

## VARIAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO DE AMOSTRAS DE $TiO_2$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

A. G. M. Galante<sup>1</sup>, F. R. de Paula<sup>1</sup>, M. A. Montanhera<sup>1</sup>, E. A. Pereira<sup>1</sup>, E. R.  
Spada<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira,  
Departamento de Física e Química.

<sup>2</sup>Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP  
Avenida Brasil Norte, 337, Ap. E, Centro, Ilha Solteira-SP, Brasil,  
amandagmgalante@gmail.com

### RESUMO

*O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um semicondutor óxido que pode ser encontrado em mistura de fases ou em fases distintas: bruquita, anatase e rutilo. Nesse trabalho, foi realizado o estudo da influência do tempo de permanência a uma determinada temperatura nas propriedades físicas do pó de  $TiO_2$ . Após a síntese do pó, as amostras foram divididas e tratadas termicamente a 650 °C com uma rampa de subida de 3 °C/min e um tempo de permanência variando de 0 a 20 horas e, posteriormente, caracterizadas através da difração de raios-X. Analisando os difratogramas obtidos, observou-se que, a partir do tempo de permanência de 5 h, iniciou-se a coexistência de duas fases distintas: anatase e rutilo. Também foi calculado o tamanho médio do cristalito de cada amostra. Os resultados mostraram um aumento do tamanho médio dos cristalitos com o aumento do tempo de permanência do tratamento térmico.*

Palavras-chave: dióxido de titânio, fases cristalográficas, cristalito.

## INTRUDUÇÃO

A utilização de materiais semicondutores vem aumentando a cada dia devido a grande variedade de suas possíveis aplicações. Dentre essas, pode-se destacar sua utilização na confecção de componentes de equipamentos eletrônicos, ou mesmo em questões ambientais como, aplicações fotocatalíticas na descontaminação de águas contaminadas.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos semicondutores mais estudados, devido aos interesses em suas propriedades físicas e químicas. Em sua forma cristalina, pode ser encontrado em três fases polimorfas diferentes, sendo elas: bruquita, com estrutura ortorrômbica; anatase e rutilo, ambas com estrutura tetragonal<sup>(1,2)</sup>.

As aplicações do  $\text{TiO}_2$  variam de acordo com as fases em que se encontra. As principais são: pigmentos para tintas de cor branca, corantes alimentícios, cosméticos (filtro solar), pastas de dente e demais aplicações que necessitem da cor branca em sua composição. A razão disso se dá, principalmente, pelo alto índice de refração das fases anatase e rutilo<sup>(3)</sup>.

Uma propriedade que se destaca no  $\text{TiO}_2$  são os diferentes valores de band gaps (gap óptico). Essa variação em relação a cada uma das fases faz com que o material absorva energia em diferentes comprimentos de onda. De acordo com alguns trabalhos, os valores de energia obtidos para os gaps ópticos das fases anatase e rutilo estão entre 3,2 e 3,0 eV, respectivamente<sup>(4-6)</sup>.

Outra propriedade desse semicondutor que vem atraindo grande interesse em frequentes estudos é a fotocatalise, pois dá ao material a possibilidade de diversas aplicações relacionadas ao meio ambiente, possibilitando, por exemplo, a degradação de poluentes orgânicos. Essa propriedade depende de algumas características do material utilizado, tais como: método de preparação, pureza de fase, tamanho do cristalito, relação anatase-rutilo e área de superfície<sup>(7)</sup>.

Tendo isso em vista, conseguindo controlar experimentalmente algumas das características citadas, é possível a obtenção de amostras de  $\text{TiO}_2$  com maiores potenciais de aplicação em determinadas áreas. Dessa maneira, a proposta do trabalho é estudar a influência do tempo de tratamento térmico no tamanho médio do cristalito das amostras de  $\text{TiO}_2$ , assim como nas fases cristalográficas.

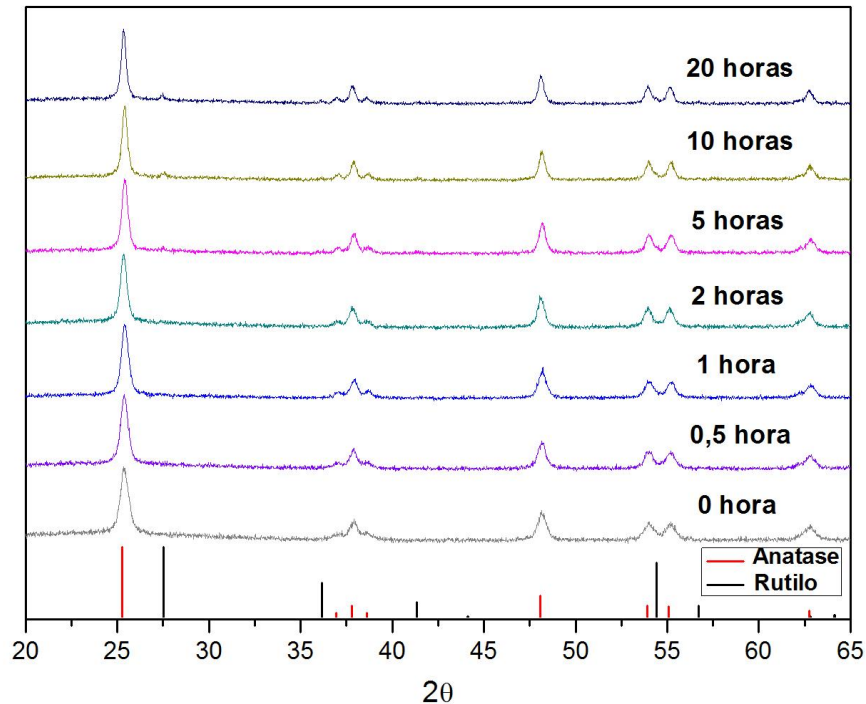
## MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de síntese para a preparação das amostras amorfas de  $\text{TiO}_2$  utilizou os seguintes reagentes: óxissulfato de titânio ( $\text{TiSO}_5$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) deionizada. As amostras de  $\text{TiO}_2$  cristalino foram obtidas com tratamento térmico a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Inicialmente, foi realizado um estudo da influência do tempo de permanência a temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  nas propriedades físicas do pó de  $\text{TiO}_2$ . Após a síntese, as amostras foram divididas em sete porções, cada uma com massa de aproximadamente 0,25 g. Cada amostra foi tratada termicamente com uma permanência variando de 0 a 20 horas. Após o tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas através da difração de raios-X e seus respectivos difratogramas analisados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a difração de raios-X das amostras de  $\text{TiO}_2$  após cada tratamento térmico estão mostrado na Figura 01.

Nos difratogramas, é observada a existência de picos característicos apenas da fase anatase ( $2\theta = 25,304^\circ$ ) nas amostras tratadas com tempos de permanência de 0; 0,5; 1 e 2 horas. A partir do tempo de 5 horas observa-se o início da coexistência de duas fases distintas: anatase e rutilo ( $2\theta = 27,469^\circ$ ). Isso ficou evidenciado através do aumento gradativo do pico referente a rutilo ( $2\theta = 27,469^\circ$ ) conforme o tempo de permanência foi de 5 para 10 horas e, posteriormente, para 20 horas. Dessa maneira, ficou evidente que o tempo do tratamento térmico influenciou as fases cristalinas das amostras de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 01:** Difratogramas de raio-X obtidos para amostras de TiO<sub>2</sub> tratadas com diferentes tempos de permanência a 650 °C.

A análise dos difratogramas também permitiu a obtenção do tamanho médio dos cristalitos das amostras. Os resultados foram obtidos através da equação de Scherrer (Equação A) dada por:

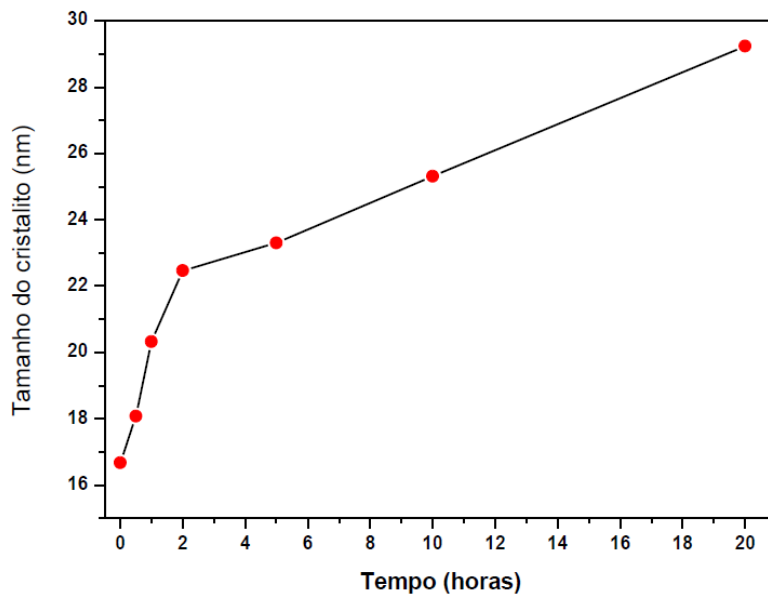
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (A)$$

Em que D é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ é o ângulo de difração e β(2θ) é a largura na metade da altura do pico de difração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 01.

**Tabela 01** - Tamanho do cristalito das amostras tratadas a 650 °C com diferentes tempos de permanência.

Tempo de permanência (horas)	Tamanho do cristalito (nm)
0,0	16,67
0,5	18,07
1,0	20,33
2,0	22,47
5,0	23,30
10,0	25,31
20,0	29,24

Os mesmos resultados apresentados na Tabela 1 são mostrados na Figura 02, para melhor visualização.



**Figura 02:** Variação do tamanho do cristalito em relação ao tempo de permanência a temperatura de 650°C.

Observa-se um aumento do tamanho médio do cristalito em função do aumento do tempo de permanência de tratamento térmico. O tamanho médio de cristalito variou de 16,67 nm para a mostra que permaneceu o menor tempo e de 29,24 nm para a amostra que permaneceu 20 horas.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com as amostras pó de TiO<sub>2</sub> mostram que o novo método de síntese química, assim como o processo de tratamento térmico permite obter, de forma simples e a baixo custo, fase pura de anatase e mistura de fases (anatase/rutilo) com controle do tamanho médio de cristalito.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento CAPES, CNPq, Fapesp e INEO pelo apoio fornecido.

## REFERÊNCIAS

- [1] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, n. , p.53-229, 2003.
- [2] BATISTA, Paulo Dos Santos. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- [3] OHAMA, Yoshihiko; VAN GEMERT, Dionys. **Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials**. New York: Springer, (2011).
- [4] BELTRAN A.; GRACIA L.; ANDRES J. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. **J Phys Chem B** p. 417- 423 . nov. 2006.
- [5] DAUDE, N.; GOUT, C. & JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, pg. xx-xx, 1977.
- [6] Mardare D, Tasca M, Delibas M, Rusu GI. Comparison of the dielectric properties for doped and undoped tio2 thin films, **Appl Surf Sci**, pg. 333-336, mar. 2004.
- [7] HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C.. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal Of Materials Science**. Australia, p. 855-874. fev. 2011.

## **CRYSTALLITE SIZE VARIATION OF TiO<sub>2</sub> SAMPLES DEPENDING TIME HEAT TREATMENT**

### **ABSTRACT**

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is an oxide semiconductor that may be found in mixed phase or in distinct phases: brookite, anatase and rutile. In this work was carried out the study of the residence time influence at a given temperature in the TiO<sub>2</sub> powder physical properties. After the powder synthesis, the samples were divided and heat treated at 650 °C with a ramp up to 3 °C/min and a residence time ranging from 0 to 20 hours and subsequently characterized by x-ray diffraction. Analyzing the obtained diffraction patterns, it was observed that, from 5-hour residence time, began the two-distinct phase coexistence: anatase and rutile. It also calculated the average crystallite size of each sample. The results showed an increase in average crystallite size with increasing residence time of the heat treatment.

Key words: titanium dioxide, crystallographic phases, crystallite.