °C indica que o ácido acético residual sai nesta etapa.

De todo modo, estes resultados são coerentes com os pontos de ebulição dos álcoois, mesmo que o material precursor tenha sido triturado e tratado a 100 °C por duas vezes. Isso porque, o processo de condensação estrutural da rede de hidróxidos no gel favorece a formação de poros fechados contendo etanol e isopropanol oclusos e nem todos estes poros podem ser quebrados durante a primeira trituração. Após esta primeira trituração e nova secagem a 100 °C, o material ainda contendo poros fechados com álcoois residuais oclusos é finalmente triturado para obtenção do precursor T100. Logo, a liberação de álcoois dos poros abertos nesta última etapa de trituração é detectada pela análise térmica (OSKAM et al., 2003).

O segundo evento térmico II é associado à perda de água de adsorção, a qual totaliza 5,1 % e ocorre entre 150 °C e 280 °C, com picos DTG e DSC pouco definidos em torno de 240 °C. Estes dados e dos demais eventos são apresentados no Quadro 1.

**Quadro 1** - Relação de eventos térmicos observados durante a Análise Térmica do precursor xerogel de dióxido de titânio

Evento	Perda de massa (%)	Intervalo de temperatura (°C)	Temperatura de máximo (°C)	Caráter energético
I	6,6	Até 150	90	Endotérmico
II	5,1	150 - 280	240	Endotérmico
III.1	3,4	280 - 325	317	Exotérmico
III.2	5,4	325 - 420	335	Exotérmico
IV	0,5	420 - 900	700	Exotérmico

Fonte: Dados da pesquisa.

Entre 280 °C e 420 °C ocorre um processo de conversão dos oxi-hidróxidos residuais em rede de óxidos com perda de massa total de 8,8 %, o qual é acompanhado pela cristalização da fase anatase, por isso os eventos neste intervalo de temperatura são de caráter exotérmico. Esta etapa também depende fortemente da morfologia do material, por isso, a perda de água por condensação de hidróxidos, denominada de desidroxilação, ocorre subdividida em dois estágios, denominados III.a e III.b.

Por se tratar de eventos exotérmicos, a liberação de calor precede a perda de massa, pois a condensação de hidróxidos libera água que pode ficar adsorvida em poros pequenos e requerer temperaturas maiores para dessorção. Assim, no primeiro estágio, que ocorre entre 280 °C e 325 °C, a perda de água condensada de hidróxidos é de 3,4 %, cujo processo apresenta um pico exotérmico DSC em 317 °C. Já no segundo estágio, que ocorre entre 325 °C e 420 °C, há perda de 5,4 %

com pico exotérmico DSC muito mais intenso e posicionado 18 °C acima do anterior, em 335 °C.

Quando se compara o envolvimento energético de cada estágio em relação ao calor total gerado nestes dois estágios, obtido por integrando dos picos DSC por ajuste lorentziano, se obtém uma razão de 13 % no primeiro estágio e 87 % no segundo, diferindo consideravelmente da razão entre as perdas de massa, que são de 40% e 60%, respectivamente. Logo, o processo de desidroxilação que ocorre no primeiro estágio contribui muito menos para a cristalização da fase anatase do que o que ocorre no segundo estágio e permite inferir que o primeiro estágio esteja associado à desidroxilação de superfície ou interpartículas, enquanto o segundo estágio, está associado à desidroxilação interna ou intrapartículas.

Estas considerações são correntes com as temperaturas dos picos de perdas, pois a eliminação da água formada por condensação de hidróxidos na superfície das partículas é facilitada, mas contribui pouco para a cristalização da fase anatase, por contribuir apenas para a formação e contorno de grãos. Por outro lado, a água formada na estrutura interna de poros requer temperatura maior, mas tem como consequência direta a cristalização da fase anatase. Muito provavelmente, uma parte da água pode gerar poros fechados na estrutura interna das partículas, o que requer o rompimento das paredes de poros para sua eliminação, por isso os picos DTG e DSC do segundo estágio possuem grande assimetria nos lados direitos, indicando alguma dependência cinética para compleição deste processo (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

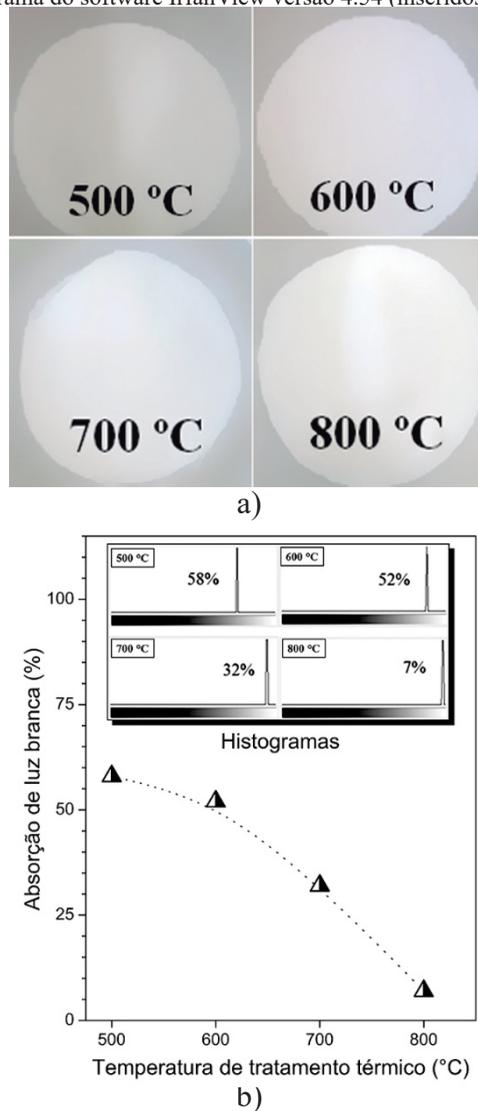
O último evento térmico é associado à cristalização da fase anatase seguida da transição para fase rutilo, processos acompanhados por eliminação de impurezas da rede cristalina. Totaliza 0,5 % de perda de massa entre 420 °C e 900 °C, sendo que 0,4 % desta perda ocorre até 550°C, podendo ser de grupos hidróxidos oclusos nos sítios do oxigênio. O restante de 0,1 % é eliminado até próximo da temperatura final de análise, em 880 °C, podendo ser carbono e/ou nitrogênio substitucionais ou intersticiais, que saem na forma de seus óxidos gasosos. Toda esta de massa final a partir de 420 °C tem caráter puramente cinético (sem pico DTG), o que significa que a perda de massa depende de um rearranjo estrutural e morfológico para ocorrer, um tipo de processo difusional lento em sólidos iônicos.

Observa-se em especial, o pico DSC bem alargado e com máximo em 700 °C, mas não acompanhado de um pico DTG correspondente, o que nos permite afirmar que este evento exotérmico de cristalização não está associado diretamente ao processo de eliminação dos resíduos da rede cristalina, que ocorre com perda de massa, mas sim, sendo uma consequência deste processo, ou seja, a eliminação de impurezas é consequência do contínuo ordenamento estrutural da fase anatase e sua transição para fase rutilo, que requer rearranjo estrutural e morfológico.

A amostra T100 dividida e tratada termicamente entre 500 a 800 °C por 4 horas. Pode-se observar na Figura 3.a, que o

pó acentua sua coloração branca à medida que a temperatura eleva, indicando que a eliminação das impurezas leva a maior transparência. Para quantificar estas observações foi utilizada medida da intensidade de cinza através de histogramas das imagens, utilizando o software IrfanView, o que corresponde a porcentagem de absorção de luz branca. Estes histogramas estão inseridos na Figura 3.b, que relaciona estes valores na forma de gráfico.

**Figura 3** - Variação da intensidade de branco do material como função do aumento da temperatura de tratamento térmico: a) imagens dos pós e b) curva de absorção de luz branca obtida por histograma do software IrfanView versão 4.54 (inseridos)



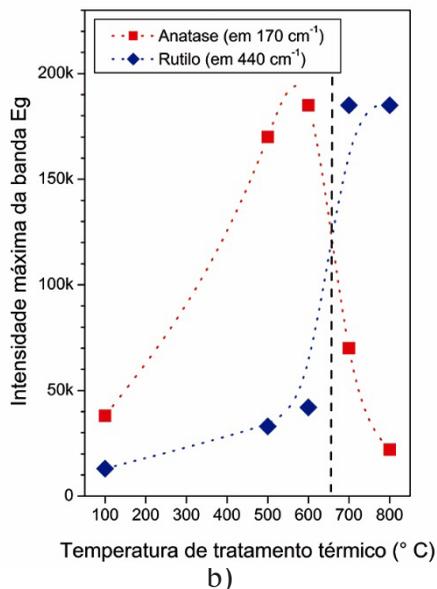
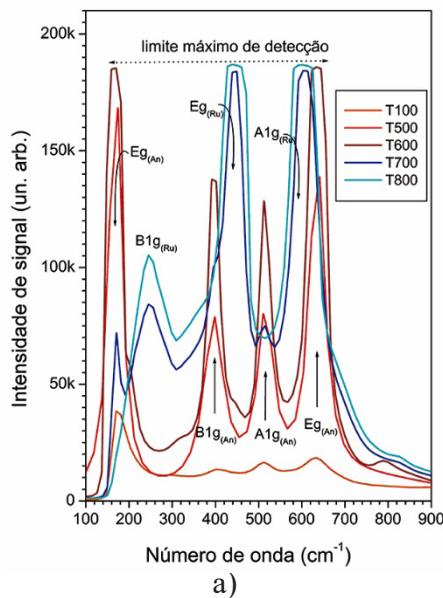
Fonte: Os autores.

É possível notar pela curva do gráfico 3.b que o maior aumento da componente branca, ou seja, o menor decréscimo na absorção de luz branca, ocorre como consequência da supressão de defeitos cristalinos associado a transição de fase anatase-rutilo. Quando se comparam os materiais tratados a 700 °C e 800 °C se observa uma queda da componente absorvida de 32 % para 7 % e observando o gráfico de Análise Térmica na Figura 2, nota-se que este intervalo de temperatura coincide com o término da transição de fase para a fase rutilo,

já na descendente do pico DSC, o que indica um processo final de cristalização da fase de maior simetria possível no material.

Na Figura 4.a são mostrados os espectros Raman para estas amostras de dióxido de titânio tratadas de 500 a 800 °C, incluindo a amostra de xerogel T100 para efeito de comparação. Foi possível observar que o conjunto de bandas da amostra tratada termicamente a 500 °C (espectro em vermelho) se refere aos diferentes modos de vibração de rede cristalina da fase anatase com grande ordenamento de curto alcance, associados à homogeneidade dos núcleos  $\text{AO}_2$ . A presença da fase anatase já é observável no xerogel T100 (espectro em laranja), mas seu ordenamento ocorre somente com o aumento da temperatura até 600 °C (amostra T600 - espectro em magenta). A 700 °C as bandas da fase rutilo predominam e a 800 °C, se tornam únicas.

**Figura 4** - Espectros Raman das amostras de dióxido de titânio tratadas termicamente (a) e variação dos máximos das bandas Eg das fases Anatase e Rutilo (b)

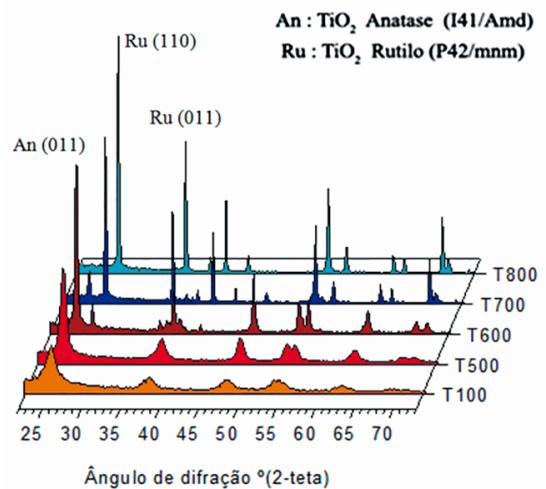


Fonte: Os autores.

Estes resultados de espectroscopia Raman corroboram os resultados observados por análise térmica, onde o pico DSC da transição de fase anatase para rutilo é em 700 °C. Mas, é possível inferir que a inversão de predominância de fase ocorre antes mesmo de 700 °C, como observado pelo gráfico apresentado na Figura 4.b, referentes à variação dos valores de máximos de intensidades das bandas Eg de cada fase, ao longo da temperatura de tratamento térmico.

A intensidade da banda Eg de cada fase pode ser associada diretamente à concentração relativa de núcleos com simetria correlata. Logo, percebe-se que a concentração relativa de núcleos de fase anatase (quadrados vermelhos) aumenta continuamente até 600 °C, mesmo que acompanhada de pequeno aumento da concentração relativa de núcleos da fase rutilo, mas que, por ser muito baixa ainda, se dispersam na matriz de núcleos de fase anatase e não são observáveis por difração de raios X, que mensuram o ordenamento de longa distância, como se observa na Figura 5.

**Figura 5** - Padrões de Difração de raios X das amostras de dióxido de titânio tratadas termicamente, com identificação dos picos principais de cada fase



Fonte: Os autores

Na amostra T600, um novo pico emerge em 26,5 °(2-teta), já com largura a meia altura muito reduzida, o que indica se tratar de uma fase de alta simetria. Como este mesmo pico cresce em intensidade nas amostras T700 e T800 e são acompanhados pelo surgimento e crescimento de outros picos, que juntos, podem ser associados à formação da fase rutilo  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276). Ao passo que os picos da fase rutilo aumentam, observa-se que os picos da fase anatase diminuem a partir de 600 °C, até desaparecerem na temperatura de 800 °C (amostra T800), que passa a apresentar fase única rutilo.

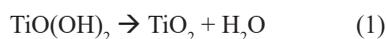
Novamente, estes resultados são concordantes com o intervalo de pico DSC para esta transição de fase observada por análise térmica e também concordam com a interpretação dos dados de espectroscopia Raman feita anteriormente. Os picos DRX da fase anatase parecem sofrer aumentos proporcionais aos aumentos de intensidade das bandas da fase anatase nos espectros Raman.

Quando se usa a técnica de Difratomia de Raios-X (Figura 5) para avaliar o ordenamento estrutural destas amostras, observa-se que há um mesmo conjunto de picos de difração para as amostras T100 e T500, associados à cristalização da fase anatase TiO<sub>2</sub> (JCPDS 21-1272), mas há um aumento de intensidade nestes picos e uma redução nas suas larguras a meias alturas, o que indica um ganho de ordenamento estrutural de 100 °C para 500 °C.

A Difratomia de raios X detecta melhor pequenas quantidades de fase secundária em amostras muito cristalinas, como nas amostras T600 e T700, como o pequeno pico DRX em 26,5 °(2-teta) da fase rutilo na amostra T600 e o pico DRX em 25 °(2-teta) da fase anatase na amostra T700. Apesar da menor evidência desta ocorrência, os espectros Raman conseguem registrá-la. Na amostra T600 (espectro em magenta) a linha base entre 250 e 300 nm, região da banda B1g do rutilo, se eleva sutilmente, se comparada ao padrão DRX. Para a amostra T700 (espectro em azul), há maior evidência da fase secundária anatase pela banda em 160 nm ainda significativa, além da pequena banda residual observada em 500 nm.

Com base nestes resultados, é possível observar que o início do processo de ordenamento estrutural do dióxido de titânio é dependente do processo de eliminação dos resíduos de síntese e reações de condensação de hidróxidos, que só terminam em temperaturas acima de 420 °C. Os núcleos da fase anatase são formados já no xerogel a 100 °C, mas são impedidos de crescerem por coalescência devido à heterofase formadas pelos resíduos de síntese e também pela presença de grande quantidade grupos hidróxidos de superfície dos núcleos ou nas interfaces de partículas aglomeradas.

Uma vez eliminados estes impedimentos interfásicos, o processo de ordenamento começa a ocorrer por eliminação de defeitos, os quais são causados pela saída dos grupos hidróxidos da rede de dióxido de titânio, em especial vacâncias de oxigênio. As vacâncias surgem em grande quantidade durante a desidroxilação do material, principalmente entre 280 °C e 420 °C, como consequência de sítios vagos deixados pelos átomos de oxigênio eliminados na desidroxilação (Equação 1).

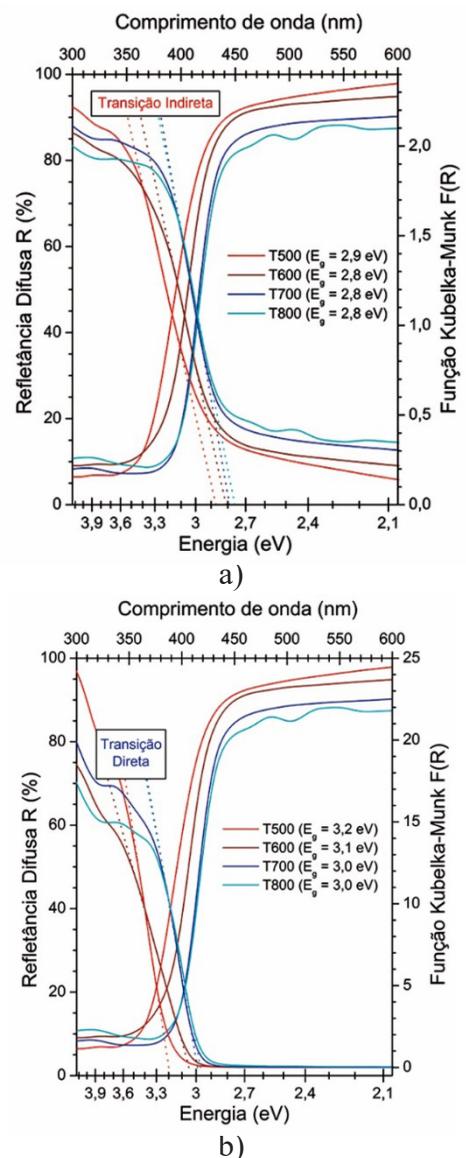


Grande parte das vacâncias de oxigênio é eliminada por difusão iônica em temperaturas proximamente superiores, a partir de 500 °C. Com a movimentação das vacâncias de oxigênio, ocorre grande movimentação iônica, o que leva ao ordenamento da fase anatase e, logo, à transição para fase rutilo. O consumo total da fase anatase só ocorre quando as vacâncias puderem ser substancialmente eliminadas, de modo a permitir a cristalização da fase rutilo de alta simetria (O'ROURKE; BOWLER, 2014). E este processo se torna significativo a partir de 650 °C (temperatura inferida do gráfico da Figura 4.b) e tem a maior taxa reacional em 700 °C (pico DSC da Figura 2).

A predição da eficiência fotônica para estas amostras pode

ser observada nos espectros de refletância difusa na região do UV-Vis apresentados na Figura 6. As curvas originais de refletância difusa R são reproduzidas nos dois gráficos e seus valores são lidos no eixo y esquerdo, em função do comprimento de onda da radiação em nanômetros, no eixo x superior. Com os dados destas curvas de refletância difusa R foram obtidas as curvas de fator de refletância F(R) cujos valores são lidos no eixo y direito, como função da energia de radiação em elétron-Volts, no eixo x inferior.

**Figura 6** - Espectros de Refletância Difusa UV-Vis fator de refletância F(R) em função da energia para as amostras de dióxido de titânio tratadas termicamente, considerando um semicondutor de transição: a) indireta e b) direta



Fonte: Os autores

Para converter os valores de comprimento de onda (nm) para seus correspondentes em energia (eV), multiplica-se a constante de Planck ( $h = 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$ ) pela velocidade da luz no vácuo ( $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) e depois divide-se pelo comprimento de onda  $\lambda$  (dados em m), de acordo com a Equação 2.a. Como  $h$  e  $c$  são constantes, a Equação 2.a pode

ser simplificada para usar um fator numérico, já considerando a conversão de nm para m, como mostrado na Equação 2.b. Este arranjo na expressão facilita sobremaneira a conversão de quantidade de dados.

$$E = hc / \lambda \quad (2.a)$$

$$E \text{ (eV)} = 1240 / \lambda \text{ (nm)} \quad (2.b)$$

Para obter as curvas de fator de refletância  $F(R)$  converte-se os valores de porcentagem de refletância difusa  $R$  para coeficientes de absorção  $A$  (Equação 3) e estes para valores de  $F(R)$  através de duas equações distintas, a depender do tipo de transição eletrônica do semiconductor (ABDULLAHI et al., 2016). Para transição indireta, os valores de  $F(R)$  são obtidos tirando a raiz quadrada dos valores de  $A$  (Equação 4.a), enquanto que para transição indireta, os valores de  $F(R)$  são obtidos elevando-se os valores de  $A$  ao quadrado (Equação 4.b).

$$A = -(\log \%R/100) \quad (3)$$

$$F(R) = A^{1/2} E \quad (\text{transição indireta}) \quad (4.a)$$

$$F(R) = A^2 E \quad (\text{transição direta}) \quad (4.b)$$

Na Figura 6.a, as curvas de  $F(R)$  consideram um semiconductor com transição eletrônica indireta, típica da fase anatase  $\text{TiO}_2$  (obtidos pela equação 4.a), enquanto que a Figura 6.b, as curvas de  $F(R)$  consideram um semiconductor com transição direta, típica da fase rutilo  $\text{TiO}_2$  (obtidos pela 4.b).

O intervalo linear da curva de  $F(R)$  por  $E$  são usados para obter a regressão linear, a qual é representada pela equação de reta  $F(R) = a + bE$ . São as linhas tracejadas nas mesmas cores das curvas de  $F(R)$  de cada amostra. A energia de bandgap  $E_g$  é o valor de  $E$  para  $F(R) = 0$ , o que se obtém pela razão  $-a/b$  (coeficientes da equação de reta). Observou-se que os valores de  $E_g$  para transições indiretas (Figura 6.a) são menores do que para transição direta (Figura 6.b), cujos valores são usados como referência para semicondutores. Logo, tomando os valores de transição direta, a amostra T500, com fase única anatase, possui valor de  $E_g$  de 3,2 eV e a amostra T800, com fase única rutilo, possui valor de  $E_g$  de 3,0 eV, corroborando a literatura (ZHANG; DONG, 2014).

Comparando os patamares de energia das bandas de valência e condução da fase rutilo ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), de acordo com o trabalho de Nosaka e Nosaka (2016), o limite máximo da banda de valência da fase rutilo é em +2,9 eV, enquanto o mínimo da banda de condução é em -0,1 eV. Para a fase anatase, o limite máximo da banda de valência está em +3,5 eV e o mínimo da banda de condução em +0,3 eV. Logo, as diferenças de potencial de 3,2 eV (3,5 - 0,3) e 3,2 eV (2,9 + 0,1) correspondem perfeitamente aos valores de energia de bandgap da literatura para as transições direta das fases anatase e rutilo, respectivamente, o que dá confiabilidade aos dados obtidos no presente trabalho.

Mas, a amostra T600, com fase majoritária anatase apresenta valor de  $E_g$  direto de 3,1 eV, apresenta um valor intermediário entre ambas as fases, o que não condiz

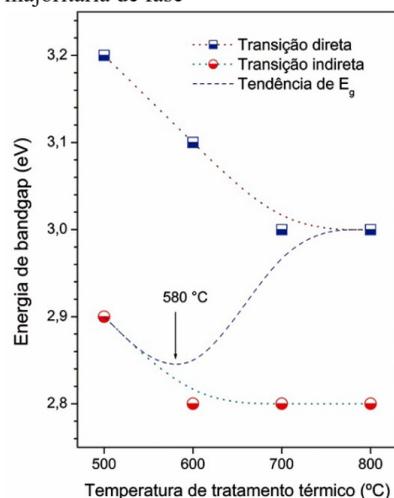
com a proporção de fases nesta amostra. Isso difere do comportamento da amostra T700, que apresenta valor de  $E_g$  direto idêntico ao da amostra T800, ou seja, de 3,0 eV. Já os valores de  $E_g$  indireto (Figura 6.b), mesmo a amostra T600 possui valores idênticos ao das amostras T700 e T800 ( $E_g = 2,8$  eV) e apenas a amostra T500, com fase única anatase possui um valor maior ( $E_g = 2,9$  eV), o que demonstra a maior influência da fase rutilo nos valores de  $E_g$ .

Por outro lado, considerando que a transição da fase anatase única é indireta, o valor de  $E_g$  aceitável para a amostra T500 é então de 2,9 eV. Do mesmo modo, considerando que a transição da fase rutilo única é direta, o valor de  $E_g$  aceitável para a amostra T800 é de 3,0 eV (DEÁK et al., 2011). A questão crucial é então saber qual dos valores de  $E_g$  (direto ou indireto) representam melhor as amostras T600 e T700.

Apesar de haver evidências de que a presença da fase rutilo reduz a energia de bandgap indireta da fase anatase para valores menores do que seu valor intrínseco da fase única anatase, neste trabalho não se considera o efeito de alinhamento de bandas entre as fases (PAUL; CHOUDHURY, 2014). Será considerado que a fase majoritária em uma amostra determina o valor de energia de bandgap  $E_g$  efetivo, pelo princípio da falta conectividade de núcleos cristalinos em concentrações reduzidas. Deste modo, a amostra T600 possui  $E_g$  indireto de 2,8 eV e a amostra T700,  $E_g$  direto de 3,0 eV.

Para entender melhor esta consideração, na Figura 7 são mostrados os valores de  $E_g$  direto e indireto para todas as amostras e a curva polinomial obtida, considerando a mudança de transição indireta para direta ao longo da transição de fases anatase para rutilo. O modelamento foi feito por ajuste B-spline para suavizar a variação numérica para a mudança da transição indireta para direta, dando maior peso para os valores de  $E_g$  indiretos das amostras T500 e T600 e direto para as amostras T700 e T800. A curva obtida (em roxo) revela a tendência para o valor efetivo do bandgap de uma amostra como função da quantidade majoritária de fase.

**Figura 7** - Valores de  $E_g$  direto e indireto para as amostras e a tendência para o valor efetivo de uma amostra em função da quantidade majoritária de fase



Fonte: Os autores

De acordo com este gráfico, o dióxido de titânio, o ponto de mínimo para energia de bandgap está localizado em torno de 580°C, o que é coerente com a máxima cristalinidade da fase anatase ainda em ausência de fase rutilo. A partir de 600 °C, o valor de bandgap da amostra tende a subir cada vez mais quanto maior a temperatura de tratamento, pois isto está associado à conversão cada vez mais acentuada da fase anatase para fase rutilo.

#### 4 Conclusão

Foi possível observar o processo de ordenamento estrutural da fase anatase do dióxido de titânio e sua transição para a fase rutilo tanto por Espectroscopia Raman como por Difratomia de Raios-X. Os dados de Análise Térmica serviram para subsidiar mecanismos de dos processos de eliminação de resíduos com consequente cristalização da fase anatase e também o envolvimento energético da transição de fases. O conjunto de informações extraído da interpretação de dados permitiu, por fim, demonstrar como evolui a característica fotônica do semiconductor ao longo do processo de tratamento térmico e propor a melhor temperatura de tratamento térmico para obtenção da fase anatase cristalina, com menor bandgap de energia para aplicação em fotocatalise.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da UEMS (PGRN-UEMS), PIBAP e CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e do CNPq, pelo apoio financeiro através do Edital Universal 1/2016 (Faixa B), processo CNPq nº 422764/2016-7.

#### Referências

ABDULLAHI, S.S. et al. Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *J. NAMP*, v.35, p.241-246, 2016.

AHMED, S. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process. *Crit Rev Env Sci Tec*, p.601-675, 2012.

ALEMANY, L.J.; BAÑARES, M.A.; PARDO, E.; MARTIN-JIMENEZ, F.; BLASCO, J.M. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. *Mater Charact*, v.44, p.271-275, 2000.

ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T.A Utilização de Materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quim Nova*, v.25, n.5, p.835-841, 2002.

ALMEIDA, R.N. et al. Synthesis of ceramic pigments by chemical precipitation. *Cerâmica*, v.53, n.325, p.57-61, 2007.

BARBOSA, G.V. et al. Phase formation in copper and calcium titanate dielectric ceramic obtained by polymeric precursor method. *Mater Sci Forum*, v.930, p.20-25, 2018.

BRAUN, J.H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R.E. TiO<sub>2</sub> pigment technology: a review, *Prog Org Coat*, v.20, p.105-138, 1992.

BRINKER, J.C.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990.

CAVALHEIRO, A.A.; OLIVEIRA, L.C.S.; SANTOS, S.A.L.

Structural aspects of anatase to rutile phase transition in titanium dioxide powders elucidated by the rietveld method. In: *Titanium Dioxide*. Ed. Magdalena Janus, InTechBook, n.3, p.63-81, 2017.

CHEN, X. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese J Catal*, v.30, n.8, p.839-851, 2009.

CHEN, X.; MAO, S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *ChemInform*, v.38, n.41, p.2891-2959, 2007.

COSTA, A.C.F.M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, v.52, p.255-259, 2006.

CRUZ, N.A. et al. The use of Rietveld Method as a powerful tool for elucidating the anatase-to-rutile phase transition in titanium dioxide. *IJLRET*, v.3, n.9 p.42-48, 2017.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. *Chem Mater*, v.22, n.3, p.1173-1179, 2010.

DEÁK, P.; ARADI, B.; FRAUENHEIM, T. Band lineup and charge carrier separation in mixed rutile-anatase systems. *J Phys Chem C*, v.115, n.8, p.3443-3446, 2011.

DE CARLI, E.F. et al. Effect of iron and vanadium on the phase transition of titanium dioxide obtained by polymeric precursor method. *Mater Sci Forum*, v.881, p.18-23, 2016.

DUTA, M. Nb-doped TiO<sub>2</sub> sol-gel films for CO sensing applications. *Mat Sci Semicon Proc*, v. 42, p.397-404, 2016.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. *Quim Nova*, v.18, n.2, p.171-180, 1995.

HOLLAS, J.M. *Modern Spectroscopy*. Chichester: JohnWiley&Sons, 2004.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

JCPDS-ICDD, PCPDFWIN, Version 2.1, June 2000, Copyright© 2000.

KARTOÛM, G. *Reflectance Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 1969.

LIDE, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: Taylor e Francis, 2007.

MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim Nova*, v.32 n.8, p.2181-2190, 2009.

NAINANI, R.K.; THAKUR, P. Facile synthesis of TiO<sub>2</sub>-RGO composite with enhanced performance for the photocatalytic mineralization of organic pollutants. *Water Sci Technol*, v.73, n.8, p.1927-1936, 2016.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A.Y. Reconsideration of intrinsic band alignments within anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *J Phys Chem Lett*, v.7, n.3, p.431-434, 2016.

O'ROURKE, C.; BOWLER, D.R. Intrinsic oxygen vacancy and extrinsic aluminum dopant interplay: a route to the restoration of defective TiO<sub>2</sub>. *J Phys Chem C*, v.118, n.14, p.7261-7271, 2014.

ORENDORZ, A. et al. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films analysed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Surf Sci*, n.601, p.4390-4394, 2007.

OSKAM, G. et al. The growth kinetics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium(IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *J. Phys. Chem.*

B, v.107, n.8, p.1734-1738, 2003.

OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination. *Chem. Mater*, v.11, p.2770-2774, 1999.

OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and decomposition of some rare earth (RE = La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation. *J. Alloy Compd*, v.408-412, p.556-559, 2006.

PAUL, S.; CHOUDHURY, A. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania. *Appl Nanosci*, v.4, p.839-847, 2014.

PENA, A.L. Structural and optical investigations of Eu<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders. *Ceram Int*, v.42, n.6, p.6914-6923, 2016.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr*, v.2, p.65-71, 1969.

SHAROTRI, N.; SUD, D. Ultrasound-assisted synthesis and characterization of visible light responsive nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials for removal of 2-Chlorophenol. *Desalin Water Treat*, v.57, n.19, p.8776- 8788, 2016.

SILVA, W.L.; LANSARIN, M.A.; MORO, C.C. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of nanostructured TiO<sub>2</sub> catalysts doped with metals. *Quim Nova*, v.36, n.3, p.382-386 2013.

TELEKI, A.; BJELOBRK, N.; PRATSINIS, S.E. Flame-made Nb- and Cu-doped TiO<sub>2</sub> sensors for CO and ethanol. *Sensor Actuat B-Chem*, v.130, n.1, p.449-457, 2008.

WANG, C.-L. et al. Kinetics of anatase transition to rutile TiO<sub>2</sub> from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. *Ceram Int.*, v.42, n.13136, 2016.

ZHANG, D.; DONG, S. Challenges in band alignment between semiconducting materials: a case of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Prog Nat Sci-Mater*, v.29, p.277-284, 2019.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys*, v.16, p.20382-20386, 2014.

ZHAO, Y.F. Electronic, optical and photocatalytic behavior of Mn, N doped and co-doped TiO<sub>2</sub>: Experiment and simulation. *J. Solid State Chem.*, v.235, p.160-168, 2016.