

Avaliação gap óptico do TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo

## Evaluation of the optical gap of TiO<sub>2</sub> Obtained by Pechini method: influence of the variation of the anatase-rutile phases

Dagoberto dos Santos Araújo<sup>1</sup>, Verônica Cristina de Souza Diniz<sup>1</sup>, Ramon Alves Torquato<sup>2</sup>, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) – UAEMA/UFCG. Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia – Campus I/UFPB. Jardim Universitário, s/n, Castelo Branco, 58051-900, João Pessoa - PB, Brasil

e-mail: dagobertoufcg@gmail.com, veronicacristhina@hotmail.com, ramont4@yahoo.com.br, ana.cristina@pq.cnpq.br

### RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado TiO<sub>2</sub> pelo método Pechini em diferentes proporções de ácido cítrico/cátions metálicos visando avaliar a influência das fases anatásio e rutilo na estrutura, morfologia e gap óptico de energia. Dessa forma, as amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR, distribuição e tamanho de aglomerados, densidade por picnometria de hélio, TGA e determinação de banda gap a partir da refletância difusa. Os resultados mostram a formação das fases anatásio e rutilo em todas as proporções de ácido cítrico/cátions metálicos avaliadas. Morfologicamente as amostras apresentaram tamanho de aglomerados entre 15,89 a 19,34 µm com densidade em torno de 3,7 g/cm<sup>3</sup>. Com relação às propriedades ópticas avaliadas observou-se que o aumento da proporção da fase rutilo em relação à fase anatásio não alterou significativamente sua banda gap, obtendo-se valores entre 2,97 a 3,00 eV.

**Palavras-Chave:** TiO<sub>2</sub>, método Pechini; gap óptico, anatásio-rutilo.

### ABSTRACT

In this work, TiO<sub>2</sub> was synthesized by the Pechini method in different proportions of citric acid/metal cations to evaluate the influence of the anatase and rutile phases on the structure, morphology and optical energy gap. Thus, the samples were characterized by XRD, FTIR, distribution and size of clusters, density by helium picnometry, TGA and determination of gap band from the diffuse reflectance. The results show the formation of the anatase and rutile phases in all proportions of citric acid/metal cations evaluated. Morphologically the samples had agglomerate size between 15,89 and 19,34 µm with density around 3.7 g/cm<sup>3</sup>. Regarding the optical properties evaluated, it was observed that the increase in the ratio of the rutile phase to the anatase phase did not significantly alter its band gap, obtaining values between 2,97 and 3,00 eV.

**Key Words:** nanoparticles, TiO<sub>2</sub>, Pechini method, band gap.

### 1. INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem sido investigado extensivamente como um material semicondutor de banda larga proibida com uma vasta gama de aplicações, por conta de sua característica intrínseca semicondutora, da sua estabilidade a longo prazo e não toxicidade [1]. Das fases cristalinas que o dióxido de titânio possui, as três mais estudadas são anatásio, rutilo e bruquita. O TiO<sub>2</sub> monofásico independentemente do tipo de fase formada tem uma energia de espaçamento de banda gap larga de 3,2 eV [2]. No entanto, a literatura reporta pequenas diferenças entre os valores de banda gap para as fases do TiO<sub>2</sub>. Segundo Bailey *et al.* [3], o TiO<sub>2</sub> na

fase rutilo possui um valor de banda gap em torno de 3,02 eV [3]. Para a fase anatásio esse valor está em torno de 3,23 eV [3] e para a fase bruquita em torno de 2,96 eV [4].

Devido a estas pequenas variações nos valores de banda gap e possivelmente em outras características se torna essencial investigar a influência dessas fases e da sua quantidade nas propriedades do  $\text{TiO}_2$  voltada à aplicações ópticas, fotocatalíticas ou biomédicas, por exemplo. No entanto, a presença dessas fases ou a mudança de transição dessas fases depende diretamente do tipo de método de síntese utilizado, e das condições de processamento como taxa de aquecimento, temperatura, atmosfera, por exemplo. Assim, existem vários métodos de laboratório que podem ser utilizados para a preparação do  $\text{TiO}_2$ , tais como sol-gel [5], método de auto-combustão [6], anodização eletroquímica [7] e Pechini [8].

Entre estes procedimentos experimentais, o método Pechini também conhecido como método dos precursores poliméricos, baseia-se na quelação de cátion metálico de um ácido carboxílico (tal como ácido cítrico), onde a polimerização adicional é promovida pela adição etileno glicol e uma consequente poliesterificação [9]. Esse método oferece várias vantagens, incluindo citrato muito estável/complexos de metais, baixo custo, composições homogêneas, alto valor de pureza, insensibilidade a umidade durante o procedimento experimental e baixas temperaturas de tratamento térmico [10,11].

Portanto, ainda é um desafio a preparação de  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini em diversas proporções de ácido cítrico/cátions metálicos para avaliar o quanto a proporção e a percentagens de fases presente no  $\text{TiO}_2$  pode influenciar no comportamento óptico, como a banda gap. A partir dessa lacuna, neste trabalho foi avaliado a influência da proporção das fases anatásio e rutilo do  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método Pechini variando a concentração entre ácido cítrico/cátions metálicos de 1:1; 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. no comportamento óptico de banda gap de energia.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram sintetizadas usando ácido cítrico, isopropóxido de titânio e etilenoglicol utilizando o método Pechini (1967). A proporção de etilenoglicol em relação à massa do ácido cítrico foi 40/60%. 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 por reação entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio. O ácido cítrico foi dissolvido em 400 mL de água destilada num becker com capacidade 600 mL, sob agitação constante usando uma barra magnética de 5 cm a temperatura de 35 °C até se obter um sistema homogêneo. Posteriormente aumentou a temperatura da placa para 365°C para a temperatura da solução alcançar 70°C e em seguida adicionou-se o etilenoglicol aos poucos. Seguidamente, a temperatura da placa foi levada ao máximo, para a temperatura da mistura dos reagentes atingir 100°C formando, assim, uma resina, a qual foi calcinada a 400°C/1h, com razão de aquecimento de 10°C/min. Para esse procedimento utilizou-se um agitador magnético com aquecimento modelo IKA C-MAG HS 7.

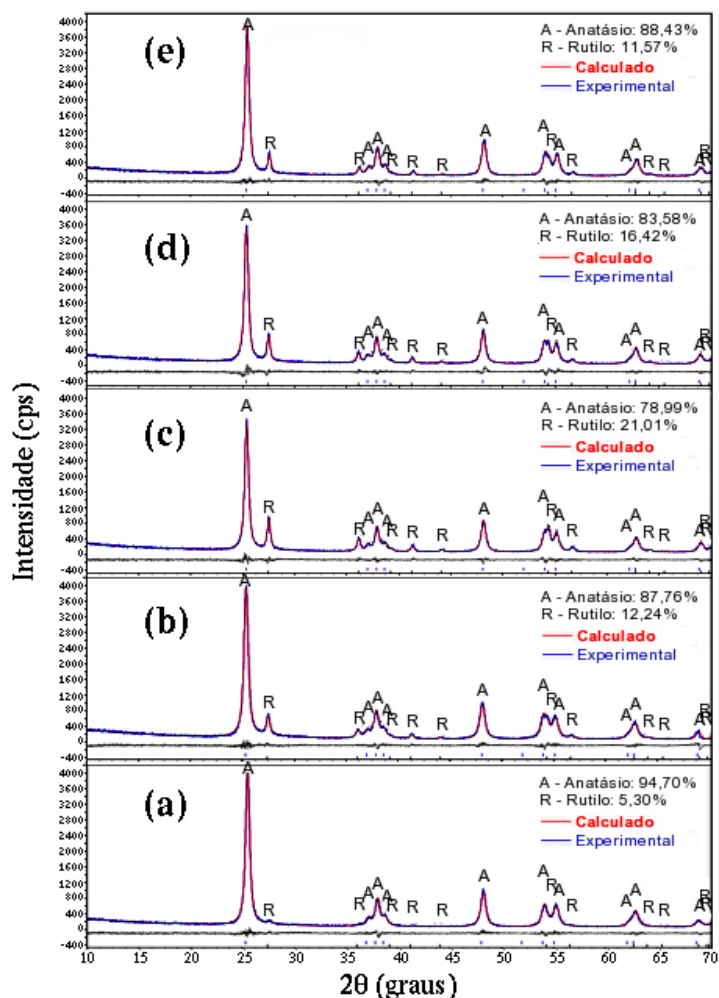
A resina foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT n°325 (abertura de 45µm), e depositada em uma placa de alumina de 120 x 120 x 24 mm para ser submetida a calcinação a 500 °C/1h, com razão de aquecimento 10 °C/min em mufla modelo EDG 3P-S. As amostras foram então caracterizadas quanto a estrutura, morfologia e medição do valor do gap óptico.

As fases presentes, cristalinidade, e tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raio X BRUKER (modelo D2 PHASER). Para se comprovar o efeito da obtenção e quantificação das fases anatásio e rutilo, realizou-se refinamento por Rietveld utilizando programa Diffract TOPAS studo. Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo VERTEX 70 FT-IR da BRUKER, varredura de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. O tamanho e distribuição de aglomerados foi realizada em um granulômetro da MALVERN, modelo MASTERSIZER 2000. A análise da densidade das amostras foi realizada por picnometria de gás hélio em um aparelho Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, Quantachrome Corporation. As perdas de massa das amostras foram obtidas em uma termobalança modelo SHIMADZU TGA-60 em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e razão de aquecimento 10 °C. $\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até 1000°C. Para determinação do gap óptico foi utilizado um espectrofotômetro espectrômetro UV-VIS modelo UV-2550 da marca Shimadzu. Foi obtido um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda característico da amostra com o uso do método gráfico de Tauc [12].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 ilustra os dados de difração de raios X e o refinamento de Rietveld obtido pelo programa Diffract TOPAS para todas amostras. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram a fase majoritária do anatásio, identificado mediante ficha cristalográfica ICDD 21-1272, e traços da fase rutilo identificada pela ficha cristalográfica ICDD 21-1276.

Os pontos experimentais (pontos azuis) foram ajustados a intensidade (linha vermelha) com a ficha cristalográfica ICDD 21-1272 para fase anatásio e ICDD 21-1276 para fase rutilo.



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

Segundo a literatura não existe uma temperatura fixa para a transformação da fase anatásio em rutilo e sim, uma faixa de transformação que vai desde 350 a 1175°C. Além disso, a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento [13].

Na Tabela 1 estão expressos os dados de tamanho de cristalito, referente ao pico principal ( $d_{101}$ ), cristalinidade, parâmetros de rede, GOF (*Goodness of fit*) e quantificação das fases das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas nas proporções de ácido cítrico/cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Pode-se observar um efeito não linear, uma vez que à medida que a proporção ácido cítrico/cátion metálico foi aumentando a partir de 1:1, a quantidade de anatásio diminuiu em relação ao crescimento da fase rutilo até a razão 3:1. A partir de então, a proporção da fase anatásio volta a aumentar. A composição que proporcionou a maior percentagem de fase anatásio de 94,7% foi a amostra de razão molar 1:1. Os resultados apresentados pelas amostras 3:1, 4:1 e 5:1 são semelhantes aos valores reportados por Ribeiro *et al.* [14] com relação a presença de duas fases, anatásio e rutilo. Porém na amostra de razão molar 2:1 reportada por Ribeiro *et al.* [14] houve somente a presença da fase anatásio, o que é distinto dos resultados apresentados na amostra 2:1 deste trabalho, a qual resultou na presença mista das fases anatásio e rutilo. Essa diferença pode ser explicada em função de pequenas

variações nas condições de síntese utilizada, tais como taxa de aquecimento, distribuição de calor em dado formato da placa para calcinação e por exemplo, tempo de dissolução dos reagentes.

Os valores de GOF (*Goodness of fit*), indica um critério estatístico que está relacionado com a boa qualidade do ajuste durante o refinamento, segundo a literatura se o valor GOF estiver próximo de 1 significa que o fator de qualidade está satisfatório, logo para todas as composições de titânia refinadas em estudo foram satisfatórios.

Embora o aumento da rede polimérica não influencie significativamente na temperatura de calcinação, há uma certa influência na formação de nova fases, embora alterando alguns parâmetros durante a metodologia como a temperatura pode-se obter resultados diferentes como por exemplo podemos citar Neris [15] que sintetizou  $\text{TiO}_2$  na razão molar 3:1 pelo método Pechini em diferentes temperaturas variando de 500 °C a 1000 °C de calcinação e obteve somente fase anatásio em 500 °C, um misto de anatásio com rutilo em temperatura de 600 °C a 900 °C, onde a medida que se elevou a temperatura de calcinação de 600 °C a 900 °C, a fase rutilo aumentou e anatásio diminuiu, e na temperatura de 1000°C comprovou-se a presença apenas da fase rutilo. Ribeiro *et al.* [14] sintetizou nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nas proporções entre ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 pelo método Pechini para uso como fotocatalisador sob os mesmo parâmetros de calcinação utilizados neste trabalho e obteve  $\text{TiO}_2$  monofásico de fase anatásio puro em proporção 2:1, e obteve variações de fases mistas de anatásio com rutilo em razões molares de 3:1, 4:1 e 5:1. Perazzoli *et al.* [16] prepararam filmes de dióxido de titânio pelo método Pechini com os reagentes isopropóxido de titânio, ácido cítrico e etileno glicol na proporção molar de 1:4:16 e identificou somente a presença da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  pelo pico (101) em  $2\theta = 25.4^\circ$ . Stroppa *et al.* [17] obtiveram filmes finos de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos na proporção molar entre ácido cítrico:titânio (AC:Ti), sendo utilizadas as razões molares 2:1 e 3:1 sob os parâmetros de calcinação de 450°C por 2h com taxa de aquecimento de 3 °C/min, onde foram obtidos filmes de  $\text{TiO}_2$  cristalino com fase única anatásio.

**Tabela 1:** Fases, tamanho de cristalito da fase principal, cristalinidade e parâmetro de rede das amostras de  $\text{TiO}_2$ .

Amostras	Fases	Tamanho do Cristalito da fase principal (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetro de rede (Å)	GOF
1:1	Anatásio: 94,70%	22,7	82,6	a = 3,78, c = 9,50	1,16
	Rutilo: 5,30%			a = 3,78, c = 9,50	
2:1	Anatásio: 87,76%	21,3	82,0	a = 3,78, c = 9,50	1,32
	Rutilo: 12,24%			a = 3,78, c = 9,50	
3:1	Anatásio: 78,99%	22,7	82,6	a = 3,78, c = 9,50	1,14
	Rutilo: 21,01%			a = 3,78, c = 9,50	
4:1	Anatásio: 83,58%	22,8	83,9	a = 3,78, c = 9,50	1,27
	Rutilo: 16,42%			a = 3,78, c = 9,50	
5:1	Anatásio: 88,43	23,3	83,8	a = 3,78, c = 9,50	1,24
	Rutilo: 11,57%			a = 3,78, c = 9,50	

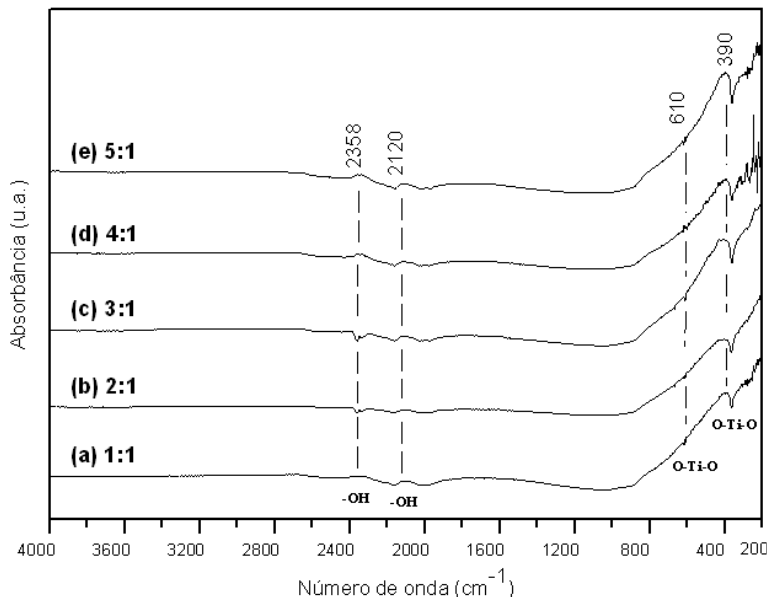
Em relação ao tamanho do cristalito da fase principal, as amostras apresentaram de forma geral um ligeiro aumento à medida que se elevou a proporção estequiométrica entre ácido cítrico/cátions metálicos obtendo valor máximo de tamanho cristalito de 23,3 nm para a amostra de razão 5:1. Todas as amostras indicam valores elevados de cristalinidade, com valor máximo de 83,9% para a amostra de razão 4:1.

Esses resultados estão compatíveis com os valores de tamanho de cristalito obtido por Liang *et al.* [18] quando reportaram a obtenção de filmes de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e nanocristalino (Degussa P25) via metodologia Pechini e sol-gel usando polietileno glicol (PEG) com pesos moleculares diferentes, obtendo valores de tamanho de cristalito que variaram de 19,6 a 23,7nm.

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:H<sub>2</sub>O foi de 1:22. Foi observado um ligeiro aumento sem relevância no tamanho do cristalito com o aumento da concentração de precursor assim como na cristalinidade, esse comportamento também foi observado no trabalho de Wong *et al.* [19] que sintetizou 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 até 30%, e variações de razão molar de TTIP:H<sub>2</sub>O de 1:300, 1:140, 1:80, 1:50, 1:30 e 1:20 e concluiu-se que a concentração do precursor não tem um efeito significativo sobre o tamanho do cristalito.

A Figura 2 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 200 cm<sup>-1</sup>, das amostras de TiO<sub>2</sub> com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 via método Pechini.



**Figura 2:** Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de TiO<sub>2</sub> com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 via método Pechini.

Por meio dos espectros vibracionais pode-se observar um comportamento semelhante para todas as amostras nas proporções estudadas. Observam-se vários eventos numa faixa entre 200 e 400 cm<sup>-1</sup> que correspondem vibrações das ligações O-Ti-O da fase anatásio cristalino. O pico mais intenso ocorre em 390 cm<sup>-1</sup>. A presença de um pico discreto de absorção em 610 cm<sup>-1</sup> em todas as amostras foi atribuído a ligação O-Ti-O, onde segundo Zhang *et al.* [20], quando preparou microcápsulas híbridas orgânica-inorgânica de PDA/cisteamina/Ti ocorrendo uma banda larga em cerca de 450-700 cm<sup>-1</sup> poderia ser atribuído à absorção de Ti-O-Ti, o que indicaria a formação de óxido de titânio. Kristóf *et al.* [21] também encontrou bandas características do TiO<sub>2</sub> em 430 e 350 cm<sup>-1</sup> quando estudou as reações de formação de IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, filmes de óxidos mistos suportados na placa de metal de titânio que foram seguidos por emissão do método FTIR.

Os resultados destas amostras amostras calcinadas a 500°C/1h foram foram semelhantes aos reportados por Costa *et al.* [22] na obtenção do TiO<sub>2</sub> preparado pelo método Pechini.

Pode ser observado vibrações de pequenos picos que ocorrem de forma mais intensa em todas as amostras em bandas de 3070 cm<sup>-1</sup> e 1800 cm<sup>-1</sup>, que correspondem à superfície de água adsorvida e grupos hidroxila [23].

Na Figura 3 estão ilustradas as análises granulométricas com as curvas de distribuição granulométrica dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de titânia sintetizada pelo método Pechini nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico e cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Pode-se constatar de forma geral que há uma distribuição relativamente larga para todas as amostras apresentando um comportamento unimodal cujos diâmetros de tamanhos médios de aglomerados (50%) das amostras 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram de 17,75; 18,16; 19,34; 15,89 e 18,12 μm, respectivamente. Dessa maneira, ambos exibem curvas com quase a mesma largueza, sem grande alterações nos diâmetros médios de partículas e na distribuição.

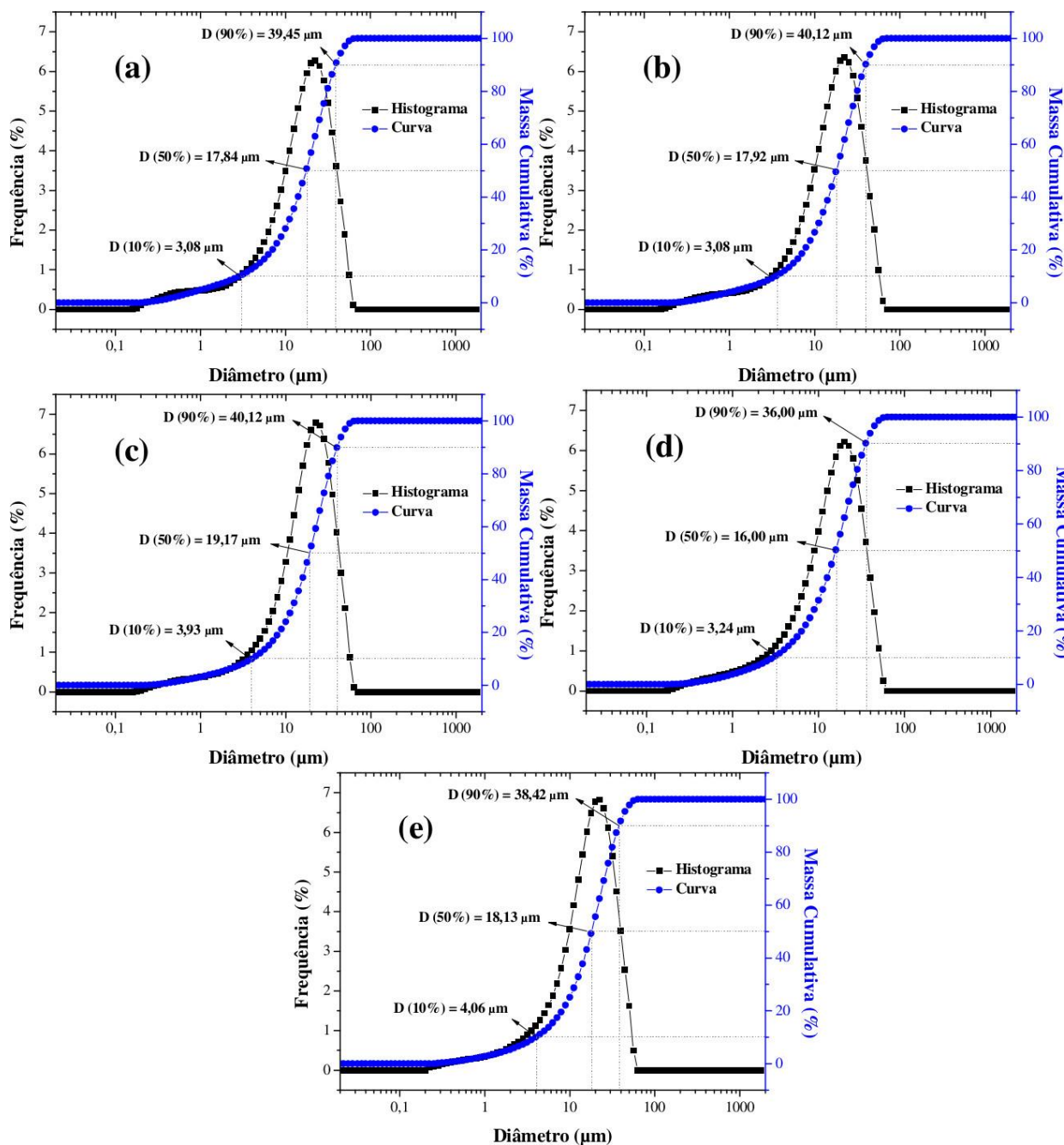


Figura 3: Distribuição granulométrica das amostras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de tamanho dos diâmetros das partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, em conformidade com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90, respectivamente. Os parâmetros D10 e D90 estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D50 está correlacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (Dm).

**Tabela 2:** Diâmetros das partículas de  $\text{TiO}_2$  com diferentes proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Amostras de $\text{TiO}_2$	D (10 %) ( $\mu\text{m}$ )	D (50 %) ( $\mu\text{m}$ )	D (90 %) ( $\mu\text{m}$ )
1:1	3,01	$17,75 \pm 0,598$	39,60
2:1	3,71	$18,16 \pm 1,421$	39,98
3:1	4,06	$19,34 \pm 0,606$	40,42
4:1	3,14	$15,89 \pm 1,189$	35,62
5:1	4,16	$18,12 \pm 0,875$	38,36

De acordo com os resultados expressos na Tabela 2, pode-se observar que os tamanhos dos diâmetros das partículas alcançam uma variação crescente, do início em D(10%) até D(90%) para todas as amostras. Fixando o diâmetro mediano D(50%), as amostras 1:1, 2:1 e 4:1 apresentaram tamanhos de partículas próximos, com valores de 17,75; 18,16 e 15,89 $\mu\text{m}$ , respectivamente, ao passo que as amostras 3:1 e 5:1 apresentaram tamanhos de partículas superiores as demais amostras e próximos de 19,34 e 18,12 $\mu\text{m}$ , respectivamente, de modo que se alcançou curvas de distribuição aproximadamente da mesma largura, apontando boa semelhança na distância média de separação entre as partículas.

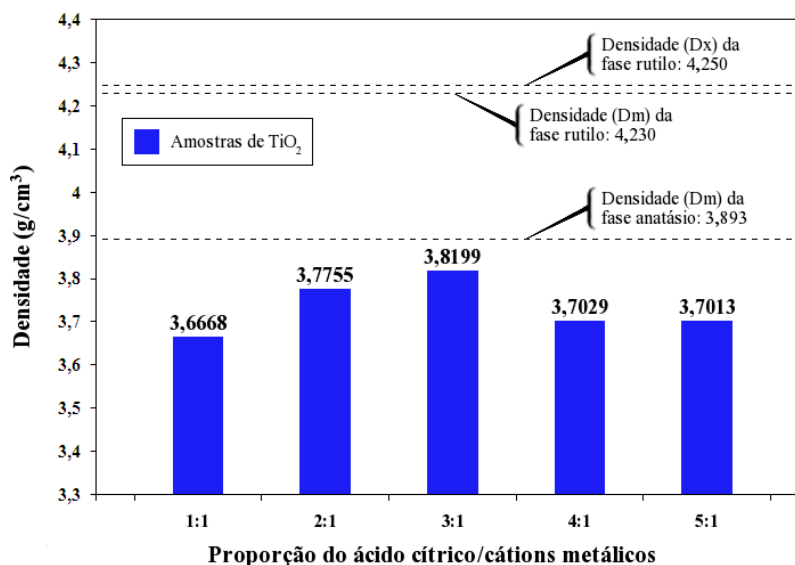
Na Tabela 3, podemos comparar os resultados de densidade média obtidas por picnometria de gás hélio das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizado pelo método Pechini com variação na proporção entre ácido cítrico e cátions metálicos em ordem sequencial:

**Tabela 3:** Densidade das amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método Pechini.

Relação molar	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Densidade média ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.7591	3.8210	3.7595	3.7465	3.7653

Apesar destes valores estarem bastantes próximos da densidade medida da ficha cristalográfica da fase anatásio do  $\text{TiO}_2$  (ICDD 21-1272):  $D_m$ : 3,893, nota-se que em todas as amostras não houve aproximações com a densidade da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  de ficha cristalográfica (ICDD 21-1276): densidade medida ( $D_m$ ): 4,230 e densidade calculada ( $D_x$ ): 4,250, mesmo com a presença de fase rutilo para todas as amostras.

No histograma da Figura 4, nós podemos conferir detalhadamente o comportamento da densidade das amostras do  $\text{TiO}_2$  com o decorrer do aumento da concentração entre ácido cítrico e cátions metálicos.

**Figura 4:** Histograma da densidade das amostras do  $\text{TiO}_2$  sintetizadas pelo método Pechini.

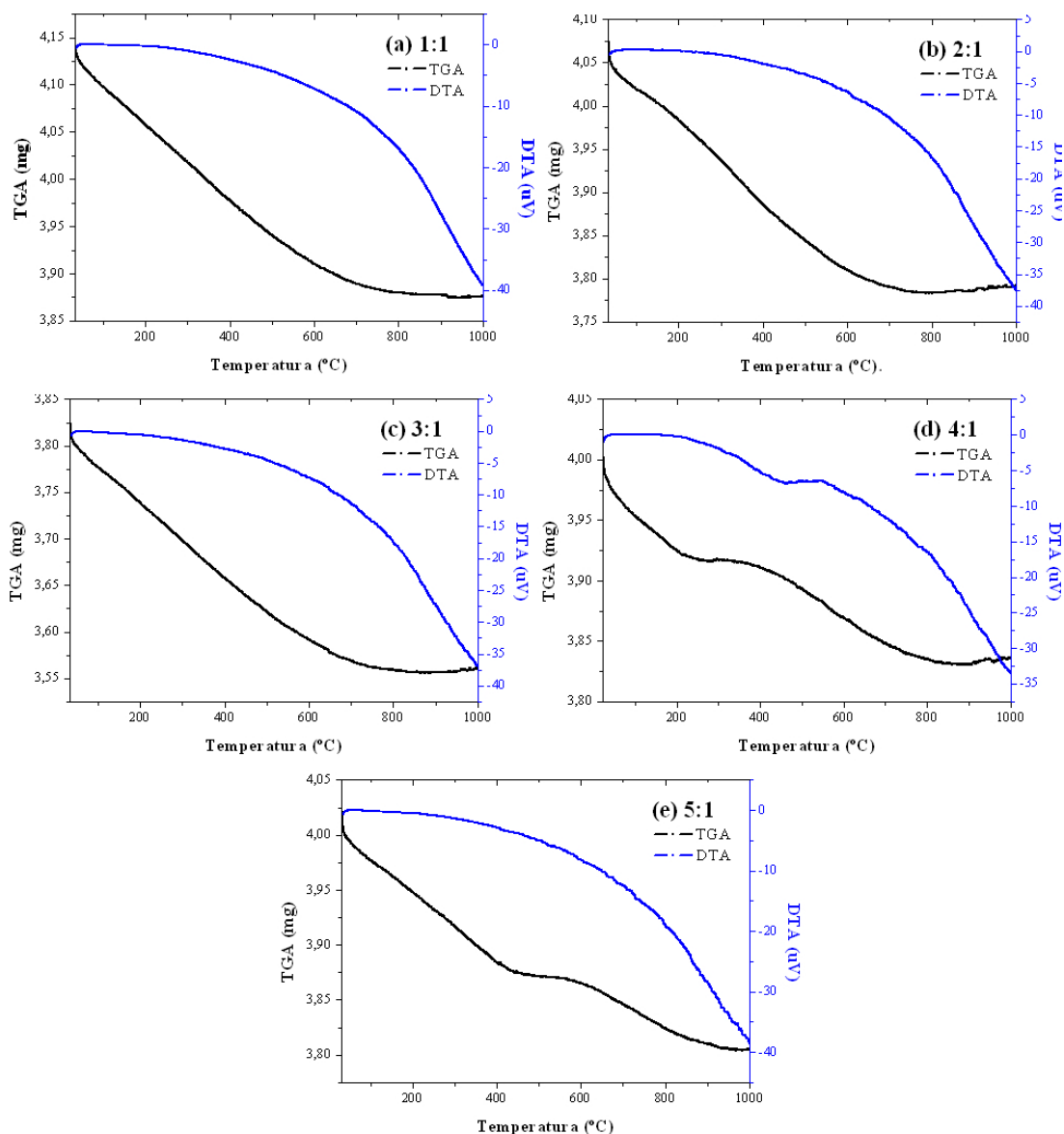
À medida em que se elevou a proporção entre ácido cítrico em relação o cátion metálico, a densidade das amostras apresentou um comportamento crescente depois decrescente, iniciando a análise pela amostra 1:1 que apresentou o menor valor de densidade, logo em seguida com a elevação da proporção ocorreu um aumento no valor da densidade na amostra 2:1 e em seguida atingiu o máximo valor de densidade na amostra 3:1, depois começou a baixar na razão molar estequiométrica 4:1 e em diante até a amostra de razão 5:1.

Com relação à Análise Termogravimétrica, as amostras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas pelo método Pechini por calcinação final de  $500^\circ\text{C}$  por 1 hora foram submetido à TGA e DTA a fim de verificar o comportamento térmico frente a sua estabilidade que o material pode sofrer ao longo do aumento da sua temperatura. A Figura 5 apresenta a curva TGA/DTA em função da temperatura característica do material calcinado obtido pelo método Pechini nas proporções 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Mediante a Figura 5 observa-se que as amostras de  $\text{TiO}_2$  nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 1:1, 2:1 e 3:1 indicam a ocorrência de uma perda em uma faixa de temperatura de 33 a  $820^\circ\text{C}$  enquanto nas amostras 4:1 e 5:1 dois eventos principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 23 a  $270^\circ\text{C}$  na amostra 4:1 e de 32 a  $500^\circ\text{C}$  na amostra 5:1, ambas atribuídas à perda de água em decorrência do processo de síntese do material e de adsorção superficial (evaporação/dessorção) e, o segundo evento principal, na faixa de 270 a  $900^\circ\text{C}$  para a amostra 4:1 e na faixa de  $500^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$  para a amostra 5:1 a qual se observa uma grande perda de massa em decorrência da decomposição do material orgânico.

Os valores de perda de massa todas as amostras de  $\text{TiO}_2$  nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 encontram-se na Tabela 4. De um modo geral, observou-se que para todas as amostras que apresentaram apenas um único evento de perda de massa, os valores de perda de massa variaram de 6,52 a 22,60% ao passo que as amostras de razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos de 4:1 e 5:1 tiveram dois eventos de perda de massa, onde no 1º evento ocorre perda de 2,24% e 3,49 com e para o 2º evento a variação foi de 4,49 a 1,81%, respectivamente.





**Figura 5:** Curvas de TGA/DTA em função da temperatura característica das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Pode-se observar que com o aumento da relação entre ácido cítrico e cátion metálico não houve um aumento progressivo de perda de massa com o aumento da concentração, onde a amostra de razão molar 2:1 foi a que teve maior perda de massa de 22,60%, enquanto a amostra 5:1 foi a que houve menor perda de massa total, de 5,30%, apesar desta amostra ser a de concentração elevada em relação as demais.

**Tabela 4:** Dados obtidos através das análises térmicas (TGA/DTA) das amostras de TiO<sub>2</sub> com relação ácido e cátions metálicos nas proporções 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

TiO <sub>2</sub>	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Perdas de massas (%) – 1º Evento	6,52	22,60	7,07	2,24	3,49
Perdas de massas (%) – 2º Evento	–	–	–	4,49	1,81

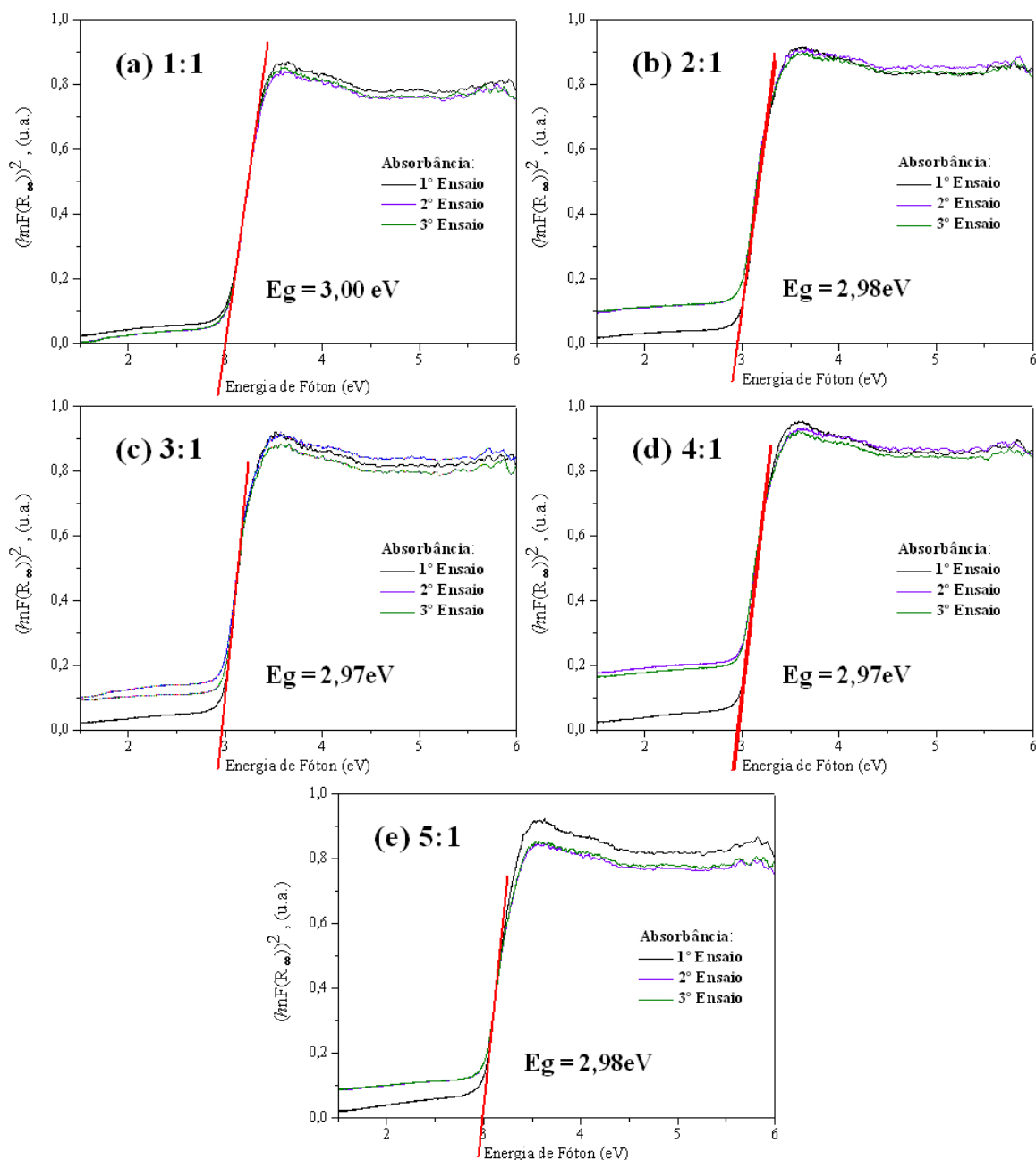
Os eventos físicos que não envolvem perda de massa são evidenciados apenas nas curvas DTA. Assim, a análise empregando a associação de ambas as técnicas é importante para caracterização da amostra estudada. As amostras de TiO<sub>2</sub> nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1 e 5:1

exibiram apenas uma transição de segunda ordem, e na amostra 4:1 ocorre duas transições de segunda ordem na qual uma alteração na linha base é detectada.

Ribeiro *et al.* [14] realizou a análise térmica TGA/TDA do *puff* ( $\text{TiO}_2$  amorfo pirolisado a  $400^\circ\text{C}/1\text{hora}$ ), nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1 4:1 e 5:1 pelo método Pechini, e observou nos seus resultados a ocorrência de dois eventos de perda de massa para todas as amostras analisadas, variando de 10 a 5,56% para o 1º evento e 30,65 a 67,46% para o 2º evento e com relação as curvas DTA, todas as amostras revelaram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperaturas correspondentes às perdas de massa citadas para TGA. Com relação à perda de massa por calcinação, era de esperar que amostras amorfas cheias de matéria orgânica, a quantidade de massa perdida durante o aquecimento a  $400^\circ\text{C}/1\text{hora}$  iria ser bem elevada em comparação com a perda de massa de amostras de  $\text{TiO}_2$  calcinadas a  $500^\circ\text{C}/1\text{hora}$ .

Zoccal *et al.* [24] sintetizaram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pelo método Pechini na razão entre ácido cítrico de cátion metálico de 3:1 e as curvas TGA indicaram a ocorrência de dois estágio de perda de massa: o 1º na faixa de temperatura de 30 a  $180^\circ\text{C}$  referente à perda de água (6 a 8%), processo de síntese do material e de adsorção superficial, e no segundo estágio, na faixa de 250 a  $480^\circ\text{C}$  referente à decomposição de material orgânico, inerente à formação de resina polimérica e remanescente à pirólise. E as curvas DTA exibiram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperatura correspondentes às perdas de massa citadas para TGA, confirmando a saída de água e a ruptura da cadeia polimérica.

Através da Figura 6 encontra-se as curvas de absorvância em função da energia (eV) das diferentes amostras de  $\text{TiO}_2$ , para cálculo da banda gap, usando o plot de Tauc [12].



**Figura 6:** Gráfico da absorvância em função da energia do fóton (eV), para a determinação do  $E_{gap}$  das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

As amostras 1:1, 2:1, 3:1 4:1 e 5:1 resultaram em valores aproximados para a energia de “band gap” de 3,00; 2,98; 2,97; 2,97 e 2,98 eV, respectivamente, indicando que o aumento progressivo da concentração de ácido cítrico em relação aos íons de titânio no método Pechini não provoca variações significativas de banda gap. Porém observa-se que a amostra com maior percentual da fase Anatásio (94,70%) apresentou o maior valor da banda gap, seguindo de uma pequena redução de 1% para a amostra 2:1 com 87,76% da fase anatásio e depois fica constante independente do teor das fases rutilo e anatásio presentes.

Comparando esses valores com reportado por Ribeiro *et al.* [14] quando sintetizou  $TiO_2$  nas proporções entre ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, verifica-se que o percentual da fase presente anatásio e/ou rutilo interfere no valor da banda Gap. Ribeiro *et al.* (2013) mostrou que para a fase 100% anatásio o valor de banda gap foi de 3,21 eV para a amostra com relação ácido cítrico:cátions metálicos de 2:1, enquanto que para as amostras com relação ácido cítrico:cátions metálicos de 3:1, 4:1 e 5:1 o valor foi 3,09, 3,09 e 3,11 eV, respectivamente, contendo a presença associada das fases rutilo e anatásio houve uma discreta redução. Comportamento semelhante foi observado nesse trabalho.

Outro parâmetro que pode influenciar o valor da banda gap é a temperatura, pois esta causa transformação de fase anatásio para rutilo mesmo para concentração de ácido cítrico:cátions metálicos constante. Esse comportamento foi reportado por Zoccal *et al.* [24] quando sintetizou TiO<sub>2</sub> 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. Os autores reportaram uma redução no valor da banda gap de 3,09 e 2,92 eV, ou seja, o “gap” do TiO<sub>2</sub> diminui por com o aumento da temperatura pelo aumento da concentração de fase rutilo em detrimento a fase anatásio.

#### 4. CONCLUSÕES

O método Pechini foi eficiente na síntese de dióxido de titânio com diferentes proporções de fases anatásio e rutilo. Morfologicamente, pode-se dizer que o aumento da proporção da fase rutilo em relação à fase anatásio não alterou significativamente o tamanho de partícula e a densidade mesmo com o aumento da rede polimérica no decorrer do aumento da concentração ácido cítrico/cátion metálico a cada amostra. Com relação ao comportamento gap óptico do TiO<sub>2</sub> mediante aumento da concentração ácido cítrico/cátion metálico, observa-se que o aumento da fase rutilo em relação à fase anatásio não alterou significativamente o valor do gap óptico de energia, obtendo-se valores entre 2,97 a 3,00 eV.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ZAKI, T., KABEL, K. I., HASSAN, H. “Using modified Pechini method to synthesize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles of high surface area”, *Ceramics International*, v. 38, n. 6, p. 4861–4866, 2012.
- [2] O’REGAN, B., GRÄTZEL, M. “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, *Nature*, v. 353, p. 937–940, 1991.
- [3] BAILEY, R. A., CLARK, H. M., FERRIS, J. P., *et al.*, *Chemistry of the Environment*, San Diego, London, Academic Press, 2002.
- [4] WUNDERLICH, W., OEKERMANN, T., MIAO, L., *et al.*, “J. Electronic properties of nano-porous TiO<sub>2</sub>- and ZnO-Thin Films-comparison of simulations and experiments”, *Journal of Ceramic Processing Research*, v.5, n.4, p.343–354, 2004.
- [5] BOGATU, C., PERNIU, D., SAU, C., *et al.*, “Ultrasound assisted sol-gel TiO<sub>2</sub> powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutants”, *Ceramics International*, v. 43, n. 11, p. 7963–7969, 2017.
- [6] NASSAR, M. Y., ALI, E. I., ZAKARIA, E. S. “Tunable auto-combustion preparation of TiO<sub>2</sub> nanostructures as efficient adsorbents for the removal of an anionic textile dye”, *RSC Advances*, v. 7, n. 13, p. 8034-8050, 2017.
- [7] RUI, Z., TANG, M., JI, W., *et al.*, “Insight into the enhanced performance of TiO<sub>2</sub> nanotube supported Pt catalyst for toluene oxidation”, *Catalysis Today*, p. -, 2017.
- [8] MASHREGHI, A., GHASEMI, M. “Investigating the effect of molar ratio between TiO<sub>2</sub> nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO<sub>2</sub> paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells”, *Renewable Energy*, v. 75, pp. 481-488, 2015.
- [9] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Us Patent 3.330.697, July 11, 1967.
- [10] EJEHI, F., MARASHI, S. P. H., GHAANI, M. R., *et al.*, “The synthesis of NaSICON-type ZrNb(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> structure by the use of Pechini method”, *Ceramics International*, v. 38, n. 8, pp. 6857–6863, 2012.
- [11] JEON, Y. IL, BHARAT, L. K., YU, J. S. “Synthesis and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> ions co-doped Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> phosphors for white-light applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, pp. 263-268, 2015.
- [12] TAUC, J., GRIGOROVICI, R., VANCU, A. “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *Physica Status Solidi (b)*, v. 15, n. 2, pp. 627–637, 1966.
- [13] ZUO, G. M., CHENG, Z. X., CHEN, H., *et al.*, “Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, pp. 158-163, 2006.

- [14] RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., SASAKI, J. M., *et al.*, “Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red”, *Materials Research*, v. 16, pp. 468, 2013.
- [15] NERIS, A. M. *Atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> e do sistema core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método Pechini modificado*. Tese de M.Sc. UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2014.
- [16] PERAZOLLI, L., NUÑEZ, L., SILVA, M.R.A., *et al.*, “TiO<sub>2</sub>/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application”, *Materials Sciences and Applications*, v. 2, pp. 564-571, 2011.
- [17] STROPPA, D. G., GIRALDI, T. R., LEITE, E. R., *et al.*, “Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos”, *Química Nova*, v. 31, pp. 1706-1709, 2008.
- [18] LIANG, G., XU, J., XU, W., *et al.*, “Dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films based on Pechini sol-gel method using PEG with different molecular weights”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. v. 12, n.8, pp. 1758-1764, 2010.
- [19] WONG, A., DAOUD, W. A., LIANG, H., *et al.*, “The effect of aging and precursor concentration on room-temperature synthesis of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>”, *Materials Letters*, v. 117, pp. 8285, 2014.
- [20] ZHANG, W., SHI, J., WANG, X., *et al.*, “Conferring an adhesion layer with mineralization-inducing capabilities for preparing organic-inorganic hybrid microcapsules”, *Journal of Materials Chemistry B*, v. 2, n. 10, pp. 1371-1378, 2014.
- [21] KRISTÓF, J., MINK, J., BATTISTI, A., LISZI, J. “Emission FTIR studies on the formation mechanism of IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> based coatings”, *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11, PP. 1531-1535, 1994.
- [22] COSTA, A. C. F. M., VILAR, M. A., LIRA, H. L., *et al.*, “Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>”, *Cerâmica*, v. 52, n. 324, pp. 255-259, 2006.
- [23] MALI, S. S., BETTY, C. A., BHOSALE, P. N., *et al.*, “Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 1, n. 2, pp. M15-M23, 2012.
- [24] ZOCCAL, J. V. M., AROUCA, F. O., GONÇALVES, J. A. S. “Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by the Method Pechini”, *Materials Science Forum*, v. 660-661, pp. 385-390, 2010.