

# Avaliação da fotoluminescência do TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini

## *(Photoluminescence evaluation of TiO<sub>2</sub> synthesized by Pechini method)*

D. S. Araújo<sup>1</sup>, V. C. S. Diniz<sup>1</sup>, J. Dantas<sup>1</sup>, P. M. A. G. Araújo<sup>1</sup>,  
R. S. Viana<sup>2</sup>, S. A. Junior<sup>2</sup>, R. A. Torquato<sup>3</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58109-970

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza,  
Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil 50670-901

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB,  
Brasil 58059-900

*dagobertoufcg@gmail.com*

### Resumo

Um material que se destaca para uso em várias aplicações é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), devido principalmente às suas propriedades de estabilidade térmica e química e as suas excelentes propriedades ópticas. Porém, estas propriedades são dependentes do tipo de fase e da característica morfológica, o que está diretamente relacionado com o método de processamento do TiO<sub>2</sub>. Desta forma, este trabalho propôs sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo método Pechini com diferentes fases e avaliar a influência dessas fases nas propriedades fotoluminescentes do TiO<sub>2</sub>. Para este fim, as proporções estequiométricas molares entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram investigadas. As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, análise de textura, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de excitação e emissão e determinação da banda proibida (*band gap*) por espectroscopia de refletância difusa. Foi confirmada a presença de duas fases, anatásio e rutilo, por DRX em diversas proporções para cada amostra; por MEV observou-se que os tamanhos de aglomerados aumentaram com a relação entre ácido cítrico:cátions metálicos. Com relação à fotoluminescência, observou-se que a intensidade máxima no espectro de emissão ocorreu no comprimento de onda de 533 nm para a amostra 3:1 e a intensidade máxima no espectro de excitação ocorreu na amostra 2:1 em comprimento de onda de 451 nm.

**Palavras-chave:** dióxido de titânio, método Pechini, propriedades ópticas.

### Abstract

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) stands out for use in various applications mainly due to its properties of thermal and chemical stability and its excellent optical properties. However, these properties are dependent on the type and phase morphology, which is related to the TiO<sub>2</sub> processing method. Thus, this paper proposed to synthesize TiO<sub>2</sub> nanoparticles by polymeric precursor method with different polymorphs, and evaluate the influence of these phases in the photoluminescent properties. For this, the stoichiometric molar proportions of citric acid:metallic cations of 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 were investigated. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, textural analysis, scanning electron microscopy (SEM), excitation and emission spectroscopy and determination of the band gap by UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The presence of anatase and rutile was confirmed by XRD in different proportions for each sample. The agglomerate size increased with the citric acid/metal cations ratio as observed by SEM. Concerning photoluminescence, the maximum intensity in the emission spectrum occurred at the wavelength of 533 nm for the 3:1 sample and the maximum intensity in the excitation spectrum occurred for the 2:1 sample at the wavelength of 451 nm.

**Keywords:** titanium dioxide, Pechini method, optical properties.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a elaboração de novos materiais em escala nanométrica tem atraído atenção considerável de pesquisadores do mundo inteiro. Nesse contexto, um dos materiais mais estudados é o dióxido de titânio, que por ser um semicondutor intrínseco vem sendo utilizado em diversas aplicações, tais como células solares [1], aplicações biomédicas [2, 3] e ambientais, como na degradação fotocatalítica de poluentes [4] e purificação de água [5].

Devido à grande diversidade de aplicações, a literatura reporta diversos métodos de obtenção para a síntese do dióxido de titânio, onde se pode citar alguns métodos tradicionais, como por exemplo o método sol-gel [6], síntese hidrotérmica [7], deposição de vapor químico [8] e método Pechini [9].

O método Pechini destaca-se entre os demais métodos por ser um processo simples de ser realizado em escala nanométrica, com controle da fase de interesse, controle no tamanho e distribuição dos poros [10], possibilita a

mistura homogênea dos reagentes em nível molecular, bom controle estequiométrico, baixa temperatura de processamento [11], homogeneidade composicional, menor toxicidade e menor custo [12], quando comparado com outros procedimentos experimentais. Por outro lado, a maioria das pesquisas relatam a síntese do  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini com foco principalmente nas propriedades fotocatalíticas à base de nanopartículas [13, 14] e soluções coloidais [15]. Porém, um estudo sobre a influência do teor das fases metaestáveis do  $\text{TiO}_2$  sobre as propriedades ópticas e morfológicas precisa ser ainda melhor aprofundado. Neste contexto, este trabalho propôs sintetizar  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini e avaliar as propriedades fotoluminescentes desse material. Para esse fim, a relação entre a proporção de ácido cítrico:cátions metálicos na formação das fases do  $\text{TiO}_2$  e a sua influência sobre a estrutura, morfologia e propriedades fotoluminescentes foi investigada.

## EXPERIMENTAL

As amostras foram sintetizadas por meio reacional entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio ao qual foi adicionado etilenoglicol, na proporção 40:60 em relação à massa do ácido cítrico, adotando assim o método experimental introduzido inicialmente por Pechini [16] e adaptado para obtenção de nanopartículas. Foram obtidas cinco amostras de dióxido de titânio nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico:cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Para a síntese das amostras de  $\text{TiO}_2$ , inicialmente foi preparado o citrato de titânio via reação entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio. O ácido cítrico foi dissolvido em 400 mL de água destilada em um béquer, em agitador magnético com aquecimento (Ika C-MAG HS, 7 a 35 °C e barra magnética de agitação de 5 cm). Nesta solução aquosa de ácido cítrico, 10 mL de isopropóxido de titânio foram dissolvidos lentamente. O aquecimento sob agitação constante ocorreu por cerca de 2 h para dissolver o isopropóxido, obtendo-se um sistema límpido e transparente. Posteriormente, aumentou-se a temperatura da solução até 70 °C e, então, foi adicionado aos poucos o etilenoglicol. Em seguida, após esta adição, aumentou-se a temperatura até 100 °C formando assim uma resina, a qual foi pirolisada a 400 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O produto foi desaglomerado em almofariz de ágata e passada em malha ABNT n° 325 (45  $\mu\text{m}$ ). As nanopartículas foram depositadas em cadinho de alumina (120 mm x 120 mm x 24 mm) para serem submetidas à calcinação a 500 °C por 1 h, com taxa de aquecimento 10 °C/min.

A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  com varredura de 20 a 70° e 0,016 °/min de passo. A síntese de cada amostra foi realizada em triplicata e as amostras foram nomeadas com a devida proporção molar de cada síntese seguido por algarismos romanos I, II e III. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade ( $d_{101}$ ) por meio da deconvolução do pico usando-se o software DIFFRAC.EVA. A cristalinidade

da amostra foi determinada com auxílio do software EVA Bruker-AXS (DIFFRAC.EVA). Para o refinamento do difratograma de raios X, identificação das fases e cálculo de parâmetro de rede, utilizou-se o banco de dados do programa com o software DIFFRAC.TOPAS v.4.2. Para a determinação da área superficial específica utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) por meio da adsorção de gases em um equipamento NOVA 3200e, Quantachrome. Para esse ensaio a amostra foi tratada a 300 °C por 3 h em fluxo de  $\text{N}_2$ . Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a equação proposta em [17], considerando a partícula esférica e sem rugosidade:  $D_{\text{BET}} = 6/D_t \cdot S_{\text{BET}}$  onde,  $D_{\text{BET}}$  é o diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{\text{BET}}$  é a área superficial determinada pelo método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $D_t$  é a densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e 6 é o fator calculado experimentalmente que considera a partícula esférica. A densidade utilizada para fase anatásio foi de 3,893  $\text{g}/\text{cm}^3$  e 4,250  $\text{g}/\text{cm}^3$  para fase rutilo obtidas das fichas cristalográficas ICDD 21-1272 e 21-1276, respectivamente.

A morfologia das partículas foi analisada em dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV): i) TESCAN, VEGA3, para aumentos de até 4000 vezes; ii) Phillips XL30 FEG até 50000 vezes. A densidade experimental foi obtida com base no método de picnometria de gás de hélio usando o equipamento Quantachrome, UPYC 1200. A análise granulométrica foi realizada no analisador de nanopartículas SZ-100 series (Horiba) operado na faixa de 10 a 10000 nm. Para obtenção dos valores da energia de banda proibida (*band gap*) foi utilizado o espectrômetro UV-Vis, UV-2550 da Shimadzu, obtendo-se assim um gráfico de absorvância versus energia de fóton característico da amostra e em seguida utilizou-se o método gráfico de Tauc para determinação dos valores da energia de *band gap* em triplicata para todas as amostras. Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150 W) em um espectrofotômetro (Raman Jobin-Yvon U1000, H-10) com monocromador duplo (Jobin Yvon, U1000).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 encontram-se os difratogramas de raios X das amostras de dióxido de titânio, em triplicata (I, II, III), nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico:cátion metálico de 1:1 (Fig. 1a), 2:1 (Fig. 1b), 3:1 (Fig. 1c), 4:1 (Fig. 1d) e 5:1 (Fig. 1e) calcinados a 500 °C por 1 h. Nesta temperatura de calcinação observou-se que todas as amostras apresentaram a fase majoritária do anatásio, identificado mediante o arquivo cristalográfico ICDD 21-1272, e traços da fase rutilo identificada pelo arquivo ICDD 21-1276. Segundo a literatura não existe uma temperatura fixa para a transformação da fase anatásio em rutilo, mas uma faixa de transformação que vai desde 350 a 1175 °C e, em geral, a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento [18]. Porém, é importante ressaltar que em [19] estudou-se também a

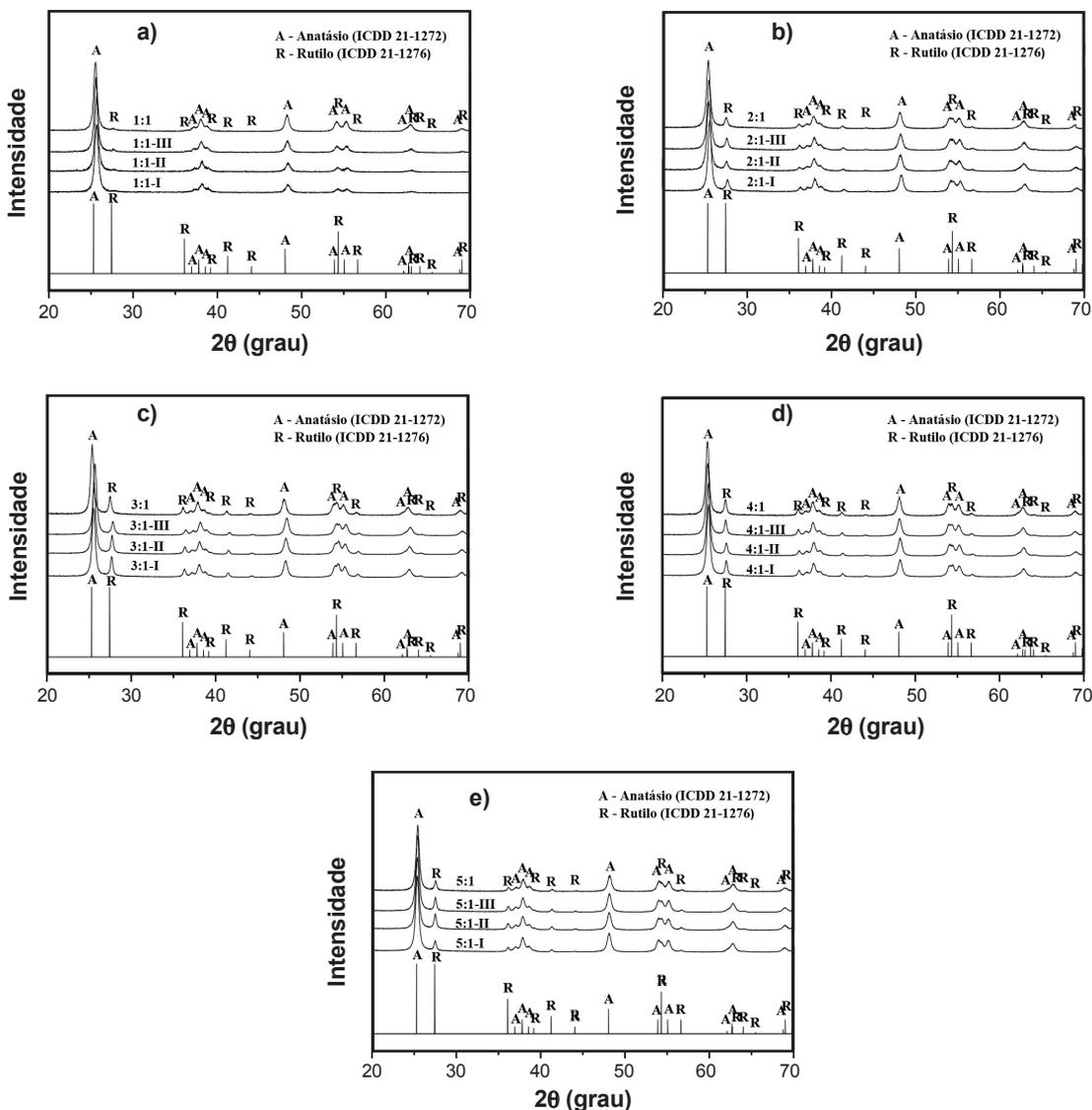


Figura 1: Difratomogramas de raios X das amostras de dióxido de titânio obtidas a partir das proporções molares entre ácido cítrico:cátion metálico de: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1, em triplicata (I, II, III).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of titanium dioxide samples obtained from citric acid:metal cation molar ratios of: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 and (e) 5:1, in triplicate (I, II, III).]

relação da proporção de ácido cítrico:cátions metálicos visando obter  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador usando essa mesma temperatura de calcinação e verificou-se apenas a formação da fase anatásio para proporção 2:1, e para as demais proporções as quantidades de fases anatásio e rutílio foram coerentes com as quantidades observadas neste trabalho. Isso indicou que, além da temperatura de calcinação e da proporção entre a quantidade de ácido cítrico e cátions metálicos, as condições em que a resina foi calcinada são fundamentalmente importantes, pois a diferença entre a síntese do  $\text{TiO}_2$  reportada neste trabalho e a síntese reportada em [19] se deu no fato de que foram usadas caixetas quadradas para calcinação, onde a resina ficou mais uniformemente distribuída e a calcinação foi mais uniforme em toda amostra.

Para se comprovar o efeito das condições de obtenção pela quantificação da fase majoritária anatásio e da fase secundária

rutílio, realizou-se o refinamento de Rietveld utilizando o programa DIFFRACT TOPAS de cada composição em estudo (Fig. 2). Sobre os pontos experimentais (em preto) foi ajustada a intensidade (linha cinza) com o arquivo cristalográfico ICDD 21-1272 para fase anatásio e ICDD 21-1276 para fase rutílio. Mediante dados do refinamento foi possível comprovar a presença das duas fases para todas as composições como reportado anteriormente. Na Tabela I estão expressos os dados de tamanho de cristalito, referente ao pico principal ( $d_{101}$ ), cristalinidade, quantificação das fases e qualidade de ajuste do refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{TiO}_2$  nas proporções molares de ácido cítrico:cátion metálico de 1:1 a 5:1. Pôde-se observar um efeito linear até a proporção 3:1, uma vez que à medida que se aumentou a proporção estequiométrica de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos, a quantidade da fase anatásio diminuiu em detrimento ao aumento da fase rutílio. A partir desse valor não

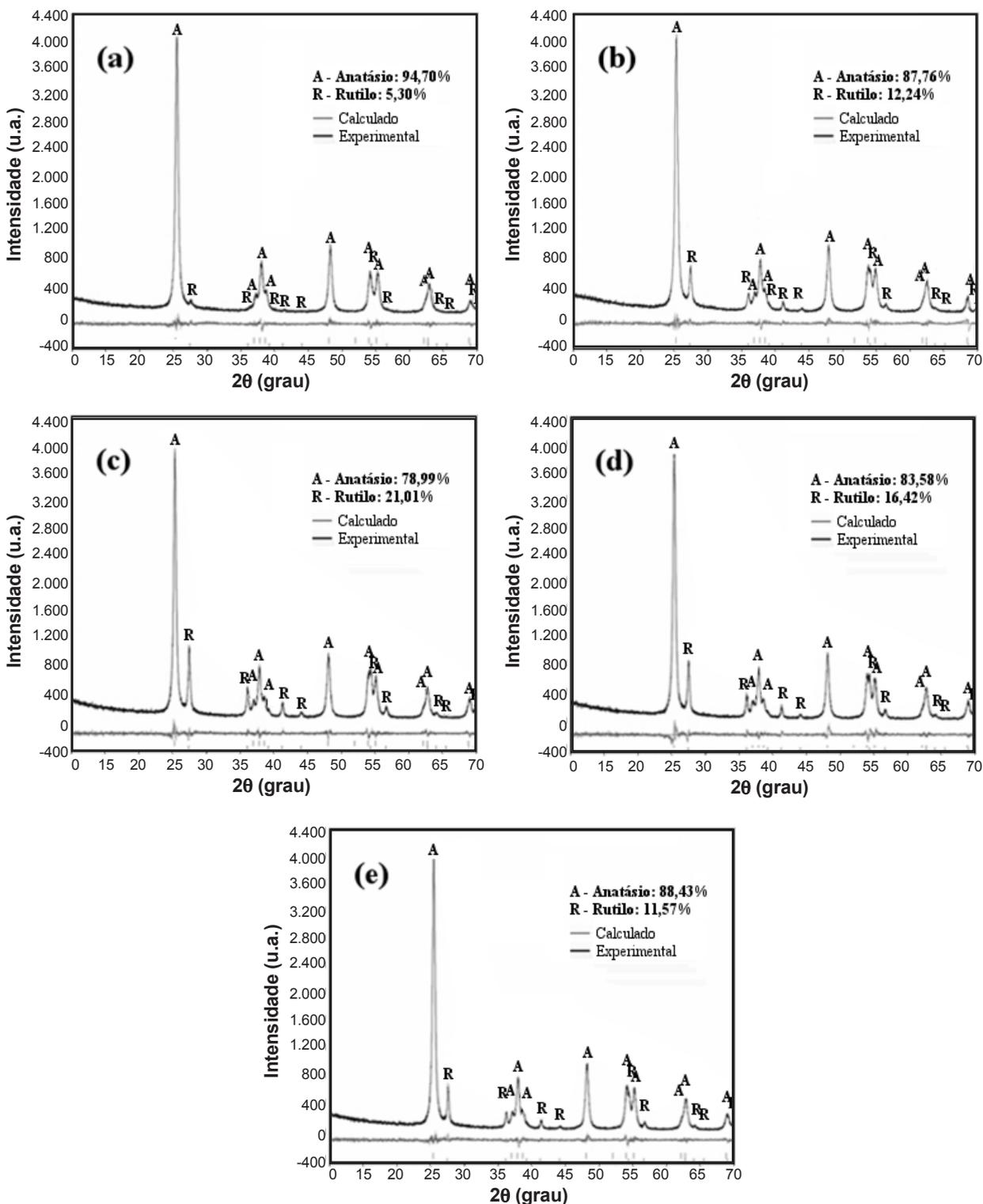


Figura 2: Difratogramas de raios X com refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{TiO}_2$  nas proporções molares ácido cítrico:cátion metálico de: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns and Rietveld refinement of  $\text{TiO}_2$  samples for molar ratios of citric acid:metallic cation of: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 and (e) 5:1.]

se observou mais uma dependência crescente da formação da fase rutilo com o aumento da rede polimérica. Isto significou que provavelmente a temperatura de calcinação utilizada no método Pechini de 500 °C (1 h), assim como as condições usadas para a calcinação das amostras, influenciou no tipo

de fase formada, talvez mais fortemente do que a relação de ácido cítrico e cátions metálicos utilizada na síntese. Este fato pode ser confirmado por outros autores os quais estudaram a variação de ácido cítrico e cátions metálicos de 4:1; 2:1 e 3:1 e obtiveram apenas a fase anatásio pelo método Pechini em

Tabela I - Fração das fases, tamanho de cristalito da fase principal, cristalinidade e qualidade de ajuste (GOF) do refinamento de Rietveld das amostras de  $\text{TiO}_2$ .

[Table I - Phase fractions, crystallite size of the main phase, crystallinity and goodness of fit (GOF) of Rietveld refinement of  $\text{TiO}_2$  samples.]

| Amostra | Fração de anatásio/rutilo (%) | Tamanho do cristalito (nm) | Cristalinidade (%) | GOF  |
|---------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|------|
| 1:1     | 95/5                          | 23                         | 83                 | 1,16 |
| 2:1     | 88/12                         | 21                         | 82                 | 1,32 |
| 3:1     | 79/21                         | 23                         | 83                 | 1,14 |
| 4:1     | 84/16                         | 23                         | 84                 | 1,27 |
| 5:1     | 88/12                         | 23                         | 84                 | 1,24 |

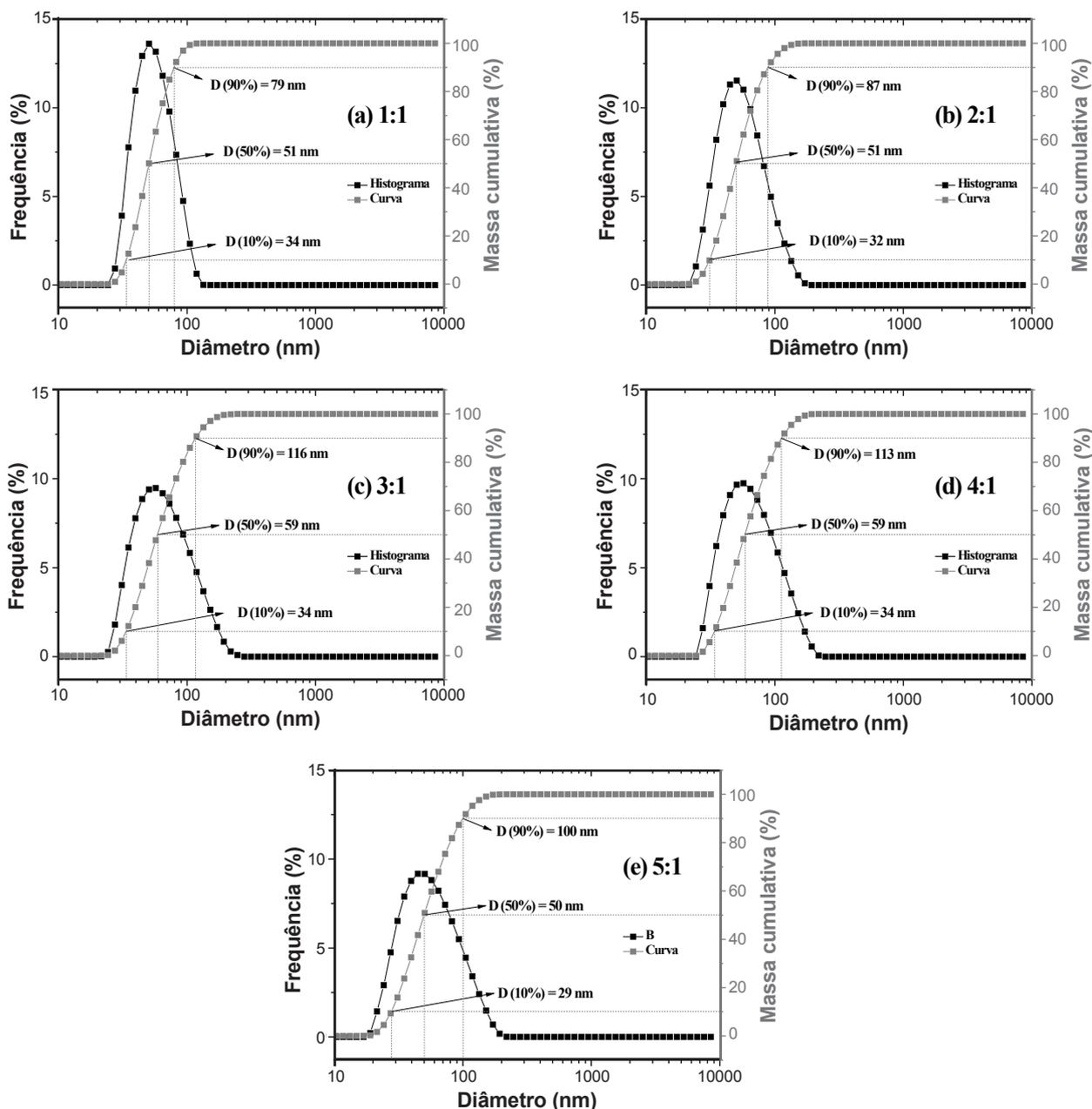


Figura 3: Distribuição granulométrica das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método Pechini com diferentes proporções molares ácido cítrico:cátion metálico.

[Figure 3: Particle size distribution of the  $\text{TiO}_2$  samples synthesized by the Pechini method with different molar ratios of citric acid:metallic cation.]

condições de temperatura de calcinação distintas [20, 21]. Por outro lado, os resultados apresentados pelas amostras neste trabalho foram coerentes com os dados reportados em [19] com relação à dependência das fases com o aumento da proporção ácido cítrico:cátions metálicos.

Em relação à cristalinidade, que implica na organização repetitiva ao longo de grandes distâncias atômicas dos átomos, todas as amostras indicaram ser cristalinas, com valores acima de 80%. Os parâmetros de rede calculados para a fase principal anatásio foram de  $a=3,78 \text{ \AA}$  e  $c=9,50 \text{ \AA}$ , com percentual de erro de aproximadamente 8% para todas as amostras, não havendo modificações significativas

Tabela II - Diâmetros das partículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas com diferentes proporções molares ácido cítrico:cátion metálico. [Table II - Diameters of  $\text{TiO}_2$  particles synthesized with different molar ratios of citric acid:metal cation.]

| Amostra | $D_{10}$ (nm) | $D_{50}$ (nm) | $D_{90}$ (nm) |
|---------|---------------|---------------|---------------|
| 1:1     | 34            | 51            | 79            |
| 2:1     | 32            | 51            | 87            |
| 3:1     | 34            | 59            | 116           |
| 4:1     | 34            | 59            | 113           |
| 5:1     | 29            | 50            | 100           |

com a variação da proporção estequiométrica. Em relação ao tamanho do cristalito da fase principal, os valores foram semelhantes não mostrando variação com o aumento da proporção estequiométrica entre ácido cítrico:cátions metálicos. Esses resultados foram compatíveis com os valores de tamanho de cristalito obtido em [22], quando foi reportada a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e nanocristalino (Degussa P25) via metodologia Pechini e sol-gel usando polietileno glicol (PEG) com massas moleculares diferentes, obtendo valores de tamanho de cristalito que variaram de 19,6 a 23,7 nm. Teoricamente, 1 mol de isopropóxido de titânio (TTIP) requer 4 mols de água para completar a reação de hidrólise. Neste estudo, a razão molar de TTIP/ $\text{H}_2\text{O}$  foi de 1/22,2 que correspondeu a 36,6263 g de TTIP para 400 mL de água para todas as amostras sintetizadas. Foi observado que o tamanho do cristalito não se alterou com o aumento da concentração de precursor, assim como a cristalinidade. Esse comportamento também foi observado no trabalho [23], no qual foram sintetizados nanocristais de  $\text{TiO}_2$  de fase anatásio pelo processo sol-gel com ácido acético e TTIP, sendo utilizado o TTIP como um precursor com concentrações de até 30% e variações de razão molar de TTIP: $\text{H}_2\text{O}$  de 1:300, 1:140, 1:80, 1:50, 1:30 e 1:20 e concluiu-se que a concentração do precursor não teve efeito sobre o tamanho do cristalito, comportamento esse semelhante ao observado neste trabalho.

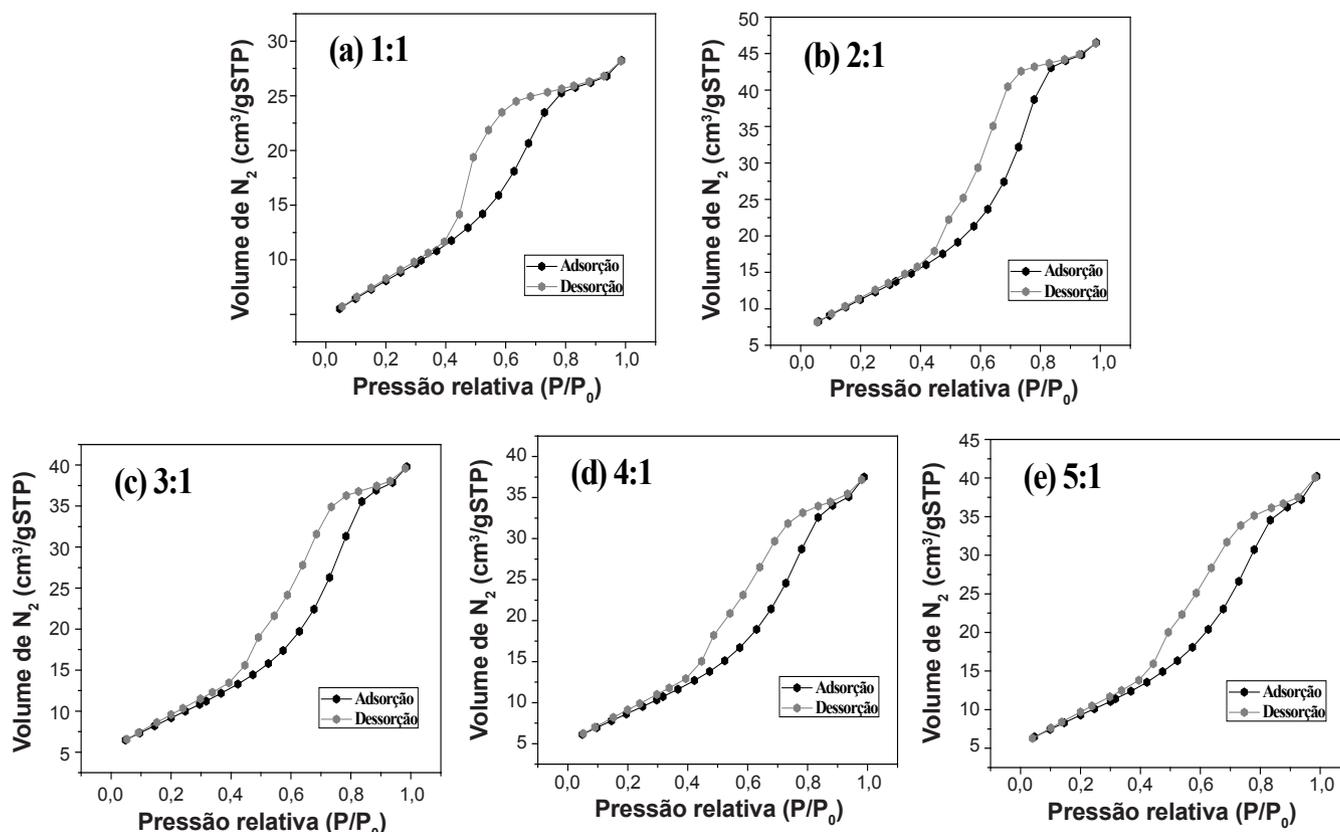


Figura 4: Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas com diferentes proporções molares ácido cítrico:cátion metálico.

[Figure 4: Nitrogen adsorption-desorption isotherms of  $\text{TiO}_2$  samples prepared with different molar proportions of citric acid:metal cation.]

Tabela III - Valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ), volume do poro ( $V_p$ ), raio do poro ( $R_p$ ) e razão  $D_{BET}/T_c$  das amostras preparadas com diferentes proporções molares ácido cítrico:cátions metálicos.

[Table III - Specific surface area ( $S_{BET}$ ), particle size ( $D_{BET}$ ), pore volume ( $V_p$ ), pore radius ( $R_p$ ), and  $D_{BET}/T_c$  ratio of samples prepared with different molar proportions of citric acid:metallic cations.]

| Amostra | $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $D_{BET}$ (nm) | $T_c$ (nm) | $V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $R_p$ (Å) | $D_{BET}/T_c$ |
|---------|--|----------------|------------|---|-----------|---------------|
| 1:1     | 31   | 52             | 23         | 0,05                                      | 18,86     | 2,3           |
| 2:1     | 42   | 37             | 21         | 0,08                                      | 18,91     | 1,8           |
| 3:1     | 34   | 46             | 23         | 0,06                                      | 18,85     | 2,0           |
| 4:1     | 33   | 49             | 23         | 0,06                                      | 18,74     | 2,1           |
| 5:1     | 35   | 45             | 23         | 0,06                                      | 18,83     | 2,0           |

Os resultados das análises granulométricas estão ilustrados na Fig. 3, onde se pode visualizar as curvas de distribuição granulométrica dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de TiO<sub>2</sub> nas proporções entre ácido cítrico e cátion metálico de 1:1 a 5:1 sintetizadas pelo método Pechini. Pôde-se observar distribuição relativamente larga para todas as amostras, exibindo comportamento simétrico e monomodal. Todas as amostras apresentaram curvas com praticamente a mesma largura, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de aglomerados. Na Tabela II estão apresentados os valores de diâmetros das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas, em conformidade com os índices de distribuição de tamanho de partícula  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ . Os parâmetros  $D_{10}$  e  $D_{90}$  estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que o parâmetro  $D_{50}$  está correlacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula ( $D_m$ ) cujos diâmetros de tamanhos médios de aglomerados (50%) das amostras 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram de 51, 51, 59, 59 e 50 nm, respectivamente. Estes dados indicaram que o aumento da proporção de ácido cítrico:cátions metálicos não alterou significativamente o tamanho médio dos aglomerados, embora as amostras 3:1 e 4:1 apresentaram valor máximo em relação às demais amostras, onde estas foram as amostras que apresentaram a maior percentagem de fase rutilo.

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras de TiO<sub>2</sub> variando a relação molar entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1 a 5:1 estão ilustradas na Fig. 4. A linha de cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a linha de cor cinza representa dessorção (evaporação de líquidos nos poros). Notou-se que o aumento da concentração de ácido cítrico para a síntese de TiO<sub>2</sub> não interferiu no comportamento das curvas de adsorção/dessorção para todas as amostras, onde a forma das curvas de histerese correspondeu ao tipo V, ou seja, isotermas típicas das estruturas mesoporosas. De acordo com a IUPAC [24], os materiais mesoporosos são divididos em quatro classes, nomeadamente chamados de H1, H2, H3 e H4, dependendo da forma das isotermas. Assim, a forma das curvas de histerese na Fig. 4 correspondeu à classe

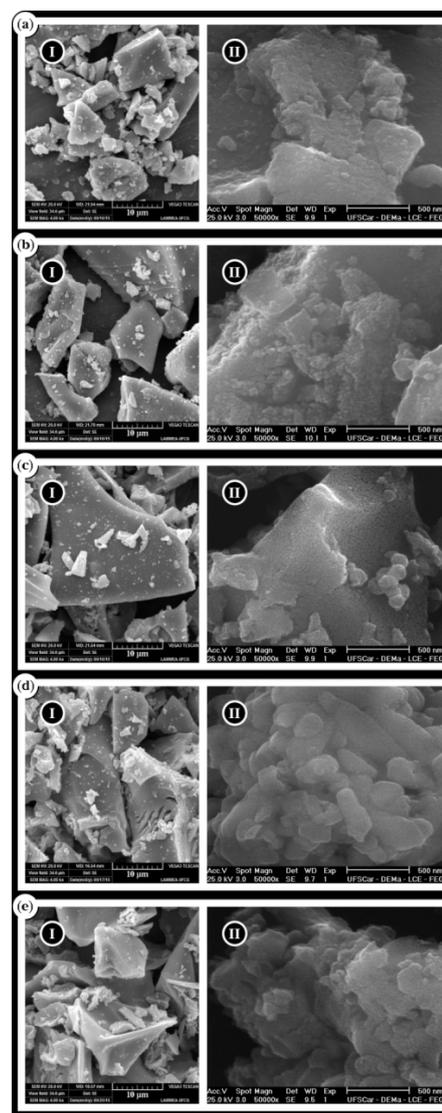


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando as morfologias das partículas para as amostras de TiO<sub>2</sub> preparadas com razão ácido cítrico:cátion metálico de: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

[Figure 5: SEM micrographs showing particle morphologies for TiO<sub>2</sub> samples synthesized with the ratio citric acid:metal cation of: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1, and (e) 5:1.]

H2, que denota materiais com poros cilíndricos abertos e fechados, com estrangulações e morfologia tipo garrafa e, também, corresponde conjuntamente à classe H3, que denota materiais com poros em formato de cunha, cones ou placas paralelas. Comportamento semelhante dessas curvas de isoterma também foram relatados em [19, 25, 26], quando

sintetizaram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini.

Na Tabela III encontram-se os valores de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), tamanho de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ), volume do poro ( $V_p$ ), raio do poro ( $R_p$ ) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito ( $T_c$ ) referente as amostras 1:1 a 5:1. Os dados apresentados mostraram que não houve

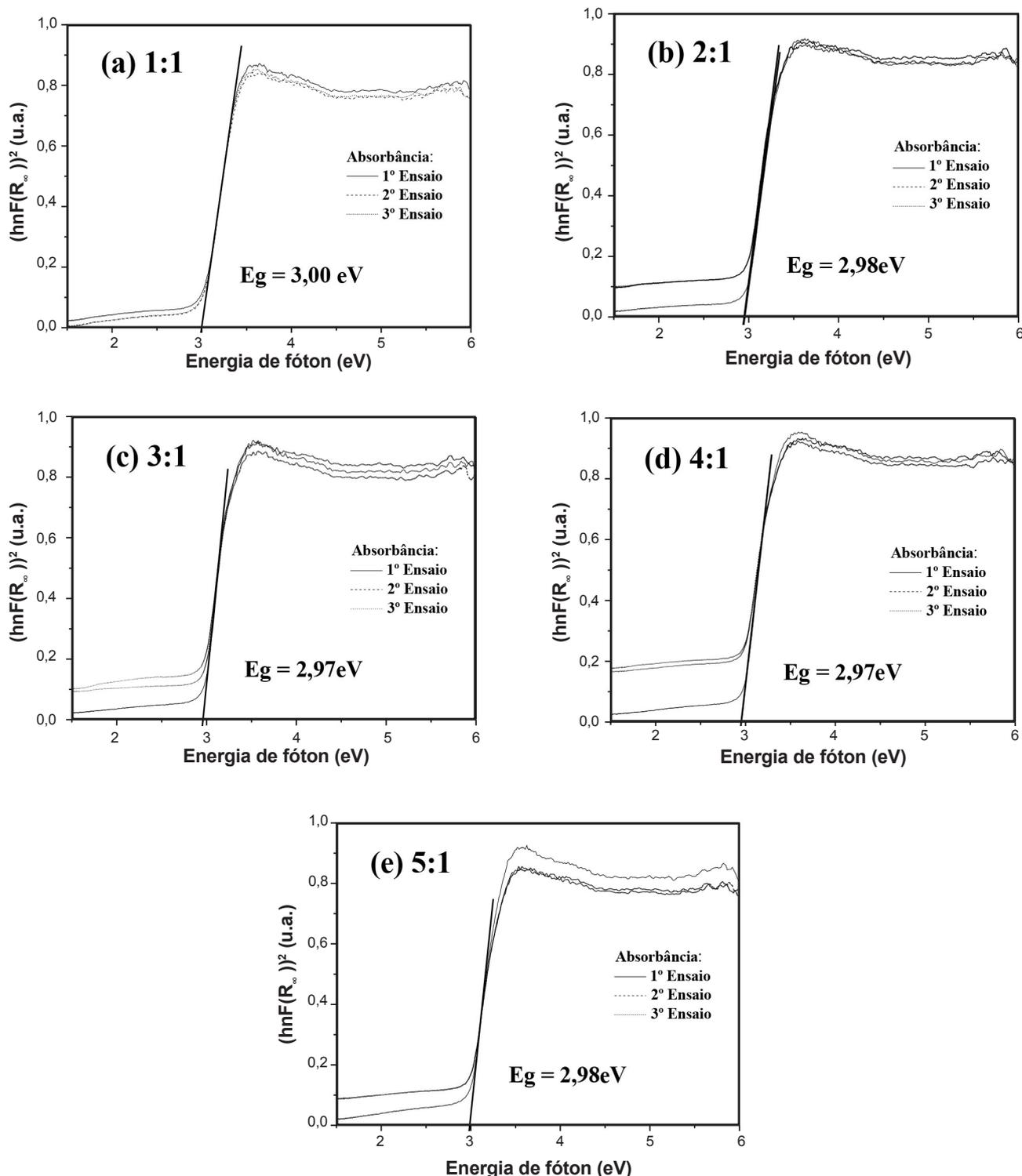


Figura 6: Curvas de Tauc das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com diferentes proporções ácido cítrico:cátion metálico.

[Figure 6: Tauc plot of  $\text{TiO}_2$  samples obtained with different citric acid:metal cation molar ratios.]

correlação entre área de superfície e a variação da proporção de ácido cítrico:cátions metálicos. Comparando os resultados de tamanho de partículas e de área superficial apresentados para as amostras 1:1 a 5:1 sintetizadas pelo método Pechini com os tamanhos de partícula reportados em [19] nas proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, observou-se também um comportamento oscilante com o aumento da concentração do ácido cítrico em relação ao cátion metálico e que esse comportamento foi o mesmo observado neste trabalho. Com relação ao volume e ao raio dos poros das amostras estudadas, pode-se afirmar que apresentaram uma baixa variação desses valores, uma vez que a variação no volume de poros foi de 29,7% e a do raio de poros foi de menos de 1%. Os valores da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito ( $D_{BET}/T_c$ ) foi maior que a unidade para todas as amostras indicando que as amostras foram constituídas por partículas muito pequenas que se encontraram aglomeradas. Isso conduziu a uma baixa área de superfície devido ao contorno interpartícula.

Na Fig. 5 encontram-se as micrografias mostrando as morfologias das amostras estudadas. De maneira geral, verificou-se a formação de aglomerados com estreita distribuição dos tamanhos, na forma de placas irregulares, de aspecto frágil e com pouca presença de poros em todas as amostras. Por meio das imagens da Fig. 5 representadas por II, pode-se confirmar a presença de poros presentes na superfície para todas as amostras e que os aglomerados foram formados por partículas finas ligadas fracamente, e que o tamanho de aglomerados aumentou levemente com a relação entre ácido cítrico:cátions metálicos. Isto corroborou com a análise dos resultados discutidos anteriormente para a área superficial e distribuição de aglomerados, onde foi abordado que o aumento da relação entre ácido cítrico:cátions metálicos não interferiu significativamente na morfologia das amostras de  $TiO_2$ .

Na Fig. 6 encontram-se as curvas de Tauc das diferentes amostras de  $TiO_2$ , onde foi possível determinar a energia da banda proibida. As amostras apresentaram valores próximos para a energia da banda proibida de 3,00, 2,98, 2,97, 2,97 e 2,98 eV, respectivamente, para 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, indicando que o aumento progressivo da concentração de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos no método Pechini não causou variações significativas, onde o valor medido e preciso foi obtido dando um zoom na intersecção da reta com o eixo x, no programa Origin, e o ajuste da reta na curva também ocorreu com o zoom na parte linear da curva de absorção x energia de fóton, que depois foi transformada para a plotagem Tauc, obedecendo se o *gap* foi direto ou indireto. Porém, observou-se que a amostra com maior percentual da fase anatásio (95%) apresentou o maior valor de *band gap*, seguindo de uma pequena redução de 0,67% para a amostra 2:1 com 88% da fase anatásio e depois ficou praticamente constante independente do teor das fases rutilo e anatásio presentes. Comparando esses valores com reportado em [19], verificou-se que o percentual da fase presente anatásio e/ou rutilo interferiu no valor da *band gap*, já que para a fase anatásio o valor de *band gap* foi de 3,21 eV

para a amostra 2:1, enquanto que para as amostras 3:1, 4:1 e 5:1 os valores foram de 3,09, 3,09 e 3,11 eV, respectivamente. Outro parâmetro que pode influenciar o valor de *band gap* é a temperatura de síntese, pois esta causa transformação de fase anatásio para rutilo mesmo para concentração de ácido cítrico:cátions metálicos constante. Esse comportamento foi reportado em [27], quando foi sintetizado  $TiO_2$  pelo método Pechini na proporção entre ácido cítrico e cátion metálico de 3:1, variando apenas a temperatura de calcinação com valores de 400 e 900 °C; foi reportado redução no valor da banda proibida de 3,09 para 2,92 eV, ou seja, o aumento da

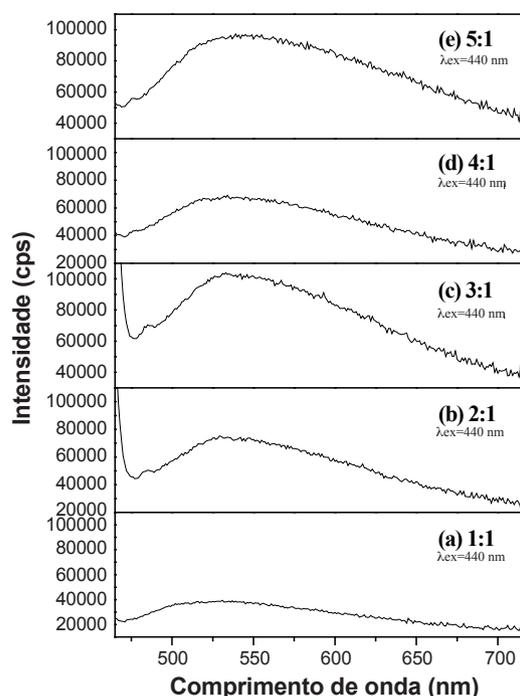


Figura 7: Espectros de fotoluminescência (emissão) das amostras de  $TiO_2$  preparadas com diferentes razões molares de ácido cítrico:cátion metálico excitadas com radiação de 440 nm.

[Figure 7: Photoluminescence emission spectra of  $TiO_2$  samples obtained with different citric acid:metal cation ratios excited with 440 nm radiation.]

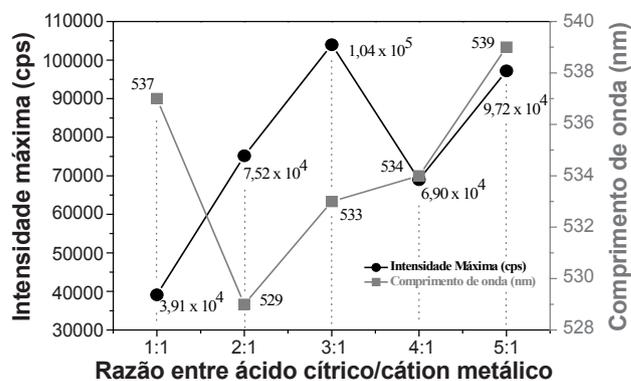


Figura 8: Comprimento de onda referente à máxima intensidade do pico de emissão das amostras de  $TiO_2$ .

[Figure 8: Wavelength for the maximum emission intensity of  $TiO_2$  samples.]

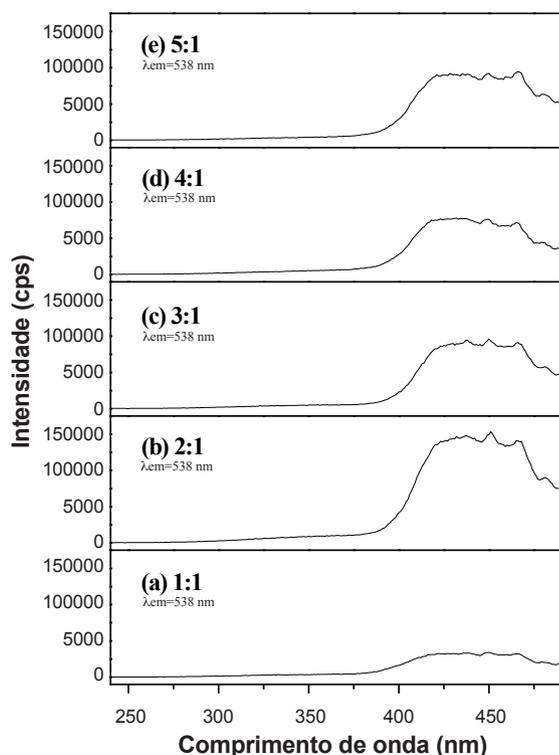


Figura 9: Espectros de fotoluminescência (excitação) das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas em função da razão entre ácido cítrico:cátion metálico.

[Figure 9: Photoluminescence excitation spectra of  $\text{TiO}_2$  samples obtained as a function of citric acid:metal cation ratio.]

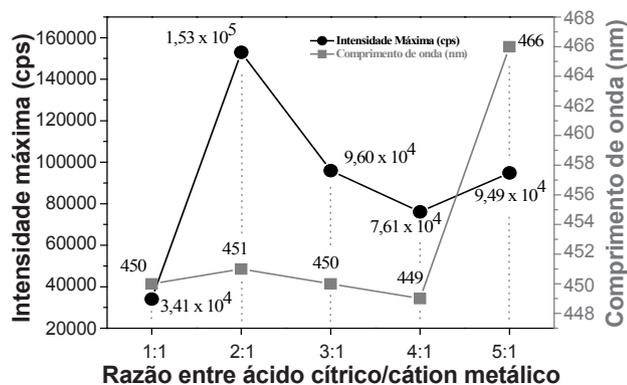


Figura 10: Comprimento de onda referente à máxima intensidade das amostras de  $\text{TiO}_2$  a partir de seus espectros de excitação.

[Figure 10: Wavelength regarding the maximum intensity of  $\text{TiO}_2$  samples from their excitation spectra.]

concentração de fase rutilo em detrimento à fase anatásio aumentou a energia da banda proibida.

Os espectros de emissão do  $\text{TiO}_2$  obtidos mediante a excitação a 440 nm estão ilustrados na Fig. 7. De forma geral, as amostras de alta pureza apresentam-se na forma de uma banda larga [28] e o grau de desordem na estrutura do material está associado com a banda no espectro de fotoluminescência [29]. Nos espectros de fotoluminescência, as bandas de emissão de máxima intensidade encontraram-se a 537, 529, 533, 534 e 539 nm para crescente quantidade de ácido cítrico.

Entre as bandas do espectro de fotoluminescência destaca-se a banda cuja maior intensidade deu-se na concentração de 3:1, em 533 nm. Na Fig. 8 encontra-se o comprimento de onda referente à máxima intensidade do  $\text{TiO}_2$  nos seus espectros de emissão com o aumento da concentração de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos. Observou-se que independente da concentração de ácido cítrico e cátions metálicos avaliada para se obter o  $\text{TiO}_2$ , o comprimento de onda deu-se entre 529 e 539 nm e a intensidade máxima nessa faixa de comprimento de onda não seguiu um aumento gradativo. Porém, a intensidade máxima apresentou uma pequena variação, sobretudo nas concentrações 1:1; 2:1; 4:1 e 5:1.

O espectro de excitação do dióxido de titânio foi obtido mantendo a emissão em torno de 538 nm. Por meio da Fig. 9, observa-se a presença de bandas fracas de intensidade máxima em 450, 451, 450, 449 e 466 nm, sendo que a banda de maior intensidade se deu em 451 nm, na concentração 2:1. As bandas de menores intensidades observadas no espectro de excitação devem-se à presença de defeitos abaixo da banda de condução, visto que a ocorrência de defeitos de semicondutores surge em níveis de profundidade dentro da *band gap*. Basicamente o  $\text{TiO}_2$  apresenta quatro tipos de defeitos: intersticial, vacância de titânio, intersticial de oxigênio e vacância de oxigênio. Todos esses defeitos possuem energia muito baixa e são responsáveis pelas pequenas bandas observadas no espectro de excitação. Por meio da Fig. 10 apresenta-se o comprimento de onda referente à máxima intensidade do  $\text{TiO}_2$  nos seus espectros de excitação com o aumento da concentração do ácido cítrico em relação aos cátions metálicos. Na Fig. 10 pode-se observar que para as condições avaliadas os comprimentos de onda ficaram entre 449 e 466 nm e a intensidade máxima nessa faixa de comprimento de onda não seguiu um aumento gradativo conforme o aumento da concentração. A intensidade máxima apresentou uma pequena variação, sobretudo nas concentrações 3:1, 4:1 e 5:1. Avaliando as intensidades máximas dos espectros com o aumento da concentração de ácido cítrico em relação aos valores percentuais de fases anatásio e rutilo, pode-se dizer que quanto mais próximo dos valores de 88% de anatásio e 12% de rutilo mais elevada foi a intensidade na banda do espectro.

## CONCLUSÕES

O  $\text{TiO}_2$  foi sintetizado com sucesso pelo método do precursor polimérico e a alteração na proporção entre ácido cítrico:cátions metálicos alterou a quantidade das fases anatásio e rutilo, sendo observada redução da fase anatásio em detrimento do aumento da fase rutilo até a proporção de 3:1. Morfológicamente todas as amostras apresentaram-se semelhantes, bem como o comportamento das isotermas de adsorção de nitrogênio. Estas últimas foram típicas das estruturas mesoporosas, pois o material se apresentou como aglomerados não uniformes e constituído de nanopartículas. O aumento da relação entre o ácido cítrico e o cátion

metálico não causou alterações significativas no estado de aglomeração. Os valores de energia da banda proibida obtidos para todos os materiais foram próximos mostrando uma pequena variação com a mudança da proporção de ácido cítrico:cátions metálicos, como consequência da alteração na proporção das fases anatásio e rutilo. Com relação à fotoluminescência das amostras de dióxido de titânio verificou-se que de todas as amostras a intensidade máxima em seus espectros de fotoluminescência ocorreu no comprimento de onda de 533 nm para a amostra 3:1 e a intensidade máxima em seus espectros de excitação ocorreu na amostra 2:1 em comprimento de onda de 451 nm demonstrando que as amostras com maior percentual de fase rutilo apresentaram resposta óptica mais promissora.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. Yue, Y. Pan, Z. Xie, X. Yang, L. Hu, L. Hong, Y. Tong, Q. Cheng, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** (2015) 257.
- [2] A. Araghi, M. J. Hadianfard, *Ceram. Int.* **41**, 10 (2015) 12668.
- [3] H. Wang, G. Yi, M. Tan, X. Zu, H. Luo, X. Jiang, *Mater. Lett.* **148** (2015) 5.
- [4] H. Li, X. Shen, Y. Liu, L. Wang, L. Juying, J. Zhang, J. Alloys Compd. **646** (2015) 380.
- [5] M.R. Esfahani, J.L. Tyler, H.A. Stretz, M.J.M. Wells, *Desalin.* **372** (2015) 47.
- [6] L. Agartan, D. Kapusuz, J. Park, A. Ozturk, *Ceram. Int.* **41**, 10 (2015) 12788.
- [7] Z. Tan, K. Sato, S. Ohara, *Adv. Powder Technol.* **26**, 1 (2015) 296.
- [8] J. Du, X. Gu, H. Guo, J. Liu, Q. Wu, J. Zou, *J. Cryst. Growth* **427** (2015) 54.
- [9] M. Dawson, G.B. Soares, C. Ribeiro, *J. Solid State Chem.* **215** (2014) 211.
- [10] Y. Zhao, G. Sun, R. Wu, *Electrochim. Acta* **96** (2013) 291.
- [11] S.B. Galvão, A.C. Lima, S.N. Medeiros, J.M. Soares, C.A. Paskocimas, *Mater. Lett.* **115** (2014) 38.
- [12] T. Zaki, K.I. Kabel, H. Hassan, *Ceram. Int.* **38**, 6 (2012) 4861.
- [13] S. Larumbe, M. Monge, C. Gómez-Polo, *Appl. Surf. Sci.* **327** (2015) 490.
- [14] M. Bestetti, D. Sacco, M.F. Brunella, S. Franz, R. Amadelli, L. Samiolo, *Mater. Chem. Phys.* **124**, 2-3 (2010) 1225.
- [15] C. Salameh, J.-P. Nogier, F. Launay, M. Boutros, *Catal. Today* **257** (2015) 35.
- [16] M.P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697 (1967).
- [17] J.S. Reed, *Principles of ceramic processing*, John Wiley Sons, New York (1938).
- [18] G.M. Zuo, Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, T. Miao, *J. Hazard. Mater.* **128** (2006) 158.
- [19] P.C. Ribeiro, A.C.F.M. Costa, J.M. Sasaki, R.H.G.A. Kiminami, H.L. Lira, *Mater. Res.* **16**, 2 (2013) 468.
- [20] L. Perazolli, L. Nuñez, M.R.A. Silva, G.F. Pegler, A.G.C. Costalonga, R. Gimenes, M.M. Kondo, M.A.Z. Bertochi, *Mater. Sci. Appl.* **2** (2011) 564.
- [21] D.G. Stroppa, T.R. Giraldo, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, *Quím. Nova* **31** (2008) 1706.
- [22] G. Liang, J. Xu, W. Xu, X. Shen, H. Zhang, M. Yao, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **12**, 8 (2010) 1758.
- [23] A. Wong, W.A. Daoud, H. Liang, Y.S. Szeto, *Mater. Lett.* **117** (2014) 82.
- [24] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57**, 4 (1985) 603.
- [25] K.P.S. Parmar, E. Ramasamy, J.W. Lee, J.S. Lee, *Scr. Mater.* **62** (2010) 223.
- [26] A.C.F.M. Costa, M.A. Vilar, H.L. Lira, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, *Cerâmica* **52**, 324 (2006) 255.
- [27] J.V.M. Zoccal, F.O. Arouca, J.A.S. Gonçalves, *Mater. Sci. Forum* **660-661** (2010) 385.
- [28] R.B. Sousa, V.A. Nascimento, J.M.E. Matos, C.L. Lima, C.M. Santos, M.R.M.C. Santos, *Cerâmica* **61**, 358 (2015) 224-235.
- [29] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, L.F. Lima, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, *Cryst. Growth Des.* **9**, 2 (2009) 1002.
- (Rec. 22/05/2016, Rev. 09/08/2016, 27/10/2016, 19/12/2016, Ac. 19/12/2016)