

## Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de $\text{TiO}_2$ pelo método pechini

P. C. Ribeiro<sup>1</sup>; A. C. F. M. da Costa<sup>1</sup>; R. H. G. A. Kiminami<sup>2</sup>; J. M. Sasaki<sup>3</sup>; H. L. Lira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58429-140 – Bodocongó – Campina Grande – PB, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos - SP, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campos do Pici, 60455-760, Fortaleza – CE, Brasil

(Recebido em 08/10/2010; revisado em 08/12/2010; aceito em 23/12/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho propõe investigar a influência da relação 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 de ácido cítrico/cátion metálico sobre as características estruturais e morfológicas do dióxido de titânio sintetizado pelo método Pechini. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X, refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, distribuição granulométrica, análise textural e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina comprovam a eficiência do método na obtenção de amostras de  $\text{TiO}_2$  com tamanho de partícula nanométrico. O aumento da proporção entre o ácido cítrico e os cátions metálicos utilizado na preparação das amostras de  $\text{TiO}_2$ , favoreceu o surgimento da segunda fase rutilo, a qual contribuiu para o aumento do tamanho de cristalito e tamanho das partículas, com uma redução na área superficial. As isotermas de adsorção mostraram que todas as amostras possuem características de materiais mesoporosos, com morfologia constituída de aglomerados não uniformes, de formato irregular, constituída por nanopartículas.

**Palavras-chave:**  $\text{TiO}_2$ ; método Pechini; refinamento por Rietveld; morfologia.

### Abstract:

This paper proposes to investigate the influence of the ratio of 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 citric acid / metal cation on the structural and morphological characteristics of titanium dioxide synthesized by the Pechini method. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction, structure refinement by Rietveld method, size distribution, textural analysis and scanning electron microscopy. The results of refining the parameters of the crystal structure demonstrated the efficacy of the method in obtaining samples of  $\text{TiO}_2$  nano-sized particle. Increasing the proportion between citric acid and the metal ions used in preparing samples of  $\text{TiO}_2$ , favored the emergence of the second phase rutile, which contributed to the increase of crystallite size and particle size, with a reduction in surface area. The adsorption isotherms showed that all samples have characteristics of mesoporous materials, with morphology of clusters formed non-uniform, irregularly shaped, consisting of nanoparticles.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ ; Pechini method; characterization; refinement by Rietveld; morphology.

## 1. Introdução

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é óxido metálico semicondutor, anfótero e polimórfico. Pode ser encontrado comercialmente nas formas rutilo ou anatásio, ambas apresentam estrutura cristalina tetragonal. A fase anatásio é metaestável enquanto que a fase rutilo é mais estável termodinamicamente. De acordo com a literatura, a transformação anatásio-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra [1].

As estruturas cristalinas anatásio e rutilo têm sido investigadas extensamente, devido principalmente as características que possuem como inerte, estabilidade química e fotoestabilidade, com aplicações práticas na remoção de

poluentes orgânicos e na eliminação de organismos patogênicos [2].

Assim, esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas na fase cristalina desejada, com tamanho e morfologia controlada. Os principais métodos encontrados na literatura utilizados na síntese de  $\text{TiO}_2$ , são: sol-gel [3,4], método hidrotermal [5], método Pechini [6,7] e reação de combustão [8]. Dos diversos métodos de síntese química existente o método Pechini se destaca, por ser uma síntese que possibilita utilizar diferentes temperatura, diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permitir um controle na estequiometria, morfologia das partículas e/ou aglomerados, produtos monofásico e nanométricos [9].

\*Email: pollyanacae@yahoo.com.br (P. C. Ribeiro)

Desta forma, a identificação e quantificação das fases presentes em amostras de  $\text{TiO}_2$  é um parâmetro importante a ser avaliado, e para determinação destes parâmetros com eficiência o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld. O método é uma ferramenta poderosa e eficiente, que tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria de raios X da amostra, a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração da amostra, até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental [10].

Diante do contexto, surgiu o interesse em estudar a variação da relação entre ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, e avaliar sua influência nas características estruturais e morfológicas das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini.

## 2. Materiais e Métodos

As amostras (pós) foram obtidas por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio e adição do etilenoglicol na razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico, seguindo a metodologia estabelecida e proposta por Pechini [8]. Foram obtidas quatro amostras de  $\text{TiO}_2$  de acordo com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Para obtenção das amostras, a primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, mediante a reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio. O ácido cítrico e o isopropóxido de titânio foram misturados sob agitação constante por cerca de 24 horas a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida foi adicionado aos poucos o etilenoglicol.

Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida até  $110^\circ\text{C}$ , formando, assim, uma resina, a qual foi pirolisada a  $400^\circ\text{C}1\text{h}^{-1}$ , com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Em seguida a resina foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200 ( $74\mu\text{m}$ ), sendo, depois calcinada a  $500^\circ\text{C}1\text{h}^{-1}$ , com velocidade de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  obtendo-se, assim, as amostras de  $\text{TiO}_2$ .

As amostras de  $\text{TiO}_2$  foram caracterizadas estruturalmente por meio de difração de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática  $\text{Cu-K}\alpha$  de  $\lambda = 1,54^\circ$ , com tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. 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 JCPDF. De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld [9] usando o programa da série DBWS-9807 [10], sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de  $\text{TiO}_2$  e o tamanho de cristalito para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer [11].

Posteriormente, as amostras foram analisadas quanto a morfologia por análise granulométrica em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD, medida da área superficial, tamanho de partícula e isotermas de adsorção/dessorção pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), em um equipamento da Quantachane (modelo NOVA 3200e) com corrida de 40 pontos, e o volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

Para a obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de  $200^\circ\text{C}6\text{h}^{-1}$  com massa de aproximadamente 2g.

Os aspectos morfológicos das amostras, foram também analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X após refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas pelo método Pechini com relações de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Os pontos experimentais (pontos pretos) foram ajustados a intensidade (linha azul) com o programa DBWS-9807 para as amostras que apresentam a fase anatásio e com DBWS-9411 para as amostras que apresentam a fase rutilo.

De acordo com os difratogramas de raios X (Figura 1), pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária anatásio (ICSD 84-1286), e traços da fase secundária rutilo (ICSD 88-1172), exceto a amostra 2:1 que foi monofásica apresentando apenas a fase única anatásio. Segundo a literatura a fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de  $450^\circ\text{C}$ ) [13].

A fase anatásio foi coerente com a temperatura de calcinação utilizada de  $500^\circ\text{C}$ . Porém, observa-se que nesta temperatura, dependendo da proporção de ácido cítrico e cátions metálicos utilizada já possibilitou a formação da fase rutilo em temperaturas muito inferior ao relatado na literatura.

Comparando os resultados de difração de raios X obtidos neste trabalho para as diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos utilizada verificou-se que a temperatura de calcinação utilizada no método Pechini de  $500^\circ\text{C}1\text{h}^{-1}$  influenciou no tipo de fase formada, talvez mais fortemente do que a relação de ácido cítrico e cátions metálicos utilizada na síntese. Pois, pelos resultados de Ochoa [14], quando obtiveram  $\text{TiO}_2$  usando método Pechini e com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1, verificaram a presença apenas da fase única do anatásio na temperatura de  $450^\circ\text{C}5\text{h}^{-1}$  inferior a temperatura utilizada neste trabalho.

A Tabela 1 apresenta as quantidades das fases e o tamanho de cristalito (D) das amostras de  $\text{TiO}_2$  com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini. Os valores dos tamanhos de cristalitos referem-se ao plano principal das famílias de planos cristalográficos {hkl}.

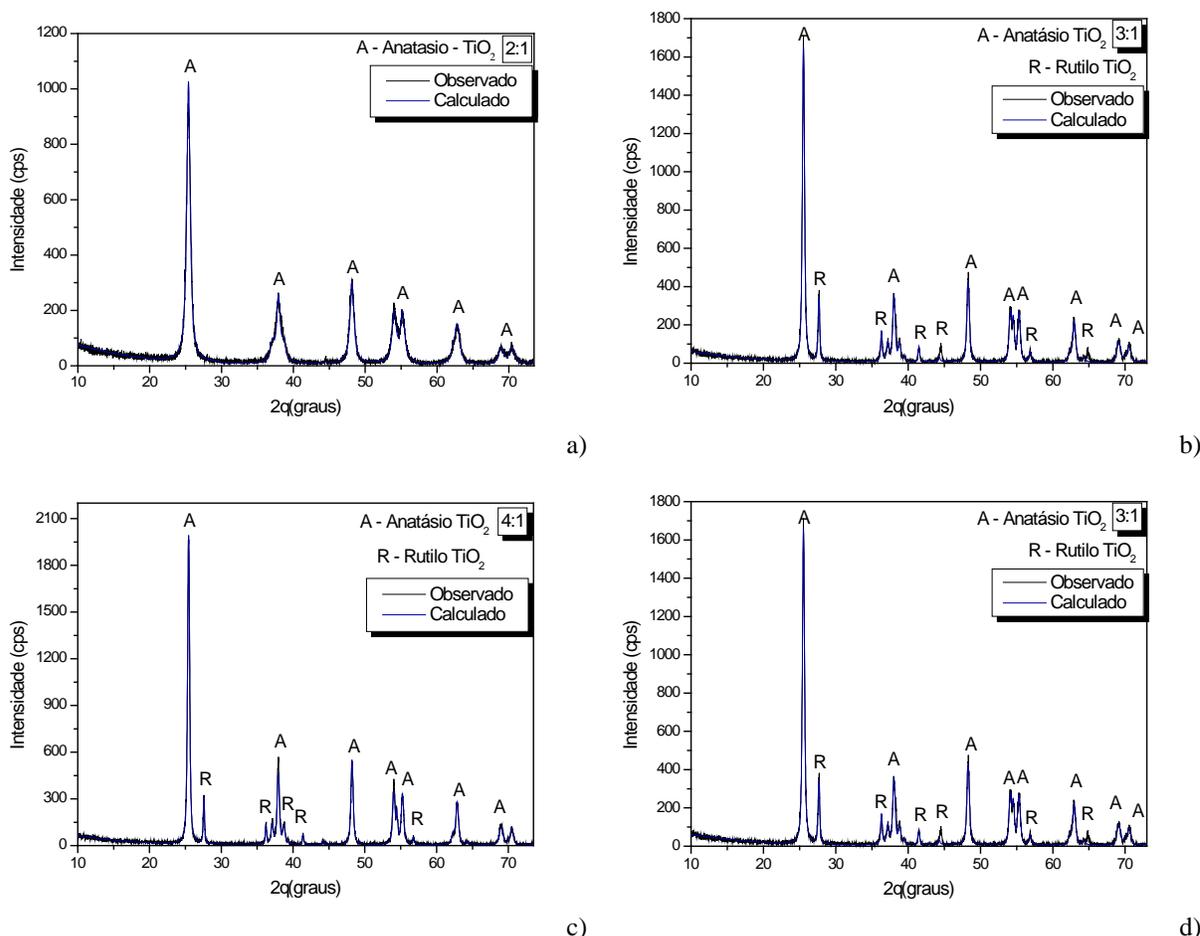


Figura 1: Refinamento das amostras de TiO<sub>2</sub> calcinados a 500°C1h<sup>-1</sup> obtidos método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1

Tabela 1: Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para as amostras de TiO<sub>2</sub> com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini

Amostras	2:1		3:1		4:1		5:1	
Fases	anatásio		anatásio	rutilo	anatásio	rutilo	anatásio	rutilo
Quant. de fases (%)	100		84,4	15,6	89,5	10,5	81,7	18,3
D (nm)	17		29	44	30	75	33	80

Pode-se observar mediante a Tabela 1, que as amostras 3:1, 4:1 e 5:1 que apresentaram as fases anatásio e rutilo, a concentração da fase rutilo não ultrapassou 20%. A amostra 5:1 foi a que resultou na maior concentração da fase rutilo de 18,3% e foi a amostra cuja intensidade dos picos da fase rutilo (Figura 1d) foi mais intensa.

De um modo geral, observa-se que as amostras apresentaram tamanho de cristalitos 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 cristalitos 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. Possivelmente, devido ao aumento da distância entre os cátions metálicos na rede polimérica. Porém, ficou evidente neste trabalho, que o surgimento do pequeno percentual da fase rutilo, e por ser a fase que surge em temperaturas maiores que a fase anatásio, contribuiu para o crescimento do tamanho dos cristalitos da fase anatásio.

A Figura 2 apresenta as curvas de distribuição granulométrica dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de  $TiO_2$  nas proporção entre o ácido cítrico e o

cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

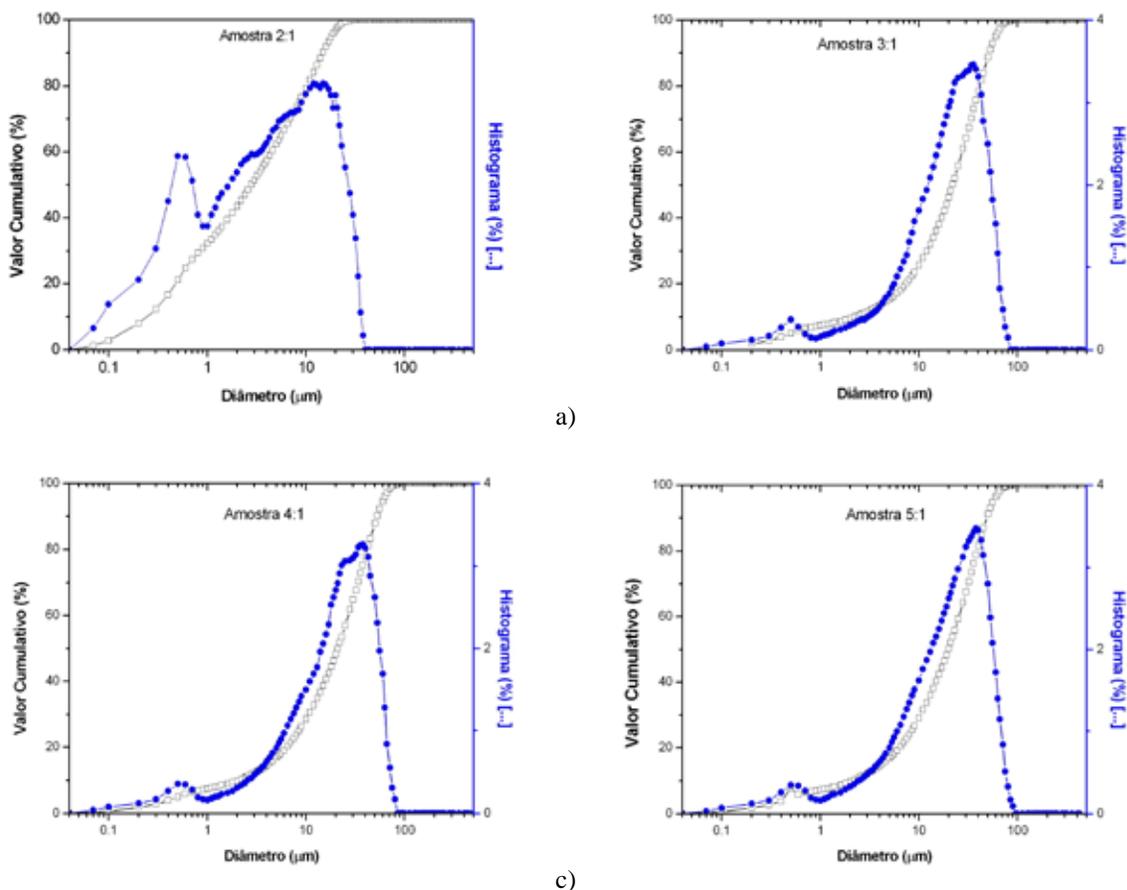


Figura 2: Distribuição granulométrica das amostras de  $TiO_2$  com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini

Observa-se que as curvas das amostras  $TiO_2$  nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1, 4:1 e 5:1 apresentaram uma distribuição mais estreita e bimodal de tamanho de aglomerados com regiões sobrepostas, com tamanhos medianos de aglomerados ( $D_{50}$ ), de 20,14  $\mu m$ , 21,71  $\mu m$  e 20,14  $\mu m$ , respectivamente.

Por outro lado, a amostra 5:1 apresentou maior simetria. No entanto, as amostras de  $TiO_2$  na proporção de 2:1 mostrou uma distribuição larga de tamanho de aglomerados, com tendência tetramodal e regiões sobrepostas, e com tamanho mediano de aglomerados ( $D_{50}$ ) menor em comparação às demais amostras, cujo valor foi de 2,82  $\mu m$ .

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de  $TiO_2$  sintetizada pelo método Pechini na proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Na Tabela 2 encontra-se os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ), raio de poro ( $R_p$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e tamanho de

partícula ( $D_{BET}$ ) referentes às amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini. Para o cálculo do tamanho de partícula a partir dos resultados de BET foi necessário calcular a densidade da mistura de fases de acordo com os resultados de quantificação de fases determinados pelo refinamento.

Mediante os valores apresentados na Tabela 2, verifica-se que o aumento da proporção de ácido cítrico e cátions metálicos tenderam a diminuir os valores de área superficial, comparando as amostras 2:1 com 3:1 e 5:1, o que possivelmente deve ter ocorrido devido ao aumento da formação da fase rutilo, a qual possui estrutura cristalina tetragonal de empacotamento mais compacto (cada octaedro se encontra coordenado com 10 octaedros vizinhos) e a fase anatásio, também tetragonal, porém de menor empacotamento (cada octaedro está coordenado com 8 octaedros vizinhos). Observa-se que a maior área superficial específica foi para a amostra 4:1, que contém 10,3% de fase rutilo, então para esta amostra, provavelmente existe a presença de material amorfo

(material orgânico) que não cristalizou durante a calcinação e que não foi detectado nos difratogramas de raios X.

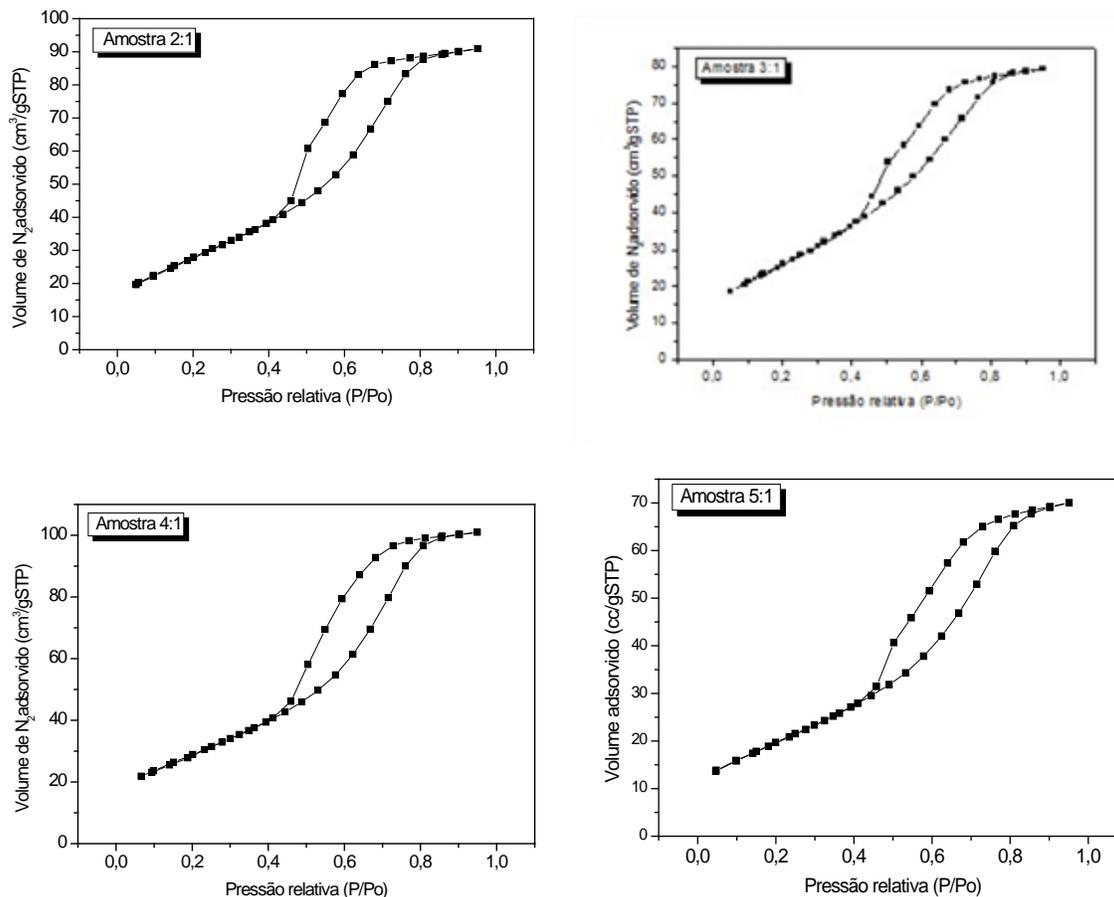


Figura 3: Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO<sub>2</sub> com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini

Tabela 2: Valores de área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro para as amostras de TiO<sub>2</sub> com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini

Amostras	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho de partícula (D <sub>BET</sub> )* (nm)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	R <sub>p</sub> (Å)
2:1	52,14	30	0,076	19,39
3:1	49,11	31	0,065	19,39
4:1	84,03	18	0,012	19,43
5:1	36,90	41	0,056	19,33

\*Calculado pela área superficial específica (BET)

Verifica-se também que à medida que aumenta a quantidade da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico, maior a distância entre os cátions metálicos na rede polimérica e, portanto, maior será a força motriz necessária para o crescimento dos cristais e/ou das partículas promovendo uma redução no volume de poro do material. Por outro lado, o raio do poro quase não sofre variação,

apresentando valores em torno de 19 Å, ou seja, todas as amostras obtidas apresentaram característica mesoporosa (poros com raios variando de 10 a 250 Å).

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas pelo método Pechini usando proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Estas micrografias mostram que para todas as amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas observou-se morfologia constituída por aglomerados na forma de placas irregulares com aspecto rígido, porém constituídas por partículas finas interligadas, o que justifica a presença de mesoporos nas amostras e seus

altos valores de área superficial (Tabela 2). Percebe-se, também, uma larga distribuição de tamanho de aglomerados, com aglomerados menores e menores que  $5 \mu\text{m}$ , corroborando aos resultados apresentados na Figura 2.

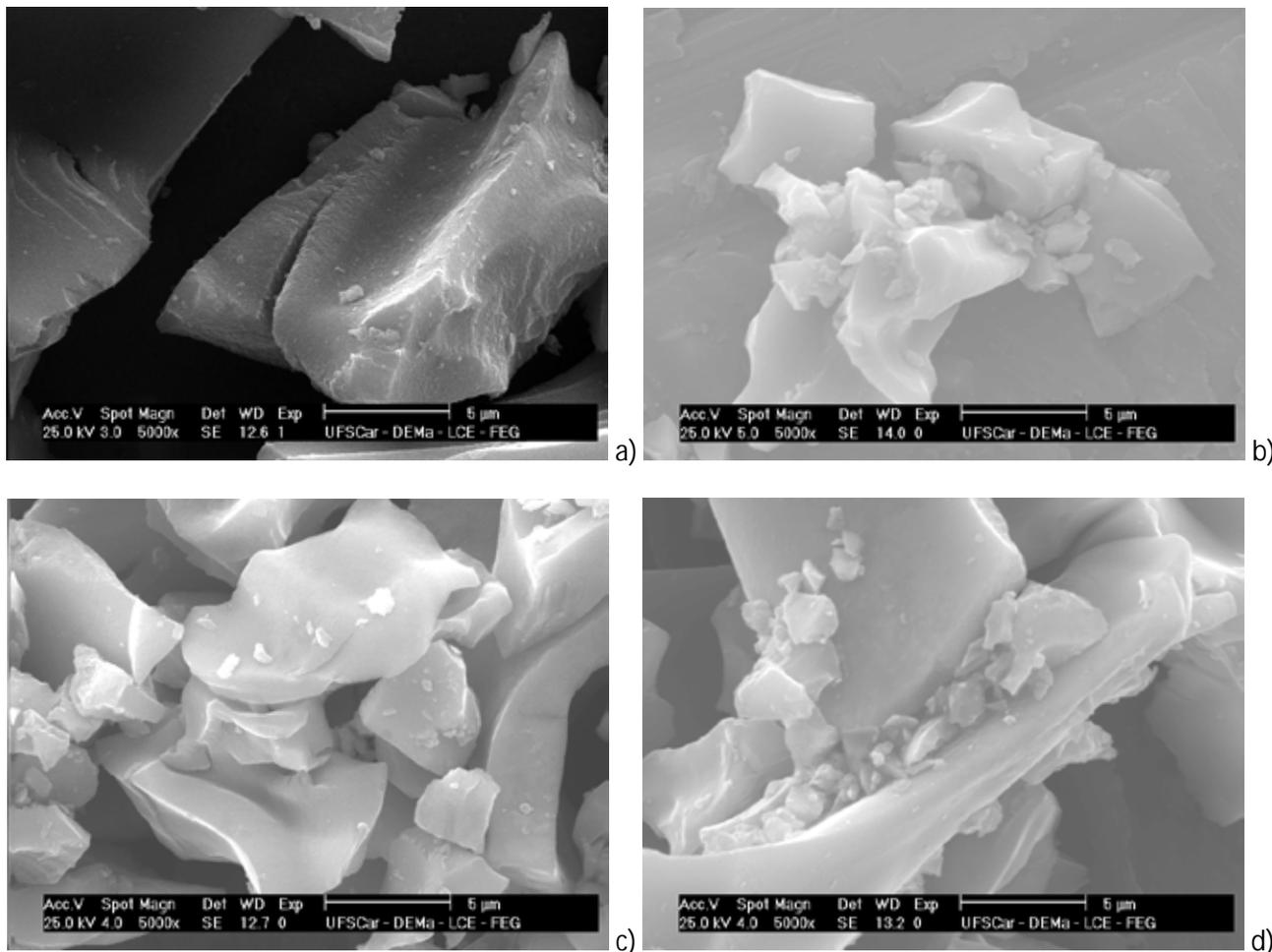


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1(a), 3:1 (b), 4:1 (c) e 5:1 (d)

#### 4. Conclusões

O método Pechini é uma técnica eficiente para produção de amostras de  $\text{TiO}_2$  com formação de nanopartículas, com tamanho de cristalito inferior a  $100\text{nm}$ . O aumento da proporção de ácido cítrico e cátions metálicos produziram amostras com características estrutural e morfológica diferenciadas. Apenas a proporção de 2:1 produziu amostra monofásica. Para

as demais condições avaliadas 3:1, 4:1 e 5:1 contribuíram para formação e aumento da fase secundária, e a formação da fase rutilo favoreceu o aumento no tamanho de cristalito e no tamanho de partícula, conseqüentemente, ocorreu uma

redução da área superficial. Os perfis de isotermas das amostras mostraram que são materiais mesoporosos. Quanto à morfologia, todas as amostras apresentaram aglomerados não uniformes, de formato irregular, constituído de nanopartículas.

#### Agradecimentos

Ao CNPq/Multi-usuários processo: (402561/2007-4) pelas medidas no Laboratório de raios X da UFC, ao PROCAD/NF-CAPES e a PRO-Engenharia-CAPES.

## Referências

- [1] DABLER, A.; FELTZ, A.; LUDWING, W.; KAISERSBERGER, E. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, v 33 p. 803 – 809, 1998.
- [2] WEI Z., ZHONG, X.; WU, X.; YUAN, L.; SHU, Q.; LI, W.; XIA, Y. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. *Journal of Physics D:Applied Physics* v.40, p. 219-226, 2007.
- [3] YANG, H.; ZANG, K.; SHI, R.; LI, X.; DONG, X. YU, Y. Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Journal of Allys and Compounds*. v. 413, p. 302-306, 2006.
- [4] HUSSAIN, R.; CECCARELLI, D. L.; MARCHISIO, FINO, D.; RUSSO, N.; GEOBALDO. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 45-51, 2010.
- [5] COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica* v. 52, p. 255-259, 2006.
- [8] FREITAS, N. L.; ALMEIDA, E. P. COUTINHO, J. P.; LIRA, H. L. COSTA, A. C. F. M. Síntese de TiO<sub>2</sub> por reação de combustão usando dihidrazida oxálica como combustível. *XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2008, Recife – PE.
- [9] PECHINI, M. P. *Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating*. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697. Julho de 1967.
- [10] RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographic*, v. 22, p. 151, 1967.
- [11] 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.
- [12] KLUNG, H.; ALEXANDER, L. In *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.
- [13] CASTAÑEDA L.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. RAÑUELOS, M. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films *Materials Chemistry and Physics* v. 77, 938-944, 2002.
- [14] OCHO, Y.; ORTEGÓN, Y.; VARGAS, M; RODRÍGUES PÁEZ. Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechin. *Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales* v. 3, p. 931-937, 2009.
- [15] LI, Y; SUN, XIUGUO, LI, H. WANG, S.; WEI. YU. Preparation of anatase nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method. *Powder Techology*, v. 194, p. 149-152, 2009.
- [16] HUSSAIN, R.; CECCARELLI, D. L.; MARCHISIO, FINO, D.; RUSSO, N.; GEOBALDO. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 45-51, 2010.