# SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI E REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA PREPARAÇÃO DE $TiO_2$: UMA ANALISE COMPARATIVA

E. P. Almeida[1a], P. C. Ribeiro[1b], N. L. Freitas [1c], R. H. G. A. Kiminami[2a], H. L Lira[1d], A. C. F. M. da Costa [1e]

e-mail: pollyanacae@yahoo.com.br

[1]Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brazil

[2]Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos - SP, Brazil.

## RESUMO

*O trabalho propõe sintetizar pós de $TiO_2$ por meio do método Pechini e por reação de combustão. Uma análise comparativa entre os resultados estruturais e morfológicos obtidos pelos dois métodos está sendo investigada. Os pós foram caracterizados por difração de raios-X, análise de infravermelho, adsorção de nitrogênio (BET) e distribuição granulométrica. Os resultados de DRX mostram que os pós obtidos pelo método Pechini e por reação de combustão usando a anilina como combustíveis apresentaram a fase anatásio como fase majoritária e traços da fase rutilo. Os valores de tamanho de cristalito e área superficial (BET) foram: 30 e 44 nm; e 6,2 e 4,4 m²/g para o método Pechini e reação de combustão respectivamente. O método Pechini foi mais favorável para obtenção de pós com aglomerados irregulares na forma de blocos constituído de partículas fracamente ligadas e com menor tamanho de cristalito.*

**Palavras chaves:** Método Pechini, reação de combustão, $TiO_2$, nanopartículas.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós de diferentes sistemas cerâmicos tem sido de grande relevância nas ultimas décadas, e ainda tem despertado o interesse de vários pesquisadores (Químicos, Físicos, Engenheiros, etc) nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em um produto cerâmico dependem, em grande parte, das características físico-química dos pós utilizados, as quais são afetadas pelos métodos químicos empregados na obtenção dos mesmos [1].

Em escala industrial o $TiO_2$ é produzido ainda pelo método cerâmico de mistura de óxidos convencional, que apesar de ser um método econômico, não possibilita o controle da homogeneidade e pureza, principalmente por utilizar processos de mistura e moagem [2]. Porém, em escala de laboratório vários métodos químicos a úmido vêm sendo utilizados para preparação de $TiO_2$ com o intuito de melhorar principalmente suas características morfológicas e a pureza. Entre os principais métodos existentes, pode-se citar: coprecipitação [3] reação de combustão [4], sol-gel [5-7], síntese química via solução aquosa [8] e o método Pechini [9].

Dos vários métodos de síntese química citados acima, pode–se destacar a síntese por reação de combustão espontânea e o método Pechini principalmente por serem métodos simples, produzir pós nanométricos, elevada homogeneidade química, formam aglomerados fracos e possibilitam a obtenção da fase desejada. A síntese por combustão possibilita ainda a produção de pós em escala piloto com boa reprodutibilidade o que é uma grande vantagem quando se pensa em produção em bateladas (grandes quantidades). Por outro lado, o método Pechini possibilita o controle do tamanho de partícula, por meio da temperatura de calcinação utilizada.

Assim, neste contexto o trabalho propõe uma análise comparativa entre os resultados estruturais e morfológicos do $TiO_2$ sintetizado por reação de combustão e método Pechini.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram: o isopropóxido de titânio Ti [OCH $(CH_3)_2]_4$ como fonte de cátions, o ácido cítrico monohidratado [$C_6H_8O_7.H_2O$], etilenoglicol [$C_2H_6O_2$] e a anilina [$C_6H_7N$] (combustível).

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Reação de Combustão

A proporção do combustível na mistura obedeceu a teoria dos propelentes e explosivos, e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível=1, $\Phi = 1$ [10]. O combustível inicialmente foi submetido ao aquecimento direto em uma resistência espiral (600$^oC$) até entrar em ebulição. Em seguida foi adicionado o isopropóxido de titânio ao combustível no estado líquido, onde ocorreu uma grande liberação de gases voláteis (produtos da decomposição dos reagentes). No momento que se observou a diminuição dos gases, a mistura foi transferida para uma mufla pré-aquecida a 700$^oC$ (Modelo: EDG3P – 3000) até a ignição ocorrer. Após a ignição foi realizada a medição da temperatura máxima da chama de combustão (com uma inclinação de 45º) com um pirômetro infravermelho (Raytec Modelo-Raynger 3i), e o tempo de chama com o cronômetro digital (modelo Technos).

### 2.2.2. Método Pechini

Para preparação do $TiO_2$ pelo método Pechini utilizou-se a relação molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] 3:1. O ácido cítrico e o n-propóxido de titânio foram misturados sob agitação constante a aproximadamente 80ºC até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida foi adicionado o etileno glicol. Posteriormente o sistema foi aquecido a 104ºC, formando, assim, uma resina límpida e levemente amarelada. Esta resina foi pirolisada a 400ºC por 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10ºC/min, e em seguida os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200, sendo, depois calcinados a 500ºC/1h com velocidade de 10ºC/min obtendo-se, assim, o pó de $TiO_2$.

Concluída a obtenção dos pós por ambos os métodos químicos, estes foram desaglomerados em almofariz e passado em malha ABNT nº 325 (44 μm) para posterior caracterização estrutural e morfológica.

2.2.3. Caracterização dos Pós

A identificação da fase e determinação de tamanho de cristalito foi feito a partir dos dados de difração de raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo 6000, radiação CuKα). Os parâmetros de rede foram determinados através da rotina do DICVOL9 for Windows, obtido pelo pacote de programas FullProff [11] usando a Lei de Vegard´s para a mistura de cátions. O tamanho de cristalito foi calculado apartir do alargamento dos picos de reflexão basal ($d_{110}$), ($d_{101}$), ($d_{111}$), ($d_{211}$), ($d_{220}$), ($d_{002}$), ($d_{301}$) e ($d_{112}$) para a fase rutilo e reflexões basais ($d_{101}$) e ($d_{200}$) para a fase anatásio usando a equação de Scherrer [12]. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente à fração amorfa.

Para distribuição do tamanho de aglomerados, os pós desaglomerados foram dispersos em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, em uma fase líquida usando a equação de Stokes. Foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD. A observação da morfologia dos pós foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips e a análise por adsorção de N2 para determinação da área específica superficial por BET. O tamanho de partícula foi calculado a partir dos dados de área superficial usando a Equação (1) [13]:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}} \qquad (1)$$

onde, $D_{BET}$ = diâmetro esférico equivalente (nm); $D_t$ = densidade teórica (g/cm$^3$) que foi 4,26 g/cm$^3$ g/cm$^{3,}$ obtida a partir da literatura [13] e $S_{BET}$ = área superficial (m$^2$/g).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características da síntese de combustão com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão foram observados experimentalmente no decorrer das reações, pois são parâmetros importantes que influenciam diretamente nas características finais estruturais e morfológicas dos pós. Foi utilizado os recursos de fotografia digital como forma de capturar as imagens da chama da combustão observada com o combustível anilina. A Figura 1 apresenta a imagem da cor da chama da reação de combustão com anilina observada durante os experimentos. Observa-se nitidamente uma chama intensa e amarela e cuja temperatura máxima e tempo de duração alcançados foi de 908$^{o}$C e 54 segundos. Esta temperatura foi aproximadamente 10% superior a temperatura de chama alcançada usando uréia como combustível na reação de combustão de $TiO_2$ que foi 835$^{o}$C [14].

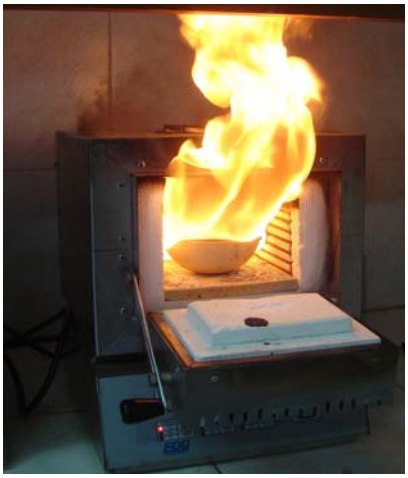


**Figura 1** – Imagem da cor da chama durante a reação de combustão capturada digitalmente para a anilina.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X do pó de $TiO_2$ obtido por reação de combustão, utilizando a anilina como combustível e pelo método Pechini na razão ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1.

Observa-se nos difratogramas de raios-X que para os dois métodos de síntese ocorreu à presença das fases cristalinas rutilo (ficha padrão JCPDF 65-0190) e anatásio (ficha padrão JCPDF 21-1272). A fase anatásio apresentou-se como fase majoritária e a fase rutilo como fase secundária. Segundo a literatura a fase rutilo é formada em altas temperaturas (> 1000 ºC), enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de 450 ºC) [15].

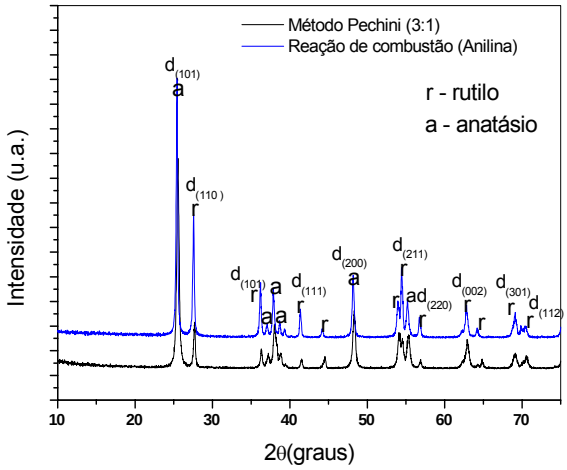



**Figura 2 –** Difratogramas de raios – X do $TiO_2$ obtido por reação de combustão e método Pechini.

A síntese de combustão com anilina resultou em temperatura elevada o que era de esperar que a fase majoritária fosse a rutilo, porém isto não foi observado. Acredita-se que este comportamento foi conseqüência da característica do combustível anilina utilizada, o qual devido a sua massa molecular elevada e a alta valência, durante a combustão dissipa muita energia para o meio, gerando uma grande liberação de gases. Isto faz com que o calor necessário para formar a fase seja perdido e desta forma é necessário capturar oxigênio nas vizinhanças para a combustão ocorrer, produzindo uma chama explosiva e muito quente. No caso da síntese pelo Pechini a fase majoritária do anatásio é coerente com a temperatura de calcinação utilizada que foi de 500$^{o}$C. Verificou-se também pelos DRX que para os dois métodos, as linhas dos espectros de difração de raios-X dos pós apresentaram considerável alargamento, indicando assim característica nanométrica das partículas dos pós preparados.

Figura 3 mostra os resultados da espectroscopia na região do infravermelho para os pós obtidos por reação de combustão e método Pechini.

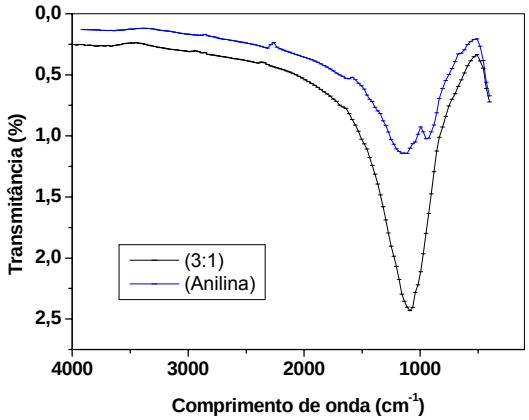



**Figura 3** - Espectroscopia na região do infravermelho para os pós obtidos por reação de combustão e método Pechini.

Por meio dos espectros vibracionais de infravermelho da Figura 3, observou-se comportamento semelhante para os pós produzidos por ambos os métodos, visto para os métodos avaliados a fase de interesse foi à mesma $TiO_2$, e as mudanças estruturais observadas pelo difratogramas de raios-X são relacionadas a mudanças polimórficas e não ao tipo de ligação. Então, em ambos os pós analisados observou-se uma banda forte, bastante alargada na faixa de 1081,93 $cm^{-1}$ característico de vibrações axial O-Ti-O. Não foi possível observar as bandas abaixo de 500 $cm^{-1}$, em virtude do limite de detecção do equipamento, mas nota-se que em torno de 551 $cm^{-1}$ há uma tendência de formação de uma banda de absorção característico de ligações O-Ti-O. Como também uma banda discreta na faixa de 2274,68, devido a formação do gás $CO_2$.

A Figura 4 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os pós obtidos por reação de combustão e pelo método Pechini.

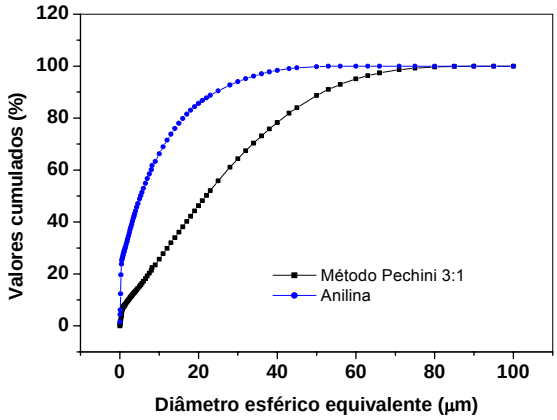



**Figura 4** - Diâmetro esférico equivalente em função de valores cumulados de pós de $TiO_2$, obtidos por reação de combustão e método Pechini.

Por meio da Figura 4 observa-se que o pó obtido por reação de combustão com o combustível anilina, apresentou uma estreita distribuição de aglomerados com diâmetro esférico (D50) de 5,27 μm, comparado com o pó obtido pelo método Pechini que foi de 21,90 μm e resultou em uma distribuição muito larga dos aglomerados. Isto mostra que o tipo de síntese empregado para a obtenção dos pós de $TiO_2$ influencia muito no perfil das curvas e no tamanho dos aglomerados. O fato do valor médio do aglomerado ser maior para o método Pechini que para reação de combustão, deve estar associada à menor temperatura em que a síntese foi realizada (500$^{o}$C) comparada a temperatura em que ocorre a combustão que foi de 908ºC com tempo de duração da chama de 54 segundos. É sabido que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e, conseqüentemente, formação de pós com partículas maiores e/ou com formação de aglomerados menores, porém mais densos (constituídos de partículas pré-sinterizadas e com baixa porosidade interpartícula).

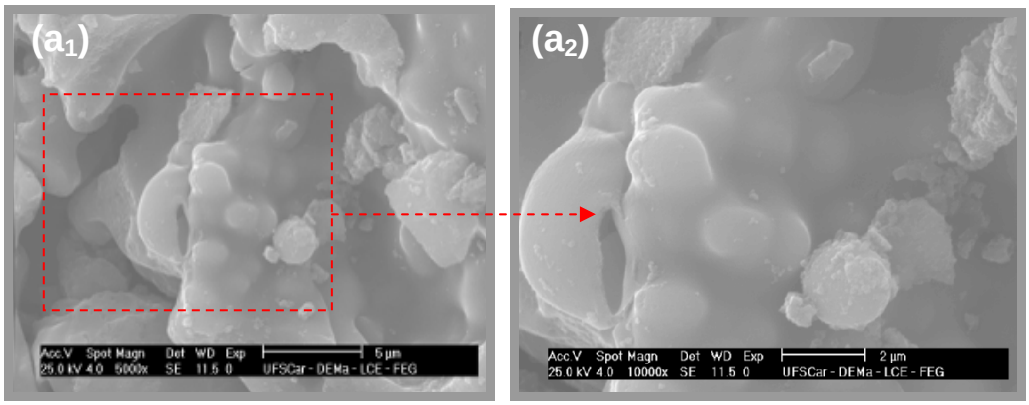
A Tabela 1 apresenta o tamanho de cristalito, cristalinidade, área superficial e tamanho de partícula para os pós de $TiO_2$ preparados por reação de combustão utilizando anilina como combustível e pelo método Pechini.

**Tabela 1** - Tamanho de cristalito, cristalinidade, área superficial e tamanho de partícula para os pós de $TiO_2$ preparados por reação de combustão utilizando anilina como combustível e pelo método Pechini.

| Método | Cristalinidade (%) | Tamanho de Cristalito DRX(nm) | Área Superficial ($m^2/g$) | Tamanho de Partícula BET(nm) | $D_{BET}$ / $D_{DRX}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Reação de combustão | 94 | 44 | 4,4 | 322 | 7,4 |
| Método Pechini | 90 | 30 | 6, 2 | 225 | 7,5 |

Pode-se observar que para os dois métodos estudados, os pós apresentaram elevada cristalinidade (acima de 80%) e tamanho de cristalito inferior a 100 nm, o que caracteriza os pós como nanométricos. Os pós de $TiO_2$ obtido por ambos os métodos apresentou cristalinidade muito semelhante. Porém, tamanho de cristalito 47% maior e a área superficial foi de 41% menor que os pós produzidos pelo método Pechini. O menor tamanho de cristalito obtido pelo método Pechini comparado a reação de combustão pode ser atribuído à temperatura de calcinação de 500ºC, enquanto que a temperatura máxima da chama de combustão atingida com o combustível anilina foi de 908ºC. Pela relação $D_{BET}$ / $D_{DRX}$ observa-se que os pós sintetizados por ambos os métodos são constituídos de partículas policristalinas e aglomeradas.

A Figura 5 apresenta a caracterização morfológica dos pós obtidos por reação de combustão e pelo método Pechini obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



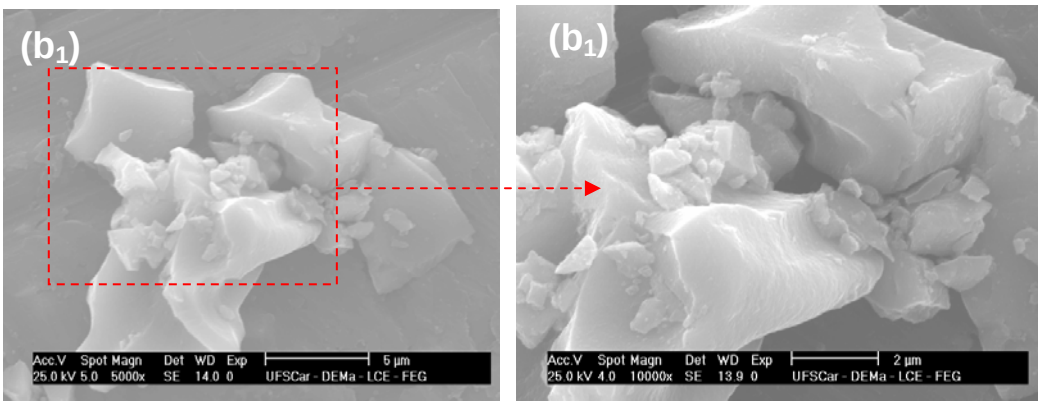



**Figura 5** - Microscopia eletrônica de varredura para os pós sintetizados por: (a) reação de combustão e (b) método Pechini.

Por meio das micrografias observa-se que os pós obtidos pelos os métodos apresentaram a formação de aglomerados grandes superiores a 10 µm, não uniformes e de formato irregular. Os pós obtidos com a anilina (Figura 5($a_1$) e ($a_2$), apresentaram aglomerados e/ou agregados grandes, de aspecto denso, constituídos por partículas com pré-sinterização, já com formação de pescoçamento, ou seja, fortemente ligados por forças interatômicas fortes, o que caracteriza os mesmo como agregados. Por outro lado, a morfologia dos pós preparados pelo método Pechini apresentaram aglomerados grandes, com característica de blocos densos com tamanho irregulares e heterogêneos de aspecto rígido, aparentemente menos denso, que os pós obtidos com a anilina por combustão, ou seja, não se observou o aspecto de partículas pré-sinterizadas.

## 4. CONCLUSÕES

Os estudos realizados relativos a síntese pelo método Pechini e reação de combustão para preparação de $TiO_2$: uma analise comparativa, levaram as seguintes conclusões: os espectros de difração de raios-X apresentaram a fase anatásio como fase majoritária e a fase rutilo como fase secundária para ambos os métodos. A síntese por reação de combustão produziu aglomerados densos com partículas pré-sinterizadas ($D_{mediano}$ = 5,3 µm) e uma estreita distribuição de tamanho, enquanto pó obtido pelo método Pechini formou aglomerados maiores ($D_{mediano}$ = 21,9 µm) e com distribuição de tamanho mais

larga. O método Pechini resultou em pós de $TiO_2$ com tamanho de cristalito inferior (30 nm) ao pó produzido por reação de combustão (44 nm). O método Pechini foi mais favorável para obtenção de pós com aglomerados irregulares na forma de blocos constituídos de partículas fracamente ligadas e com menor tamanho de cristalito.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a RENAMI pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS

(1) BARROS, T.S. ***Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn*****.** 2008, 81p. Dissertação de mestrado (em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/ PB.

(2) SOUTO, K.M.; VILAR, M. A.; H.L. COSTA, A.C.F.M.; GAMA, L. Estudo sobre o tempo de deposição de membranas de $TiO_2$ para tratamento de efluentes de petróleo. ***Anais do 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás***. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleo, 2005. v. CDROM. p.1-7.

(3) BELLARDITA M.; ADDAMO M.; DI PAOLA A.; PALMISANO, L. Photocatalytic behaviour of metal-loaded $TiO_2$ aqueous dispersions and films. ***Materials Chemistry and Physics***, v.339, p.94-103, 2007.

(4) COSTA, A.C.F.M.; LEITE, A.M.D.; GAMA, L.; LIRA, H.L.; OLIVEIRA, J.B.L.; KIMINAMI, R.H.G. A. Síntese de $TiO_2$ por reação de combustão. ***Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica***, João Pessoa-PB, p.799 -808, 2003.

(5) DHOLAM, R.; PATEL, N.; ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Physically and chemically synthesized $TiO_2$ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. ***International Journal of Hydrogen Energy***,v.33, p.6896-6903, 2008.

(6) SAINI, K.K.; SHARMA, S.D.; CHANDERKANT; KAR, M.; ; SINGH; D.; SHARMA, C. P. Structural and optica properties of $TiO_2$ thin films derived by sol-gel dip coating process. ***Journal of Non-Chrystalline Solids***, v.353, p. 2469-2473, 2007.

(7) AUST, U.; BENFER, S.; DIETZE, M.; ROST, A.; TOMANDL, G. Development of microporous ceramic membranes in the system $TiO_2/ZrO_2$**.** ***Journal of Membrane Science*****,** v.281, p.463–471, 2006.

(8) DING, X.; FAN, Y.; XU, N.; A new route the fabrication of $TiO_2$ ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis. ***Journal of Membrane Science***, v.270, p.179–186, 2006.

(9) COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M.A; LIRA, H.L.; KIMINAMI, R.H. G.A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nano partículas de $TiO_2$. ***Revista Cerâmica***, v.52, p.324, 2006.

(10) JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture. ***Combustion and Flame***, v.40, p.71-79, 1981.
(11) LOUER, D.; ROISNEL, **T.** ***DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristallochimie*****.** Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
(12) KLUNG, H.; ALEXANDER, L, in **"**X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, 1962, p. 491.
(13) REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2.ed. New York: Jonh Wiley & Sons, Inc. 1995.
(14) ALMEIDA, E.P.; SILVA C.H.; COUTINHO J.P.; FREITAS N.L.; KIMINAMI R.H. G. A.; LIRA H.L.; COSTA A.C.F.M. Synthesis of the $tio_2$ by combustion reaction: avaliaçâo of different fuels. ***In. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology,*** Búzios-RJ ,2007. Proceedings of the Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology. São Paulo : Brazilian Ceramic Association - ABC, v. 1. p. 1195-1200, 2007.
(15) CASTAÑEDA L.; ALONS, J.C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J.M.; RAÑUELOS. Spray pyrolysis deposition and characterizan of titanium oxide thin films. ***Materials Chemistry and Physics***, v.77, p.938–944, 2003.

## SYNTHESI BY THE PECHINI METHOD AND REACTION COMBUSTION FOR THE PREPARATION OF $TiO_2$: A COMPARATIVE ANALYSIS

### ABSTRACT

*The aim of this work is to prepare $TiO_2$ powder by Pechini and combustion reaction methods. A comparative analysis between the structural and morphological results obtained by the two methods was investigated. The powders were characterized by X-ray diffractions (XRD), infrared analysis, nitrogen adsorption (BET) and particle size distribution. The results from XRD show that the powders prepared by Pechini method and by combustion reaction using aniline as fuel, present anatase as major phase and traces of rutile phase. The values of crystallite size and surface area from BET were: 30 e 44 nm; 6.2 e 4.4 m²/g, for the powders prepared by Pechini and combustion reaction, respectively. The values of particle size were: 21.9 e 5.3 µm, for the powders prepared by Pechini and combustion reaction, respectively. The Pechini method was more suitable to obtain powders with irregular agglomerates, in the block shape with particles bonded softly and small crystallite size.*

**Key - words:** Method Pechini, combustion reaction, $TiO_2$, nanoparticles