

# Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

## (*Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*)

A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>, M. A. Vilar<sup>1</sup>, H. L. Lira<sup>1</sup>, R. H. G. A. Kiminami<sup>2</sup>, L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande, PB 58109-970

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, C.P. 676  
S. Carlos, SP 13565-905

anacristina@dema.ufcg.edu.br, ruth@power.ufscar.br

### Resumo

Vários métodos de síntese química têm sido desenvolvidos e utilizados na obtenção de pós para fabricação de membranas cerâmicas. Dentre os métodos alternativos utilizados em escala de laboratório, o método Pechini tem sido empregado com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanopós de TiO<sub>2</sub> obtidos por este método, visando à preparação de membranas cerâmicas de ultrafiltração. Os pós resultantes foram caracterizados por análise térmica gravimétrica e diferencial, difração de raios X, espectrofotometria de absorção no infravermelho, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. A análise de difração de raios X do pó mostrou a presença da fase cristalina anatásio, com tamanho de cristalito 15 nm. O tamanho de partículas calculado a partir da área superficial pelo método BET foi 19 nm e a morfologia apresentou-se constituída de nanopartículas e presença de aglomerados moles. Os resultados evidenciam que o método Pechini é promissor para produção de TiO<sub>2</sub> nanométrico, adequado para a preparação de membranas cerâmicas.

**Palavras-chave:** TiO<sub>2</sub>, nanopartículas, síntese de pós.

### Abstract

Several methods of chemical synthesis have been developed and used to obtain powder for production of ceramic membranes. Amongst the alternative methods used in laboratory scale, the Pechini method has been used successfully for the preparation of several types of materials. The objective of this work is to synthesize and characterize TiO<sub>2</sub> powders obtained by this method, aiming the preparation of ultra-filtration ceramic membranes. The powder has been characterized by gravimetric and differential thermal analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, nitrogen adsorption by BET, and scanning electron microscopy. The X-ray diffraction of the powders showed the presence of the anatase crystalline phase, with crystallite size 15 nm. The particle size calculated from the surface area was 19 nm and the powder morphology shows the presence of soft agglomerates. These results evidence that the Pechini method is interesting for the production of nanometric TiO<sub>2</sub> appropriate for ceramic membranes preparation.

**Keywords:** Pechini method, TiO<sub>2</sub>, nanoparticles.

## INTRODUÇÃO

O óxido de titânio é um polimorfo. Existe em três fases: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse. A fase rutilo é formada em altas temperaturas (> 1000 °C), mas já a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de 450 °C) [1]. O TiO<sub>2</sub> por ser um material atóxico e quimicamente inerte, vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas [2], células solares [3], purificação de meio ambiente [4], em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas [5-9], na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado na geração de gás hidrogênio [10]. Suas propriedades tornam-se superiores

se apresentar alta área superficial, tamanho de partículas em escala nanométrica, alta homogeneidade e fase com composição química estável [11].

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós. Filmes finos de TiO<sub>2</sub> têm sido preparados por diferentes métodos, tais como sol-gel [12, 13], condensação à gás inerte [14], evaporação por plasma [15], pirolise spray ultrasônico [16], técnicas hidrotérmicas [17], deposição química a vapor [18] e processo aerosol [19].

Dentre os métodos de síntese química utilizados para preparação de pós, o método Pechini tem se destacado como

um processo alternativo e promissor para obtenção de pós nanométricos, com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização [20]. Assim, neste contexto, este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar nanopós de  $\text{TiO}_2$  utilizando o método Pechini.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para preparação do  $\text{TiO}_2$  foram isopropóxido de titânio IV ( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) 97% PA (Aldrich), ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 99,5% PA (Nuclear) e etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) 99,5% PA (Vetec).

Para preparação do pó de  $\text{TiO}_2$ , inicialmente foi obtido o citrato de titânio por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio, com relação 3:1 em mol. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 70 °C, resultando em uma solução límpida e estável. Após a síntese do citrato, foi adicionado o etileno glicol para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol. A relação molar entre o ácido cítrico e o etileno glicol foi fixada em 60:40%, em massa. Após a polimerização a 120 °C formou-se uma resina límpida e bastante viscosa. A resina foi levada à mufla a uma temperatura de 400 °C por 1 h onde ocorreu a formação do “puff” (polímero pirolisado) e a liberação de parte da matéria orgânica. Após esta etapa, o material foi desaglomerado por moagem em almofariz de ágata e peneirado em malha 200 (74  $\mu\text{m}$ ). O material foi novamente calcinado a 500 °C para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico.

Os pós resultantes foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: análise termogravimétrica para verificar as transformações que a amostra sofre ao longo do seu aquecimento; espectroscopia na região do infravermelho para identificar os grupos funcionais; difração de raios X para identificação das fases e determinação do tamanho dos cristalitos utilizando-se a equação de Scherrer [21], área superficial específica pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio (BET) para determinação de tamanho de partícula e isotermas de adsorção/dessorção e microscopia eletrônica de varredura para avaliação da morfologia e tamanho médio de aglomerados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A decomposição térmica do pó de óxido de titânio foi acompanhada pela análise termogravimétrica. A Fig. 1 mostra a curva termogravimétrica e sua derivada. Podemos observar que a curva TG apresenta 45% de perda de massa em duas regiões. A primeira, em torno de 6%, entre 27 °C e 125 °C, correspondente a perda de água adsorvida na superfície do material e a segunda, em torno de 39%, entre 250 °C e 480 °C, atribuída a perda da matéria orgânica remanescente depois da pirólise. Observa-se que não houve perda de massa após 500 °C.

O resultado da análise térmica diferencial do  $\text{TiO}_2$

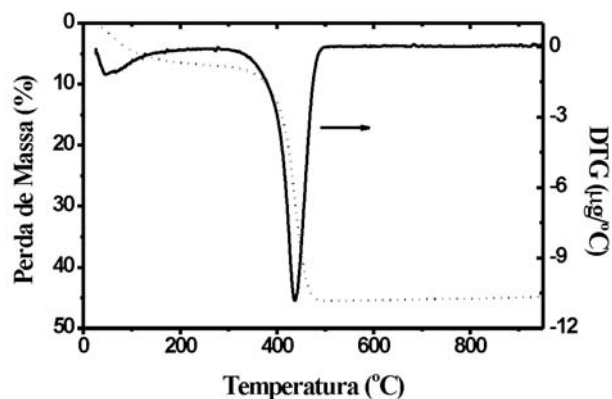


Figura 1: Curvas TG/DTG do  $\text{TiO}_2$  calcinado a 400 °C.  
[Figure 1: TG/DTG curves of the  $\text{TiO}_2$  calcined at 400 °C.]

calcinado a 400 °C está ilustrado na Fig. 2. A curva obtida apresenta dois eventos térmicos significativos na faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C. O primeiro é representado por um pico endotérmico a aproximadamente 100 °C, característico da desidratação da amostra, e um pico exotérmico entre 230 °C e 350 °C atribuído à presença de materiais orgânicos remanescente após pirólise da resina. Estes resultados confirmam os obtidos pela TG e também estão de acordo com os obtidos por Guo *et al.* [22], quando do estudo da síntese do  $\text{TiO}_2$  nanocristalino pela hidrólise do alcóxido de titânio sob irradiação ultra-sônica de alta intensidade. Os autores atribuíram estes dois picos característicos também à remoção de materiais orgânicos.

A Fig. 3 apresenta o espectro de infravermelho do pó de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini. Observam-se três eventos entre 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às ligações O-Ti-O da fase anatásio cristalino. Dois picos mais intensos a 455 e 494  $\text{cm}^{-1}$ , e um terceiro pico bem discreto a 527  $\text{cm}^{-1}$ . Estes resultados foram similares aos reportados na obtenção do  $\text{TiO}_2$  preparado pelo método sol-gel [23]. Ainda de acordo com o espectro de infravermelho, pode-se verificar que entre 600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  não há nenhuma banda que indique a presença de ligações de carbono. Desta forma, conclui-se

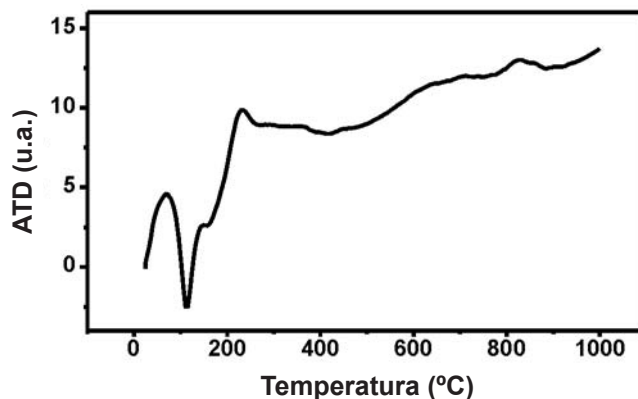


Figura 2: Curva de ATD do  $\text{TiO}_2$  calcinado a 400 °C.  
[Figure 2: DTA curves of the  $\text{TiO}_2$  calcined at 400 °C]

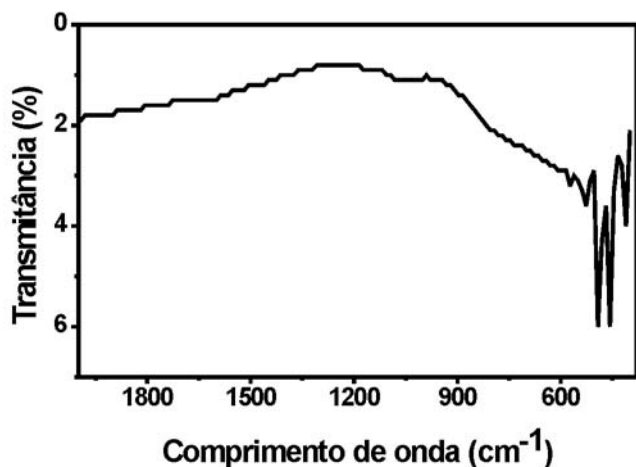


Figura 3: Espectro de infravermelho do  $\text{TiO}_2$ .  
[Figure 3: Infrared spectrum of  $\text{TiO}_2$ .]

que toda a parte orgânica do pó de  $\text{TiO}_2$  foi degradada na calcinação a  $500^\circ\text{C}$ .

A Fig. 4 mostra o difratograma de raios X do pó de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini, calcinado a  $500^\circ\text{C}/1\text{ h}$ . Podemos observar apenas a formação da fase única e cristalina do anatásio (JCPDS 89-4921), cujos picos de difração correspondentes estão identificados no espectro de difração. Este resultado está de acordo com o obtido pela análise de infravermelho, o qual apresentou apenas vibrações O-Ti-O correspondente à fase  $\text{TiO}_2$ . No difratograma de raios X pode-se também observar que os picos de difração mostraram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas do pó de  $\text{TiO}_2$ . O tamanho de cristalito médio calculado, usando-se a equação de Scherrer [21] foi 15 nm.

A Fig. 5 mostra a morfologia do pó de  $\text{TiO}_2$  obtida por microscopia eletrônica de varredura. Por meio da micrografia

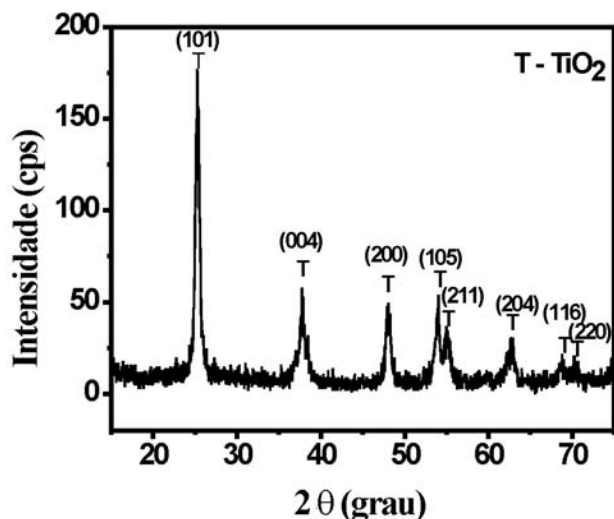
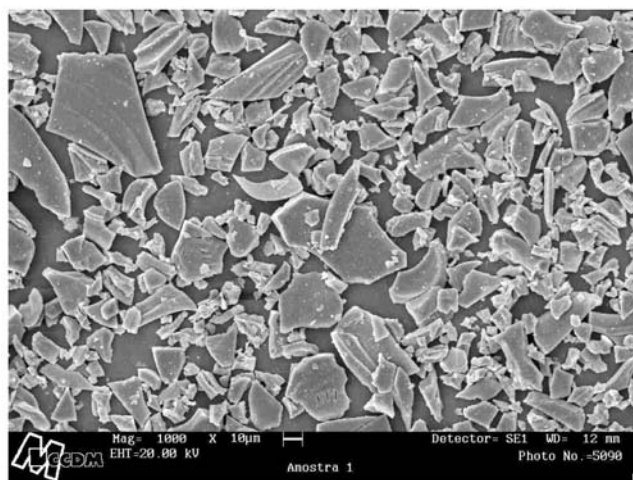
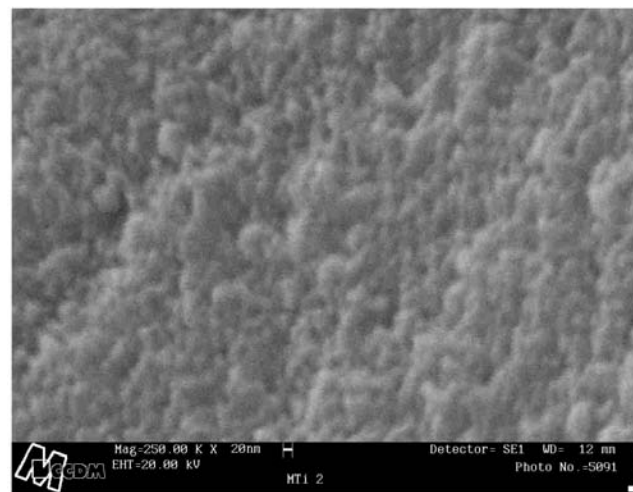


Figura 4: Difratograma de raios X do  $\text{TiO}_2$  sinterizado a  $500^\circ\text{C}/1\text{ h}$ .  
[Figure 4: XRD pattern of the  $\text{TiO}_2$  calcined at  $500^\circ\text{C}/1\text{ h}$ .]

da Fig. 5a observa-se a formação de aglomerados na forma de placas irregulares heterogêneas constituídos de partículas finas. O tamanho médio dos aglomerados, calculado utilizando-se o programa MOCHA, da Jandell (analisador de imagens), a partir da contagem de 200 aglomerados e usando-se várias micrografias obtidas por MEV incluindo a apresentada na Fig. 5a foi  $16\ \mu\text{m}$ . A Fig. 6 mostra a distribuição de aglomerados determinada a partir das micrografias obtidas pelo MEV. Podemos observar uma distribuição larga do tamanho dos aglomerados, o que comprova que os aglomerados apresentam tamanhos bastante heterogêneos. Estes aglomerados com tamanho superior a  $10\ \mu\text{m}$  teriam características de aglomerados duros (formados por forças primárias) [24]. Porém, observou-se, experimentalmente que os aglomerados de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini são de características moles (formados por forças fracas de Van der Waals), pois são facilmente desaglomerados em almofariz de ágata e passados na malha 200 ( $74\ \mu\text{m}$ ). A micrografia da Fig. 5b mostra a morfologia



(A)



(B)

Figura 5: Aspectos morfológicos do pó de  $\text{TiO}_2$  (a) 1000X e (b) x 25000X.

[Figure 5: Morphological aspects of  $\text{TiO}_2$  powders. (a) 1000X and (b) 25000X.]

Tabela I - Características do pó de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini.

[Table I - Characteristics of the TiO<sub>2</sub> powder synthesized by Pechini method.]

Área Superficial (BET) [m <sup>2</sup> /g]	74,2
Tamanho de Partícula* [nm]	21
Tamanho do Cristalito** [nm]	15
Tamanho de Aglomerados*** [μm]	16
D <sub>BET</sub> /D <sub>DRX</sub>	1,4

Densidade teórica do TiO<sub>2</sub> = 3,893 g/cm<sup>3</sup> [23].

\*Calculado a partir da área superficial.

\*\*Calculado por meio da equação de Scherrer [19].

\*\*\* Calculado a partir das micrografias de MEV.

de um aglomerado constituído por nanopartículas. Pode-se observar que essas nanopartículas são bastante finas (inferiores a 20 nm), as quais são altamente reativas, o que promove a formação de aglomerados moles.

A Tabela I mostra o valor de área superficial, juntamente com o tamanho de partículas, calculado a partir de análise pelo método BET; o tamanho do cristalito calculado por meio da equação de Scherrer [21], o tamanho dos

aglomerados calculado por meio da micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, e a relação D<sub>BET</sub>/D<sub>DRX</sub>. Podemos observar que o pó de TiO<sub>2</sub> produzido pelo método Pechini apresentou elevado valor de área superficial, 74,2 m<sup>2</sup>/g, e conseqüentemente tamanho de partícula 21 nm. Este resultado é mais um argumento para confirmar a característica nanométrica dos pós de TiO<sub>2</sub>. A relação D<sub>BET</sub>/D<sub>DRX</sub> mostra o valor próximo de 1,4, o que indica que as partículas são pouco aglomeradas.

A Fig. 6 ilustra a isoterma de adsorção/dessorção e a distribuição dos poros para o TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C obtido a partir da adsorção de nitrogênio usando-se o método BET.

A curva de adsorção/dessorção (loop de histerese), Fig. 6a, do pó de TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini apresenta característica do tipo V, típica de mesoporos adsorvidos com forte e fraca afinidade e com diâmetro médio de poros entre 2-50 nm, de acordo com a nova classificação proposta por Aranovich et al. [25] e tipo H2 de acordo com a classificação da IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) [26], que indica ser formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na Fig. 6b pode-se observar uma distribuição relativamente estreita do diâmetro médio dos poros, com maior concentração entre 2 e 10 nm e diâmetro médio 7 nm. Estes resultados são semelhantes aos reportados no estudo do comportamento de nanopartículas do espinélio Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> dopado com níquel pelo método Pechini [27], que resultou em curvas de adsorção com comportamento tipo IV [25], com característica de mesoporos adsorvidos e com poros de diâmetro médio de 2-100 nm.

## CONCLUSÕES

O método Pechini foi eficiente para a obtenção de nanopós de TiO<sub>2</sub> cristalinos, puros e nanométricos. Os resultados de análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e análise de infravermelho mostraram a degradação do polímero e a formação da fase anatásio do TiO<sub>2</sub> cristalino. A análise de difração de raios X mostrou a formação da fase anatásio e pelo alargamento de pico comprovou-se a característica nanométrica das partículas do pó TiO<sub>2</sub> com tamanho de cristalito 15 nm. As micrografias do pó de TiO<sub>2</sub> mostram partículas finas (< 20 nm), as quais tendem a se aglomerar. O tamanho médio de aglomerados foi de 16 μm. O tamanho médio de partícula calculado a partir da área superficial foi de 21 nm. As isotermas de adsorção obtidas foram do tipo V e H2 com comportamento característico da presença de mesoporos (poros com diâmetro de 2-50 nm) e o tamanho de poros 7 nm calculado a partir do gráfico da distribuição do tamanho de poros.

## AGRADECIMENTOS

À Rede de Nanotecnologia e Interfaces - RENAMI/CNPq, FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.

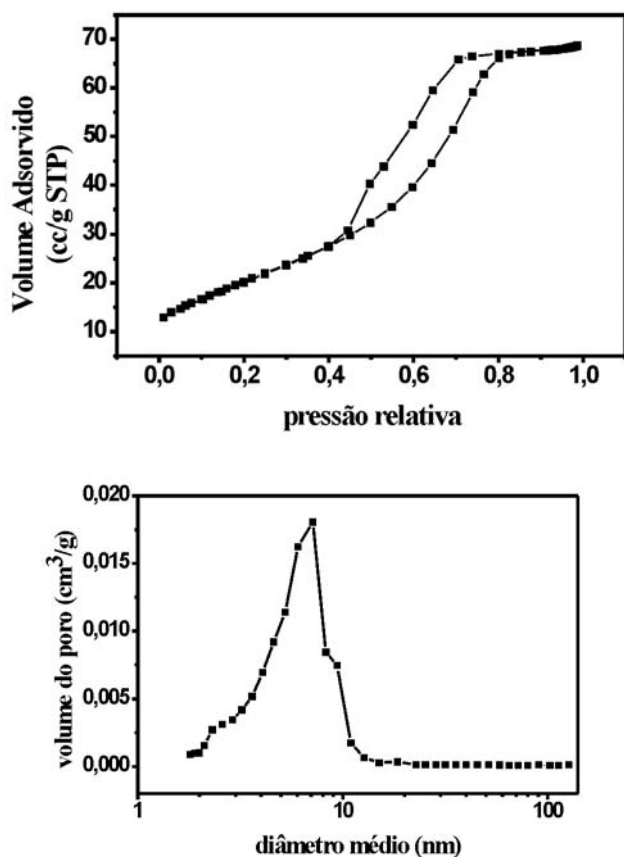


Figura 6: (a) Curva de adsorção/dessorção e (b) distribuição do tamanho de poros para o pó de TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini.

[Figure 6: (a) Adsorption/desorption curve and (b) pore size distribution of TiO<sub>2</sub> powders obtained by Pechini method.]

## REFERÊNCIAS

- [1] L. Castañeda, J. C. Alons, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Rañuelos, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 938.
- [2] B. R. Sankapal, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Appl. Surf. Sci.* **239**, 2 (2005) 165.
- [3] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **335** (1191) 737.
- [4] S. Ikezawa, H. Homyara, T. Kubota, R. Suzuki, S. Koh, F. Mutuga, T. Yoshioka, A. Nishiwaki, Y. Ninomiya, M. Takahashi, K. Baba, K. Kida, T. Hara, T. Famakinwa, *Thin Solid Films* **386** (2001) 173.
- [5] B. Wang, Y. Li, Q. Wang, *Chem. J. Chinese Universities* **19** (1998) 685.
- [6] J. Li, S. Hai, *Chem. Ind.* **21** (1995) 30.
- [7] Q. Yuan, N. Luo, *Adv. Chem. Ind.* **5** (1997) 5.
- [8] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, *Chem. Mater.* **7** (1995) 663.
- [9] M. Gopal, W. J. Moberly Cham, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 6001.
- [10] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **93** (1993) 341.
- [11] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 314.
- [12] M. K. Akhtar, S. Vemury, S. E. Pratsinis, *Nanostruct. Mater.* **4** (1994) 537.
- [13] S. J. Bu, Z. G. Jin, X. X. Liu, L. R. Yang, Z. J. Cheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 673.
- [14] H. Hahn, R. S. Averbach, *Nanostruct. Mater.* **1** (1992) 95.
- [15] H. Huang, X. Yao, *Surf. & Coat. Tech.* **191** (2005) 54.
- [16] M. D. Blesic, Z. V. Saponjic, J. M. Nedeljkovic, D. P. Uskokovic, *Mater. Lett.* **54** (2002) 298.
- [17] H. Huang, H. J. Luo, X. Yao, *Acta Phys. Sin.* **51** (2002) 1881 (*in Chinese*).
- [18] V. Gauthier, S. Bourgeois, P. Sibillot, M. Maglione, M. Sacilotti, *Thin Solid Films* **340** (1999) 175.
- [19] C. D. Terwillinger, Y. M. Chiang, *Nanostruct. Mater.* **2** (1993) 37.
- [20] M. P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697 (1967).
- [21] H. Klug, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York (1962).
- [22] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, *Microelectronic Eng.* **66** (2003) 95.
- [23] T. Ivanova, A. Harizanova, *Solid State Ionics* **138** (2001) 227.
- [24] P. Levesque, L. Gerlach, J. E. Zneimer, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (1956) 119.
- [25] G. Aranovich, M. Donohue, *J. Coll. Interf. Sci.* **200** (1998) 273.
- [26] S. Bruauner, L. S. Demis, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [27] L. G. F. Vieira, "Estudo e caracterização da síntese do espinélio Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> dopado com níquel pelo método Pechini", Tese de Doutorado, UFSCar, S. Carlos (2000). (*Rec. 20/09/2005, Rev. 28/02/2006-08/04/2006, Ac. 01/06/2006*)