

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Dagoberto dos Santos Araújo

**EFEITO DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA
FOTOLUMINESCÊNCIA DO TiO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI**

Campina Grande - PB

2017

Dagoberto dos Santos Araújo

**EFEITO DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA
FOTOLUMINESCÊNCIA DO TiO₂ SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Agência Financiadora: CAPES.

Campina Grande - PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663e

Araújo, Dagoberto dos Santos.

Efeito da razão ácido cítrico/cátions metálicos na fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini / Dagoberto dos Santos Araújo. – Campina Grande, 2017.

111 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

1. Dióxido de Titânio. 2. Método Pechini. 3. Fotoluminescência. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Título.

CDU 661.882.22-14(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Químico Industrial pela UEPB (2013).

DAGOBERTO DOS SANTOS ARAÚJO

EFEITO DA RAZÃO ÁCIDO CÍTRICO/CÁTIONS METÁLICOS NA
FOTOLUMINESCÊNCIA DO TiO_2 SINTETIZADO PELO MÉTODO PECHINI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

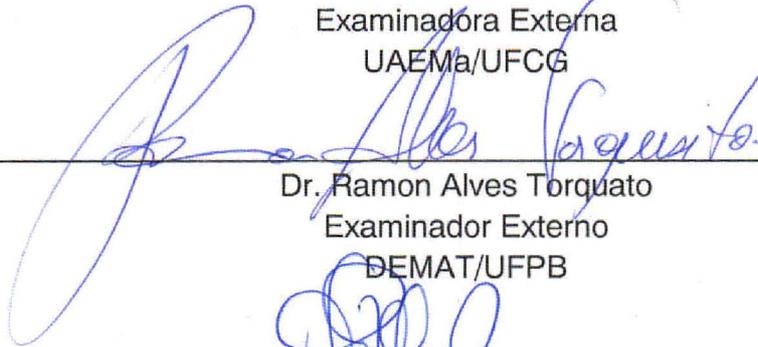
Aprovado em: 24/02/2017



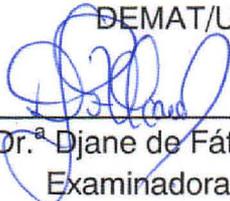
Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMa/UFCG



Dr.^a Lucianna da Gama Fernandes Vieira
Examinadora Externa
UAEMa/UFCG



Dr. Ramon Alves Torquato
Examinador Externo
DEMAT/UFPB



Dr.^a Djane de Fátima Oliveira
Examinadora Externa
DQ/UEPB

Aos meus pais, irmãos e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar o meu caminho e ter me dado condições de lutar e alcançar os objetivos pretendidos.

À Instituição pelo ambiente criativo e amigável que proporciona.

Aos meus pais, José A. B. Araújo e Maria de Lourdes S. Araújo, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

A meus irmãos, Winícius S. Araújo e Gustavo S. Araújo, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo superior, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

À professora Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela orientação, apoio e confiança que foi de extrema importância e decisiva para a realização deste trabalho.

Aos amigos do LabSMaC, em especial: Verônica Diniz, Pascally Guerra, Joelda Dantas, Alex Cavalcante, Benjamin Mapossa, Kleber Ricardo e Raquel Leite pelo incentivo, apoio e amizade.

À professora Dr.^a Ieda Maria Garcia dos Santos, coordenadora do LACOM e ao professor Dr. Ramon Torquato pela realização dos ensaios de refletância difusa no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

Ao professor Severino Alves Júnior e Rodrigo Silva Viana pela realização dos ensaios de espectroscopia de excitação e emissão no Laboratório de Terras Raras, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

À professora Dr.^a Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelas análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

À CAPES pelo financiamento da bolsa concedida.

RESUMO

A nanotecnologia tem sido introduzida em aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas, com intuito de desenvolver novos materiais ou mesmo aperfeiçoar os materiais já existentes. Nesse contexto, um material que se destaca para uso em várias aplicações é o dióxido de titânio (TiO_2), devido principalmente as suas propriedades de estabilidade térmica e química e as propriedades ópticas. Porém, estas propriedades são dependentes do tipo e da quantidade de fase e da morfologia das mesmas, o que está diretamente relacionado com o método de processamento. Desta forma, este trabalho de pesquisa propõe sintetizar nanopartículas de TiO_2 pelo método Pechini nas proporções molares de ácido cítrico/cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 visando avaliar a influência das fases anatásio e rutilo na estrutura, morfologia e propriedades fotoluminescentes do TiO_2 . As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise textural, densidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão e excitação e banda *gap* por espectroscopia de 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^3 . Com relação às propriedades fotoluminescentes 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. A intensidade máxima de emissão ocorreu no comprimento de onda de 533 nm para a amostra 3:1 e a intensidade máxima de excitação produzida pela absorção de fótons ocorreu na amostra 2:1 em comprimento de onda de 451 nm.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio, Método Pechini, Fotoluminescência.

ABSTRACT

Nanotechnology has been introduced in applications in the most diverse technological areas, with the intention to develop new materials or even improve existing materials. In this context, a material that stands out for use in various applications is titanium dioxide (TiO_2), mainly due to its thermal and chemical stability properties and optical properties. However, these properties are dependent on the type and amount of phase and of the morphology, which is directly dependent to the processing method. Thus, this work proposes to synthesize TiO_2 nanoparticles by Pechini method in the molar proportions of citric acid/metal cations of 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 in order to evaluate the influence of the anatase and rutile phases in the structure, morphology and photoluminescent properties of TiO_2 . The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), textural analysis, density, scanning electron microscopy (SEM), emission spectroscopy and excitation and gap band by diffuse reflectance spectroscopy. 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^3 . The respect to the photoluminescent properties, it was observed that the increase of the ratio of the rutile phase to the anatase phase did not significantly alter its gap band, obtaining values between 2.97 and 3.00 eV. The maximum emission intensity occurred at the wavelength of 533 nm for the 3:1 sample and the maximum excitation intensity produced by the photon absorption occurred in the 2:1 sample at wavelength of 451 nm.

Keywords: Titanium dioxide, Pechini method, Optical Properties.

PUBLICAÇÕES

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; COSTA, A. C. F. M. **TiO₂ sintetizado pelo método Pechini: Influência da proporção do ácido cítrico/cátions metálicos na formação das fases anátasio e rutilo.** In: VIII Encontro Técnico de Materiais & Química - 8ETMQ, 2015, Rio de Janeiro-RJ. Anais do VIII Encontro Técnico de Materiais & Química - 8ETMQ. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisa da Marinha, 2015. p. 1-4.

ARAÚJO, D. S.; ARAÚJO, P. M. A. G.; COSTA, A. C. F. M. **Influência na fotoluminescência de nanopartículas de TiO₂ a partir do aumento da concentração de ácido cítrico/cátion metálico via método Pechini.** Anais I CONAPESC, v. 1, 2016, ISSN 2525-3999.

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; ARAÚJO, P. M. A. G.; VIANA, R. S.; JÚNIOR, S. A.; COSTA, A. C. F. M. **Influência da Proporção das Fases Anatásio e Rutilo na Fotoluminescência do TiO₂ em Comprimento de Onda de Emissão de 538 nm.** Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 22º CBECimat, p. 1588-1599, 2016, ISSN 1519-4787.

OLIVEIRA, P.L.; ARAÚJO, D.S.; COSTA, A. C. F. M.; OLIVEIRA, L. S. C. **Análise de Difração de Raio X do Dióxido de Titânio (TiO₂) sintetizado pelo método Pechini para aplicação em processos de Fotocatálise Heterogênea.** Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 22º CBECimat, p. 844-853, 2016, ISSN 1519-4787.

ARAÚJO, D. S.; DINIZ, V. C. S.; DANTAS, J.; ARAÚJO, P. M. A. G.; VIANA, R. S.; JUNIOR, S. A.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação da fotoluminescência do TiO₂ sintetizado pelo método Pechini, Cerâmica.** Aceito, 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura de bandas eletrônicas do TiO_2	19
Figura 2 – Disposição geométrica das estruturas cristalinas do TiO_2	20
Figura 3 – Difratomogramas dos pós tratados de titânia em diferentes temperaturas por 1h.	22
Figura 4 – (a) Energia de Gibbs de anatase e rutilo versus a temperatura. (b) Energia de Gibbs versus pressão (temperatura ambiente)	23
Figura 5 – Diagrama de fase para o sistema Ti- TiO_2	24
Figura 6 – a) Lóbulos do orbital d e divisão em e_g e t_{2g} ; (b) Diagrama de nível de energia do TiO_2	29
Figura 7 – Superposição de bandas 3d e 4s no óxido de titânio	30
Figura 8 – Transições observadas em fotoluminescência com semicondutores.....	31
Figura 9 – Determinação da banda <i>gap</i> através de medidas de refletância	33
Figura 10 – Diagrama de Jablonski.....	34
Figura 11 – Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro com geometria perpendicular para excitação e emissão	37
Figura 12 – Histograma com número de publicações anuais no <i>website ScienceDirect</i> no período de início de 2013 até fevereiro de 2017 referente aos artigos mais relevantes sobre a avaliação da fotoluminescência do TiO_2	39
Figura 13 – Esquema de reações do método Pechini.....	43
Figura 14 – Fluxograma de preparação de nanopartículas de TiO_2 utilizando o método Pechini.....	46
Figura 15 – Difratomogramas de raios X das 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	54
Figura 16 – Difratomogramas de raios X com refinamento de Rietveld das amostras de titânia 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	56
Figura 17 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de TiO_2 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.....	60

Figura 18 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO ₂ com diferentes 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 obtido pelo método Pechini	62
Figura 19 – Distribuição granulométrica das amostras de TiO ₂ 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.....	64
Figura 20 – Histograma da densidade das amostras do TiO ₂ sintetizadas pelo método Pechini.....	67
Figura 21 – Curvas de TGA/DTG em função da temperatura característica das nanopartículas de TiO ₂ 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.....	68
Figura 22 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 1:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x.	71
Figura 23 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 2:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x	71
Figura 24 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 3:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm e (c) 500nm, com aumento de 50000x.....	71
Figura 25 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 4:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x	72
Figura 26 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 5:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x	72
Figura 27 – 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.....	73
Figura 28 – Espectro de emissão das amostras de TiO ₂ variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 obtidas via método Pechini.....	75
Figura 29 – Comprimento de onda referente a máxima intensidade das amostras de TiO ₂ a partir de seus espectros de emissão.....	76
Figura 30 – Espectro de excitação das amostras de TiO ₂ variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 obtidas via método Pechini	77

Figura 31 – Comprimento de onda referente à máxima intensidade das amostras de TiO_2 a partir de seus espectros de excitação77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das três fases polimórficas mais comuns do TiO ₂	20
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese do dióxido de titânio.	45
Tabela 3 – Fases, tamanho do cristalito da fase principal (nm) e cristalinidade das amostras reproduzidas.	57
Tabela 4 – Índice esperado (R _{exp}), Índice ponderado (R _{wp}) e <i>goodness-of-fit</i> (GOF).....	59
Tabela 5 – Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras de proporções estequiométricas molares entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.....	63
Tabela 6 – Diâmetros das partículas de 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.	65
Tabela 7 – Densidade das amostras de TiO ₂ sintetizadas pelo método Pechini.....	66
Tabela 8 – Dados obtidos através das análises térmicas (TGA/DTA) das amostras de TiO ₂ com relação ácido e cátions metálicos nas proporções 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcAc - Acetilacetona

ATG - Análise Termogravimétrica

BET - Brunauer, Emmett and Teller

BJH - Barret, Joyner and Halenda

DLS - Dispersão de luz dinâmica

DRX - Difração de raios X

EEE - Espectroscopia de excitação e emissão

ELD - Análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica

ERD - Espectroscopia de refletância difusa

FT – Fotoluminescência ou fotoluminescente

FTIR - Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier

GIXRD - Difração de raios X com incidência rasante

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MEV-FEG - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MPP - Método dos precursores poliméricos

NPs - Nanopartículas

PGH - Picnometria a gás hélio

TTIP - Tetra-isopropilo ortotitanato, tetraisopropóxido de titânio

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1 Dióxido de Titânio	18
2.1.1 Tratamento Térmico.....	22
2.1.2 Rutilo.....	25
2.1.3 Anatásio.....	26
2.1.4 Bruquita.....	27
2.2 Fotoluminescência	28
2.3 Técnica de espectroscopia de refletância difusa (ERD).....	32
2.4 Espectroscopia por emissão e excitação	33
2.4.1 Espectroscopia de fluorescência	34
2.4.2 Medidas de fluorescência estacionária	35
2.5 Estado da arte do estudo do TiO ₂ voltado para fotoluminescência.....	38
2.6 Método Pechini	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.2 Metodologia.....	45
3.3 Caracterização das Amostras	47
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	47
3.3.1.1 Refinamento de Rietveld – TOPAS.....	47
3.3.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)...	49
3.3.3 Análise textural por adsorção de nitrogênio (BET).....	49
3.3.4 Análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica (ELD).....	50
3.3.5 Picnometria a gás hélio (PGH).....	50
3.3.6 Análise Termogravimétrica (ATG).....	50
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	51
3.3.8 Espectroscopia de emissão e excitação (EEE).....	51
3.3.9 Determinação do <i>gap</i> óptico	51
3.3.9.1 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)	52
3.3.9.2 Método gráfico de Tauc	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Difração de Raios X – DRX.....	54

4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	60
4.3 Análise textural por adsorção de nitrogênio (BET).....	61
4.4 Análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica (ELD).....	64
4.5 Picnometria a gás hélio (PGH).....	66
4.6 Análise termogravimétrica (ATG).....	67
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
4.8 Determinação do <i>gap</i> óptico.....	72
4.9 Espectroscopia de emissão e excitação.....	74
5 CONCLUSÃO.....	79
REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE A.....	95
APÊNDICE B.....	96
APÊNDICE C.....	105

1 INTRODUÇÃO

A elaboração de novos materiais em escala manométrica tem atraído uma atenção considerável de pesquisadores do mundo inteiro. Nesse contexto, um dos materiais mais estudados é o dióxido de titânio que por ser um semiconductor intrínseco vem sendo utilizado em diversas aplicações, tais como células solares (Yue *et al.*, 2015), aplicações biomédicas (Araghi; Hadianfard, 2015; Wang *et al.*, 2015) e ambientais como na degradação fotocatalítica de poluentes (Li *et al.*, 2015) e purificação de água (Esfahani *et al.*, 2015).

Devido à grande diversidade de aplicações a literatura reporta diversos métodos de obtenção para a síntese do dióxido de titânio, onde podemos citar alguns métodos tradicionais como por exemplo: o método sol-gel (Agartan *et al.*, 2015), síntese hidrotérmica (Tan; Sato; Ohara, 2015), deposição de vapor químico (Du *et al.*, 2015) e o método Pechini (Dawson; Soares; Ribeiro, 2014).

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 (Zhao, 2013), possibilita a mistura homogênea dos reagentes em nível molecular, bom controle estequiométrico, baixa temperatura de processamento (Galvão *et al.*, 2014), homogeneidade composicional, menor toxicidade e menor custo (Zaki, 2012) quando comparado com outros procedimentos experimentais.

Esse método emprega complexação dos cátions em meio aquoso orgânico e faz uso de precursores de baixo custo, resultando numa distribuição homogênea de íons a nível molecular. Baseia-se no fato de que determinados ácidos orgânicos alfa-hidroxicarboxílico pode formar quelatos estáveis com vários cátions. Após a adição de um álcool poli-hidroxicarboxílico a esta mistura, é aquecida e o quelato é transformado em um polímero com uma distribuição homogênea de cátions. A parte orgânica é posteriormente eliminado a temperaturas tão baixas como 300 °C, formando assim óxidos reativos. (Huizar-Félix *et al.*, 2012)

Uma gama das pesquisas relatam a síntese do TiO₂ pelo método Pechini com foco principalmente nas propriedades fotocatalíticas a base de nanopartículas (Larumbe, 2015; Bestetti *et al.*, 2010) e soluções coloidais (Salameh *et al.*, 2015). Porém, um estudo sobre a influencia do teor das fases metaestáveis do TiO₂ sobre as propriedades ópticas e morfológicas precisa ser ainda melhor aprofundado.

As propriedades fotoluminescentes de materiais nanoestruturados têm atraído atenções consideráveis. A propriedade de luminescência de nanopartículas é importante para aplicações nas áreas médicas, biológicas, farmacêuticas (Bruchez *et al.*, 1998; Emory, Nie, 1998).

Como compreensão de defeitos, através de estudo da fotoluminescência pode nos ajudar a otimizar os dispositivos optoeletrônicos porque os centros de luminescência pode levar à perda de portadores foto gerados (Rajabi *et al.*, 2015), assim uma dada cerâmica semicondutora pura que apresente melhores resultados de emissão e de excitação por conta de determinada proporção de fases tende a oferecer consecutivamente melhor comportamento óptico quando submetido a dopagem, implicando melhoras para tecnologias existentes relacionadas as propriedades ópticas voltado para o campo da luminescência.

É bem conhecido que estados de superfície desempenham um papel não negligenciável (estados de superfície modelo) nas propriedades de luminescência. A modificação da superfície é um método eficaz para modificar as propriedades de luminescência de nanopartículas (Vollath *et al.*, 2004; Geng *et al.*, 2004).

A estrutura peculiar dos materiais nanométricos, ou seja, um grande número de estados de superfície intrínsecas e centros de defeitos exercem uma influência importante em suas propriedades eletrônica do estado (Xue *et al.*, 2014).

Neste contexto, este trabalho propõe sintetizar nanopós de TiO_2 pelo método Pechini sob diferentes condições de proporção entre o ácido cítrico e cátions metálicos, além de caracterizá-las, e avaliar as propriedades fotoluminescentes desse material, já que a espectroscopia de fotoluminescência (FT) tem sido uma ferramenta importante utilizada para estudar a estrutura eletrônica, óptica, fotoquímica, e de propriedades de conversão fotoelétricos na fase de anatase e rutilo de monocristais de TiO_2 , filmes finos policristalinos, e pós. (Zhang *et al.*, 2000), o que de fato torna-se uma incógnita o estudo da fotoluminescência sob diversas proporções de fases anatásio e rutilo do dióxido de titânio.

Assim, neste trabalho a relação entre a proporção de ácido cítrico:cátions metálicos na formação das fases do TiO_2 e a sua influência sobre a estrutura, morfologia e propriedades fotoluminescentes foi investigada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) também conhecido por titânia, é um pigmento branco sem toxicidade muito usado na fabricação de tintas, plásticos, papel, borracha, cosméticos, couro, e revestimentos cerâmicos (Raliya *et al.*, 2015). Também tem uma vasta gama de aplicações em cerâmicas avançadas como em sensores de gás (Galstyan *et al.*, 2015), fotocatalisadores (Mohamed *et al.*, 2015), membranas cerâmicas (Bockute *et al.*, 2015), e biossensores eletroquímicos (Zhu *et al.*, 2015). Em todas essas aplicações, a característica de um semicondutor de *gap* direto do TiO_2 é o requisito mais importante.

O TiO_2 puro (independentemente do tipo de fase formada) tem uma energia de espaçamento (*gap* direto) entre as bandas larga de 3,2 eV (Lintet *et al.*, 2014; Mohamad *et al.*, 2015) (Figura 1). O *gap* do TiO_2 é considerado direto por causa da excitação ser somente devido à fonte externa ao material e após a recombinação dos elétrons existe a emissão de um fóton por parte do semicondutor, com energia igual à energia da banda de *gap* característica desse semicondutor (Silva, 2010). Materiais com *gap* indireto, exemplo silício e germânio, a energia de *gap* é medida a partir de uma quantidade espessa desse material, além da energia de *gap*, a energia do fóton deve ser acrescentada à energia de uma vibração intrínseca da rede do material. Materiais com *gap* indireto possuem menor probabilidade de recombinação de elétrons com emissão de um fóton característico do semicondutor (Silva, 2010).

No entanto, a literatura reporta pequenas diferenças entre os valores de banda *gap* para as fases da titânia. Para a fase rutilo tem-se o valor em torno de 3,02 eV (Landmann; Rauls; Schmidt, 2012), a fase anatásio em torno de 3,20 eV e a fase bruquita em torno de 2,96 eV (Gupta; Tripathi, 2011; Chen *et al.*, 2007; Silva, 2000; Pascoali, 2007). Trata-se de um dos mais importantes óxidos funcionais de metais de transição, devido às suas propriedades físicas e químicas, tais como estabilidade a longo prazo contra a corrosão química e fotocorrosão, forte capacidade de oxidação, fácil preparação, baixo custo, e não-toxicidade (Mohamad *et al.*, 2015).

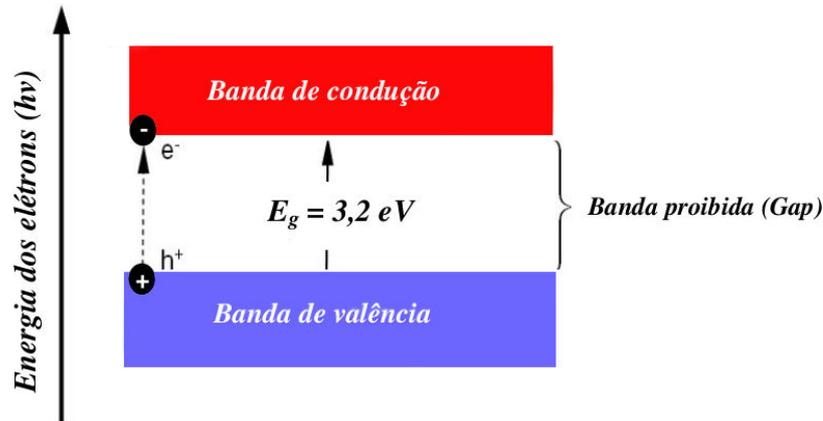


Figura 1 – Representação da estrutura de bandas eletrônicas do TiO₂ (Santos, 2012).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em oito formas cristalinas diferentes, sendo elas, TiO₂-B, TiO₂-R, TiO₂-H, TiO₂-II, TiO₂-III, anatásio, bruquita, e rutilo (Lin *et al.*, 2014, Miszczak, 2015, Silva, 2012). Dentre essas fases a anatásio e bruquita são consideradas metaestáveis (Esch, 2014). O TiO₂ também pode ser encontrado na forma amorfa (Miszczak, 2015).

Estas três estruturas cristalinas do TiO₂ são constituídas por octaedros com um átomo de titânio no centro rodeado por seis átomos oxigênio. Cada polimorfo se diferencia pela distorção dos octaedros e a sistematização de suas cadeias. Por exemplo, no anatásio, os octaedros são todos paralelos e unidos pelas bordas, sendo que cada octaedro divide quatro bordas. Na fase rutilo os octaedros orientados paralelamente são conectados pelas bordas equatoriais ao longo da direção [001] e os orientados de forma ortogonal pelo vértice (Silva, 2012).

Na Figura 2 pode-se visualizar as principais fases polimorfas que ocorrem de forma natural no dióxido de titânio. As três estruturas cristalinas são constituídas por octaedros de TiO₆ distorcido ligados por arestas e/ou cantos comuns de maneiras diferentes que dão origem a diferentes propriedades eletrônicas e superficial (López-Muñoz, 2015).

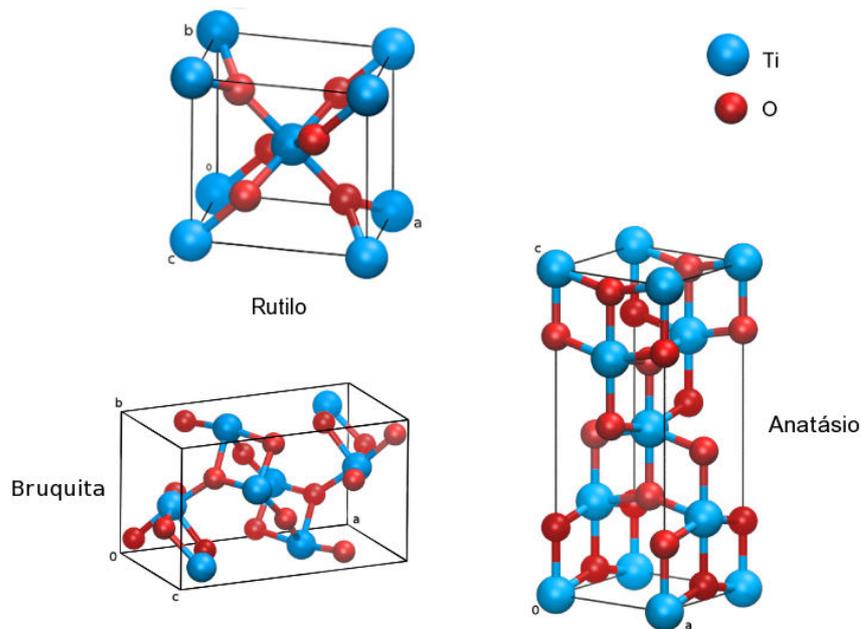


Figura 2 – Disposição geométrica das estruturas cristalinas do TiO_2 (Moellmann *et al.*, 2012).

A Tabela 1 reporta algumas das características e propriedades gerais das três principais estruturas polimórficas (anatásio, bruquita e rutilo) do dióxido de titânio.

Tabela 1 – Características das três fases polimórficas mais comuns do TiO_2 .

Características	Rutilo	Anatásio	Bruquita
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Constante de Rede (Å)	a=b=4,5936 c=2,9587	a=b=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Grupo espacial	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
Molécula (Célula)	4	2	4
Volume/Molécula (Å ³)	31,216	34,061	32,172
Densidade (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Comprimento da ligação do Ti – O (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87 – 2,04
Ângulo de ligação O – Ti – O	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° - 105°
Banda <i>gap</i>	3,02 eV	3,20 eV	2,96 eV
Índice de Refração	2.605-2.616, 2.890-2.903	2.561, 2.488	2.583, 2.700

Fonte: Santos (2012); Phillips e Griffen (1981).

O dióxido de titânio tem uma vasta gama de aplicações, como exemplo, célula solar (Prathapani *et al.*, 2017), fotocatalise (Marinho *et al.*, 2017), sensores de gás (Arafat *et al.*, 2017), membranas (Zhang *et al.*, 2017) e protetor solar (Sendra *et al.*, 2017). Por outro lado, quando dopado com íons lantanídeos e/ou metais de transição causa resultados promissores nas propriedades elétricas e ópticas. Por exemplo podemos citar o trabalho de Mulwa *et al.* (2016) quando estudaram as energias substitutivas, os níveis de transição de carga termodinâmica e as propriedades ópticas do TiO_2 na fase anatásio dopado com lantanídeo usando a aproximação da densidade local com a correção *Hubbard U* (LDA + *U*) dentro do formalismo da teoria funcional da densidade.

Tanto a fase rutilo como a fase anatásio são úteis em diversos tipos de aplicações, tais como em células sensibilizadas por corante fotoeletroquímico, fotoluminescência, revestimentos ópticos, sensores de gás, e agentes ultravioleta atenuando para aplicações cosméticas como protetor solar (Lin *et al.*, 2014).

Para decompor poluentes orgânicos em sistemas aquosos e em ar, o dióxido de titânio tem sido amplamente utilizado como um eficiente fotocatalisador devido ao seu baixo custo, forte poder de oxidação, não toxicidade e fotoestabilidade a longo prazo. Após a irradiação com energia de luz superior ou igual à abertura da faixa, os elétrons e os buracos são gerados e preso na superfície do fotocatalisador, a produção de espécies reativas de oxigênio, tais como radicais OH são capazes de degradar os poluentes orgânicos (Leong *et al.* 2014).

A técnica de fotocatalise do TiO_2 é bastante favorável no tratamento de águas residuais, como descontaminação, desodorização e purificação, além de poder ser aplicado na inativação de vírus, bactérias e células cancerosas. Especificamente, com a finalidade de alcançar alta eficiência e numerosas utilidades para catalisadores de TiO_2 , muitos esforços têm sido realizados pela dopagem com íons de lantanídeos ou azoto em TiO_2 , já que ambas as dopagens em TiO_2 conduzem a uma alteração do intervalo de banda *gap* do TiO_2 e ocasionam melhorias nas propriedades fotocatalíticas. Uma das aplicações em que estes filmes dopados podem ser empregados é em fotocatalisadores para separação fotocatalítica da água para produzir hidrogênio (Chi *et al.*, 2011).

Segundo Miszczak (2015), as fases cristalinas e formas amorfas da titânia possuem características diferentes, assim, o seu tipo e a sua quantidade tem um impacto direto sobre as propriedades do material.

2.1.1 Tratamento Térmico

A transição da fase anatásio para rutilo já foi estudada extensivamente, onde a importância desse estudo consiste na finalidade do quanto determinado teores fases presente pode influenciar nos resultados de uma pesquisa com TiO_2 . Os dados da literatura sobre a temperatura de transição de fase estão numa faixa entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $1175\text{ }^\circ\text{C}$ (Daßler *et al.*, 1998; Saleiro *et al.*, 2010). A transformação de fases pode ser afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impurezas ou por aditivos para a estabilização de certa modificação, como a utilização da dopagem para impedir a formação de novas fases, e até pela atmosfera utilizada durante o tratamento térmico (Daßler *et al.*, 1998). A mudança na transformação de fase em função da temperatura de tratamento térmico está ilustrada mediante os difratogramas de raios X da Figura 3 (Shao *et al.*, 2004).

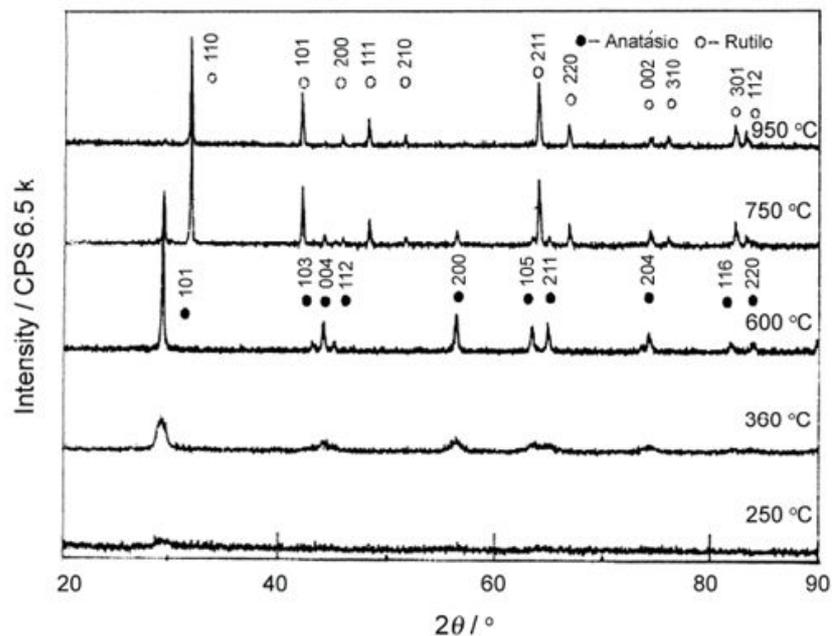


Figura 3 – Difratogramas de raios X do TiO_2 em diferentes temperaturas por 1h (Shao *et al.*, 2004).

Segundo Shao *et al.* (2004), quando avaliou os resultados de difração de raios X reportou que a transformação de fases do TiO_2 ocorre da seguinte forma:

- Abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$: o TiO_2 existe em seu estado amorfo, após aquecimento, as intensidades dos picos da fase anatásio aumentam significativamente;
- Abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$ pode-se verificar apenas a fase anatásio;
- Acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, as fases anatásio e rutilo co-existem em equilíbrio;

- A 750 °C, o tamanho de cristalito da fase anatásio foi 48 nm e 70 nm para a fase rutilo;
- A 900 °C, a fase anatásio transforma-se em rutilo com um tamanho de cristal inferior a 100 nm, que corresponde ao valor limite de materiais em nanoescala;
- Quando calcinados a 950 °C, o tamanho do cristal da fase rutilo aumentou para 115 nm;
- A 950 °C é a temperatura final de transformação onde pode-se encontrar 100% da fase rutilo;

Na Figura 4, em todas as temperaturas e pressões, é demonstrado a estabilidade da fase rutilo. Isto foi verificado da mesma forma em estudos termodinâmicos, onde seriam necessárias pressões negativas para fase anatásio ser mais estável que a fase rutilo (Hanaor e Sorrell, 2011).

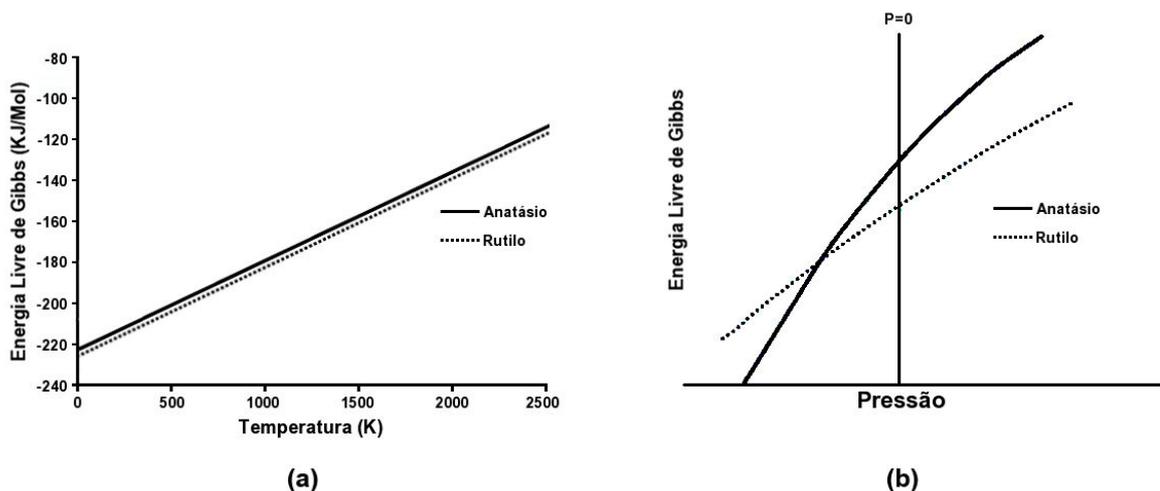


Figura 4 – (a) Energia de Gibbs da fase anatásio e da fase rutilo em função da temperatura; (b) energia de Gibbs em função da pressão (temperatura ambiente) (Hanaor e Sorrell, 2011).

Durante a transição do intervalo de temperatura em que ocorre a transformação da fase anatásio em rutilo é observado uma série de parâmetros e por conta disso, a literatura indica faixas de temperaturas diferentes em que esta transformação ocorre. Considera-se que materiais com nanopartículas de alta pureza da fase anatásio transformam-se em temperaturas no intervalo de 600 °C-700 °C para a fase rutilo (Hanaor e Sorrell, 2011).

A combinação de titânio e oxigênio consegue gerar diferentes fases cristalinas, representadas no diagrama de fases Ti-TiO₂ na Figura 5. Em temperatura acima de 883 °C, o titânio transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado

(CCC), denominada como fase beta, que se permanece estável até que seja atingida a temperatura de fusão. Durante a passagem durante destas temperaturas, pode impossibilitar a aderência do filme ao substrato. Assim, em concentrações mais baixas de oxigênio existe a fase titânio α com oxigênio dissolvido em solução sólida. Em temperaturas mais altas e com estequiometria de O/Ti inferior a 0,15, dispõe-se a fase β , da mesma forma com oxigênio dissolvido (Levin *et al.*, 1975).

O titânio puro, à temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HC): é a chamada fase alfa, que permanece estável na visão termodinâmica até a temperatura de 883°C (Levin *et al.*, 1975).

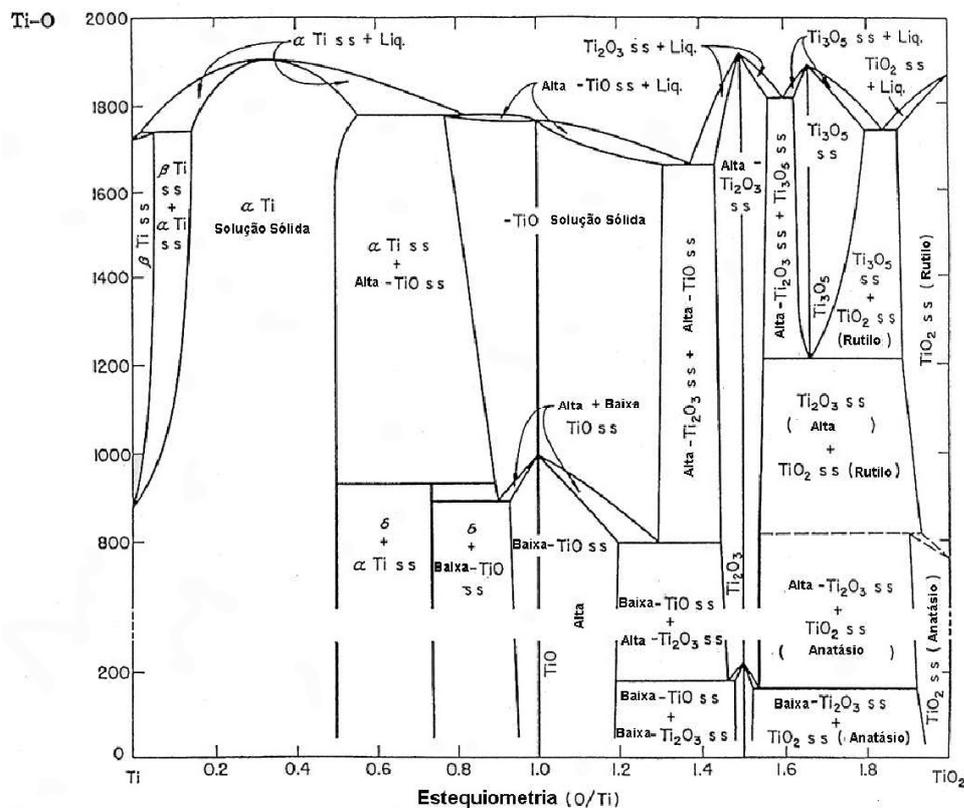


Figura 5 – Diagrama de fase para o sistema Ti-TiO₂ (Levin *et al.*, 1975).

As fases do dióxido de titânio aparecem quando a relação de estequiometria é maior que 1,5 até 2O/Ti. O dióxido de titânio, na forma alotrópica de rutilo, apresenta-se em altas temperaturas e anatásio em baixas temperaturas. Para fins práticos é muito mais difícil obter a fase anatásio, porque uma vez formado o rutilo, este não se converte em anatásio (Pascoali, 2007).

A conversão da fase anatásio para rutilo de forma termodinamicamente estável não tem uma temperatura de transformação definida. A fase anatásio apresenta um início gradual, do qual a temperatura é intensamente dependente de

numerosos parâmetros correlacionados com a natureza do material, o tratamento térmico e métodos de processamento, tais como: tempo, temperatura, atmosfera, composição química intrínseca (pureza das matérias-primas), contaminação extrínseca (de processamento), homogeneidade química (a segregação), homogeneidade microestrutural (precipita; contorno de grão), homogeneidade térmica durante o aquecimento (resultantes de tamanho da amostra e forma), fase mineralógica, distribuição de tamanho de partícula, distribuição de tamanho de aglomerado, morfologia dos grãos, morfologia aglomerado (Hanaor e Sorrell, 2011).

2.1.2 Rutilo

Entre as fases do TiO_2 , o rutilo é a fase que possui melhor estabilidade mesmo em ambiente crítico como meios corrosivos de altas temperaturas e o mais eficiente em dispersão de luz branca, o que atrai uma vasta aplicação em baterias de íons de lítio, células solares sensibilizadas por corante e tintas (Li *et al.*, 2015). Segundo Esch (2014), o polimorfo do TiO_2 mais abundante e o mais estudado é a fase rutilo, pois é o único dentre todos os tipos polimórficos do dióxido de titânio que é termodinamicamente estável, enquanto as outras fases são metaestáveis podendo se transformar em rutilo com aumento da temperatura. Geralmente o dióxido de titânio na fase rutilo é frequentemente utilizada para estudos voltados a propriedades ópticas, devido esta fase possuir um valor menor da banda *gap* de 3,02 eV (Landmann; Rauls; Schimidt, 2012) quando comparado com o valor da banda *gap* 3,20 eV (Gupta; Tripathi, 2011; Chen *et al.*, 2007; Silva, 2000; Pascoali, 2007) da fase anatásio.

Porém, muitos autores (Miszcza, 2015, Luttrell *et al.* 2014; Silva; Faria, 2009) consideram a fase anatásio melhor para propriedades fotocatalíticas (Miszcza, 2015) devido principalmente à sua elevada área de superfície (Li *et al.*, 2015) onde o transporte de cargas para a superfície é o que faz toda a diferença, ou seja, o transporte das cargas excitadas (mais profundamente no sólido anatásio do que no rutilo) contribui para as reações superficiais no TiO_2 (Luttrell *et al.* 2014). A fase rutilo tem algumas vantagens sobre a fase anatásio, como uma maior estabilidade química (Shen, 2013), índice de refração (2,71) mais elevado que a fase anatásio (2,55) (Shen, 2013; Fazenda, 2009), e baixo custo de produção (Shen, 2013).

2.1.3 Anatásio

Entre os polimorfos mais comuns do TiO_2 , a fase anatásio desempenha um papel importante em aplicações biomédicas, fotovoltaicas e fotocatalíticas (Rajh *et al.*, 2014; Luttrell *et al.*, 2014; Mino *et al.*, 2014; Urdaneta *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015), onde o TiO_2 é um dos componentes principais de protetores e loções para proteção contra queimaduras e outros danos causados na pele pela luz ultravioleta. Isto ocorre, pois, o TiO_2 absorve toda região de radiação UVA (320-400 nm) e radiação UVB (280-320 nm) e não é irritante e nem alergênico (Smijs; Pavel, 2011).

A absorção de raios na faixa ultravioleta (UV) favorece reações fotocatalíticas (Feltrin *et al.*, 2013). Como a banda de energia da fase anatásio é de 3,2 eV, a luz UV com uma energia de fóton excedendo essa banda *gap* pode excitar os elétrons na banda de valência e deixar buracos (lacunas) na banda de condução. Além disso, na presença de O_2 e H_2O , estes elétrons e lacunas geram várias espécies de oxigênio ativo que podem decompor-se em moléculas orgânicas em uma série de reações de oxidação (Wu *et al.*, 2015).

No entanto, embora o TiO_2 na fase anatásio possua elevada reatividade sob a luz UV, o qual foi aplicado na indústria, especialmente no campo ambiental, o mesmo absorve apenas 5% do espectro de luz natural, o que limita basicamente a sua aplicação adicional na área de luz visível (Wu *et al.*, 2015).

No que diz respeito às aplicações fotocatalíticas e fotovoltaicas, a fase anatásio é a que fornece os melhores resultados. Isto é atribuído ao seu elevado tempo de vida de pares elétron-buraco e a mobilidade dos portadores de cargas (Luttrell *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2003). Além disso, a largura da banda *gap* da fase anatásio leva a um aumento na banda condução que está relacionado ao potencial redox das moléculas adsorvidas. Como resultado, os elétrons excitados são caracterizados por uma melhora na capacidade de redução do *gap* (Batzill, 2011).

Geralmente, o TiO_2 na fase anatásio é considerado a fase mais ativa para fotocatalise por causa de sua química de superfície (área superficial) e sua elevada energia da banda de condução (Hsu *et al.*, 2014). Entretanto a rápida recombinação de elétrons e buracos fotogerados resulta em uma baixa eficiência quântica (Kao *et al.*, 2015). Porém por esta fase ser metaestável sua obtenção em condições sínteses é extremamente difícil. Dependendo, da temperatura, da taxa de

aquecimento e do tipo de atmosfera essa fase facilmente transforma-se para a fase rutilo que é a fase mais estável termodinamicamente.

2.1.4 Bruquita

Entre os polimorfos do TiO_2 naturais, a fase bruquita é a mais rara e a mais difícil de preparar em laboratório em condições experimentais que possam garantir tanto a nucleação de nanocristais de forma seletiva assim como o crescimento da formação desta fase (Buonsanti *et al.*, 2008). Por outro lado, esta fase possui propriedades semelhantes à fase rutilo (Lee *et al.*, 2006). Porém, as propriedades da fase bruquita pura ou associada a outras fases da titânia tem sido muito pouco estudada em comparação com as fases anatásio e rutilo, entretanto, o potencial fotocatalítico da fase bruquita é conhecido como pobre (López-Muñoz, 2015).

Desse modo, a fase bruquita estável termodinamicamente e a sua aplicação é pouco estudada (Lin *et al.*, 2012; Ohno *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2015). Mas, a literatura reporta alguns estudos, como por exemplo, o estudo teórico reportado por Lin *et al.* (2012) que mostra o efeito da superfície da fase bruquita sobre as propriedades fotocatalíticas e/ou fotoelétricos. Os autores sugerem que a presença da fase bruquita pode apresentar resposta superior que a fase anatásio e rutilo devido a sua morfologia (Esch, 2014; Shen, 2013; Rodriguez *et al.*, 2012).

Existem várias estratégias descritas na literatura para a síntese de partículas da fase bruquita. A maioria delas são baseados em métodos hidrotermais sejam meios aquosos ou orgânicos, utilizando uma variedade de precursores tais como alcóxidos de titânio, TiCl_4 ou complexos orgânicos contendo titânio (Buonsanti *et al.*, 2008). Independentemente do método de síntese, de um modo geral foi reportado que é preciso um ajuste das variáveis de reação para produzir bruquita pura; caso contrário, os materiais resultantes consistem em uma mistura de bruquita com titanato e/ou fase anatásio. A atividade fotocatalítica associada à fase bruquita é, entretanto, ainda controversa (López-Muñoz, 2015).

2.2 Fotoluminescência

Devido as excelentes propriedades fotoluminescentes das fases do TiO_2 e suas diversas aplicações que surgem em consequência dessas propriedades é que se faz necessário um breve relato sobre o fenômeno de fotoluminescência.

A fotoluminescência (FT) é a emissão espontânea de luz a partir de um material sob excitação óptica (Gfroerer, 2000). O fenômeno de fotoluminescência tem sido amplamente utilizado em estudos de TiO_2 para investigar a estrutura e as propriedades dos locais ativos sobre a superfície, a eficiência do aprisionamento de portadores de carga, migração e transferência para compreender o comportamento de pares de elétron-lacuna em semicondutores, por causa de sua alta sensibilidade e caráter não-destrutivo (Kernazhitsky *et al.*, 2014; Kim, 2012).

Na fotoluminescência as propriedades físicas e químicas dos materiais são medidas usando fótons para induzir estados excitados eletrônicos no material e análise da emissão óptica uma vez que estes estados relaxam. Tipicamente, a luz é dirigida para a amostra por excitação. A distribuição espectral e a dependência do tempo de emissão estão relacionadas com probabilidades de transição eletrônicas na amostra, e pode ser usada para fornecer uma informação quantitativa sobre a composição química, estrutura (ligação, desordem, interfaces, poços quânticos), impurezas, processos cinéticos e transferência de energia (Strausser, 1993).

Considerando que a espectroscopia de fotoluminescência é uma ferramenta altamente sensível para estudo da fotofísica de espécies foto geradas em materiais semicondutores, a análise do espectro de fotoluminescência é um meio de baixo custo e eficaz para estudar a estrutura eletrônica, propriedades ópticas e fotoquímicas de materiais semicondutores, por meio do qual, informações como defeitos e locais vazios de oxigênio, bem como a eficiência de aprisionamento do portador de carga pode ser compreendido (Kernazhitsky, 2015).

A transferência de elétrons do semicondutor intrínseco TiO_2 encontra-se ilustrada na Figura 6 pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectros de fotoluminescência combinados com a teoria do orbital atômico e a teoria do campo cristalino, onde os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, com energias mais altas, são denominados de orbitais e_g , enquanto os orbitais d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} denominados t_{2g} (Zhao *et al.*, 2008).

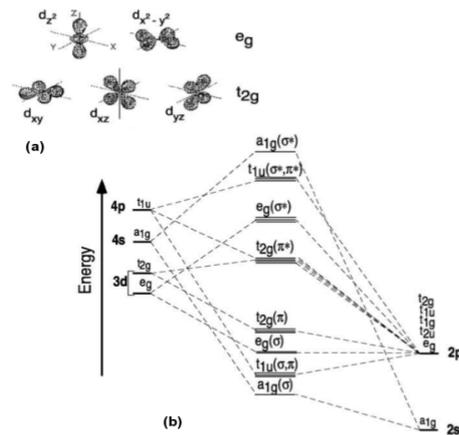


Figura 6 – (a) Lóbulos do orbital d e divisão em e_g e t_{2g} ; (b) diagrama de nível de energia do TiO_2 (Zhao *et al.*, 2008).

Os elétrons presentes na órbita mais externa do átomo são responsáveis pelas ligações atômicas. Entre as bandas de elétrons, há uma com o maior nível de energia que é a banda de valência; a banda externa é referida como a banda de condução. A quantidade de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *gap* de energia ou simplesmente descontinuidade de energia, o qual corresponde ao obstáculo que os elétrons devem saltar para se tornarem livres na banda de condução (Zhao *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2003).

A energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV), está associada a um comprimento de onda (Morais, 2005) de acordo com a equação de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Na qual, E é a energia de banda *gap* (eletron-volt: eV) ou energia de ativação (para o $\text{TiO}_2 = 3,2$ eV), h a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s), e λ o comprimento de onda (nm).

Quando as fases rutilo e anatásio são excitados com luz cujo comprimento de onda está entre 413 nm e 388 nm, respectivamente, os elétrons da banda de valência sobem à banda de condução. Ao mesmo tempo são criados buracos positivos equivalentes ao número de elétrons que pularam para a banda de condução causando assim o efeito de fotoativação no dióxido de titânio (Fujishima; Rao; Tryk, 2000).

Os óxidos de metal de transição, como a exemplo o TiO_2 , apresentam orbitais de níveis d semipreenchidos. Nesse caso, os óxidos de metais de transição deveriam ser isolantes, devido à banda 2p do oxigênio torna-se preenchida pelo deslocamento de elétrons do elemento metálico. Assim, em princípio teriam bandas vagas e ocupadas, evidenciando, por conseguinte um material com característica de isolante. Sabe-se, entretanto que nos metais de transição, estas bandas 3d e 4s se sobrepõem e isto causa efeitos particulares nesse material (Mora, 2010), tornando-os assim semicondutores intrínsecos (Figura 7).

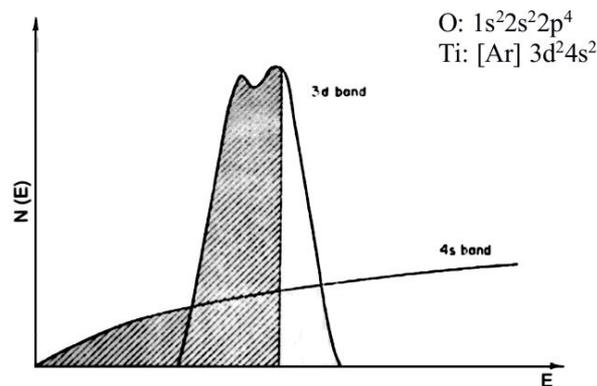


Figura 7 – Superposição de bandas 3d e 4s no óxido de titânio (Mora, 2010).

O óxido metálico TiO exibe essa particularidade de natureza metálica, porque nesta ocasião o Ti apresenta valência +2 e assim os dois elétrons 3d são deslocados para a banda 2p do oxigênio. Dessa maneira, apesar da banda 3d do Ti esteja vaga, esta banda se superpõe com a banda 4s do Ti. No TiO_2 , a valência do Ti é +4, o que no deslocamento da ligação iônica, o Ti doa todos os elétrons 3d e 4s para a banda 2p do oxigênio. A banda 2p do oxigênio totalmente cheia e a banda superposta 3d-4s do Ti totalmente vazia, o que o torna um material isolante. Curvas na estequiometria ideal podem gerar buracos na banda 2p do oxigênio, ou elétrons de condução na banda 3d do Ti (Mora, 2010).

A banda de valência do óxido de titânio é constituída pelo orbital 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução é composta pelo orbital 3d do titânio. Em um semicondutor com um *gap* largo, os elétrons na banda de valência não podem saltar para a banda de condução. Entretanto, se a energia é aplicada externamente, os elétrons na banda de valência podem elevar para banda de condução. Consequentemente, os elétrons geram muitos buracos. Isso é equivalente ao movimento de elétrons da ligação orbital ao orbital antiligante. Em outras palavras, o

estado fotoexcitado de um semicondutor é frequentemente instável e pode simplesmente quebrar. O óxido de titânio, por outro lado, mantém-se altamente estável (Kontos, 2007; Gupta, 2011), mesmo quando é fotoexcitado. Essa é uma das razões pelas quais o TiO_2 torna-se um excelente fotocatalisador.

O processo de fotoluminescência em um semicondutor dá-se mediante a absorção de um fóton da luz de excitação. Assim, ocorre a criação de um par elétron-lacuna (éxciton), que depois se recombina gerando um outro fóton.

Geralmente o fóton absorvido tem uma energia maior que a energia da banda proibida do semicondutor, assim os portadores são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução, isto é feito por meio da emissão de fônons. Após a termalização, o tempo de vida de um par elétron-lacuna fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar emitindo através de radiação eletromagnética a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele. O elétron e/ou lacuna também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta (Ginley e Cahen, 2012).

A Figura 8 ilustra as transições energéticas mais comuns observadas nos semicondutores:

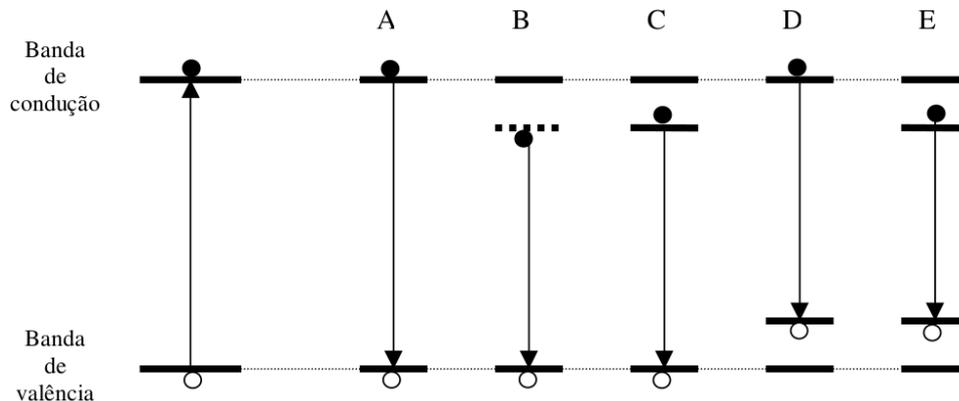


Figura 8 – Transições observadas em fotoluminescência em semicondutores (Machado, 2010).

De acordo com a ilustração da Figura 9, pode-se interpretar em ordem sequencial as respectivas transições em questão:

- A: transição direta;
- B: recombinação de um éxciton livre;
- C: transição entre um doador e a banda de valência;
- D: transição entre um aceitador e um elétron livre;
- E: transição entre um doador e um aceitador.

É importante ressaltar que os portadores nem sempre recebem da fonte luminosa exatamente a energia que é necessária para transitarem à banda de condução. Quando eles adquirem uma energia superior à do *gap* então eles procuram entrar em equilíbrio com a rede cristalina emitindo fônons e assim transitando para o fundo da banda de condução (Machado, 2010).

Os fótons emitidos têm de escapar de dentro do cristal e normalmente a energia destes fótons se encontra numa faixa em que a absorção do material varia bruscamente. Assim estes fótons estão sujeitos a serem absorvidos dentro do próprio cristal, desta forma, somente a radiação gerada nas proximidades da região iluminada é que consegue escapar (Machado, 2010).

2.3 Técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

Nos últimos anos tem havido um interesse considerável na avaliação das propriedades fotoluminescente de semicondutores como o TiO_2 para uso em diversos dispositivos e para estudar essa propriedade nesses materiais é necessário o conhecimento sobre as técnicas espectroscópicas de determinação dos processos de excitação e emissão, assim como das técnicas de determinação da banda de energia (banda *gap*) do material.

Kumar *et al.* (1999) estabeleceram um dos mais simples métodos para determinação do *gap* de energia em que apenas o espectro de reflexão de um dos lados do filme é usado. O método utilizado por eles usa o coeficiente de absorção e tendo-se os espectros de absorção, pode-se traçar um gráfico que relaciona a absorbância com a energia do fóton. A extrapolação da linha reta obtida para o valor da absorbância zero fornece diretamente o valor do *gap*. De forma análoga pode-se medir o *gap* dos semicondutores.

Outros autores (Barajas-Ledesma *et al.*, 2010, Murphy, 2007) desenvolveram modificações neste método chegando a resultados comparáveis.

A *Pike Technologies* desenvolveu uma técnica para medida de refletância difusa que não requer que a amostra seja dispersa em nenhum meio líquido, logo, o material não é contaminado ou consumido (Höhne, 2003). De acordo com a informação técnica da empresa, para minimizar o efeito de inversão de um pico de absorção, faz-se a diluição da amostra em KBr. Para obtenção do espectro de refletância da amostra, faz-se uma varredura em determinada faixa de comprimento de onda e mede-se a resposta do equipamento. Deste modo obtém-se um gráfico de refletância versus comprimento de onda, ou então, absorbância versus comprimento de onda (Nunes, 2011), conforme Figura 9.

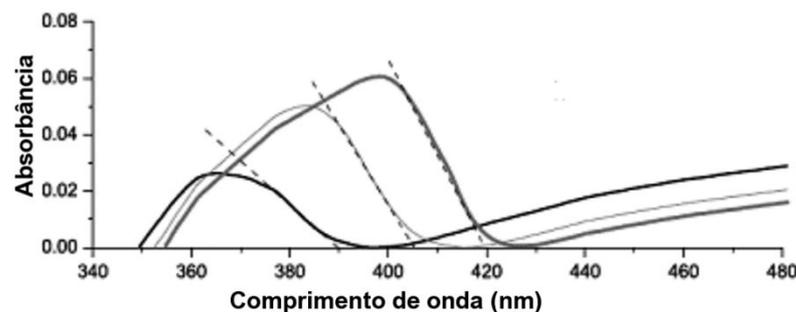


Figura 9 – Determinação da banda *gap* através de medidas de refletância (Murphy, 2007).

2.4 Espectroscopia por emissão e excitação

Os espectros eletrônicos de emissão são determinados por instrumentos chamados espectrofluorímetros, que são tipos diferentes de espectrofotômetros. Um espectrofluorímetro é, em geral, composto por dois monocromadores, um de excitação e um de emissão, um sistema de excitação (que geralmente é uma lâmpada de mercúrio ou de xenônio) e um sistema de detecção (que geralmente é um tubo fotomultiplicador) (Lakowicz, 2006).

Se a emissão se encontrar na região espectral do visível, será chamada de luz. O instrumento permite que se registrem os sinais de intensidade de emissão em cada comprimento de onda, e a isto se dá o nome de espectro de emissão, onde existem dois tipos de espectros de emissão, o de fluorescência e o de fosforescência, sendo que o primeiro caso envolve a emissão entre estados de mesma multiplicidade de spins (Podjarny; Dejaegere; Kieffer, 2011).

A fluorescência é a emissão de fótons originada pela relaxação $S_1 \rightarrow S_0$. A emissão de fluorescência ocorre a partir de S_1 e não depende do comprimento de onda de excitação (considerando que somente existe uma espécie no estado

fundamental). A transição 0-0 é geralmente a mesma para a absorção e para a fluorescência. No entanto, o espectro de fluorescência é localizado em comprimentos de onda maiores (com energia mais baixa) em relação ao espectro de absorção, dado a perda de energia no estado excitado (relaxação vibracional), já a fosforescência caracteriza-se por tempos de vida longos que variam desde 10^{-4} s até valores na faixa de segundos (Masters; So, 2008).

2.4.1 Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência é um fenômeno que envolve a perda de energia de uma molécula no estado excitado por emissão de luz. Quando a molécula absorve um fóton de luz, por exemplo, um elétron é promovido do estado fundamental para um estado excitado. Ocorre então, um relaxamento para o nível vibracional fundamental do estado excitado utilizando a da conversão interna (processo não radiativo) e, então, o retorno para o estado eletrônico fundamental com emissão de luz. A Figura 10 (Diagrama de Jablonski) ilustra, competindo com a emissão, vários outros processos com diferentes constantes de velocidade (k) que contribuem para a perda de energia do estado excitado (Lakowicz, 2006).

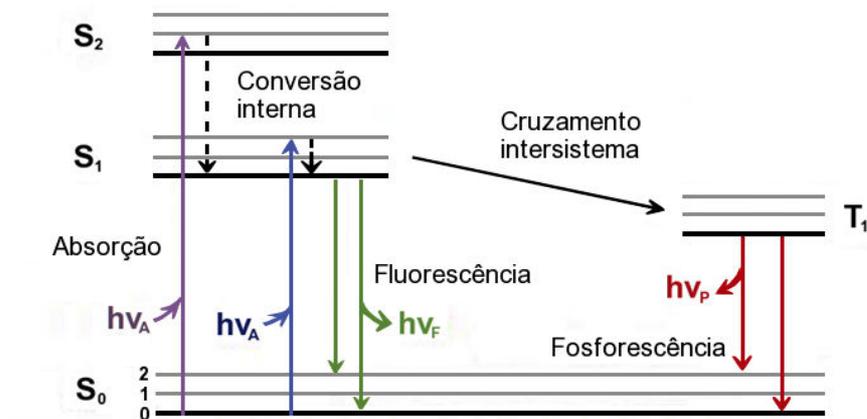


Figura 10 – Diagrama de Jablonski (adaptado de Lakowicz, 2006).

Os processos não radiativos de relaxamento que competem com a fluorescência (k_F) são: conversão interna (k_{IC}); cruzamento intersistema (k_{IS}) e supressão de vários tipos [$k_q(Q)$]. Portanto a fração que representa a desexcitação com o uso da fluorescência é dada por:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{IS} + k_q[Q]} \quad (2)$$

onde a fração Φ_F é o rendimento quântico de fluorescência. Pode-se observar desta equação que, se todos os processos não radiativos fossem infinitamente desprezíveis então $\Phi_F = 1$, ou seja, o rendimento quântico de fluorescência seria 100%, isto é, o único mecanismo de relaxamento seria a fluorescência (Guevara, 2010).

Uma propriedade importante da fluorescência é que o mesmo espectro de emissão é geralmente observado, independente do comprimento de onda de excitação.

Na excitação, a molécula passa para níveis vibracionais mais altos de um determinado nível eletrônico, o excesso de energia é rapidamente dissipado, levando o fluoróforo para o nível vibracional fundamental do singleto excitado, S_1 . Por causa desta relaxação rápida, ao redor de 10^{-12} s, é que o espectro de emissão é independente do comprimento de onda de excitação, e que todos os espectros de fluorescência estarão deslocados para comprimentos de onda maiores (menor energia) do que os da banda de absorção. A banda de emissão será aproximadamente uma imagem especular da banda de absorção cujo máximo está centrado em comprimentos de onda maiores que o da banda de absorção. Este deslocamento é conhecido como deslocamento de Stokes (Guevara, 2010).

2.4.2 Medidas de Fluorescência Estacionária

- *Espectros de excitação*: o espectro de excitação representa as intensidades de fluorescência em função do comprimento de onda da luz de excitação, e é obtido mantendo-se o detector num único comprimento de onda, em geral no pico de emissão. No caso de uma solução homogênea de um cromóforo, o espectro de excitação corrigido corresponderá ao espectro de absorção desde que o relaxamento radiativo ocorra do nível vibracional fundamental do estado eletrônico excitado. Este parâmetro irá mudar se a energia potencial relativa entre os estados excitado e fundamental for modificada por alguma perturbação.

- *Espectros de emissão:* o espectro de emissão representa as intensidades da fluorescência em função do comprimento de onda de emissão, e é obtido fixando-se o comprimento de onda da luz de excitação. Ele representa a transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 .
- *Rendimento quântico:* o rendimento quântico, ϕ_F , é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número total de fótons absorvidos. As medidas de ϕ_F nos podem dar ideia da contribuição da fluorescência para reações do estado excitado, enquanto que o espectro de absorção fornece informações principalmente sobre reações do estado fundamental.
- *Arranjo experimental:* a Figura 11 ilustra um diagrama esquemático de um espectrofluorímetro para medidas de fluorescência. Da forma como está configurado, o espectrofluorímetro pode ser usado de duas maneiras: se variar o monocromador de emissão mantendo-se fixo o monocromador de excitação, tem-se um espectro de emissão. Por outro lado, pode-se ter fixo o monocromador de emissão e o monocromador de excitação variando, para produzir o espectro de excitação.

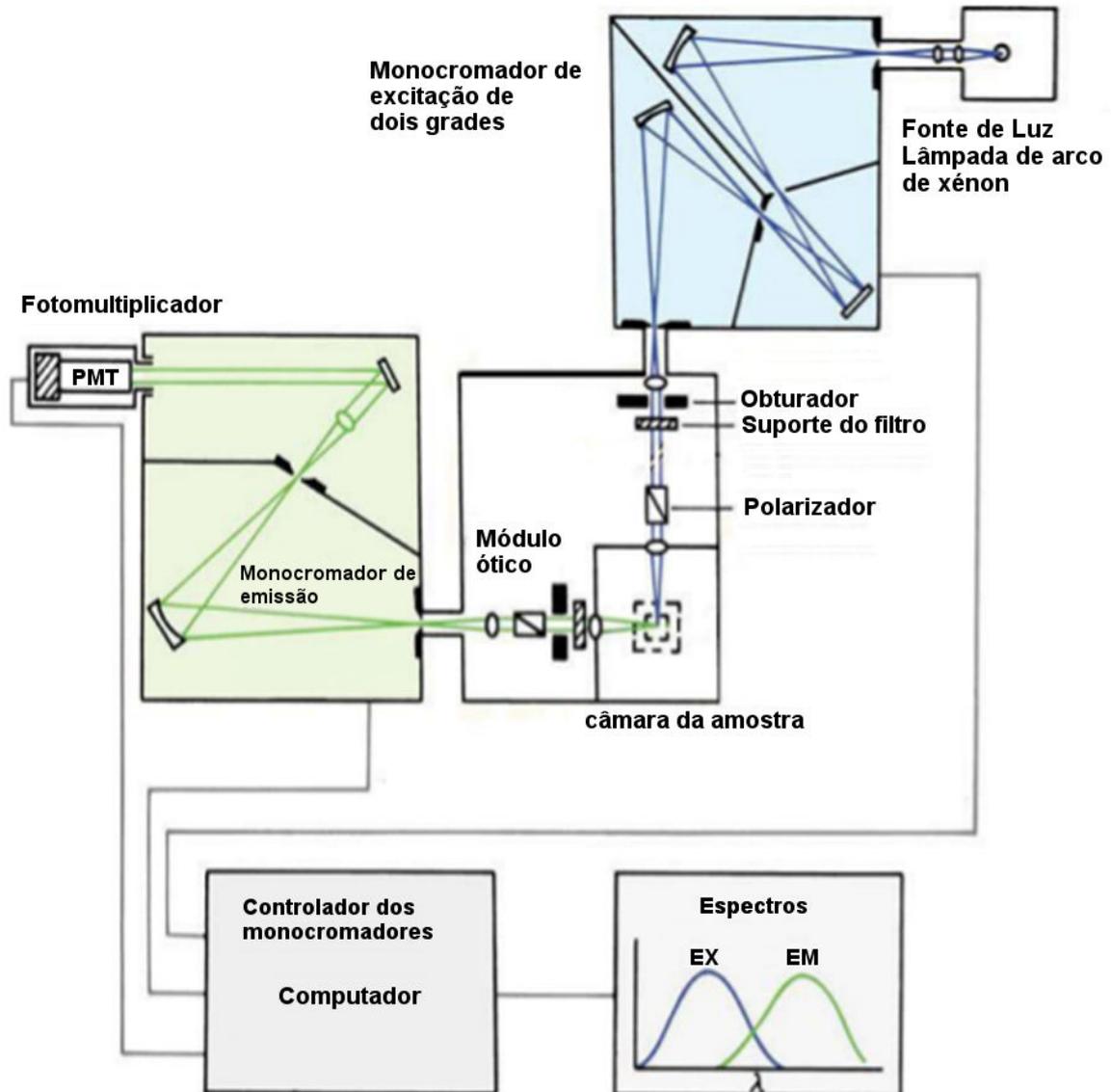


Figura 11 – Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro com geometria perpendicular para excitação e emissão (Lakowicz, 2006).

A emissão molecular fluorescente apresenta vantagens como ferramenta analítica quando comparada com outros métodos de espectroscopia, pois possui elevada sensibilidade às vizinhanças da molécula, a gama linear de análise é maior e o erro inerente à medição é praticamente constante ao longo de toda a gama de resposta. A sensibilidade da fluorescência é uma consequência do longo tempo que as moléculas permanecem no estado excitado antes do relaxamento. Na fluorescência, um singlete permanece no estado excitado cerca de 10^{-9} s. Nesse tempo vários tipos de processos podem ocorrer, tais como reações de protonação ou desprotonação, mudanças conformacionais locais de proteínas e interações de diversas drogas com sistemas biológicos (Guevara, 2010).

A principal vantagem da fluorescência, sua dependência de fatores ambientais, resulta muitas vezes em desvantagem. A fluorescência pode ser reduzida (supressão) por de um processo de desativação, resultante da interação entre o composto fluorescente e outra substância presente no sistema, por luz ultravioleta, por efeito de temperatura, por efeito de filtro interno, oxigênio e impurezas existentes na solução. Além disso, para concentrações elevadas pode ocorrer a formação de compostos constituídos por várias moléculas fluorescentes, dímeros ou polímeros maiores, o que origina a diminuição da eficiência quântica e a alteração dos espectros de absorção e emissão, resultando numa diminuição da intensidade de fluorescência. Pode-se ainda nos referir ao fenômeno de foto de composição, onde a luz incidente alterando as propriedades químicas da molécula fluorescente a converte numa outra espécie, mudando também o espectro inicial de absorção e emissão (Guevara, 2010).

Em soluções consideravelmente diluídas (absorbâncias muito pequenas), a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração de fluoróforo. Para concentrações suficientemente baixas (absorbância < 0.1) a luz incidente é ligeiramente atenuada ao longo da cubeta. À concentração alta, uma parte significativa da luz incidente é absorvida antes de chegar ao ponto onde a luminescência é observada (efeito de filtro interno) e uma parte significativa da luz emitida também é reabsorvida antes desta sair da célula (efeito de filtro interno secundário) (Lakowicz, 2006).

O efeito de filtro interno vai levar a um aparente decréscimo da intensidade de fluorescência observada por absorção da fluorescência. A intensidade de fluorescência observada vai depender da densidade óptica do fluoróforo no comprimento de onda de excitação e emissão. Conseqüentemente a intensidade de fluorescência de um composto é proporcional à concentração apenas para uma gama restrita de densidades ópticas. Em algumas situações é necessário aplicar fatores de correção (Lakowicz, 2006).

2.5 Estado da Arte do Estudo do TiO₂ Voltado para fotoluminescência

A literatura reporta uma grande variedade de artigos relacionados as aplicações do TiO₂, porém poucos estudos focam a sua atenção a estudos

específicos sobre as propriedades ópticas do TiO_2 puro. Então diante desta situação, a seguir é reportado alguns trabalhos relevantes sobre esse tema.

A Figura 12 ilustra o histograma com o número de publicações anuais no *website ScienceDirect* usando as palavras chaves TiO_2 e *Photoluminescence* no período de início de 2013 até fevereiro de 2017 referente aos artigos mais relevantes sobre a avaliação da fotoluminescência do TiO_2 .

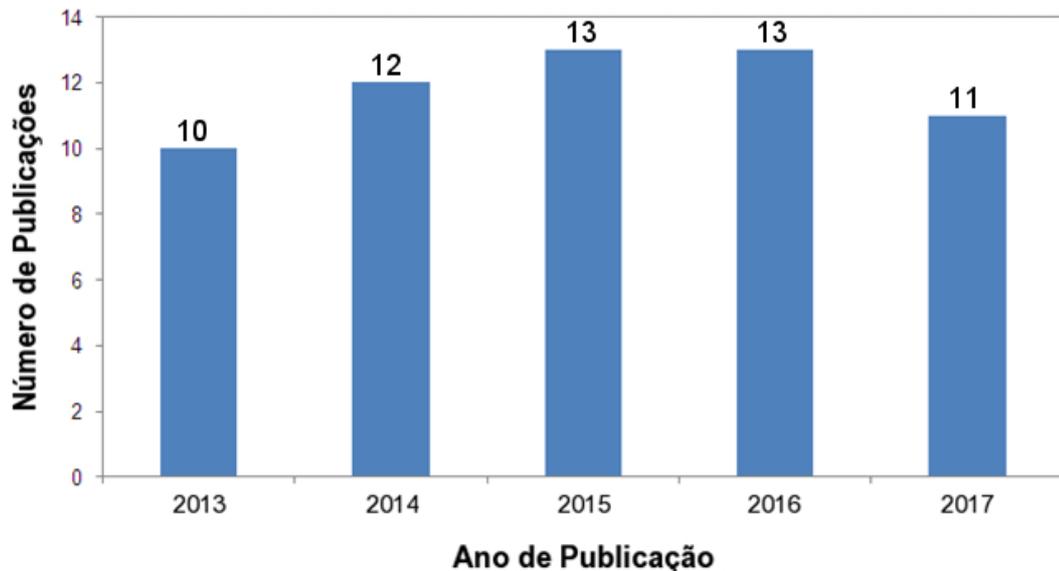


Figura 12 – Histograma com número de publicações anuais no *website ScienceDirect* no período de início de 2013 até fevereiro de 2017 referente aos artigos mais relevantes sobre a avaliação da fotoluminescência do TiO_2 .

Pode-se observar que a utilização do dióxido de titânio tem obedecido a uma tendência crescente de aplicações nos últimos anos, principalmente quando se avalia a sua fotoluminescência a partir da adição de dopantes. Porém relativo ao estudo da fotoluminescência do TiO_2 puro poucos trabalhos são reportados. Então diante desta situação, a seguir é reportado alguns trabalhos relevantes sobre o estudo da fotoluminescência com o TiO_2 puro.

Chung *et al.* (2013) prepararam filmes finos de TiO_2 amorfo em substrato de p-Si (1 0 0) pelo processo sol-gel com diferentes proporções molares de solução de tetra-isopropilo ortotitanato (TTIP), acetona (AcAc), água destilada e álcool variando a estequiometria molar de 1:1:3:15; 1:1:6:15; 2:1:3:15 e 1:2:3:15, respectivamente, afim de estudar o efeito do conteúdo de solução na evolução da microestrutura e a fotoluminescência (FT) de filmes finos de TiO_2 recozido a laser. A difração de raios X com incidência rasante (GIXRD) indicou que a fase cristalina de TiO_2 após recozimento a laser de 1,5 W era rutilo. Os autores observaram que a

proporção molar dupla de TTIP aumentou a quantidade de TiO_2 rutilo assim como a morfologia densa, faixa de banda e a intensidade de FT elevada.

O aumento da água e do conteúdo de AcAc pode reduzir a quantidade de rutilo e tornar a morfologia solta e não uniforme. Houve bandas de emissão de FT em três picos a cerca de 411, 441 e 534 nm que foram atribuídos a emissão de redes, emissões de profundidade de vazios de oxigênio e estados de defeito de ligação de Impurezas extra de Ti, O e C em TiO_2 rutilo juntamente com resíduos orgânicos. Assim usando o sol-gel e o pós-recozimento a laser pode-se estender a faixa de emissão de FT do TiO_2 do ultravioleta para a faixa do visível (Chung *et al.*, 2013).

Tripathi *et al.* (2013) prepararam TiO_2 pelo método sol-gel afim de estudar a influência da temperatura de calcinação no tamanho do cristal, morfologia, banda *gap* e propriedades luminescentes do material resultante. Os autores reportaram a obtenção da fase única anatásio e mistura das fases anatásio-rutilo. A fase anatásio pura foi formada entre temperaturas de 400 °C e 500 °C. Em 600 °C começou a nucleação e a transformação da fase anatásio para a fase rutilo. A banda *gap* de energia para a fase anatásio a 400 °C foi de 3,29 eV e a 500 °C houve diminuição para 2,87 eV. Os autores atribuíram essa redução ao aumento no tamanho de partícula. A 600 °C, foram observadas duas banda *gap*, uma é 2,58 eV e a outra é 2,21 eV apresentando duas fases e em 700 °C também duas bandas *gaps*, um de 2,52 eV e outro de 2,21 eV.

Os autores observaram que o valor de banda *gap* muda com a elevação da temperatura se reduzindo para ambas as fases atribuídas a mudança no tamanho da partícula e/ou cristal, e houve desvio para o vermelho para a fase anatásio. A 600°C, a fase mista de anatásio e rutilo também se desloca para comprimento de onda maior. Este desvio para o vermelho de comprimento de onda é provavelmente causado pelo aumento da cristalização da amostra. Observou-se que a intensidade FT diminui à medida que a temperatura aumentou, mas a intensidade FT começa a aumentar a uma temperatura mais elevada que mostra a presença da fase mista de anatásio-rutilo (Tripathi *et al.*, 2013).

Kernazhitsky *et al.* (2014) sintetizaram amostras polidispersas de TiO_2 puro com estruturas nanocristalinas de anatásio e rutilo preparados por método de hidrólise térmica, e estudaram a fotoluminescência e a absorção óptica do TiO_2 nas fases anatásio e rutilo a temperatura ambiente. Foram observados picos nítidos

fotoluminescentes em 2,71-2,81 eV a partir de recombinações de transições excitônicas e^-h^+ pelas vacâncias de oxigênio em ambas as amostras de TiO_2 de fase anatásio e TiO_2 de fase rutilo. Um forte pico FT em transição excitônica analisado em 2,91 eV atribuído à recombinação de éxcitons auto-aprisionado em fase anatásio ou excitons livres em fase rutilo. Os picos FT dentro da faixa 3,03-3,26eV foram atribuídas as transições diretas e indiretas, que surgem a partir da recombinação de banda-banda e^-H^+ .

De um modo geral, os autores constataram que a intensidade FT em amostras de TiO_2 de fase anatásio aumentaram à medida que houve aumento na área superficial específica, podendo ela estar associada com a formação de defeitos de superfície e vazios de oxigênio na estrutura do TiO_2 . Enquanto que para amostras de TiO_2 de fase rutilo o comportamento foi mais complicado em relação a fase anatásio, pois quando aumentou a temperatura de calcinação, houve crescimento do tamanho de cristalito e diminuição da área de superfície específica, de defeitos e da quantidade de radicais hidroxila de superfície, onde os autores sugerem que estes efeitos podem ser responsáveis pela intensidade FT diferente observada nas amostras de TiO_2 (Kernazhitsky *et al.*, 2014)

Xue; Chen e Zou (2014) investigaram a fotoluminescência da superfície de nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio modificadas por xileno usando *Extractor de Soxhlet*. Foi observado uma emissão visível no comprimento de onda de 420 nm, deslocamento de pico fotoluminescente para comprimento de onda longo de 420 nm com o aumento do comprimento de onda de excitação, e a intensidade do pico fotoluminescente aumentou com o aumento do tempo de extração de nanopós de TiO_2 . Segundo o autor, a alteração na fotoluminescência das nanopartículas de TiO_2 modificadas se deu por conta dos estados de defeito de superfície e não por causa da presença do xileno absorvido, pois não foi observada mudança na fotoluminescência do xileno puro com a mudança de comprimento de onda de excitação e também por não ter sido observado fotoluminescência na solução de xileno. Portanto, os estados de defeito de superfície desempenham um papel importante nas propriedades luminescentes de nanopartículas, que atuam como centros radiativos ou não radiativos em nanopartículas.

Nasr *et al.* (2015) sintetizaram nanofibras de dióxido de titânio preparados por eletrofiação seguida por calcinações nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C ao ar durante 4 horas. Os autores observaram que o tratamento térmico teve um efeito

sobre o processo de cristalização, onde nas temperaturas de calcinação de 500 °C e 700 °C, o diâmetro médio das nanofibras é de 170 nm e 140 nm, respectivamente, menor que o diâmetro médio dos fios de nanofibras de 300 nm. A 900 °C verificaram aumento no diâmetro médio das nanofibras para 190 nm, que foi atribuído ao processo de cristalização. Os resultados de DRX e espectro de Raman mostraram a formação da fase anatásio a 500 °C, misturas de fase anatásio-rutilo a 700 °C e uma transição completa de anatásio para rutilo nas nanofibras de TiO₂ a 900 °C, e confirmação da presença de uma pequena porção de anatásio por fotoluminescência em amostra de rutilo.

Karunakaran *et al.* (2016) sinterizaram nanopartículas *core-shell* de CuO/TiO₂ pelo método sol-gel e avaliaram a sua absorção, fotoluminescência e resistência de transferência de carga. As imagens de MEV confirmaram a presença de nanopartículas policristalinas de CuO/TiO₂ aproximadamente esférica com tamanho de partícula na faixa de 70-115 nm. Nos resultados de DRX, foi confirmando o revestimento uniforme de TiO₂ anatásio ao longo dos nanocristais de CuO, com tamanho de cristalito médio de *core/shell* de CuO/TiO₂ de 28 nm. O ERD do CuO exibiu forte absorção de luz visível ao passo que no *core-shell* CuO/TiO₂ mostrou forte absorção de UV. Nos ensaios de fotoluminescência houve forte emissão de violeta a cerca de 420 nm e emissão azul-verde menos intenso a 483 nm. Os autores observaram que as nanopartículas de *core-shell* CuO/TiO₂ não mostram atividade fotocatalítica significativa provavelmente por causa da recombinação do núcleo CuO induzida de portadores de carga fotogerados em nanopartículas de CuO/TiO₂. Os resultados observados sugerem uma eventual aplicação das nanopartículas *core/shell* de CuO/TiO₂ sintetizadas como ingrediente de protetor solar.

2.6 Método Pechini

O método Pechini, também conhecido por método dos precursores poliméricos (MPP), foi originalmente desenvolvido por Pechini (Pechini, 1967). Esse método baseia-se na quelação de um cátion metálico com um ácido carboxílico (tal como ácido cítrico), onde a polimerização adicional é promovida pela adição de etileno glicol e uma consequente poliesterificação (Pechini, 1967).

O método Pechini oferece várias vantagens, incluindo citrato muito estável/complexos de metais, custo mais baixo, composições homogêneas, alta pureza, insensibilidade à umidade durante o procedimento experimental e baixas temperaturas de tratamento térmico (Ejehi, 2012; Jeon, 2015). O processo de síntese Pechini é considerado como um método de síntese fácil, para se obter uma grande variedade de materiais com excelente pureza de fase e estequiometria bem controlada (Liu, 2014; Zhao, 2013).

O MPP pode ser ainda dividido em dois grupos: (1) em polimerização *in situ* de monômeros de organo-metálicos; e (2) preparação de um sistema de solução viscosa contendo íons metálicos, polímeros e um solvente. Esta solução viscosa pode ser facilmente convertida num gel termoplástico em concentrações elevadas de polímero. O MPP *in situ* tem sido usado em uma extensão maior para obtenção de pós cerâmicos com tamanhos de partículas pequenas e uma única fase (Biasotto *et al.*, 2014).

Após o processo de calcinação, pós nanométricos são alcançados (Zaki, 2012). Além disso, existem muitas variáveis durante a metodologia que podem ser controladas para conduzir a diferentes densidades de defeitos ou mesmo segregações de fase no material obtido (Freitas *et al.*, 2006).

Apesar dos inconvenientes do tempo de preparação relativamente longo, o método dos precursores poliméricos, principalmente com base no método Pechini é uma das rotas químicas mais utilizadas para a preparação de nanopós puros de óxidos mistos, devido aos tratamentos de baixa temperatura para a formação de solução sólida e composição homogênea a nível molecular (Voicu, 2012).

O esquema geral do processo de polimerização no método Pechini se encontra ilustrado na Figura 13.

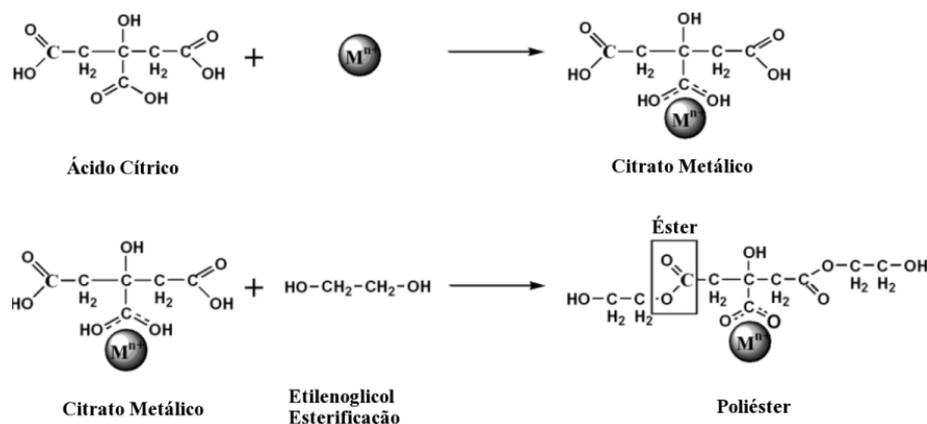


Figura 13 – Esquema de reações do método Pechini (Lee *et al.*, 2003).

Assim diante das vantagens atrativas do método Pechini, vários pesquisadores tem o utilizado para produzir diversos materiais. Entre os vários métodos para se obter TiO_2 , além de outras cerâmicas avançadas, o método Pechini é escolhido como rota experimental por diversas causas como reportado a seguir nos estudos de alguns pesquisadores.

Zaki *et al.* (2012) utilizaram do método Pechini por acreditarem que a resina reticulada poderia proporcionar uma mistura mais homogênea dos cátions e menor tendência de segregação durante a carbonização e a calcinação na sinterização da alfa-alumina. Soitah *et al.* (2010) produziram películas finas de óxido de bismuto pelo método Pechini visando reduzir algumas desvantagens de outros métodos tais como alto custo, indisponibilidade, toxicidade e taxa de hidrólise rápida.

Mirzaei *et al.* (2016) sintetizaram nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pelo método Pechini por considerar o processo de fabricação muito simples e econômico, onde, por esta metodologia os autores desenvolveram sensor de etanol estável e seletivo baseado em nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O sensor desenvolvido teve uma resposta melhor do que os sensores de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relatados em trabalhos anteriores obtidos por outros métodos, como exemplo Bandgar *et al.* (2014) e Das *et al.* (2014).

Ramirez *et al.* (2017) investigaram as propriedades magnéticas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizadas pelos métodos Pechini e de combustão. Dos dois métodos, os valores mais altos para a magnetização de saturação, magnetização remanente e coercividade magnética se deu para a amostra sintetizada pelo método Pechini por causa da influência do método de síntese e pela diferença de intensidades a algum tipo de variação no local pela razão molar de $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa encontra-se a descrição do método de síntese para obtenção das amostras de dióxido de titânio sob diferentes proporções estequiométricas de ácido cítrico/cátion metálico, além das técnicas utilizadas para realização de suas caracterizações.

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese de amostras de dióxido de titânio estão descritos na Tabela 2:

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese do dióxido de titânio.

Reagentes	Fórmulas	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5
Isopropóxido de titânio IV	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97,0
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5

3.2 Metodologia

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 (Apêndice C).

Para a síntese das amostras de 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 nº 325 (abertura de 45µm), e depositada em uma placa de alumina de 120 x 120 x 24 mm para ser submetida à calcinação a 500 °C/1h, com razão de aquecimento 10 °C/min em mufla modelo EDG 3P-S.

Na Figura 14, se encontra ilustrado o fluxograma para a metodologia do método Pechini utilizada nessa pesquisa.

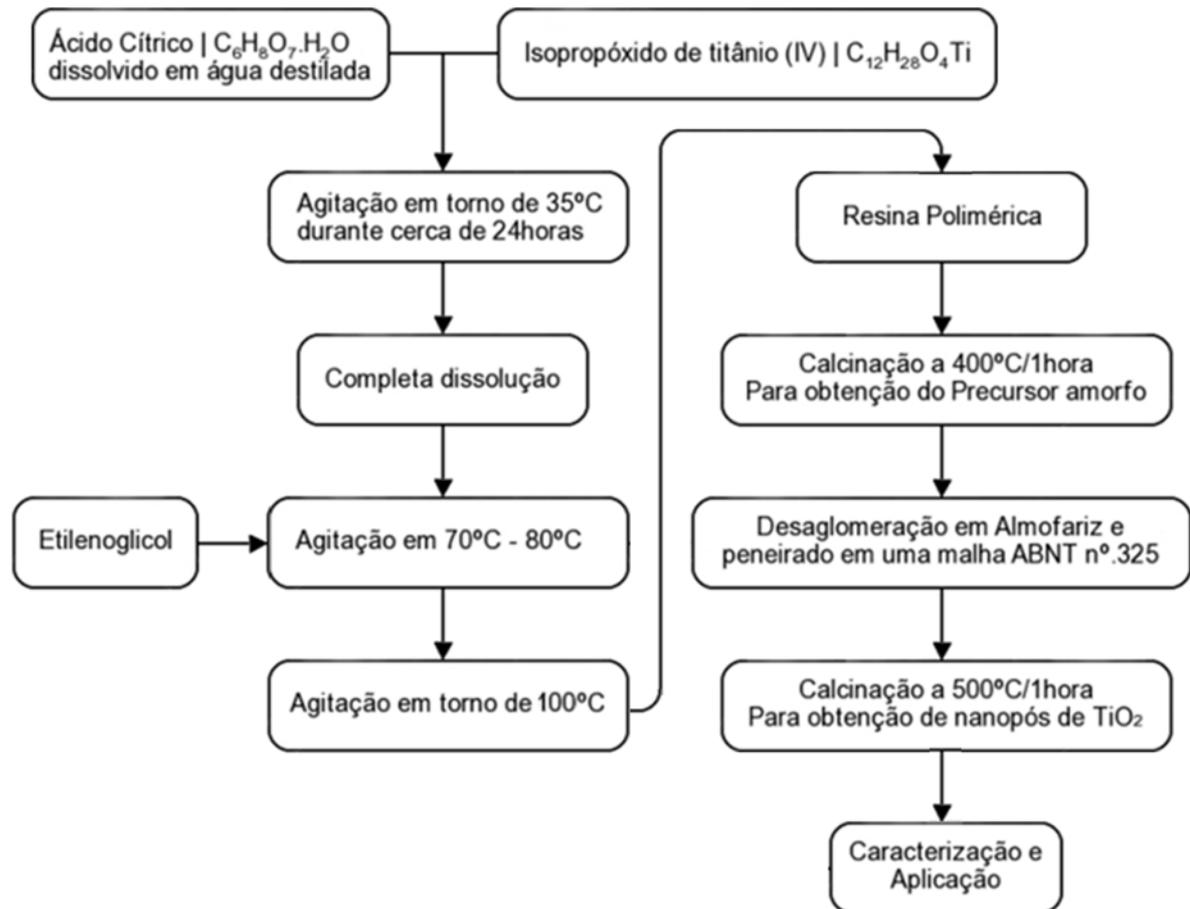


Figura 14 – Fluxograma de preparação de nanopartículas de TiO₂ utilizando o método Pechini.

O ácido cítrico foi utilizado para formar complexos de metais estáveis e para dissolver uma vasta gama de íons metálicos num solvente misto, onde o Isopropóxido de titânio IV foi a fonte de íons de titânio. O etilenoglicol (EG) foi utilizado para iniciar o processo de poliesterificação com complexos metálicos de modo a formar uma resina polimérica.

A partir desta metodologia, foram preparadas três lotes de 10 gramas de nanopartículas de TiO₂ pelo método Pechini variando a razão molar entre ácido

cítrico/cátions metálicos nas proporções de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 para obter a reprodutibilidade das amostras. Cada uma dessas sínteses foram nomeadas com a devida proporção molar de cada síntese no início seguido por letras A, B, C e posteriormente cada lote de pó de TiO_2 de mesma proporção estequiométrica obtido dessas três sínteses iniciais foram misturados e nomeadas pela proporção molar respectiva da amostra como pode ser conferido na Figura 15.

3.3 Caracterização das Amostras

As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise textural, análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica (ELD), picnometria a gás hélio (PGH), análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e espectroscopia de excitação e emissão (EEE).

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade, e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raio-X BRUKER (modelo D2 PHASER). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X, principal da fase majoritária mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

3.3.1.1 Refinamento de Rietveld – TOPAS

De posse dos dados de difração de raios X foi realizado o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), usando o programa DIFFRAC TOPAS, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de Ni-Zn.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I_K , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l . A variável I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|FK|^2$. O método Rietveld (Rietveld, 1967) tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto se constitui um refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade y_i , observado a qualquer ponto escolhido, i , no padrão de difração. As intensidades calculadas y_{ci} são realizadas a partir dos valores calculados de FK como uso do modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”, conforme a Equação 6:

$$Y_{ci} = s \sum L_k |F_k|^2 \varnothing (2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r E + Y_{bi} \quad (3)$$

Sendo:

s o fator de escala;

K representa os índices de Miller, h,k,l , para uma reflexão Bragg,

LK contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

\varnothing a função perfil da reflexão,

P_K a função orientação preferencial,

A o fator de absorção,

S_r o fator de rugosidade da superfície,

E o fator de extinção,

F_K o fator de estrutura para o K -ésimo reflexão Bragg,

y_{bi} a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado por Equação 7:

$$S_y = \sum w_i (I_{Obs} - I_{calc})^2 \quad (4)$$

Onde I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente e $w_i = 1/I_{obs}$.

3.3.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo VERTEX 70FT-IR da BRUKER, entre 4000 e 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UFCG). Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. A presença de bandas vibracionais, localizadas na região de um número de onda, indica o tipo de grupos funcionais presente na estrutura de uma molécula.

3.3.3 Análise textural por adsorção de nitrogênio (BET)

A análise textural das amostras foram realizadas em um analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG). Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial específica (S_{BET}) por análise textural (BET), o volume de poros (V_p) e o diâmetro de poros (D_p). Para a realização das análises as amostras foram secadas em estufa sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300°C por 2 horas.

A partir desta técnica também foi possível determinar o tamanho de partícula (T_p) utilizando a equação proposta por Reed (1938).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (5)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de

0,05 a 0,30. O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados usando o método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95.

3.3.4 Análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica (ELD)

A distribuição e tamanho de partícula das amostras foram obtidas utilizando o equipamento analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), operando na faixa de 10 a 10.000 nm, com análise do tamanho das partículas na faixa dinâmica de 0,3 nm a 8 μm no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UFCG). Para essa análise 0,10g de amostra foi diluída em 50% de solução sílica em gel como defloculante. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre por movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.

3.3.5 Picnometria a gás hélio (PGH)

A análise da densidade das amostras foi realizada por picnometria de gás hélio em um aparelho Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He) do LabSMaC/UFCG. O preparo da amostra consistiu em pesagem da amostra em uma quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocada em uma estufa a temperatura de 100 °C por 12 horas de modo que se retire a umidade da amostra. Depois de seca, a amostra foi colocada numa célula metálica (porta-amostra) pesada novamente e analisada. Portanto a média da leitura das densidades próximas entre elas após o ensaio que correspondem a 10 corridas ou varreduras, fornece o valor da densidade real da amostra em estudo.

3.3.6 Análise termogravimétrica (ATG)

As s 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 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, na temperatura ambiente

até 1000°C. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi obtida por dois Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV), no qual as imagens de 10 μ m, aumento de 4000x foram obtidas pelo MEV de marca TESCAN, modelo VEGA3, do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da UFCG e as imagens de 500nm, com aumento de 50000x foram obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura, modelo Phillips XL30 FEG do Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar. Para a análise, as amostras foram diluídas em acetona e depositadas para serem metalizadas com ouro.

3.3.8 Espectroscopia de emissão e excitação (EEE)

O comprimento de onda de excitação foi determinado pela espectroscopia de excitação com as transições eletrônicas e suas respectivas intensidades foram determinadas por espectroscopia de emissão. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro (Raman Jobin-YvonU-1000 modelo H-10), com monocromador duplo (Jobin Yvon modelo U1000) de 1m, do Laboratório de Terras Raras da Universidade Federal de Pernambuco (DQF/UFPE).

3.3.9 Determinação do *gap* óptico

Para determinação do *gap* óptico de todas as amostras de TiO₂ foi utilizado a técnica de espectroscopia de refletância difusa. O ensaio consistiu na obtenção das curvas de absorbância em relação a energia de fóton e em seguida foi utilizado o método gráfico de Tauc para estimar o valor da banda *gap*. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba (LACOM/UFPB).

3.3.9.1 Espectroscopia de refletância difusa (ERD)

Para obtenção dos valores da energia de banda *gap* foi utilizado um espectrômetro UV-VIS modelo UV-2550 da marca Shimadzu do Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba (LACOM/UFPB). O ensaio consistiu na obtenção de curvas de absorbância da amostra versus energia de fóton. Utilizou-se o método gráfico de Tauc, o qual a partir do gráfico de absorbância em função da energia do fóton obtém-se a tangente da curva na parte linear até o eixo "x", determinando-se assim o valor do *gap*.

3.3.9.2 Método Gráfico de Tauc

A determinação da banda *gap* em materiais é importante para investigação das propriedades dos sólidos. O banda *gap* indica a diferença de energia entre o topo da banda de valência cheia de elétrons e a parte inferior da banda de condução desprovida de elétrons. Os valores de banda *gap* podem ser determinados através dos espectros de refletância difusa.

O método de Tauc (Tauc *et al.*, 1966) tem sido amplamente empregado na determinação da banda *gap* óptico de materiais semicondutores. A seguir estão demonstrados os procedimentos para determinação da banda *gap* através dos espectros de refletância difusa pelo método de Tauc. A seguinte relação foi proposta por Tauc, David e Mott:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia de fóton, E_g é a banda *gap* óptico, A uma constante de proporcionalidade e o valor n denota a natureza das transições do material.

- Para transição permitida direta..... $n = 1/2$
- Para transição proibida direta..... $n = 3/2$
- Para transição permitida indireta... $n = 2$
- Para transição proibida indireta..... $n = 3$

O espectro de refletância difusa adquirido é convertido pela da função de Kubelka-Munk. Assim, o eixo vertical é convertido para quantificar $F(R^\infty)$, que é proporcional ao coeficiente de absorção. O α na equação de Tauc é substituído com

$F(R^\infty)$. Assim, no experimento de refletância difusa considerando transição permitida direta, a equação anterior torna-se:

$$(hvF(R^\infty))^2 = A(hv - E_g) \quad (7)$$

Usando a função de Kubelka-Munk, o termo $(hvF(R^\infty))^2$ foi representado graficamente em função do termo hv . A unidade de hv é eV, e a sua relação com o comprimento de onda λ (nm) torna-se:

$$hv = 1239,7 / \lambda \quad (8)$$

Por fim uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva é traçada e o valor de hv no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo horizontal é a energia da banda *gap* (E_g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X – DRX

Na Figura 15 encontram-se ilustrado 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 (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 calcinados a 500 °C/1h.

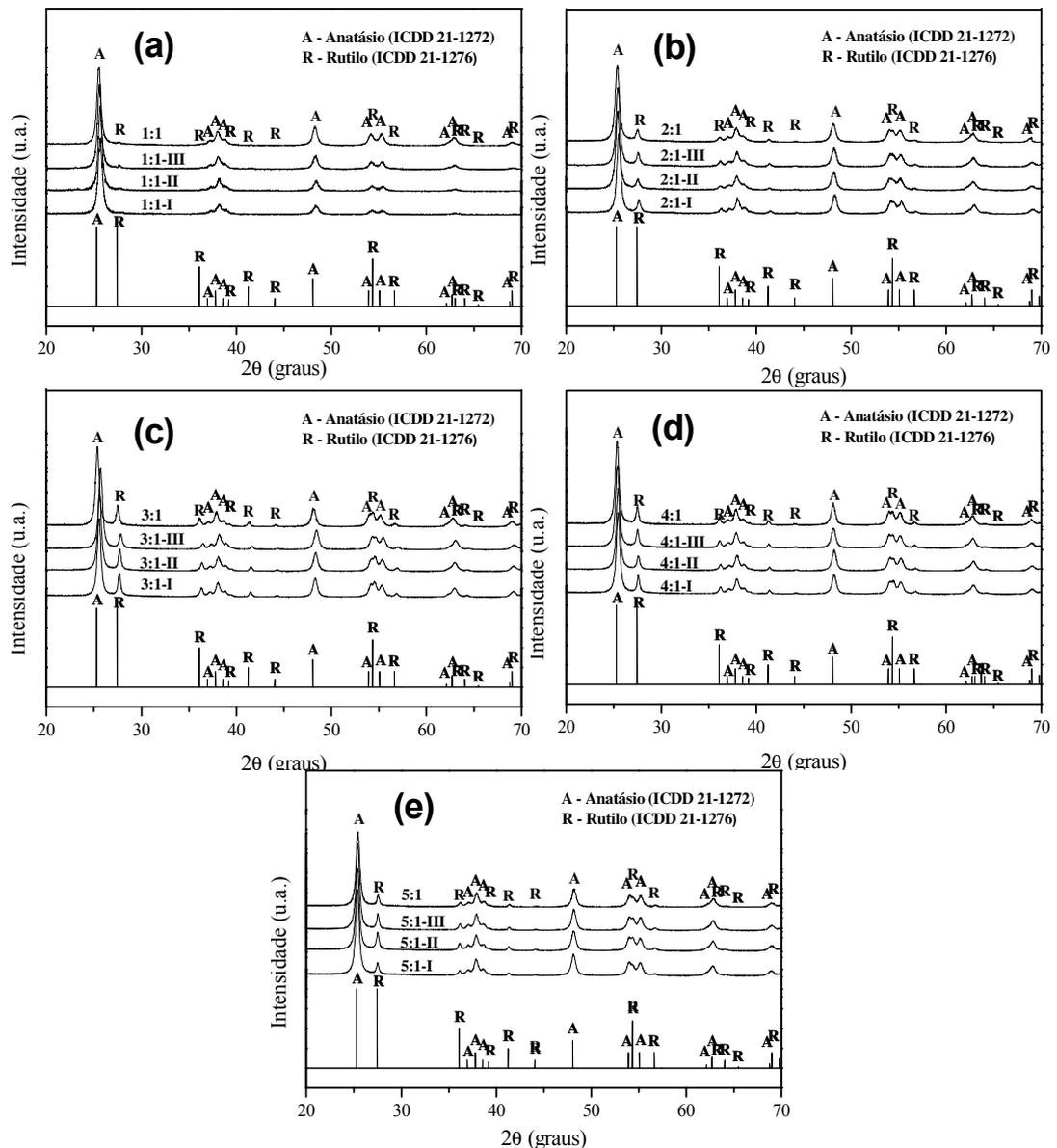


Figura 15 – Difratogramas de raios X das amostras de dióxido de titânio nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico/cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Nesta temperatura de calcinação observou-se que todas as amostras apresentaram a fase majoritária do anatásio, identificado mediante ficha cristalográfica ICDD 21-1272, além de traços da segunda fase identificada como rutilo pela ficha cristalográfica ICDD 21-1276. 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, e em geral a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento (Zuo *et al.* 2006). Porém, é importante ressaltar que Ribeiro *et al.* (2013) estudou também a relação da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos visando obter TiO₂ como fotocatalisador usando essa mesma temperatura de calcinação e verificou apenas a formação da fase anatásio para proporção 2:1, para as demais proporções a quantidade de fases anatásio e rutilo foi coerente com a quantidade observada neste trabalho. Isso nos indica 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 é fundamentalmente importante, pois a diferença entre a síntese do TiO₂ reportada neste trabalho e a síntese reportada por Ribeiro *et al.* (2013) se deu no fato de que fomos caixetas quadradas para calcinação onde a resina fica mais uniformemente distribuída e a calcinação foi mais uniforme em toda amostra.

Para se comprovar o efeito da obtenção e quantificação da fase majoritária anatásio e da fase secundária rutilo, realizou-se refinamento por Rietveld utilizando programa DIFFRACT TOPAS da mistura de três amostragens de cada composição em estudo como ilustrado na Figura 16.

Observou-se que os pontos experimentais (pontos azuis) da Figura 16 foram ajustados a intensidade (linha vermelha) com a ficha cristalográfica ICDD 21-1272 para fase anatásio e ICDD 21-1276 para fase rutilo. Mediante dados do refinamento foi possível comprovar a presença das duas fases para todas as composições como reportado anteriormente.

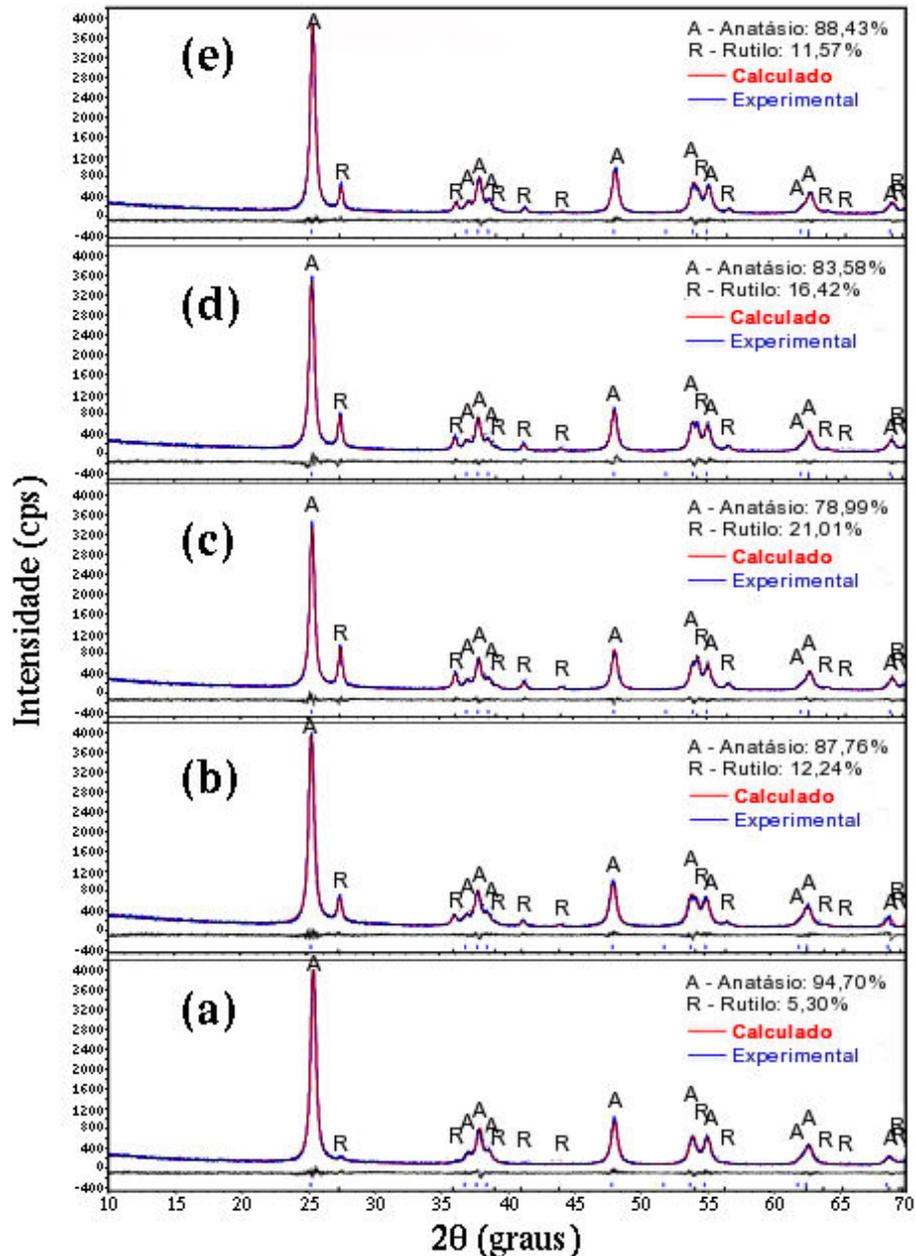


Figura 16 – Difratoogramas de raios X com refinamento de Rietveld das amostras de titânia nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico/cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Na Tabela 3 estão expressos os dados de tamanho de cristalito, referente ao pico principal (d_{101}), cristalinidade e quantificação das fases das 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. Os parâmetros de rede calculados para a fase principal anatásio foram de $a = 3,78$ e $c = 9,50$ com percentual de erro de aproximadamente 8% para todas as amostras, não havendo modificações significativas com a variação da proporção estequiométrica.

Tabela 3 – Fases, tamanho do cristalito da fase principal (nm) e cristalinidade das amostras reproduzidas.

Amostras	Fases Anatásio/Rutilo (%)	Tamanho do Cristalito da fase principal (nm)	Cristalinidade (%)
1:1	95/5	23	83
2:1	88/12	21	82
3:1	79/21	23	83
4:1	84/16	23	84
5:1	88/12	23	84

Na Tabela 3 pode-se observar um efeito não linear uma vez que à medida que a proporção estequiométrica foi aumentando a partir de 1:1, a quantidade de anatásio foi diminuindo e a de rutilo aumentando até a razão 3:1, onde a partir de 4:1 a quantidade de anatásio começa a aumentar e de rutilo a diminuir. Assim, a partir da concentração 3:1, há um aumento da rede polimérica e isso favorece a inibição da formação da fase rutilo por excesso de energia. A composição que proporcionou a maior percentagem de fase anatásio foi a amostra de razão molar 1:1, esta relação entre ácido cítrico/cátions metálicos proporcionou a formação de 95% de fase anatásio.

Pode-se dizer que estas amostras de TiO₂ sintetizadas de razão molar entre ácido cítrico e cátions metálicos de 3:1, 4:1 e 5:1 estão coerente com o trabalho reportado por Ribeiro *et al.* (2013) com relação a presença de duas fases, anatásio e rutilo, porém na amostra de razão molar 2:1 obtida por Ribeiro *et al.* (2013) houve somente a presença da fase anatásio contrastando com a amostra de razão molar 2:1 deste trabalho de pesquisa que tem um misto de anatásio com rutilo. Essa diferença pode ser explicada em função de detalhes da metodologia aplicada durante a síntese, tais como taxa de aquecimento das nanoparículas, formato da placa de calcinação e variações nos parâmetros determinados durante a metodologia para obtenção do produto final.

O aumento da rede polimérica tem uma certa influência na formação de novas fases, embora alterando alguns parâmetros durante a metodologia como a temperatura que pode induzir a obter diferentes resultados, como por exemplo os

obtidos por Neris (2014) que sintetizou 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 uma faixa de 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.* (2013) sintetizou nanopartículas de TiO_2 nas proporções entre ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 sob os mesmos parâmetros de calcinação utilizados neste trabalho de pesquisa e obteve 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. Perazolli *et al.* (2011) 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, foi identificado pelos difratogramas de raios X somente a presença da fase anatásio do TiO_2 pelo pico (101) em $2\theta = 25.4^\circ$. Stroppa *et. al.* (2008) obtiveram filmes finos de TiO_2 nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos na proporção molar entre ácido cítrico:titânio (AC:Ti) nas 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 TiO_2 cristalino com fase anatásio.

Em relação ao tamanho do cristalito da fase principal, as amostras apresentaram de forma geral um ligeiro crescimento para amostras sintetizadas, apresentando apenas uma pequena oscilação na amostra de razão 2:1 voltando a crescer o tamanho do cristalito na razão 3:1, continuando a prosseguir esse aumento decimal na razão 4:1 e na amostra de proporção molar 5:1 à medida que se elevou proporção estequiométrica entre ácido cítrico/cátions metálicos para todas as amostras obtendo valor máximo de tamanho cristalito de 23,3 nm para a amostra de razão 5:1. Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade, com valor máximo de 83,9% para a amostra de razão 4:1.

Esses resultados estão perfeitamente compatíveis com os valores de tamanho de cristalito obtido por Liang *et al.* (2010) que elaboraram filmes de TiO_2 mesoporoso com base em pó de TiO_2 nanocristalino (Degussa P25) via metodologia Pechini e sol-gel através da introdução de polietileno glicol (PEG) com pesos moleculares diferentes, obtendo no produto final 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:H₂O foi de $1/22, \bar{2}$ que corresponde a 36,6263g de TTIP para 400mL de água para todas as amostras sintetizadas. Foi observado que o aumento o tamanho do cristalito não se alterou significativamente com o aumento da concentração de precursor assim como na cristalinidade. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Wong *et al.* (2014) que sintetizaram nanocristais de TiO₂ 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:H₂O de 1:300, 1:140, 1:80, 1:50, 1:30 e 1:20 e pode-se concluir que a concentração do precursor não tem efeito sobre o tamanho do cristalito. Comportamento esse semelhante ao observado neste trabalho de pesquisa.

Na Tabela 4 estão expressos os dados de índice ponderado (Rwp), índice esperado (Rexp) e *goodness-of-it* (GOF) das 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.

Tabela 4 – Índice esperado (Rexp), Índice ponderado (Rwp) e *goodness-of-it* (GOF).

Amostras	Rexp	Rwp	GOF
1:1	23	83	1,16
2:1	21	82	1,32
3:1	23	83	1,14
4:1	23	84	1,27
5:1	23	84	1,24

De acordo com a Tabela 4, a relação aos indicadores numéricos que serviu de parâmetro de qualidade, tem-se o índice ponderado (Rwp) que deve ser analisado quando se deseja verificar se o refinamento está convergindo. Se este valor estiver diminuindo ao longo dos ciclos de refinamento, significa que o mesmo está sendo bem sucedido. Outro indicador adotado é o índice esperado (Rexp) que mede a qualidade das intensidades coletadas. Valores de Rwp e Rexp próximos, significa que os mesmos apresentam uma mesma tendência, sendo assim é possível considerar como satisfatório o refinamento. Por fim, é considerado satisfatório o refinamento cujo o *goodness-of-it* (GOF), valor equivalente da relação

entre o R_{wp} e R_{exp} , for menor que 1,7. Na prática, valores inferiores a 5 refletem um refinamento otimizado (Salvador, 2005). Portanto, com base nos resultados obtidos de refinamento, pode considerar que foram obtidos resultados satisfatórios.

4.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 17 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$, das amostras de TiO_2 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.

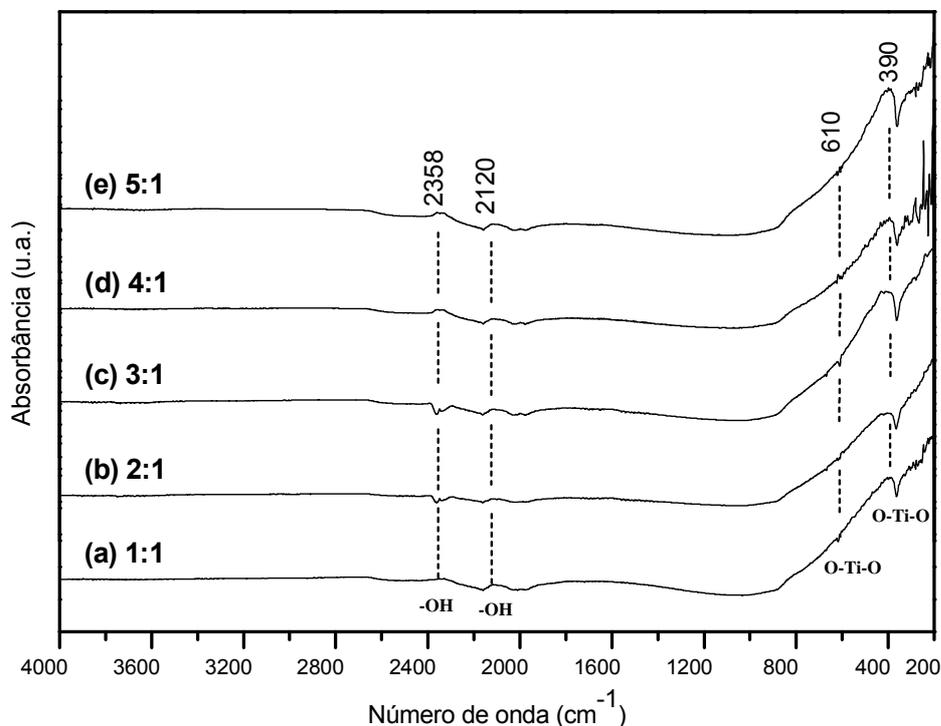


Figura 17 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de TiO_2 com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 via método Pechini.

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 cm^{-1} e 400 cm^{-1} que correspondem vibrações das ligações O-Ti-O da fase anatásio cristalino. O pico mais intenso ocorre em 390 cm^{-1} . A presença de um pico discreto de absorção em 610 cm^{-1} em todas as amostras foi atribuído a ligação O-Ti-O, onde segundo Zhang *et al.* (2014), quando preparou microcápsulas híbridas orgânica-inorgânica de PDA/cisteamina/Ti ocorrendo uma banda larga em cerca de $450-700 \text{ cm}^{-1}$ poderia ser atribuído à absorção de Ti-O-Ti, o

que indicaria a formação de óxido de titânio. Kristóf *et al.* (1994) também encontrou bandas características do TiO_2 em 430 cm^{-1} e 350 cm^{-1} quando estudou as reações de formação de $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, filmes de óxidos mistos suportados na placa de metal de titânio que foram seguidos por emissão do método FTIR.

Estes resultados foram semelhantes aos reportados por Costa *et al.* (2006) na obtenção do TiO_2 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^{-1} e 1800 cm^{-1} , que correspondem à superfície de água adsorvida e grupos hidroxila (Mali *et al.*, 2012).

4.3 Análise textural por adsorção de nitrogênio (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras de TiO_2 variando a relação molar entre ácido cítrico/cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 respectivamente estão ilustradas na Figura 18, como resultado da caracterização textural das nanopartículas de estudadas, obtidas pelo método Pechini. A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a outra linha tracejada na cor azul representa dessorção (evaporação de líquidos nos poros). Nota-se que o aumento da concentração de ácido cítrico e cátion metálico para a síntese de TiO_2 não interferiu nas no comportamento das curvas de adsorção/dessorção para todas as amostras, onde a forma das curvas de histerese correspondem ao tipo V, ou seja, isotermas que são típicas das estruturas mesoporosas.

De acordo com a IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Sing *et al.*, 1985), os materiais mesoporosos são divididos em quatro classes, nomeadamente chamadas de H1, H2, H3 e H4, dependendo da forma das isotermas. Assim, a forma das curvas de histerese na Figura 18 correspondem à classe H2, que denota materiais com poros cilíndricos abertos e fechados, com estrangulações e morfologia tipo garrafa, e também correspondem conjuntamente à classe H3, que denota materiais com poros em formato de cunha, cones ou placas paralelas. Comportamento dessas curvas de isoterma também foram relados por outros autores (Ribeiro *et al.*, 2013; Parmar *et al.*, 2010; Costa *et al.*, 2006) quando sintetizam nanopartículas de TiO_2 pelo método Pechini.

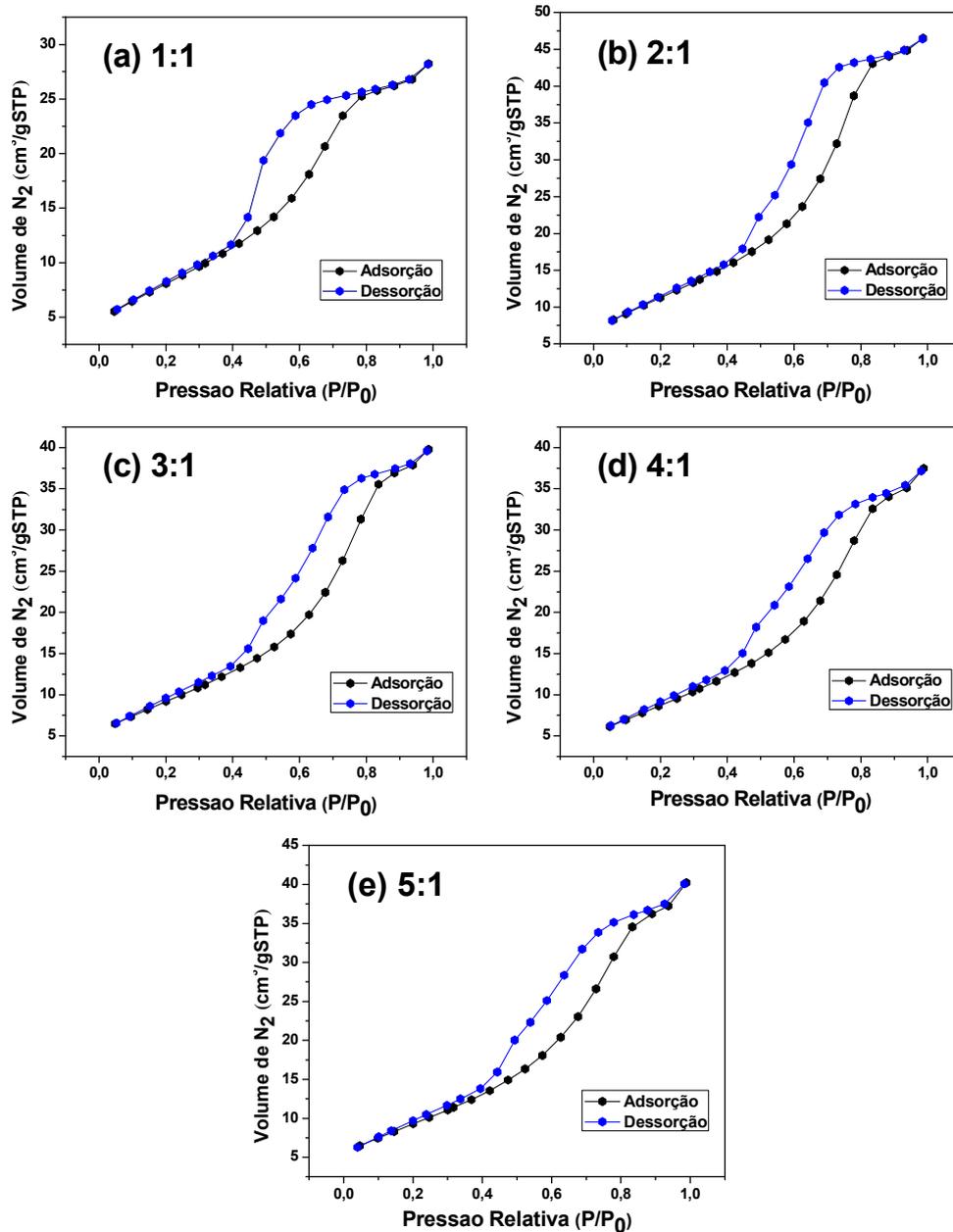


Figura 18 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 com diferentes proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 obtido pelo método Pechini.

A obtenção dos valores de tamanho de partículas (D_{BET}) calculados de todas as amostras pode ser conferida no Apêndice A. Na Tabela 5 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), tamanho de cristalito (T_c), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p) e a relação entre o tamanho de partícula (D_{BET}) e o tamanho de cristalito (T_c) referente as amostras 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Tabela 5 – Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras de proporções estequiométricas molares entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1

Amostras	Área superficial (S_{BET}) (m^2g^{-1})	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)	Tamanho de cristalito (T_c) (nm)	Volume do poro (V_p) (cm^3/g)	Raio do poro (R_p) (Å)	D_{BET}/T_c
1:1	31	53	23	0,05	18,86	2,3
2:1	42	38	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	46	23	0,06	18,83	2,0

Os dados apresentados na Tabela 5 expressam que o maior valor de área superficial específica, de $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, foi obtido pela amostra 2:1, e o menor valor de área superficial, de $31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, foi obtido pela amostra 1:1, conseqüentemente, estas referidas amostras apresentaram respectivamente, o menor (38 nm) e o maior (53 nm) valor de tamanho de partículas, dando a entender que as áreas de todas as amostras foram próximas, uma vez que variaram apenas 28% entre a maior e a menor área de superfície. Logo, de forma geral, observa-se que a área de superfície aumentou e o tamanho de partículas diminuiu (embora de forma não linear), com a relação entre ácido cítrico/cátions metálicos nas amostras estudadas.

Pode-se afirmar que os valores percentuais de fases anatásio e rutilo para cada amostra de TiO_2 não influenciaram significativamente na área superficial de cada amostra, uma vez que todas as amostras atingiram valores entre 30,59 e 35,00 m^2g^{-1} , exceto a de proporção estequiométrica de 2:1 que obteve o maior valor de $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ao passo as amostras 2:1 e 5:1 apresentaram valores percentuais de fases anatásio e rutilo muito próximos mas com diferença de 17 % na área superficial.

Comparando os resultados de tamanho de partículas apresentados para as amostras 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 sintetizadas pelo método Pechini, com o tamanho de partícula reportado por Ribeiro *et al.* (2013) nas proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 observa-se também um comportamento oscilante com o aumento da concentração do ácido cítrico em relação ao cátion metálico e que este comportamento foi o mesmo observado neste trabalho de pesquisa. Com relação ao volume e ao raio dos poros das amostras estudadas, expressos na Tabela 5, 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%. Mediante os

valores da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_C), que esta relação foi maior que a unidade 1 para todas as amostras, logo, indica que as amostras são constituídas por partículas muito pequenas (nanométricas e policristalinas), ou seja, aproximadamente 2 cristais/partículas.

4.4 Análise granulométrica por espalhamento de luz dinâmica (ELD)

As análises granulométricas estão ilustradas graficamente na Figura 19.

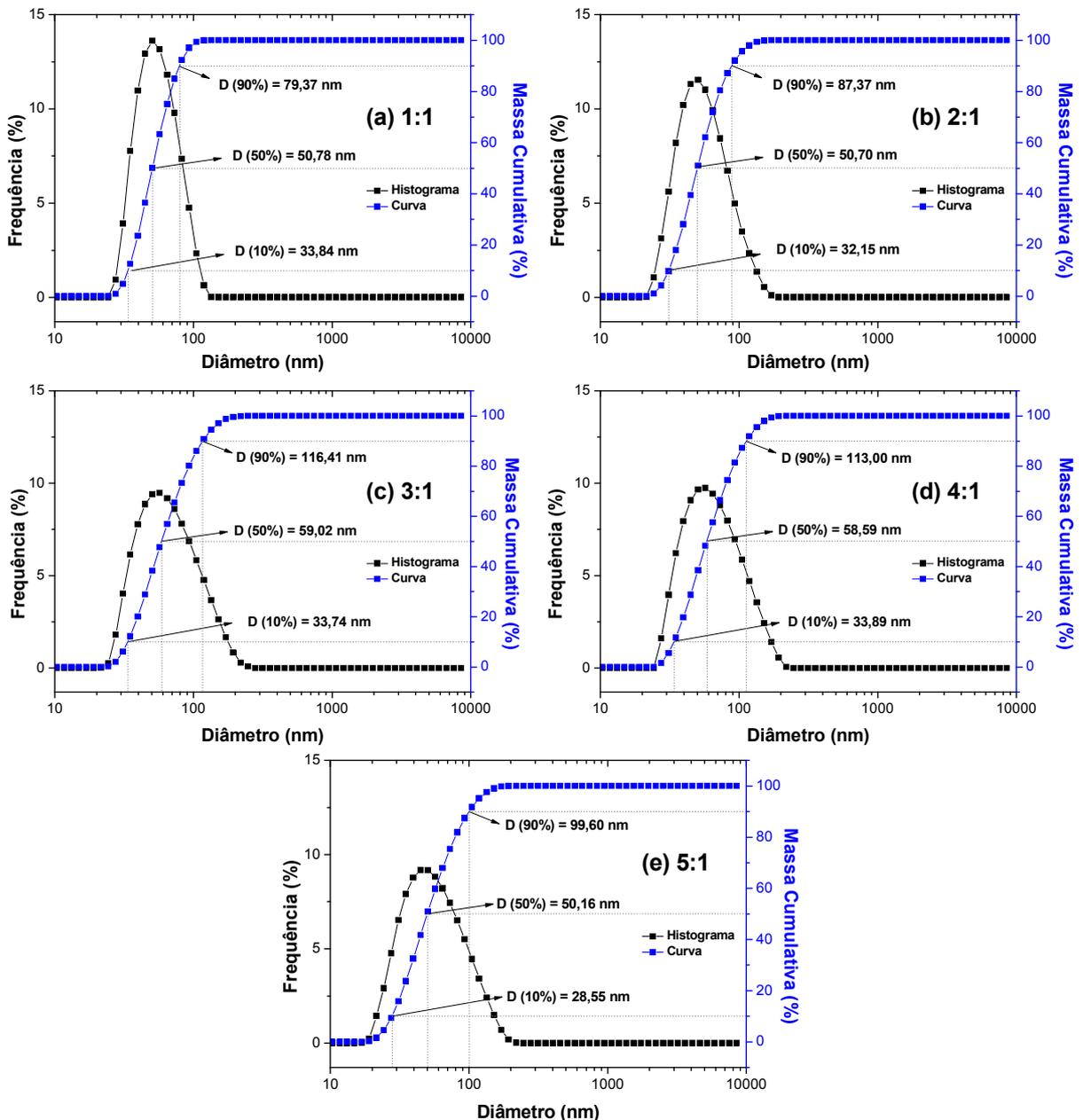


Figura 19 – Distribuição granulométrica das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Pode-se visualizar na Figura 19 as curvas de distribuição granulométrica dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de TiO_2 nas proporções entre ácido cítrico e cátion metálico de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 sintetizado pelo método Pechini.

De forma geral, observa-se uma distribuição relativamente larga para todas as amostras, exibindo um 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, cujos diâmetros de tamanhos medianos de aglomerados (50%) de acordo com a proporção de ácido cítrico e cátion metálico 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram de 51, 51, 59, 59 e 50 nm, respectivamente.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de tamanho dos diâmetros das partículas de TiO_2 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 (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.

Tabela 6 – Diâmetros das partículas de 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 TiO_2	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

De acordo com os resultados expressos na Tabela 6, pode-se observar também que o tamanho dos diâmetros das partículas alcançam uma variação crescente, do início em D(10%) até D(90%) para todas as amostras. Estes dados

indicam que o aumento da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos não alterou significativamente o tamanho médio dos aglomerados, embora a amostra 3:1 e 4:1 apresentaram valor máximo em relação às demais amostras, onde estas são as amostras que apresentaram a maior percentagem de fase rutilo.

4.5 Picnometria a gás hélio (PGH)

Na Tabela 7, pode-se comparar os resultados de densidade média de ensaios realizados em triplicatas obtidas por picnometria de gás hélio das amostras de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini com variação na proporção entre ácido cítrico e cátions metálicos em ordem sequencial:

Tabela 7 – Densidade das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método Pechini.

Relação molar	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Densidade média (g/cm^3)	3.6668 $\pm 0,0832$	3.7755 $\pm 0,0425$	3.8199 $\pm 0,1086$	3.7029 $\pm 0,0423$	3.7013 $\pm 0,0555$

Na Tabela 7 verifica-se que apesar destes valores estarem bastantes próximos da densidade medida da ficha cristalográfica da fase anatásio do 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 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 20, pode-se conferir detalhadamente o comportamento da densidade das amostras de TiO_2 com o decorrer do aumento da concentração entre ácido cítrico e cátions metálicos.

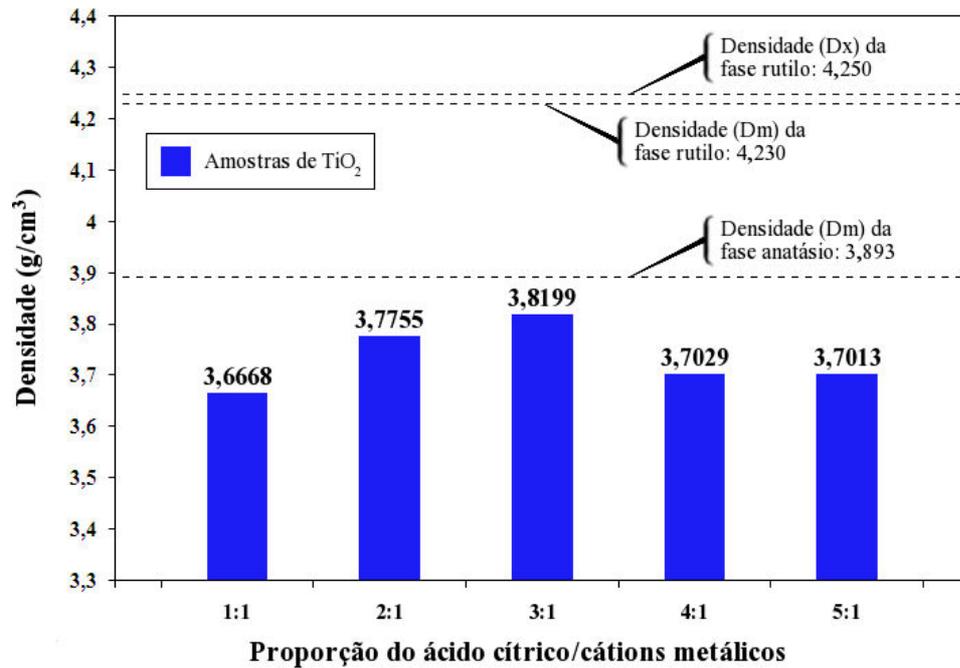


Figura 20 – Histograma da densidade das amostras de TiO₂ sintetizadas pelo método Pechini.

À medida em que se elevou a proporção entre ácido cítrico em relação ao cátion metálico (Figura 20), 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 diminuir na razão molar estequiométrica 4:1 e 5:1.

4.6 Análise termogravimétrica (ATG)

As amostras de nanopartículas de TiO₂ obtidas pelo método Pechini por calcinação final de 500°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 21 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.

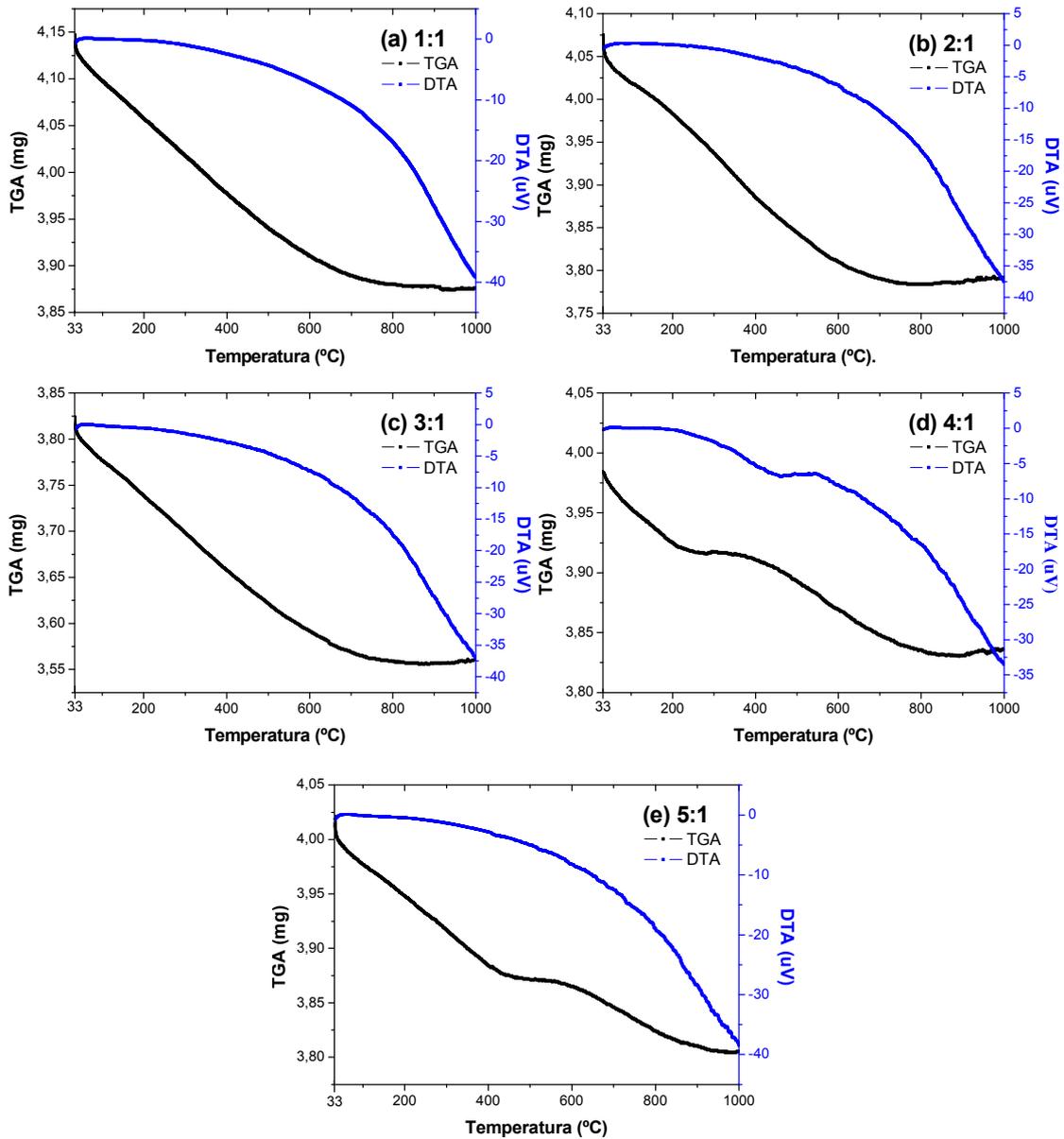


Figura 21 – Curvas de TGA/DTA em função da temperatura característica das nanopartículas de TiO_2 obtido pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

Na Figura 21 observa-se que as amostras de TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 1:1, 2:1 e 3:1 que a partir das curvas de TGA para o material calcinado indicam a ocorrência de uma perda em uma faixa de temperatura de 33 °C a 820 °C enquanto nas amostras 4:1 e 5:1 dois eventos principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 33 °C a 270 °C na amostra 4:1 e de 33 °C a 500 °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 °C a 900 °C

para a amostra 4:1 e na faixa de 500 °C a 950 °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 TiO₂ 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 8. De um modo geral, observou-se que para todas as amostras que apresentaram apenas um único evento de perda de massa, os valores 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 1° evento ocorreu perda de 2,24% e 3,49%, respectivamente, e com 2° evento a variação foi de 4,49% a 1,81%, respectivamente, onde ocorreu os maiores valores de perdas de massa em decorrência do excesso de rede polimérica..

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 mais elevada em relação as demais.

Tabela 8 – Dados obtidos através das análises térmicas (TGA/DTA) das amostras de TiO₂ com relação ácido e cátions metálicos nas proporções 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

TiO ₂	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Perdas de massas (%) – 1° Evento	6,52	22,60	7,07	2,24	3,49
Perdas de massas (%) – 2° 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 TiO₂ 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.* (2013) realizou a análise térmica TGA/TDA do puff de TiO₂ pirolisado a 400 °C/1hora, 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. Obviamente por se tratar de amostras amorfas cheias de matéria orgânica, a quantidade de massa perdida durante o aquecimento iria ser bem elevada em comparação com a perda de massa de amostras de nanopartículas de TiO_2 com valores elevados de cristalinidade calcinadas a $500^\circ\text{C}/1\text{hora}$.

Zoccal (2010) sintetizou nanopartículas de 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 primeiro na faixa de temperatura de 30°C a 180°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°C a 480°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.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 encontram-se ilustradas as morfologias das amostras 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. De maneira geral, em 21(a), 22(a), 23(a), 24(a) e 25(a) 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. Observando as Figuras 21(b), 22(b), 23(b), 24(b) e 25(b), verificou-se que os aglomerados que constituem as amostras são formados por partículas ligadas por forças fracas (ou seja, que estão apenas em contato umas com as outras, sem observar pré-sinterização), sendo, portanto, facilmente desaglomerados. Nas Figuras 21(c), 22(c), 23(c), 24(c) e 25(c) pode-se confirmar a presença de poros presentes na superfície para todas as amostras.

Para a amostra 1:1, os tamanhos dos aglomerados variaram entre 2,35 e 22,78 μm , cujo tamanho médio foi de 8,04 μm . Para a amostra 2:1 os tamanhos variaram entre 2,46 e 15,94 μm , com tamanho médio de 8,53 μm . Para 3:1 os

tamanhos variaram entre 3,74 e 24,30 μm , com tamanho médio de 10,35 μm . Para 4:1 os tamanhos variaram entre 3,90 e 20,00 μm , com tamanho médio de 10,65 μm . E finalmente para a amostra 5:1, os tamanhos variaram entre 2,99 e 32,16 μm , com tamanho médio de 10,78 μm . Os tamanhos dos aglomerados foram calculados a partir da contagem de 10 aglomerados para cada amostra. A contagem foi feita em regiões distintas das micrografias e os valores dos cálculos destes tamanhos estão expostos no Apêndice B.

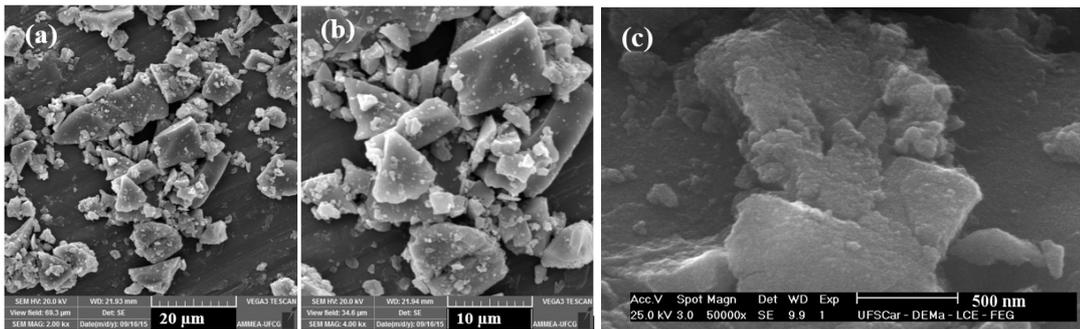


Figura 22 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 1:1: (a) 20 μm , aumento de 2000x, (b) 10 μm , aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x.

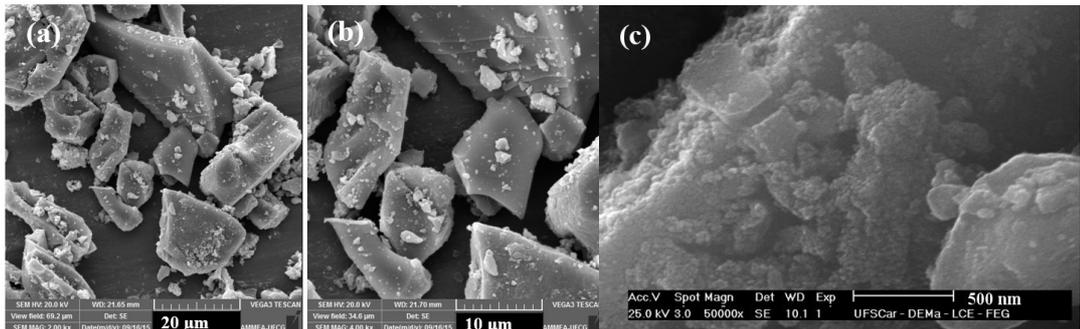


Figura 23 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 2:1: (a) 20 μm , aumento de 2000x, (b) 10 μm , aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x.

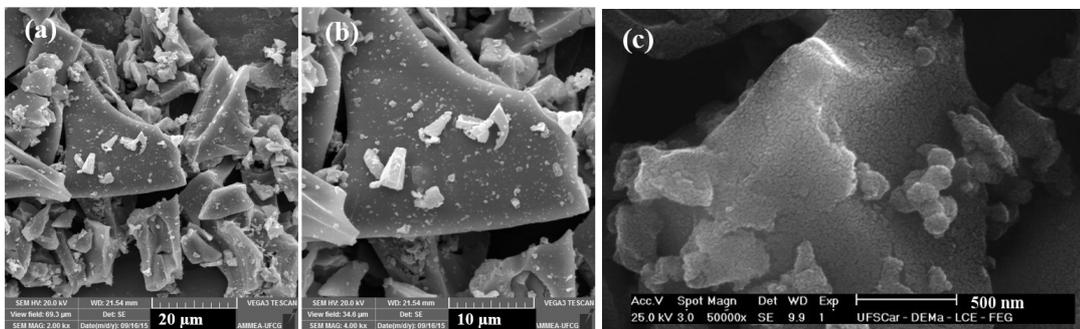


Figura 24 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 3:1: (a) 20 μm , aumento de 2000x, (b) 10 μm e (c) 500nm, com aumento de 50000x.

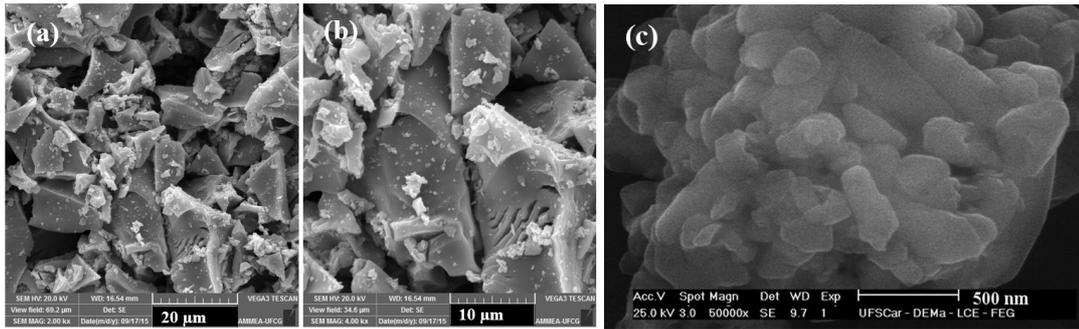


Figura 25 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 4:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x.

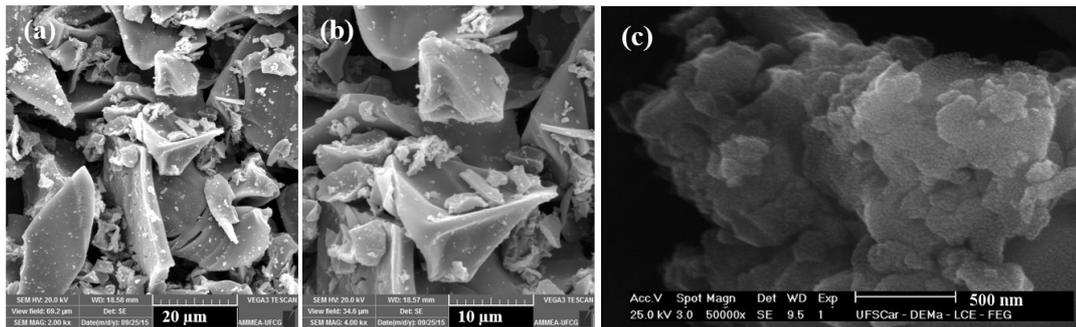


Figura 26 – Morfologias obtidas por MEV para a amostra 5:1: (a) 20μm, aumento de 2000x, (b) 10μm, aumento de 4000x e (c) 500nm, com aumento de 50000x.

Assim, as micrografias revelam que a morfologia das amostras estudadas é constituída por aglomerados na forma de placas irregulares constituídos por partículas finas ligadas fracamente, e que os tamanhos de aglomerados aumentaram com a relação entre ácido cítrico/cátions metálicos. Isto corrobora com a análise dos resultados discutidos anteriormente para a área superficial, onde foi abordado que área de superfície das amostras aumentou com a relação entre ácido cítrico/cátions metálicos. A partir da concentração 3:1, há um aumento da rede polimérica e isso favorece a inibição da formação da fase rutilo por excesso de energia, onde nas amostras 4:1 e 5:1 por terem excesso de calor o estado de agregação das partículas foi maior.

4.8 Determinação do *gap* óptico

Na Figura 27 encontra-se as curvas de absorbância em função da energia (eV) das diferentes amostras de TiO₂, para cálculo da banda *gap*, usando o plot de Tauc.

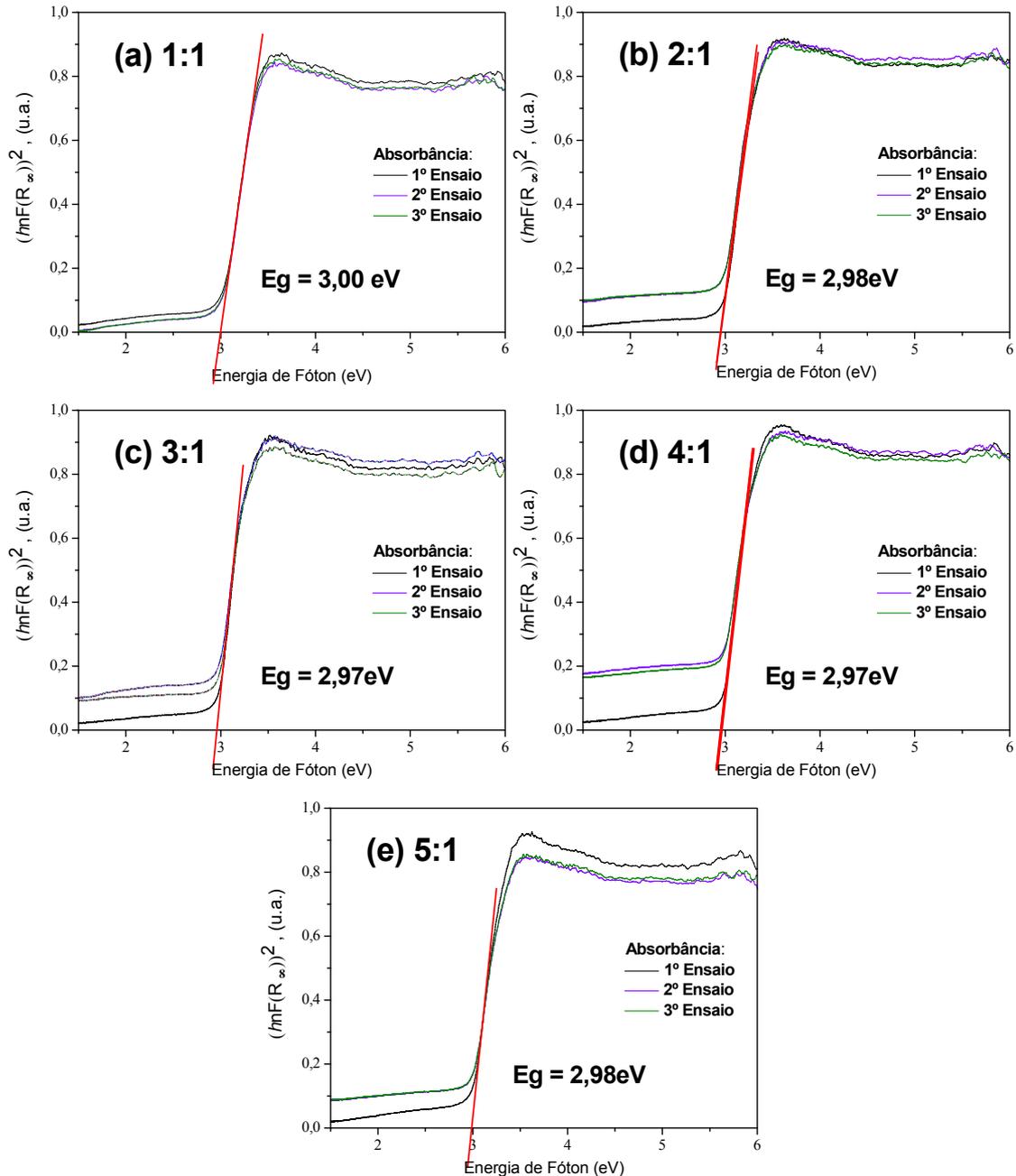


Figura 27 – Gráfico da absorvância em função da energia do fóton (eV), para a determinação do E_{gap} das amostras de TiO_2 obtidas pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1.

As amostras 1:1, 2:1, 3:1 4:1 e 5:1 resultaram em valores aproximados para a energia de banda 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 ocorre 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.* (2013) 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) enfatizou 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 3:1, 4:1 e 5:1 para 3,09, 3,09 e 3,11 eV, contendo a presença associada das fases rutilo e anatásio houve uma discreta redução. Comportamento semelhante foi observado neste trabalho de pesquisa.

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.* (2010) quando sintetizou 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 °C 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_2 diminui com o aumento da temperatura e pelo aumento da concentração de fase rutilo em detrimento a fase anatásio.

4.9 Espectroscopia de emissão e excitação

Os espectros de emissão do TiO_2 obtido mediante a sua excitação a um comprimento de onda de 440 nm estão ilustrado na Figura 28. De forma geral, amostras de alta pureza como BaWO_4 puro, dióxido de titânio puro apresentam-se na forma de uma banda larga centrada (Sousa *et al.*, 2015) e que o grau de desordem na estrutura do material está associado com a banda no espectro de fotoluminescência (Cavalcante *et al.*, 2009).

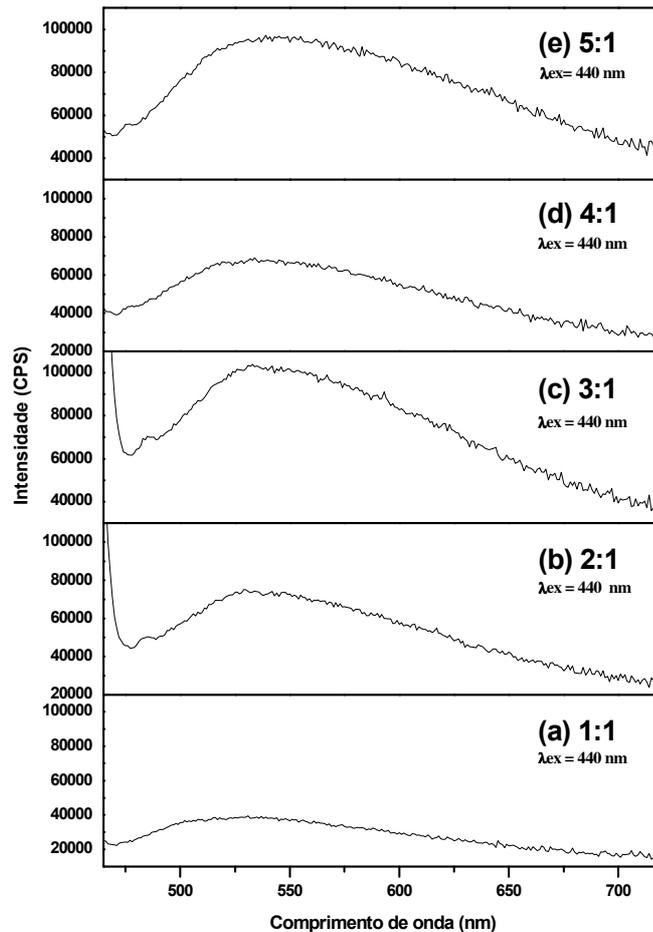


Figura 28 – Espectro de emissão das amostras de TiO₂ variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 obtidas via método Pechini.

No espectro de emissão observa-se que todas as amostras de concentração: 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 e 5:1 apresentam bandas de emissão de máxima intensidade em 537, 529, 533, 534 e 539 nm. Entre as bandas do espectro de emissão destaca-se a banda cuja maior intensidade deu-se na concentração de 3:1, em 533nm. Na Figura 29, encontra-se o comprimento de onda referente à máxima intensidade do TiO₂ nos seus espectros de emissão com o avanço do aumento da contração do ácido cítrico em relação aos cátions metálicos.

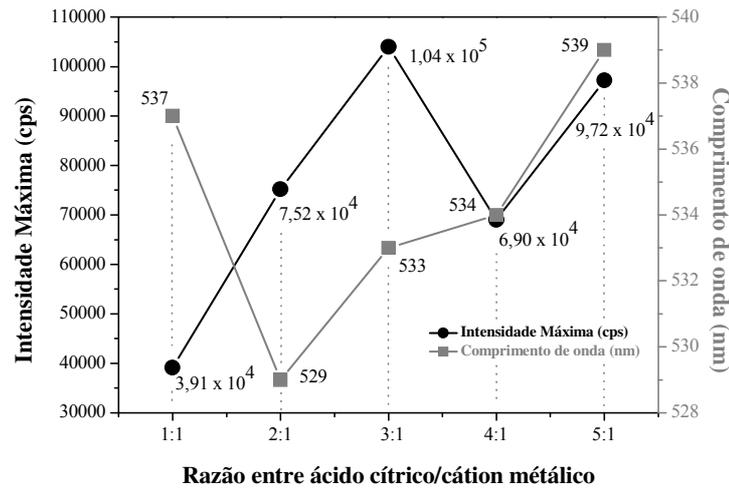


Figura 29 – Comprimento de onda referente à máxima intensidade das amostras de TiO_2 a partir de seus espectros de emissão.

Observa-se que independente da concentração de ácido cítrico e cátions metálicos avaliada para se obter o TiO_2 , o comprimento de onda deu-se entre 529–539 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 538nm. Na Figura 30, 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 deu-se em 451 nm, na concentração de 2:1. As bandas de menor intensidade que podem ser observadas no espectro de excitação deve-se a presença de defeitos abaixo da banda de condução, visto que, a ocorrência de defeitos de semicondutores surge em níveis de profundidade dentro da banda *gap*. Basicamente o TiO_2 apresenta quatro tipos de defeitos: intersticial, vacância de titânio, intersticial de oxigênio e vacância de oxigênio. Todos esses defeitos possui energia muito baixa e são responsáveis pelas pequenas bandas observadas no espectro de excitação.

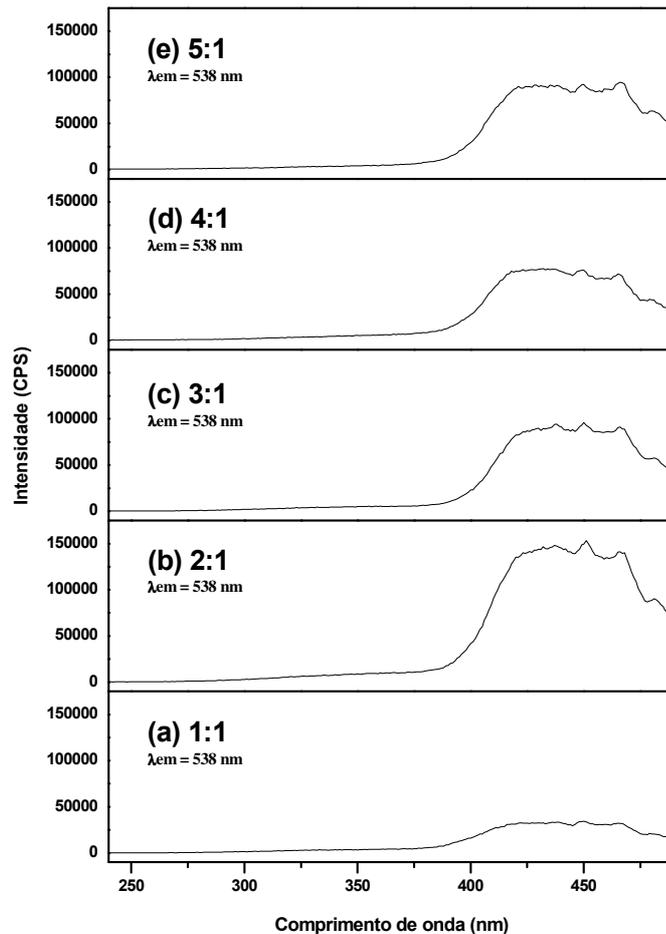


Figura 30 – Espectro de excitação das amostras de TiO_2 variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 4:1 e (e) 5:1 obtidas via método Pechini.

Na Figura 31, apresentam-se o comprimento de onda referente à máxima intensidade do TiO_2 nos seus espectros de excitação com o avanço do aumento da contração do ácido cítrico em relação aos cátions metálicos.

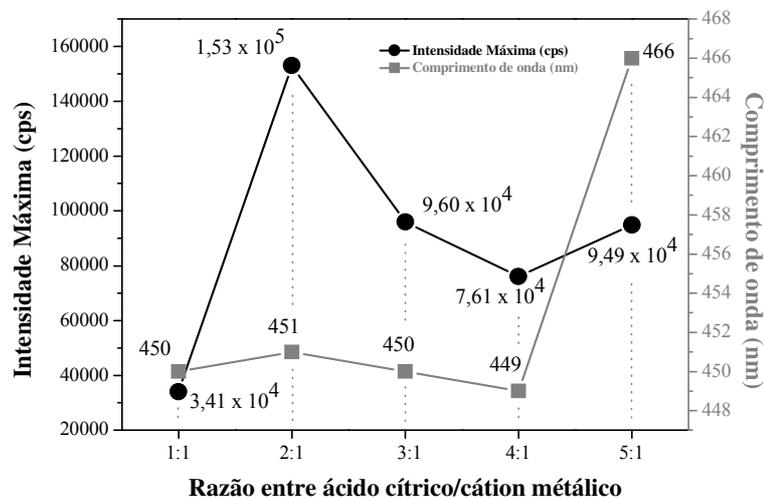


Figura 31 – Comprimento de onda referente à máxima intensidade das amostras de TiO_2 a partir de seus espectros de excitação.

A partir da Figura 31, pode-se observar que independente da concentração avaliada de TiO_2 , o comprimento de onda das concentrações avaliadas deu-se entre 449–466 nm e a intensidade máxima nessa faixa de comprimento de onda não seguiu um aumento gradativo conforme o aumento da concentração, sendo que a intensidade máxima apresentou uma pequena variação, sobretudo nas concentrações 3:1, 4:1 e 5:1. Avaliando a intensidade máxima no espectro de excitação com o aumento da concentração de ácido cítrico/cátions metálicos 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 implica em intensidade mais elevada na banda do espectro de excitação.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos desse trabalho de pesquisa, pode-se concluir que:

- O 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 observado uma redução da fase anatásio em detrimento do aumento da fase rutilo até a proporção de 3:1 de ácido cítrico:cátions metálicos.
- A partir da concentração 3:1 a um aumento da rede polimérica e isso favorece a inibição da formação da fase rutilo por excesso de energia. Isso foi comprovado pelas imagens de MEV que na morfologia das amostras 4:1 e 5:1 por ter excesso de calor o estado de agregação das partículas foi maior e pela análise térmica onde ocorreu os maiores valores de perdas de massa em decorrência do excesso de rede polimérica.
- Morfologicamente, as amostras de TiO_2 apresentaram o mesmo comportamento nas suas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , ou seja, estruturas mesoporosas e com curvas de histerese correspondente a classe H2 conjuntamente à classe H3. Distribuição de aglomerados relativamente larga exibindo um comportamento simétrico e monomodal, não uniformes, de formato irregular e constituído de nanopartículas.
- Termicamente, o aumento da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos aumentou a perda de massa total, isto devido ao aumento da rede polimérica.
- Com relação ao comportamento do *gap* óptico do TiO_2 o aumento da concentração ácido cítrico/cátion metálico alterou a quantidade das fases rutilo e anatásio, mas não alterou significativamente o valor do *gap* óptico de energia, obtendo-se valores entre 2,97 a 3,00 eV.
- Com relação à fotoluminescência, a intensidade máxima de emissão ocorreu no comprimento de onda de 533 nm para a amostra 3:1 e a intensidade máxima de excitação ocorreu na amostra 2:1 em comprimento de onda de 451 nm. Isto indica que as amostras com maior percentual de fase rutilo apresentou resposta ótica mais promissora.

REFERÊNCIAS

AGARTAN, L.; KAPUSUZ, D.; PARK, J.; OZTURK, A. Effect of initial water content and calcination temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol–gel process. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part A, p. 12788–12797, 2015.

ARAFAT, M. M.; HASEEB, A. S. M. A.; AKBAR, S. A.; QUADIR, M. Z. In-situ fabricated gas sensors based on one dimensional core-shell TiO₂-Al₂O₃ nanostructures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 972–984, 2017.

ARAGHI, A.; HADIANFARD, M. J. Fabrication and characterization of functionally graded hydroxyapatite/TiO₂ multilayer coating on Ti–6Al–4V titanium alloy for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part A, p. 12668–12679, 2015.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Orlando: Thomson, 1976. p. 848.

BARAJAS-LEDESMA, E.; GARCÍA-BENJUME, M. L.; ESPITIA-CABRERA, I.; ORTIZ-GUTIÉRRES, M.; ESPINOZA-BELTRÁN, F.J.; MOSTAGHIMI, J.; CONTRERAS-GARCÍA, M. E. Determination of the band gap of TiO₂-Al₂O₃ films as a function of processing parameters. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1–3, p. 71–73, 2010.

BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts, **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3275–3286, 2011.

BESTETTI, M.; SACCO, D.; BRUNELLA, M. F.; FRANZ, S.; AMADELLI, R.; SAMIOLO, L. Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol–gel coatings on stainless steel wire meshes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2–3, p. 1225–1231, 2010.

BIASOTTO, G.; RANIERI, M. G. A.; FOSCHINI, C. R.; SIMÕES, A. Z.; LONGOA, E.; ZAGHETEA, M. A. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, Part B, p. 14991–14996, 2014.

BOCKUTE, K.; PROSYČEVAS, I.; LAZAUSKAS, A.; LAUKAITIS, G. Preparation and characterisation of mixed matrix Al₂O₃- and TiO₂-based ceramic membranes

prepared using polymeric synthesis route. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 8981–8987, 2015.

BRUCHEZ, J.M.; MORONNE, M.; GIN, P.; SHIMON, W.; ALIVISATOS, A.P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, **Science**, v. 281, n. 5385, p. 2013–2016, 1998.

BUONSANTI, R.; GRILLO, V. ; CARLINO, E.; GIANNINI, C.; KIPP, T.; CINGOLANI, R.; COZZOLI, P. D. Nonhydrolytic Synthesis of High-Quality Anisotropically Shaped Brookite TiO₂ Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 11223-11233, 2008.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LIMA, L. F.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis, Characterization, Anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO₄, **Crystal Growth Design**. v. 9, n. 2 p. 1002-1012, 2009.

CHEN, B.; ZHANG, H.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. F. Mechanism of Inhibition of Nanoparticle Growth and Phase Transformation by Surface Impurities, **Physical Review Letters**, v. 98, n. 10, p. 106103, 2007.

CHI, C.-S.; CHOI, J.; JEONG, Y.; LEE, O. Y.; OH, H.-J. Nitrogen and europium doped TiO₂ anodized films with applications in photocatalysis. **Thin Solid Films**, v.519, n. 15, p. 4676–4680, 2011.

CHUNG, C. K.; CHUANG, K. P.; CHENG, S. Y.; LIN, S. L.; HSIE, K. Y. Effect of solution contents on the evolution of microstructure and photoluminescence of laser-annealed rutile TiO₂ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 574, p. 83–87, 2013.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.

DAWSON, M.; SOARES, G. B.; RIBEIRO, C. Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO₂ by the polymeric precursors method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 215, p. 211–218, 2014.

DABLER, A.; FELTZ, A.; JUNG, J.; LUDWIG, W.; KAISERSBERGER, E. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. **Journal of thermal analysis**, v. 33, n. 3, p. 803–809, 1988.

DU, J.; GU, X.; GUO, H.; LIU, J. WU Q. ZOU, J. Self-induced preparation of TiO₂ nanowires by chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 427, p. 54–59, 2015.

EISBERG, R. M. **Fundamental of Modern Physics**. 3th ed. New York: Wiley, 1963. p. 729.

EJEHI, F.; MARASHI, S. P. H.; GHAANI, M. R.; HAGHSHENAS, D. F. The synthesis of NaSICON-type ZrNb(PO₄)₃ structure by the use of Pechini method. **Ceramics International**, v.38, n.8, p. 6857–6863, 2012.

EMORY, S.R.; NIE, S. Screening and enrichment of metal nanoparticles with novel optical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 493–497, 1998.

ESCH, T. R.; GADACZEK, I.; BREDOW, T. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 275–287, 2014.

ESFAHANI, M. R.; TYLER, J. L.; STRETZ, H. A.; WELLS, M. J. M. Effects of a dual nanofiller, nano-TiO₂ and MWCNT, for polysulfone-based nanocomposite membranes for water purification. **Desalination**, v. 372, p. 47–56, 2015.

FAZENDA, J. M. R.; **Tintas: Ciência e Tecnologia**, São. Paulo: Editora Blucher, 4^a Ed., 2009.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNADIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 352, p. 620-632. 2013.

FREITAS, R. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. **Materials Letters**, v.60, n.15, p.1906-1910, 2006.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.

GALSTYAN, V.; COMINI, E.; BARATTO, C.; MAZHAR, M. E.; PONZONI, A.; SBERVEGLIERI, V; POLI, N.; FAGLIA, G; SBERVEGLIERI, G. Conductance and

Work Function of TiO₂ Nanotubes Based Gas Sensors. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 769–772, 2015.

GALVÃO, S. B.; LIMA, A. C.; DE MEDEIROS, S. N.; SOARES, J. M.; PASKOCIMAS, C. A. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. **Materials Letters**, v.115, n.0, p.38-41, 2014.

GENG, C.Y.; JIANG, Y.; YAO, Y.; MENG, X.; ZAPIEN1, J.A.; LEE, C.S.; LIFSHITZ, Y.; LEE, S.T. Well-aligned ZnO nanowire arrays fabricated on silicon substrates. *Advanced Functional Materials*. v. 14, p. 589–594, 2004.

GFROERER, Timothy H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2000.

GINLEY, D. S.; CAHEN, D. **Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability**. 1 ed. New York, Cambridge University Press, 2012.

GONZALO-JUAN, I.; MACÉ, L.; TENGELER,S.; MOSALLEM, A.; NICOLOSO, N.; RIEDEL, R. Photoluminescence of urea- and urea/rhodamine B-capped TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 177, p. 472–478, 2016.

GUEVARA, E. A. C. **Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na⁺, K⁺-ATPase: estudo através de fluorescência**. 2010. 153f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Técnico Científico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro-PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2010.

GUPTA, S. M., TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v.56, n.16, p. 1639–1657, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v.46, n.4, p. 855–874, 2011.

HÖHNE, G. W. H., HEMMINGER, W. F., FLAMMERSHEIM, H.-J., **Differential Scanning Calorimetry**. 2ed, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 298, 2003.

HSU, C., SHEN, Y., WEI, Z., LIU, D., LIU, F. Anatase TiO₂ nanobelts with plasmonic Au decoration exhibiting efficient charge separation and enhanced activity. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 613, p. 117-121, 2014.

HUÍZAR-FÉLIX, A. M.; HERNÁNDEZ, T.; DE LA PARRA, S.; IBARRA, J.; KHARISOV, B. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}^{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. **Powder Technology**, v. 229, p. 290–293, 2012.

JEON, Y. IL; BHARAT, L. K.; YU, J. S. Synthesis and luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ions co-doped $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors for white-light applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.620, p.263–268, 2015.

JIANG, B.; ZUO, J. M.; JIANG, N.; O'KEEFFE, M.; SPENCE, J. C. H. Charge density and chemical bonding in rutile, TiO_2 . **Acta Crystallographica Section A**, v. 59, n. 4, p. 341–350, 2003.

KAO, L. C., LIN, C. J., DONG, C. L., CHEN, C. L., LIOU, S. Y. H. Transparent free-standing film of 1-D rutile/anatase TiO_2 nanorod arrays by a one-step hydrothermal process. **Chemical Communications**. v. 51, p. 6361-6364, 2015.

KARUNAKARAN, C.; MAGESAN, P.; GOMATHISANKAR, P.; VINAYAGAMOORTHY, P. Absorption, photoluminescence and photoelectron transfer resistance of sol-gel synthesized core/shell CuO/TiO_2 nanoparticles. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 5, p. 3013–3017, 2016.

KERNAZHITSKY, L.; SHYMANOVSKA, V.; GAVRILKO, T.; NAUMOV, V.; FEDORENKO, L.; KSHNYAKIN, V.; BARAN, J. Photoluminescence of Cr-doped TiO_2 induced by intense UV laser excitation. **Journal of Luminescence**, v.166, p.253–258, 2015.

KERNAZHITSKY, L.; SHYMANOVSKA, V.; GAVRILKO, T.; NAUMOV, V.; FEDORENKO, L.; KSHNYAKIN, V.; BARAN, J. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO_2 powders. **Journal of Luminescence**, v.146, p. 199–204, 2014.

KIM, C. H.; KIM, B.-H.; YANG, K. S. TiO_2 nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. **Carbon**, v.50, n.7, p.2472–2481, 2012.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed. New York: Wiley, 2005. p. 578.

KONTOS, A. I.; KONTOS, A. G.; TSOUKLERIS, D. S.; VLACHOS, G. D.; FALARAS, P. Superhydrophilicity and photocatalytic property of nanocrystalline titania sol-gel films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 18, p. 7370–7375, 2007.

KRÄMER, A.; KUNZ, C.; GRÄF, S.; MÜLLER, F. A. Pulsed laser deposition of anatase thin films on textile substrates. **Applied Surface Science**, v. 353, p.1046–1051, 2015.

KRISTÓF, J.; MINK, J.; BATTISTI, A. DE; LISZI, J. Emission FTIR studies on the formation mechanism of IrO₂/TiO₂ based coatings. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11, p. 1531–1535, 1994.

KUMAR, V.; SHARMA, S. K.; SHARMA, T. P.; SINGH, V. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. **Optical Materials**, v. 12, n. 1, p. 115–119, 1999.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd Edition. Springer, 2006. ISBN-13: 978-0387312781.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.

LARUMBE, S.; MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 327, n. 0, p. 490–497, 2015.

LEE, B. I.; WANG, X.; BHAVE, R.; HU, M. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by ambient condition sol process. **Materials Letters**, v. 60, n. 9–10, p. 1179–1183, 2006.

LEE, H.; HONG, M.; BAE, S.; LEE, H.; PARK, E.; KIM, K. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626–2632, 2003.

LEONG, S.; RAZMJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p.167–184, 2014.

LEVIN E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. **Phase Diagrams for Ceramists**. 3rd Edition. M. K. Reserve. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1975.

LI, D.; ZHU, Q.; HAN, C.; YANG, Y.; JIANG, W.; ZHANG, Z. Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 398–408, 2015.

LI, H.; SHEN, X.; LIU, Y.; WANG, L.; JUYING, L.; ZHANG, J. Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v.646, p.380–386, 2015.

LIANG, G.; XU, J.; XU, W.; SHEN, X.; ZHANG, H.; YAO, M. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films based on Pechini sol-gel method using PEG with different molecular weights. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. v. 12, n. 8, p. 1758-1764, 2010.

LIN, H.; LI, L.; ZHAO, M.; HUANG, X.; CHEN, X.; LI, G.; YU, R. Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: Tuning catalysts from inert to highly reactive. **Journal of the American Chemical Society**, v.134, n.20, p.8328–8331, 2012.

LIN, H.-J.; YANG, T.-S.; HSI, C.-S.; WANG, M.-C.; LEE, K.-C. Optical and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped TiO₂ thin films prepared by a sol-gel spin coating. **Ceramics International**, v.40, n.7, Parte B, p.10633–10640, 2014.

LIU, L.; ZHAO, H.; ANDINO, J. M.; LI, Y. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. **ACS Catalysis**, v.2, n.8, p.1817–1828, 2012.

LIU, X.; HUANG, T.; YU, A. Fe doped Li_{1.2}Mn_{0.6-x/2}Ni_{0.2-x/2}Fe_xO₂ (x≤0.1) as cathode materials for lithium-ion batteries. **ElectrochimicaActa**, v.133, p.555–563, 2014.

LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; REVILLA, A.; ALCALDE, G. Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v.240, Part A, p.138–145, 2015.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v.4, p. 4043, 2014.

MACHADO, F. S. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte-Minas Gerais.

MALI, S. S.; BETTY, C. A.; BHOSALE, P. N.; PATIL, P. S. Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**. v. 1, n. 2, p. M15-M23, 2012.

MARINHO, B. A.; DJELLABI, R.; CRISTÓVÃO, R. O.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 76–88, 2017.

MASHREGHI, A.; GHASEMI, M. Investigating the effect of molar ratio between TiO₂ nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO₂ paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Renewable Energy**, v. 75, p. 481–488, 2015.

MASTERS, B. R.; SO, P. T. **Handbook of biomedical nonlinear optical microscopy**. Oxford: Oxford University Press, 2008.

MIRZAEI, A.; JANGHORBAN, K.; HASHEMI, B.; BONYANI, M.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol–gel method. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6136–6144, 2016.

MINO, L.; SPOTO, G.; FERRARI, A. M. CO₂ Capture by TiO₂ Anatase Surfaces: A Combined DFT and FTIR Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 43, p. 25016–25026, 2014.

MISZCZAK, S.; PIETRZYK, B. Anatase–rutile transformation of TiO₂ sol–gel coatings deposited on different substrates. **Ceramics International**, v.41, n.6, p.7461–7465, 2015.

MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.24, n.42, p.424206, 2012.

MOHAMAD, M.; HAQ, B. U.; AHMED, R.; SHAARI, A.; ALI, N. HUSSAIN, R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.31, p.405–414, 2015.

MOHAMED, M. A.; SALLEH, W. N. W.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A. F.; MUTALIB, M. A.; JAMIL, S. M. Incorporation of N-doped TiO₂nanorods in regenerated cellulose thin films fabricated from recycled newspaper as a green portable photocatalyst. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 429–437, 2015.

MORA, N. D. **Apostila de Materiais Elétricos**, pág. 418, Foz do Iguaçu, Paraná, 2010.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba-Paraná.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326–1337, 2007.

MULWA, W. M.; OUMA, C. N. M.; ONANI, M. O.; DEJENE, F. B. Energetic, electronic and optical properties of lanthanide doped TiO₂: An ab initio LDA+U study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 129–137, 2016.

NASR, M.; CHAAYA, A. A.; ABOUD, N.; ABOUD, N.; BECHELANY, M. Photoluminescence: A very sensitive tool to detect the presence of anatase in rutile phase electrospunTiO₂ nanofibers. **Superlattices and Microstructures**, v.77, p. 18–24, 2015.

NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa-Paraíba.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados**. 2011. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre-Rio Grande do Sul.

OHNO, T.; HIGO, T.; MURAKAMI, N.; SAITO, H.; ZHANG, Q.; YANG, Y. Photocatalytic reduction of CO₂ over exposed-crystal-face-controlled TiO₂ nanorod having a brookite phase with co-catalyst loading. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.152–153, p.309–316, 2014.

PARMAR, K. P. S.; RAMASAMY, E.; LEE J. W.; Lee, J. S.. A simple method for producing mesoporous anatase TiO₂ nanocrystals with elevated photovoltaic performance. *Scripta Materialia*, v. 62, p. 223–226, 2010.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. 2007. 185f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis-Santa Catarina.

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.

PERAZOLLI, L.; NUÑEZ, L.; SILVA, M.R.A.; PEGLER, G.F.; COSTALONGA, A.G.C.; GIMENES, R.; KONDO, M.M.; BERTOCHI, M.A.Z. TiO₂/CuO Films Obtained by Citrate Precursor Method for Photocatalytic Application. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 564-571, 2011.

PHILLIPS W. R.; GRIFFEN D. T. **Optical Mineralogy: The Nonopaque Minerals**, San Francisco, W. H. Freeman & Co, 1981.

PODJARNY, A.; DEJAEGERE, A. P.; KIEFFER, B. (EDS.). Biophysical Approaches Determining Ligand Binding to Biomolecular Targets. **The Royal Society of Chemistry**, 2011.

PRATHAPANI, S.; MORE, V.; BOHM, S.; BHARGAVA, P.; YELLA, A.; MALLICK, S. TiO₂ colloid-based compact layers for hybrid lead halide perovskite solar cells. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 112–119, 2017.

RAJABI, M.; SHOGH, S.; ZAD, A. I. Defect study of TiO₂ nanorods grown by a hydrothermal method through photoluminescence spectroscopy. **Journal of Luminescence**, v. 157, p. 235–242, 2015.

RAJH, T.; DIMITRIJEVIC, N. M.; BISSONNETTE, M.; KORITAROV, T.; KONDA, V. Titanium dioxide in the service of the biomedical revolution. **Chemical reviews**, v.114, n.19, p.10177–10216, 2014.

RALIYA, R.; BISWAS, P.; TARAFDAR, J. C. TiO₂ nanoparticle biosynthesis and its physiological effect on mung bean (*Vignaradiata* L.). **Biotechnology Reports**, v.5, p.22–26, 2015.

RAMÍREZ, A. E.; SOLARTE, N. J.; SINGH, L. H.; COAQUIRA, J. A. H.; J., S. G. Investigation of the magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the Pechini and combustion methods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 438, p. 100–106, 2017.

REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1938.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; SASAKI, J. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L. Synthesis of TiO₂ by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. **Materials Research**, 16, 468, 2013.

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallographica**, v. 22, p.151, 1967.

RODRIGUEZ, M. M.; PENG, X.; LIU, L.; LI, Y.; ANDINO, J. M. A Density Functional Theory and Experimental Study of CO₂ Interaction with Brookite TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, n.37, pp 19755–19764, 2012.

SALAMEH, C.; NOGIER, J.-P.; LAUNAY, F.; BOUTROS, M. Dispersion of colloidal TiO₂ nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications. **Catalysis Today**, v. 257, part 1, n. 0, p. 35-40, 2015.

SALEIRO, G. T; CARDOSO, S. L.; TOLEDO R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010.

SALVADOR, V.L.R. **Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o método de Rietveld**. Tese de D.Sc. em Tecnologia Nuclear-Materiais, São Paulo, 2005.

SANTOS, N. M. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de Titanato: Troca iônica e estudo de suas propriedades catalíticas**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Piauí-UFPI. Teresina-Piauí.

SENDRA, M.; SÁNCHEZ-QUILES, D.; BLASCO, J.; MORENO-GARRIDO, I.; LUBIÁN, L. M.; PÉREZ-GARCÍA, S.; TOVAR-SÁNCHEZ, A. Effects of TiO₂ nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment. **Environment International**, v. 98, p. 62–68, 2017.

SHAO, Y.; TANG, D.; SUN, J.; LEE, Y.; XIONG, W. Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO₂ prepared by a sol-gel technique. **China Particuology**, v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.

SHEN, X.; TIAN, B.; ZHANG, J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkaline hydrothermal route. **Catalysis Today**, v. 201, p. 151–158, 2013.

SILVA, A. O. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando rf-magnetron sputtering**. 2000. 123f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis-Santa Catarina.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Anatase vs. rutile efficiency on the photocatalytic degradation of clofibrac acid under near UV to visible irradiation. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 5, p. 705–711, 2009.

SILVA, F. L. R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 2012. 102f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG. Belo Horizonte-Minas Gerais.

SILVA, T. G. **Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Física na Área da Física da Matéria Condensada). Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba-Paraná.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid

systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SMIJS, T. G.; PAVEL, S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotechnology, Science and Application**, v. 4, p. 95-112, 2011.

SOITAH, T. N.; CHUNHUI, Y.; YONG, Y.; YINGHUA, N.; LIANG, S. Properties of Bi₂O₃ thin films prepared via a modified Pechini route. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 1372–1377, 2010.

SOUSA, R. B.; NASCIMENTO, V. A.; MATOS, J. M. E.; LIMA, C. L.; SANTOS, C. M.; SANTOS, M. R. M. C.; Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio, **Cerâmica**. v. 61, n. 358, p. 224-235, 2015.

STRAUSSER, Y. (ORG.). 16 - Photoluminescence (PL). **Characterization in Silicon Processing**. p.201 –, 1993. Boston: Newnes.

STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 31, p. 1706–1709, 2008.

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296–302, 2015.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

TRIPATHI, A. K.; SINGH, M. K.; MATHPAL, M. C.; MISHRA, S. K.; AGARWAL, A. Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 114–120, 2013.

URDANETA, I.; KELLER, A.; ATABEK, O.; PALMA, J. L.; FINKELSTEIN-SHAPIRO, D.; TARAKESHWAR, P.; MUJICA, V.; CALATAYUD, M. Dopamine Adsorption on TiO₂Anatase Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 35, p. 20688–20693, 2014.

VOICU, G.; GHIȚULICĂ, C. D.; ANDRONESCU, E. Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder. **Materials Characterization**, v.73, p.89–95, 2012.

VOLLATH, D.; SZABÓ, D.V.; SCHLABACH, S. Oxide/polymer nanocomposites as new luminescent materials. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 6, p. 181–191, 2004.

WANG, H.; ZHANG, R.; YUAN, Z.; SHU, X.; LIU, E.; HAN, Z. A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen-doped titanium oxides (N–TiO₂), as coatings for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, Part B, p. 11844–11851, 2015.

WEI GONG, C.; RONG JIAO, J.; HENG WANG, J.; SHAO, W. Structural, optical and magnetic properties of W-doped TiO₂: Theory and experiment. **Physica B: Condensed Matter**, v.457, p.140–143, 2015.

WONG, A.; DAOUD, W. A.; LIANG, H.; SZETO, Y. S. The effect of aging and precursor concentration on room-temperature synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂. **Materials Letters**, v. 117, p. 82–85, 2014.

WU, Y.; KLOSTERMANN, H.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F. Photocatalytic effects of reactively sputtered N-doped anatase upon irradiation at UV-A and UV-A/VIS threshold wavelengths. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 337–342, 2015.

XU, J.; JIN, J.; YING, Z.; SHI, W.; PENG, T. Composite electrode of TiO₂ particles with different crystal phases and morphology to significantly improve the performance of dye-sensitized solar cells. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32536–32545, 2015.

XUE, S.; CHEN, J.; ZOU, C. Photoluminescence from xylene modified anatase TiO₂ nanocrystals. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v.125, n. 21, p. 6513–6515, 2014.

YUE, W.; PAN, Y.; XIE, Z.; YANG, X.; HU, L.; HONG, L.; TONG, Y.; CHENG, Q. Different depositing amount of CuInS₂ on TiO₂ nanoarrays for polymer/CuInS₂-TiO₂ solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 257–261, 2015.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Using modified Pechini method to synthesize α -Al₂O₃ nanoparticles of high surface area. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4861–4866, 2012.

ZHANG, S.; DU, Y.; JIANG, H.; LIU, Y.; CHEN, R. Controlled synthesis of TiO₂ nanorod arrays immobilized on ceramic membranes with enhanced photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7261–7270, 2017.

ZHANG, W. F.; ZHANG, M. S.; YIN, Z.; CHEN, Q. Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals. **Applied Physics B**, v. 70, n. 2, p. 261–265, 2000.

ZHANG, W., SHI, J., WANG, X., JIANG, Z., SONG, X., AI, Q. Conferring an adhesion layer with mineralization-inducing capabilities for preparing organic-inorganic hybrid microcapsules. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 10, p. 1371-1378, 2014.

ZHAO, X.; ZHAO, Q.; YU, J.; LIU, B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12–13, p. 1424–1430, 2008.

ZHAO, Y.; SUN, G.; WU, R. Synthesis of nanosized Fe-Mn based Li-rich cathode materials for lithium-ion battery via a simple method. **Electrochimica Acta**, v.96, p.291–297, 2013.

ZHU, J.; LIU, X.; WANG, X.; HUO, X.; YAN, R. Preparation of polyaniline–TiO₂ nanotube composite for the development of electrochemical biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 450–457, 2015.

ZOCCAL, J. V. M.; AROUCA, F. O.; GONÇALVES, J. A. S. "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles by the Method Pechini", **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 385-390, 2010.

ZUO, G. M.; CHENG, Z. X.; CHEN, H.; LI, G. W.; MIAO, T. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, p. 158-163, 2006.

APÊNDICE A

Cálculos do Tamanho de partículas para as amostras de proporções estequiométricas molares entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho}$$

Para a amostra 1:1:

$$D_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho) = 6/(30,588 \text{ m}^2/\text{g} \times 3,6668 \text{ g}/\text{cm}^3) = \mathbf{53,49 \text{ nm.}}$$

Para a amostra 2:1:

$$D_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho) = 6/(42,337 \text{ m}^2/\text{g} \times 3,7755 \text{ g}/\text{cm}^3) = \mathbf{37,54 \text{ nm.}}$$

Para a amostra 3:1:

$$D_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho) = 6/(34,466 \text{ m}^2/\text{g} \times 3,8199 \text{ g}/\text{cm}^3) = \mathbf{45,57 \text{ nm.}}$$

Para a amostra 4:1:

$$D_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho) = 6/(32,867 \text{ m}^2/\text{g} \times 3,7029 \text{ g}/\text{cm}^3) = \mathbf{49,30 \text{ nm.}}$$

Para a amostra 5:1:

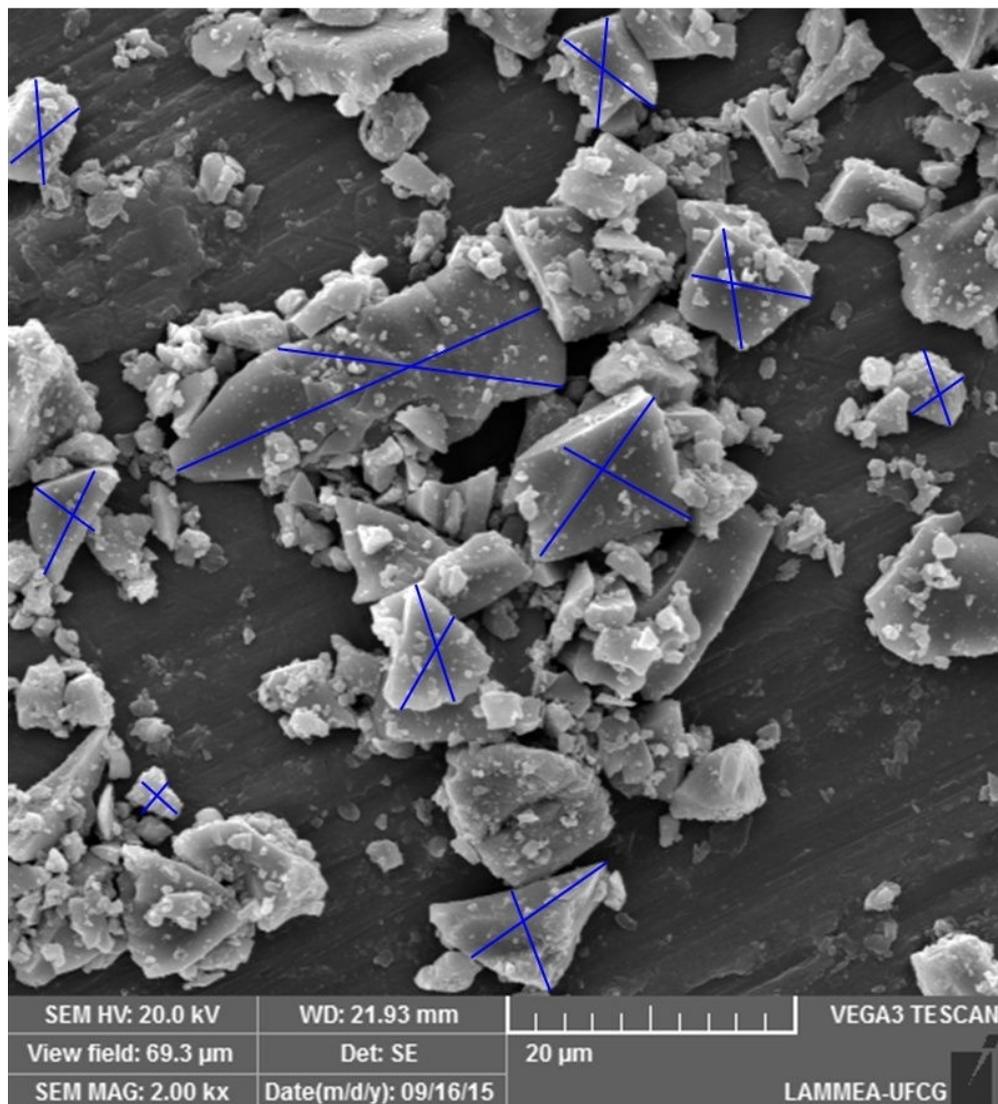
$$D_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho) = 6/(34,996 \text{ m}^2/\text{g} \times 3,7013 \text{ g}/\text{cm}^3) = \mathbf{46,32 \text{ nm.}}$$

APÊNDICE B

Tamanho dos aglomerados das amostras de TiO_2 variando as proporções estequiométricas molares entre ácido cítrico:cátions metálicos de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1, por MEV:

Cálculos a partir da contagem de 10 aglomerados para cada amostra. A contagem foi feita em regiões distintas das micrografias.

Figura I (1:1) → 10 aglomerados



$$1) (4,77 \text{ cm} + 3,76 \text{ cm})/2 = 8,53/2 \text{ cm} = \mathbf{4,26 \text{ cm}}$$

Logo, $3,74 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$$4,26 \text{ cm} - x$$

$$X = 85,20/3,74 = \mathbf{22,78 \mu\text{m}}$$

Obs. O cálculo dos demais aglomerados da amostra 1:1 foram feitos de forma semelhante. Assim:

$$2) (2,10 \text{ cm} + 1,68 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,89 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 10,11 \mu\text{m}}$$

$$3) (1,59 \text{ cm} + 1,59 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,59 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 8,50 \mu\text{m}}$$

$$4) (1,02 \text{ cm} + 0,68 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,85 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 4,54 \mu\text{m}}$$

$$5) (1,39 \text{ cm} + 0,91 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,15 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 6,15 \mu\text{m}}$$

$$6) (1,37 \text{ cm} + 0,77 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,07 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 5,72 \mu\text{m}}$$

$$7) (1,55 \text{ cm} + 1,24 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,90 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 4,81 \mu\text{m}}$$

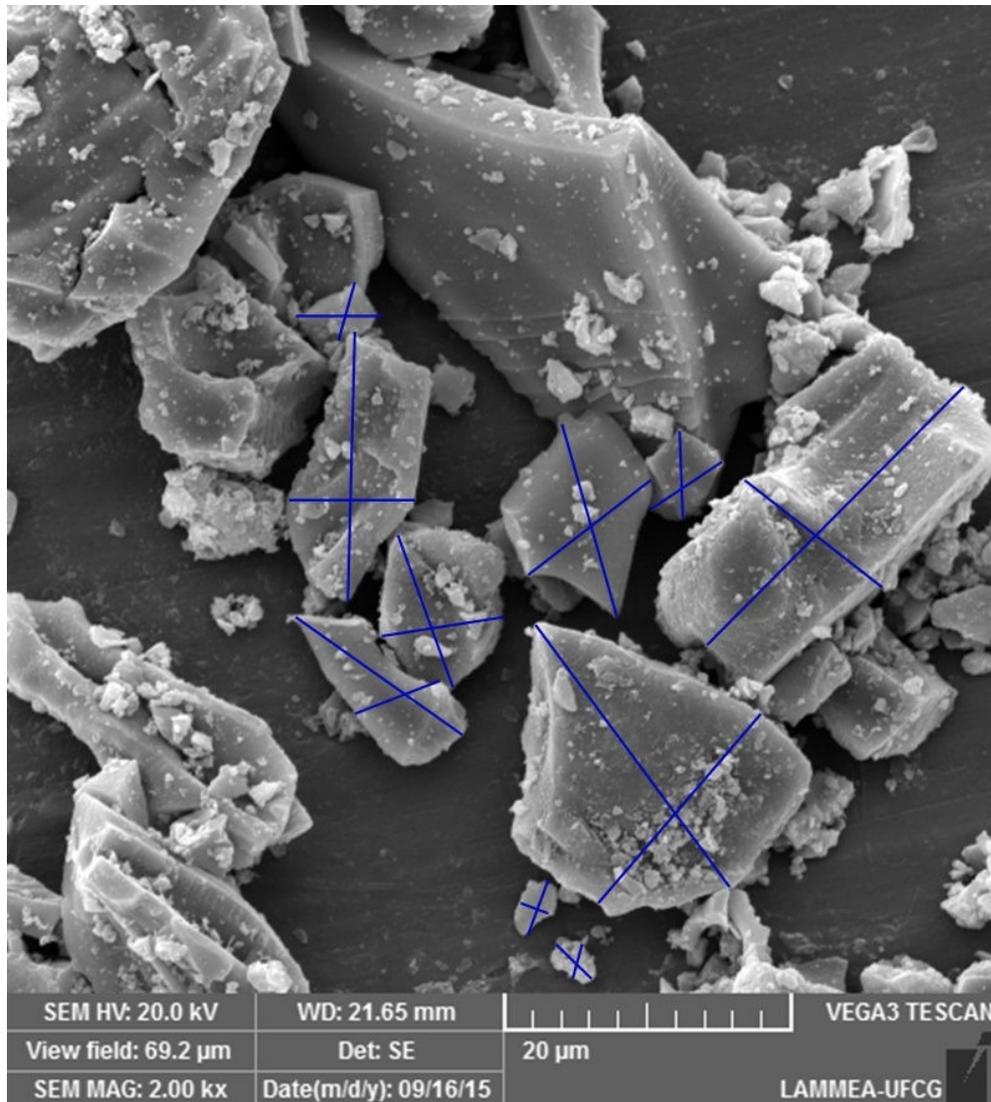
$$8) (1,79 \text{ cm} + 1,33 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,56 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 8,34 \mu\text{m}}$$

$$9) (0,46 \text{ cm} + 0,42 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,44 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 2,35 \mu\text{m}}$$

$$10) (1,46 \text{ cm} + 1,19 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,32 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 7,06 \mu\text{m}}$$

$$\mathbf{MÉDIA = 8,04 \mu\text{m}}$$

Figura II (2:1) → 10 aglomerados



1) $2,2 \text{ cm} + 1,12 \text{ cm} = 3,32/2 \text{ cm} = \mathbf{1,66 \text{ cm}}$

Logo, $3,74 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$1,66 \text{ cm} - x$

$X = 84,00/3,74 = \mathbf{8,88\mu\text{m}}$

Obs. O cálculo dos demais aglomerados da amostra 2:1 foram feitos de forma semelhante. Assim:

2) $(2,55 \text{ cm} + 1,62 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,08\text{cm}}$. Logo, $x = \mathbf{11,12 \mu\text{m}}$

3) $(3,56 \text{ cm} + 1,67 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,61\text{cm}}$. Logo, $x = \mathbf{9,61 \mu\text{m}}$

4) $(2,01 \text{ cm} + 1,62 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,81\text{cm}}$. Logo, $x = \mathbf{9,68 \mu\text{m}}$

5) $(3,46 \text{ cm} + 2,50 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,98 \text{ cm}}$. Logo, $x = \mathbf{15,94 \mu\text{m}}$

6) $(3,42 \text{ cm} + 1,81 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,61 \text{ cm}}$. Logo, $x = \mathbf{13,96 \mu\text{m}}$

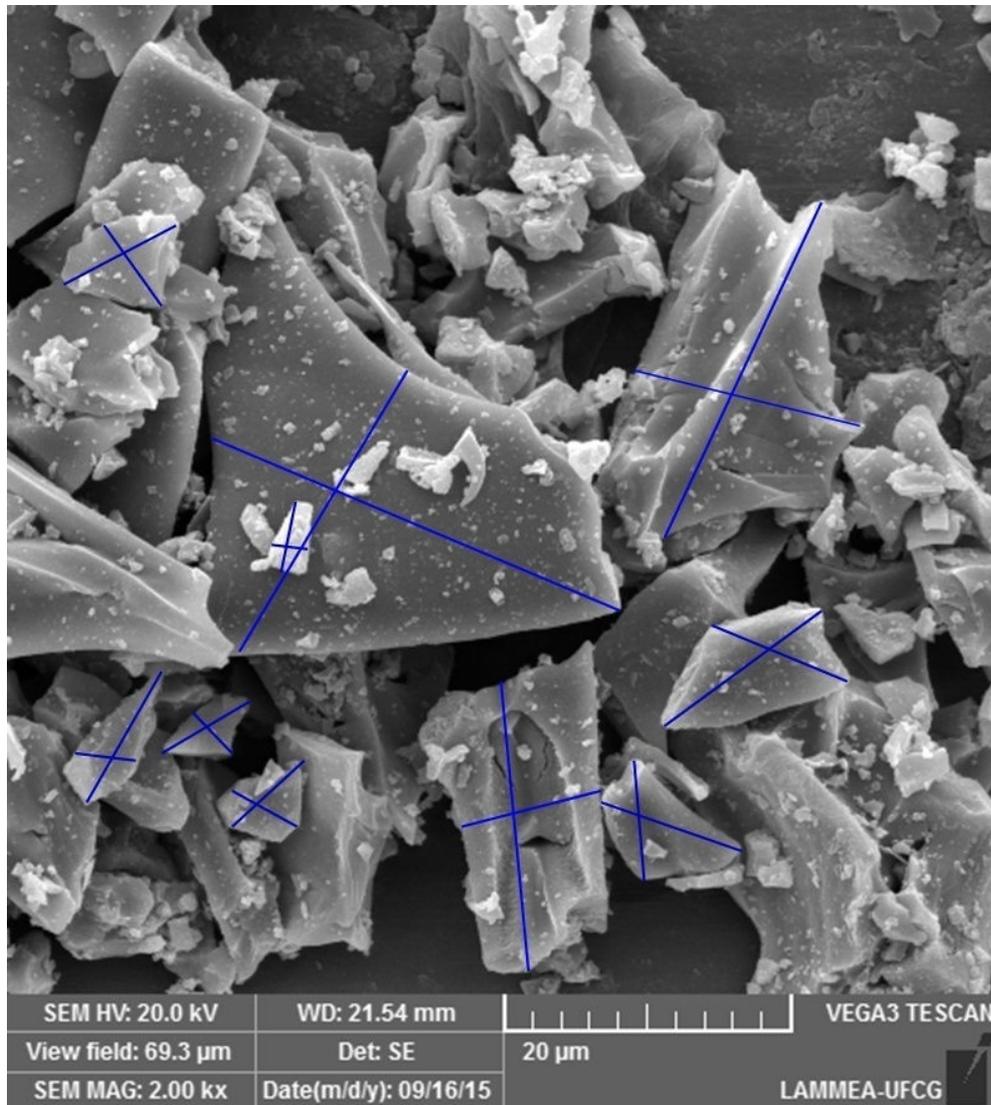
7) $(0,73 \text{ cm} + 0,36 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,55 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 2,94 \mu\text{m}}$

8) $(0,46 \text{ cm} + 0,47 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,46 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 2,46 \mu\text{m}}$

9) $(1,16 \text{ cm} + 0,94 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,05 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 5,61 \mu\text{m}}$

10) $(1,13 \text{ cm} + 0,77 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,95 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 5,08 \mu\text{m}}$

MÉDIA = 8,53 μm

Figura III (3:1) → 10 aglomerados

$$1) (3,71 \text{ cm} + 5,38 \text{ cm})/2 = 9,09/2 \text{ cm} = 4,54 \text{ cm}$$

$$\text{Logo, } 3,74 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$$

$$4,54 \text{ cm} - x$$

$$X = 90,8/3,74 = \mathbf{24,30\mu\text{m}}$$

Obs. O cálculo dos demais aglomerados da amostra 3:1 foram feitos de forma semelhante. Assim:

$$2) (4,42 \text{ cm} + 2,96 \text{ cm})/2 = \mathbf{3,69 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{19,73 \mu\text{m}}$$

$$3) (2,07 \text{ cm} + 1,78 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,93 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{10,32 \mu\text{m}}$$

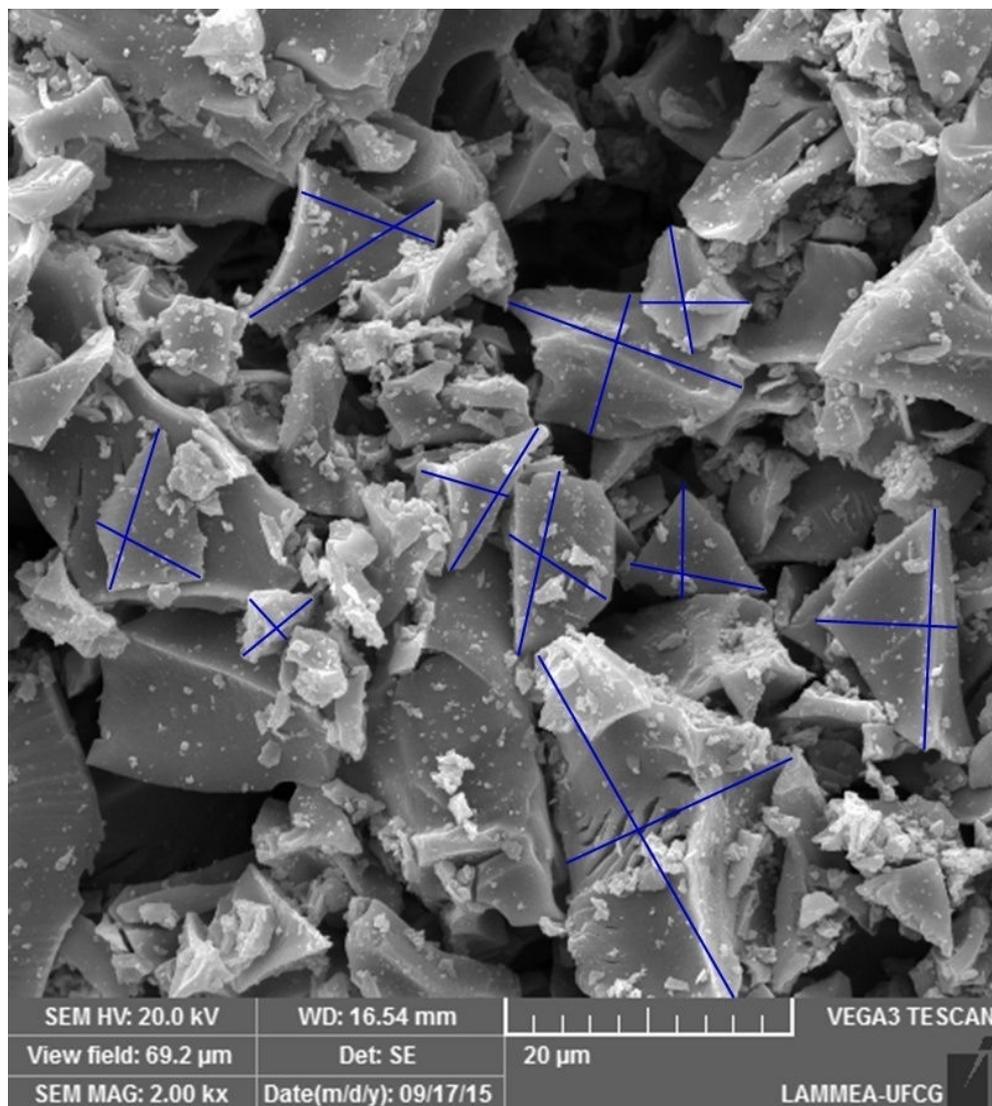
$$4) (1,48 \text{ cm} + 1,06 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,27 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{6,79 \mu\text{m}}$$

$$5) (1,59 \text{ cm} + 1,86 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,73 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{9,25 \mu\text{m}}$$

- 6) $(3,82 \text{ cm} + 1,83 \text{ cm})/2 = 2,82 \text{ cm}$. Logo, $x = 15,11 \mu\text{m}$
 7) $(1,73 \text{ cm} + 0,10 \text{ cm})/2 = 0,92 \text{ cm}$. Logo, $x = 4,92 \mu\text{m}$
 8) $(0,93 \text{ cm} + 0,47 \text{ cm})/2 = 0,70 \text{ cm}$. Logo, $x = 3,74 \mu\text{m}$
 9) $(0,95 \text{ cm} + 0,85 \text{ cm})/2 = 0,90 \text{ cm}$. Logo, $x = 4,81 \mu\text{m}$
 10) $(1,16 \text{ cm} + 0,53 \text{ cm})/2 = 0,85 \text{ cm}$. Logo, $x = 4,54 \mu\text{m}$

MÉDIA = 10,35 μm

Figura IV (4:1) → 10 aglomerados



$$1) (3,09 \text{ cm} + 1,83 \text{ cm})/2 = 4,92/2 \text{ cm} = 2,46 \text{ cm}$$

$$\text{Logo, } 3,74 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$$

$$2,46 \text{ cm} - x$$

$$X = 49,2/3,74 = \mathbf{13,16 \mu\text{m}}$$

Obs. O cálculo dos demais aglomerados da amostra 4:1 foram feitos de forma semelhante. Assim:

$$2) (2,42 \text{ cm} + 1,29 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,86 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{9,95 \mu\text{m}}$$

$$3) (2,45 \text{ cm} + 1,76 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,11 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{11,28 \mu\text{m}}$$

$$4) (1,89 \text{ cm} + 3,16 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,53 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{13,53 \mu\text{m}}$$

$$5) (4,48 \text{ cm} + 3,00 \text{ cm})/2 = \mathbf{3,74 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{20,00 \mu\text{m}}$$

$$6) (1,52 \text{ cm} + 1,78 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,65 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{8,82 \mu\text{m}}$$

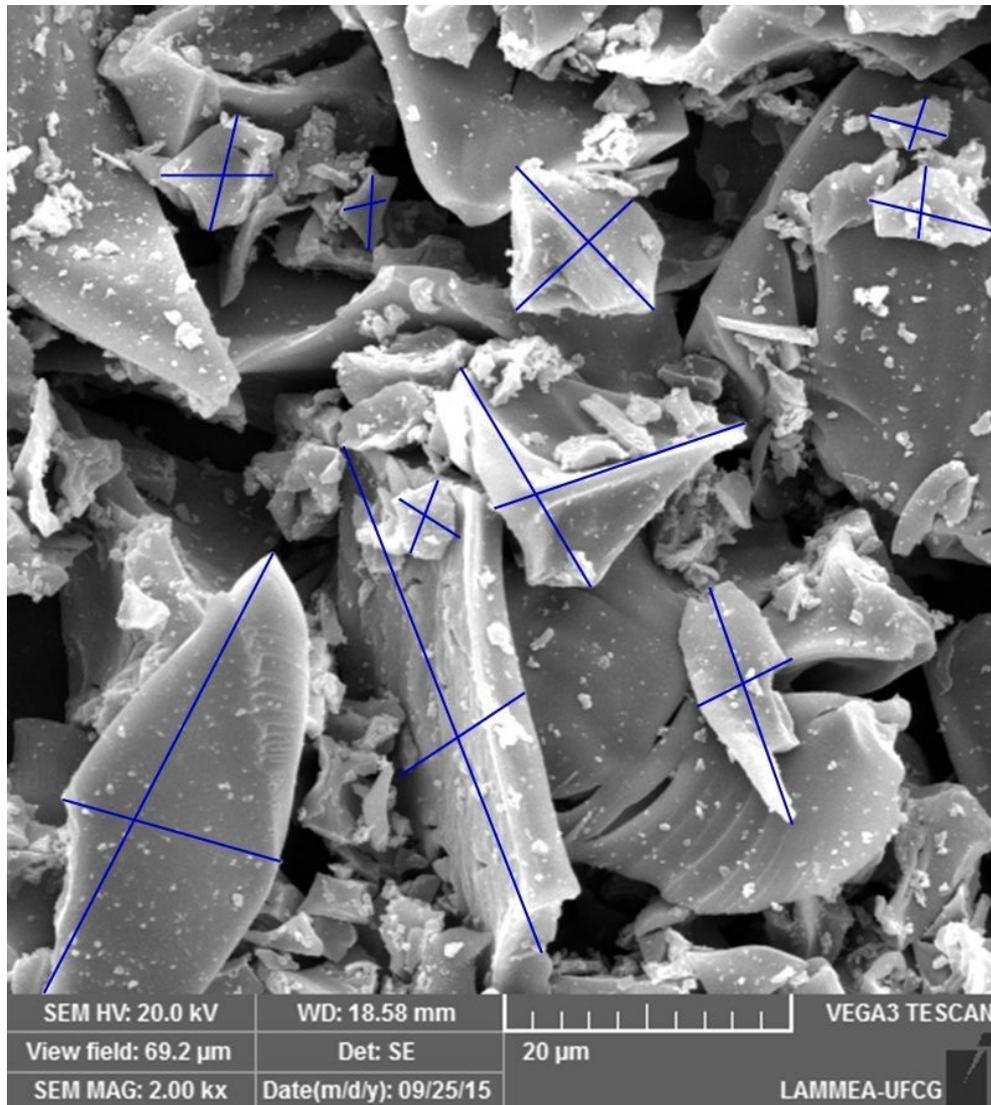
$$7) (1,68 \text{ cm} + 1,46 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,57 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{8,40 \mu\text{m}}$$

$$8) (2,12 \text{ cm} + 1,38 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,75 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{9,36 \mu\text{m}}$$

$$9) (1,87 \text{ cm} + 1,16 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,52 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{8,13 \mu\text{m}}$$

$$10) (0,53 \text{ cm} + 0,92 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,73 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{3,90 \mu\text{m}}$$

$$\mathbf{MÉDIA = 10,65 \mu\text{m}}$$

Figura V (5:1) → 10 aglomerados

$$1) (3,31 \text{ cm} + 2,89 \text{ cm})/2 = 6,30\text{cm}/2 = 3,15 \text{ cm}$$

Logo, $3,74 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$$3,15 \text{ cm} - x$$

$$X = 63/3,74 = \mathbf{16,84 \mu\text{m}}$$

Obs. O cálculo dos demais aglomerados da amostra 5:1 foram feitos de forma semelhante. Assim:

$$2) (3,11 \text{ cm} + 1,26 \text{ cm})/2 = \mathbf{2,19 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{11,71 \mu\text{m}}$$

$$3) (1,39 \text{ cm} + 1,55 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,72 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{9,20 \mu\text{m}}$$

$$4) (5,77 \text{ cm} + 2,89 \text{ cm})/2 = \mathbf{4,33 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{23,16 \mu\text{m}}$$

$$5) (1,57 \text{ cm} + 1,48 \text{ cm})/2 = \mathbf{1,53 \text{ cm}}. \text{ Logo, } x = \mathbf{8,18 \mu\text{m}}$$

6) $(6,65 \text{ cm} + 1,67 \text{ cm})/2 = \mathbf{4,16 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 22,25 \mu\text{m}}$

7) $(0,10 \text{ cm} + 1,65 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,56 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 2,99 \mu\text{m}}$

8) $(0,69 \text{ cm} + 1,02 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,86 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 4,60 \mu\text{m}}$

9) $(0,96 \text{ cm} + 0,81 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,89 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 4,76 \mu\text{m}}$

10) $(0,98 \text{ cm} + 0,56 \text{ cm})/2 = \mathbf{0,77 \text{ cm}}$. Logo, $\mathbf{x = 4,12 \mu\text{m}}$

MÉDIA = 10,78 μm

APÊNDICE C

Cálculo de quantidade de reagentes:

✓ **Proporção de ácido cítrico/ cátion metálico: 1/1**

TiO₂ → Ácido Cítrico

→ Isopropóxido de titânio (97%)

→ Etileno-glicol

TiO₂: MM = 80g/mol

Para 10g:

1 mol de TiO₂ — 80g/mol

X — 10g

$$\boxed{X = 0,125\text{mol}}$$

Cálculo da massa do Isopropóxido de titânio:

1 mol de Isopropóxido de titânio — 1 mol de Ti

X — 0,125 mol

$$\boxed{X = 0,125\text{ mol}}$$

1 mol de Isopropóxido de titânio — 284,22g

0,125 mol — X

$$\boxed{X = 35,5275\text{g}}$$

97% de Isopropóxido de titânio — 35,5275g

100% — X

$$\boxed{X = 36,6263\text{g}}$$

Cálculo da massa do Ácido Cítrico (1/1) → Ác/metal:

1 mol de Ácido Cítrico — 1 mol de Ti

Xmol de Ácido Cítrico — 0,125 mol de Ti

$$\boxed{X = 0,125\text{mol}}$$

1 mol de Ácido Cítrico — 210,14gramas de Ácido Cítrico

0,125molde Ácido Cítrico — X gramas de Ácido Cítrico

$$\boxed{X = 26,2675\text{g}}$$

Cálculo do volume do Etilenoglicol:

Para a razão trabalhada, 60% de ácido e 40% de etilenoglicol. Logo,

$$60\% \text{ — } \text{massa de ácido} = 26,2675\text{g}$$

$$40\% \text{ — } X$$

$$X = 17,5117\text{g}$$

$$v = m/\rho \rightarrow v = 17,5117\text{g}/1,11 \text{ g.cm}^{-1}$$

$$v = 15,7763 \text{ mL} \cong 15,8 \text{ mL}$$

✓ **Proporção de ácido cítrico/ cátion metálico: 2/1**

TiO₂ → Ácido Cítrico

→ Isopropóxido de titânio (97%)

→ Etileno-glicol

TiO₂: MM = 80g/mol

Para 10g:

$$1 \text{ mol de TiO}_2 \text{ — } 80\text{g/mol}$$

$$X \text{ — } 10\text{g}$$

$$X = 0,125\text{mol}$$

Cálculo da massa do Isopropóxido de titânio:

$$1 \text{ mol de Isopropóxido de titânio — } 1\text{mol de Ti}$$

$$X \text{ — } 0,125 \text{ mol}$$

$$X = 0,125 \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol de Isopropóxido de titânio — } 284,22\text{g}$$

$$0,125 \text{ mol — } X$$

$$X = 35,5275\text{g}$$

$$97\% \text{ de Isopropóxido de titânio — } 35,5275\text{g}$$

$$100\% \text{ — } X$$

$$X = 36,6263\text{g}$$

Cálculo da massa do Ácido Cítrico (2/1) → Ác/metal:

$$2 \text{ mols de Ácido Cítrico — } 1\text{mol de Ti}$$

$$X \text{ — } 0,125 \text{ mol de Ti}$$

$$X = 0,250 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de \u00c1cido C\u00edtrico} \quad \text{---} \quad 210,14\text{g/mol} \\ 0,250\text{mol} \quad \text{---} \quad X \text{ mol de Ti} \end{array}$$

$$\boxed{X = 52,5350\text{g}}$$

C\u00e1culo do volume do Etilenoglicol:

Para a raz\u00e3o trabalhada, 60% de \u00e1cido e 40% de etilenoglicol. Logo,

$$\begin{array}{l} 60\% \quad \text{---} \quad \text{massa de \u00e1cido} = 52,535\text{g} \\ 40\% \quad \text{---} \quad X \end{array}$$

$$\boxed{X = 35,0233\text{g}}$$

Convers\u00e3o para volume:

$$v = m/\rho \rightarrow v = 35,0233\text{g}/1,11 \text{ g.cm}^{-1}$$

$$\boxed{v = 31,5525 \text{ mL}} \quad \cong 32 \text{ mL}$$

\u2713 Propor\u00e7\u00e3o de \u00e1cido c\u00edtrico/ c\u00e1tion met\u00e1lico: 3/1

TiO₂ \u2192 \u00c1cido C\u00edtrico

\u2192 Isoprop\u00f3xido de tit\u00e2nio (97%)

\u2192 Etileno-glicol

TiO₂: MM = 80g/mol

Para 10g:

$$1 \text{ mol de TiO}_2 \quad \text{---} \quad 80\text{g/mol}$$

$$X \quad \text{---} \quad 10\text{g}$$

$$\boxed{X = 0,125\text{mol}}$$

C\u00e1culo da massa do Isoprop\u00f3xido de tit\u00e2nio:

$$1 \text{ mol de Isoprop\u00f3xido de tit\u00e2nio} \quad \text{---} \quad 1 \text{ mol de Ti}$$

$$X \quad \text{---} \quad 0,125 \text{ mol}$$

$$\boxed{X = 0,125 \text{ mol}}$$

$$1 \text{ mol de Isoprop\u00f3xido de tit\u00e2nio} \quad \text{---} \quad 284,22\text{g}$$

$$0,125 \text{ mol} \quad \text{---} \quad X$$

$$\boxed{X = 35,5275\text{g}}$$

$$97\% \text{ de Isoprop\u00f3xido de tit\u00e2nio} \quad \text{---} \quad 35,5275\text{g}$$

$$100\% \quad \text{---} \quad X$$

$$\boxed{X = 36,6263\text{g}}$$

Cálculo da massa do Ácido Cítrico (3/1) → Ác/metal:

$$\begin{array}{ccc} 3 \text{ mols de Ácido Cítrico} & \text{—} & 1 \text{ mol de Ti} \\ X & \text{—} & 0,125 \text{ mol de Ti} \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,375 \text{ mol}}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Ácido Cítrico} & \text{—} & 210,14 \text{ g/mol} \\ 0,375 \text{ mol} & \text{—} & X \text{ mol de Ti} \end{array}$$

$$\boxed{X = 78,8025 \text{ g}}$$

Cálculo do volume do Etilenoglicol:

Para a razão trabalhada, 60% de ácido e 40% de etilenoglicol. Logo,

$$\begin{array}{ccc} 60\% & \text{—} & \text{massa de ácido} = 78,8025 \text{ g} \\ 40\% & \text{—} & X \end{array}$$

$$\boxed{X = 52,5350 \text{ g}}$$

$$v = m/\rho \rightarrow v = 52,5350 \text{ g} / 1,11 \text{ g.cm}^{-1}$$

$$\boxed{v = 47,3288 \text{ mL}} \cong 47,3 \text{ mL}$$

✓ Proporção de ácido cítrico/ cátion metálico: 4/1

TiO₂ → Ácido Cítrico

→ Isopropóxido de titânio (97%)

→ Etileno-glicol

TiO₂: MM = 80g/mol

$$\begin{array}{ccc} \text{Para } 10 \text{ g:} & 1 \text{ mol de TiO}_2 & \text{—} & 80 \text{ g/mol} \\ & X & \text{—} & 10 \text{ g} \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,125 \text{ mol}}$$

Cálculo da massa do Isopropóxido de titânio:

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Isopropóxido de titânio} & \text{—} & 1 \text{ mol de Ti} \\ X & \text{—} & 0,125 \text{ mol} \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,125 \text{ mol}}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Isopropóxido de titânio} & \text{—} & 284,22 \text{ g} \\ 0,125 \text{ mol} & \text{—} & X \end{array}$$

$$\boxed{X = 35,5275 \text{ g}}$$

$$\begin{array}{rcl} 97\% \text{ de Isopropóxido de titânio} & \text{---} & 35,5275\text{g} \\ & & \\ & 100\% & \text{---} \quad X \end{array}$$

$$\boxed{X = 36,6263\text{g}}$$

Cálculo da massa do Ácido Cítrico (4/1) → Ác/metal:

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ mols de Ácido Cítrico} & \text{---} & 1 \text{ mol de Ti} \\ X \text{ mols de Ácido Cítrico} & \text{---} & 0,125 \text{ mol de Ti} \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,500\text{mol}}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de Ácido Cítrico} & \text{---} & 210,14\text{gramas de Ácido Cítrico} \\ 0,500\text{mol de Ácido Cítrico} & \text{---} & X \text{ gramas de Ácido Cítrico} \end{array}$$

$$\boxed{X = 105,0700\text{g}}$$

Cálculo do volume do Etilenoglicol:

Para a razão trabalhada, 60% de ácido e 40% de etilenoglicol. Logo,

$$\begin{array}{rcl} 60\% & \text{---} & \text{massa de ácido} = 105,07\text{g} \\ 40\% & \text{---} & X \end{array}$$

$$\boxed{X = 70,0467\text{g}}$$

$$v = m/\rho \rightarrow v = 70,0467\text{g}/1,11 \text{ g.cm}^{-1}$$

$$\boxed{v = 63,1051 \text{ mL}} \quad \cong 63,1 \text{ mL}$$

✓ **Proporção de ácido cítrico/ cátion metálico: 5/1**

TiO₂ → Ácido Cítrico

→ Isopropóxido de titânio (97%)

→ Etileno-glicol

TiO₂: MM = 80g/mol

Para 10g:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de TiO}_2 & \text{---} & 80\text{g/mol} \\ X & \text{---} & 10\text{g} \end{array}$$

$$\boxed{X = 0,125\text{mol}}$$

Cálculo da massa do Isopropóxido de titânio:

1 mol de Isopropóxido de titânio — 1 mol de Ti

X — 0,125 mol

$$\boxed{X = 0,125 \text{ mol}}$$

1 mol de Isopropóxido de titânio — 284,22g

0,125 mol — X

$$\boxed{X = 35,5275\text{g}}$$

97% de Isopropóxido de titânio — 35,5275g

100% — X

$$\boxed{X = 36,6263\text{g}}$$

Cálculo da massa do Ácido Cítrico (5/1) → Ác/metal:

5 mols de Ácido Cítrico — 1 mol de Ti

X — 0,125 mol de Ti

$$\boxed{X = 0,625\text{mol}}$$

1 mol de Ácido Cítrico — 210,14g/mol

0,625mol — X mol de Ti

$$\boxed{X = 131,3375\text{g}}$$

Cálculo do volume do Etilenoglicol:

Para a razão trabalhada, 60% de ácido e 40% de etilenoglicol. Logo,

60% — m de ácido = 131,3375g

40% — X

$$\boxed{X = 87,5583\text{g}}$$

$v = m/\rho \rightarrow v = 87,5583\text{g}/1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$

$$\boxed{v = 78,8814 \text{ mL}} \cong 79 \text{ mL}$$