

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE TITÂNIO SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI

P. C. Ribeiro<sup>1a</sup>, N. A. S. Nogueira<sup>2a</sup>, J. M. Sasaki<sup>2b</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>2b</sup>,  
H. L. Lira<sup>1c</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Cep. 58429-140, Bodocongó – Campina Grande-PB, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campos do Pici, Cep. 60455-760, Fortaleza – CE, Brasil.

**e-mail: pollyanacae@yahoo.com.br**

**RESUMO:** *O trabalho propõe a preparação e a caracterização estrutural de pós de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini na proporção de ácido cítrico e cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1. As amostras dos pós sintetizados foram caracterizadas por difração de raios X com a quantificação das fases usando o método Rietveld de refinamento de estruturas. Os resultados obtidos mostram que para as proporções avaliadas houve a formação da fase majoritária anatásio. Nas proporções 3:1 e 5:1 foram observados 15,6 % e 18,3 % da fase rutilo, respectivamente. O aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico causou uma elevação no tamanho de partículas.*

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>, nanopartículas, cátions metálicos, ácido cítrico, método Pechini.

### 1. INTRODUÇÃO

Quando se trata de fotocatalise, é notável que o semicondutor mais utilizado seja o TiO<sub>2</sub>, o qual é um óxido anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas: anatásio (tetragonal), broquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). Broquita ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar. Anatásio e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizada em laboratório.

Estudos experimentais e teóricos demonstram que a formação da fase anatásio somente é preferencial em relação à fase TiO<sub>2</sub> rutilo, de menor

atividade fotocatalítica, para tamanhos inferiores a 12-13 nm considerando partículas esféricas, acima das quais há a tendência de transformação de fase <sup>(1)</sup>. Desta forma, metodologias de síntese de pós são capazes de controlar o tamanho de partícula final necessárias para desenvolvimento da fase desejável.

Assim, esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Estes fatores são determinantes para que um material possua eficiência em uma determinada aplicação, tal como em fotocatalise. Desta maneira, os principais métodos utilizados em sínteses de TiO<sub>2</sub>, destacam-se os métodos sol-gel <sup>(2,3)</sup>, reação de combustão <sup>(4)</sup> e método de ignição <sup>(5)</sup>.

O uso do método Pechini tem ganhado destaque nos últimos anos por ser um método alternativo e viável para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza da fase. A idéia central do método Pechini é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico em temperaturas mais altas (a partir de 400°C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e com controle na distribuição dos constituintes na rede cristalina <sup>(6)</sup>. A principal desvantagem deste método é o fato de que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas, contudo este parâmetro pode ser satisfatoriamente controlado pela relação metal: orgânicos <sup>(1)</sup>.

Diante disso, o trabalho tem como objetivo sintetizar pós de TiO<sub>2</sub> usando o método Pechini variando a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico nas proporções 2:1, 3:1 e 5:1 investigando com essa variação pode influenciar nas características estruturais desses pós.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a preparação do TiO<sub>2</sub> foram isopropóxido de titânio IV Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> 97% PA (Aldrich), ácido cítrico monohidratado (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O) 99,5% PA (Nuclear) e etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>); 99,5% PA (Vetec).

Para preparação das amostras do pós de  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini, inicialmente foi obtido o citrato de titânio por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio. Foram estudadas as proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1. Posteriormente, o sistema foi aquecido e misturado sob agitação constante a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  até a formação de um sistema homogêneo que resultou em uma solução límpida e estável. Após a síntese do citrato, foi adicionado o etilenoglicol para promover a polimerização pela reação de polisterificação entre o citrato de titânio e o etilenoglicol.

A razão molar entre o etilenoglicol e o ácido cítrico foi estabelecida em 40/60% em massa, de acordo com a metodologia proposta por Pechini <sup>(6)</sup>. Após a polimerização a  $120^\circ\text{C}$  formou-se uma resina límpida e bastante viscosa, a qual foi pirolisada a  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ , com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , ocorrendo à formação do “puff” (polímero pirolisado) e a liberação de parte da matéria orgânica, e em seguida o material foi desaglomerado em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200 ( $74\mu\text{m}$ ). O material foi calcinado a  $500^\circ\text{C}/1\text{h}$  para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico, com velocidade de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  obtendo-se, assim, os pós de  $\text{TiO}_2$  que foram caracterizados estruturalmente.

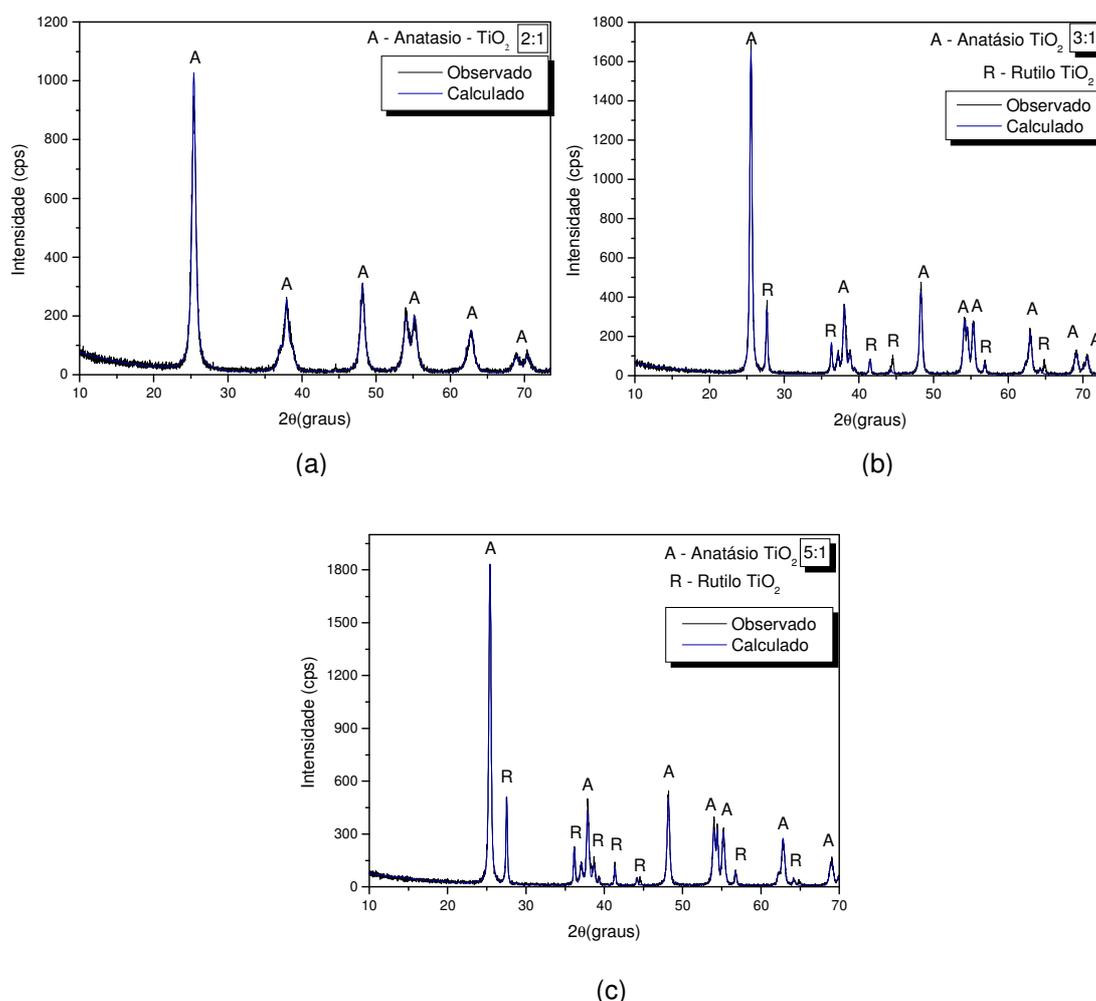
## **2.1 Caracterização dos pós**

A determinação das fases presentes dos pós de  $\text{TiO}_2$  foi obtida por difratometria de raios X com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática  $\text{Cu-K}\alpha$  de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. As medidas varreram a faixa entre  $15^\circ$  e  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) com fendas 1 (DS): 1 (SS): 0,3 (RS); com passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados ICDD. A análise foi executada no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG. De posse dos dados de difração de raios-X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld <sup>(7)</sup> usando o programa DBWS-9807 <sup>(8)</sup>, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra do pós de  $\text{TiO}_2$  e o

tamanho de cristalito para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer <sup>(9)</sup>. Neste trabalho obteve-se o gráfico Williamson-Hall para extrair o tamanho da partícula e microdeformação presentes nas larguras dos picos de difração <sup>(10)</sup>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é mostrado o gráfico do ajuste da intensidade (linha azul) feito com o programa DBWS-9807 para as amostras que possuem a fase anatásio e DBWS-9411 para as amostras que apresentam a fase rutilo, aplicado nos pontos experimentais (linha preta) das amostras dos pós de TiO<sub>2</sub> obtidos pelas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1. Em todas as medidas que apresentaram a fase anatásio, seguiram-se os mesmos procedimentos de refinamento utilizados para a fase rutilo.



**Figura 1.** Refinamento das amostras dos pós de TiO<sub>2</sub> obtidos método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1 e (c) 5:1.

De acordo com a Figura 1 pode-se observar através dos difratogramas de raios-X que para a amostra 2:1 houve à formação da fase única anatásio (ICDD 84-1286). Enquanto que para as amostras 3:1 e 5:1 ocorreram à formação da fase secundária rutilo (88-1172). Segundo a literatura a fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>(11)</sup>. A presença da fase anatásio é coerente com a temperatura de calcinação utilizada que foi de  $500^{\circ}\text{C}$ . Porém, observa-se que o método de síntese, assim como, as condições estabelecidas na síntese, influencia na formação da fase rutilo, pois já inicia sua formação em temperaturas muito inferior ao relatado na literatura. Também foi possível observar pelos gráficos de DRX, que as larguras dos picos de difração apresentaram bem largas, o que é um forte indicativo da natureza nanométrica das partículas de pós de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini.

A Tabela I apresenta as quantidades das fases e o tamanho de cristalito (D) referente às famílias de planos cristalográficos {hkl} para as fases presentes das amostras dos pós de  $\text{TiO}_2$  com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini.

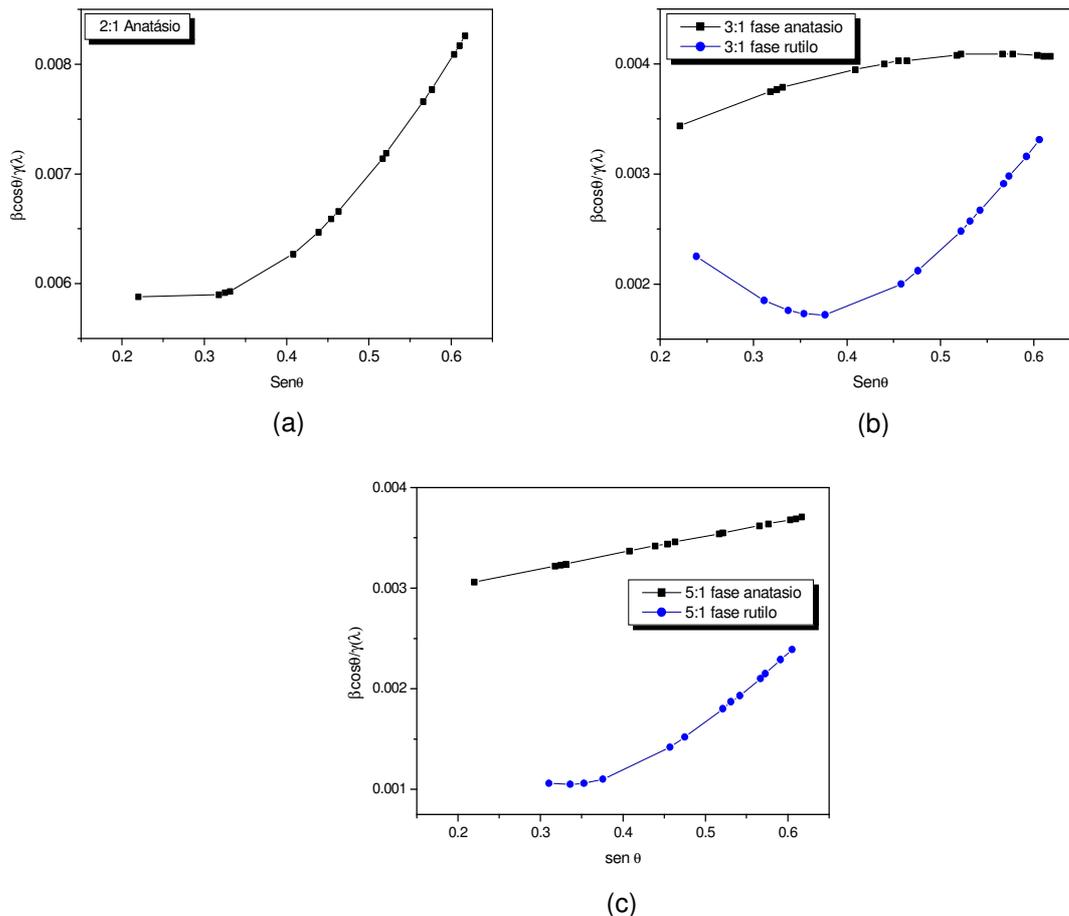
**Tabela I.** Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para as amostras dos pós de  $\text{TiO}_2$  com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Amostras	2:1	3:1		5:1	
Fases	anatásio	anatásio	rutilo	anatásio	rutilo
Quantidade de fases (%)	100	84,4	15,6	81,7	18,3
D (nm)	17	29	44	33	67

De um modo geral, observou-se que as amostras apresentaram partículas com tamanho nanométricos, e que o aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 para 5:1 levou ao aumento do tamanho de cristalito devido ao aumento da distância entre os clusters. Ramalho<sup>(12)</sup> também obteve resultados semelhantes quando aumentou a proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 para 6:1, observando que houve um

acentuado aumento no tamanho do cristalito quando avaliou o tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini em suas pesquisas. Porém, ficando evidente que à presença da fase rutilo favoreceu o crescimento do tamanho de cristalito da fase anatásio como pode ser observado na Tabela I.

A Figura 2 apresenta os gráficos de Williamson-Hall das amostras dos pós de  $\text{TiO}_2$  com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.



**Figura 2.** Gráficos de Williamson-Hall das amostras dos pós de  $\text{TiO}_2$  com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1 e (c) 5:1 obtido pelo método Pechini.

De acordo com o gráfico de Williamson-Hall da Figura 2 (a) para a amostra 2:1 que apresentou somente planos cristalográficos da fase majoritário de anatásio, mostra uma anisotropia nos tamanhos e microdeformação dos cristais. Já a amostra 3:1 para a fase anatásio observou-se uma melhora considerável na anisotropia, enquanto que para a fase rutilo observou-se que os planos difratam em pelo menos dois a três conjuntos de planos

diferenciados, indicando anisotropia nos cristais em determinadas direções cristalográficas. Com relação à amostra 5:1 para a fase anatásio os pontos experimentais possuem realmente uma tendência de caráter linear ( $y = A + B.x$ ) e baixa dispersão. Sendo assim, a amostra 5:1 (fase anatásio) é considerada isotrópica, não tendo mudança no tamanho de partícula e micrdeformação. Para a fase rutilo observa-se certa anisotropia em algumas famílias de planos cristalográficas.

Para efeito de comparação a Tabela II apresenta o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer <sup>(12)</sup>, o calculado através da regressão linear de suas nanopartículas a partir do gráfico Williamson-Hall para todas as amostras analisadas. A partir do coeficiente linear e da declividade da reta foram calculados os valores do tamanho médio da partícula utilizando a Equação de Williamson <sup>(13)</sup> para todas as famílias de planos.

**Tabela II.** Valores do tamanho de cristalito (D) das amostras dos pós de TiO<sub>2</sub> com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini.

Amostras	Fases	Tamanho de cristalito (D nm)	
		Equação de Scherrer	Análise Williamson Hall
2:1	anatásio	17	18
3:1	anatásio	29	42
3:1	rutilo	44	67
5:1	anatásio	33	32
5:1	rutilo	67	92

A partir da Tabela II observa-se que para as amostras 2:1 e 5:1 com relação à fase anatásio, mesmo pelo gráfico Williamson-Hall, o tamanho de cristalito é bem próximo do valor calculado pela equação de Scherrer. Já para as amostras 3:1 e 5:1 que apresentaram a fase secundária rutilo observou-se uma diferença mais acentuada nos valores do tamanho de cristalito para essa fase, conseqüentemente uma baixa uniformidade (anisotropia) na morfologia das partículas.

#### 4. CONCLUSÃO

O método Pechini mostrou-se ser uma eficiente técnica para a obtenção de pós com características nanométricas já que foi possível preparar pós de TiO<sub>2</sub> com tamanho de cristalito menor do que 100nm. As amostras 2:1, 3:1 e 5:1 com relação à fase anatásio foram as que apresentaram os valores mais próximos de tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer quando comparado com o do gráfico de Williamson-Hall. O aparecimento da fase de rutilo para as amostras 3:1 e 5:1 pode estar contribuindo para um aumento no tamanho de cristalito, e isso pode ter sido favorecido com o aumento na quantidade da relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao PROCAD/NF-CAPES, PRO-Engenharia-CAPES, CNPq, e CAPES pelo apoio financeiro.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MOURÃO, H. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, vol. 32, No. 8, 2181-2190, 2009.
- ZHAO, Z.; FAN, J.; LIU, S.; WANG, Z. Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol-gel for the photo-reduction of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 134–140, 2009.
- ALI, H. M.; ABOU-MESALAM, M. M.; EI-SHORBAGY, M. M. Structure and optical properties of chemically synthesized titanium oxide deposited by evaporation technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 71, p. 51–55, 2010.
- ALMEIDA, E. P. Síntese de TiO<sub>2</sub> por reação de combustão usando dihidrazida oxálica como combustível. *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Recife, 14 a 17 de setembro de 2008.
- LAW, W. S.; LAM, S. W.; GAN, W. Y.; SCOTT, J.; AMAL, R. Effect of film thickness and agglomerate size on the superwetting and fog-free characteristics of TiO<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 5425–5430, 2009.
- RIETVELD, H. M., *Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151, 1967.
- YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. *Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns*, User's Guide 2000.
- KLUNG, H.; ALEXANDER, L, in :*X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, 1962, p. 491.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metallurgica, v. 1, 1953, p. 22-31.

CASTAÑEDA L.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; RAÑUELOS, Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 938-944.

RAMALHO, M. A. F. *Estudo e obtenção de nanopós de ZnO via síntese química para uso em protetores solares*. 2005. Relatório técnico final de iniciação científica, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TITANIUM OXIDE SYNTHESIZED BY PECHINI

**ABSTRACT.** The aim of this work is to prepare and characterize the TiO<sub>2</sub> powders synthesized by Pechini method with proportion of citric acid and metallic cations of 2:1, 3:1 and 5:1. The powders were characterized by X-ray diffraction with phase quantification using Rietveld method. The results showed that the studied proportions produce powders with anatase as major phase. For the proportions 3:1 and 5:1 it was observed 15.5% and 18.3% of rutile phase, respectively. The increase in citric acid and metallic cations proportion give an increase in the particles size.

**Keyword:** TiO<sub>2</sub>, nanoparticles, metal ion, citric acid, Pechini method.