

REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD DO ÓXIDO COMERCIAL TiO₂ DEGUSSA P25[®]

Melo, F. N.¹, S. Josenilma², Rosa, W. S.³, Silva, R.N.R.⁴

¹Estudante do Curso Técnico em Informática Integrado ao Ensino Médio – IFTO. Bolsista do Programa de Iniciação Científica. e-mail: <felipe.melo@estudante.ifto.edu.br>

² – Técnica em química- *Campus* Colinas do Tocantins- IFTO. e-mail: <josenilma.silva@ifto.edu.br>

³ –Pós doutorando. Instituto de Física- São Carlos -USP e-mail: <starosa1978@gmail.com>

⁴ – Professor do IFTO- *Campus* Colinas do Tocantins. e-mail: <raimundo.silva@ifto.edu.br>

Resumo: O dióxido de titânio (TiO₂) comercial Degussa P25[®] tem sido utilizado em diversas aplicações tecnológicas, sendo um material de fase mista, contendo tanto a anatase como o rutilo. No entanto, há uma discussão acentuada na literatura quanto à real porcentagem das fases (anatase e rutilo) presentes na titânia e quanto à faixa de temperatura em que ocorre a transformação polimórfica. Com base neste contexto, este trabalho apresenta as análises realizadas no TiO₂, afim de quantificar as fases presentes, assim como acompanhar a evolução dessas durante o aquecimento. Para tanto, analisou-se o TiO₂ termicamente a 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas e em seguida realizou-se o refinamento das estruturas cristalinas, com o auxílio do software GSAS, utilizando a interface EXPGUI. Desta maneira, obteve os resultados desta pesquisa, os quais demonstram que a Degussa P25[®] apresenta em peso 78,36 % anatase e 21,63 % Rutilo e, que a temperatura de início da transformação polimórfica é ~ 700 °C.

Palavras-chave: DRX, Método Rietveld, Refinamento, TiO₂, Titânia

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é considerado um material versátil e bastante estudado na literatura científica, possuindo diversas aplicações, que engloba áreas consideradas mais convencionais, tais como: pigmentos, cosméticos, creme dental e tintas (BARD, 1982; CHOI *et.al*, 2004). Até áreas mais sofisticadas como: células fotoeletroquímicas, células fotovoltaicas e tratamento biomédicos (JAROENWORALUCK *et.al*, 2012; MOR *et.al*, 2006). A titânia é um semicondutor que apresenta comumente três polimorfos: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). O rutilo é a fase mais estável termodinamicamente em escala macroscópica, enquanto a anatase apresenta-se mais estável na escala nanométrica (SHANNON e PASK, 1965).

O fase rutilo apresenta índice de refração, densidade específica e estabilidade química maiores que a anatase, isso ocorre devido ao rutilo apresentar uma estrutura mais compacta, proporcionado propriedades físicas diferentes entre as fases. Quanto à temperatura de transformação polimórfica (anatase → rutilo), essa ocorre ~500 °C, sendo que esse valor depende de diversos fatores, tais como:

morfologia, tamanho de partícula, presença de impurezas e método de preparação das amostras, condições de fluxo de calor, dentre outros (RAHIMI, PAX, GRAY, 2016).

Para aplicações em fotocatalise, a titânia comercial Degussa P25[®] é um material amplamente empregado, sendo esse constituído de partículas multifásicas de TiO₂, ou seja, apresenta uma mistura da fases anatase (A) e rutilo (R). A literatura tem reportado que o pó Degussa P25[®] tem uma relação em peso das fases (80 /20), porém a proporção real é variável entre os lotes produzidos do material, assim como é possível observar relatos em alguns trabalhos da presença da fase amorfa. Estudos têm demonstrado que o TiO₂ Degussa P25[®] exibe propriedades fotocatalíticas superiores, devido ao efeito sinérgico entre as fases envolvidas (MUTUMA *et. al*, 2015; SU *et. al*, 2011).

Contudo, para estabelecer a relação das fases presentes no TiO₂ Degussa P25[®], é necessário a utilização do método de Rietveld, que é conhecido mundialmente e utilizado na caracterização de materiais cristalinos. Além disso, esse método permite realizar uma análise quantitativa, através do difratograma, sendo esse constituído por picos de difração de raios X que estão em posições angulares 2 θ . De forma geral, pode-se dizer que esse método, simula e ajusta o padrão de difração calculado com o padrão experimental, minimizando a diferença entre os difratogramas, utilizando o mínimos quadrados como ajuste (RIETVELD, 2014).

Portanto, mediante a relevância do TiO₂, este trabalho realizou o estudo do óxido comercial Degussa P25[®] pela técnica de difração de raios X (método Rietveld), com o objetivo de determinar a proporção em peso das fases presentes (anatase e rutilo), assim como a influência da temperatura na transformação polimórfica da anatase em rutilo.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho utilizou-se o pó comercial TiO₂ Degussa P25[®], Sigma-Aldrich, com pureza 99,5% e tamanho de partícula 21 nm. As amostras foram classificadas em ST (sem tratamento térmico), conforme obtidas da empresa, e CT (com tratamento térmico), amostras tratadas termicamente a 700°C, 800 °C e 900 °C por 2h. Após a etapa de queima dos pós, aproxima etapa consistiu na caracterização estrutural do material, para isso medidas de difração de raios X foram realizadas em parceria com o Grupo de Pesquisa de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas- NaCa da Universidade de São Paulo-USP. A aquisição dos difratogramas foi realizada em um difratômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV, sendo este operado nas condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas será Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de 0.02°/s, com um tempo fixo de 3s no intervalo de 2 θ entre 20° e 80°.

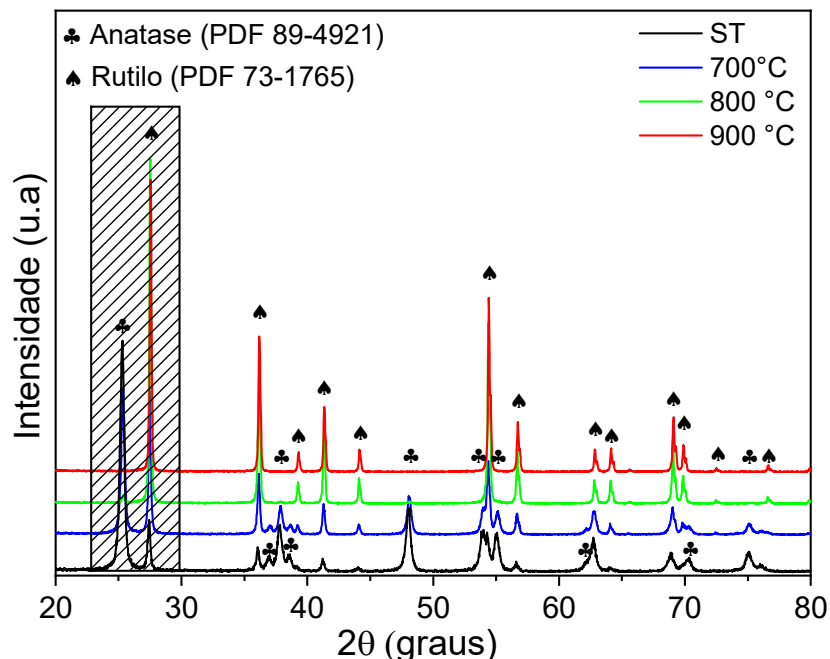
Para a realização do refinamento pelo método de Rietveld, operou-se o difratômetro nas mesmas condições, porém com passo de 0.01°/s e intervalo de 2 θ entre 10° e 110°. Durante a realização do

refinamento utilizou-se o programa GSAS (ALLEN; ROBERT, 2004). Os fatores refinados pelo software foram a célula unitária, background, fator de escala, assimetria do perfil, parâmetros da largura total à meia altura, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação dos cátions. Estes fatores de refinamento foram acompanhados pelos seguintes índices de confiabilidade: R_{wp} , χ^2 , R_p e R_{Bragg} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra o padrão de DRX das amostras obtidas antes e após o tratamento térmico de 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2h, sendo possível identificar na amostra sem emprego de tratamento térmico a presença das fases polimórficas anatase (PDF 89-4921) e rutilo (PDF 73-1765), onde a primeira a fase majoritária. Observa-se que com o incremento da temperatura as reflexões associadas a fase anatase vão diminuindo de intensidade, indicando que a fase anatase está transformando-se em rutilo. Na amostra tratada a 900 °C por 2h foi observado somente a presença do rutilo indicando que a transformação polimórfica foi concluída (MITAL; MANOJ, 2011).

Figura 1. Padrão de DRX das amostras ST e tratadas termicamente a 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2h.

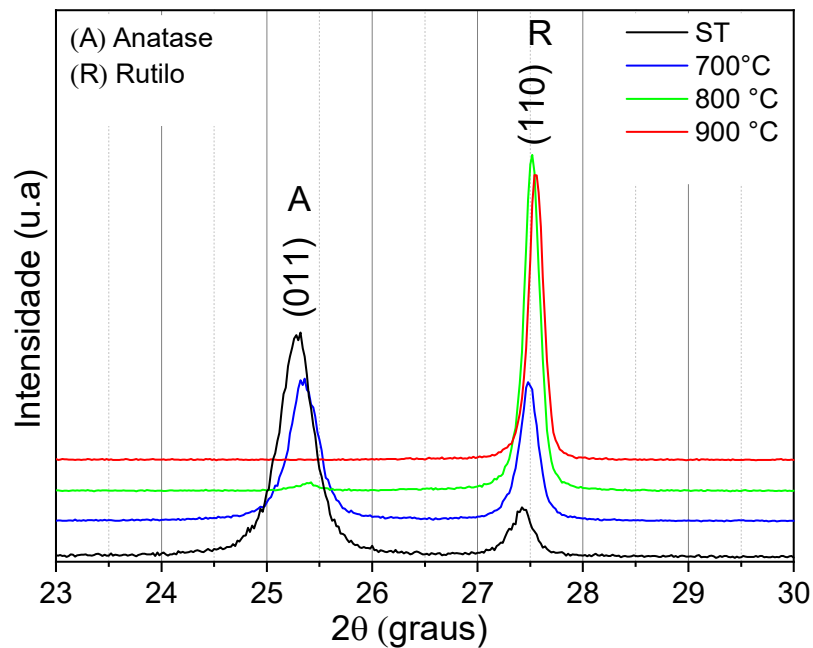


Fonte: Própria do autor, 2021.

Com o objetivo de ilustrar a ocorrência da transformação polimórfica em função da temperatura e a mudança no perfil do pico. A Figura 2 apresenta uma região destacada do difratograma da Figura 1, que corresponde a existência da reflexão associada à fase anatase ($2\theta = 25,30^\circ$) e rutilo ($2\theta = 27,43^\circ$). Sendo possível observar que a reflexão (011) diminui, enquanto que a reflexão (110) aumenta de

intensidade, além de ambas apresentarem uma mudança no perfil do pico até sua completa transformação.

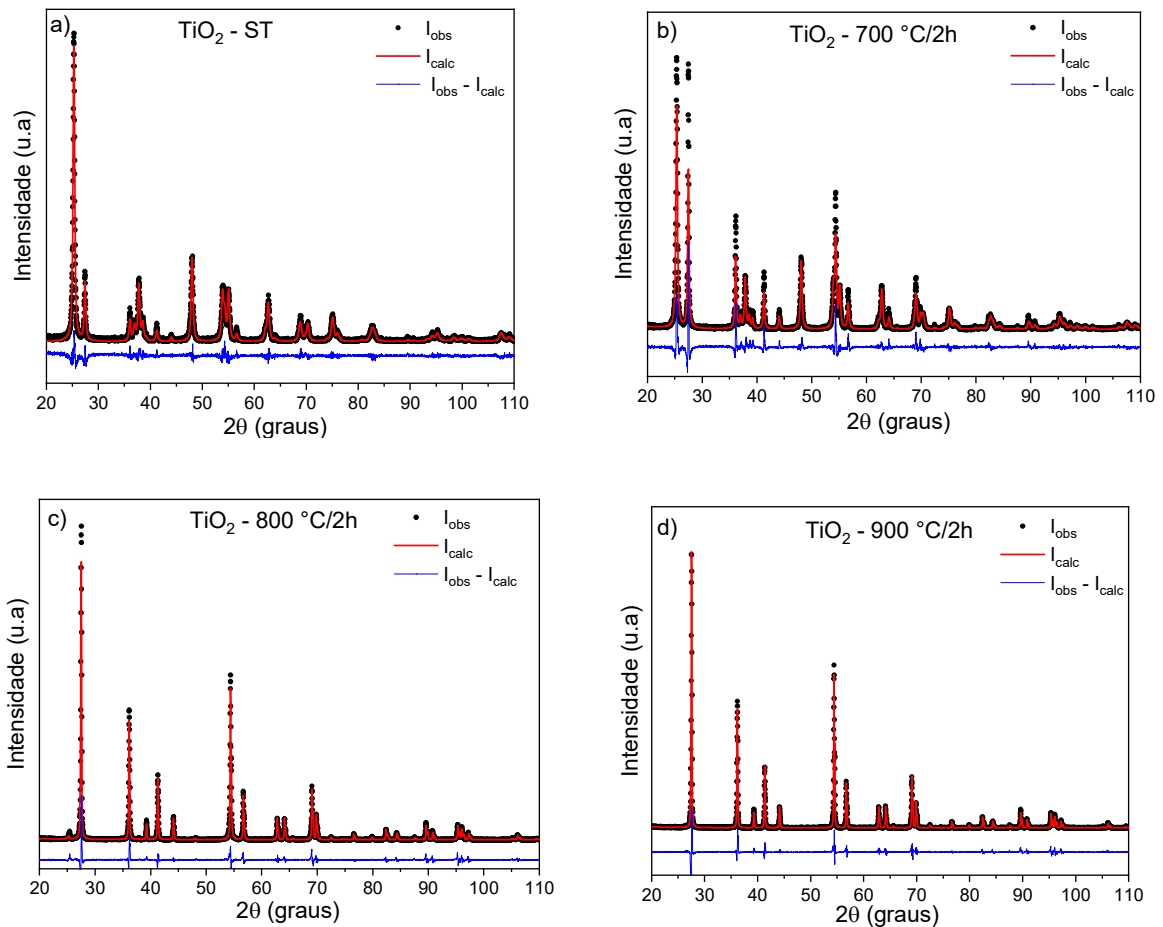
Figura 2. Reflexão correspondente a fase anatase transformando-se em rutilo em função da temperatura.



Fonte: Própria do autor, 2021.

O resultado do refinamento pelo método Rietveld das amostras, sem tratamento térmico prévio, e, com emprego de tratamento térmico a 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2h pode ser observado na Figura 3 (a-d). Para todas amostras foi realizado o cálculo dos parâmetros de rede e das porcentagens das fases cristalinas presentes nos pós de titânia, usando os padrões ICSD n° 202242 para anatase e ICSD n° 36412 para o rutilo. Os resultados do refinamento de Rietveld indicam que os padrões de difração obtidos para os cristais de TiO₂ correspondem aos espectros no banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (*Inorganic Crystal Structure Database*)- ICSD.

Figura 3 – Refinamento pelo método de Rietveld dos pós de titânia: (a) sem tratamento térmico e (b-d) tratadas termicamente a 700 °C, 800 °C e 900 °C por 2h.



Fonte: Própria do autor, 2021.

Pode-se inferir da Figura 3 (a-d) que a curva de diferença entre o perfis dos padrões de difração observados e simulados é pequena na escala de intensidade ($I_{obs} - I_{calc}$), indicando que houve uma boa correlação entre os dados do refinamento. Na tabela 1 pode-se verificar os índices de qualidade obtidos no final do refinamento, observa-se que os modelos estruturais adotados são adequados, conforme os valores obtido para R_{Bragg} [X]. Em relação ao cálculo das fases presentes, essas correspondem somente às fases cristalinas presentes no pó, não levando em conta os valores do amorfo. É possível verificar que a anatase converte-se em rutilo com o aumento da temperatura, indicando que a transformação polimórfica é dependente da temperatura [R]. Na temperatura de 700 °C a fração da anatase e rutilo

apresentaram valores similares, enquanto que para 800 °C a anatase transformou-se quase integralmente em rutilo, no entanto, somente a 900 °C a titânia apresentou 100 % de rutilo.

Tabela 1 – Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de titânia.

Amostra	R _p (%)	R _{wp} (%)	χ^2 (%)	R _{Bragg} (%)	Fases presentes (%)	
					*A	*R
ST	17,26	26,08	1,17	11,44	78,36	21,63
700 °C/2h	17,41	22,35	3,38	9,37	52,22	47,77
800 °C/2h	17,03	22,42	3,10	11,06	1,42	98,58
900 °C/2h	17,22	23,15	2,81	11,92	0	100

* A- Anatase R- Rutilo

Fonte: Própria do autor, 2021.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da transformação polimórfica do TiO₂ Degussa P25 por difração de raios X junto com a aplicação do método de Rietveld, permitiu identificar e quantificar as fases anatase e rutilo presentes na titânia, assim como analisar a influência da temperatura na ocorrência da transformação (anatase → rutilo). Pode-se verificar que o pó ST tinha como fase majoritária a anatase (A) e que, a conversão total dessa ocorre em temperaturas superiores a 800 °C.

6 AGRADECIMENTOS

A CNPQ pelo apoio financeiro, conforme Edital n° 46/2020- PIC/IFTO/CNPQ.

Ao Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas- NaCa- IFSC- USP pelas medidas de DRX.

Ao Instituto Federal do Tocantins – Campus Colinas do Tocantins pelo desenvolvimento do Projeto.

REFERÊNCIAS

Allen.C.L., Robert.B.V.D. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA, Report LAUR, 2004.

Bard A.J. Design of semiconductor photoelectrochemical systems for solar energy conversion. The Journal of Physical Chemistry A. v. 86, p. 172-177, 1982.

Choi H.C, Ahn H-J, Jung Y.M, Lee M.K, Shin H.J, Kim S.B. Characterization of the structures of size-selected TiO₂ nanoparticles using X-ray absorption spectroscopy. Applied Spectroscopy. v.58 (5), p.598-602, 2004.

Jaroenworarluck A., Pijarn N., Kosachan N., Stevens R. Nanocomposite TiO₂ e SiO₂ gel for UV absorption. Chemical Engineering Journal. v.181, p. 45-55, 2012.

Mital, G. S., Manoj, T. A review of TiO₂ nanoparticles. Physical Chemistry. v.56, p. 1639-1657, 2011.

Mor G.K, Varghese O.K, Paulose M, Ong K.G, Grimes C.A. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. *Thin Solid Films*. v. 496, p. 42-48, 2006.

Mutuma, B. K. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 442, p. 1–7, 2015.

Rahimi, N., Pax, R. A., Gray, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*. v.44, p.86-105, 2016.

Rietveld, H. M. The Rietveld method. *Physica Scripta*. v.89, p. 098002- 098008, 2014.

Shannon R.D, Pask J.A. Kinetics of the anatase-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*. v.48, p. 391-398, 1965.

Su, R., Bechsteins, R., So, L., Vang, R.T., Sillassen, M., Esbjornsson, B., Palmqvist, A., Besenbacher, F. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. *The journal of physical chemistry C*. v.115, p. 24287-24292, 2011.

Xiaobo C. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. *Chinese Journal of Catalysis*. v.30, p. 839-851, 2009.