

TiO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA

P. C. Ribeiro, e-mail^{1a}: pollyanacae@yahoo.com.br
E. P. Almeida, e-mail^{1b}: sther_almeida@yahoo.com.br
M. M. Tavares, e-mail^{1c}: matheus_demedeiros@hotmail.com
J. M. Sasaki, e-mail^{2a}: sazaki@fisica.ufc.br
R. H. G. A. Kiminami, e-mail^{3a}: ruth@power.ufscar.br
A. C. F. M. da Costa, e-mail^{1d}: anacristina@dema.ufcg.edu.br
H. L. Lira, e-mail^{1e}: helio@dema.ufcg.edu.br

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

²Departamento de Física– UFC, Campos do Pici, 60455-760, Fortaleza – CE, Brasil.

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos - SP, Brasil.

Resumo. O dióxido de titânio (TiO₂) é anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas distintas anatásio, rutilo e brucita. É um óxido semicondutor, não tóxico, de baixo custo, insolúvel em água, fotoestável e pode ser ativado pela luz solar. No intuito de aperfeiçoar e compreender melhor as características do TiO₂, métodos químicos como o método Pechini tem sido investigado nos últimos anos, permitindo sínteses com controle mais preciso de estequiometria, controle das partículas e da sua morfologia. O método Pechini é um método de polimerização de orgânicos “in situ”, que nada mais é que um processo combinado de formação de complexo-metal (organo-metálico) e polimerização de orgânicos. A idéia básica do método é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos cercando o complexo-metal, que é estável, com o crescimento de redes poliméricas. A imobilização do complexo metal em tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir a segregação do metal particular, desta maneira assegurando a homogeneidade composicional. Sendo assim, o trabalho propõe a caracterização estrutural e morfológica de amostras de TiO₂ sintetizada pelo método Pechini na proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 5:1. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, distribuição granulométrica, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostram que para ambas as proporções avaliadas houve a formação da fase majoritária anatásio. Na proporção 5:1 foi observado a 18,5 % da fase secundária rutilo. A área superficial e o tamanho de cristalito foi 52 e 37 m²/g, 15 e 29 nm para as amostras 2:1 e 5:1, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram morfologia de aglomerados não uniformes, de formato irregular e constituída de nanopartículas. Os resultados evidenciam que o método Pechini é promissor para a obtenção de pós de TiO₂ nanométricos, e que a concentração de ácido cítrico/cátions metálicos influencia na característica estrutural e morfológica do TiO₂.

Palavras-chave: **TiO₂, nanopartículas, cátions metálicos, ácido cítrico, método Pechini, caracterização**

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um óxido semicondutor amplamente estudado com várias aplicações nas áreas elétricas, ópticas e eletroquímicas. O mesmo não apresenta toxicidade, tem baixo custo, apresenta comprimento de onda de absorção em 365 nm, é fotoestável, tem boas propriedades dielétricas que permite ser usado em aplicações especiais como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (Santos et al., 2002), sensor de gases protetores de corrosão e camadas ópticas (Sankapal et al., 2005), células solares (O’regan e Gratzel, 1991), purificação de meio ambiente (Ikezawa, 2001), em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas (Gopal e Moberly, 1997) na decomposição do gás carbônico e, devido a sua atividade catalítica é usado na geração de gás hidrogênio (Fox e Dulay, 1993).

Outra característica importante e que tem atraído grande interesse de diferentes grupos de pesquisa no mundo é o uso do TiO₂ / UV-ViS na oxidação catalítica em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes, pois o

TiO₂ favorece através da oxidação direta e indireta, mecanismos da mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente (Chatterjee e Mahata, 2001).

O dióxido de titânio pode ser encontrado comercialmente nas formas rutilo ou anatásio. Ambos têm estrutura tetragonal, mas contêm densidades de empacotamentos de átomos diferentes, sendo 3,89 para o anatásio e 4,25 para o rutilo. Em temperaturas acima do zero absoluto, a fase rutilo é termodinamicamente favorecida; entretanto, a fase metaestável anatásio é a mais encontrada. A transformação de fase irreversível de anatásio-rutilo inicia-se em torno dos 400°C, partindo de um alcóxido como precursor (Castanêda et al., 2002). De acordo com a literatura, a transformação anatásio-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impureza ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (Dabler et al., 1998).

O TiO₂ tem sido produzido em escala laboratorial por vários métodos de síntese química tais como: método sol-gel (Saini et al., 2007; Zhao et al., 2009), reação de combustão (Almeida, 2008), evaporação por plasma (Guzenda et al., 2009), técnicas hidrotérmicas (Law et al., 2009), precipitação homogênea (Hewer, 2006), método de ignição (Thongsuwan et al., 2008) e técnicas spray pirólise (Tian et al., 2009). Entre os métodos de síntese químicos existentes o método Pechini tem se destacado por permitir a obtenção de pós de vários sistemas cerâmicos cristalinos, monofásicos e nanométricos. O método Pechini (Pechini, 1967), também chamado método dos precursores poliméricos, envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos possuem para formação de quelatos com a maioria dos cátions. Quando um álcool polihídrico é adicionado aos quelatos, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada. A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como o ácido cítrico, ou o láctico, ou ainda o tartárico) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como o titânio, zircônio, cromo, chumbo, etc. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc. O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil.

Sendo assim, surgiu o interesse em se investigar a influencia da proporção entre o ácido cítrico e cátions exerce nas características estruturais e morfológicas dos pós de TiO₂ preparados pelo método Pechini.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DOS PÓS

Os materiais utilizados para a preparação do TiO₂ foram isopropóxido de titânio IV Ti[OCH(CH₃)₂]₄ 97% PA (Aldrich), ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇·H₂O) 99,5% PA (Nuclear) e etilenoglicol (C₂H₆O₂); 99,5% PA (Vetec).

Para preparação das amostras do pós de TiO₂ pelo método Pechini, inicialmente foi obtido o citrato de titânio por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio. Foram estudados as composições de acordo com a relação molar [ácido cítrico]/[cátion metálico] de 2:1 e 5:1. Posteriormente, o sistema foi aquecido e misturado sob agitação constante a aproximadamente 80°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 1967. Após a polimerização a 120°C formou-se uma resina límpida e bastante viscosa, a qual foi pirolisada a 400°C por 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, ocorrendo a 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 (74µm). O material foi calcinado a 500°C por 1 hora para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico, com velocidade de 10°C/min obtendo-se, assim, pós de TiO₂ que posteriormente foram caracterizados estruturalmente e morfológicamente.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A determinação das fases presentes dos pós de TiO₂ foi caracterizada por difratometria de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-Kα de λ = 1,5418°, com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. As leituras feitas varreram a faixa entre 15° e 85° com fendas 1:1:0,3, passo 0,02. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. 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 (Rietveld, 1967) usando o programa DBWS-9807 (Young, 2000), sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra do pós de TiO₂ e o tamanho de cristalito médio para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer (Klung e Alexander, 1962). Para distribuição do tamanho de aglomerados, as amostras dos pós foram desaglomeradas em malha ABNT nº 325 (abertura de 45 µm), dispersas em

água destilada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foram analisadas em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD.

A determinação da área superficial das amostras dos pós foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizou-se o equipamento modelo NOVA 3200. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre as amostras dos pós foi possível obter as características de suas texturas. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Eq. (1) (Reed, 1938):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (1)$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3). A densidade teórica utilizada foi $3,9 g/cm^3$ obtida pela ficha cristalográfica para a fase anatásio (88-1172) e $4,32 g/cm^3$ obtida da ficha (84-1286) para a fase rutilo. Em caso de mistura de fases utilizou-se a média da densidade das fases.

A análise morfológica foi feita a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre os porta-amostras, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de ouro, que atuou como meio condutor para realização da análise, a partir da técnica foi possível conhecer a morfologia dos aglomerados de partículas das amostras dos pós de TiO_2 obtido pelo método Pechini.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No gráfico da Fig. (1) é mostrado o ajuste da intensidade (linha verde) 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 (pontos pretos) das amostras dos pós de TiO_2 obtidos pelas razões entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1.

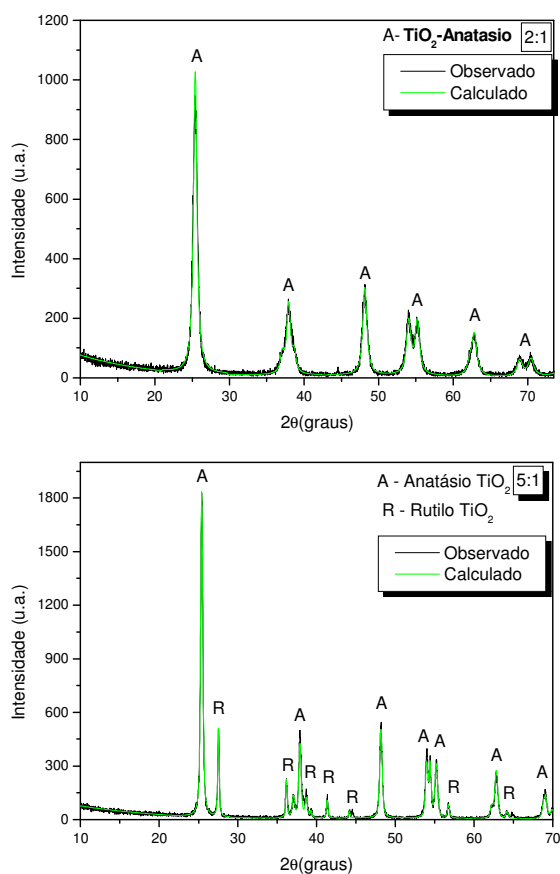


Figura 1. Refinamento das amostras dos pós de TiO_2 obtidos método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1.

De acordo com os difratogramas de raios X (Fig. 1), pode-se observar que para amostra 2:1 ocorreu à formação da fase majoritária anatásio (ficha 21-1272). Enquanto que para a composição 5:1 houve a formação da fase secundária rutilo (ficha 65-0192). 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 °C) (Castañeda et al., 2002). A fase majoritária do anatásio é coerente com a temperatura de calcinação utilizada que foi de 500°C. Verificou-se também que as linhas do espectro de difração observados foram largos, o que é um bom indicativo da característica nanométrica dos cristais ou cristalitos da amostra de TiO₂.

A Tabela (1) apresenta as quantidades das fases e o tamanho médio de cristalito (Dm) calculado a partir da média de todos os planos h k l para as fases presentes para as amostras do pó de TiO₂ com relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Tabela 1. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito para as amostras dos pós de TiO₂ com relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Amostras	2:1	5:1	
Fases	anatásio	anatásio	rutilo
Quantidade de fases (%)	100	81,7	18,3
Dm (nm)	14	77	29

De um modo geral, observou-se a partir da Tabela (1) que as amostras possuem características nanométricas. Observou-se também que o aumento da relação ácido cítrico/cátions metálicos da amostra 5:1 levou a um crescimento dos cristalitos devido ao aumento da distância entre os cátions metálicos na rede polimérica. Ramalho (2005) observou-se que ocorreu um aumento no tamanho do cristalito das amostras de ZnO obtido pelo método Pechini quando aumentou a relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 para 6:1. Porém, fica evidente que o surgimento da fase rutilo pode também ter favorecido o crescimento do tamanho dos cristalitos da fase anatásio como pode ser visto na Tabela (1).

A Tabela (2) mostra o valor de área superficial, juntamente como tamanho de partículas, calculado a partir da análise obtida pelo método BET e o tamanho médio de aglomerados D50% (µm).

Tabela 2. Características das amostras dos pós de TiO₂ preparados pelo método Pechini

Amostras	2:1	5:1
Tamanho médio de aglomerados D50% (µm)	2,88	21,39
Área superficial (BET) (m ² /g)	52,14	36,90
Tamanho de partícula (D _{BET})* (nm)	29,50	39,56

*Calculado pela área superficial específica (BET)

A partir da Tabela (2) pode-se observar que as amostras dos pós de TiO₂ com relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico utilizado de 2:1 e 5:1 apresentaram um razoável valor de área superficial de 52,14 e 36,90 m²/g, respectivamente, e conseqüentemente tamanho de partícula de 29,5 e 39,56 nm. Sendo mais um argumento para confirmar a característica nanométrica dos pós de TiO₂.

A Figura (2) apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras dos pós de TiO₂ com relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1.

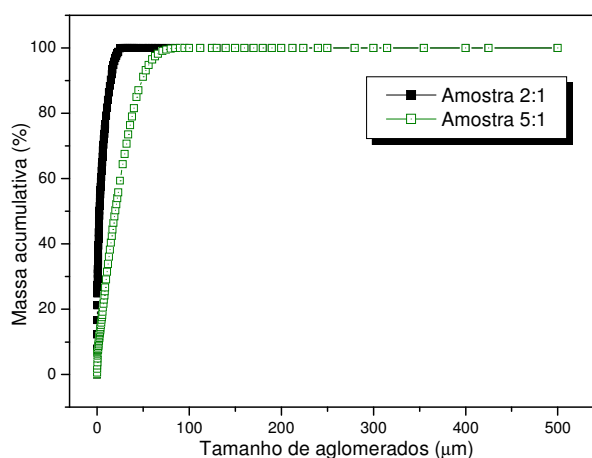


Figura 2. Diâmetro esférico equivalente em função de valores cumulados de pós de TiO₂, obtidos método Pechini usado a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1.

Por meio da Figura (2) observou-se que amostra de TiO_2 obtido pelo método Pechini para a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 apresentou uma estreita distribuição de aglomerados com diâmetro esférico (D_{50}) de 2,88 μm . A amostra 5:1 apresentou uma distribuição um pouco mais larga dos aglomerados, tendo um deslocamento mais acentuado para a direita indicando uma maior heterogeneidade no tamanho dos aglomerados com valor do diâmetro esférico de 21,39 μm . Comparando ambas as amostras, verifica-se que o aumento da quantidade de ácido cítrico e cátion metálico na rede polimérica influenciaram no perfil das curvas e no tamanho dos aglomerados. A amostra 5:1 apresentou um valor de aproximadamente 7 vezes superior ao tamanho dos aglomerados obtido para a amostra 2:1.

A Figura (3) ilustra a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras dos pós de TiO_2 sintetizada pelo método Pechini na proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 5:1.

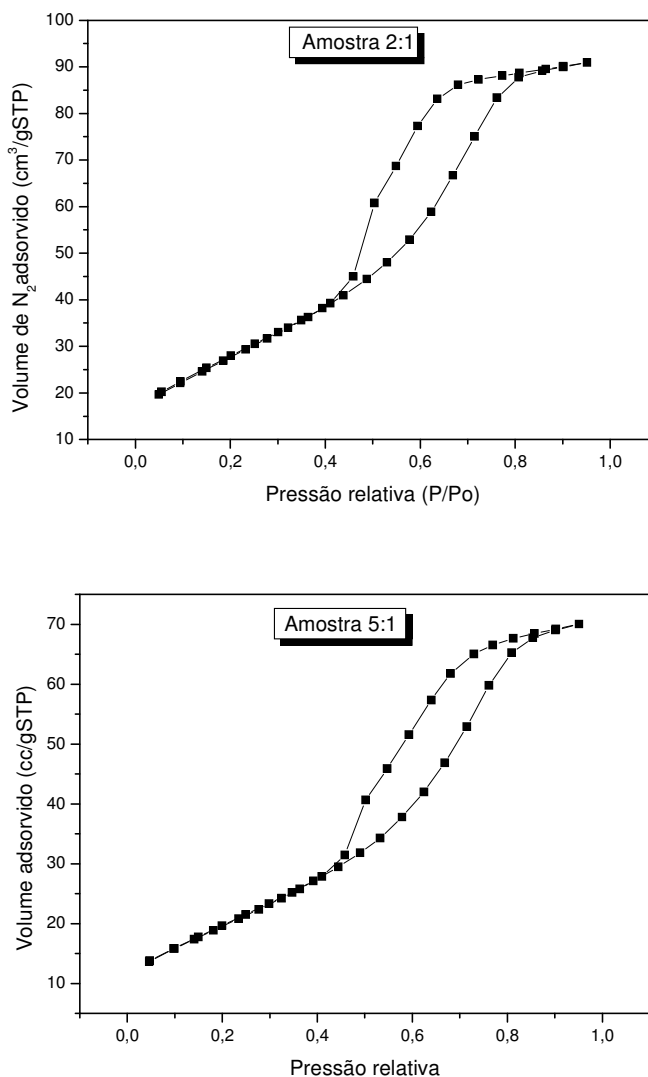


Figura 3. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos pós de TiO_2 obtidos pelo método Pechini.

A curva de adsorção/dessorção (loop de histerese), Fig. (3) mostra que para as amostras dos pós de TiO_2 com relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1 as isothermas apresentam características do tipo IV, típica de mesoporos adsorvidos com forte e fraca afinidade e com diâmetro médio de poros entre 2-5 nm e tipo H₂ que indica ser formado pela composição de poros cilindros e abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” de acordo com a classificação da IUPAC.

A Figura (4) apresenta a caracterização morfológica das amostras dos pós de TiO_2 obtidos pelo método Pechini na proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1 e 5:1.

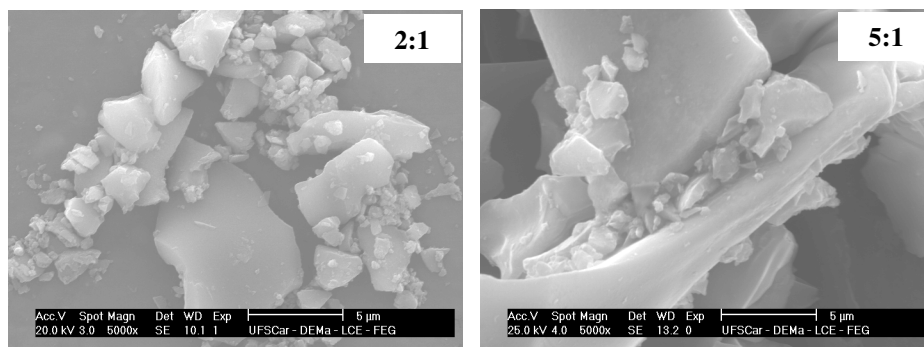


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura para as amostras dos pós de TiO₂ sintetizados pelo método Pechini nas proporções de ácido cítrico e cátion metálico de 2:1 e 5:1.

Por meio das micrografias apresentadas, observou-se que as amostras de TiO₂ obtidas nas proporções entre o cátion metálico e o ácido cítrico de 2:1 e 5:1 apresentaram partículas aglomeradas. Estes aglomerados possuem formatos não uniformes e irregulares, não porosos. Observou-se também que a amostra 2:1 apresentou aglomerados menores, com uma larga distribuição no tamanho, quando comparado com os aglomerados observados na amostra 5:1, a qual apresentou aglomerados na faixa de 0,76 µm a 25µm aproximadamente.

3. CONCLUSÕES

O método Pechini é uma técnica eficiente para produção de amostras de TiO₂ com formação de nanopartículas, com tamanho de cristalito inferior a 100nm. O aumento da proporção entre o ácido cítrico e os cátions metálicos na rede polimérica aumenta a distância entre os cátions metálicos favorecendo o aumento no tamanho de cristalito e tamanho dos aglomerados e a redução da área superficial. Os perfis de isotermas das amostras mostram que são materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2-50 nm). Quanto à morfologia, ambas as amostras apresentaram aglomerados não uniformes, de formato irregular, constituído de nanopartículas.

4. AGRADECIMENTOS

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

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, E. P. 2008, “Desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas a base de titânia obtida por meio de diferentes processos de síntese química”. Qualificação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.
- Castañeda L.; Alons, J. C.; Ortiz, A.; Andrade, E.; Saniger, J. Rañuelos, M. 2002, “Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films”, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 77, pp. 938-944.
- Chattejee, D.; Mahata, A., 2001, “Photoassisted detoxification of organic pollutants on the surface modified TiO₂ semiconductor particulate system”, *Catalysis Communication*, Vol 2, pp. 1 – 3.
- Dabler, A.; Feltz, A.; Ludwing, W., Kaisersberger, E. 1998, “Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis”, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 33, pp 803 – 809.
- Fox, M. A.; Dulay, M. T. 1993, “Heterogeneous photocatalysis”, *Chemistry Resist*, Vol. 93, pp. 341-357.
- Gopal, M.; Moberly, W. L. C. 1997, “Room temperature synthesis of crystalline metal oxides”. *Journal Materials Science*, v. 32, p.p. 6001-6008.
- Guzenda, A. S.; Gazicki, P. M.; Szymanowski, H.; Kowalski, J. Wojciechowski, P.; Halamus, T.; Tracz. A. 2009, “Characterization of thin TiO₂ films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition for optical and photocatalytic applications”, *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 5409–5414.
- Hewer, T. L. R. 2006 “Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo.
- Ikezawa, S.; Homyara, H.; Kubota, T.; Suzuki, R.; Koh, S.; Mutuga, F.; Yoshioka, T.; Nishiwaki, A.; Ninomiya, Y.; Takahashi, M.; Baba, K.; Kida, K.; Hara, T.; Famakinwa, T. 2001, “Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma”. *Thin Solid films* 386 pp.173-176.
- Klung, H.; Alexander, L, 1962, in “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, pp. 491.
- O’regan, B. and Gratzel, M. 1991, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films” *Nature* 335 pp. 737-740.
- Pechini, M. P. 1967, “Metodology 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.

- Ramalho, M. A. F. 2005, “Estudo e obtenção de nanopós de ZnO via síntese química para uso em protetores solares”. Relatório técnico final de iniciação científica, Universidade Federal de Campina Grande.
- Rietveld, H. M., 1967, “Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement”, *Acta Crystallographica*, Vol.. 22, pp. 151.
- Reed, J. S. 1995, “Principles of Ceramics Processing” . 2.ed. New York: Jonh Wiley & Sons. p.127
- Sankapal, B. R.; Lux-Steiner, M. C.; Ennaoui, A.2005, “Synthesis and Characterization of Anatase-TiO₂ Thin Films”, *Applied Surface Science*. Vol.. 239, No. 2, pp. 165.
- Saini, K. K.; Sharma, S.; Chanderkant, D.; Kar, M., Singh, D., Sharma, C. P. 2007, “Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process”. *Journal of Non-Chrystalline Solids* Vol. 353, pp. 2469-2473.
- Santos, J. G.; Melo, E. E; Cunha, J. W. D. and Ogasawara, 2002, “T. Aspectos e características da transição anatásio e rutilo”, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais: Natal: CBECIMAT Disponível em <http://www.cbecimat.com.br/cbecimat2002.asp>.
- Young, R. A.; Larson, A. C.; Paiva-Santos, C. O. 2000 “Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns”, User’s Guide.
- Thongsuwan, W., Kumpika, T, Singjai, P. 2008, “Photocatalytic property of colloidal TiO₂ nanoparticles prepared by sparking process”. *Current Applied Physics* Vol.. 8, pp. 563–568.
- Zhao, Z.; Fan, J.; Liu, S.; Wang, Z. 2009, “Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol-gel for the photo-reduction of CO₂”. *Chemical Engineering Journal*, Vol.. 151, pp. 134–140.



TiO₂ SYNTHESIZED BY PECHINI METHOD: STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

P. C. Ribeiro, e-mail^{1a}: pollyanacae@yahoo.com.br
E. P. Almeida, e-mail^{1b}: sther_almeida@yahoo.com.br
M. M. Tavares e-mail^{1c}: matheus_demedeiros@hotmail.com
J. M. Sasaki, e-mail^{2a}: sazaki@fisica.ufc.br
R. H. G. A. Kiminami, e-mail^{3a}: ruth@power.ufscar.br
A. C. F. M. da Costa, e-mail^{1d}: anacristina@dema.ufcg.edu.br
H. L. Lira, e-mail^{1e}: helio@dema.ufcg.edu.br

¹Department of Materials Engineering, Federal University of Campina Grande- Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brazil

²Department of Physics– UFC, Campos do Pici, 60455-760, Fortaleza – CE, Brazil.

³University Federal of São Carlos, Departameno de Engineering de Materials, São Carlos - SP, Brazil.

Abstract. Titanium dioxide is anfoteric substance, however is more acid than basic. It is polomorphic and can be exist in three different crystallographic types, anatasio, rutille and brucite. TiO₂ is a semiconductor oxide, non toxic, water insoluble, no expensive, photostable and can be activated by solar light. With the aim to improve and understand better the TiO₂ characteristics, chemical methods such as Pechini method has been investigated in the last years, producing powders with more stoichiometry, morphological and size control. The Pechini method is a tecnique of organic polymerization “in situ” that combine the formation of metal-complex (organo-metal) and polymerization of organics. The basic idea is to reduce the individuality of the differents metallic ions that can be made by surround the metal-complex, which is stable, with the polymeric net growing. So, the aim of this work is to characterize (morphological and structural) the TiO₂ sample prepared by Pechini method in the citric acid/metallic cations proportion of 2:1 and 5:1. The samples were characterized by X-ray diffraction, particle size distribution, nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. The results show that for both proportions appear the formation of anatasio as major phase. In the proportion of 5:1 it was observed 18.5% of rutille as secondary phase. The surface area and the particle size was 52 m²/g and 15nm for the proportion of 2:1 and 37 m²/g and 29 nm for the proportion of 5:1. Both samples presented morphology with soft agglomerates, non-uniform, with irregular shape and constituted by nanoparticles. The result put in evidence the Pechini method is a promise technique to prepare TiO₂ nanometric powders and that the proportion of citric acid/metallic cations give influency in the morphological and strucutural characteristics of TiO₂.

Keyword: TiO₂ nanoparticles, metal ion, citric acid, Pechini method, characterization.